

國立交通大學

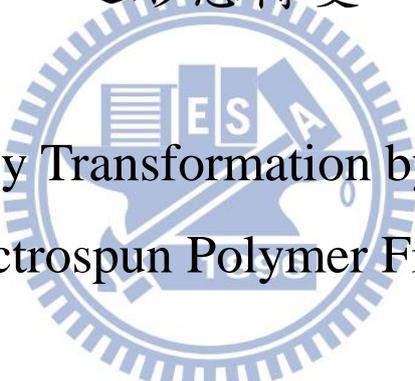
應用化學系碩士班

碩士論文

電紡織高分子纖維受退火作用後

之形態轉變

Morphology Transformation by Annealing
Electrospun Polymer Fibers



研究生：范秉文

指導教授：陳俊太 教授

中華民國一百零一年七月

電紡織高分子纖維受退火作用後之形態轉變

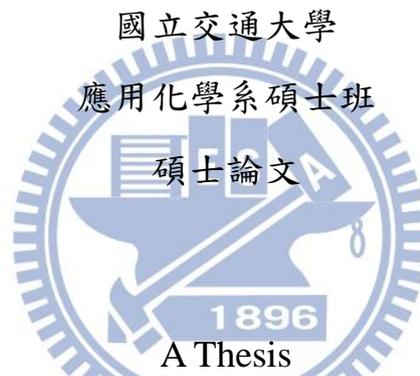
Morphology Transformation by Annealing Electrospun
Polymer Fibers

研 究 生：范秉文

Student : Ping-Wen Fan

指導教授：陳俊太 教授

Advisor : Dr. Jiun-Tai Chen



Submitted to M. S. Program, Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Applied Chemistry
July 2012
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

電紡織高分子纖維受退火作用後之形態轉變

學生：范秉文

指導教授：陳俊太 博士

國立交通大學 應用化學系碩士班

摘要

電紡織是一種簡單且方便製作高分子纖維的技術，可利用不同電紡織參數製造不同尺寸纖維。目前不同電紡織纖維已被用在各種應用上，但是高分子纖維加熱退火效應較少被學者們研究。退火效應可控制高分子纖維性質及表面形態。我們選用 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 以及 polystyrene (PS) 作為電紡織高分子纖維材料，探討退火效應對其形態從纖維轉變成微米球體的影響。首先藉由參數控制，製得不同形態之電紡織纖維，之後再進行兩個不同實驗主題的研究探討。

實驗主題一主要探討電紡織纖維在無基板環境中加熱退火，使用乙二醇溶劑作為均勻加熱介質，可避免基板的作用，並探討雷利不穩定效應對形態轉變之影響。在此我們使用不同加熱退火時間以及各種加熱退火溫度作控制，使高分子纖維發生形態轉換最終轉變至圓球狀，並符合雷利不穩定理論計算結果。亦使用不同分子量高分子纖維，探討加熱退火時間對於分子量高低之影響。實驗主題二則是探討電紡織纖維於基板上進行加熱退火，研究電紡織纖維於不同基板表面的介面能差異，使其加熱退火後發生雷利不穩定效應以及各介面能之差異，最終形成微米等級微粒，其直徑大小亦符合理論推算結果。並利用選擇性溶劑移除基板，觀察微粒真實面貌，並判定其發生機制。

關鍵字：電紡織技術、不穩定性效應、加熱退火、潤濕現象

Morphology Transformation by Annealing Electrospun Polymer Fibers

Student : Ping-Wen Fan

Advisor : Dr. Jiun-Tai Chen

M. S. Program, Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

Electrospinning is a simple and convenient technique to prepare polymer fibers, and various electrospun polymer fibers have been generated for different applications. But the annealing effect of the polymer fibers, which is critical for controlling the properties and morphologies of the polymer fibers, has been rarely studied. Here we study the annealing effect of electrospun poly(methyl methacrylate) (PMMA) and polystyrene (PS) fibers and their transformation into microspheres or microparticles under thermal annealing. The polymer fibers are first prepared by electrospinning and the diameters of the electrospun fibers are controlled by the electrospinning condition.

In part 1, polymer fibers are annealed in ethylene glycol. The fibers undulate and transform into microspheres, driven by Rayleigh instability. The morphology can be controlled by using different annealing times and annealing temperatures. The sizes of the microspheres are found to be fitted well with the theoretical calculations. Polymers with different molecular weights are also used to investigate the effect of molecular weights.

In part 2, we study the annealing effect of the electrospun fibers on different substrates. Various morphology transformations are obtained by annealing the fibers on different substrates, and the relationship between the polymer interfacial energy and the Rayleigh instability is studied. The polymer fibers transform into microparticles caused by the reduction of the interface energy, and the sizes of particles also fit well with the theoretical values. The shapes of the polymer particles are confirmed by removing the polymer film using selective solvent. Both AFM and SEM show that hemispherical polymer particles can be formed by annealing PS fibers on PMMA film coated substrates.

Keywords : Electrospinning 、 Instability 、 Thermal annealing 、 Wetting

謝誌

時間過的飛快，轉眼間就是要離開實驗室生活，記得兩年半前俊太老師還在麻州時，曾與老師通過幾次越洋電話，聊了許多生活大小事以及老師的研究，讓我感受到老師無比的熱情，讓我決定加入老師研究團隊，即便是第一屆學生也無所畏懼。在實驗室建立時期，看著空蕩蕩的空間逐漸被器材以及大家的歡笑所填滿，在整個研究所生涯中，最快樂的時光無不是整個實驗室成員聚在一起時，無論是在實驗室、休息室、或是在 Meeting 時，相信這些記憶定會一輩子珍藏著。

在研究過程中曾碰到許多大小問題，但在俊太老師耐心的指導之下皆能有所突破。十分享受每次與老師討論的時光，無論是針對問題做解決或是有趣地想新實驗方法或是討論實驗室大小事，真的讓人無比開心。很高興老師能交付給我許多事物，讓我能有所發揮有所負責，使我能更加肯定自己，對自己的研究甚至是往後的人生更有勇氣。謝謝俊太老師的肯定、信任、及教導，讓保持好奇、創新、心情愉快作為人生座右銘。再次謝謝俊太老師，有您的研究所生活真的很精采。

大家長許千樹老師、王建隆老師、彭之皓老師謝謝您們於口試中指出研究可再精進改良之處、並縝密的校對論文初稿，此外亦謝謝鄭彥如老師於課業上的指導，讓我們的書報討論更是精采。助理小燕及似婷，有你們的幫助才有這個實驗室，無論是帳目或是其他大小事，都能有條不紊一一處理，謝謝你們的幫助。曾說過小丁做事小叮嚀冷笑話的小明哥，感謝你無微不至的幫忙及指導，所有問題總能迎刃解決，碩一一年多來的相處實在簡短，給您添麻煩給您照顧真的十分幸

福，希望您一帆風順期待再相見。儀器室內百百種的機台，謝謝各個指導儀器操作的學長姐學弟妹；天心學姊的 OM、宏閔學長的 DSC、秋翔學長的 DSC、映誠學弟的 DSC 以及婉鈴夥伴的 AFM，有了你們讓實驗 DATA 更精確完整。

實驗室伙伴婉鈴、致緯、郁潔謝謝你們兩年的陪伴，在碩一時期四人實驗室的 Meeting 無比溫馨，每次的報告都是十分新鮮有趣，總是逼近一百張投影片，要想新梗要夠嗆！還有那些一起度過地獄般的上機考試、一起品嚐美味三餐三樓、一起慶祝各個節日、一起參加俊太老師的婚禮，除此之外也一同幫助扶持，能認識你們真好。實驗室學弟妹庭嫻、傳閔、佳展、慈慧；專題生俞靜、建威、俊凱、鈞為有了你們的加入，讓實驗室有了更多的研究成果；讓休息室時時充滿歡笑，也讓我更愛研究所的時光，謝謝你們的支持。一起寫過的教師節卡片、內灣烤肉漆彈出遊、豪爽海水屋熱炒，因為有了你們，讓這些記憶更加豐富。也感謝大家能忍受我從早到晚不停的騷擾，不是搞怪就是不正經的詭異行為，謝謝你們的包容及海量。

感謝我的家人及女友一路上的支持，雖然無法與您們解釋及分享我的研究，但每次的約會聚餐總能讓我充滿元氣，重新面對下個挑戰，您們是我最重要的精神支柱，再次謝謝您們。

本論文謹獻給所有愛我的人，感謝您們的付出及幫助，由衷地再次謝謝您們。

秉文 壬辰年 夏

目錄

摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝誌.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 電紡織技術簡介.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 奈米材料與製造.....	4
2.1.1 溶膠凝膠法.....	5
2.1.2 光微影法.....	6
2.1.3 模板法.....	9
第三章 電紡織技術.....	13
3.1 電紡織高分子材料.....	13
3.1.1 生物高分子.....	13
3.1.2 水溶性高分子.....	15
3.1.3 有機溶劑溶解型高分子.....	16
3.1.4 熔融型高分子.....	17
3.1.5 高分子複合物材料.....	18
3.2 電紡織裝置與操作法.....	18
3.3 電紡織理論.....	19
3.4 電紡織參數.....	21

3.4.1 電紡織溶液參數.....	21
3.4.2 電紡織製程參數.....	23
3.4.3 電紡織環境參數.....	27
3.4.4 電紡織收集器與順向性.....	27
3.4.5 改良型電紡織方法.....	33
3.5 電紡織應用.....	36
第四章 研究動機及方法.....	38
第五章 實驗主題一.....	40
-探討加熱退火效應對電紡織高分子纖維形態轉換之影響	
5.1 研究背景.....	40
5.2 實驗步驟及方法.....	43
5.2.1 電紡織纖維製備.....	43
5.2.2 電紡織纖維加熱退火.....	43
5.2.3 結構性質檢測.....	44
5.3 結果與討論.....	44
5.4 主題一結論.....	57
第六章 實驗主題二.....	56
-探討不穩定效應對加熱退火電紡織纖維於基板上之影響	
6.1 研究背景.....	59
6.2 實驗步驟及方法.....	62
6.2.1 高分子材料.....	62
6.2.2 電紡織纖維製備.....	62
6.2.3 電紡織纖維加熱退火.....	62
6.2.4 結構性質檢測.....	63
6.3 結果與討論.....	63
6.4 主題二結論.....	81

第七章 結論與未來工作.....	82
7.1 結論.....	82
7.2 未來工作.....	83
參考文獻.....	84

圖目錄

圖一、以關鍵字電紡織於 Web of Science sm 搜尋後分析的結果.....	3
圖二、電紡織高分子纖維應用圖.....	3
圖三、溶膠凝膠法主要轉換途徑.....	5
圖四、溶膠凝膠轉換製程示意圖.....	6
圖五、光微影蝕刻製程示意圖.....	8
圖六、高分子材料剝離法.....	9
圖七、模板微接觸壓印法.....	10
圖八、電壓 40 伏特進行二次陽極氧化時間 SEM 截面圖.....	11
圖九、電紡織裝置示意圖.....	19
圖十、電紡織射流發生不穩定效應噴散示意圖.....	21
圖十一、不同開口形狀毛細管.....	26
圖十二、不同開口形狀毛細管電紡織纖維.....	27
圖十三、不同收集器與電場方向示意圖.....	29
圖十四、四極板收集器及收集纖維順向圖.....	29
圖十五、磁場輔助順向收集方法.....	30
圖十六、同軸針毛細管注射裝置及 SEM 圖.....	33
圖十七、電紡織纖維應用示意圖.....	36
圖十八、實驗主題一流程示意圖.....	44
圖十九、不同電紡織條件所製得高分子纖維 SEM 圖.....	46

圖二十、聚甲基丙醯酸甲酯電紡織纖維 SEM 圖.....	47
圖二十一、高分子纖維於不同溫度進行 3 小時熱退火實驗 SEM 圖.....	48
圖二十二、高分子纖維於 120 °C 進行不同時間熱退火實驗 SEM 圖.....	49
圖二十三、高分子纖維於 140 °C 進行不同時間熱退火實驗 SEM 圖.....	49
圖二十四、微米球大小分佈圖、結果總表.....	51
圖二十五、高分子纖維、過渡狀態高分子纖維、高分子維米球 SEM 圖.....	52
圖二十六、高分子纖維熱退火溫度與時間形態變化圖.....	53
圖二十七、高分子量 PMMA 電紡織纖維於 150°C 不同加熱退火時間 SEM 圖.....	54
圖二十八、微米球大小分佈圖、結果總表.....	55
圖二十九、高分子量電紡織纖維加熱退火溫度與時間形態變化圖.....	56
圖三十、PMMA 纖維混參鐵磁性材料 Fe ₂ O ₃ 奈米粒子 X 光能量散射光譜.....	57
圖三十一、實驗主題二電紡織纖維加熱退火實驗流程圖.....	64
圖三十二、聚苯乙烯電紡織纖維參數控制 SEM 圖.....	67
圖三十三、一般高分子表面張力對溫度變化圖形.....	70
圖三十四、PMMA 與 PS 表面張力對溫度變化圖.....	72
圖三十五、PS 纖維於玻璃基板進行加熱退火不同時間觀察 OM 圖.....	73
圖三十六、PS 纖維於表面 PMMA 塗佈玻璃基板進行加熱退火不同時間觀察下 OM 圖.....	74
圖三十七、PS 纖維於表面 PMMA 塗佈玻璃基板進行加熱退火不同時間觀察下 高倍率 OM 圖.....	74
圖三十八、PS 纖維於表面 PMMA 塗佈玻璃基板進行加熱退火 OM 圖.....	75
圖三十九、形態轉變時間關係圖、粒子平均半徑對關係圖、整理總表.....	78
圖四十、PS 纖維於 PMMA 塗佈玻璃基板上經 240°C 加熱退火後 AFM 圖.....	79
圖四十一、選擇性移除 PMMA 部份後 PS 粒子 SEM 影像.....	79
圖四十二、OM 觀測影像與理論假設模型關係圖.....	80

表目錄

表一、電紡織生物高分子材料.....	14
表二、電紡織生物可降解型高分子材料.....	15
表三、電紡織水溶性高分子材料.....	16
表四、電紡織有機溶劑溶解型高分子材料.....	16
表五、電紡織熔融型高分子材料.....	17
表六、電紡織常用溶劑介電常數表.....	23
表七、電紡織常用溶劑導電度表.....	23
表八、常見收集器表.....	31
表九、常見無毛細管電紡織裝置.....	34
表十、常見改良型毛細管電紡織法.....	35
表十一、常見高分子應用特性及範圍.....	37
表十二、固體表面張力計算法及適用表.....	69
表十三、常見高分子表面張力及臨界溫度數據資料.....	70
表十四、常見高分子對介面張力參數.....	72

第一章 緒論

1.1 前言

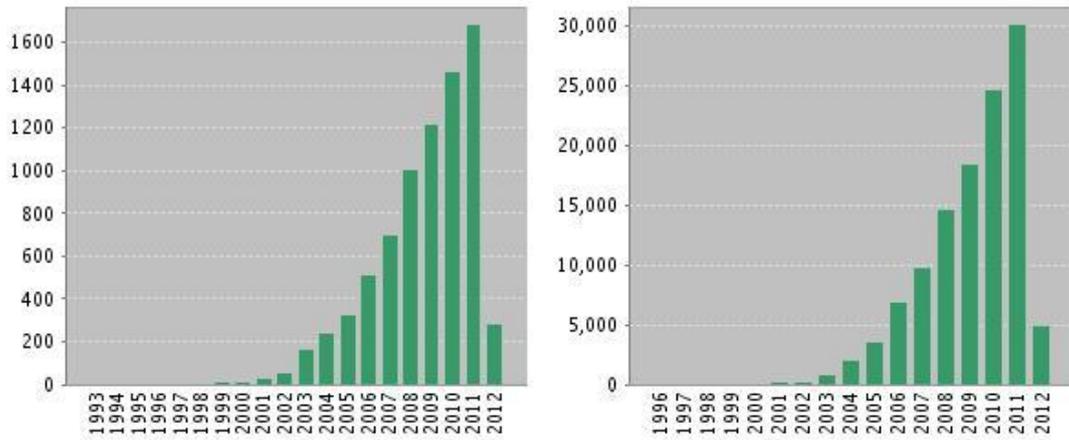
奈米科技(nanotechnology)一詞可追溯回西元 1974 年，日本科學家谷口學者曾用於描述小於微米尺度的物質。爾後奈米科技先後分別於 IBM 公司發明掃描穿隧式顯微鏡以及日本 NEC 研究單位發現奈米碳管，使奈米科技得以廣泛被研究及應用。英國曼徹斯特大學 Andre Geim 研究團隊於石墨烯的研究，更是獲得了 2010 年諾貝爾物理獎，於奈米研究投下顆震撼彈。奈米科技最直接表現於現今科技產業，如半導體產業無不是追求最小線寬、高深寬比、高良率以及高產能等等；或面板廠將顯示元件推向另一個極致表現，這些都要歸功於奈米科技的快速進步。然而於奈米技術上，因為逐步趨向更複雜更精細的製程，因此已漸漸無法達到快速、準確、高產出的目的。因此無論產業或學術界，都持續尋找一便利且可控制的方法以製備奈米材料。電紡織技術(electrospinning)即是近年來吸引多數學者投入研究的技術之一；其兼具了快速、便利、可控制等等要素，可用來製備不同種類之奈米材料，本論文將利用此技術輔以雷利不穩定效應，對高分子材料形態(morphology)進行深入探討。

1.2 電紡織技術簡介

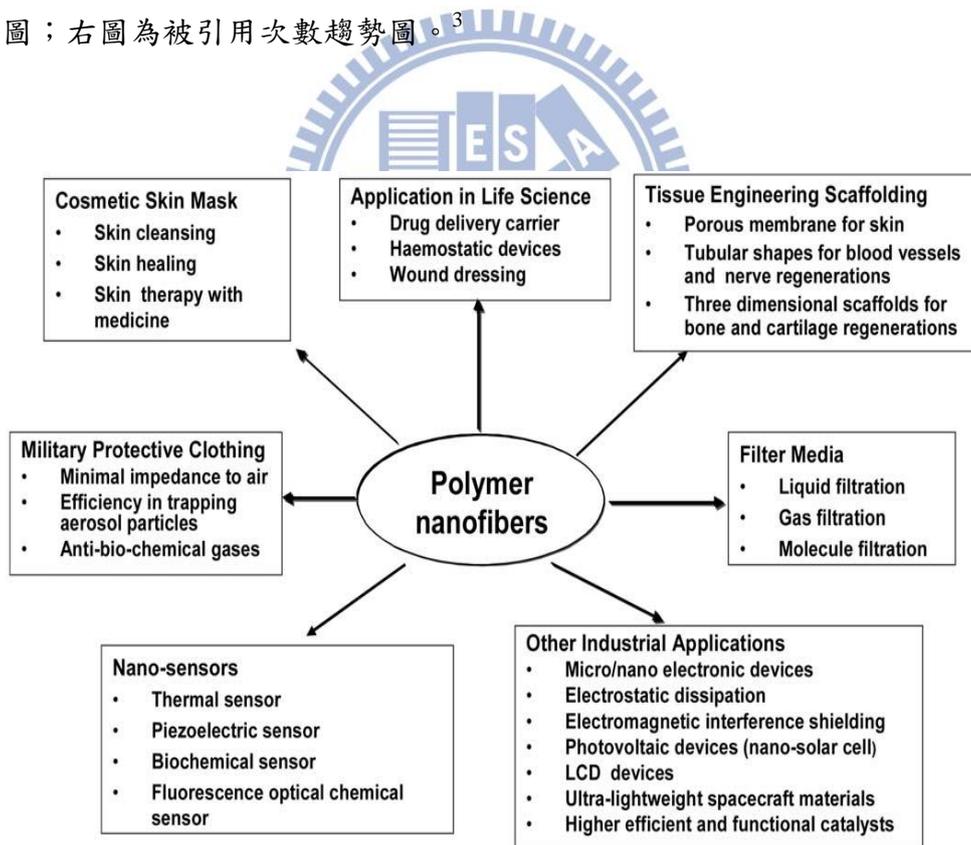
電紡織主要利用高分子溶液，於注入毛細管連接一高壓電而使溶液帶電，最終於毛細管開孔端形成一道射流進入電場中，於強電場作用下發生不穩定效應，最終射流彼此排斥展開形成奈米、微米尺度纖維於收集板上。此技術發展最早可追溯到西元 1882 年 Rayleigh 學者，研究一可導電液體受電場影響的效應。西元 1934 年間，Anton Formhals 團隊先後於美國發表了數篇專利，¹ 奠定了往後電紡織纖維的基礎。西元 1964 年，Taylor 學者發現當電壓增加至一狀況下，溶液尚未噴出形成射流，其可於毛細管末端形成一圓錐狀液滴，並將其定義為泰勒錐 (Taylor cone)。² 之後於西元 1996 年，Akron 大學 Reneker 團隊陸續測試了許多高分子溶液，皆可藉由電紡織製程製得奈米、微米纖維，將電紡織技術推向另一個熱門發展研究。

從文獻上文章發表數量、被引用次數以及專利發表數量，可知道電紡織技術的發展狀況，圖一為 Web of Sciencesm 搜尋後分析的結果，³ 可知其文章發表成長非常快速，且年年增加的趨勢並未趨緩。說明了電紡織技術依然持續發展，並提供了一良好製備奈米材料方法。圖二提及了電紡織多應用性特色，⁴ 例如：過濾膜(Filter Media)、組織工程(Tissue Engineering)、藥物傳遞(Drug Delivery)、藥物釋放(Drug Release)、創傷敷材(Wound Dressing)、保護薄膜(Protective Clothing)、奈米感測器(Nano-sensors)、催化劑(Catalysts)等等，涵蓋了日常生活、醫藥、科技產業。顯示了電紡織技術在未來發展上，定能促進人類邁向另一個奈米科技先

進的世界。



圖一、以關鍵字電紡織於 Web of Sciencesm 搜尋後分析的結果。左表為文章發表趨勢圖；右圖為被引用次數趨勢圖。³



圖二、電紡織高分子纖維應用圖表⁴

第二章 文獻回顧

2.1 奈米材料與製造

奈米材料與技術近年來備受矚目，由於其具有小尺寸、高深寬比、高面積體積比、高聚集度、高複雜度等特性。因此無論在現今高科技產業小尺寸元件系統中或生醫技術產業等皆扮演極重要角色。在元件上追求更微小的線寬，使相同尺寸元件下具有更多電路具有更高效能，積體電路大廠英特爾(intel)創始人 Gordon Moore 曾提出一定律，描述此產業將隨時間進步突破，IC 技術將推向另一更微小奈米尺度。奈米科技的發展不僅僅涵蓋了元件製造，更涵蓋了物理、化學、光學、電子學、電磁學、機構學及材料力學等，其中許多研究成果陸續應用於產業中。

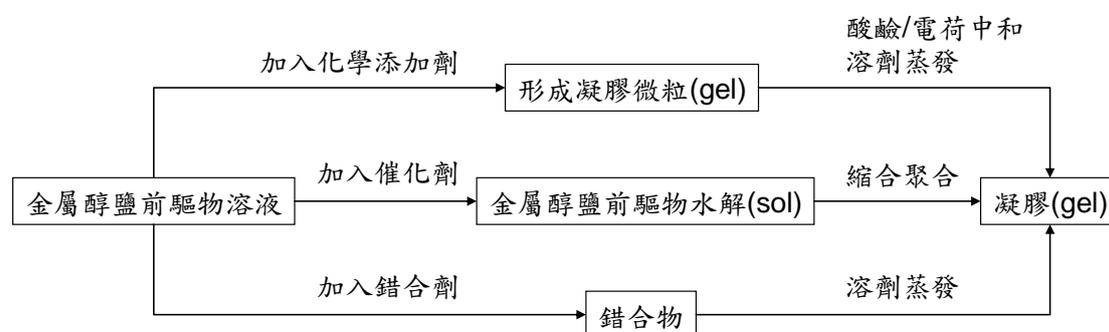
奈米材料製作傳統上可分為化學法與物理法，若將更細微分類可分為氣相法、液相法、固相法，氣相法主要有物理氣相沉積(Physical vapor deposition)及化學氣相沉積(Cheical vapor deposition)兩大類，液相法常見為沉澱法、水解法、水熱法、噴霧法、乳化法、溶膠凝膠法(sol-gel)數種，固相法則為熱分解法、火花放電法、球磨法。除此些方法外模板法(templates)與光微影技術(photolithography)亦是製備奈米材料良好方法。一般而言我們定義奈米粒子為零維材料、奈米纖維為一維材料、奈米薄膜為二維材料、奈米塊狀物則為三維材料。

上述提及許多奈米材料製備方法，多為金屬、金屬氧化物、金屬混合物或無機物，在聚合物奈米材料方面，則常見其利用溶膠凝膠法、模版法、光微影法等，之後我們將一一加以介紹。

2.1.1 溶膠凝膠法(sol-gel)

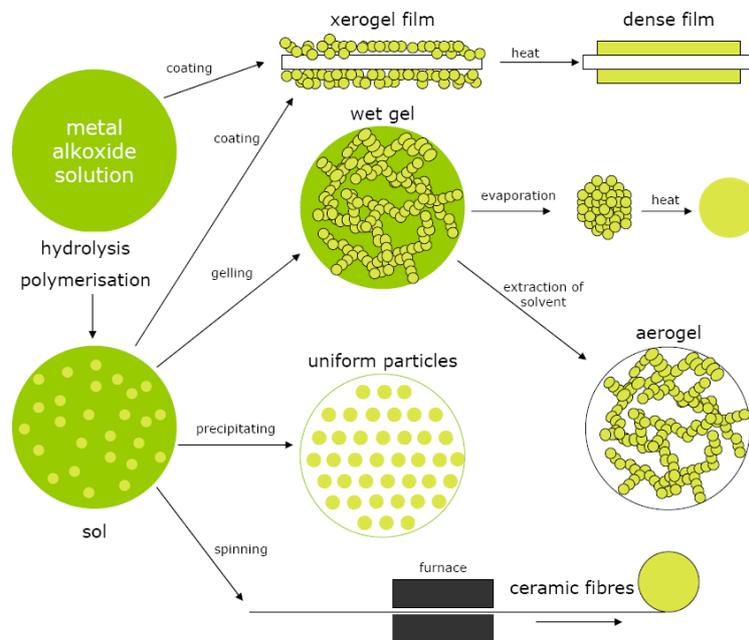
溶膠凝膠法主要利用金屬前驅物或無機物經過相轉換，從溶液、溶膠、凝膠最終固化的製程，可再透過加熱燒結形成金屬氧化物或其他無機化合物固體。此方法可良好控制進而達到高均勻性、微米等級或奈米等級。除此之外溶膠凝膠法用作製造奈米材料，從零維粉體粒子到一維纖維、二維薄膜甚至是三維塊狀材料都可於製程時透過起始物選擇或條件控制達到。一般而言，溶膠凝膠法除了具有高均勻性及小尺寸外，亦具有純度高、高溶質接納度(不溶解型溶質亦可於凝膠化後固定)、低合成溫度、低技術成本且簡單操作、燒結後高體積變化等許多優點，這些優點皆促使溶膠凝膠法可廣泛地運用在陶瓷產業或玻璃產業之中。

溶膠凝膠法已發展超過一世紀，具有多種製程方法，但就機制而言可概分為三大類：傳統膠體型、無機聚合物型、錯合物型，其溶膠凝膠轉換可以圖三表示。目前無機聚合物型為研究主流，其使用金屬醇鹽於有機溶劑中溶解，再經水解聚合後形成均勻溶膠(sol)，最後除去溶劑後則可得其凝膠(gel)，可再透過燒結形成細微粒子粉末、纖維、薄膜等等。其最關鍵部份為：金屬醇鹽原料合成、水解聚合反應及燒結熱處理將決定產物特性。⁵



圖三、溶膠凝膠法主要轉換途徑⁵

圖四為溶膠凝膠法常見轉換示意圖，透過不同處理後可得不同維度奈米材料。金屬醇鹽溶液經過水解聚合後形成溶膠後，可透過不同製程方式形成各種維度奈米材料，例如：(1) 塗佈於基板上加熱乾燥後可得高分子膜、(2) 直接形成濕凝膠後透過蒸發或是加熱可獲得高分子氣膠或是三維高分子塊狀體、(3) 將溶膠利用沉澱方法可製得大小均勻的奈米粒子、(4) 利用紡織抽絲等等方法形成纖維再透過高溫爐管煅燒，最終可形成奈米一維陶瓷纖維。其中可改變起始物金屬醇鹽成分，以達到製備各種維度材料目的。



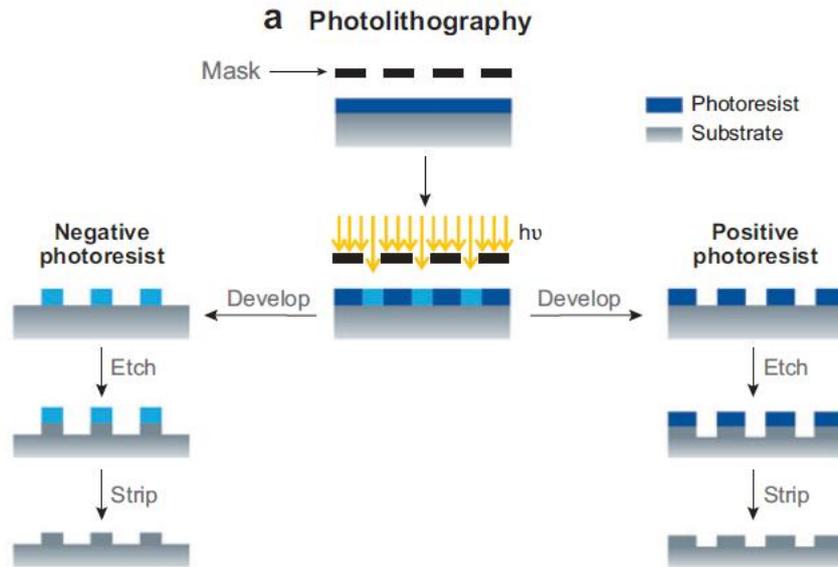
圖四、溶膠凝膠轉換製程示意圖⁶

2.1.2 光微影法(photolithography)

Lithography 字面意思為平板印刷，利用模板置於基板上後塗佈顏料轉印圖像。而光微影法(photolithography)的原理近似，是利用一光敏感物質塗佈於基板之上，置上一具有圖像光罩，之後光再透過光罩縫隙照射至基板，最後光敏感物

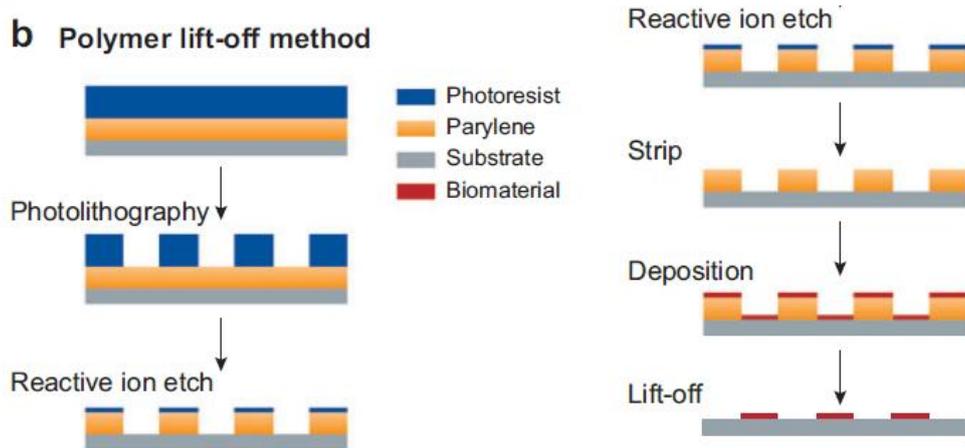
質受光照射後發生化學反應交聯聚合或光分解，透過顯影蝕刻步驟後即可將圖像轉印在基板之上。

一般光微影蝕刻技術主要有下列步驟：(1)基板前處理：除清洗外有時為了增加光阻劑附著能力會對基板進行前處理。(2)塗佈光阻劑：使用旋轉塗佈機在適當轉速及時間下塗佈厚度恰當光阻。(3)曝光：光阻劑在特定波長下進行光化學反應，發生光聚合或光分解，光罩上圖像可遮蔽入射光，造成光阻劑有著不同區域曝光。(4)顯影：經曝光後，光阻可於有機溶劑清洗下顯出，進而在基板上留下未發生反應之光阻劑。(5)蝕刻：利用化學反應或物理電漿撞擊，於特定時間及反應條件下蝕刻基板，永久留下光罩上圖像於基板上。(6)剝離：利用有機溶劑洗去殘留於基板上光阻劑。經過上述步驟之後即可將光罩圖像轉印至基板上，圖五為光微影步驟示意圖，一般於光阻劑使用上區分為正型光阻與負型光阻，前者照光後發生光分解反應，可利用溶劑洗去留下未照光部分；後者照光則發生光聚合，使之顯影時無法被洗去而留下圖像。光罩部份則是利用高能電子束直接於特殊基板上寫入微小圖像，且需搭配光阻劑使用才可形成完整圖像，其中光罩可多次使用，並在光微影蝕刻時與基板對準程度亦十分重要。



圖五、光微影蝕刻製程示意圖⁷

經過光微影蝕刻後得到具有圖像基板，此時可再利用前些篇幅提及之氣相法製備奈米材料，根據所要製備奈米結構材料而選用物理氣相沉積或化學氣相沉積，可沉積一層薄膜至有圖像基板之上，爾後利用剝離法(lift-off)，可使沉積薄膜轉變至所需圖像，其結構可為零維、一維、二維甚至三維結構皆可達到，圖六即是剝離法示意圖。光微影蝕刻技術已相當純熟，在一般半導體元件製程時，光微影蝕刻次數可能高達五十次之多，使之具有高集成度，提升元件功能性或計算效能。

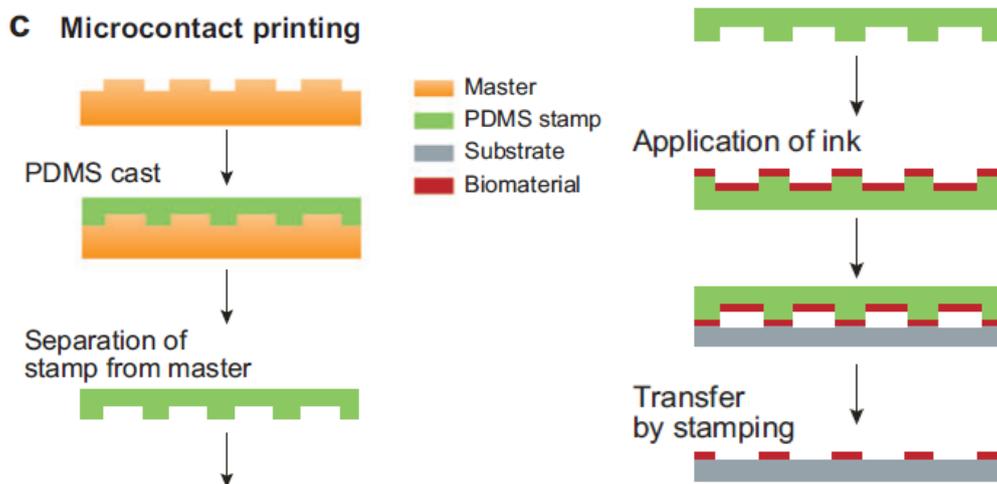


圖六、高分子材料剝離法⁷

光微影技術在光學上有著許多限制，如繞射現象將影響光阻劑曝光完整性，進而造成解析度下降。此外為了追求更小線寬，勢必要縮小光罩圖像以及降低曝光光波長，因此對於光罩圖像製備以及受短波長高能光照射破壞，都存在相當大的考驗。另外光阻劑於特定波長下才可反應，需重新設計光阻劑化學結構以及其顯影條件。除此之外，光微影技術需在無塵、溫度濕度控制、平坦、低震動等環境條件下操作，由於其製程尺寸可逼近數十奈米，因此在入射光、光罩、投射鏡、基板等之間的對準校正十分關鍵，也造成微影設備價格昂貴及高製程困難度。

2.1.3 模板法(template)

模板法製程與光微影製程中光罩部份，有著相近的概念，模板法主要是利用有著預先設定好的圖像，再利用氣相或液相沉積法沉積所需的材料至模板表面，最終可製得該材料具有之預訂圖像。或者將具有圖像之基板利用一較柔軟材料進行翻膜，爾後再將翻模後材料表面塗佈另一材料，最後在壓印回一基板表面，亦可得具規則圖像之材料，如圖七所示。

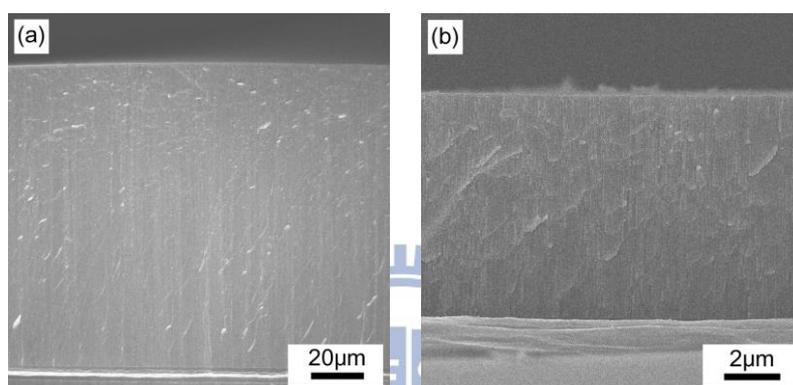


圖七、模板微接觸壓印法⁷

除上述兩種類型外，文獻上最廣為使用的多孔性模板為陽極氧化鋁模板 (Anodic Aluminum Oxide, AAO)，此材料具有高度規整六邊形孔洞排列結構，其發展可追溯到二次大戰前，利用鋁合金材料於酸液中進行電化學加工，使之於表面形成規則六角孔洞排列的氧化鋁 Al_2O_3 ，作為防鏽以及表面改質的方法。但之後的研究中斷了一些時間，直到二十世紀末奈米科技逐漸展露頭角才又重回學者研究的熱門材料之一。

陽極氧化鋁模板主要可由高純度鋁，於酸液中經過陽極處理後可得，其中酸液成分、酸液濃度、工作電壓、氧化時間、反應溫度皆可影響陽極氧化鋁孔徑大小及孔深度。一般常見製程方法為：(1) 電拋光、(2) 一次陽極氧化處理、(3) 移除部份氧化鋁、(4) 二次陽極氧化處理、(5) 擴孔及其他處理。主要製程目的即是製得規則排列氧化鋁孔洞，一次氧化處理後可形成部分規則排列，爾後除去上層不規則氧化鋁膜後，再進行二次陽極處理則可得極規則六方孔洞排列氧化鋁列陣。在酸液選擇上，常見使用硫酸、草酸、磷酸，由於鹼性電解液會破壞陽極氧

化鋁膜，因此大多使用上述酸液組成。各個酸液皆有其最佳工作電壓，可達到自組裝規則孔徑，硫酸需在 25 伏特操作、草酸則在 40 伏特、磷酸為 200 伏特。圖八為利用草酸作為電解液，於 40 伏特下進行不同時間二次陽極氧化製程，由 SEM 截面圖可見，於較長二次陽極氧化時間下，形成較深長孔洞（如圖八(a)），其長度約為 150 μm ，反之於短時間操作時則孔道較短，長度約 10 μm 。



圖八、於草酸電解液下以電壓 40 伏特進行不同二次陽極氧化時間 SEM 截面圖。(a) 20 小時、(b) 1 小時。

一般常見陽極氧化鋁模板用途，利用其多孔洞且規整結構，於電化學沉積或電鍍方式，可製備金屬奈米柱或奈米管。金屬沉積時將沿著孔洞成長，因此由孔洞大小以及沉積時間可決定此金屬奈米材料其深寬比。也可以高分子做為填入材料，製備高分子柱或高分子管，其中有些高分子可再經過燒結碳化處理，轉變形態形成奈米碳管，亦可以填入較高濃度高分子及其他條件控制奈米碳管長度、厚度等等。除了作為模板外，過濾使用亦有其應用，可於陽極氧化鋁表面進行物理或化學修飾，增加官能基以提高過濾應用時，對溶劑及過濾物之選擇性。由於陽極氧化鋁模板可輕易利用弱鹼溶液移除。因此許多酸性無機材料前驅物，例如二氧化鈦、二氧化矽及其他陶瓷材料。也常以陽極氧化鋁作為模板，可藉此孔洞形成不同維度奈米材料。除此些應用外，由於陽極氧化鋁其孔洞是由自組裝排列形

成具有極高之排列，因此可製備大面積列陣結構。文獻中可看到有些學者利用此模板孔洞列陣，將之轉印到另一材料表面，使其材料可具有二階層結構，可能提高其物理以及化學特性。⁸ 例如 IBM 公司利用磁性材料製備高規整列陣排列結構，用以製備高效能存取磁碟。此結構亦可應用於超疏水性材料研究。

上述奈米材料製作技術外，亦須具備相當程度設備或是技術支援，且在製程上有著高複雜度以及高困難度等等限制，在此我們則選用相對快速且簡易的電紡織技術，作為奈米材料製備方法，下一章節將深入探討此技術。



第三章 電紡織技術

電紡織技術可快速製備奈米、微米尺度纖維，且具多樣性特性，文獻上大多數高分子皆可利用電紡織技術製得細小纖維。⁴ 在此我們將深入探討此項技術：各種不同類型高分子溶液製得的纖維、實驗裝置及操作、參數設定以及其應用性。

3.1 電紡織高分子材料

電紡織纖維多數是利用高分子作為纖維主要材料，高分子廣泛定義為其具有巨大分子量，並為一重複單體聚合而成，然而無論於自然界中亦或是人體內，都存在相當大量的高分子，例如澱粉、纖維素、蛋白質等等。除了有機高分子外，亦存在無機高分子，最為常見的為二氧化矽共價網狀分子。高分子具有相當特殊性質，例如黏彈性、熱塑性、熱固性、可交聯、可結晶等等，此些特性使得其具有大量應用，因此廣泛運用於日常生活之中。在此我們又可將高分子材料在細分成數個單元：生物高分子、水溶性高分子、有機溶劑溶解型高分子、熔融型高分子、高分子複合材料。爾後將一一討論。

3.1.1 生物高分子

生物高分子以來源分類可分成天然高分子(nature polymers)以及人工合成高分子(synthetic polymers)，以生物體內分解能力又可分成生物可降解型高分子(biodegradable polymers)以及生物不可降解型高分子(non-biodegradable

polymers)。表一表列許多常見用於電紡織生物高分子材料。多數生物高分子溶於水、醇類、高極性溶劑，且廣泛運用於組織工程方面，例如膠原蛋白(collagen)常與聚氧化乙烯(polyethyleneoxide)混參後製程電紡織纖維作為組織工程材料。生物可降解型高分子具有可於生物體中代謝特性，表二為常見生物可降解型高分子，通常應用此類高分子時，常以高分子混和物、高分子複合物、共聚高分子、嵌段共聚高分子等等形式出現，廣泛應用於生物敷料、傷口治癒、組織工程或做為藥物傳遞載體。

表一、電紡織生物高分子材料⁴

Polymer system	Solvent
Collagen	hexafluoroisopropyl alcohol
collagen/PCL	methanol-CHCl ₃ hexafluoroisopropyl alcohol
Gelatin	hexafluoroisopropylalcohol 2,2,2-trifluoroethanol
gelatin/PEO	water/NaCl
casein/PVA	triethanolamine/water
lipase	bis-tris-propane buffer
cellulase/PVAa	Acetic acid
BSA/PVA	water
a-chymotrypsin	toluene
fibrinogen	hexafluoroisopropyl alcohol
regenerated silk	hexafluoroacetone
silk fibroin	formic acid
silk/PEO	water
artificial spider silk	hexafluoroisopropyl alcohol
chitin	hexafluoroisopropyl alcohol
chitosan	formic acid/trifluoroacetic acid acetic acid

chitosan/PEO	acetic acid
chitosan/PVA	acetic acid
quaternized chitosan/PVA	Water
hexanoylchitosan/PL	THF, CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂
Cellulose	NMO/water/N,N-dimethylacetamide/LiCl

表二、電紡織生物可降解型高分子材料⁴

Polymer System	Solvent
PLA	Dichloromethane Dimethylformamide
PGA	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanal
PCL	Dimethylformamide Methylene chloride
PEU	chloroform

3.1.2 水溶性高分子

高分子因其結構及官能基等等特性，使得該分子鏈只能於水中時得以鬆弛及移動分散即為水溶性高分子。表三為常見水溶性高分子，通常水溶性高分子用於電紡織時，文獻上常見到有研究團隊添加介面活性劑、乙醇等等藉此提升黏性以利於電紡織；或是以溫度控制其溶解度；部分水溶性高分子也可藉由與無機材料前驅物做混參，亦可進而提升其黏度。水溶性高分子具有於水中溶解特性，其可廣泛應用於生物醫藥、生物紡織、選擇性過濾膜等等。例如：聚氧化乙烯(PEO)不僅具有水溶性外，同時對其他溶劑亦有高溶解度，且其生物相容性(Biocompatibility)高，可直接應用於生物體內不必擔心生物毒性等等問題，因此此材料廣泛應用於生物醫療上。

表三、電紡織水溶性高分子材料⁴

Polymer System	Solvent
PEO	water
PVA	water
PVP	water
PAA	water

3.1.3 有機溶劑溶解型高分子

大部分高分子材料皆屬此範疇內，由於高分子具有龐大分子鏈，若無具有親水性官能基時，則多不可溶解於水。表四為常見用於電紡織有機溶劑溶解型高分子。有機溶劑具有不同性質，例如：沸點高低(boiling point)、導電性(conductivity)、極性(polarity)、溶解度參數(solubility parameter)等等，其對電紡織製程有決定性影響，亦有部分研究探討此類影響因子，進而控制電紡織纖維表面形態(morphology)。但有機溶劑具有生物毒性、易燃、腐蝕、危險等等缺點，因此不易應用於生物相關；但可於選擇性過濾膜、模版等等有著顯著的應用表現。

表四、電紡織有機溶劑溶解型高分子材料⁴

Polymer System	Solvent
Polystyrene, PS	Chloroform
	Dichloroethane
	Dimethylformamide
	Ethylacetate
	Methylethylhetone
Polyacrylonitrile, PAN	Dimethylformamide

Polycarbonate, PC	Tetrahydrofuran Dichloromethane Chloroform Dimethylformamide
Nylon, PA	Dimethylacetamide
Polybenzimidazole, PBI	Dimethylacetamide
Polyethylene terephthalate, PET	Dichloromethane Trifluoroacetic acid
Polytrimethyleneterephthalate, PTT	Trifluoroacetic acid Methylenechloride
Polyurethanes, PU	Tetrahydrofuran
Polyvinylchloride, PVC	Tetrahydrofuran dimethylformamide
Polymethylmethacrylate, PMMA	Tetrahydrofuran Acetone Chloroform Dimethylformamide
Polyvinylidene difluoride, PVDF	dimethylacetamide

3.1.4 熔融型高分子

熔融型高分子主要利用電紡織製程時，加熱注射系統使高分子相轉換至熔融態，其溫度高於結晶性材料熔點；或非結晶性材料高於玻璃轉移溫度，使分子鏈如同溶解於溶劑中時可自由移動具有高動能 (mobility)，因此不需額外溶劑使用，免除了使用有機溶劑。表五為常見熔融型高分子，大多為熱塑性高分子，可再於電紡織製程後，形成奈米尺度纖維。

表五、電紡織熔融型高分子材料⁴

Polymer System	Processing temperature (°C)
Polyethylene, PE	200-220
Polypropylene, PP	220-240

Nylon 12, PA-12	220
Polyethylene terephthalate, PET	270
Polyethylene naphthalate, PEN	290

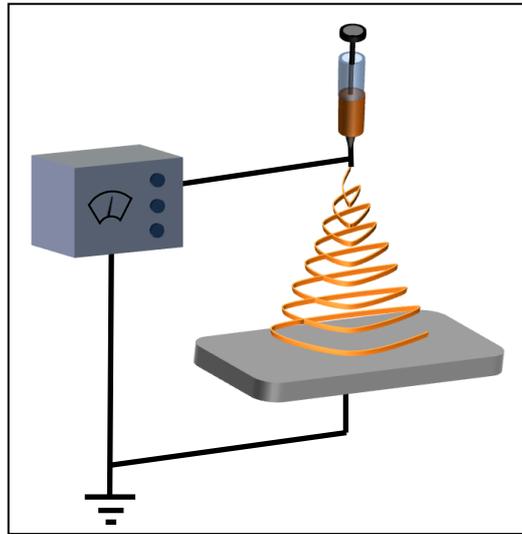
3.1.5 高分子複合材料

奈米複合材料近年來十分熱門，例如無機材料混參，將二氧化鈦、二氧化矽、陶瓷材料、金屬粒子等等混入高分子中，再進行加工處理，使得材料改質其特性轉變。電紡織技術可利用此些複合材料製作高分子纖維，將高分子做為模版，爾後利用煅燒燒結將無機材料前驅物轉變回特定狀態。其性質如機械性質、結晶性質、表面性質將轉變，並使該材料具有更多功能性應用，例如表面性質改變可製作多孔性材料，可應用於催化劑、物理吸附、選擇性過濾等等應用。機械性質改良可使材料堅硬、耐熱用於纖維再強化領域。複合材料可結合數種材料特性，用以達到最大應用性目的。



3.2 電紡織裝置及操作法

圖九為直式電紡織裝置示意圖，主要配件為：直流高壓電源供應器、注射裝置(氣密針、蠕動幫浦)、不鏽鋼毛細管、收集板。除直式外亦有水平式、垂直向上噴灑式等等裝置。首先將高分子溶液注入氣密針，將其移至微量注射裝置設定注射速率，利用連接軟管連接至毛細管安置妥後，再將高壓電源負極端與毛細管連接，最後於收集板處接上接地導線。電紡織開始時，同時注射高分子溶液並開啟高壓電，即可於適當參數下製得奈米微米纖維。



圖九、電紡織裝置示意圖⁹

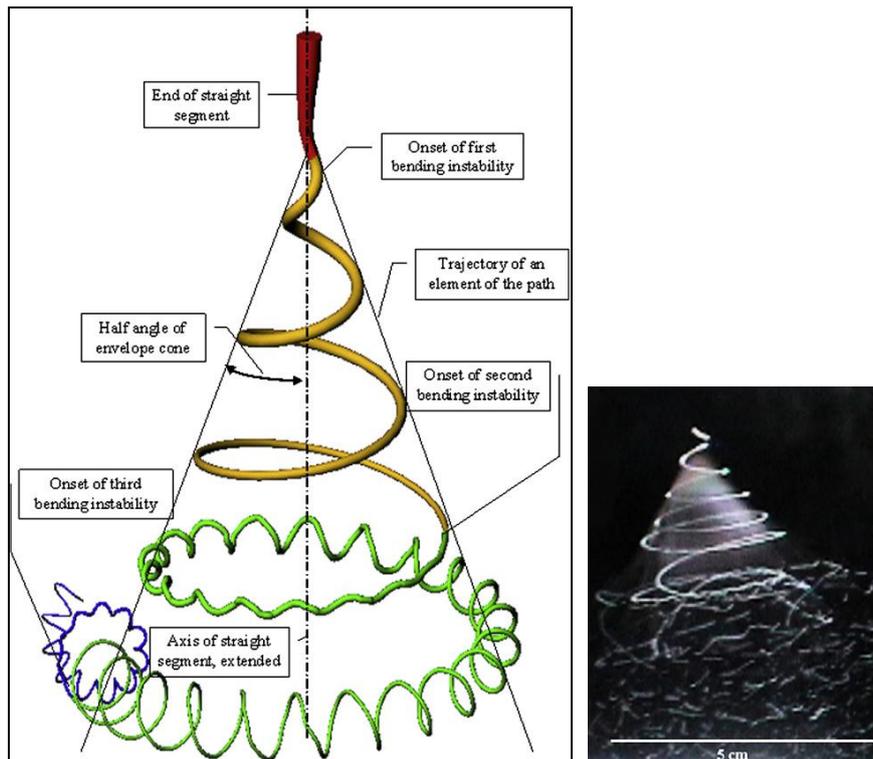
3.3 電紡織理論

電紡織主要利用高壓電場使溶液帶電荷，並在噴灑過程中形成微小尺寸纖維，其相關電紡織理論最早可回推至西元 1882 年 Rayleigh 學者研究帶電液體在電場中的行為，爾後西元 1964 年 Taylor 學者發現泰勒錐的存在。整合文獻後得知：將溶液注射至毛細管後，連接高壓電電源供應器，於尚未開始電壓時，溶液逐漸流出，並在毛細管末端開口處因表面張力影響形成一半圓狀液滴，此時逐漸施加電壓，可觀察到其液滴形狀將隨電場增大而逐漸變化，當施加電壓達到一特定值時，液滴形狀受電荷影響轉變成圓錐狀，根據文獻形成圓錐狀時圓錐角度為 49.3° 並稱之為泰勒錐(Taylor cone)，² 此時電壓稱為臨界電壓 V_c (Critical voltage) 則可以下式一計算：

$$V_c^2 = \frac{4H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0.117\pi\gamma R) \quad [\text{公式一}]$$

其中 γ 為表面張力、 R 為毛細管開口半徑、 L 為毛細管長度、 H 為毛細管與收集板間距，當電壓大於臨界電壓時，高分子液體將可於毛細管末端噴出，形成一道帶電荷射流進入電場。

射流本身帶有電荷，並於電場中被加速，射流表面電荷直接受電場影響，使得帶電射流在電場中可發生擾動不穩定現象，表面電荷累積以及彼此排斥，促使此現象發生，其可使帶電射流不斷於電場中形成鞭動並分裂；分裂形成更多射流分支，射流分支亦具有電荷，受電場再度影響使其擾動並分裂，一層級一層級逐漸分裂至奈米微米尺度，且溶劑亦可於此過程之中逐漸揮發，溶劑導電性為影響因子之一，下章節將會探討其作用。圖十左圖為射流受不穩定效應示意圖，可見射流受電場影響發生螺旋狀旋轉，並且射流直徑發生分裂大小逐漸下降，圖十右圖為高速攝影機拍攝圖，射流於電場中發生不穩定性行為，即是造成奈米微米尺度最主要因素。



圖十、電紡織射流發生不穩定效應噴散示意圖¹⁰

3.4 電紡織參數

影響電紡織纖維條件參數繁多，在此我們將依控制類別分為四大類：溶液參數、製程參數、環境參數、收集器與順向性。

3.4.1 電紡織溶液參數

製備電紡織高分子溶液時，一般須考慮到下列數項參數：濃度、黏度、分子量、導電度、表面張力、溶劑介電常數及沸點。高分子為黏彈性體，且於電紡織製程時需要一黏度適當且足夠的高分子溶液，最直接改變高分子溶液黏度方法為：(1)改變高分子分子量，分子鏈長度決定其移動能力以及糾結程度進而影響

黏彈性；(2)改變高分子溶液濃度，一般於較高濃度時具有較高黏度。溶液黏度太低時，電紡織結果可能近似電噴灑行為，噴出液滴狀高分子，或是形成部分纖維且具有節點(bead)缺陷。表面張力亦與此缺陷發生有關，當其表面張力太小時易有結點缺陷纖維出現，表面張力可藉由黏度提升而提升。但在過高濃度、分子量、黏度、表面張力狀況時，溶液則易發生無法流出毛細管，無法噴灑狀況，不利於纖維製備。文獻中指出，較高濃度高分子溶液所製得纖維直徑較低濃度溶液所製備的纖維直徑大，但亦有其濃度極限。¹¹

不同高分子溶液導電度以及溶劑介電常數於電場中受電場誘導時，高導電度溶液、高介電常數溶劑皆有利於電紡織纖維製備，表六及表七為常見使用溶劑的介電常數及溶劑導電度列表，其中以二甲基甲醯胺(dimethylformamide)具有最為良好的導電性及高介電常數，因此此溶劑廣泛用於高分子溶液製備，並以利於電紡織過程進行。文獻上亦有添加介面活性劑或無機鹽類用以增加導電度，¹²幫助纖維生成。導電度高低可決定該製程時電壓參數，進而影響纖維直徑大小。溶劑沸點高低則影響電紡織纖維表面形態，在低沸點溶劑使用時，易出現表面多孔洞且粗糙纖維，或驅使纖維形狀改變，形成扁狀纖維。因此溶劑選擇亦是要得到良好纖維關鍵之一。

若要製備奈米等級纖維，一般作法為使用較低濃度且選用較高分子量，由此一來可有效配製具有一定黏度高分子溶液，或添加介面活性劑、無機鹽類等，除增加導電度外也可增加溶液黏度，進而降低濃度使電紡織纖維直徑到達奈米等

級。

表六、電紡織常用溶劑介電常數表¹³

Solvent	Dielectric constant
Acetone	20.7
Chloroform	4.8
Dichloromethane	8.93
Dimethylformamide	36.71
Ethanol	24.55
toluene	2.438
Water	80.2
Tetrahydrofuran	7.47

表七、電紡織常用溶劑導電度表¹³

Solvent	Conductivity (mS/m)
Acetone	0.0202
Dimethylformamide	1.090
Water	0.447
Methanol	0.1207
Ethanol	0.0554

3.4.2 電紡織製程參數

常於電紡織製程控制參數為：電壓、流速、距離、毛細管孔徑、毛細管開口形狀等等。各個參數皆可直接或間接影響電紡織纖維結果，可藉此控制纖維表面形態、直徑大小、乾溼程度等等。

在工作電壓(working voltage)部份，前些章節有提及泰勒錐，主要控制因子

即為工作電壓，外加電場的強弱主要是由兩電位之間距離及施加直流電電壓而決定，在高施加電壓及短距離時可達到最強電場。但在電紡織製程時，毛細管與收集板大多需要一定距離，目的為有足夠空間、時間讓電紡織纖維於鞭動不穩定作用時形成奈米微米尺度纖維，與適當蒸散溶液溶劑以達到乾燥目的，因此電場電壓控制十分關鍵。電壓低於臨界電壓時，無法形成電紡織纖維；等於臨界電壓時將形成泰勒錐(Taylor cone)；高於臨界電壓後將可噴出電紡織纖維，且纖維直徑一般隨著電壓增高而降低，為電場增強使至帶電溶液發生更強烈鞭動不穩定效應，使纖維可形成更細小分支造成更小尺度纖維產生。

但電壓增大亦有其極限，相同溶液注射速率下，高電壓時溶液於毛細管末端噴出，出口速率較低電壓時大，若出口速率大於溶液所能供給速率時，將會發生無射流形成，勢必要提高溶液注射流速或降低電壓。一般在高電壓時可增加溶液溶劑蒸散速率，使纖維較為乾燥；相對低電壓時，則可得較濕潤纖維。在電紡織製程時，使用過高工作電壓易發生問題，由於溶液本身可攜帶電荷，因此於高電壓時溶液出現電流從毛細管逆流回注射系統，使至注射系統蠕動幫浦因受電流短路造成當機。或發生放電跳電等等結果，皆不利於人員操作。因此在電紡織電壓選擇時，常見使用工作電壓為 10kV 至 30kV，但亦有例外。文獻上 Lin 團隊所研究的近場電紡織技術(Near-Field Electrospinning)，¹⁴ 即是利用一毛細管尖端沾取高分子溶液(Dip-pen)，以及較小毛細管與收集板之距離，使至可於 1kV 形成電紡織纖維，且可控制其纖維收集位置進而於收集板上做出特殊圖形(pattern)。但

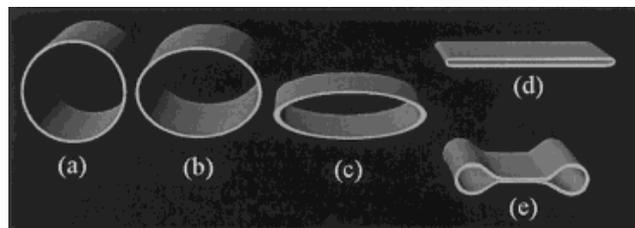
此技術並無連續性注射系統，必須多次沾黏補充高分子溶液於毛細管尖端。

流速(Feed rate)為高分子注射通過毛細管速率以及數量，於高流速下若電壓無法大於該條件時臨界電壓，則無法形成纖維。高分子溶液會於毛細管末端形成液滴落下，反之若在低流速過高電壓操作時，亦無法形成纖維，高分子溶液無法突破表面張力於泰勒錐噴出。因此適當流速搭配適當工作電壓相當重要，一般在良好條件下，電壓固定時電紡纖維直徑會隨著注射流速增加而增大，由於單位時間通過毛細管高分子數量增大，因此於電紡過程中隨著溶劑揮發後即產生較粗纖維。一般實驗時，水溶性電紡高分子，適合於低流速下進行電紡絲製成，因其濃度通常較有機溶劑溶解型高分子低，因此於高流速時易產生液滴噴灑，不利於形成纖維；反之有機溶劑溶解型高分子通常溶液製備濃度較高，且可於較高流速操作。

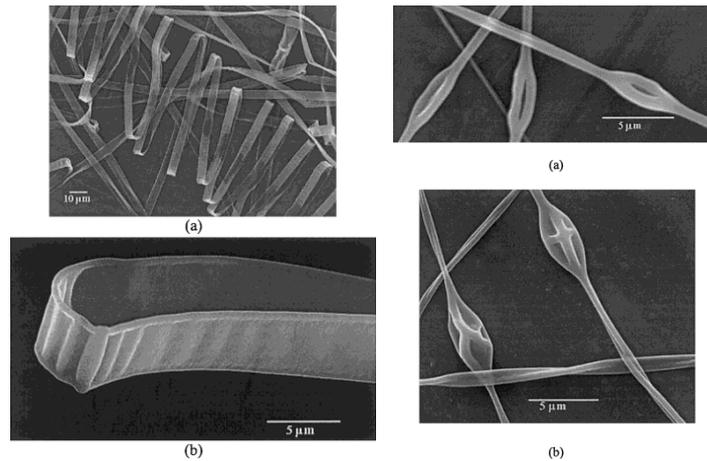
工作距離(Distance)可影響電場強度、溶劑揮發程度，在低工作距離時形成強大電場，可促使帶電液柱於電場中進行更為激烈的鞭動不穩定運動，造成更細小纖維。但於低工作距離時，液柱行進距離、時間極短，因此無法使溶劑完全揮發，可能造成較濕潤纖維或是無法形成纖維。高工作距離形成較弱電場，雖溶劑可有效揮發，但電場誘導鞭動不穩定效應差，亦不利於纖維產生。因此工作距離時常搭配工作電壓一同決定，文獻中最常使用的距離為 10 公分至 30 公分，低於 10 公分操作，亦如前些篇幅提及的 Lin 團隊，研究近場電紡技術(Near-Field Electrospinning)即是利用相當低工作距離。

毛細管孔徑(Needle diameter)會對臨界電壓造成影響，根據公式一可知，臨界電壓與毛細管孔徑成次方正比關係，較小毛細管孔徑可使臨界電壓降低，因此在相同工作電壓時較小孔徑毛細管可製得較細纖維，亦可降低珠狀缺陷出現。通常水溶性高分子溶液會選用較小孔徑毛細管，使低濃度、低黏度溶液能於高電場中形成纖維。但孔徑大小有其限制，若溶液具有較高黏度時，則不適合使用小孔徑毛細管，其可能發生堵塞等等問題。

以上製程參數皆為了達到良好纖維，最佳化條件製得奈米微米纖維，鮮少影響纖維外觀形狀，最直接可影響纖維外觀參數為：溶劑揮發程度以及毛管開口形狀(Needle shape)。文獻上使用不同毛細管開口形狀的 Reneker 研究團隊，¹⁵ 利用此開口不同成功製得不同形貌纖維，如圖十一所示，為不同開口形狀毛細管，傳統型毛細管皆為(a)，其製得纖維為圓柱狀，但將開口加工成不同形狀後如(b)到(e)，則可發生圖十二中之扁狀纖維，或是有特殊結構排列纖維，皆可使這些纖維具有更多應用。



圖十一、不同開口形狀毛細管¹⁵



圖十二、不同開口形狀毛細管電紡纖維¹⁵

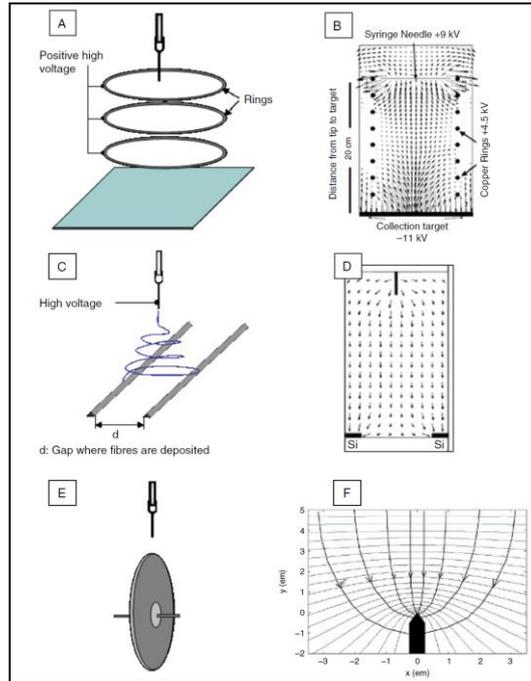
3.4.3 電紡織環境參數

一般電紡織操作時需注意環境參數如：室溫、溼度，此些參數可間接影響到溶劑揮發能力、纖維乾溼程度等等。溫度高低可影響高分子溶液黏彈性、流動能力、溶劑揮發速率，在室溫較高時操作，可略降低注射流速以及降低工作電壓或增加工作距離，溶劑於高溫時揮發速度較快，可得到較乾燥纖維。環境溼度高低影響溶劑揮發能力，於高濕度環境時，高揮發性溶劑可於纖維表面造成更大孔洞，以水做溶劑高分子溶液，則可能發生纖維沉積於收集板後，再度吸收環境中的水氣使之溶解，纖維狀消失形成高分子膜或塊狀物。因此較為嚴謹電紡織實驗，須於一空間進行並控制室內空氣濕度、溫度，這些控制可以免除不同地區實驗發生誤差或無法實驗情形。

3.4.4 電紡織收集器與順向性

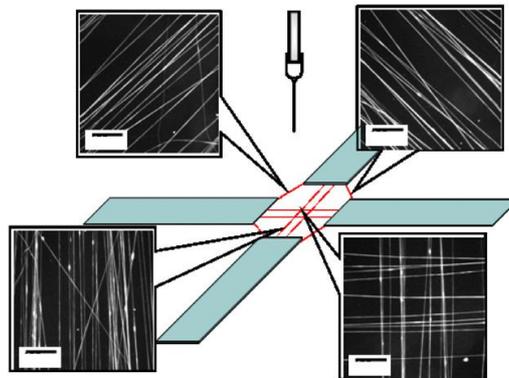
收集板除了收集纖維外時常於文獻中看到許多研究團隊結合不同方法，¹⁸ 製成可得順向纖維收集器，利用方法為：外力滾動收集板促使高速轉動、收集板電荷分布改變、可變電場、可變磁場等等皆可製得新型順向纖維收集器。表八為常見順向收集器。(A)、(C)型收集器，皆是利用滾輪快速轉動使落下纖維可以纏繞在滾輪或紡輪上，造成順向排列，一般轉動速率的快慢可決定順向程度。其它類型收集器皆是利用電場以及電荷分布改變造成纖維可收集於預訂區域。

圖十三代表了不同收集器與電場方向示意圖，我們可從電場方向了解其纖維順向收集原因，圖十三(A)收集器利用多重電場輔助，最後可造成電場集中於收集板上，使纖維可更有效收集。圖十三(C)之收集器，兩細長金屬棒可改變其間距造成不同程度電場電荷分布改變，纖維最後必須於金屬棒上做收集，並除去電荷(decharge)，其可使纖維於兩金屬棒間收集且具有順向性。圖十三(E)滾動金屬盤收集器，即是結合滾輪特性以及唯一接地區域，迫使纖維沉積於金屬盤上，並加速旋轉金屬盤可得順向纖維。



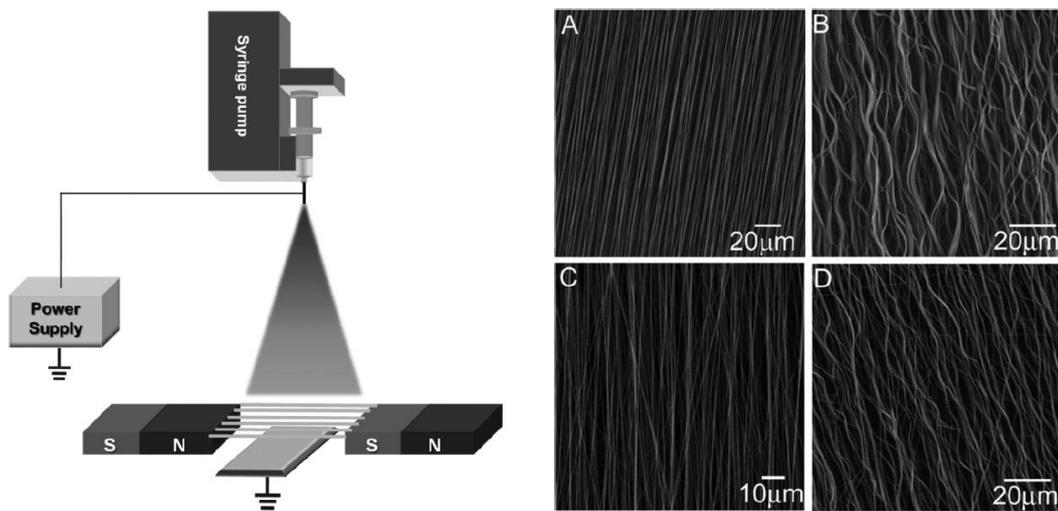
圖十三、不同收集器與電場方向示意圖¹⁸

下圖十四為四極板收集器，其亦可收集到順向纖維於各個極板間，原理如同兩金屬棒收集器，利用兩導體誘導電場於兩者接觸面上集中，當纖維沉積於兩極板間時則可具有順向排列，此些極板間距十分關鍵，唯有最適當距離下才能收集順向程度最高纖維。



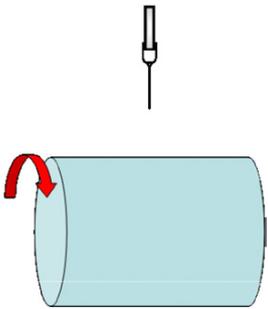
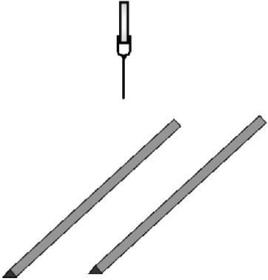
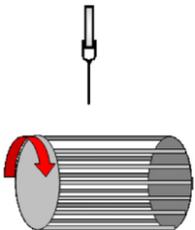
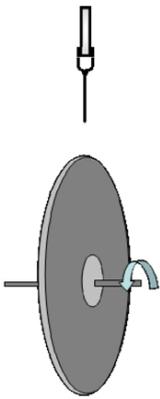
圖十四、四極板收集器及收集纖維順向圖¹⁸

除了改變電場或滾輪輔助外，文獻上亦有利用可變磁場誘使順向纖維收集方法，在一收集板週遭放置磁鐵造成磁場如圖十五所示，由於纖維尚未接觸收集板前皆帶有電荷，根據弗萊明右手定則，¹⁶一電流方向在磁場中將會受一同方向外力，此收集板即是利用此原理，使纖維受磁場影響最終可有序地排列於收集板上。如下圖十五所示，可於磁場輔助下獲得高順向排列纖維。

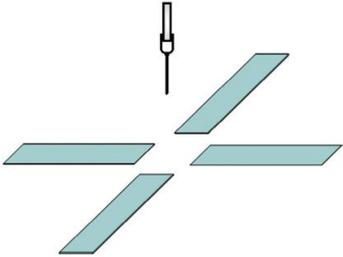
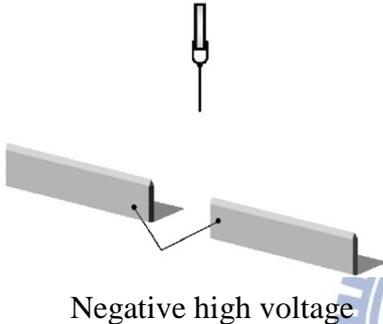
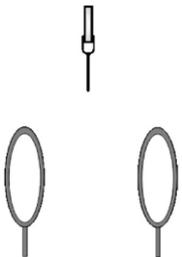
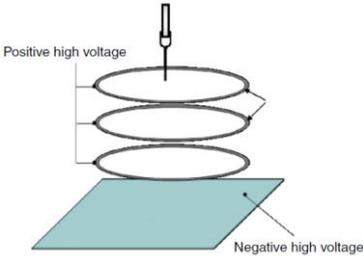


圖十五、磁場輔助順向收集方法¹⁷

表八、常見收集器表¹⁸

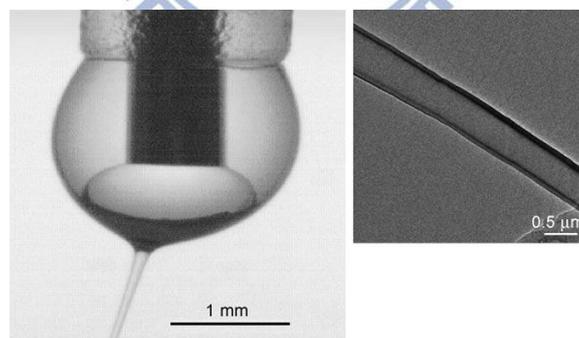
Collector type	Advantages/Disadvantages
<p>A. Rotating drum</p> 	<p>Advantage</p> <p>Simple set-up</p> <p>Large area of aligned fibres can be fabricated</p> <p>Disadvantage</p> <p>Highly aligned fibrous assemblies are difficult to fabricate</p> <p>Fibre breakage may occur if rotating speed is too high (Matthews <i>et al</i> 2002, Kimet <i>et al</i> 2004, Chew <i>et al</i> 2005, Wannatong <i>et al</i> 2004)</p>
<p>B. Parallel electrodes</p> 	<p>Advantage</p> <p>Simple set-up</p> <p>Highly aligned fibres are easy to obtain</p> <p>Aligned fibres are easily transferable to another substrate</p> <p>Disadvantage</p> <p>Thicker layer of aligned fibres are not possible</p> <p>There is a limit in the length of the aligned fibres (Li <i>et al</i> 2003)</p>
<p>C. Rotating wire drum collector</p> 	<p>Advantage</p> <p>Simple set-up</p> <p>Highly aligned fibres are possible</p> <p>Disadvantage</p> <p>Thicker layer of aligned fibres are not possible</p> <p>Fibres may not be aligned throughout the whole assembly (Katta <i>et al</i> 2004)</p>
<p>D. Disc collector</p> 	<p>Advantage</p> <p>Simple set-up</p> <p>Highly aligned fibres are possible</p> <p>Able to fabricate arrayed fibres by attaching a rotatable table on the edge of the disc</p> <p>Disadvantage</p> <p>Unable to retain high fibre alignment at the same rotating speed when the deposited fibres are thicker</p> <p>Small area of fibre alignment (Theron <i>et al</i> 2001, Inai <i>et al</i> 2005, Xu <i>et al</i> 2004)</p>

表八、常見收集器表¹⁸

Collector type	Advantages/Disadvantages
<p>E. Array of counter-electrodes</p> 	<p>Advantage</p> <p>Simple set-up</p> <p>Disadvantage</p> <p>Fibre patterning is not consistent throughout the assembly</p> <p>Area of the assembly is limited</p> <p>Thicker fibrous assembly is not possible (Li <i>et al</i> 2004)</p>
<p>F. Blade placed in line</p> 	<p>Advantage</p> <p>Simple set-up</p> <p>Yarn can be easily removed from the collector</p> <p>Collected yarn is highly aligned</p> <p>Disadvantage</p> <p>Fabricated yarn is of limited length</p> <p>Deposited fibres have to be dipped in water first before yarn is formed (Teo and Ramakrishna 2005)</p>
<p>G. Ring collector placed in parallel</p> 	<p>Advantage</p> <p>Simple set-up</p> <p>Twisted yarn can be fabricated</p> <p>Disadvantage</p> <p>Fabricated yarn is of limited length</p> <p>One of the rings has to be rotated to twist the fibres that are deposited into yarn (Dalton <i>et al</i> 2005)</p>
<p>H. Controlled deposition using ring electrodes</p> 	<p>Advantage</p> <p>Positive high voltage</p> <p>Negative high voltage</p> <p>Area where fibres are deposited can be minimized</p> <p>Disadvantage</p> <p>Complicated set-up</p> <p>Rings have to be given a positive charge (Deitzel <i>et al</i> 2001a)</p>

3.4.5 改良型電紡織方法

除了傳統電紡織方法，隨著大量研究團隊投入，許多新穎電紡織技術應運而生。表九與表十為許多改良型電紡織示意圖，表九(A)到(C)使用了無毛細管方法，(A)利用一多孔性管狀裝置，中間注入溶液並置於一圓柱環狀收集器中間，利用高電壓驅使溶液可從各個孔洞中噴散出纖維，其可大量生產纖維但規整度較低。(B)(C)則是利用尖端沾取(Dip-pen)溶液方式，可有效免除注射裝置堵塞問題，亦能大量生產纖維。表十(A)則是利用同軸毛細管同時注入兩種溶液使其可產生殼核形式纖維。使用同軸針注射系統，可有效的置換殼核的各部份材料，圖十六即是同軸針毛細管出口處，可見其兩種溶液同時自毛細管末端噴出，並形成殼核狀纖維。



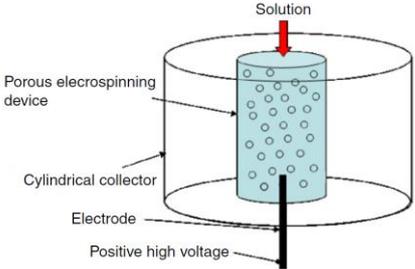
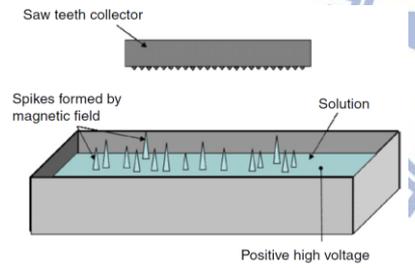
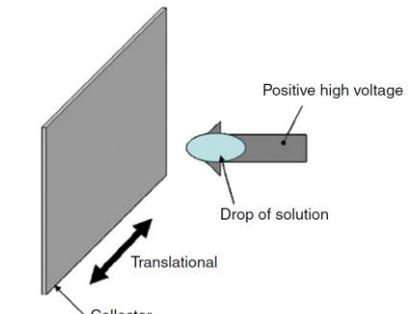
圖十六、同軸針毛細管注射裝置及 SEM 圖¹⁹

除了同時使用兩高分子溶液，也可單純使用一種溶液注射入內針，外針則通以空氣如表十(B)，藉由空氣輔助可使纖維趨向平滑的表面特性。表十(C)則是兩針相併可同時使用兩溶液，並製備出同時具有兩面不同材料纖維，例如其黏彈

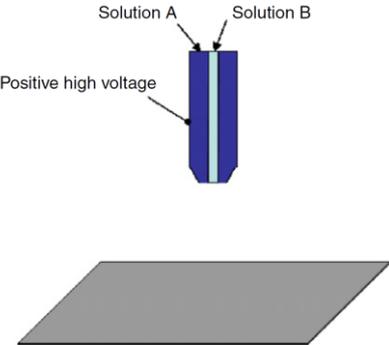
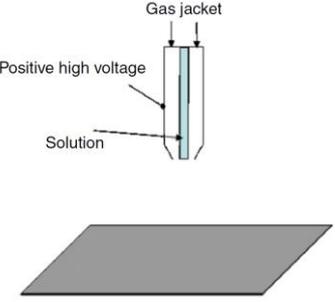
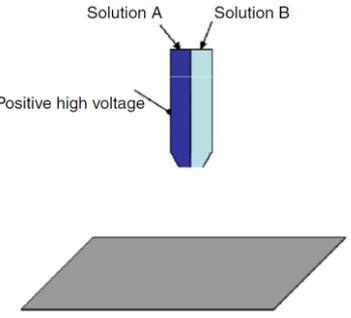
性、熱膨脹率等等不同，即可產生螺旋狀纖維或其他特殊形貌纖維。電紡織技術

變化萬千，許許多多改良方法皆可製得各種功能性纖維，可有效的開拓其應用。

表九、常見無毛細管電紡織裝置¹⁸

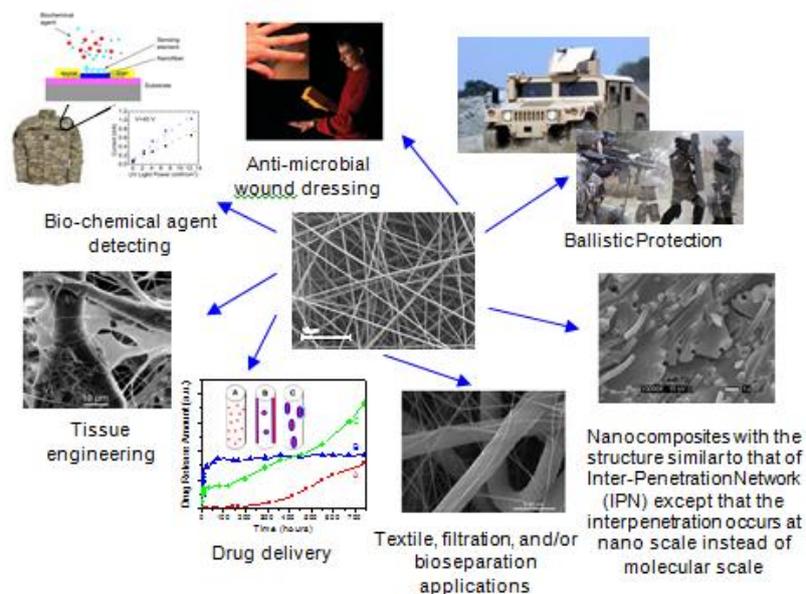
Needleless electrospinning type	Advantages/Disadvantages
<p>A. Porous electrospinning source</p> 	<p>Advantage High production of fibres</p> <p>Disadvantage Larger variation in fibre diameters (Dosunmu <i>et al</i> 2006)</p>
<p>B. Multiple spikes electrospinning source</p> 	<p>Advantage No clogging of solution at the source High production rate of fibres</p> <p>Disadvantage Complicated set-up Variation of fibre diameter may be large (Yarin and Zussman 2004)</p>
<p>C. Pointed tip electrospinning source</p> 	<p>Advantage No clogging of solution at the source Solution can be spun at close distance to collector Patterning by fibre deposition is possible if collector is moving at high enough speed</p> <p>Disadvantage Small amount of solution can be used at a time (Kameoka <i>et al</i> 2003, Sun <i>et al</i> 2006)</p>

表十、常見改良毛細管電紡織法¹⁸

Spinneret modification	Advantages/Disadvantages
<p data-bbox="252 421 523 454">A. Coaxial spinneret</p> 	<p data-bbox="689 398 833 432">Advantage</p> <p data-bbox="689 443 1359 521">Single fibres made out of two different materials can be electrospun</p> <p data-bbox="689 533 1359 611">Hollow fibres can be fabricated by removing the core material</p> <p data-bbox="689 622 1359 757">Materials normally not electrospinnable can be made into nanofibre by using an electrospinnable. outer material</p> <p data-bbox="689 768 865 801">Disadvantage</p> <p data-bbox="689 813 1359 902">Materials to be electrospun must be chosen carefully to reduce mixing of the materials</p> <p data-bbox="689 913 1359 1048">(Sun <i>et al</i> 2003, Zhang <i>et al</i> 2004, Li and Xia 2004, Loscertales <i>et al</i> 2004, Wang <i>et al</i> 2006a, Wang <i>et al</i> 2006b)</p>
<p data-bbox="252 1093 635 1126">B. Gas jacket electrospinning</p> 	<p data-bbox="689 1070 833 1104">Advantage</p> <p data-bbox="689 1115 1359 1193">Gas jacket Gas jacket will assist in the formation of smooth fibres</p> <p data-bbox="689 1205 865 1238">Disadvantage</p> <p data-bbox="689 1249 1359 1339">The speed of the injected gas must be controlled properly</p> <p data-bbox="689 1350 1177 1440">(Larsen <i>et al</i> 2004, Wang <i>et al</i> 2005a, Um <i>et al</i> 2004)</p>
<p data-bbox="252 1525 593 1559">C. Bicomponent spinneret</p> 	<p data-bbox="689 1503 833 1536">Advantage</p> <p data-bbox="689 1547 1359 1626">Single fibres made out of two different materials can be electrospun</p> <p data-bbox="689 1637 865 1671">Disadvantage</p> <p data-bbox="689 1682 1359 1771">Materials to be electrospun must be chosen carefully to reduce mixing of the materials</p> <p data-bbox="689 1783 1359 1872">(Schreuder-Gibson <i>et al</i> 2004, Gupta and Wilkes 2003, Lin <i>et al</i> 2005)</p>

3.5 電紡織纖維之應用

電紡織纖維具有高體積面積比、深寬比、多孔性等等特性，且其製程簡易快速，因此近年來吸引大量學者投入研究並開拓其應用性，其主要可應用於模板、過濾膜、催化劑、纖維強化、醫學應用等等。圖十七為電紡織纖維應用示意圖，如：生化試劑檢測、抗菌傷口敷材、軍用防彈材料、奈米網狀交織材料、紡織材料、生物分離、藥物傳遞、組織工程等等。電紡織應用特性良好，另一主因為當材料從傳統微米尺度轉變至奈米尺度時，許多特性如：機械強度、導電度、密度、光穿透度等等，皆會有所轉變。奈米碳管、奈米纖維即是熱門材料，可混參入電紡織纖維中以提升其導電、機械強度等等特性，此類複合材料又可應用於半導體裝置、可充電型電池、超級電容等等電子設備。



圖十七、電紡織纖維應用示意圖²⁰

表十一為常見高分子應用範圍，分為三大類高分子：一般型、工程型、天然型。一般型高分子主要用於疏水性材料、過濾膜、混參基材；工程型高分子應用於纖維再強化、碳纖維前驅物、生醫應用等；天然型高分子則為抗菌材料、組織工程、藥物傳遞等等應用。

表十一、常見高分子應用特性及範圍²¹

Materials	Applications
Commodity Plastics	
Polyethylene	Melt or solution electrospinning
Polypropylene	Melt-electrospinning
Polystyrene	Hydrophobic, Filtration, Matrix.
Polyvinyl chloride	Filtration
Engineering and specialty plastics	
Polyamides	Filtration, Reinforcement, Matrix.
Polyacrylonitrile	Filtration, CNF Precursor, Matrix.
Polyaniline	Conductive polymer
Polybenzimidazole	Filtration, CNF Precursor.
Polycaprolactone	Biodegradable polymer
Polycarbonate	Filtration
Polyethylene oxide	Water soluble, Filtration
Polyfluorostyrene	Hydrophobic
Polyimides	Filtration, High strength
Poly lactides	Filtration, Biodegradable polymer, Medical applications, Templates.
Polymethyl methacrylate	Easy removable, Matrix
Polyvinyl alcohol	Water soluble, Filtration, CNF precursor.
Polyvinyl pyrrolidone	Water soluble, Easy removable, Wound dressing,
Polyvinylidene fluoride	Piezo, pyro and ferroelectric polymer
Natural and chemically modified polymer	
Cellulose	Filtration, CNF precursor, Drug release.
Chitosan	Antimicrobial, medical application
Proteins	Drug delivery, Tissue

第四章 研究動機及方法

新穎奈米材料日新月異，且其製備方法更是多元化。但在種種製備方法中，無不牽扯到高成本、高精密度、高複雜度等限制。電紡織技術可從中脫穎而出，即是因為其具有較簡易操作、便利、快速、成本低、高材料置換程度等優點，因此近年來為一相當熱門研究領域。

生活中所有物質形態皆自發性趨向最低能量，利如水柱自龍頭流出後，最終液柱破裂而形成液滴，此現象十分有趣，最早可回朔至西元 1873 年由 Joseph Plateau 與 Lord Rayleigh 共同提出一不穩定理論來解釋此現象。之後西元 1965 年時 Nichols 與 Mullins 再度提出此理論不止於液體尚可應證固體亦有此現象發生。近年來許多學者於製備奈米等級材料時，常發現有些製程下容易出現預期之外的結果，因此紛紛將此雷利不穩定效應納入奈米材料製備考量因素之一。

一般高分子材料具有相當高之分子鏈間糾結，因此許多學者常為了改變其結晶程度或其他性質，常會使用加熱退火或是溶劑退火等方法，以達到提供足夠動能使分子鏈可自由移動，進而引起自發性趨向最低能量行為。此時亦為雷利不穩定效應發生時機。然而於加熱退火過程中，環境對高分子材料影響十分重要，均勻環境與基板材質選用，不同材料表面具有不同表面能，因此基板因素與雷利不穩定效應皆須同時被考慮。

在此我們將結合電紡織技術以及雷利不穩定效應，探討當高分子纖維加熱退火後，其形態轉換過程以及其結果分析。其中具有許多實驗參數需做控制，本研

究選用了較簡易且常見非結晶高分子聚甲基丙醯酸甲酯與聚苯乙烯作為實驗材料，並於不同控制下進行加熱退火實驗，其方法如下：

實驗方法一：為了讓電紡纖維達到一均勻受熱且無其他干擾的環境，選用一高沸點的非良好溶劑作為加熱退火時媒介，於加熱退火後探討其形態變化機制，並利用雷利不穩定效應理論計算實驗統計結果。

實驗方法二：探討若將電紡纖維置於不同基板上進行加熱退火，因為高分子纖維與基板間之表面能差異而有不同形態變化，並利用光學顯微鏡同步觀察。此實驗選用玻璃基板以及表面有 PMMA 塗佈之玻璃基板作為對照。亦使用雷利不穩定性理論來進行機制推論以及計算。



第五章 實驗主題一

- 探討加熱退火效應對電紡織高分子纖維形態轉換之影響

5.1 研究背景

近年來電紡織技術已被廣泛研究用於製備高分子纖維，其直徑大小從奈米至微米尺寸皆可製得。^{19,22} 此外由於電紡織高分子纖維具有較大的體積面積比例以及高深寬比，因此在許多領域如：催化劑、²³ 過濾、²⁴ 器官組織工程、²⁵ 傷口包紮²⁶、以及藥物傳遞²⁷ 都有很好的應用能力。為了達到這些應用性，高分子纖維常會以不同的後處理來改變其特性，最廣泛的後處理方法如熱退火處理(Thermal Annealing)，將樣品加熱至高分子玻璃轉移溫度(T_g)使其高分子的分子鏈具有較高的動能，可有效的控制高分子纖維性質及形態。例如：Zong 團隊研究聚乳酸甘醇酸共聚合物 poly(glycolide-co-lactide)，其結晶性可於熱退火處理後有所提升，²⁸ 此外高分子纖維製成薄膜後，亦可藉由熱退火處理及施加外力延長薄膜樣品達到提升拉伸強度。Liu 團隊於學術期刊中指出：²⁹ 剛於電紡織技術製得的 γ 結晶態聚醯胺 6 (nylon-6) 纖維，可在熱退火處理加熱超過 150°C 時，纖維快速融化並再度結晶，形成具有熱力學穩定的 α 結晶態。加熱退火不僅僅適用於高分子電紡織纖維，也可用於無機材料電紡織纖維上，例如二氧化矽(silica)或二氧化鈦(titania)。Tomer 學者研究電紡織二氧化鈦奈米纖維，發現二氧化鈦結晶結構可藉由熱退火處理時溫度高低控制，³⁰ 於 773K 加熱退火時可得銳鈦礦(anatase)結晶構造，若於 1173K 下進行熱退火處理，則可使結晶構造轉換至金紅石(rutile)結晶相。

儘管學術上有相當多學者投入電紡織纖維熱退火的研究，但實際著墨於熱退火效應對電紡織高分子纖維形態(morphology)上探討的研究並不多。因此我們利

用高分子纖維置於乙二醇(ethylene glycol)溶劑加熱退火，探討其形態轉換過程及變換機制。我們選用廣為應用的聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate))做為高分子纖維材料，將其溶解至二甲基甲醯胺(dimethylformamide(DMF))製成電紡織溶液，再利用電紡織各個參數例如：高分子溶液濃度、工作電壓、流速等等，高分子纖維的大小及形態皆可有效地控制。接著將電紡織高分子纖維置於乙二醇中進行熱退火處理，可觀察到高分子纖維形態由圓柱形狀轉換至圓球形狀，其機制可用雷利不穩定效應 (Rayleigh instability)來解釋。

雷利不穩定效應是一種生活上常見的現象。例如打開水龍頭後水柱會慢慢流下直至形成水滴的現象。此效應最早由學者 Plateau 提出，Plateau 致力於圓柱狀液體的不穩定性研究，³¹ 他發現其液體表面張力對圓柱狀液柱不穩定性的影響極大。當一個無限長液柱具有原始半徑 R_0 、波動波長 λ ，其表面積可降低至波長等於圓柱液注圓周長($2\pi R_0$)，此時液柱波動震幅及扭曲增大，最終斷裂形成液滴。後來 Rayleigh 再度證明了，經由此波動震幅及扭曲增大最終斷裂形成液滴的現象，是所有機構中最快速的模式。³² 理論計算學者 Nichols 及 Mullins 亦用固體圓柱模擬計算 Rayleigh 的液柱不穩定性現象，³³ 發現其結果十分接近。他們在固體圓柱表面積及體積擴散的質量轉換做了研究。對於一個半徑為 R_0 的無限長圓柱，其正弦波函數可以下式二表示：

$$r = R_0 + \delta \sin(2\pi / \lambda)z \quad \text{[公式二]}$$

δ 為波動震幅、 λ 為波動波長、 z 為圓柱主軸座標。Nichols 及 Mullins 經計算後得到，若波長 $\lambda > 2\pi R_0$ 時，則會自發性發生此現象；若波長 $\lambda_m = 2\pi\sqrt{2} R_0 = 8.89R_0$ 時，則會有最大的現象發生速率。此固體圓柱最終斷裂形成圓球其平均間距波長可由 λ_m 表示，而平均直徑為 $d = 3.78 R_0$ 。在此分析計算，必須假設固體圓柱上

各個位置具有相同的表面能。此假設違反了許多實例，例如非等向性表面能效應。³⁴

雷利不穩定效應亦可在金屬線實驗中得到應證，例如：Toimil Molares 研究團隊，曾在文獻中指出：³⁵ 當銅奈米線於 400~600°C 高溫下進行退火亦可發生此效應。奈米銅線斷裂形成鏈狀排列奈米球，其平均大小及間距皆符合理論計算結果。除了金屬材料外；高分子材料亦具有此現象，例如：Park 團隊研究將高分子材料塗佈於矽晶圓基板上形成條紋，並將其加熱退火最終可得到規則排列的液滴狀高分子。³⁶Chen 團隊也於文獻中提出，^{37,38} 將 PMMA 高分子材料，填入多孔洞陽極氧化鋁(AAO)模板中，使其在模板的限制效應之下進行加熱退火，其結果可觀察到 PMMA 奈米管漸漸產生波動，最終彼此橋接於陽極氧化鋁模板孔洞中，形成間距規則奈米空洞以及規整短小 PMMA 奈米圓柱。對於以上這些關於雷利不穩定性效應探討的實驗，皆是利用一材料於基板上進行加熱退火，然而對於一薄膜或液體置於基板上進行退火實驗時，其基板與材料的介面會受到彼此表面能差異，造成部份潤濕或是完全潤濕不同的結果，其可利用散佈係數(spreading coefficient)數值作為是否潤濕的依據。³⁹ 此潤濕效應的結果對於雷利不穩定性研究上有著極大的影響，⁴⁰ 因此必須於一無基板環境中對材料進行加熱退火實驗以免除基板的影響。

本章節實驗選用電紡織聚甲基丙醯酸甲酯纖維，置於乙二醇溶液中進行加熱退火實驗。乙二醇為聚甲基丙醯酸甲酯的非良好溶劑(non-solvent)；且具有高沸點不易揮發的特性，因此可在加熱退火實驗時提供一均勻受熱及分散環境，免除了基板影響效應。我們於加熱退火實驗中，發現高分子與乙二醇介面會因為高分子於高溫時，分子鏈鬆弛移動並發生雷利不穩定現象，高分子纖維表面產生波

動，最終斷裂形成高分子圓球。此方法有別於先前文獻，例如：再沉澱方法，⁴¹且大小亦符合理論計算。在轉換過程中，可利用加熱退火的條件例如：時間及溫度做控制，於高溫加熱退火，其發生形態轉變特徵時間較為短暫；反之，低溫時則需要較長加熱退火時間。在此結合了電紡織製備高分子纖維、熱退火效應、以及雷利不穩定效應，進而研究高分子纖維於不同溫度、時間下，相變化及微米球大小分佈的結果。

5.2 實驗步驟及方法

5.2.1 電紡織纖維製備

利用 poly(methyl methacrylate) (PMMA) ($M_w:75 \text{ kg/mol}$) 製作電紡織高分子纖維，再以 N,N-dimethylformamide (DMF) 作為溶劑，配製 35wt% 高分子溶液；分別選購自 Sigma-Aldrich 及 Tedia。電紡織毛細管噴頭選用 Hamilton 不銹鋼針頭內徑為 0.41 mm；再將其連接至直流電源供應器選購自 SIMCO，工作電壓為 10-30 kV、利用 KD Scientific 微量注射幫浦注射高分子溶液，流速控制為 1-5 mL/h、收集板至毛細管噴頭距離 10-20 cm，選用直式電紡織裝置，且於室溫下密閉環境中進行實驗。

5.2.2 電紡織纖維加熱退火

將電紡織產生之高分子纖維收集，並置入高沸點非良好溶劑的乙二醇 (ethylene glycol) 中，加入鐵氟龍攪拌子分散，轉速控制在 200 rpm，之後取出 4-5 mL 高分子纖維乙二醇懸浮溶液，加入至 10 mL 圓底燒瓶中，待其油鍋溫度達到預設溫度後，再將圓底燒瓶浸入油浴中進行退火實驗。退火時間範圍從 3

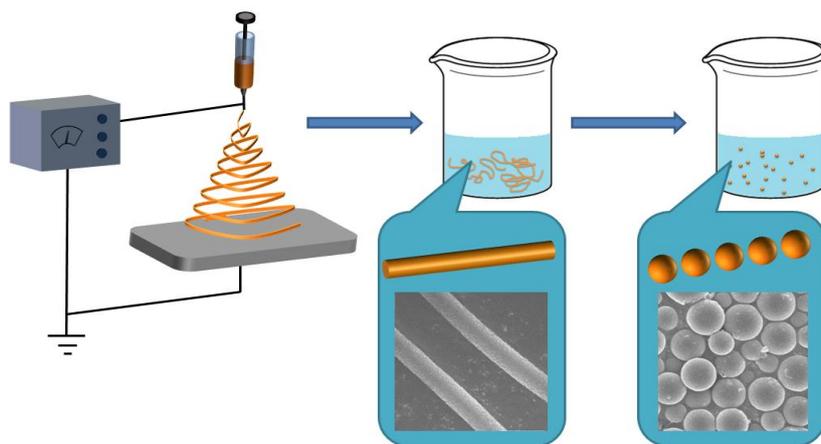
分鐘至 3 小時不等、退火溫度從 100 °C 至 150 °C。完成退火實驗之後，在室溫待其冷卻後，利用平均孔徑 200 nm 的醋酸纖維濾紙，以去離子水進行抽氣過濾，最後再於真空烘箱中低溫除去殘留水氣即可製得目標物。

5.2.3 結構性質檢測

利用掃描式熱差卡計 SEIKO Inc. EXSTAR 6000 DSC，測量高分子玻璃轉移溫度。電紡織高分子纖維於退火實驗前後皆利用 JEOL JSM-7401F 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀測其表面形態及結構，且在 SEM 觀測前利用鍍金機鍍上厚度約 4-5 nm 厚的鉑，使高分子纖維導電以利於 SEM 觀察。

5.3 結果與討論

圖十八為本實驗流程圖，主要利用電紡織技術製備高分子纖維，之後置入乙二醇中加熱退火，使高分子從纖維狀進行形態轉換產生微米球。在此我們將深入探討電紡織技術及熱退火效應的兩個步驟。

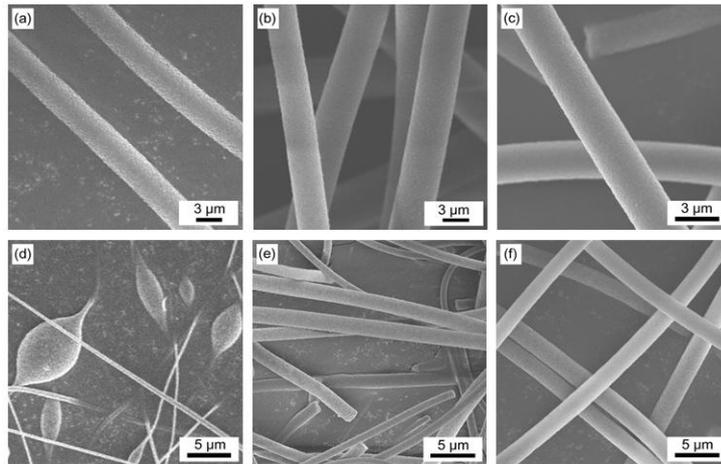


圖十八、實驗流程示意圖。利用電紡織技術製作高分子纖維後再置入乙二醇溶劑中進行熱退火實驗。

電紡織技術主要利用高壓電場連接收集板以及高分子溶液注射毛細管噴

頭，進而使高分子溶液在噴散過程之中，因電場使帶電荷高分子溶液彼此排斥及分離，最終在抵達收集板時，溶劑揮發形成高分子纖維。高分子溶液藉由微量注射幫浦注射時，等速率的流出毛細管出孔，此時溶液因表面張力關係，在毛細管出孔處形成半球狀液滴，此時逐漸增大工作電壓，半球狀液滴會因電荷累積關係，形成圓錐狀液滴，稱為泰勒錐(Taylor cone)，²此時工作電壓為臨界電壓，爾後再加大電壓時，其電場亦增大，使電荷間相互排斥力增大，最終高分子溶液即可於泰勒錐頂端噴射出溶液，形成一道射流；高分子射流進入電場之中，彼此亦有電荷排斥問題，因此會在電場中，出現不規則鞭動現象，快速的甩動高分子射流，使溶劑有機會揮發，以及產生更細微的射流，最後於收集板上沉積，即可得微米或奈米等級高分子纖維。

常見的電紡織參數如：工作電壓、注射流速、工作距離、溶液濃度、溶劑種類、環境溼度等等，⁴其參數可直接改變所得電紡織纖維特性，如：形狀外觀、直徑大小、表面形態、乾溼程度等等。本實驗固定溶劑種類及工作電壓，以注射流速及溶液濃度做進一步的探討。圖十九為電紡織條件控制 (a-c)；在注射流速改變，相同工作電壓以及工作距離下，由於單位時間通過毛細管出孔高分子溶液體積增加，電場維持不變，進入電場射流量增加，使最終高分子纖維直徑大小，隨其流速增加而增大，但在注入流速持續增加之下，大於電場所能負荷最大工作流速時，則無法形成高分子纖維。Fridrich 團隊也於文獻中指出，⁴²高分子射流上的電荷密度會隨著增大注射流速而降低，最後得到直徑較大的纖維，且在注射流速過大時，亦會有節點狀缺陷發生。

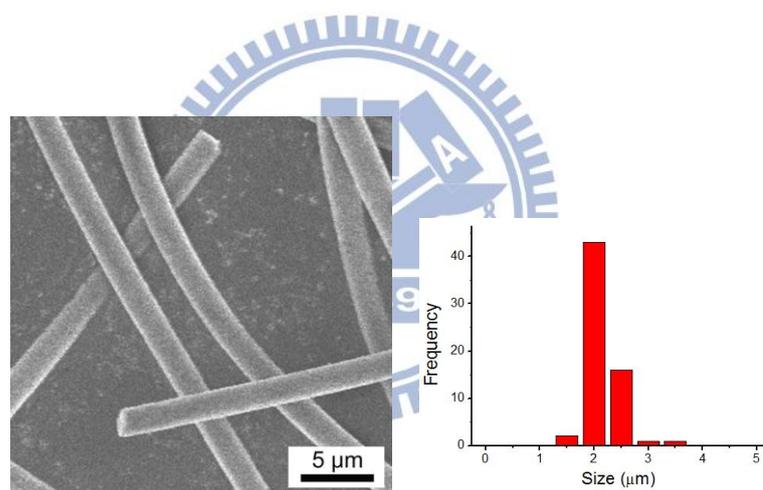


圖十九、不同電紡織條件所製得高分子纖維SEM圖:(a) (b) (c)為不同流速1、3、5 mL/h下的結果，(d) (e) (f)為不同濃度25、30、35 wt%下的結果。

圖十九(d-f)為高分子溶液濃度控制，在此我們選用 PMMA(Mw:75 kg/mol)，於 DMF 中配製 25、30、35 wt% 溶液，高分子溶液在不同濃度時具有不同的黏度、表面張力、及導電度。在一穩定條件高於臨界濃度的電紡織纖維表面形態，應是較完整且無缺陷圓柱狀體。⁴³ 但在低濃度溶液時，由於其黏度及表面張力皆較小，因此噴灑纖維過程中，不易形成連續且均勻形態，最終形成帶有節點狀缺陷的纖維。⁴⁴ 隨著濃度、黏度提升，缺陷漸漸消失；且纖維直徑亦隨著增加，但當濃度增大至遠遠超過臨界濃度時，會發生該溶液無法流出毛細管，造成阻塞現象，亦可能損害微量注射幫浦及其他注射裝置。此外高分子分子量高低亦影響黏度高低。⁴⁵

高分子溶液的溶劑選擇非常重要，揮發性、沸點、及介電常數等等都會影響纖維性質及表面形態，在此我們選用高介電常數的 DMF 作為溶劑($\epsilon=36.7$)，其可迅速地溶解高分子，最終於電紡織製程中，產生大小均勻的圓柱狀纖維。再者工作電壓及工作距離對纖維的形成亦具有決定性，在高電壓的條件之下，電場的強度增強，高分子射流在其中受其影響後發生快速擾動的能力增加，再經由電荷

排斥作用，最終可得到較細的纖維；⁴⁶反之在低電壓時會得到直徑較粗的纖維。工作距離一方面影響電場強弱，另一方面影響沉積在收集板上纖維的乾燥程度，較短的工作距離，雖有較大的電場來輔助溶劑揮發，但距離較近，溶劑較不易完全揮發；在長工作距離時，可有效地使溶劑完全揮發。若工作距離太長使電場減弱，則無法產生電紡織纖維。本實驗中控制電紡織條件：濃度、電壓、流速、及距離，進而製備出各種不同大小的纖維，最後我們選用濃度為 35 wt% 的 PMMA 溶液，溶劑為 DMF，工作電壓 10kV、注入流速 1 mL/hr、工作距離 20 cm，在此條件下可穩定且大量製得大小均勻、直徑大小為 2.39 μm 圓柱狀纖維，以作為之後熱退火實驗的主要材料，如圖二十所示。

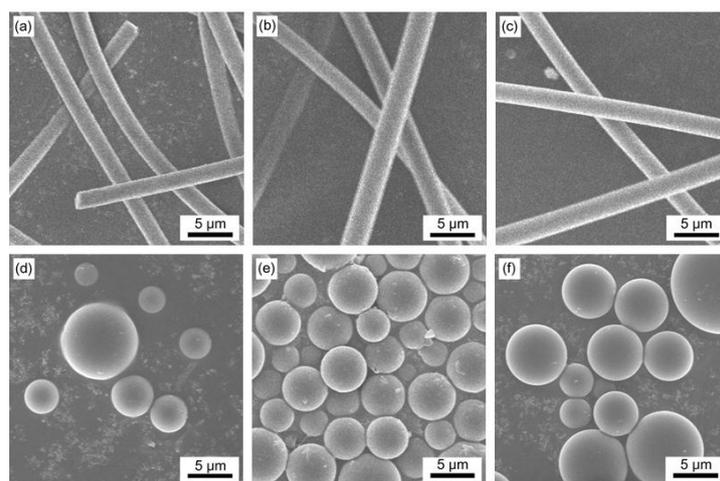


圖二十、聚甲基丙醯酸甲酯電紡織纖維 SEM 圖，右下小圖為其大小分佈圖。

在電紡織製得 PMMA 纖維之後，我們將其置入圓底燒瓶之中，並加入乙二醇，最後待油鍋達預定溫度時，將其移至油浴中進行熱退火實驗。乙二醇溶劑的選用非常關鍵，其具備了高沸點(197 $^{\circ}\text{C}$)、低揮發性、且不會使高分子於其中溶解。PMMA 纖維於乙二醇中分散均勻也是一個重要因素，因此必須於熱退火實驗進行中，加入鐵氟龍攪拌子，持續攪拌使其分散。若無均勻分散，易出現高分子聚集成團或薄膜的現象，無法形成微米球。在攪拌子的轉速效應方面，高轉速

及低轉速皆可形成微米球，只要溶液可達均勻分散皆為良好條件，在此我們固定轉速為 200 rpm。待其熱退火實驗結束，再過濾及真空乾燥即可得大小均勻的高分子微米球。

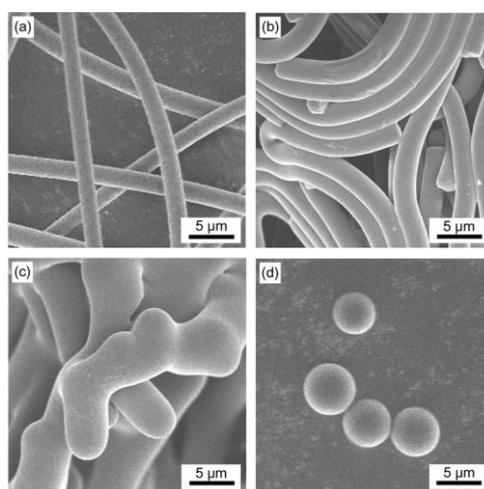
熱退火效應主要控制因素為溫度及時間，在進行熱退火實驗之前，我們利用 DSC 測得 PMMA 玻璃轉移溫度(glass transition temperature)為 105 °C。數篇文獻指出，高分子材料玻璃轉移溫度會受到基板影響，為其兩者介面間表面能差異所致。^{47,48} 在本實驗中因無基板效應影響，故可除去此變異，使其更接近高分子真實玻璃轉移溫度。當溫度高於 105 °C 時，高分子鏈則具有較高的動能，進而可發生表面及形態改變。圖二十一為 PMMA 纖維在不同溫度下進行熱退火 3 小時的 SEM 圖片，其形態上從纖維狀改變至圓球狀，圖二十一(a-c)為在低於玻璃轉移溫度進行熱退火，其給予能量太低以致高分子鏈無法移動，所以維持纖維狀，圖二十一(d-f)則在高於玻璃轉移溫度進行熱退火，高分子鏈得以移動，最終形成圓球體。



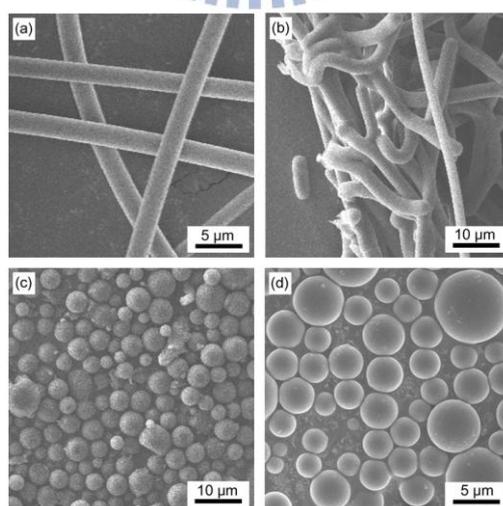
圖二十一、高分子纖維於不同溫度進行3小時熱退火實驗SEM圖：(a)室溫、(b) 80 °C、(c) 90 °C、(d) 120 °C、(e) 130 °C、(f) 140 °C。

為了要探討其相變化過程，我們亦在固定溫度下進行不同時間的加熱退火。

圖二十二為 PMMA 纖維於 120 °C 進行不同時間熱退火實驗，於短時間退火時，可發現其形態依然維持纖維狀態；再退火時間增加到 45 分鐘時，高分子纖維漸漸發生轉變，直至加熱退火 3 小時後，才完全轉變形態至圓球形態。圖二十三為 PMMA 纖維於較高溫度 140 °C 進行加熱退火結果，發現形態轉換時間縮短，加熱退火 30 分鐘時即可快速地形成圓球形態。



圖二十二、高分子纖維於120 °C進行不同時間熱退火實驗SEM圖。(a) 0 min、(b) 15 min、(c) 45 min、(d) 3 hr。



圖二十三、高分子纖維於140 °C進行不同時間熱退火實驗SEM圖。(a) 0 min、(b) 5 min、(c) 30 min、(d) 3 hr。

因此熱退火溫度扮演決定性因素，其溫度高低可決定雷利不穩定效應發生以

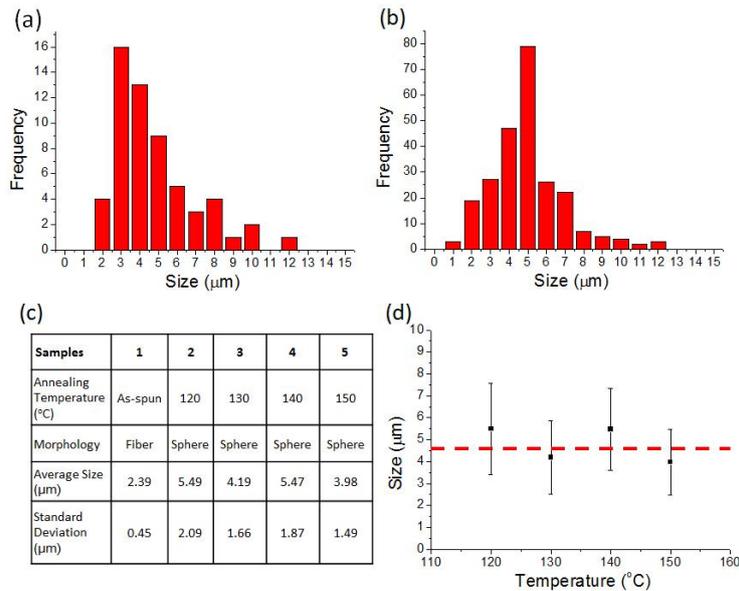
及終止時間，熱退火溫度需高於高分子纖維玻璃轉移溫度，在較高溫度時可較快使分高子鏈具有較高移動能力，進而快速發生雷利不穩定效應。在此根據雷利不穩定效應，黏彈性材料其黏度會改變高分子流動程度以及影響流動發生時間，我們以公式三做為說明：

$$\tau_m = \eta R_0 / \sigma \quad \text{[公式三]}$$

τ_m 表示流動特徵時間、 η 為黏度、 R_0 為初始半徑、 σ 為表面張力。⁴⁹ 高分子黏度隨溫度高低發生改變，於高溫時高分子黏度下降具有較高流動能力，根據上式一，即可印證所需流動特徵時間較小。

本實驗亦在電紡纖維形態轉換上做了定量分析，計算各個溫度纖維經加熱退火轉變成圓球後直徑大小分佈。圖二十四(a)(b)分別為 PMMA 纖維於 120°C 及 140°C 下加熱退火所得圓球直徑大小分佈圖，圖二十四(c)為各溫度加熱退火後形態、平均直徑大小、與標準差整理總表。剛於電紡製成的 PMMA 纖維平均直徑為 2.39 μm ；標準差為 0.45 μm 。藉由 Nichols 及 Mullins 提出的表面擴散機制，其波動波長 $\lambda_m = 8.89R_0$ 時可具有最大形成速率。³³ 隨著波動振幅的增加，固體圓柱逐漸轉變成圓球，其兩球間距可估算為 λ_m ；球直徑大小為 $d=3.78R_0$ ，再此我們帶入平均 PMMA 纖維直徑 2.39 μm 作為 2 R_0 ，計算出經加熱退火後形成圓球的理論直徑大小為 4.52 μm 。圖二十四(d)為各個加熱退火溫度所對應的圓球直徑大小分佈圖，其中虛線部分代表理論圓球直徑大小(4.52 μm)，由圖可知，溫度高低對形成微米球大小沒有一定關係，加熱退火溫度在本實驗結果，只對形成微米球時間長短有關。其各溫度所形成的微米圓球，皆符合理論計算所預期。但在分佈圖中亦有大於及小於理論值部分，我們有以下解釋：(a)電紡纖維製備時亦具有一定大小分佈區間，在此我們利用其平均大小計算理論值，因此具有一定標

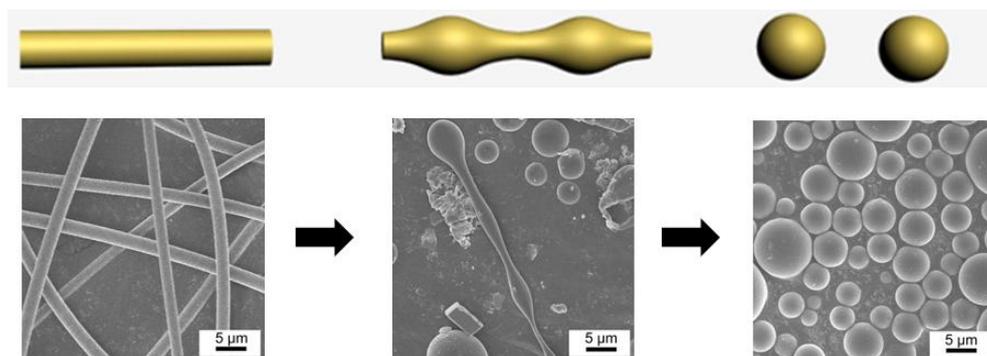
準差較大(較小)分佈區域即來自電紡纖維直徑較粗(較細)纖維經熱退火後所得，(b)在大於理論值兩倍區域亦有分佈；當高分子纖維於乙二醇中熱退火時，雖有攪拌子輔助分散，但仍有機會彼此重疊或是交錯，形成較粗大的個體，經熱退火後得到直徑較大的微米球。



圖二十四、(a-b)不同熱退火溫度PMMA微米球大小分佈圖(a) 120 $^{\circ}\text{C}$ 、(b) 140 $^{\circ}\text{C}$ 。(c)不同熱退火溫度結果總表。(d)各溫度熱退火後微米球大小分佈圖。

在此我們藉由雷利不穩定效應來解釋其高分子纖維相轉變機制，其形成機制為降低高分子纖維與乙二醇介面間的表面能，其纖維發生表面波動最終斷裂形成圓球，但從發生波動到斷裂所需時間是非常短暫的，且不容易捕捉到過渡狀態，因此為了獲得過渡狀態的 SEM 數據，來證明此機制確實是遵守雷利不穩定效應，我們選擇較低加熱退火溫度 130 $^{\circ}\text{C}$ 並再加熱退火 30 分鐘後，立即取出高分子乙二醇混合溶液，將之迅速轉移至 -4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中迅速降溫；使具高動能分子鏈瞬間釋放出能量，並維持該條件下形態。因此從圖二十五中可清楚觀察到，其高分子纖維形態轉換的過程，並可確認雷利不穩定效應確實發生。在一般實驗操作時

亦須注意到降溫冷卻控制，除了於低溫下快速冷卻外，一般室溫下操作皆需要持續以鐵氟龍攪拌子攪拌，避免在冷卻時高分子鏈依然具有足夠動能，彼此再度接觸最終黏合成一大群體如膜狀物或團狀聚集。

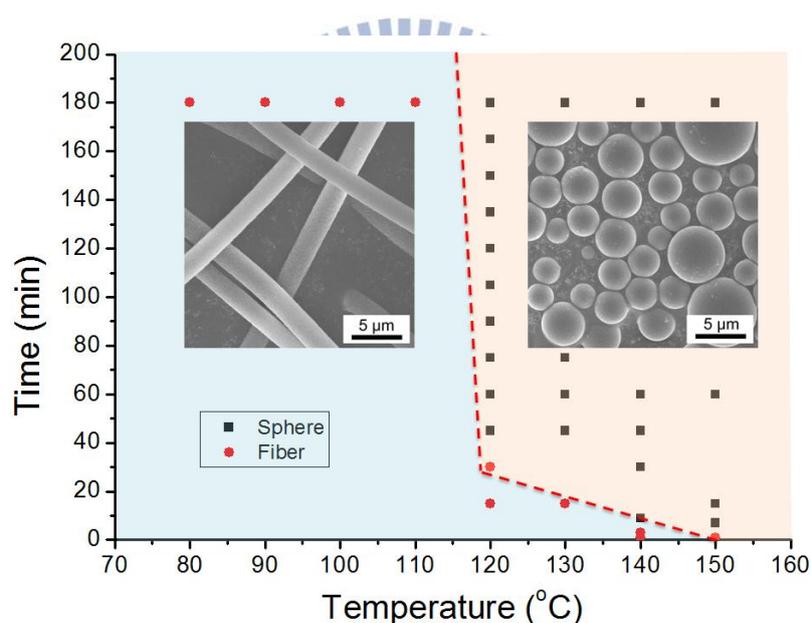


圖二十五、高分子纖維、過渡狀態高分子纖維、高分子微米球 SEM 圖。

嚴格來說，我們假設高分子纖維進行加熱退火前後質量及體積應守恆，因此才可用雷利不穩定理論來計算所形成微米球大小。為了確定此假設，我們利用溶解度參數(Hildebrand solubility parameter)作為驗證依據，⁵⁰ 其定義為內聚能密度平方根值，可利用此數值來確認兩物質是否可發生溶解。聚甲基丙醯酸甲酯以及乙二醇溶解度參數分別為 $9.3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 及 $16.3 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ ，在溶解度參數接近時才可能發生互溶，因此我們可由此數據得知，聚甲基丙醯酸甲酯不會溶於乙二醇中，可確認於加熱退火過程中聚甲基丙醯酸甲酯總體積不會減少。另一個可能在加熱退火時影響體積變化的是高分子鏈再捲曲因素，Pastor 團隊曾在文獻中指出，⁵¹ 經過加熱退火後的聚對苯二甲酸乙二酯(poly(ethylene terephthalate)PET)，具有較為低捲曲度、鬆散、低排列程度的分子鏈，其構形(conformation)可由對位(trans)構形轉變至扭轉 60° 構形(gauche)。因此在本實驗聚甲基丙醯酸甲酯的系統中，亦存在相同的分子鏈鬆弛造成體積變化問題，但其變化層級為數個奈米尺

度，並不會對我們所使用的微米等級尺度電紡纖維造成太大的影響，因此可忽略此效應。

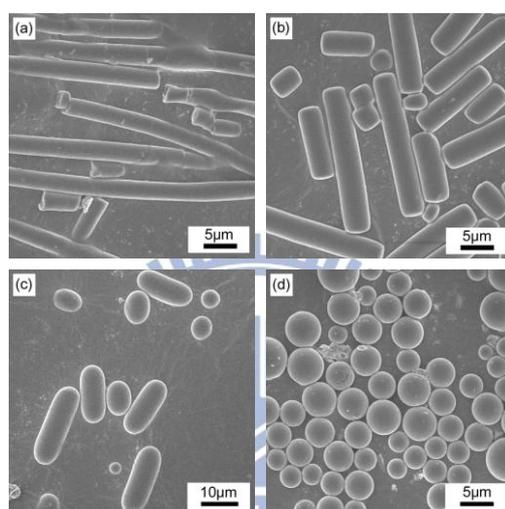
將所有加熱退火各個時間及溫度下的結果彙整，可得圖二十六高分子纖維熱退火溫度與時間形態變化圖，藍色區域表示維持纖維形態，其為低於玻璃轉移溫度或是較短熱退火時間區域；圖中虛線則表示兩形態相轉換的過渡區間，因雷利不穩定效應，其出現時間極短暫，不易於時間中觀察發現，紅色區域則表示微米球形態，於高溫或是較長加熱退火時間出現，其可用公式三溫度對於高分子黏度對應特徵形態轉變時間關係說明。



圖二十六、高分子纖維熱退火溫度與時間形態變化圖。藍色區域表示為維持纖維形態；紅色區域表示微米球形態。

此外本實驗亦有使用不同分子量PMMA高分子，重複將其於乙二醇溶劑中加熱退火發生形態轉變形成微米圓球之研究。選用較高分子量PMMA其分子量為97 kg/mol，並將其配置30 wt%於DMF中，在電紡織參數；工作電壓10 kV、注射流速1 mL/h、工作距離15 cm，製備無缺陷電紡織纖維，其平均直徑為2.5 μm。爾

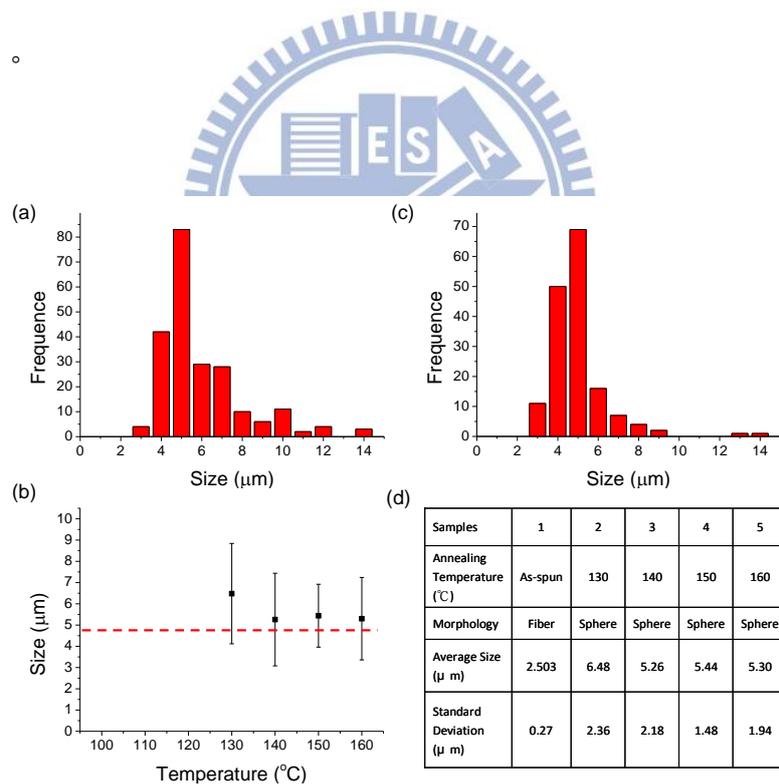
後將其轉移至乙二醇溶劑中，於不同溫度以及不同時間進行加熱退火，圖二十七為電紡織高分子量PMMA纖維於150°C下進行不同時間加熱退火，可見其短時間時維持原狀，再經過較長時間加熱退火後，高分子鏈可獲得較多動能於乙二醇環境中，液柱表面出現波動發生雷利不穩定效應，最終液柱斷裂形成圓球狀。其中過渡狀態出現時機極為短暫較難捕捉，但可從圖二十七(c)中可見其尚未完全形成圓球狀態。



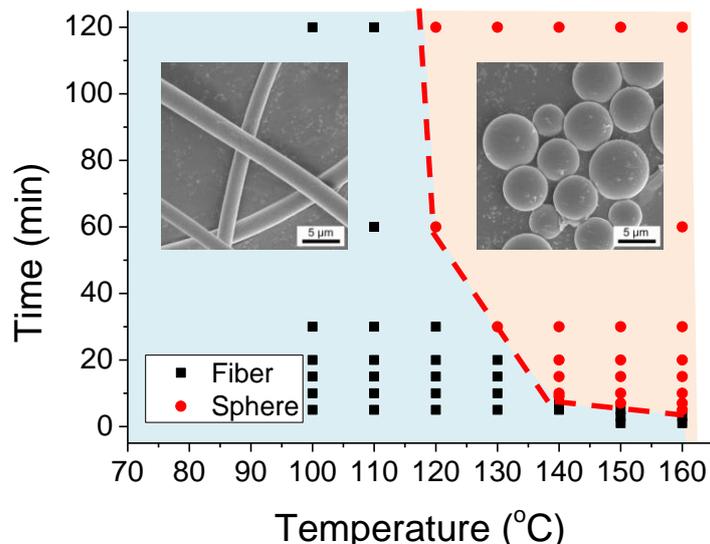
圖二十七、高分子量PMMA電紡織纖維於150°C不同加熱退火時間SEM圖。(a)1 min、(b)3 min、(c)5 min、(d)3 h。

高分子量PMMA電紡織纖維於加熱退火後形成微米圓球，其轉變機制亦為雷利不穩定效應，在此我們可依其理論推算PMMA纖維形成微米球時直徑大小，由表面擴散機制波動波長 $\lambda_m = 8.89R_0$ 具有最大形成速率。液柱逐漸轉變成圓球時，兩球間距為 λ_m ；球直徑大小為 $d = 3.78R_0$ ，在此我們帶入平均PMMA纖維直徑2.503 μm 作為 $2 R_0$ ，計算出經加熱退火後形成圓球的理論直徑大小為4.731 μm 。圖二十八(a)(c)為不同加熱退火溫度下，形成微米球分佈圖，(b)為各個溫度形成微米球之平均直徑，其中紅色虛線表示理論微米球直徑，可見各個加熱退火溫度所形成微米球皆符合理論計算結果。(d)為各加熱退火條件總表。在此我們依然斷定其

加熱退火溫度與形成微米球直徑大小無關，僅與最初電紡纖維直徑大小有關。圖二十九為高分子量PMMA纖維加熱退火溫度與時間形態變化圖。低分子量系統形成微米球最低條件為120 °C加熱45 min，高分子量系統則為120 °C加熱60 min。其中分子量高低受高分子鏈長度以及彼此糾結程度影響。在此我們使用掃描式熱差卡劑量測分別兩種不同分子量玻璃轉移溫度。量測結果為高分子量PMMA玻璃轉移溫度較低分子量高5°C。因此可合理解釋其加熱退火時，較高分子量系統所需最低加熱退火時間較低分子量系統長。除了使用PMMA 97 kg/mol外；亦使用了PMMA 996 kg/mol系統重複此實驗。但其結果無圓球產生，推論原因為分子量過高，高分子鏈無法有效於乙二醇加熱退火中，發生雷利不穩定效應而形成圓球。

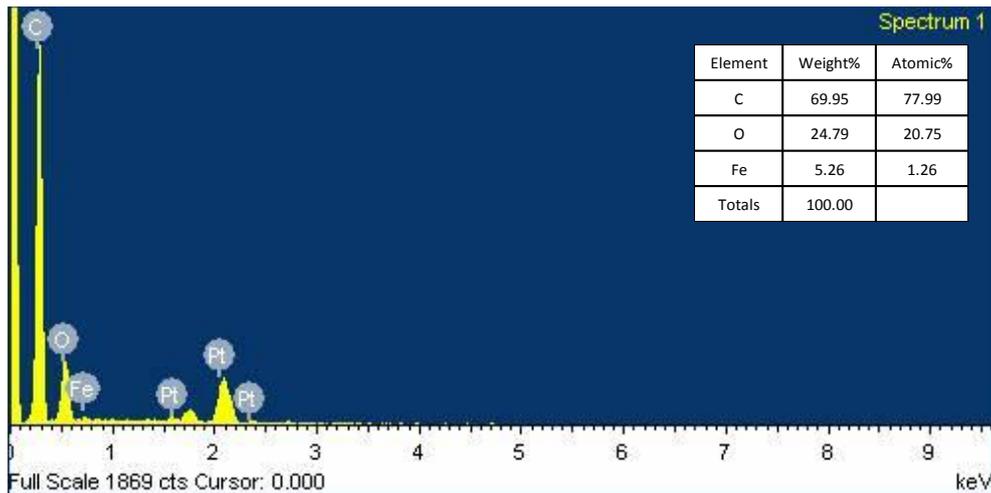


圖二十八、(a)(c)高分子量PMMA纖維於不同熱退火溫度微米球大小分佈圖 (a)130°C、(c)150 °C。(b)各溫度熱退火後微米球大小分佈圖。(d)不同熱退火溫度結果總表。



圖二十九、高分子量電紡纖維加熱退火溫度與時間形態變化圖。藍色區域表示為維持纖維形態；黃色區域表示微米球形態。

在電紡纖維於乙二醇加熱退火系統中，我們也將PMMA纖維混入鐵磁性材料 Fe_2O_3 奈米粒子，期待在經加熱退火後形成的圓球能具有鐵磁性，並可於特殊磁場之下形成有規則排列或是其他特殊結果。在此我們選用PMMA 75 kg/mol 配製30 wt%於DMF中，並參入0.5 wt% Fe_2O_3 奈米粒子，於電紡條件工作電壓10 kV、注射流速3 mL/h、與工作距離15 cm下，可製得無缺陷電紡纖維。下圖三十為將有氧化鐵混參之電紡纖維進行X光能量散射之光譜圖，此光譜可進行元素定性分析，由圖可知其確實具有鐵元素於電紡纖維中，由於此儀器定量分析受限於許多因素，因此在此無法作定量計算。



圖三十、PMMA纖維混參鐵磁性材料 Fe_2O_3 奈米粒子X光能量散射光譜圖。

隨即將含鐵磁性材料 Fe_2O_3 奈米粒子的高分子纖維置於乙二醇溶劑中進行加熱退火，在加熱退火時由於需要加入鐵氟龍攪拌子持續攪拌避免團聚發生，因此我們亦在氧化鐵混參PMMA纖維中加入攪拌子攪拌。但在攪拌時觀察到氧化鐵會受具有磁性攪拌子以及電磁加熱攪拌器所影響，最終於電紡織纖維中析出，自形成一聚集團聚物。因此我們再改良使用機械式攪拌棒取代磁性攪拌子使用，但最終亦形成氧化鐵團聚物，在此我們無法克服氧化鐵析出問題，未來將持續改良實驗方法用以製備磁性材料。

5.4 實驗主題一結論

我們成功的將加熱退火效應，驗證在電紡織PMMA高分子纖維上，使PMMA纖維可經由此效應，轉變成為均勻微米球。且利用對高分子PMMA為高沸點非良好溶劑的乙二醇作為加熱時的媒介，將PMMA纖維分散其中進行熱退火實驗，其可有效地避免PMMA纖維接觸基板產生的影響。在實驗進行中，PMMA纖維均勻分散在乙二醇中是非常重要的，鐵氟龍攪拌子的使用為成功與否的關鍵。

鍵，其可使 PMMA 纖維不會於加熱時發生聚集。

我們用利用雷利不穩定效應 (Rayleigh instability) 解釋相關的實驗現象，微米球的大小皆可符合雷利不穩定效應理論計算的結果。而熱退火實驗的溫度及時間具有一定相關性，在高溫實驗時，高分子纖維處在低黏度狀況，因此具有較高流動能力，所以只需要極短時間就可發生雷利不穩定效應，使纖維轉變成微米球。在低溫時則需要較長時間才能有相同結果。



第六章 實驗主題二

- 探討不穩定性效應對電紡纖維於基板上加熱退火之影響

6.1 研究背景

電紡纖維技術近年來引起眾多學者興趣紛紛投入研究，其可快速且便利地製備微米尺度至奈米尺度纖維。^{4,19} 並已確切指出可應用於感應器(sensor)、⁵² 過濾(filtration)、⁵³ 傷口包覆(wound dressing)、⁵⁴ 藥物傳遞(drug delivery)²⁷ 以及組織工程(tissue engineering)²⁵ 等等。為了達到應用目的，電紡纖維表面形態(morphology)以及直徑大小需要有效地控制。多數學者利用電紡參數如：高分子分子量、溶液溶劑種類、溶液濃度、工作電壓、注射流速以及工作距離等等，直接控制纖維特性。但亦可透過後處理(post-treatment)來改變纖維表面形態及特性；且於文獻上鮮少被研究。

許多後處理方法皆可應用於高分子本體或高分子薄膜上，做常見後處理方法為加熱退火(thermal annealing)以及溶劑退火(solvent annealing)，^{55,56} 高分子於退火時，其分子鏈可獲得較高動能使之有能力達到平衡組態。^{57,58} 例如經過加熱退火後，可控制電紡纖維高分子纖維性質，Lim 研究團隊利用聚左旋乳酸(poly(L-lactic acid)) (PLLA) 奈米纖維，經過加熱退火後，纖維形態從完全纖維狀轉變至纖維狀以及奈米顆粒狀混合體，⁵⁹ 並增強分子鏈間鍵結，其楊式係數(Young's modulus)亦隨者加熱退火後增加纖維結晶性而增加。Liu 研究團隊也研究了加熱退火效應，穩定 γ 態的尼龍(nylon-6)纖維，經過加熱退火後結晶性質發

生改變，其纖維結晶狀態轉變至另一熱力學穩定的 α 態。²⁹ 儘管有不少團隊探討退火效應，但退火處理對高分子纖維的形態轉變，仍然需要進一步的研究。章節五為最近發表學術期刊論文，⁹ 我們研究電紡纖維聚甲基丙醯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate)) 於乙二醇(ethylene glycol) 中進行加熱退火後的形態改變，乙二醇為高分子之非良好溶劑，可提供一均勻環境進行加熱退火，⁶⁰ 藉由高分子與乙二醇之間表面張力差異，可驅使纖維表面發生波動最終斷裂形成微米球。其中無基板參予熱退火進行，可免除基板效應(substrate effect) 對纖維的影響，其微米球大小皆可符合理論計算預期。亦發現影響纖維加熱退火主要因素為：加熱退火溫度以及加熱退火時間，可利用兩條件參數控制微米球形成。

為了更進一步探討加熱退火效應對電紡纖維形態影響，在此我們選用了聚苯乙烯(polystyrene) 作為纖維材料，並將之置於不同基板之上進行加熱退火，相較於均勻乙二醇環境，基板材料的選用將直接影響纖維加熱退火後的形態，在使用玻璃基板時，則發生潤濕現象(wet)，纖維向四方延展彼此融合並散佈在基板上，若使用表面有聚甲基丙醯酸甲酯塗佈玻璃基板進行加熱退火，則發生雷利不穩定效應，聚苯乙烯纖維形態轉變最終形成微米半球。

日常生活中亦有著雷利不穩定效應現象，例如開啟水龍頭後水柱流出最終形成液滴。於西元 1873 年，Joseph Plateau 率先研究液體柱的不穩定行為，³¹ 他發現當一無限長液體柱半徑 R_0 發生波動，若波長大於本身圓周長($2\pi R_0$) 時，則液體柱將斷裂形成一串液滴。⁶¹ 另一學者 Lord Rayleigh 更進一步的証實，此波動波

長將決定其斷裂模式發生快慢，³²之後 Nichols 及 Mullins 再將 Rayleigh 的理論套用在固體柱上，並認為固體柱質量轉換及一階波動主要是藉由表面擴散、體積擴散。³³對一個無限長圓柱半徑 R_0 其表面發生波動時，我們可以無限延長之正弦函數描述，其公式可表示：

$$r = R_0 + \delta \sin(2\pi / \lambda)z \quad \text{[公式二]}$$

λ 為波動波長、 δ 為波動震幅、 z 為圓柱主軸座標。⁶²對於表面擴散現象，圓柱表面發生波動若波長 $\lambda > 2\pi R_0$ 時，此時狀態則不穩定會自發性發生 Rayleigh instability 現象；若波長 $\lambda_m = 2\pi\sqrt{2}R_0 = 8.89R_0$ 時，則會有最大發生速率。此固體圓柱最終斷裂形成圓球其平均直徑為 $d = 3.78 R_0$ 。此現象不僅適用於簡單流體柱，亦可在黏彈性高分子材料上發生。^{37,38}

電紡織聚苯乙烯纖維置於表面有聚甲基丙醯酸甲酯塗佈之玻璃上加熱退火時，其形態轉變至微米半球，驅使產生此結果原因不完全是當初所假設的雷利不穩定效應造成。當加熱退火時，聚苯乙烯會部份陷入聚甲基丙醯酸甲酯薄膜中，由於表面張力不同的關係，聚苯乙烯具有較低之表面能，為了達到能量最低目的，會縮小與空氣接觸面積，並增大聚苯乙烯與聚甲基丙醯酸甲酯的介面面積，在體積守恆之下最終形成微米半球。其大小亦符合理論計算結果，並發現影響形態轉換主要控制因子亦為加熱退火時間以及溫度，例如於較高溫加熱退火時可於短時間內發生形態轉變，這是由於其具有較低黏度及高流動性。

6.2 實驗步驟及方法

6.2.1 高分子材料

高分子部份主要使用聚苯乙烯(PS)以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，分子量分別為 192、75 kg/mol，高分子皆選購自 Sigma-Aldrich，溶劑部份使用 N,N-dimethylformamide (DMF)以及 tetrahydrofuran(THF)，溶劑選購自 Tedia。玻璃基板則向 FEA 公司訂購。

6.2.2 電紡織纖維製備

利用聚苯乙烯(PS) (Mw:192 kg/mol) 製作電紡織高分子纖維，配製 30 wt% 高分子溶液以二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide)(DMF) 作為溶劑。電紡織毛細管噴頭使用 Hamilton 不銹鋼針頭(內徑 0.41 mm)；再將其連接至 SIMCO 直流電源供應器，工作電壓為 10-30 kV，高分子溶液注射流速為 1 mL/h 利用 KD Scientific 微量注射幫浦控制，收集板至毛細管噴頭距離為 15 cm，最終製得纖維平均直徑大小 6.67 μm ，此電紡織製程選用直式裝置，且於室溫下密閉環境中進行實驗操作，⁸最後利用金屬滾輪大量生產及收集以供加熱退火實驗所使用。

6.2.3 電紡織纖維加熱退火

將聚苯乙烯電紡織纖維收集並於乾燥盒抽真空除去殘留溶劑及水氣後，將其放置於玻璃基板以及具有 PMMA 塗佈玻璃基板上進行加熱退火，PMMA 塗佈部份則是採用刮刀式塗佈法，配置 PMMA 溶液 20 wt%於 THF 中，待其溶劑揮發後高分子膜厚約為 24 μm 。加熱退火控制則是利用特殊加熱裝置，其為一加熱載台，並可控制其參數如：起始溫度、終點溫度、升溫速率、等溫時間等等，並利

用光學顯微鏡同步觀察其形態變化。

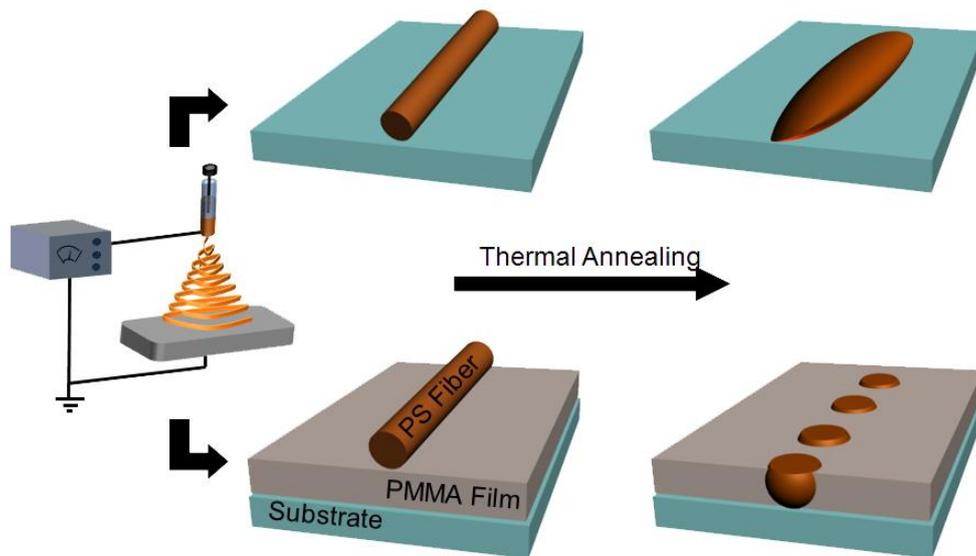
6.2.4 結構性質檢測

電紡織高分子纖維於退火實驗前後皆利用 JEOL JSM-7401F 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀測其表面形態及結構，且在 SEM 觀測前真空乾燥，並利用鍍金機鍍上厚度約 4-5 nm 厚的鉑，使高分子纖維導電以利於 SEM 觀察。利用掃描式熱差卡計 SEIKO Inc. EXSTAR 6000 DSC，測量高分子玻璃轉移溫度。ZEISS 光學顯微鏡於物鏡 40 倍、目鏡 10 倍下同步觀察加熱退火結果，並利用圖像軟體製作影片。表面性質則是使用原子力顯微鏡 VEECO diLnova AFM，於輕敲模式 (tapping mode) 下觀察經加熱退火後的試片。

6.3 結果與討論

圖三十一為實驗流程圖可分為兩大部分。首先皆需利用電紡織技術製備高分子纖維，其纖維大小可由經電紡織參數控制，如：高分子溶液濃度、注射流速、或工作電壓等等。第一部份為將電紡織纖維直接放置在玻璃基板上進行加熱退火；第二部份則是先於玻璃基板上塗佈一層 PMMA 薄膜，之後再將電紡織纖維移至薄膜上進行加熱退火實驗。





圖三十一、電紡纖維加熱退火實驗流程圖

將電紡纖維置於基板上進行加熱退火實驗，當加熱退火溫度高於高分子玻璃轉移溫度時，高分子鏈可獲得較大動能並具有較良好移動能力，使之有能力可達到另一平衡狀態。亦可利用溶劑蒸氣退火，利用高分子良好溶劑蒸氣提供分子鏈獲得動能方法。經過加熱退火過後，高分子纖維形態將發生轉變，隨著不同的基板材料有著不同的結果，基板材料的選用為實驗最關鍵性的部份，例如造成易潤濕現象(wet)或不易潤濕現象(dewet)兩種不同結果。電紡聚苯乙烯纖維於玻璃基板上加熱退火時，由於玻璃基板具有較高表面能，因此聚苯乙烯纖維將會發生潤濕現象；反之若在玻璃基板表面塗佈另一 PMMA 高分子薄膜後，其可降低表面能使聚苯乙烯纖維於加熱退火後發生不易潤濕現象，以及伴隨雷利不穩定性現象發生，使高分子纖維最終轉變形態而形成微米球。

電紡為製備高分子纖維一簡單又快速的方法，絕大多數高分子皆可於適當

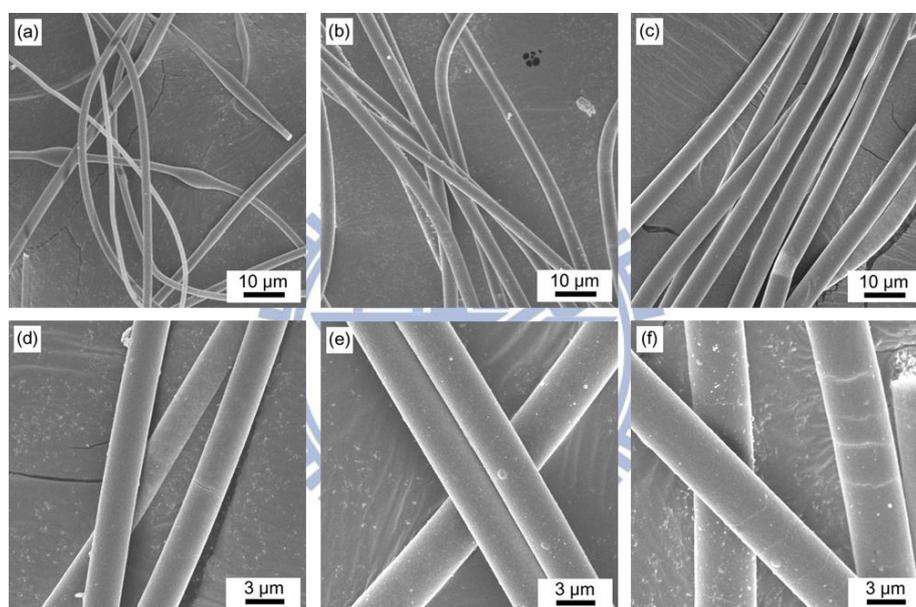
溶劑下及電紡織參數下置得高分子電紡織纖維。其纖維直徑大小及表面形態可於電紡織製程中做控制，例如：高分子分子量、溶液濃度、工作電壓、注射流速以及工作距離等等。在本實驗中我們選用聚苯乙烯作為高分子纖維材料，並使用二甲基甲醯胺作為溶劑，其為一高沸點、高極性、高介電常數溶劑，對於高分子溶液於電場中有著較良好的電荷誘導能力。在電紡織製程中，我們利用工作電壓控制電場強弱，當高分子藉由注射系統通入毛細管中並通以直流高壓電，此時高分子溶液受電荷影響於毛細管末端形成圓錐狀液滴，亦稱之為泰勒錐(Taylor cone)。²隨著工作電壓的升高，電荷排斥力增加，最終突破高分子溶液表面張力，於泰勒錐頂端射出形成一道射流，高分子射流進入電場後，受電場影響液柱又再因為電荷排斥因素，進而分裂成數支細小射流，此現象是電紡織可用以製備微米或奈米等級纖維原因之一，當工作電壓升高至注射系統所能供給之最大流速時，則無法形成射流。另一個電紡織製備微米或奈米等級纖維原因即是鞭動不穩定效應，一帶電射流進入電場中時，如同弗萊明右手開掌定則，一電流於電場中會受一外力而發生偏轉，此外力進而使射流發生螺旋狀運動，又因其本身帶同性電荷彼此排斥，因此再發生螺旋狀運動時，有機會發生二次分裂，造成更微小尺度纖維產生。此現象即是鞭動不穩定效應。最終纖維形成，其溶劑於電場中蒸發並沉積至收集板上。

下圖三十二為不同電紡織參數控制 SEM 圖。高分子溶液濃度是一簡單控制纖維形態電紡織參數，一般溶液黏度隨著高分子溶液濃度增加而增加。低濃度時

高分子溶液黏度不足以形成較穩定的射流，亦產生帶有缺陷纖維，於高濃度時高分子鏈間具有足夠糾結程度，可形成較穩定射流及纖維。文獻上已知電紡纖維直徑隨著高分子濃度升高而增加。¹¹ 下圖三十二(a)-(c)為不同濃度時聚苯乙烯(PS 192 kg/mol)纖維固定其他電紡參數下 SEM 圖，(a)為低濃度溶液所製得纖維，可見其具有部分形成圓球於纖維上(beads-on-string)，由於黏度較低分子糾結程度較差且表面能太低，因此在電場中受鞭動不穩定效應影響時，易形成球狀缺陷。⁴⁴ 然而(c)高濃度時則無此缺陷出現。可發現聚苯乙烯纖維直徑於濃度 20 wt% 升高至 30 wt% 時約略增加兩倍。但隨著溶液濃度增加，高分子溶液黏度亦增加，因此在過高濃度時可能發生溶液無法注射問題，此外溶液濃度與高分子對溶劑間溶解度有關，亦有溶解度上限存在。其它控制高分子溶液黏度方法：分子量分布、溶劑、溫度。Gupta 學者指出，使用分子量分布較窄的高分子，製備其溶液時可於較低濃度即可達到無缺陷電紡纖維，由於較窄分子量分布亦有較窄流體力學半徑(hydrodynamic radii)及弛豫時間(relaxation times)所致。⁶⁴

另一控制纖維直徑方法即是使用不同注射流速。當注射流速增加時，單位時間內流經毛細管以及進入電場中溶液量增加，最終導致纖維直徑將隨注射流速增加而增加。但若在不適當溶液時，例如過低濃度溶液無法形成無缺陷纖維，此時流速改變並無法完全改善缺陷發生。圖三十二(d)-(f)為聚苯乙烯纖維於不同流速且固定其他電紡參數時 SEM 圖。溶液濃度為 25 wt% 聚苯乙烯溶於二甲基甲醯胺中，流速分別為 1、3、5 mL/h、工作距離 20 cm、操作電壓 15 kV。可見纖維

直徑大小從低流速 1 mL/h 升高至 5 mL/h 時約增加了 1.5 倍。除了利用溶度濃度及流速控制外，工作電壓亦可影響纖維直徑大小，在高電壓時電場強度高，溶液進入電場中時受電荷排斥效應更強，可造成較小直徑纖維產生。⁴⁶ 強電場環境除了增加電壓外亦可縮短工作距離，工作距離可影響溶劑揮發程度，若於過低工作距離時則亦造成溶劑無法揮發完全，使纖維於收集板上收集時再度彼此融合。



圖三十二、聚苯乙烯電紡纖維參數控制 SEM 圖，(a)(b)(c)不同濃度；分別為 20、25、30wt%，(d)(e)(f)不同流速；分別為 1、3、5 ml/h。

高分子材料如：高分子混合物(polymer blend)、高分子複合物(composites)、高分子薄膜(film)、高分子纖維(fiber)、高分子黏著添加劑(adhesive additive)，皆含有兩種或兩種以上的介面出現，其介面能(interfacial energy)、界面張力(interfacial tension)、表面結構(surface structure)、表面張力(surface tension)、黏著性(adhesion)等等，都是影響最終形態(morphology)的關鍵因素。高分子介面為

一較複雜的系統，文獻中⁶⁵提及常用的研究方法為(1)直接且精準的測量高分子熔融態時的介面張力；(2)利用理論及實驗分析高分子介面結構；(3)藉由電子光譜分析表面化學；(4)應用斷裂理論(Flaw theory) 研究斷裂介面等等。綜合各結果後可進而了解其高分子介面間之作用現象。

其中表面能以及表面張力扮演著極重要腳色，表面能一般定義為固體與氣體間的表面張力，又可利用不同介面定義出液體與氣體或液體與固體間之表面張力。根據楊式熱力學平衡方程式：

$$\gamma_{gs} = \gamma_{gl} \cos \theta + \gamma_{ls} \quad \text{[公式四]}$$

其中 γ_{gs} 為固體表面張力、 γ_{gl} 為液體表面張力、 γ_{ls} 為液體固體介面張力、 θ 則為接觸角(contact angle)，當 θ 小於 $\pi/2$ 時，液體將大部分潤濕(mostly wetting)基板表面，若 θ 大於 $\pi/2$ 則發生液體大部分不易潤濕(mostly non-wetting)基板表面。通常液體表面張力以及接觸角可用儀器測得，但固體表面張力、固液介面張力則無法直接由公式計算而得，目前文獻上常見使用下列幾種理論模型來計算固體表面張力以及固體與液體介面間之張力如：(1) Zisman Plot、(2) Fowkes、(3) Owens-Wendt-Rabel-kaelble、(4) Extended Fowkes、(5) Wu (harmonic mean)、(6) Equation-of-state、(7) Lewis acid/base theory。以上各個理論模型皆有其應用限制以及適用範圍，如下表十二所示。

表十二、固體表面張力計算法及適用表⁶⁶

Methods	Information	Min. No. of liquids	Applications
Zisman	Critical surface tension	2	Non-polar solids
Fowkes	Disperse parts of surface free tension	2, non-polar liquids	Non-polar system
OWRK	Disperse and polar parts of surface free tension	2	Universal
Extended Fowkes	Disperse, polar and hydrogen parts of surface free tension	3	Specific questions of surface properties
Wu (Harmonik Mean)	Disperse and polar parts of surface free tension	2, at least one polar liquid	Low energetic systems
Acid-base Theory	Disperse acid and base parts of surface free tension	3	Specific questions of surface properties
Equation of state theory	Surface free energy	1	Universal

一般而言高分子表面張力對溫度成一定正比關係，當溫度越高時其表面張力下降，文獻上 Guggenheim 學者推導出表面張力對絕對溫度一關係式，其可表示成：

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{11}{9}} \quad \text{[公式五]}$$

其中 γ 為表面張力、 γ_0 為臨界溫度時表面張力、 T 為測量溫度、 T_c 為臨界溫度，各種高分子其 γ_0 及 T_c 皆查表可得。表十三以及圖三十三為一般常見高分子表面張力與臨界溫度資料表以及表面張力對溫度變化圖，可見其表面張力隨溫度升高

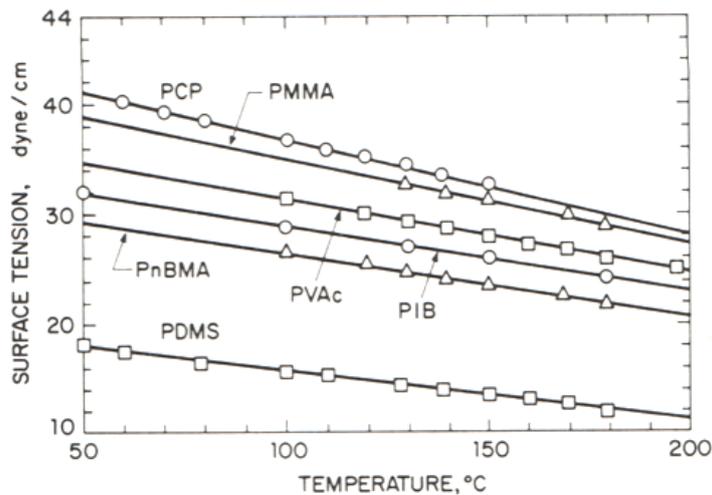
而降低符合 Guggenheim 理論。

表十三、常見高分子表面張力及臨界溫度數據資料⁶⁵

Table 3.1. Values of γ_0 and T_c of Guggenheim Equation, Obtained by Least-Squares Fit of Surface Tension Versus Temperature Data

Polymer	γ_0 dyne/cm	T_c , ^a K
Polyethylene (linear)	53.71	1032 (1028)
Polyethylene (branched)	56.38	921
Polypropylene	47.16	914
Polyisobutylene	53.74	918
Polystyrene	63.31	967
Polytetrafluoroethylene	43.96	823 (828)
Polychloroprene	70.95	892
Poly(vinyl acetate)	57.37	948
Poly(methyl methacrylate)	65.09	935
Polydimethylsiloxane	35.31	776

^a The T_c values in parentheses are obtained by extrapolation of values for gaseous and liquid homologs.



圖三十三、一般高分子表面張力對溫度變化圖形⁶⁵

此外高分子在一基板上時，可利用上述方法計算並得到各個介面之表面張力，之後我們再利用擴展係數(Spreading coefficient)正負值來推測其介面能差異將會發生何種行為。擴展係數公式如下：

$$S = \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_{12}) \quad \text{[公式六]}$$

其中擴展係數為 S 、 γ_1 為一號材料表面張力、 γ_2 為二號材料表面張力、 γ_{12} 為兩材料間表面張力，擴展係數數值可以表示一液體與基板之介面能大小，當一號材料置於二號材料上時，若擴展係數大於零時，則發生完全潤濕(total wetting)，一號材料潤濕(wetting)於二號材料上，基板將會完全被高分子所覆蓋。反之若擴展係數小於零時，液體將部分潤濕(partially wetting)基板表面，則發生一號材料於二號材料上發生不易潤濕現象(dewetting)。

當加熱退火溫度高於高分子玻璃轉移溫度時，高分子鏈具有較高動能有足夠能力移動，以達到更穩定狀態。在本章節實驗中，我們探討聚苯乙烯纖維於兩種不同基板上進行加熱退火並觀察其形態變化。一種為單純玻璃基板；另一種為有聚甲基丙醯酸甲酯塗佈基板。在此聚甲基丙醯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、玻璃基板系統於高溫 240 °C 加熱退火實驗，首先我們可透過 Guggenheim 理論⁶⁵ 分別計算於 240 °C 之表面張力，分別為 24.74、25.12、54.9 dyne/cm，下圖三十四為 PMMA 與 PS 表面張力對溫度關係圖，接者可透過另一簡便公式計算 PS 與 PMMA 於特定溫度下介面張力，利用 Good & Girifalco 公式，⁶⁵ 其可以下式表示：

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi(\gamma_1\gamma_2)^{\frac{1}{2}} \quad \text{[公式七]}$$

γ_1 為材料一表面張力、 γ_2 為材料二表面張力、 γ_{12} 為兩材料間表面張力、 ϕ 為介面參數，表十四為常見高分子對介面參數資料表，介面參數對溫度具有一定相關性，故可藉由內(外)插法後獲得各個溫度時之各高分子對介面參數，經計算過後

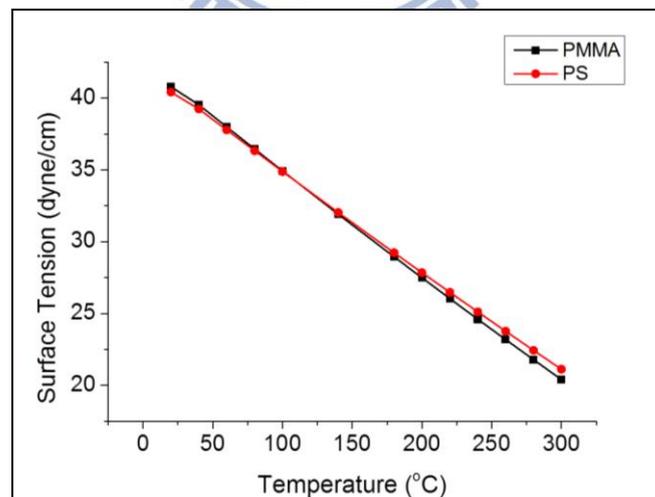
$\phi_{PMMA/PS}$ 為 1.00、 $\gamma_{PMMA/PS}$ 為 1.05 dyne/cm，利用以上數據代回公式六擴展係數

方程式(3)求得 S ，單純 PMMA 或 PS 纖維置於玻璃基板上將發生潤濕現象，若將

PS 纖維置於 PMMA 薄膜基板上時則可發生不易潤濕現象。

表十四、常見高分子對介面張力參數⁶⁵

Polymer pair ^a	ϕ Value		
	20°C	140°C	180°C
PVAc/L-PE	0.798	0.804	0.798
PVAc/PIB	0.860	0.864	0.865
PMMA/L-PE	0.845	0.841	0.838
PnBMA/L-PE	0.896	0.903	0.906
PS/L-PE	0.893	0.905	0.907
PMMA/PS	0.962	0.974	0.976
PnBMA/PVAc	0.941	0.950	0.950
PMMA/PnBMA	0.960	0.975	0.982
PCP/B-PE	0.947	0.943	0.942
PCP/PDMS	0.958	0.944	0.937
PVAc/PDMS	0.891	0.880	0.873

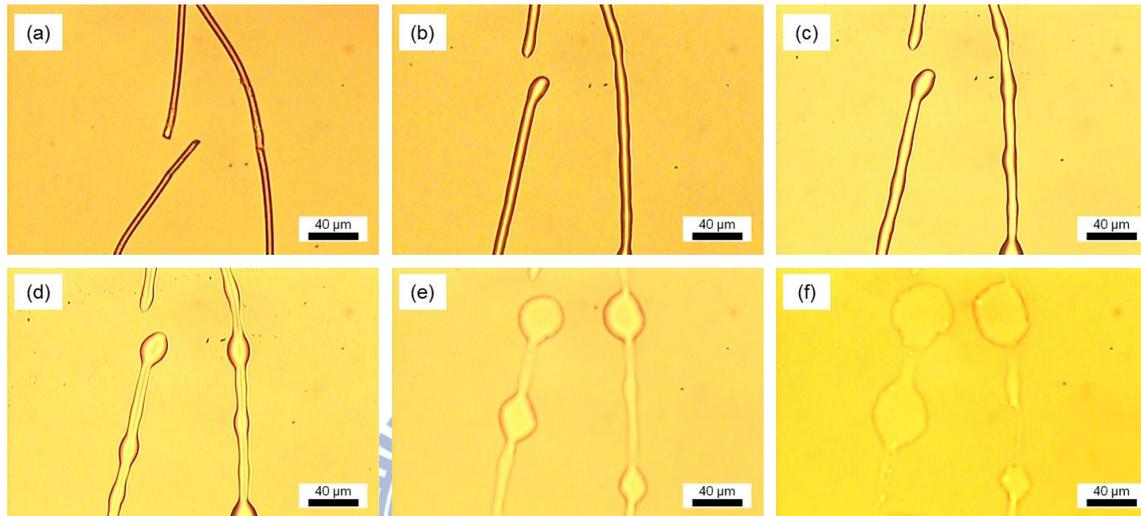


圖三十四、PMMA 與 PS 表面張力對溫度變化圖⁶⁵

圖三十五為 PS 纖維置於玻璃基板上進行 240 °C 加熱退火不同時間光學顯微

鏡觀察結果。可見 PS 纖維於玻璃基板上發生潤濕現象，我們亦發現於高溫加熱

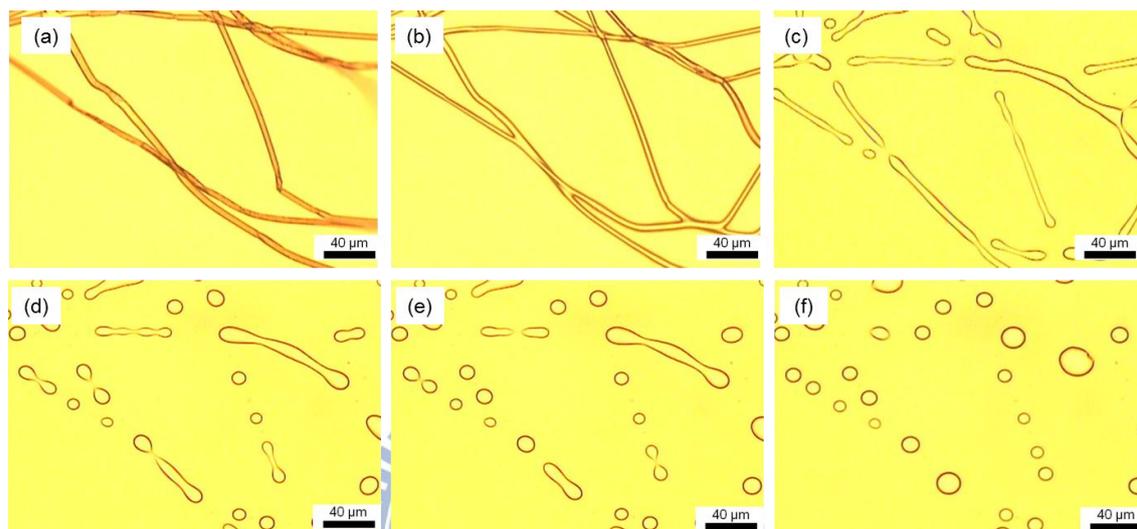
退火時，高分子黏度降低使其可快速潤濕玻璃基板，並可由圖中發現，其潤濕現象並未延著纖維整齊地發生，這是因為電紡纖維本身非完全筆直狀態，因此只有部分區域直接接觸到基板，因此潤濕現象才会有此不均勻狀況出現。



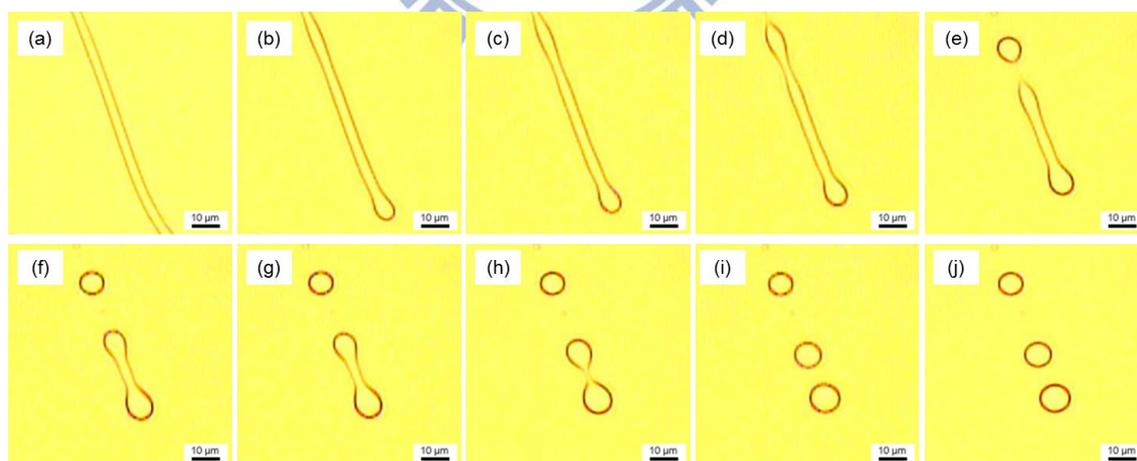
圖三十五、PS 纖維於玻璃基板進行加熱退火不同時間觀察下 OM 圖。(a) 0、(b) 3、(c) 9、(d) 18、(e) 34、(f) 45 min。

另一基板使用玻璃表面有預先塗佈 PMMA 高分子膜，再將 PS 纖維置於基板上進行加熱退火實驗。圖三十六為 PS 纖維於表面有 PMMA 塗佈玻璃基板上於 240 °C 加熱退火不同時間 OM 圖。高倍率 OM 圖如圖三十七所示，可較清楚觀察形態轉換細節過程，由纖維狀轉變至圓球狀。亦有於固定升溫速率下，從 90 °C 逐漸升溫至 250 °C，速率為 5 °C/min，也可於 OM 影像中逐步觀察相同形態轉換結果，如圖三十八所示。此外，高分子玻璃轉移溫度透過掃描式熱差卡計 (differential scanning calorimetry, DSC) 測量，測得 PS 與 PMMA 玻璃轉移溫度分別為 107 °C 及 105 °C，加熱退火溫度遠高於此，可確保高分子鏈具有足夠動能發

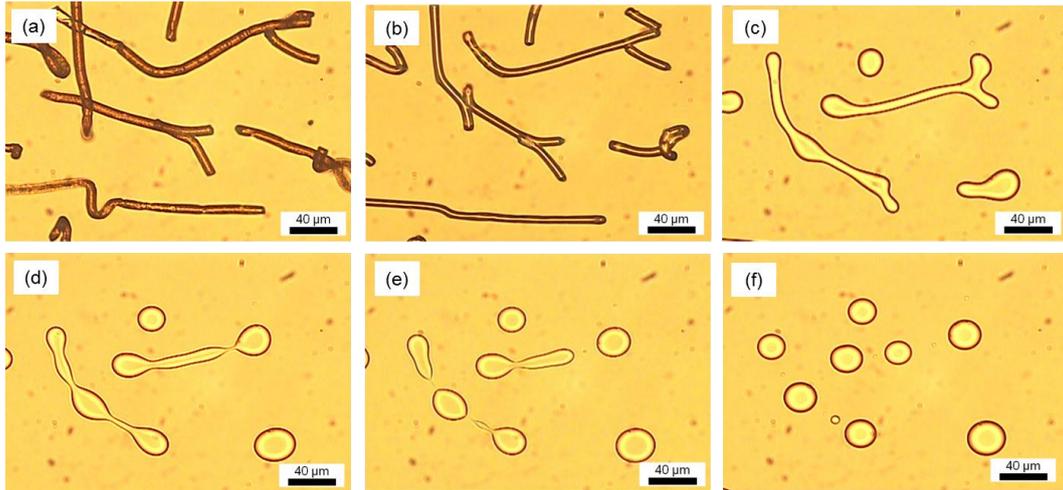
生轉變，但在加熱退火後，電紡織 PS 纖維於 PMMA 塗佈玻璃上發生波動最終轉變成高分子粒子，其中不僅 PS 纖維發生不穩定波動，亦須考慮 PMMA 膜本身將同時影響整個轉換過程及結果。



圖三十六、PS 纖維於表面 PMMA 塗佈玻璃基板進行加熱退火不同時間觀察下 OM 圖。(a) 0、(b) 34、(c) 146、(d) 178、(e) 188、(f) 382 s。



圖三十七、PS 纖維於表面 PMMA 塗佈玻璃基板進行加熱退火不同時間觀察下高倍率 OM 圖。(a) 124、(b) 140、(c) 146、(d) 154、(e) 166、(f) 176、(g) 180、(h) 188、(i) 196、(j) 214 s。



圖三十八、PS 纖維於表面 PMMA 塗佈玻璃基板進行加熱退火 OM 圖。其溫度從 90 °C 升溫至 250 °C，速率為 5 °C/min。

與上一章節將纖維置於乙二醇溶劑中加熱退火的過程相似，這裡利用電紡纖維於基板上進行加熱退火，其形態轉換過程與利用乙二醇加熱退火的趨動力皆為纖維將自發性降低表面能，由於體積必須守恆，因此形態則由纖維狀轉變至面積較小的圓球狀，進而減低高分子與乙二醇介面之能量。但在本章節實驗中，除了考慮 PS 纖維對空氣表面張力外，亦須將 PS 纖維與 PMMA 膜間之介面能計算進去，此實驗結果型態變化驅動力則有雷利不穩定效應以及高分子介面能差異影響，PS 與 PMMA 表面能分別為 40.7 dyne/cm 以及 41.1 dyne/cm；PS 本身為較低表面能材料。在此我們提出一種可能，於加熱退火時首先 PS 纖維將會陷入 PMMA 膜中，由於 PMMA 膜在加熱後同時分子鏈亦有足夠動能，因此 PS 纖維將會減少其與空氣接觸面積以降低表面能。爾後再發生雷利不穩定效應產生波動以及 PS 與 PMMA 介面能持續降低，最終則斷裂形成半球。其中 PS 纖維發生波動的過渡狀態出現十分短暫，因此本實驗使用同步攝影光學顯微鏡，則可即時捕

捉到其轉變過程。

在此我們做了完整的研究，對於各個加熱退火溫度以及其形態轉換時間皆整理於圖三十九中。圖三十九(a)為 PS 纖維於各個加熱退火溫度下實驗時發生波動時所需的時間關係圖，在低溫進行加熱退火時需要較長的加熱退火時間，本章節實驗我們使用各種溫度從 120 °C 至 240 °C。反之於較高溫度進行加熱退火，高溫可使高分子鏈獲得較多動能，因此可較快速的發生形態轉換。圖三十九(b)為 PS 纖維於不同加熱退火溫度下，完成形態轉換所需時間關係圖。在較低加熱退火溫度時，其完成形態轉換時間亦較長，當發生雷利不穩定效應時其流體黏彈性高低將會直接影響完成形態轉換所需時間，高分子本身為黏彈性體，因此我們可快速的用公式來表示形態轉換所需時間對黏彈性質的關係式：

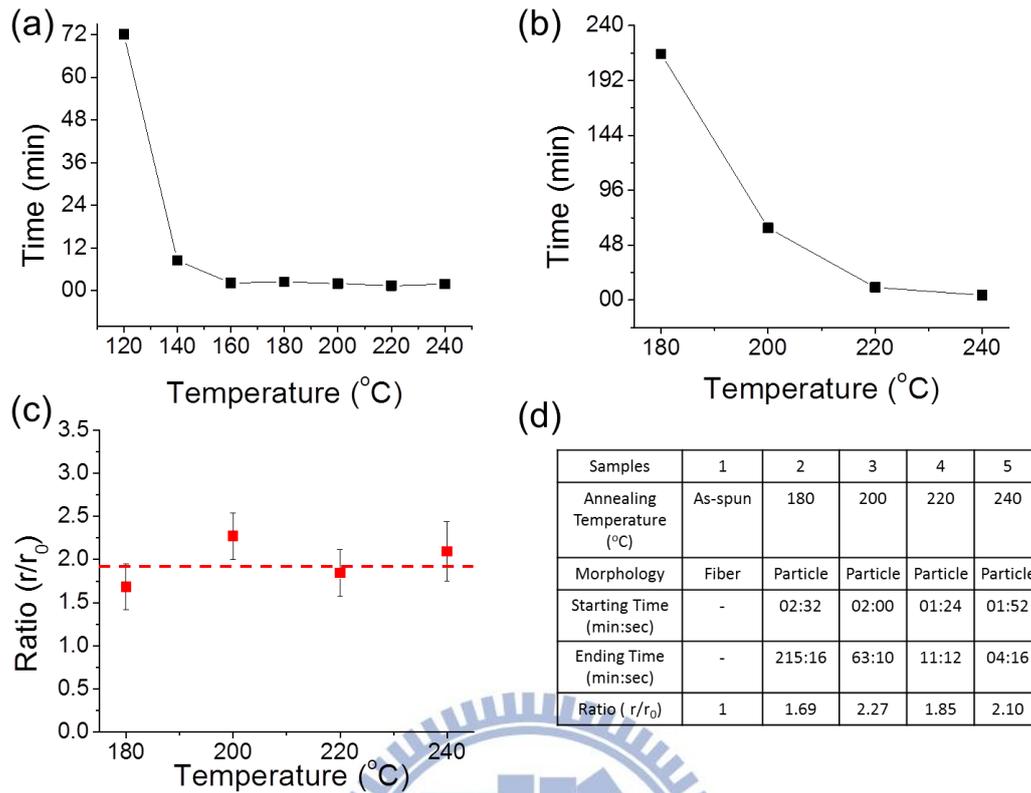

$$\tau_m = \eta R_0 / \sigma$$

[公式三]

τ_m 表示流動特徵時間即為形態轉換所需時間、 η 為流體黏度、 R_0 為初始半徑、 σ 為界面張力。⁴⁹ 從公式可知特徵時間隨著液體黏度的降低而下降，且一般黏彈性材料其黏度伴隨溫度升高而降低，因此我們可推得於較高溫時，特徵時間較為低溫時短，如同實驗結果圖三十九(a)(b)所示。

為了更精準的統計 PS 纖維直徑，以及經加熱退火過後形成 PS 粒子的大小變化，我們在此做了較量化的分析比較兩者間的關係。電紡織製得 PS 纖維其平均直徑約為 6.67 μm 、標準差為 0.78。根據 Nichols 與 Mullins 的理論計算，當波動波長 $\lambda_m = 8.89r_0$ 時，具有發生不穩定效應液柱斷裂成圓球之最大成長速率， r_0

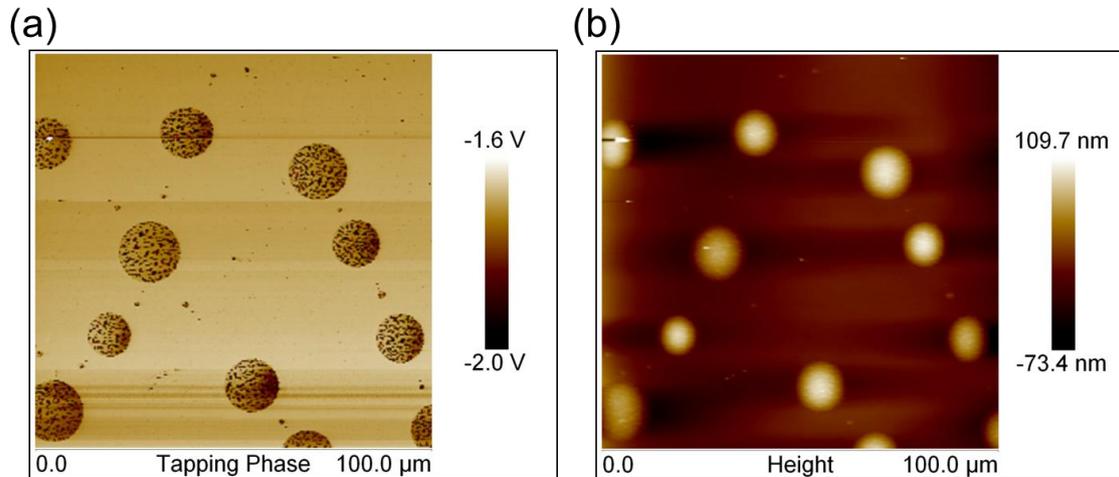
為液柱原始半徑。且隨著液柱表面波動震幅增加，液柱斷裂形成球狀，其平均半徑為 $r = 1.89 r_0$ ，計算後理論直徑為 $12.6 \mu\text{m}$ 。圖三十九(c)為不同加熱退火溫度下形成 PS 粒子半徑大小與 PS 纖維半徑大小之比值對其溫度作圖，圖中誤差線代表該溫度時出現 PS 粒子大小之標準差，紅色虛線則是理論平均半徑對原始半徑之比值，由圖可知各溫度形成之 PS 粒子平均大小與原始纖維半徑比值皆符合理論計算結果，且發現到加熱退火溫度與 PS 粒子大小並無關聯性，形態轉換機制應為同一路徑，只要高分子鏈具有足夠動能即可。圖三十九(d)為各加熱退火溫度條件下其形態與相關數據整理總表。在此數據中，亦存在一些數據偏差，其可能原因為：(1) PS 纖維大小並非完全均勻規整、(2) 可能有部份纖維於加熱退火時發生再融合、(3) 在加熱退火時纖維並無完全接觸至基板，可能有所皺摺或彎折。這些因素都將會影響 PS 粒子形成時的大小分佈情形。



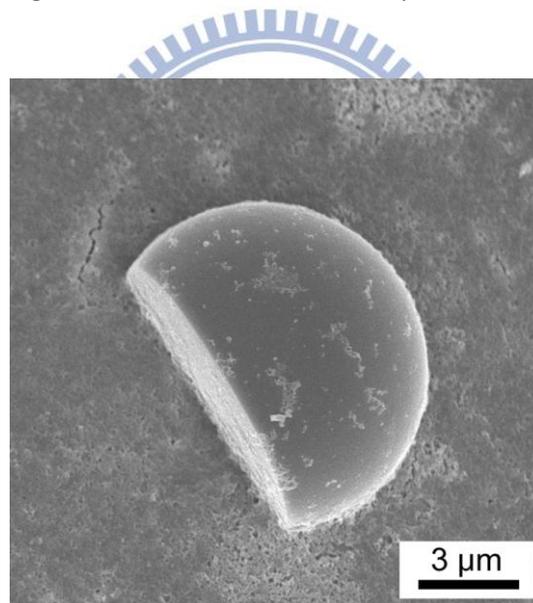
圖三十九、(a) 加熱退火溫度對開始發生形態轉變時間關係圖、(b) 加熱退火溫度對形態轉變完成所需時間關係圖、(c) 加熱退火溫度與形成 PS 粒子平均半徑對原始纖維半徑比值關係圖、(d) PS 纖維於各溫度加熱退火實驗數據整理總表。

我們利用原子力顯微鏡進而觀察 PS 纖維加熱退火後於 PMMA 塗佈基板形成的 PS 粒子，圖四十為 AFM 影像，(a)為輕敲模式下影像；(b)為高度模式下掃描結果，兩圖中圓形區域皆為 PS 主要區域，且高度約為 100-200 nm 之間，遠小於整體體積大小。因此我們認為此 PS 粒子於表面有接觸至空氣部份，為一具有些微高起之平面，而陷入 PMMA 膜中部份則為圓球狀，整體形狀為半球狀。為了確認此推論正確與否，我們將一具有經加熱退火候，PS 粒子之 PMMA 膜基板，利用選擇性溶劑醋酸(acetic acid)移除 PMMA 部分，爾後過濾且利用 SEM 觀察。如圖四十一所示，可觀察到 PS 粒子確實為一半球形狀粒子。其大小約為 9 μm ，

十分符合 OM 所觀察到的直徑大小，因此可確認此粒子形狀。



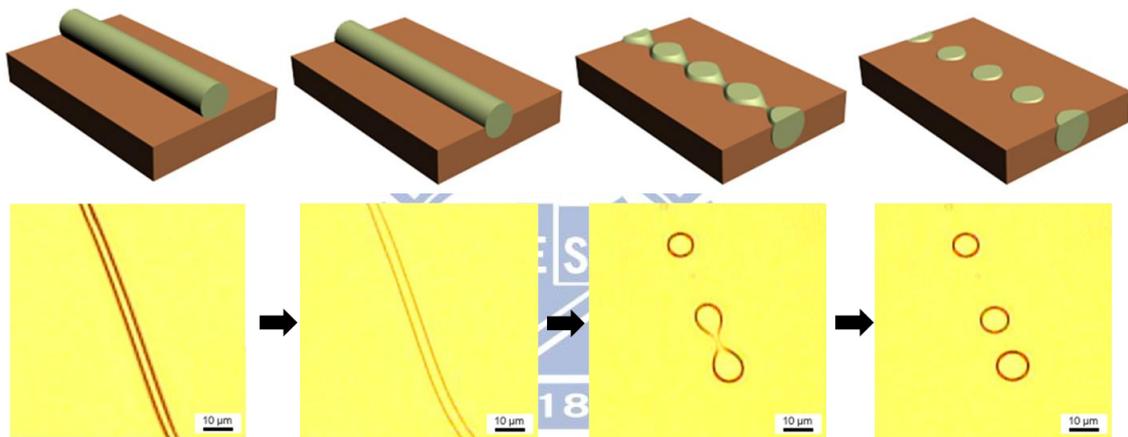
圖四十、PS 纖維於 PMMA 塗佈玻璃基板上經 240 °C 加熱退火後 AFM 圖。(a) Tapping 模式、(b) Height 模式，掃描尺寸為 100 μm x 100 μm。



圖四十一、PS 纖維於 PMMA 塗佈基板經加熱退火後，選擇性移除 PMMA 部份後 PS 粒子 SEM 影像。

圖四十二為 OM 觀測影像與理論假設模型關係圖，在此我們依據所得數據以及觀察結果做以下推論。PS 纖維於 PMMA 塗佈基板上進行加熱退火，溫度高於兩高分子玻璃轉移溫度後，PS 與 PMMA 分子鏈接具有一定動能，此時 PS 纖

維將會陷入 PMMA 膜當中。由於雷利不穩定效應所致，PS 纖維將會同時轉變其形態至圓球狀以降低其表面能，但又受到 PMMA 膜誘導，故 PS 接觸空氣部分將減少其表面積以減低表面能，反而傾向增加 PS 與 PMMA 介面部分表面積，最終 PS 纖維波動斷裂形成 PS 粒子於 PMMA 膜中，由上述選擇性溶劑移除 PMMA 膜後，可確認其 PS 粒子為半球形狀。



圖四十二、OM 觀測影像與理論假設模型關係圖。

6.4 實驗主題二結論

在此我們深入探討了電紡纖維於不同基板上進行加熱退火的形態轉變，發現基板的選用扮演著極重要角色，將直接影響不同結果產生。並藉由同步攝影光學顯微鏡觀察完整的形態轉變過程。當 PS 纖維於玻璃基板上進行加熱退火時，由於玻璃具有較高之表面能，因此 PS 纖維加熱退火後於基板表面發生潤濕現象。若選用 PMMA 塗佈玻璃基板進行 PS 纖維加熱退火，則可形成半球狀 PS 粒子於 PMMA 膜中，其藉由雷利不穩定效應以及表面能差異所驅使。形態控制亦可由加熱退火時間以及加熱退火溫度作控制。在較高溫度時，只需極短時間即可完全轉換其形態，且 PS 粒子大小符合理論計算結果。其原始纖維大小皆可有效地控制，可在此製備各種大小不同之 PS 半球狀粒子。



第七章 結論與未來工作

7.1 結論

我們成功的使用電紡織技術，透過實驗參數的改變，可控制纖維產生之直徑大小、表面形態、以及不同種類高分子纖維，且可利用滾輪收集器大量生產收集。本實驗使用直立式電紡織機台，在 PMMA 系統之中最穩定電紡織條件為 75000 g/mol PMMA 以 30-35 wt% 溶於 DMF 溶劑中，並使用工作電壓 10 kV、注射流速 1 mL/h、工作距離 15 cm 則可製備纖維直徑約為 2 μ m 之無缺陷纖維。PS 系統則是使用 192000 g/mol PS 30 wt% 溶於 DMF 中，電紡織參數為：工作電壓 10-15 kV、注射流速 1 mL/h、工作距離 15 cm，可得無缺陷纖維。之後我們將電紡織纖維結合加熱退火效應與雷利不穩定效應，探討纖維形態之轉換。

實驗主題一我們將加熱退火效應，驗證在電紡織 PMMA 高分子纖維上，利用雷利不穩定效應 (Rayleigh instability) 解釋相關的實驗現象，使 PMMA 纖維可經由此效應，轉變成為均勻微米球。且利用乙二醇作為加熱時的媒介，有效地避免基板接觸之影響。PMMA 纖維均勻分散為成功與否的關鍵。微米球大小符合雷利不穩定效應理論計算的結果，加熱退火溫度與時間也具有一相關性。

實驗主題二探討電紡織纖維於基板上進行加熱退火的形態轉變，基板扮演決定性角色並直接影響產生不同結果。玻璃具有較高表面能，PS 纖維置於其上進行加熱退火則發生潤濕現象。PS 纖維於 PMMA 塗佈玻璃基板進行加熱退火時，藉由雷利不穩定效應及表面能差異所驅使，形成半球狀 PS 粒子於 PMMA 膜中。粒子大小符合理論計算結果。兩實驗主題之形態轉變控制，皆可由加熱退火時間以及加熱退火溫度而控制，在高溫時，短時間即可完全轉換其形態。我們可控制原始纖維大小，在此製備各種大小不同之微米球或微米粒子。

7.2 未來工作

本論文成功地利用電紡纖維結合加熱退火與雷利不穩定性效應，可快速且有效的製備微米球及微米粒子。之後我們將會應用此現象至其他高分子材料上並改變分子量及其分子量分布等。或者在未來可再嘗試更複雜的系統如共軛高分子、共聚物、高分子複合物、無機金屬材料等等。多組成複合物具有各相態分離行為，可能會影響雷利不穩定性現象發生或得到迥異結果，都值得再深入探討及研究。我們相信此現象相當具有發展及應用潛力，必定能在許多領域有所應用。

此外未來也會使用同軸針注射系統，製備殼核結構高分子混合纖維、高分子中空纖維，再探討其加熱退火形態轉換之行為。並會再度嘗試縮小電紡纖維直徑大小，從微米尺度降至數十奈米，觀察比較尺寸差異對於加熱退火效應之影響。當然也將會再設計更多元實驗方法，論證雷利不穩定效應以及其形態轉換機制。



參考文獻

1. Formhals A. US patent 1,975,504, **1934**.
2. Taylor, G. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1969**, 313, 453.
3. <http://www.webofknowledge.com>
4. Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63, 2223.
5. 王世敏等，奈米材料原理與製備，五男出版社，初版，台北市，2004。
6. <http://www.centexbel.be/solgel-treatment>
7. Torres, A. J.; Wu, M.; Holowka, D.; Baird, B. *Annu. Rev. Biophys.* **2008**, 37, 265.
8. Chen, J. T.; Chen, W. L.; Fan, P. W. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 41.
9. Fan, P. W.; Chen, W. L.; Lee, T. H.; Chen, J. T. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 343.
10. Reneker, D. H.; Yarin, A. L. *Polymer* **2008**, 49, 2387.
11. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Tan, N. C. B. *Polymer* **2001**, 42, 261.
12. Zeng, J.; Chen, X. S.; Liang, Q. Z.; Xu, X. L.; Jing, X. B. *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 1118.
13. 周千筑，「以電紡製備高分子奈米機械元件之研究」，國立交通大學，機械工程學系碩士論文，民國九十七年。
14. Sun, D. H.; Chang, C.; Li, S.; Lin, L. W. *Nano letters* **2006**, 6, 839.
15. Koombhongse, S.; Liu, W. X.; Reneker, D. H. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2001**, 39, 2598.
16. John A. Fleming., Magnets and Electric Currents, 2nd Edition, E.& F. N, Spon, London, 1902.
17. Liu, Y. Q.; Zhang, X. P.; Xia, Y. N.; Yang, H. *Advanced Materials* **2010**, 22, 2454.

18. Teo, W. E.; Ramakrishna, S. *Nanotechnology* **2006**, *17*, R89.
19. Greiner, A.; Wendorff, J. H. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2007**, *46*, 5670.
20. <http://webpages.sdsmt.edu/~hfong/research.htm>
21. Pirjo Heikkila, Nanostructured fibre composites and materials for air filtration, Tampere University of Technology, Thesis for the degree of Doctor, 2008
22. Li, D.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151.
23. Dai, Y. Q.; Liu, W. Y.; Formo, E.; Sun, Y. M.; Xia, Y. N. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 326.
24. Agarwal, S.; Wendorff, J. H.; Greiner, A. *Polymer* **2008**, *49*, 5603.
25. Pham, Q. P.; Sharma, U.; Mikos, A. G. *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 1197.
26. Martins, A.; Reis, R. L.; Neves, N. M. *Int. Mater. Rev.* **2008**, *53*, 257.
27. Ashammakhi, N.; Wimpenny, I.; Nikkola, L.; Yang, Y. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2009**, *5*, 1.
28. Zong, X. H.; Ran, S. F.; Fang, D. F.; Hsiao, B. S.; Chu, B. *Polymer* **2003**, *44*, 4959.
29. Liu, Y.; Cui, L.; Guan, F. X.; Gao, Y.; Hedin, N. E.; Zhu, L.; Fong, H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6283.
30. Tomer, V.; Teye-Mensah, R.; Tokash, J. C.; Stojilovic, N.; Kataphinan, W.; Evans, E. A.; Chase, G. G.; Ramsier, R. D.; Smith, D. J.; Reneker, D. H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 477.
31. Plateau, J. *Transl. Annu. Rep. Smithsonian Inst.* **1873**, 1863.
32. Rayleigh, L. *Proc. London Math. Soc.* **1878**, *10*, 4.
33. Nichols, F. A.; Mullins, W. W. *Trans. Met. Soc. AIME* **1965**, 233, 1840.
34. Gurski, K. F.; McFadden, G. B. *Proc. R. Soc. London Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **2003**, *459*, 2575.
35. Toimil-Molares, M. E.; Balogh, A. G.; Cornelius, T. W.; Neumann, R.;

- Trautmann, C. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5337.
36. Park, J.; Suh, K. Y.; Seo, S.; Lee, H. H. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 5.
37. Chen, J. T.; Zhang, M. F.; Russell, T. P. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 183.
38. Chen, D.; Chen, J. T.; Glogowski, E.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 377.
39. Degennes, P. G. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827.
40. Karim, S.; Toimil-Molaes, M. E.; Balogh, A. G.; Ensinger, W.; Cornelius, T. W.; Khan, E. U.; Neumann, R. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5954.
41. Shen, X. Q.; He, F.; Wu, J. H.; Xu, G. Q.; Yao, S. Q.; Xu, Q. H. *Langmuir* **2011**, *27*, 1739.
42. Fridrikh, S. V.; Yu, J. H.; Brenner, M. P.; Rutledge, G. C. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 4.
43. Hohman, M. M.; Shin, M.; Rutledge, G.; Brenner, M. P. *Phys. Fluids* **2001**, *13*, 2201.
44. Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H. *Polymer* **1999**, *40*, 4585.
45. Son, W. K.; Youk, J. H.; Lee, T. S.; Park, W. H. *Polymer* **2004**, *45*, 2959.
46. Wang, C.; Hsu, C. H.; Lin, J. H. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7662.
47. Forrest, J. A.; DalnokiVeress, K.; Stevens, J. R.; Dutcher, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2002.
48. Forrest, J. A.; DalnokiVeress, K.; Dutcher, J. R. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 5705.
49. Edmond, K. V.; Schofield, A. B.; Marquez, M.; Rothstein, J. P.; Dinsmore, A. D. *Langmuir* **2006**, *22*, 9052.
50. Miller-Chou, B. A.; Koenig, J. L. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1223.
51. RodriguezCabello, J. C.; Santos, J.; Merino, J. C.; Pastor, J. M. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1243.
52. Rojas, R.; Pinto, N. J. *IEEE Sens. J.* **2008**, *8*, 951.

53. Qin, X. H.; Wang, S. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1285.
54. Ignatova, M.; Manolova, N.; Rashkov, I. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 1609.
55. Hodge, I. M. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2897.
56. Kim, Y.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.; Durrant, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 3.
57. Zhang, M. F.; Dobriyal, P.; Chen, J. T.; Russell, T. P.; Olmo, J.; Merry, A. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1075.
58. Chen, J. T.; Chen, D.; Russell, T. P. *Langmuir* **2009**, *25*, 4331.
59. Tan, E. P. S.; Lim, C. T. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2649.
60. Chen, D.; Park, S.; Chen, J. T.; Redston, E.; Russell, T. P. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2827.
61. de Gennes, P. G.; Brochard-Wyart, F.; Quere, D. *Capillarity and Wetting Phenomena*; Springer: New York, 2004.
62. Karim, S.; Toimil-Molares, M. E.; Balogh, A. G.; Ensinger, W.; Cornelius, T. W.; Khan, E. U.; Neumann, R. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5954.
63. Wannatong, L.; Sirivat, A.; Supaphol, P. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1851.
64. Gupta, P.; Elkins, C.; Long, T. E.; Wilkes, G. L. *Polymer* **2005**, *46*, 4799.
65. Wu, S., Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, New York, 1982.
66. <http://www.sindatek.com/Bmyl.htm>