

# 第一章

## 緒論

### 1.1 背景

近幾年來，由於具規則性孔洞之高分子薄膜在許多領域中具有應用潛力而引起各界高度興趣，其可作為製備奈米物件之模板<sup>1</sup>、侷限結晶體<sup>2</sup>、選擇性穿透膜<sup>3</sup>及具大表面積區域以促進催化反應<sup>4</sup>等。

此外，由於特殊型態之高分子，毋需經過額外的化學處理，或經由電漿(plasma)改質、表面覆蓋(coating)、表面接枝(grafting)等方法，即可利用簡單方法製備蜂窩結構薄膜。此外由於高分子材料具備易成膜性、易成形之加工條件，使得在進行材料製備與製程設計上具有簡易、低成本及高效率等優點。因此經設計之團聯共聚物，可利用許多方法使其自組裝成特殊型態的結構，用以作為特殊功能材料、以節省許多改質步驟，而成為眾所矚目及多方探討的研究主題。

目前已經發展許多方法用以製備具規則結構之孔洞高分子薄膜，包括：微影(lithography)<sup>6</sup>、凝膠晶體(colloidal crystal)<sup>7</sup>、軟硬嵌段共聚物之自組裝(self-assembled rod-coil copolymers)<sup>8</sup>及微相分離之團聯共聚物(microphase-separated block copolymers)<sup>9</sup>等。

## 1.2 蜂窩狀多孔性薄膜材料

在 1994 年，由Francois等人<sup>10-12</sup>發展出簡單而有效的方法製備蜂窩狀結構之孔洞薄膜。利用聚苯乙烯及聚對苯烯共聚合物 (polystyrene-poly para-phenylene, PS-PPP) 以二硫化碳 (carbon disulphide, CS<sub>2</sub>) 為溶劑，在具有濕度的環境下使高分子溶液之溶劑揮發，則水滴凝結至低溫高分子溶液表面，同時高分子排列於溶液及水滴界面，其可固定水滴並且避免水滴之間彼此接合。此外，由於溶液產生溫度梯度 (temperature gradient) 變化，使得此穩定水滴可藉由側向的毛細管 (lateral capillary) 及對流作用力規則排列，待溶劑及水滴完全揮發後，則可獲得具六角形 (hexagonal)、大小均一、且規則分佈之多孔性高分子薄膜。是故此法主要利用與水不互溶之溶劑，使空氣中水滴沉降至高分子溶液表面排列成為模板，即可製備出多孔性薄膜，目前用以製備之特殊高分子，例如：軟硬鏈段共聚合物 (rod-coil block copolymers)<sup>13</sup>、雙親性共聚合物 (amphiphilic copolymers)<sup>14</sup>、星形高分子 (star polymers)<sup>15</sup> 或末端具有離子官能基之高分子<sup>16</sup>...等。

## 1.3 論文架構

本論文共分為五章。第一章為緒論，簡單地介紹本論文之研究動機與實驗架構；第二章為文獻回顧，對於本論文研究相關的文獻加以介紹；第三章為實驗部分，其中包括合成雙親性團聯共聚合物及製備多孔性薄膜材料；第四章為結果與討論，針對合成雙親性團聯共聚合物及製備多孔性薄膜材料之條件控制進行一系列探討；第五章為結論，分別對於合成高分子及製備薄膜之研究結果作整理說明。



## 1.4 參考文獻

- (1) R. Gasparac, P. Kohli, M. O. M. Paulino, L. Trofin, C. R. Martin, *Nano Lett.* **2004**, 4, 513
- (2) J. M. Ha, J. H. Wolf, A. S. Zalusky, M. A. Hillmyer, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3382
- (3) J. C. Hulteen, K. B. Jirage, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6603
- (4) D. T. Mitchell, S. B. Lee, L Trofin, N. Li, T. K. Nevanen, H. Soederlund, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11864
- (5) Nevanen, T. K.; Soederlund, H.; Martin, C. R. *Science* **2002**, 296, 2198
- (6) M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning and A. J. Turberfield, *Nature* **2000**, 404, 53
- (7) K. M. Kulinowski, P. Jiang, H. Vaswani and V. L. Colvin, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 833
- (8) M. Lee, M. H. Park, N. K. Oh, W. C. Zin, H. T. Jung and D. K. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6466
- (9) A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf and M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12761
- (10) G. Widawski and B. Francois, *Nature* **1994**, 369, 387.
- (11) B. Francois, O. Pitois and J. Francois, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1041.
- (12) O. Pitois and B. Francois, *Eur. Phys. J. B* **1999**, 8, 225.
- (13) C. L. Lin, P. H. Tung, F. C. Chang, *Polymer* **2005**, 46, 9304
- (14) T. Nishikawa et al., *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, 8, 495
- (15) M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, A. G. Fane and V. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 3428
- (16) O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa and T. Hashimoto, *Langmuir* **2000**, 16, 6071