

第二章

文獻回顧

2.1 原子轉移自由基聚合

2.1.1 可控/活性自由基聚合概述

活性聚合反應中依據引發機制理論不同，可分為陽離子活性聚合、陰離子活性聚合、配位活性聚合及自由基活性聚合等。迄今發展最完善者為陰離子活性聚合，由此可成功地獲得單分散聚合物、預定結構及序列的團聯共聚物、接枝共聚物。然而，由於陰離子活性聚合對反應條件要求嚴苛、可聚合單體種類少，導致應用範圍受限；因此與其他類型聚合反應相較之下，自由基聚合可聚合的單體種類多、反應條件溫和而容易控制、易實現工業化生產，因此活性自由基聚合具有極高的實用價值，無論工業界與學術界皆積極發展新的可控/活性自由基聚合(controlled/ living radical polymerization, CRP)方法，並試圖瞭解其中反應機制。例如：可逆加成-裂解鏈轉移聚合(reversible addition-fragmentation transfer, RAFT)、氮氧自由基控制聚合(nitroxide mediated polymerization, NMP)或穩定自由基聚合(stable free radical polymerization, SFRP)皆屬於 CRP 常用的聚合方法。

對於傳統的自由基聚合法(free radical polymerization, FRP)而言，存在不可逆鏈終止反應及鏈轉移反應，而無法控制聚合物分子結構及大小，且通常分子量分佈很寬。因此可控/活性自由基聚合具有四個明顯區別於傳統自由基聚合之反應特徵¹：

- (1) 引發反應速率遠大於成長反應速率，幾乎不存在鏈終止及鏈轉移反應，因此所有聚合物鏈同時成長、且成長數目不變，因此分子量分佈(polydispersity index, PDI)很窄。
- (2) 聚合物分子量正比於消耗單體濃度/起始劑初始濃度比。
- (3) 聚合物分子量隨轉化率成線性增長，可透過控制單體及起始劑進料比以控制高分子之聚合度。
- (4) 在第一單體之轉化率達 100 %時，再加入其他單體，可合成具有特定結構之團聯共聚物、或新型高分子材料。

2.1.2 反應機制

1995 年，Matyjaszewski²及Sawamoto³兩個研究小組，分別發表以過渡金屬作為催化劑之原子轉移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)，其可有效地改善反應過程中自由基數目過多的缺點，因此亦屬於CRP的一種，其反應機制如圖 2.1 所示⁴。

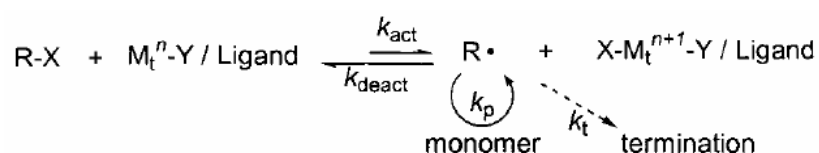


圖 2.1 原子轉移自由基聚合之反應機制

起始劑(initiator, R-X)上的鹵素原子轉移至過渡金屬錯合物($\text{M}_t^n\text{-Y/Ligand}$, Y代表另一配位基或對離子)，使金屬氧化而產生具有活性的自由基，且活性自由基的失活(deactivation)反應速率大於休眠種(dormant species)的活化(activation)反應速率，因此系統中的自由基濃度極低，從而抑制自由基鏈間的終止反應，進一步地有效控制所需要的分子量及分子量分佈(PDI)狹窄的聚合物($1.0 < M_w/M_n < 1.5$)。

由反應機制得知，ATRP 關鍵在於使主鏈於低濃度自由基環境中成長。為有效控制自由基聚合，在此可逆反應過程中必須趨於休眠反應，而降低活化自由基反應速率，使反應中整體的自由基濃度保

持極低狀態，因此不可逆的終止反應相對地變慢而將可被忽略，分子量增加是由單體加成而得，而不須考慮控制鏈終止反應、鏈轉移反應及其他副反應。再者，休眠反應與活化反應的交換速率必須大於鏈成長反應，如此方可確保每一條高分子鏈與單體反應具有相同的反應性，若以上條件為適當的，則可利用活性自由基聚合法製備分子量分佈狹窄的高分子。

2.1.3 反應條件控制

在 ATRP 反應系統中，隨著起始劑、催化劑、配位基、單體取代基、反應溫度與時間...等條件不同，則反應結果有所差異，以下將對各項變因做簡單的描述^{4,5}。

(1) 起始劑：ATRP 之起始劑多為鹵烷類(RX)，由於鹵素原子(X)可以在烷鏈(R)及錯鹽間快速轉移，如此可保護自由基而不會彼此結合。此外，RX 的反應性隨鹵素原子粒徑大小而增加，但反應性太高則不易控制分子量，因此大多數使用 Br 或 Cl，反應性之大小則為 $3^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} > 1^\circ\text{RX}$ 。

(2) 催化劑：ATRP 所使用的過渡金屬必須容易進行單價電子的氧化、還原反應，此有助於鹵素原子的加入及離去，因此稱之為原子轉移活性自由基聚合，而非電子轉移。此外，過渡金屬對自由基的反應要低於鹵素原子，且須為弱的路易士酸(Lewis acid)，如此才可確保起始劑能夠完全反應。統整有效的 ATRP 反應催化劑必須具備以下四點特性：

(a) 快速起始自由基的生成，確保所有高分子鏈瞬間開始成長。

(b) 活性自由基(free radical)與休眠種(dormant species)間的可逆平衡反應要趨向休眠反應，降低自由基濃度。

(c) 藉由鹵素原子轉移使得活性自由基快速失活，以確保所有高

分子鏈具有相同的生長速率，如此方可獲得分子量分佈狹窄的高分子。

(d)所使用的觸媒不會導致其他副反應的發生，例如：自由基的氧化還原反應。

許多過渡金屬錯合物曾被應用於 ATRP，例如：Ru(II)、Ni(II)、Fe(II)、Rh(I)、Cu(I)等，如圖 2.2。此類金屬所形成之錯合物都能經由可逆的氧化還原反應，控制溶液中自由基的濃度，其中由於亞銅錯合物催化效果最佳，並且符合經濟效益，因此被廣泛地應用於聚合反應中。

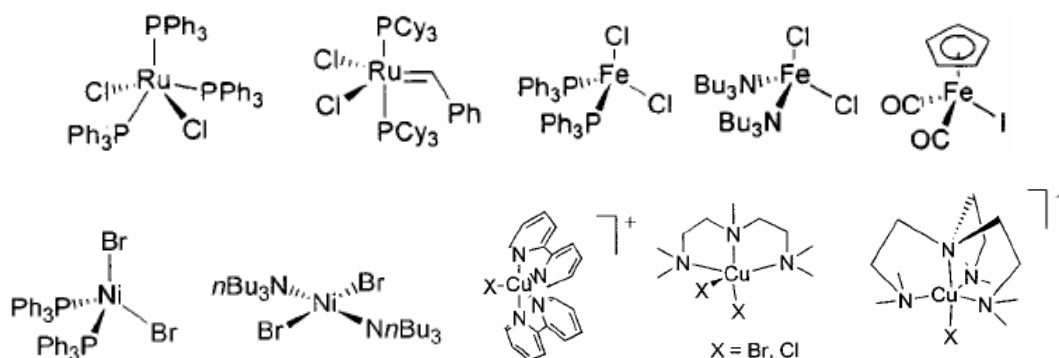


圖2.2 以過渡金屬錯合物作為原子轉移自由基聚合之催化劑

(3)配位基：在 ATRP 反應中配位基扮演極為重要的角色。由於金屬錯鹽不溶於非極性溶劑中而將導致反應性不佳，因此配位基的另一項功能即為增加金屬錯鹽之溶解度，以利反應進行，其可提升過渡金屬鹽類在有機溶液中的溶解度，使非均相(heterogeneous)轉為均相(homogeneous)反應，並且可以調整中心金屬的氧化還原

電位，進而影響催化劑活性。氮原子會與具空 d 軌域之金屬離子產生配位鍵結，其中採用亞銅鹽類與含氮的配位基錯合，可獲得良好的活性。

(4) 單體：大多數烯類皆可適用於 ATRP，包括：苯乙烯(styrene)、丙烯酸酯(acrylate)、甲基丙烯酸酯(methacrylate)及其具不同官能基之衍生物，如圖 2.3。但由於丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯系列之單體活性太大，易使金屬錯鹽氧化而失去催化機能，因此選用單體反應仍受些微限制。

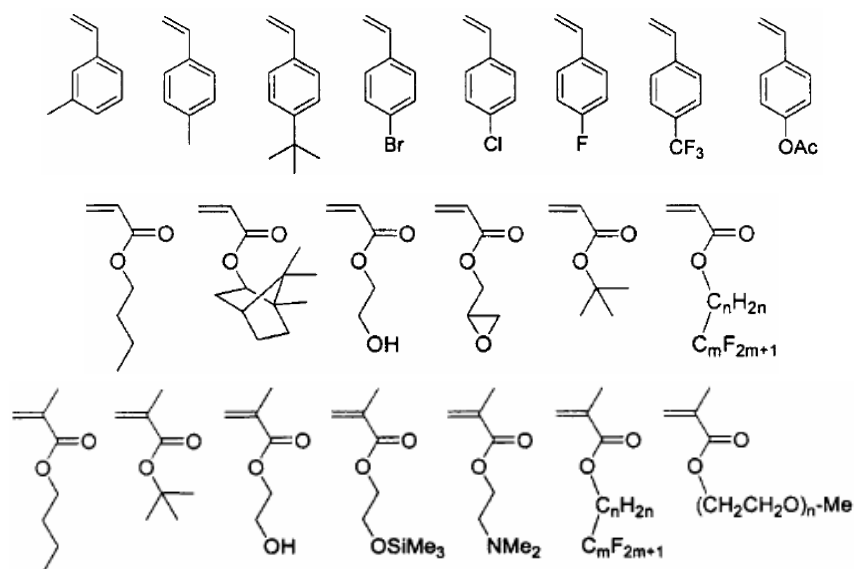


圖 2.3 適用原子轉移自由基聚合反應之單體

(5) 溶劑與添加劑：ATRP 可利用總體(Bulk)聚合法操作，若單體與聚合物不互溶時，則可需藉由溶劑或乳化方式進行反應，但必須需考慮是否會發生取代反應，因此大多選擇非離子性之有機溶劑及添加劑，有利於自由基擴散而得以順利地控制分子量。

- (6) 反應溫度：提高溫度雖有助於成長反應進行，但同時亦增加終止反應的機率。由於平衡常數為溫度的函數，因此需有適當的反應溫度以考量轉化率及分子量分佈。
- (7) 反應時間：隨著反應時間增加，單體隨之減少，自由基之間的鍵結相對於單體反應的機率將會提高，因此轉化率達一定程度後，分子量分佈將會變寬。

2.1.4 高分子設計

整體而言，原子轉移自由基聚合具有選用單體範圍廣泛、反應條件溫和等優點，此外由於原子轉移自由基聚合反應中的起始劑可快速、完全地反應生成自由基，並且在反應單體間快速交換，因此藉由調整起始劑及單體比率，並掌握起始劑的化性、結構與末端基團，即可對不同單體進行聚合反應，以獲得所預期之分子量、及分子量分佈狹窄的高分子。同時藉由微結構型態設計，使組成多樣化 (composition variables) 及內部作用力參數 (Interaction parameters)，分別聚合出不同幾何變化 (星狀、梳狀、樹枝狀)、構造變化 (不規則、週期性、枝鏈性) 及活性基團於不同位置 (末端、側面、中心) 之高分子材料，如圖 2.4，因此對於合成與設計新型高分子材料而言，原子轉移自由基聚合法為一強而有利的工具。

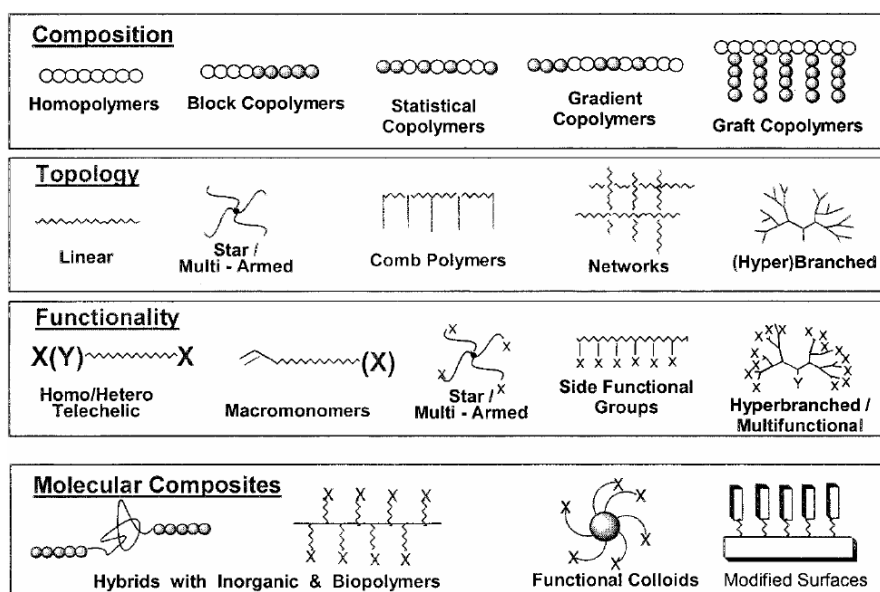


圖 2.4 藉由原子轉移自由基聚合製備出新型高分子

2.2 自由基聚合

2.2.1 自由基聚合概述

自由基聚合反應整個過程可由鏈起始、鏈成長及鏈終止三個基本反應所組成，起始活化能為 105~150 kJ/mol、成長活化能為 16~33 kJ/mol、終止活化能為 8~12 kJ/mol，因此「起始慢、增長快、終止快」為自由基聚合動力學之基本特徵，也因此聚合過程中存在大量鏈轉移及鏈終止反應，包括：偶合終止及歧化終止，因此分子量及分子量分佈變得不可控制¹。

但由於自由基聚合具備使用單體廣泛、合成方法多樣、製備工藝簡便及工業化成本低等優點，因此目前大部份塑膠、彈性體、纖維均以自由基聚合反應製得，而成為工業上極為重要的合成方法。

2.2.2 起始劑種類

自由基聚合反應是由一活性成分 $R\cdot$ 作為起始反應，此種活性成分由起始劑(initiator)分解而得，因此反應中經常使用的起始劑(initiator)其種類包括：過氧化物、偶氮化合物、氧化還原起始劑、光起始劑...等。例如：偶氮異丁腈 2,2'-azo-bisisobutyronitrile (AIBN)、phenyl-azo-triphenylmethane、tert-butyl-peroxide (TBP)、cumyl peroxide、過氧化二苯甲醯 benzoyl peroxide (BPO)、tert-butyl perbenzoate，不同的自由基起始劑對各種聚合物的分配並無影響，

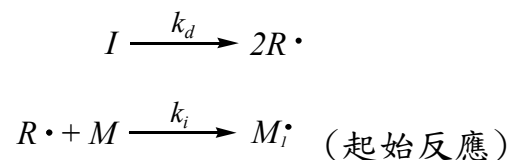
但對反應速率有所差異。

2.2.3 自由基反應機制

自由基聚合反應整個過程可由鏈起始、鏈成長及鏈終止三個基本反應所組成，以下就各基本反應步驟進行描述。

(1) 鏈起始反應(initiation)–

由起始劑分解而成的自由基與單體結合成為自由基鏈。(k_d 為起始劑分解速率常數、k_i 為起始步驟速率常數)

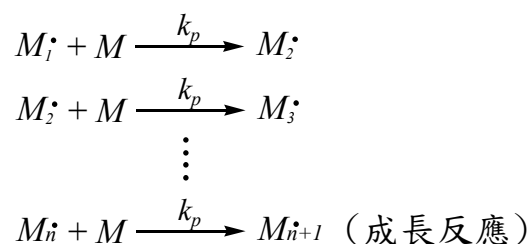


自由基聚合反應中，起始反應為速率決定步驟，其與起始劑分子分解成自由基之速率有關，一但產生自由基時，則單體將以極快的速度進行成長反應，進而獲得長鏈高分子，因此自由基聚合反應能在極短時間內獲得極高分子量之聚合物。但反應中的起始劑濃度很低，通常為10⁻⁹~10⁻⁷ mol/L，假設R_i 為起始反應速率，則起始反應速率方程式如下。

$$R_i = \frac{-d[M]}{dt} = \frac{d[RM\cdot]}{dt} = k_i[R\cdot][M]$$

(2) 鏈成長反應(propagation)–

自由基鏈連續與單體結合成為更長的自由基鏈。一般而言，成長反應速率常數與聚合體鏈長無關，因此下列反應速率式中 M_2 、 $M_3 \dots M_n$ 及 M_{n+1} 可視為相同。 $(k_p$ 為成長反應速率常數)



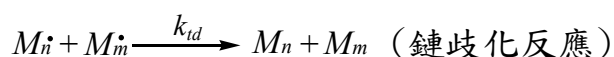
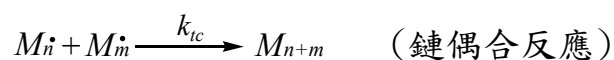
成長反應速率為單體隨時間消耗速率，可以下列方程式表示。

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M \cdot]$$

在任一聚合反應時間內，反應混合物中僅含有聚合單體、高分子量聚合物及成長中的聚合分子鏈。雖然總轉化率隨著反應時間增加而變大，但由於各步驟反應之活化能相差很大，因此時間對分子量影響不大。所以當高分子量聚合物個數增加同時，單體濃度隨之降低，而聚合物的分子量卻始終相對地一直保持不變，所得聚合體分子量與單體濃度成正比，與起始劑濃度平方根成反比。

(3) 鏈終止反應(termination)－

成長中的聚合鏈會因自由基中心於兩個自由基分子進行終止反應而停止生長。若由兩個自由基結合的終止反應，稱為鏈偶合反應(combination)；若由某自由基中心的β氫自由基，轉移至另一自由基中心的終止反應，稱為鏈歧化反應(disproportionation)。若反應不傾向終止反應進行，則成長反應將一直持續至聚合單體用完為止。(k_{tc}為偶合反應速率常數、k_{td}為歧化反應速率常數)



終止反應速率與單位時間的自由基濃度有關，以下列方程式表示。

$$R_t = \frac{-d[M\cdot]}{dt} = 2k_t[M\cdot][M\cdot] = 2k_t[M\cdot]^2$$

2.2.4 影響反應因素

(1) 起始劑效應

在聚合過程中，起始劑濃度增加，則系統中自由基濃度變高，達到臨界鏈長的數目減少，寡分子鏈聚集過程增加。

(2) 溫度效應

當反應溫度升高，則提供能量加速分解起始劑而生成自由基，此時自由基濃度提高、產生自由基的起始速率加快，成長反應速率隨之加快，同時亦促使終止反應加速進行，此作用為互相影響、制約的結果。此外隨著反應溫度升高，系統中由自由基濃度增加，引發形成聚合物之分子量降低，且因終止反應加速進行，導致聚合物分子量分佈變大。

(3) 溶劑效應

聚合反應所使用的溶劑必須能溶解單體、起始劑及生成之高分子，但應避免自由基轉移至溶劑上而限制分子量成長。此外，溶劑使系統黏度降低，自由基的擴散速度和相互碰撞機率增大，將促使自由基以歧化或偶合方式終止反應。

2.3 雙親性團聯共聚合物

2.3.1 團聯共聚合物概述

團聯共聚合物(block copolymers)由兩種(或以上)不同化學性質之高分子鏈藉由化學鍵所組成；由於團聯物種間化學成分不相同，造成彼此不互容效應，因此自組裝形成所謂的微觀相分離(microphase separation)，最終將自有序成熱力學上之最低吉布斯自由能(Gibbs free energy)的穩定有序微結構，同時微結構之排組尺寸約在數十奈米之間，其特殊相行為，分別敘述如下：

(1) 團聯共聚合物於熱熔狀態下之相行為

在熱熔狀態下相分離而自組裝成不同形貌，並具有週期性排列之微結構，為團聯共聚合物材料引人注目的特性之一。由於高分子鏈段組成不同，使熱力學狀態亦有所不同，造成兩鏈段高分子間不互容，進而產生具週期性之微相分離行為。又高分子鏈段間以共價鍵連結，不致於產生巨大的相分離行為，因此形成多種不同的高分子相形態(morphology)，此團聯高分子的相形態與鏈段間的相容度、組成比例、溫度、分子量有關，其形態包括：層狀結構(lamellar)、柱狀結構(cylinder)、球狀結構(sphere)、六方堆積(HEX)、體心(BCC)、面心(FCC)...等，如圖2.6。

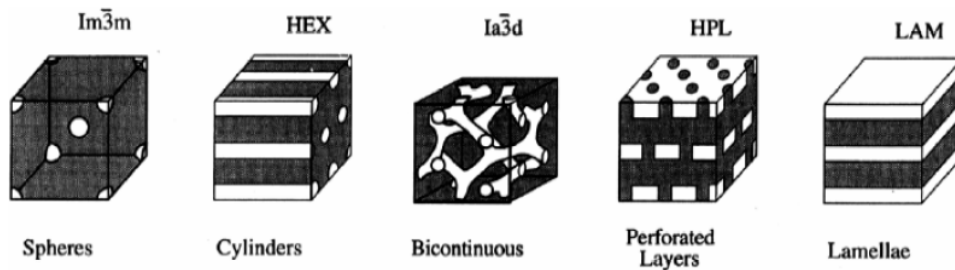


圖 2.6 團聯共聚合物之微相分離形貌⁶

(2) 團聯共聚合物在稀薄溶液中之相行為

若所選用的溶劑對高分子特定鏈段具有選擇性時，團聯共聚合物會因為該鏈段具有較高的溶解度而較易展開，而另一鏈段則因為溶解度較差而捲曲，使溶液傾向於形成微胞(micelle)溶液。因此，同時具有兩種不同特性的高分子鏈段，藉由在稀薄溶液中特有的性質，可輕易的以微胞或乳化的形式在微米(或奈米)尺度上均勻的分散開，而使此材料同時具有兩種高分子鏈段的特性。一般而言，微胞現象發生在具有狹窄分子量分佈、及均勻的分子量大小之團聯共聚合物所形成的一種動態平衡系統。

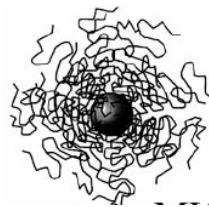


圖2.7 團聯共聚合物於選擇性溶劑中之形貌⁷

(3) 團聯共聚合物薄膜之相行為

團聯共聚合物材料除了在熱熔及溶液狀態中具有自組裝能力外，在薄膜型態上亦具備自組裝成奈米級規則有序結構的能力。一般而言，較常使用外加電場(electric field)、側向力誘導(shear force induced)、結晶方向誘導(crystallization induced)與基材限制方向性誘導(substrateconfined)...等，利用外來驅動力使層狀、柱狀或球狀薄膜具大面積化及均方向性。

2.3.2 雙親性團聯共聚物之特性及應用

將上述團聯共聚物之其中一鏈段以親水性高分子取代使成為親水鏈段，而另一端為疏水鏈段之雙親性團聯共聚物(amphiphilic block copolymers)。雙親性團聯共聚物之分子結構同時包含親、疏水鏈段而具不同化學性質，此外鏈段間亦具有化學作用力，因此可藉由調整高分子鏈之重複單位、親疏水鏈段長度差異、具官能基結構或選擇性溶劑...等，控制雙親性團鏈式共聚物之不同形貌。同於團聯共聚物之相分離方式可形成多種特殊型態，除了受Flory-Huggins χ 參數影響之外，另外受兩鏈段高分子之特性、結構不同或彼此間作用力因素...等，而共同影響形成特殊結構。此外尚可選用不同溶劑變化結構之形貌，若選擇同時可溶解親疏水兩鏈段高分子之溶劑，當溶劑揮發時將會伴隨著發生連續性的相分離，並直到最穩定的狀態為止。倘若選擇僅溶解一端高分子鏈段時，則此共聚物在溶劑中先以自組裝方式成某種特殊結構，不需經由製膜、揮發溶劑過程，即可擁有自組裝特性。

根據研究⁸，雙親性團聯共聚物可用以改善特殊投遞藥物之低治療效果、並且可避免不需要的副反應；此外所形成之高分子微胞，在生物醫藥應用上可作為疏水性藥物之投遞載體。此外奈米相分離之雙親性團聯共聚物亦可用以製備奈米粒子⁹、或奈米孔洞材料。

2.4 多孔性薄膜材料

2.4.1 文獻回顧

近年來，由於次微米至微米等級之微孔洞結構可構成具更多空間的組織，因此規則性的孔洞材料對光學、分離技術或催化反應等領域而言為重要的研究¹⁰。一般而言，可製備出孔洞材料的規則性模板包括：團聯共聚合物(block copolymers)¹¹、膠質晶體(colloidal crystals)¹²、乳化溶液(emulsions)¹³。過去許多研究將共聚高分子以適當溶劑塗佈在固體基材上，可形成具高規則微孔洞結構之蜂窩薄膜，而將此稱之為“breath figures”圖案¹⁴。

Rayleigh¹⁵首先描述在低溫表面由水滴所形成的六角柱狀陣列，令人驚訝的是水滴在表面極為穩定並可防止彼此接合在一起，此所謂的“breath figures”不僅發生於低溫固態表面，在有機液體表面亦可被觀察到，然而此高規則六角柱狀陣列在當時尚未被明確地定義。直至 1994 年，由Francois等人¹⁴，發現將星狀高分子聚苯乙烯溶解於高揮發性之有機溶劑中，在具有溼度及氣流的環境下將溶液塗佈於表面，結果形成穩定的高分子孔洞薄膜。當薄膜上層被移除時，可觀察到此微米級孔洞為具高規則性之六角柱狀排列，進而聯想到蜂窩狀(honeycomb)結構，如圖 2.8。

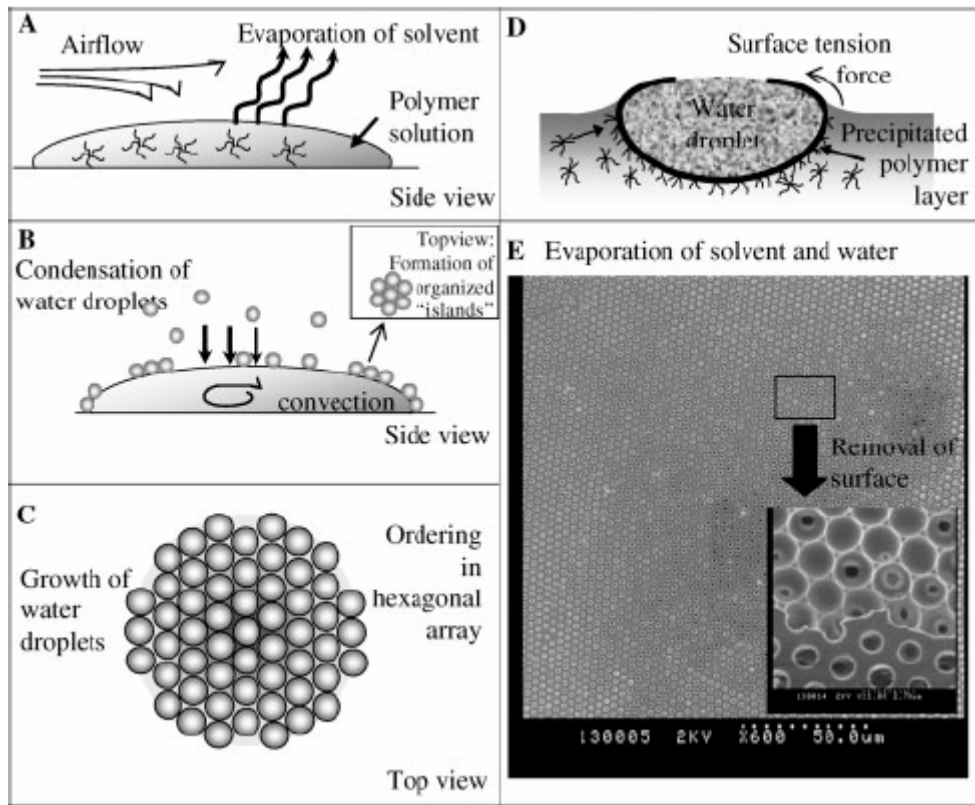


圖 2.8 蜂窩狀結構孔洞膜產生過程(A)高分子溶液之溶劑揮發(B)溶液表面溫度降低導致水滴沉降(C)水滴於溶液表面形成六角形最密堆積(D)高分子沉積於界面以避免水滴接合(E)溶劑及水滴揮發後孔洞薄膜之掃描式電子顯微鏡影像圖

不久之後，Rayleigh 及Francois等研究團隊發現，所呈現之蜂窩狀孔洞薄膜是由“breath figures”所造成。其中形成過程的確切機制至今仍在研究當中，但許多研究已經試圖瞭解並發表這看似簡單卻具高度規則性的材料，由數個研究中可簡單地總結其產生機制，如圖 2.8。若欲成功地製備蜂窩狀孔洞薄膜，其首要條件為使用高揮發性、與水不互溶的有機溶劑，例如：二硫化碳、含氯溶劑。利用含

充足水分的氣流經過溶液上方，可使溶劑快速揮發，在此過程中溶液溫度將低至 -6°C ¹⁶。近來研究測得溶液溫度乃由室溫驟降至 -12°C ¹⁵，隨後水滴由潮濕環境中凝結至溶液表面而排列其上，而表面的水滴密度隨著環境中的溼度提升而增加¹⁷，水滴粒徑 a 將隨時間成長，此根據方程式 $a \propto kt^{1/3}$ ， k 為氣流速度及表面溫度之函數¹⁸。

許多研究針對不同高分子模型接合不存在的問題提出解釋，例如：發生馬諾哥尼對流(Marangonio convection¹⁹或是在高分子層周圍的水滴形成固體外殼(solid envelope)而立即沉降¹⁷，藉由排斥或吸引力使水滴大範圍地規則排列，因此高分子溶液層表面充滿水滴並穩定存在，隨後使溶劑揮發、則溶液黏度增加，此可有效地固定孔洞結構。由實際的觀點而言，雖然以此法製備規則性材料極為簡單，但實際基礎為相當複雜的機制。此過程非恆溫、非平衡，且必須凍結產生高規則結構的精確條件仍不明確，即使一般用以描述的許多機制及各種因素仍然是非常模糊的，因此導致許多發表的研究乃根據大多數經驗為主。此過程中包括許多可變因素，包括：高分子化學性質與結構、選擇有機溶劑、表面、溫度、氣流、黏度及溼度...等。

2.4.2 成膜機制

在成膜過程中，如圖 2.9 所示²⁰，外在環境的風速帶動溶劑快速地揮發，使高分子表面溫度驟降至 -6°C ，然而此由於低溫固態、液態表面與水氣接觸的現象被稱為“breath figure”，故此結構亦可稱之為“breath figure”。當水滴在表面處慢慢地凝結成長，由於水滴在表面處慢慢地凝結成長，同時受到對流(convection flow)、毛細管作用力(capillary force)的影響，促使水滴往高分子溶液/基材/空氣的三相邊界(three phase line)移動，而後持續受到熱虹吸對流(thermocapillary convection)的影響使愈來愈多水滴紛紛往三相邊界集中、排列為整齊的六角堆積，同時因溶劑不斷地揮發、及表面張力作用下，促使高分子固定於邊界處的水滴、及帶動的三相邊界移往中心處，最後當水氣完全揮發後則形成有規則的六角堆積之多孔性高分子薄膜。

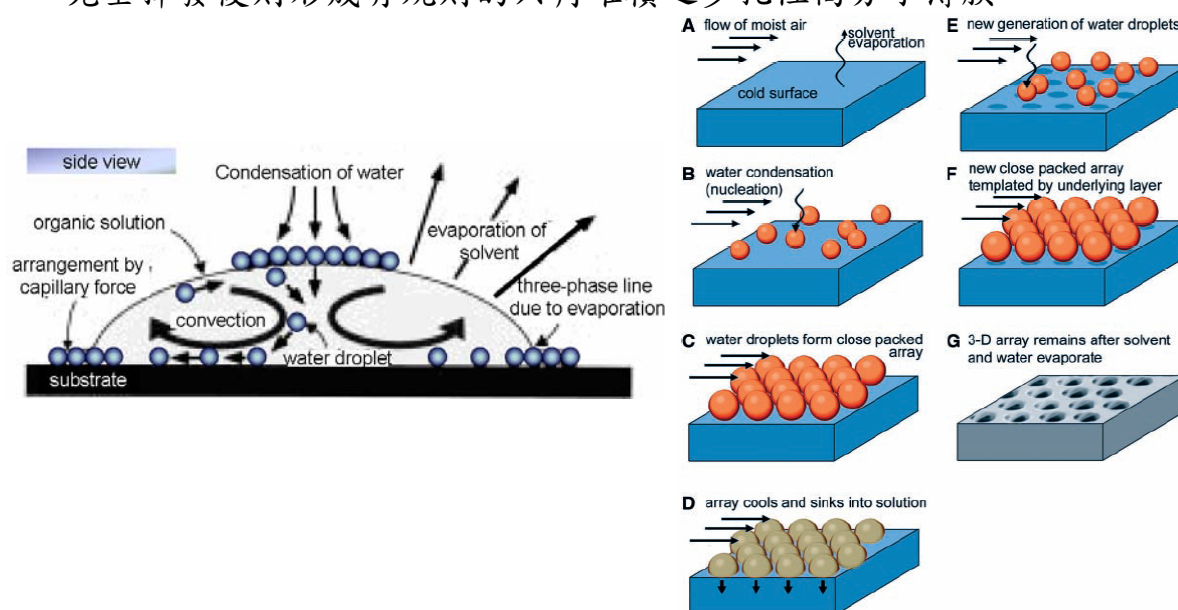


圖 2.9 蜂窩狀多孔性薄膜之成膜機制

學者先後運用光散射實驗(light scattering experiment)證明上述成膜過程的模擬架構，如圖 2.10 所示²¹。

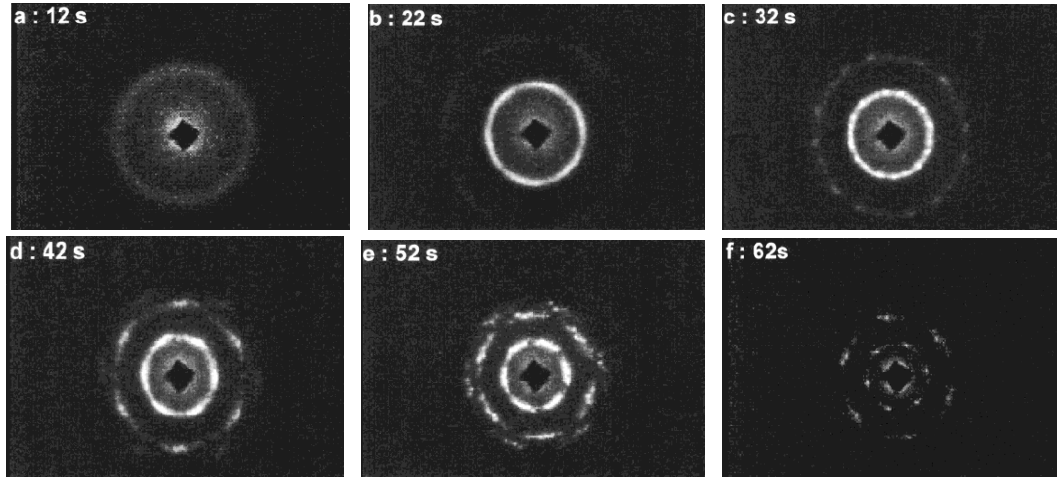


圖 2.10 以光散射實驗觀察成膜過程中之變化($\lambda=650$ nm)，(a)~(e)分別為不同時間下的繞射圖形

由於實驗中紀錄在時間變化的繞射圖形，使我們獲得成膜過程中的水氣、高分子溶液與孔洞產生之間變化的資訊。首先由於繞射圖案不規則，隨著時間增加可觀察到繞射圖案趨於整齊排列，慢慢地由圓弧型(halo)變為六個弧形(arcs)，最後形成六角堆積(hexagonal)之排列狀態。此外將以布拉格定律(Bragg's law $n\lambda=2d\sin\theta$)轉換得到孔徑大小 d 與時間變化，如圖 2.11 所示，藉此可明確知道水滴之成長過程，由一開始水氣會迅速凝結於表面、並到處分散於表面各處，隨時間增加水滴會緩慢地成長，最後當溶劑完全揮發後，將可得到規則、穩定的蜂窩狀多孔性之高分子薄膜，並且整個過程於一分鐘內即可完成而獲得高規則性孔洞之薄膜。

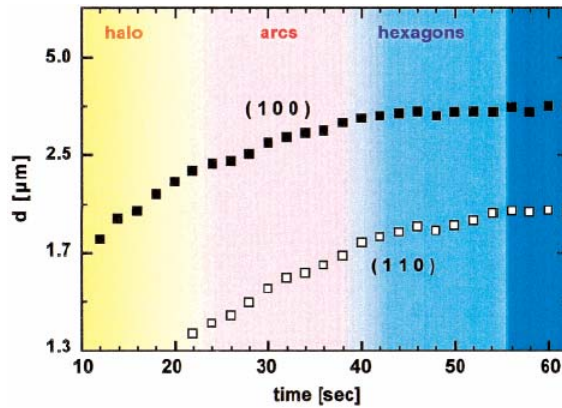


圖 2.11 以光散射紀錄成膜過程

而後 B. Francois 以水滴與溶劑、水滴與高分子溶液之間的表面張力實驗證明，水滴之間並不會相互連結而造成不規則的孔洞，可觀察到水滴進入高分子溶液內，水滴因為受到高分子溶液影響而立刻往內縮，由此可推測水滴進入高分子瞬間便立即受到高分子包圍，而使彼此沒有能力相互連結一起，同時可發現當濃度愈高、影響愈顯著，因此我們可得知成膜過程的變化與機制之原由。

M. Srinivasarao則以甲苯(toluene)、苯(benzene)等比重較水為輕、且與水不互溶之溶劑獲得 3D 結構之薄膜，並以不同深度及方向進行截面積觀察，因此可知薄膜規則度不受深度影響，而為內部結構極為規則之蜂窩狀孔洞，如圖 2.12 所示²²。

此外由文獻得知，薄膜孔洞受溼度、空氣流速與高分子溶液濃度影響甚鉅，而不同種類高分子影響排列之規則度，甚至末端官能基亦為影響因素之一。孔洞的形成與時間呈立方反比關係($\alpha \propto kt^{1/3}$)，與濃

度成反比($\text{pore size} = k'/\text{conc.}$)，學者Martina H. Stenzel將其所做的星型PS對濃度、溼度及孔洞之間的關係整理於圖 2.13，孔洞隨濃度增加而減少，且濕度增加、孔洞愈大²³。

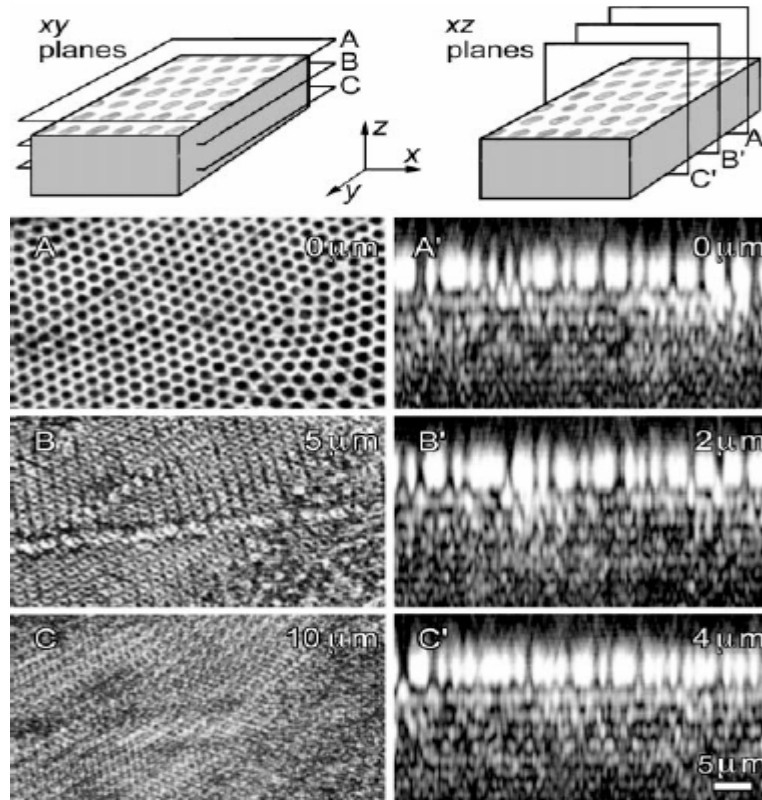


圖 2.12 以不同方向深度觀察三維結構之多孔性薄膜

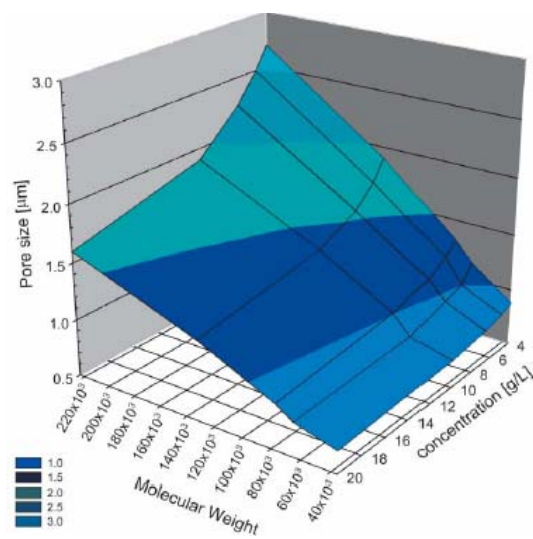


圖 2.13 高分子溶液濃度及分子量與孔洞之間的關係

2.4.3 影響多孔薄膜因素

而後許多學者紛紛研究此特殊高規則的蜂窩狀高分子薄膜之形成條件、並探討經由各項機制所造成之結果，B. Francois、O. Karthaus、M. Srinivasarao 及 M. H. Stezel 分別於 1995~2003 年間提出製備出此種型態薄膜的成膜條件，分別敘述如下：

- (1) 溼度：高濕度環境有助於足夠的水氣凝結為水滴，一般所需的溼度均大於 50%。
- (2) 空氣流速：環境中需保持一定的空氣流速，使溶劑在各時間、位置皆具有相同揮發速率，以保持溶劑與非溶劑(水氣)的交換速率。
- (3) 溶劑：主要依照高分子特性而言，若具電荷性的高分子(polyion)在溶劑中，則依電性的吸引及排斥而自身相互聚集；此外，所選用之溶劑必須具有高揮發性、高蒸氣壓，使溶劑得以快速揮發，保持住水滴形狀並、並使水滴與水滴間來不及相互結合。
- (4) 高分子材料：所選用之高分子在溶劑中必須自然成為膠體粒狀(micelle)或高規則之球狀結構，使其在成膜時可以彼此聚集，並在溶液與水滴的界面處可以迅速沉澱、產生變化，有足夠能力包圍住水滴，如星型結構高分子、末端具有特殊極性官能基、各種硬-軟嵌段共聚高分子，乃至於側鏈上具有特殊官能基或梳狀高分子，皆可作為此型態規則的高分子薄膜材料，此外所使用的材料

另需具備與水不相溶的特性，如此方可沉澱並包圍住水滴。

2.4.4 多孔性薄膜之應用

製備由次微米至微米等級、排列成具有週期性之二維結構圖形，對於電子學、光學或生物學而言為極重要的發現。藉由在濕度環境下塗佈溶液，所製備之蜂窩狀高分子結構，可用以組裝新型微結構²⁴。例如將所製備而得之蜂窩狀薄膜進行thermo annealing，由於蜂窩狀薄膜為似蜂窩狀之六角形圖案，藉由垂直柱狀支撐而具有雙層六角形結構，經過thermo annealing使垂直柱狀結構塌陷而成為單層蜂窩結構，如圖2.14 (a)。亦可利用機械方式使此蜂窩狀薄膜產生形變，拉伸彈性薄膜而獲得具橢圓或規則孔洞之微孔薄膜，如圖2.14 (b)。將各種材料填充至蜂窩狀薄膜之孔洞中，將蜂窩狀薄膜之模板移除後，可獲得負型模板，如圖2.14 (c)；以poly(dimethylsiloxane) (PDMS)彈性體為填充材料，其所製得之負型模板可用以作為微鏡陣列(microlens arrays)。此外，利用膠帶將蜂窩狀圖案薄膜上層移除，則可於基板表面及膠帶上發現似針墊(pincushion-like)結構，如圖2.14 (d)；經由膠帶分離蜂窩狀薄膜下層及上層之結構不同，黏合於膠帶上的上層為均勻孔洞，而在下層則為規則的小凹洞。H. Yabu等人，以含氟高分子製備蜂窩狀結構，亦利用膠帶移除上層所獲得之似針墊結構，具有超疏水特性，如圖2.15所示²⁵。

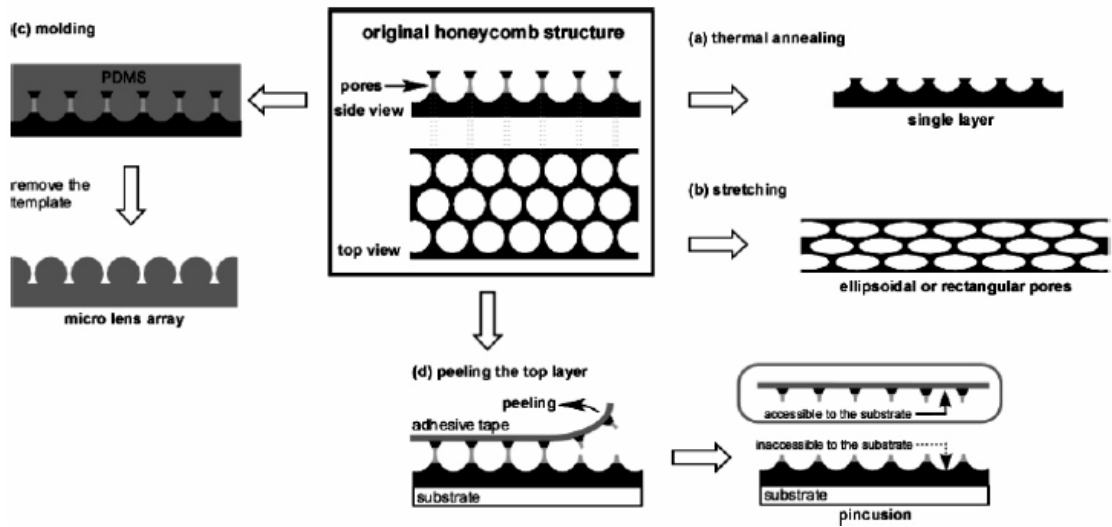


圖 2.14 由自組裝蜂窩膜之新型微結構組裝應用

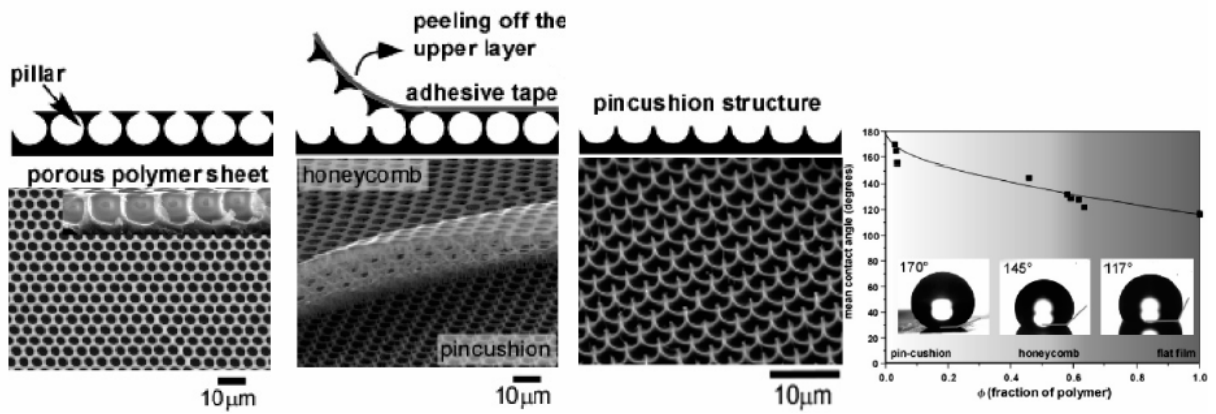


圖 2.15 以含氟高分子製作似針墊結構以形成超疏水材料

2.5 參考文獻

1. 高分子合成新技術，化學工業出版社，王建國編著
2. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 114, 5614.
3. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
4. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
5. P. D. Syber, W. H. Beever, J. K. Stille, *Macromolecules* **1981**, 14, 493
6. Khandpur et al., *Macromolecules*, **1995**, 28, 8796
7. S. Förster and M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 195
8. T. W. Chung et al., *Polymer* **2004**, 45, 1591
9. S. K. Jewarjka, U. Chatterjee, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 1841
10. B. deBoer, U. Stalmach, H. Nijland, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1581
11. S. Jenekhe, X. Chen, *Science* **1999**, 283, 372
12. O. D. Velez, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, 389, 447
13. A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, 389, 948
14. G. Widawski, M. Rawiso, B. Francois, *Nature* **1994**, 369, 387
15. M. H. Stenzel, C. B. Kowollik, T. P. Davis, *J. Polym. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, **2006**, 44, 2363
16. T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S. I. Nishimura, S. Wada, T. Karino, M. Shimomura, *Mater Sci Eng C* **1999**, 8, 495
17. O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa,

- T. Hashimoto, *Langmuir* **2000**, 16, 6071
18. O. Pitois, B. Francois, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 574
 19. Srinivasarao, M.; Collings, D.; Philips, A.; Patel, S. *Science* **2001**, 292, 79.
 20. (a) N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, T. Sawadaishi, X. Cieren, K. Ijiro, O. Karthaus, M. Shimomura, *Thin Solid Films* **1998**, 854, 327
(b) E. Serhatli, T. Kacar, *J. Appl. Poly. Sci.* **2006**, 99, 3187
 21. O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Langmuir* **2000**, 16, 6701
 22. M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, *Science* **2001**, 292, 79
 23. M. H. Stenzel, T. P. Davis, A. G. Fane, *J Mater. Chem.* **2003**, 13, 2090
 24. H. Yabu, and M. Shimomura, *Langmuir* **2006**, 22, 4992
 25. H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, M. Shimomura, *Langmuir* **2005**, 21, 3235