

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

聚氧代氮代苯并環己烷的研究與應用(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-009-006-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學系(所)

計畫主持人：張豐志

計畫參與人員：張豐志

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 5 月 26 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 (期中報告)

(計畫名稱)

聚氧代氮代苯并環己烷的研究與應用(2/3)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC-94-2216-E-009-006-

執行期間：94年8月1日至95年7月31日

計畫主持人：張豐志

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢
 涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學應用化學系

中 華 民 國 95 年 5 月 25 日

(二)中、英文摘要及關鍵詞(keywords)。

中文摘要:

固體表面的液體抵抗性在許多方面的應用上是不可或缺的，這些應用包括預防在寒天氣下物體表面結冰、阻止人工血管中血塊凝集、紡織品的沾污抵抗性。承上所述，poly(tetrafluoroethylene) (PTFE 鐵氟龍)被認為是低表面能材料的一個基準點，它除了具有對水的良好抵抗性之外還具有許多良好的特性，例如：高的熱穩定性、低的化學活性、低的摩擦力。但是鐵氟龍的應用性卻因為它的一個缺點而受到限制，此缺點為鐵氟龍缺乏對低表面能液體的抵抗性，此處所說的低表面能液體指的是油性液體。在之前的文獻報導梳狀含氟高分子(例如：poly-(perfluoroalkylacrylate)) 展現出相當低的表面能且可改善鐵氟龍的油性液體抵抗問題。這些梳狀含氟高分子的特徵為具有柔軟的線性主鏈且具有低分子間作用力的側鏈。但是這些梳狀含氟高分子的單體非常昂貴因此限制它們在工業上的應用性。

本研究主要致力於以較低價的原料開發一兼雙疏特性及良好成膜性的低表面能高分子材料。在本研究中，我們發現一新穎的高分子；聚氧代氮代苯并環己烷具有較鐵氟龍更低的表面能。我們探討聚氧代氮代苯并環己烷交聯過程中液體接觸角與表面能之變化，其表面能是利用 Owens, Wendt, and Kaelble 方法求得。聚氧代氮代苯并環己烷為一新型態之低表面能材料，它與含氟高分子及矽氧烷高分子皆具有低的表面能，此外他還具有低價與容易製程之優點，此低表面能高分子材料的開發可對塗料工業帶來深遠影響。

英文摘要:

Liquid repellency of solid surfaces is critical for many applications; these include the prevention of icing in cold weather, stopping clotting in artificial blood vessels, and stain-resistant textiles. In this context, poly(tetrafluoroethylene) (Teflon) is considered to be the “benchmark” low surface free energy material, displaying water repellency in combination with other desirable properties such as high thermal stability, chemical inertness and a low coefficient of friction. However, Teflon has limitations in that it

exhibits poor repellency toward low surface tension liquids such as oils. Comblike fluoropolymers i.e. poly- (perfluoroalkylacrylate) possessing a flexible linear backbone onto which side-chains with low intermolecular interactions are attached, exhibit low surface free energy and improve liquid repellency. The monomers of comblike fluoropolymers are very expensive so that limit their industrial applications.

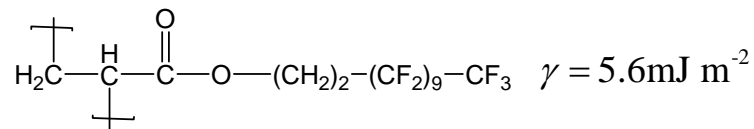
Our research efforts are currently directed towards the development of amphiphobic, low surface free energy polymeric materials with good film-forming characteristics. In this study, we discovered that a new polymer material polybenzoxazine possesses surface free energy even lower than that of the pure Teflon. We determine the evolution of contact angles and the surface free energies during the polymerization of the polybenzoxazine based on the Owens, Wendt, and Kaelble's Method (Two-Liquid Geometric Method). Compared with conventional fluoropolymers or silicones, these polybenzoxazines provide a brand new class of low surface free energy material with the advantages of being lower price and easier processing.

(Key words : poly(tetrafluoroethylene), polybenzoxazine , amphiphobic, low surface free energy)

前言:

低表面能材料具有相當多的應用性，並引起廣泛的研究。這些應用包括預防在寒天氣下物體表面結冰、阻止人工血管中血塊凝集、紡織品的沾污阻抗性、衛浴玻璃及廚房磁磚的防霧自清潔功能、大樓帷幕玻璃或外牆之塗料開發或汽車前擋風玻璃和兩旁照後鏡的疏水防污、運用於船艦與飛行器外殼上降低因阻力造成的燃料消耗及廢氣污染。承上所述，Poly(tetra- fluoroethylene)；鐵氟龍(surface free energy $\gamma = 22\text{mJ m}^{-2}$)(1)，是低表面能材料的一個基準點，但是它卻有較低的油阻抗性及表面微結晶的缺點，以及不易加工的特性，這些缺點限制他的應用性。因此低表面能高分子材料在學界與業界仍有相當多的研究在進行。

低表面能高分子化學結構的設計要點可大致分為下列各項：1. 加入含氟官能基團，在聚合物中隨著烷基上的氫被氟取代的數目增加其表面能會下降。(2-6) $\text{CH}_2(36\text{dyne cm}^{-1}) > \text{CH}_3(30\text{dyne cm}^{-1}) > \text{CF}_2(23\text{dyne cm}^{-1}) > \text{CF}_3(15\text{dyne cm}^{-1})$ 2. 相同的高分子，amorphous 高分子之表面能會較 crystalline 高分子的表面能低(7)。3. 一般來說，主鏈柔軟的高分子具有較低表面能。此外，我們亦可將高分子設計為梳狀結構，並藉由這些側鏈達到降低分子間作用力，如此一來表面能也會下降(8)。4. 若將梳狀高分子的側鏈改質為具含氟官能基，可得到一極低表面能材料(9)，其結構如圖一所示。



圖一 poly(perfluoroalkylacrylate)s, PFA

常見之低表面能材料皆含有氟原子，其缺點為價格較高與不易加工等，因此我們希望開發依不含氟之低表面能材料。本研究主要致力於以較低價的原料開發一兼疏水與疏油(雙疏)特性及良好成膜性的低表面能高分子材料。此類高分子材料具有商業上廣泛的應用性，可用於潤滑、磨損控制以及有抗污自潔功效。此低表面能高分子材料的開發可對塗料工業帶來深遠影響。

研究方法及步驟

我們在本研究中發現一新種類之低表面能材料；聚氧代氮代苯并環己烷 (polybenzoxazine)。聚氧代氮代苯并環己烷為一新穎的酚醛樹脂，此類高分子由於具有許多良好的特性，已經吸引學術界和工業界廣大的興趣，其良好之特性包括：高性能，低成本和易於製程(10)。聚氧代氮代苯并環己烷不但保有傳統酚醛樹脂的優點；耐熱、良好的電子特性以及火焰阻隔性，此外，聚氧代氮代苯并環己烷還擁有其獨特的特性，例如：在主結構中雖然含有相當多的氫氧基但卻有低的水吸收率、在交聯聚合過程中收縮或膨脹的體積變化趨近於零(11)、具有良好的化學(12)及紫外光阻抗性(13)、較低的介電常數(14)以及高的玻璃轉移溫度(Tg)(15)。聚氧代氮代苯并環己烷與其他高性能高分子之比較如表一所示。此種高分子的熱性質與介電性質已被廣泛的探討，但在表面特性(表面自由能 surface free energy)方面至今卻沒有相關研究的文獻發表。一般熱固性高分子，如環氧樹脂(epoxy)，表面自由能會隨著交聯轉化率(conversion)的提升而增加(16,17)。但我們所研究的高分子卻展現出獨特的性質，其表面自由能會隨著交聯轉化率的提升而下降，疏水的特性也會隨著交聯反應的進行有明顯變化。

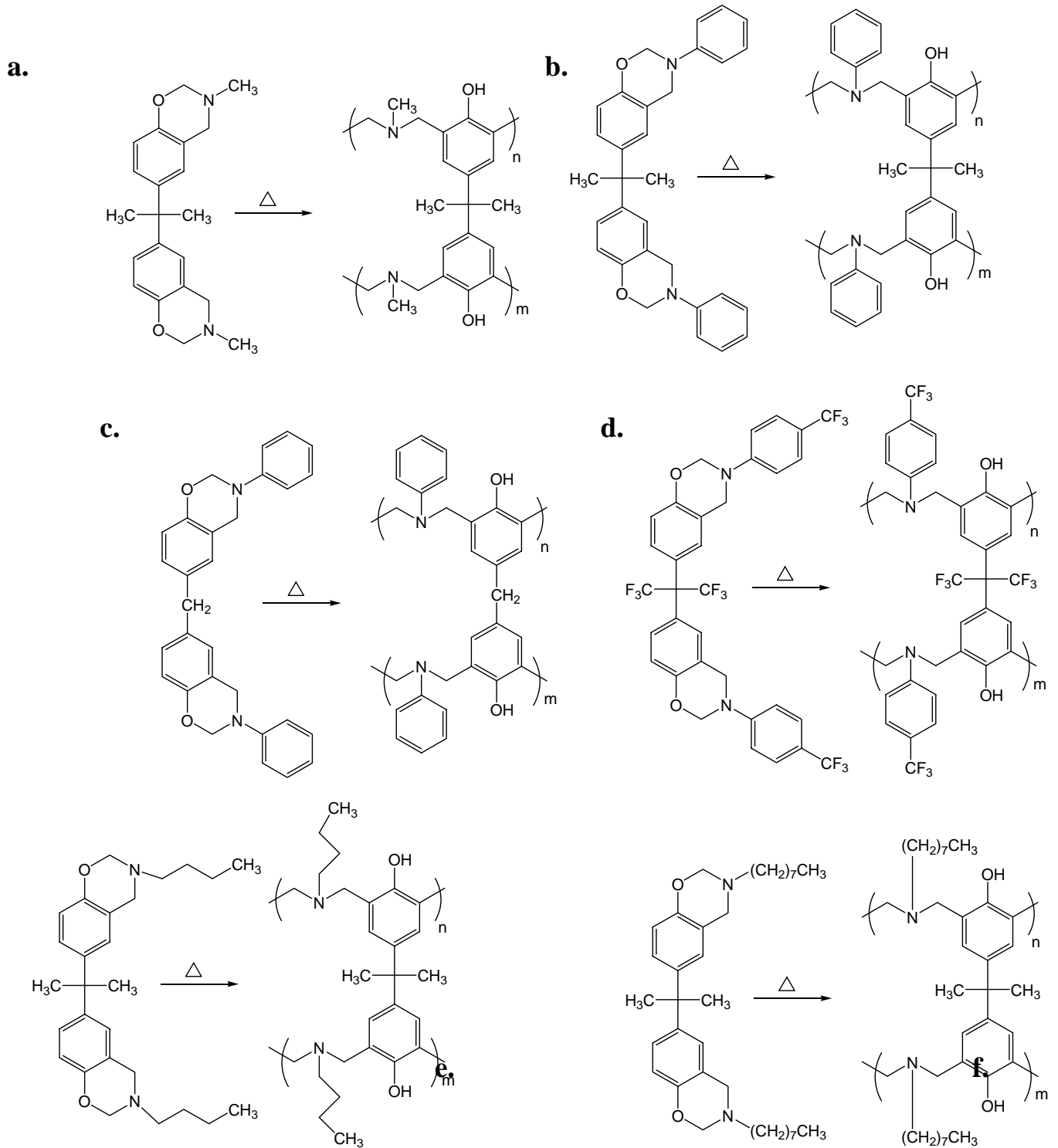
本計劃擬以聚氧代氮代苯并環己烷為主體，開發一兼雙疏特性及良好成膜性的低表面能高分子材料。此種高分子材料之單體可直接購得之種類少且價格偏高。因此我們將利用有機合成方法，自行由成本低廉的原物料合成高分子單體。得到高分子單體後，我們將利用不同方法(旋轉塗佈法，含浸法)測試它的成膜性。得到高分子薄膜後利用原子力顯微鏡觀察高分子表面形貌觀察，再以接觸角量測系統量測高分子表面親疏水與親疏油特性以及高分子表面能。最後，綜合以上實驗成果提出一由單體合成到表面性質詳盡探討之報告。

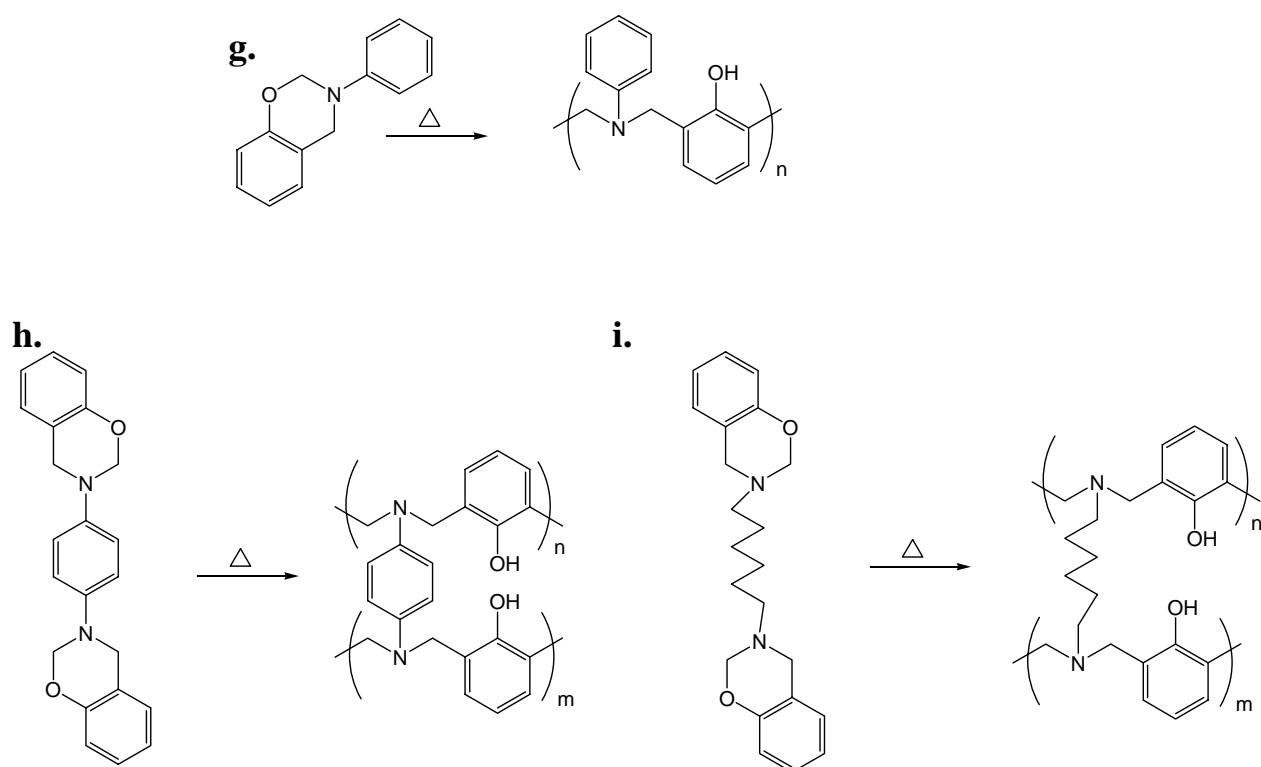
表一 聚氧代氮代苯并環己烷與其他高性能高分子之比較(14)

Property	Epoxy	Phenolics	Toughened BMI	Bisox-phen (40:60)	Cyanate ester	P-T resin	
	Polybenzoxazine						
Density (g/cc)	1.2–1.25	1.24–1.32	1.2–1.3	1.3	1.1–1.35	1.25	1.19
Max use temperature (°C)	180	200	~200	250	150–200	300–350	130–280
Tensile strength (MPa)	90–120	24–45	50–90	91	70–130	42	100–125
Tensile modulus (GPa)	3.1–3.8	03/05	3.5–4.5	4.6–5.1	3.1–3.4	4.1	3.8–4.5
Elongation (%)	3–4.3	0.3	3	1.8	02/04	2	2.3–2.9
Dielectric constant (1 MHz)	3.8–4.5	04/10	3.4–3.7	–	2.7–3.0	3.1	3–3.5
Cure temperature (°C)	RT–180	150–190	220–300	175–225	180–250	177–316	160–220
Cure shrinkage (%)	>3	0.002	0.007	<1	~3	~3	~0
TGA onset (8C)	260–340	300–360	360–400	370–390	400–420	410–450	380–400
Tg (°C)	150–220	170	230–380	160–295	250–270	300–400	170–340
GIC (J/m ²)	54–100	–	160–250	157–223	–	–	168
KIC (MPa m ^{1/2})	0.6	–	0.85	–	–	–	0/9

聚氧代氮代苯并環己烷之單體與高分子合成

我們根據文獻上的方法(18,19)合成各種聚氧代氮代苯并環己烷之單體與高分子。本研究所使用之單體可為單官能基或雙官能基之氧代氮代苯并環己烷(benzoxazine)。各種聚氧代氮代苯并環己烷之單體與高分子的結構如 scheme1 所示。





Scheme 1

薄膜形成與交聯聚合

將氧代氮代苯并環己烷之單體依 30 mg/mL 的濃度溶於四氫呋喃(tetrahydrofuran)中，然後利用旋轉塗佈機將溶液塗佈於玻璃基板(100 × 100 × 1 mm)上。接著將基板置於 60°C 之烘箱中一小時以去除溶劑。利用不同的溫度與時間進行交聯聚合反應。

傅氏轉換紅外線光譜儀

我們所使用的紅外線光譜量測是利用 Nicolet Avatar 320 FTIR Spectrophotometer，掃描次數為 32 次，解析度為 1 cm^{-1} 。

原子力顯微鏡

原子力顯微鏡的影像是利用 Digital Instruments DI5000 scanning probe microscope 測得，為了將探針與試片表面的傷害降到最低，我們採用 tapping mode 的量測模式。

接觸角量測

樣品製作完成後，我們利用接觸角量測系統；Krüss GH-100；於 25°C 下進行接觸角量測。在前進角量測中，液滴由 3 μL 加大至 5 μL ，每個試片進行三組量測，每個樣品至少量測兩個試片，所以一個樣品有六個數據。我們選擇量測的液體為去離子水與二碘甲烷(Diodomethane)。

表面能計算

本研究的表面能是利用 Owens, Wendt(20), and Kaelble(21)方法(二液法)求得。本方法將固體表面能 γ_s 分為兩個部分：一為分散相 γ_s^d ，一為極性相 γ_s^p 。

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad <1>$$

接觸角與表面能各項參數之間的關係可以下列關係式展現出來：

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad <2>$$

γ_{LV} 為液體表面能， θ 為測試液體液滴在固體表面之角度。為求出分散相與極性相之表面能，必須使用兩種液體：

$$\begin{aligned} \gamma_{LV1}(1 + \cos \theta_1) &= 2(\gamma_s^d \gamma_{LV1}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV1}^p)^{1/2} \\ \gamma_{LV2}(1 + \cos \theta_2) &= 2(\gamma_s^d \gamma_{LV2}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV2}^p)^{1/2} \end{aligned} \quad <3>$$

測得兩種液體之接觸角後，帶入上式即可求得固體之表面能。本研究中我們選擇量測的液體為去離子水與二碘甲烷(Diiodomethane)，其表面能參數如表二所示。

表二 水與二碘甲烷之表面能參數(mJ/m²)(22,23)

	H ₂ O	CH ₂ I ₂
γ_{LV}^d	21.8	48.5
γ_{LV}^p	51.0	2.3
γ_{LV}	72.8	50.8

高分子分子量與表面能的關係

當高分子的分子量增加時，會導致表面熵(entropy)下降，此時表面能會提升。在分子量趨近於無限大時，表面能與表面熵卻是有限的。當分子量大到一定程度以上，分子量對於表面能的影響將減弱，甚至不影響表面能。例如：poly (vinyl acetate) 的分子量在 11000-120000 時，分子量幾乎不影響表面能。

結晶對於高分子表面能之影響

在結晶與融化互換的系統中，結晶區表面能 γ^c 與非結晶區表面能 γ^a 之間的關係可用下列公式表示：

$$\gamma^c = \left(\frac{\rho_c}{\rho_a}\right)^n \gamma^a \quad <4>$$

其中 n 為 Macleod's exponent, ρ_c 為結晶區的密度, ρ_a 為非結晶區的密度。結晶與融化互換的系統中, 表面能的變化是不連續的, 因為密度的變化是不連續的。由於 ρ_c 通常大於 ρ_a , 所以結晶區域之表面能較非結晶區域來得高。舉例說明, 在 polyethylene 的系統中 $n = 3.2$ 、 $\gamma^a = 35.7 \text{ mJ/m}^2$ 、 $\rho_a = 0.855 \text{ g/ml}$ 在 20°C 時。結晶區的密度 ρ_c 為 1.000 g/ml 。以上述公式計算出來的結晶區表面能 γ^c 為 58.9 mJ/m^2 , 與實驗值 53.6 mJ/m^2 非常符合。Semicrystalline polymer 的表面都會被非結晶區覆蓋, 因為非結晶區有較小的表面能, 所以他會浮到表面上。(2)

實驗結果

氧代氮代苯并環己烷之單體合成鑑定

我們利用核磁共振光譜(NMR)、紅外線光譜(FT-IR)以及氣相層析質譜(GC-Mass)，進行氧代氮代苯并環己烷單體之結構鑑定。由所測得之數據，顯示我們所合成出來之單體其結構正確，此外，我們發現進形氧代氮代苯并環己烷單體合成時以間甲醛(para-formaldehyde)固體取代甲醛水溶液可降低雜質的生成。我們在圖二至七中展示 compound e, f 之核磁共振光譜(NMR)、紅外線光譜(FT-IR)以及氣相層析質譜(GC-Mass)

氧代氮代苯并環己烷薄膜形成與交聯聚合結果

在我們合成九個化合物中以 sample a; 2,2-bis(3,4-dihydro-3- methyl-2H-1,3-benzoxazine) propane (BA-m benzoxazine) 與 sample b 2,2-bis(3,4-dihydro-3-phenyl-2H-1,3-benzoxazine) propane (BA-a benzoxazine) 的成膜性最佳。在反應前後薄膜均良好完整。Sample c 的成膜性亦佳，但其所形成之高分子熱穩定性不如 sample b 來的良好。Sample d 之小分子成膜性良好，但經交聯反應形成高分子之後，薄膜會出現缺陷，無法進行後續量測。Sample e 與 f 之單體在成膜後，靜置一段時間後會產生 dewetting 現象，薄膜表面會出現圓形孔洞，最終導致薄膜完全破壞。Sample g; 3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine (Pa benzoxazine) 有不錯的成膜性。Sample h 與 i 具有結晶性，無法用旋轉塗佈的方法形成薄膜。

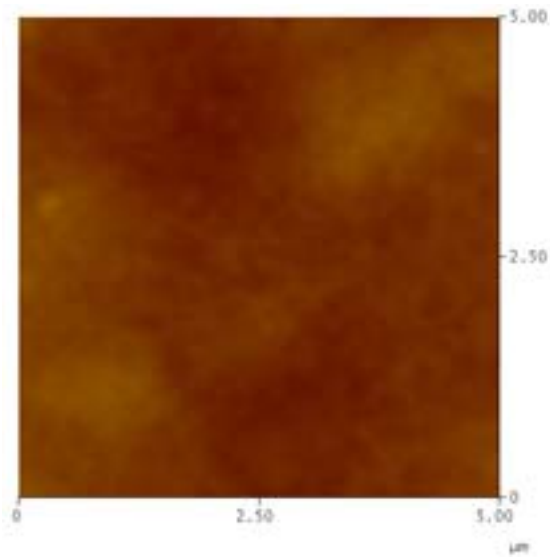
聚氧代氮代苯并環己烷之接觸角

聚氧代氮代苯并環己烷之接觸角量測，主要是以 BA-a、BA-m 與 Pa benzoxazine 為主。液體於 BA-a、BA-m 與 Pa benzoxazine 表面的接觸角隨交聯時間的變化如表三、四、五所示，我們可明顯發現到，在聚氧代氮代苯并環己烷的交聯系統中水與二碘甲烷之接觸角度隨交聯時間的增加明顯提升。

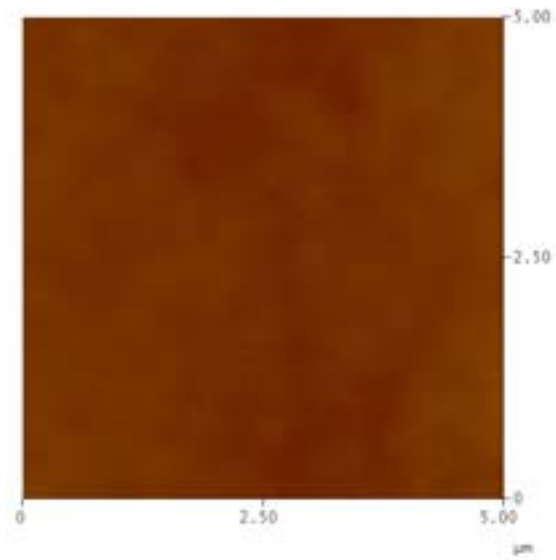
聚氧代氮代苯并環己烷之表面能變化

聚氧代氮代苯并環己烷之表面能量測，主要是以 BA-a、BA-m 與 Pa benzoxazine 為主。BA-a、BA-m 與 Pa benzoxazine 隨交聯時間之表面能變化如表六、七、八所示，我們可明顯發現到，在聚氧代氮代苯并環己烷的交聯系統中表面能隨交聯時間的增加明顯降低。其中 BA-m benzoxazine 在 210°C 下反應 1 小時後之表面能為 16mJ/m²，比鐵氟龍之表面能(22mJ/m²)更低。

聚氧代氮代苯并環己烷表面之原子顯微鏡影像

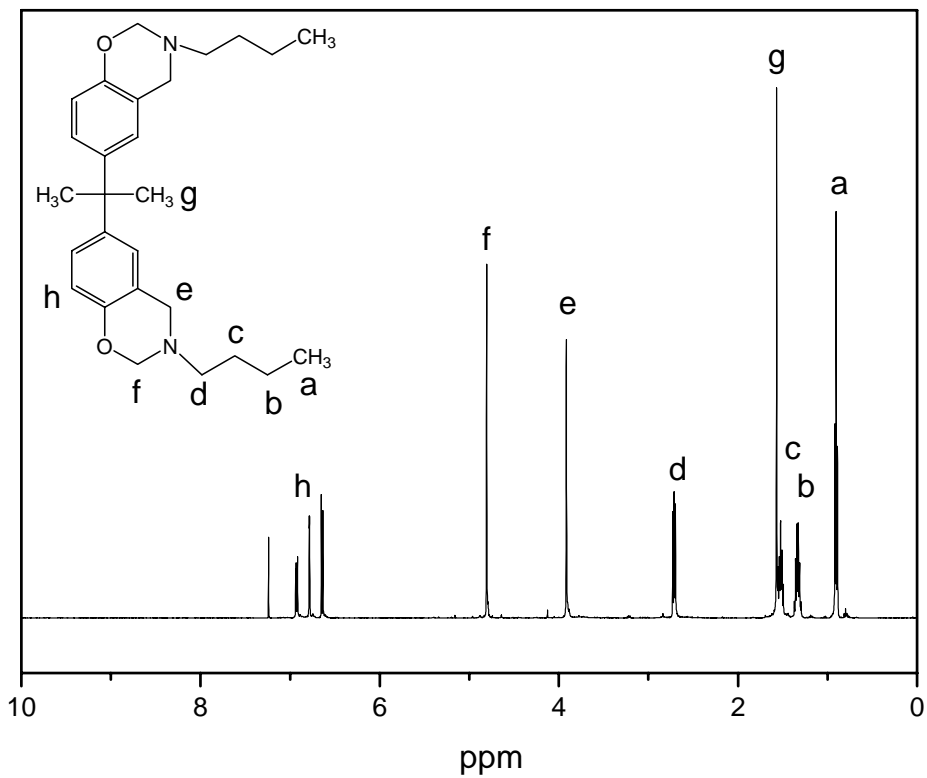


BA-a polybenzoxazine
240°C 1h rms roughness = 1.7nm

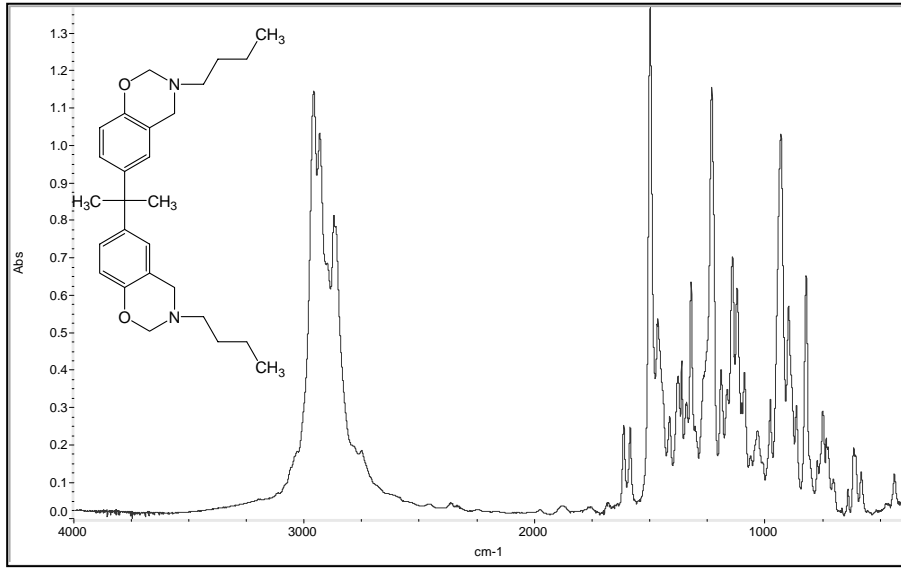


BA-m polybenzoxazine
210°C 1h rms roughness = 0.2nm

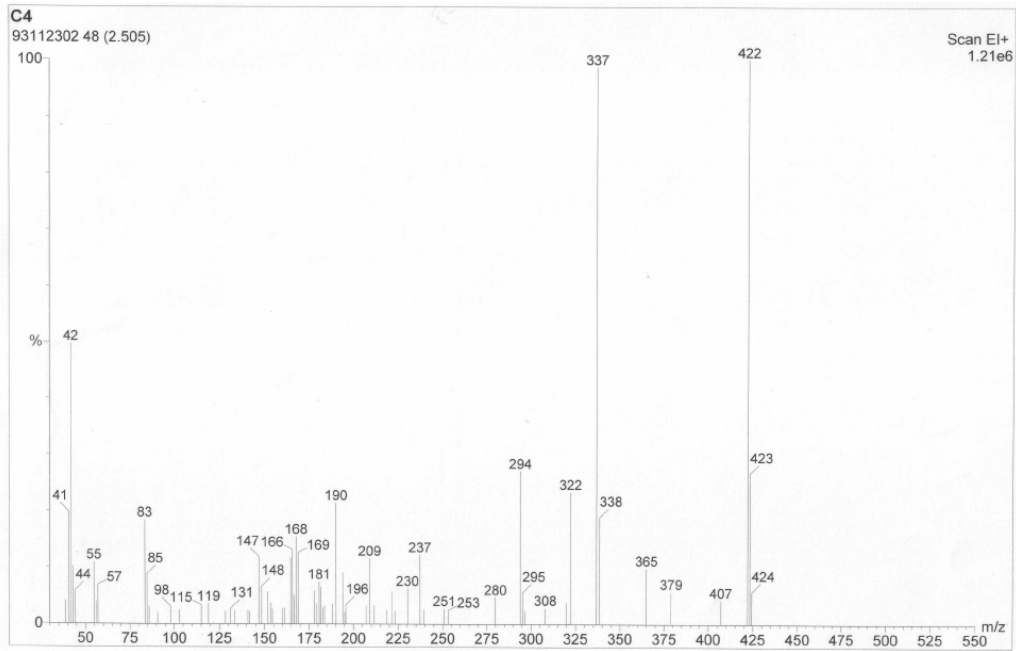
BA-a 與 BA-m polybenzoxazine 之表面粗糙度皆小於 3nm，因此可知表面型態對於表面能的影響是可以忽略的，polybenzoxazine 的表面能變化主要是來自於交聯反應後表面化學結構的變化。



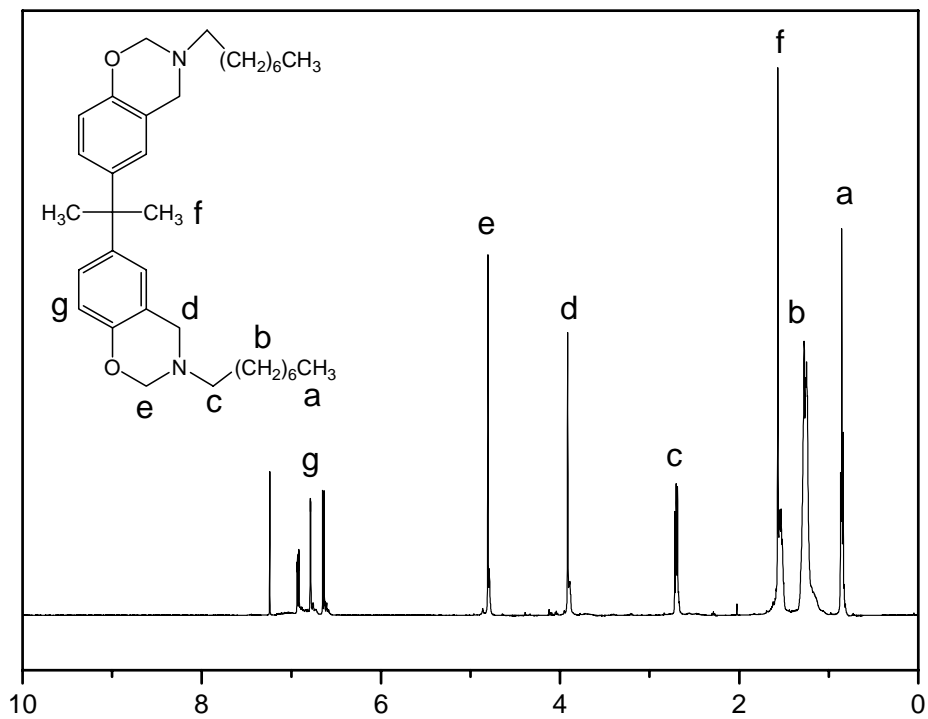
圖二 Compound e 之核磁共振光譜



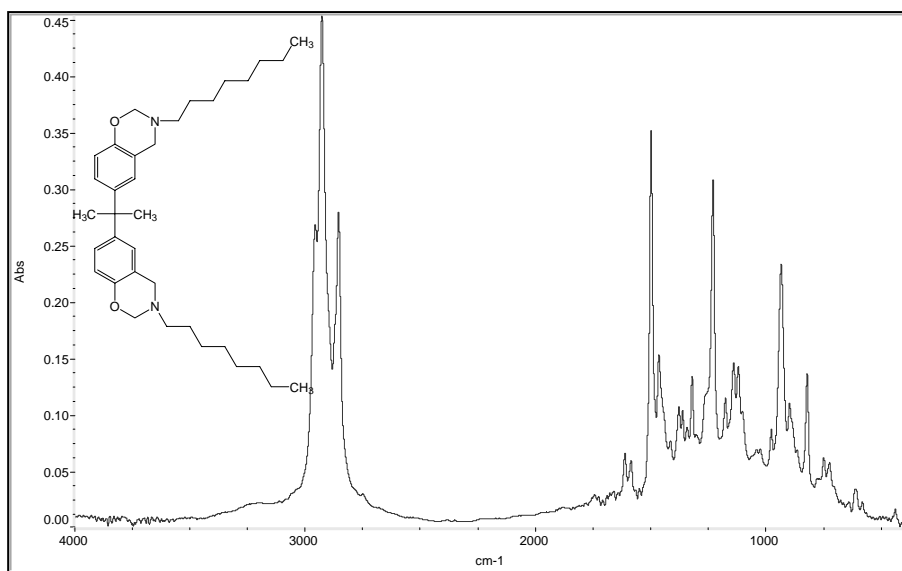
圖三 Compound e 之紅外線光譜



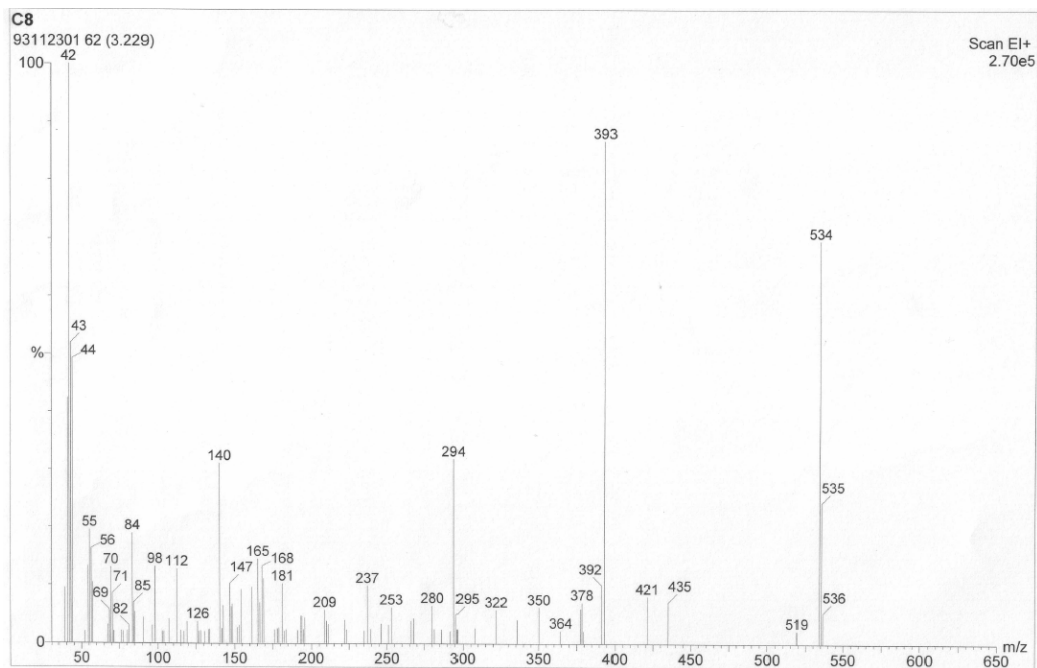
圖四 Compound e 之氣相層析質譜



圖五 Compound f 之核磁共振光譜

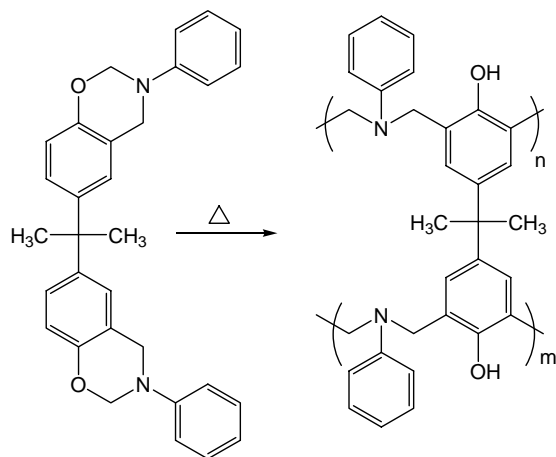


圖六 Compound f 之紅外線光譜



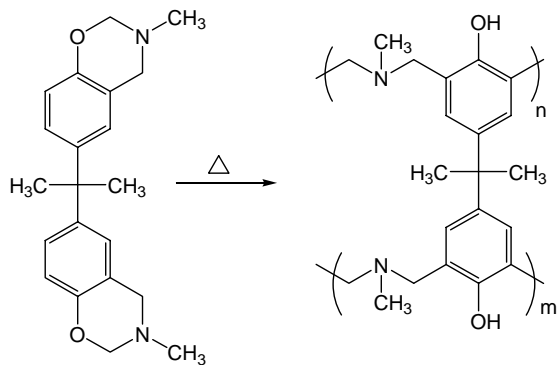
圖七 Compound f 之氣相層析質譜

表三 在 BA-a benzoxazine 交聯系統中水與二碘甲烷之接觸角度隨交聯時間之變化



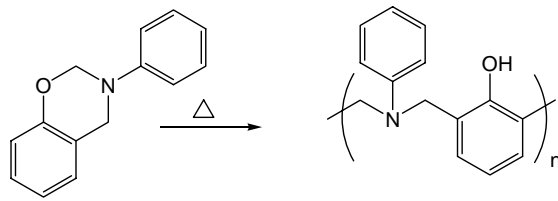
溫度(°C)	時間(小時)	測試液體	
		水	二碘甲烷
60	0.5	97.9±1.8	17.6±0.9
	1	97.6±0.8	26.1±1.3
	2	98.6±1.5	36.8±1.5
	4	98.1±1.4	44.7±1.5
	8	98.6±1.5	46.4±1.7
150	22	98.8±0.7	47.4±1.5
	1	99.5±1.7	40.6±1.7
	2	98.6±0.5	49.2±1.3
	4	98.7±0.4	61.0±2.0
	8	103.0±0.5	69.8±1.9
180	22	104.3±0.5	70.8±1.8
	0.5	97.7±0.4	50.5±1.1
	1	98.8±0.5	59.3±1.3
	2	104.1±0.4	71.6±1.6
	4	104.2±0.4	71.5±1.7
210	8	92.2±0.3	61.1±2.0
	0.5	108.5±0.5	63.2±1.7
	1	111.5±0.4	76.8±1.5
	2	110.7±0.6	76.5±1.5
240	4	92.3±0.5	63.8±1.6
	8	79.4±1.1	55.7±1.5

表四 在 BA-m benzoxazine 交聯系統中水與二碘甲烷之接觸角度隨交聯時間之變化



溫度(°C)	時間(小時)	測試液體		
		水	二碘甲烷	
60	0.5	75.3±1.4	12.6±0.5	
	1	101.8±1.2	52.4±1.5	
	2	109.3±0.5	59.2±1.7	
	180	4	113.7±0.6	72.5±2.0
		8	113.6±0.4	81±1.3
210	22	111.9±0.4	80.8±1.7	
	0.5	105.2±0.4	76.4±1.9	
	1	114.0±0.3	82.1±1.7	
	2	112.5±0.3	81.7±1.5	
	4	103.0±0.4	72.2±1.8	
	8	80.4±0.5	59.3±1.3	

表五 在 Pa benzoxazine 交聯系統中水與二碘甲烷之接觸角度隨交聯時間之變化



溫度(°C)	時間(小時)	測試液體	
		水	二碘甲烷
60	0.5	59.8	28.3
	1	77.2	45.2
	2	76	45.9
	4	75.9	48
180	8	68.1	49.6
	1	83.8	63.5
	2	86	63.8
	4	81.5	62.2

表六 在 BA-a benzoxazine 交聯系統中表面能隨交聯時間之變化

Temperature (°C)	Time (hour)	surface free energy components (mJ/m ²)		
		γ_s^d	γ_s^p	γ_s
60	0.5	52.33	0	52.33
	1	47.60	0.01	47.61
150	2	42.99	0.00	43.00
	4	37.99	0.12	38.11
	8	36.75	0.21	36.96
	22	36.42	0.14	36.56
	1	40.97	0.00	40.97
180	2	34.91	0.31	35.22
	4	27.21	0.84	28.05
	8	22.26	0.75	23.01
	22	21.87	0.61	22.48
	0.5	34.07	0.36	34.43
210	1	28.38	0.69	29.08
	2	21.37	0.69	22.07
	4	21.33	0.68	22.01
	8	25.64	2.53	28.17
	0.5	27.95	0.00	27.95
240	1	19.39	0.12	19.52
	2	19.44	0.17	19.61
	4	23.89	2.88	26.77
	8	26.18	7.23	33.41

表七 在 BA-m benzoxazine 交聯系統中表面能隨交聯時間之變化

Temperature (°C)	Time (hour)	surface free energy components (mJ/m ²)		
		γ_s^d	γ_s^p	γ_s
60	0.5	43.99	6.57	50.56
	1	33.85	0.06	33.91
	2	30.95	0.05	31.00
180	4	22.63	0.00	22.63
	8	17.15	0.12	17.27
	22	17.16	0.16	17.32
210	0.5	18.47	0.90	19.37
	1	16.56	0.13	16.69
	2	16.54	0.24	16.78
	4	20.70	0.95	21.65
	8	24.14	7.48	31.62

表八 在 Pa benzoxazine 交聯系統中表面能隨交聯時間之變化

Temperature (°C)	Time (hour)	surface free energy components (mJ/m ²)		
		γ_s^d	γ_s^p	γ_s
60	0.5	36.62	13.72	50.34
	1	32.13	6.35	38.48
180	2	31.41	7.10	38.52
	4	30.13	7.56	37.69
	8	27.37	12.80	40.17
210	1	22.24	6.57	28.82
	2	22.52	5.52	28.04
	4	22.57	7.53	30.10

結論

本研究致力於以較低價的原料開發一兼雙疏特性及良好成膜性的低表面能高分子材料。我們發現一新穎的高分子；聚氧代氮代苯并環己烷具有較鐵氟龍更低的表面能。聚氧代氮代苯并環己烷交聯過程中水與二碘甲烷之接觸角度隨交聯時間的增加明顯提升，表面能隨交聯時間的增加明顯降低，其表面能是利用 Owens, Wendt, and Kaelble 方法求得。聚氧代氮代苯并環己烷為一新型態之低表面能材料，它與含氟高分子及矽氧烷高分子皆具有低的表面能，此外他還具有低價與容易製程之優點，此低表面能高分子材料的開發可對塗料工業帶來深遠影響。

計畫成果自評:

此計劃本年度總計發表了三篇論文整理如下:

Chang, F. C. et al., Fabrication of Biomimetic Super-Amphiphobic Surfaces through Plasma Modification of Benzoxazine Films, *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27, 336-337

Chang, F. C. et al., A New Class of Low Surface Free Energy Material, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 2248 –2251

Chang, F. C. et al., Syntheses and Characterizations of Polybenzoxazine Networks Containing Multifunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Nanocomposite, *Polymer* 2006, in press.

雖然本年度總計才三篇論文，但是其引響指數(Impact Factor)高達 15 點，所以篇篇都是非當重要的論文。尤其是第二篇發表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 雜誌上。此篇是公認在化學領域相當重要的雜誌，其引響指數高達 9.216。所以總結本年度此計劃的工作可謂相當的不錯，在質的工作上有非常明顯的突破，希望在下年度我們一樣能在質的上面有所進步。