

2014 年臺灣國際科學展覽會

優勝作品專輯

作品編號 030007

參展科別 化學

作品名稱 絲絲入扣-可發光高分子奈米纖維之探討

得獎獎項 大會獎：四等獎

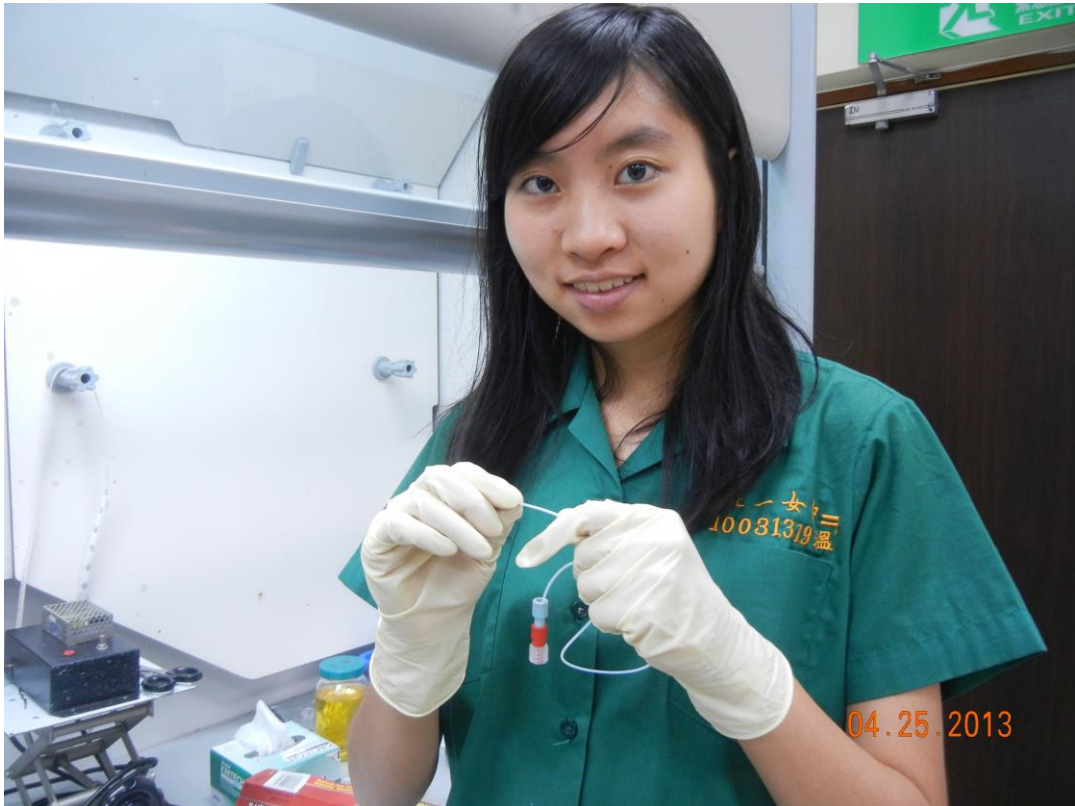
就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 許名智、陳文章

作者姓名 張湘婷

關鍵字 靜電紡絲、發光奈米纖維、聚集誘導發光特性

作者簡介



我是張湘婷，目前就讀於北一女中三年溫班。

從小，我就是個興趣廣泛、好奇心旺盛的小孩，對科學活動和創新思考都有著高度的熱忱。而在專題研究的過程中，全心全力的投入後有挫折有艱辛，卻也充滿著感動與振奮：第一次掙脫分數與教本的框架，以自己的邏輯去探索、第一次因為單純的「我知道了!」而勾起了由衷的笑容、第一次窩在實驗室奮鬥好幾個小時卻始終掛著滿足的微笑、第一次嘗到站在板前的作者，心中那無比的興奮與自信，儘管遇到許多困難與挫折，但一次次地突破後的我，反而擁有了更多的熱忱和展望！

摘要

過量的紫外線易引發皮膚病變。因此，我希望找出一種能將紫外光轉為有益皮膚之可見光的方法。我以可發光高分子奈米纖維為素材，嘗試了兩種不同的方法。

第一種為利用可發光之 PFO、PFBT 高分子來製造纖維。發現藉由添加特殊基團(BT)修飾，可改變纖維放光波長。另一種為使用聚乳酸混合聚集誘導發光特性(AIE)小分子。在比較各配方後，以 HPS 小分子與 PLA 120 mg/mL 溶於二氯甲烷:二甲基甲醯胺(7:3)製出的纖維最佳。而經由光譜圖的觀察比較可證明:電紡的拉伸特性及奈米尺寸的高比表面積，更能增加纖維的發光效率。期望未來能將其運用於光療面膜、抗紫外線衣物等方面。

Applications of Electrospun Nanofibers in Wavelength-Converting: Conjugated Polymer Fibers and Fibers with Aggregation-Induced Emission Attributes

Abstract

UV radiation can be harmful to human. In fact, constant exposure to it can even lead to skin cancer. The purpose of this research is to find an efficient way of changing ultraviolet light into visible light. From recent studies, electrospun(ES) nanofibers are proved to have many advantages. Therefore, I choose it as my material, and try to produce light-emitting nanofibers in two different ways. One is to use polyfluorene derivative, including PFO and PFBT; another is to combine PLA, which is biodegradable, and luminogens with aggregation-induced emission (AIE) attributes to produce a wavelength converted material. In the end, I find that both methods can be used to produce ES nanofibers. The emission colors can be changed not only by applying specific radical, which can cause energy transferring, to the polymer, but also by using other AIE luminogens. After taking all the factors that will effect the result of electrospinning, including the characters of solvent and the concentration, into account, I found 132 mg/mL PLA-HPS (10wt%) fibers prepared from dichloromethane/ DMF (3:7 v%) as the best prescription. And the study of spectrums also showed that ES fibers produced from this prescription have a better fluorescent efficiency than other ES fibers and the spin-coated films. In gensual comparison, the effect of stretching and the attribute of high specific surface area makes ES fibers a great wavelength converted material. In the future, I hope that it can be used in anti-UV material, laser and facial mask with phototherapy.

壹、前言

一、研究動機

在臭氧層破洞日益嚴重的今天，紫外線對皮膚的傷害已不容小覷。紫外線容易引起皮膚細胞的病變，造成日光性角質化。從世界氣象組織研究報告中發現，世界各地臭氧觀測儀器在過去 20 年來，每年平流層的臭氧含量平均遞減約 1%，並且預估到 2050 年時臭氧層預估將減少 16%。因此，我們希望能夠找到能將紫外線轉變為可見光的簡便且有效方法。不僅可以減少紫外光對皮膚的損害，更能將其能量做更有效的應用。而高分子聚合物抽成的纖維具有質輕、可塑性高、應用性廣等優點，適合做為我們的素材。因此我們選擇利用靜電紡絲的技術，製造奈米級的可發光高分子纖維，希望藉由高分子的優點及奈米材料高比表面積的特性，使我們所製出的纖維有更佳的光能轉換效果。

二、研究目的

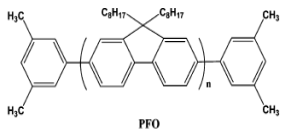
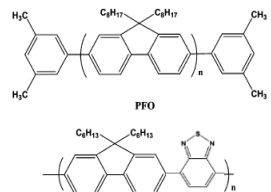
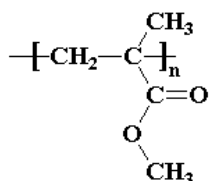
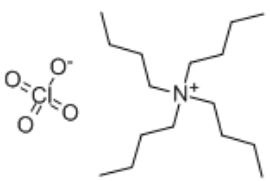
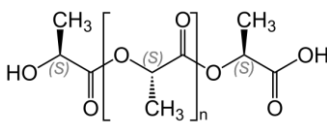
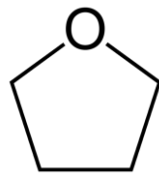
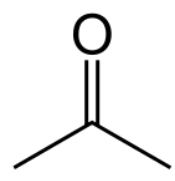
- (一) 藉由調整不同的電紡參數，找出最適的電紡條件
- (二) 試以可發光高分子(PFO/PFBT)與聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的混合高分子聚合物製造發光奈米纖維，並分析兩纖維的原理、性質
- (三) 試以聚集誘導發光分子(AIE)混合聚乳酸(PLA)的高分子聚合物製造發光奈米纖維，找出其最佳配方並分析其原理、性質
- (四) 比較旋轉塗佈薄膜及發光奈米纖維，探討擁有較佳光能轉換效率的一方

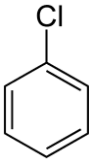
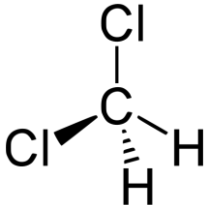
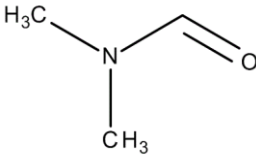
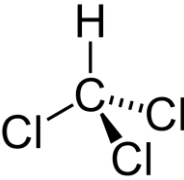
貳、 研究設備及器材

一、實驗器材

外加高壓電源器	穩流器	注射針頭
金屬收集器	電腦	高速攝影機
攪拌子	鑷子	電子秤
刮杓	鋁箔紙	紫外光燈源
燒杯	掃描式電子顯微鏡	吸光光譜儀
放光光譜儀	parafilm	塑膠接頭
樣本瓶	石英片	

二、實驗藥品

poly(9,9-dioctylfluorene), PFO  PFO	poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)99-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)01], PFBT  PFBT	聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA) 
四丁基高氯酸銨 (Tetrabutylammonium perchlorate, TBAP) 	聚乳酸 PLA(Poly(L-lactide)) 	HPS((1,1,2,3,4,5-hexaphenylsilole)) 
TPE(Tetraphenylethene) 	四氫呋喃 (C₄H₈O, THF)  註：洗液	丙酮 (CH₃COCH₃) 
氯苯(C₆H₅Cl,	二氯甲烷(CH₂Cl₂,	二甲基甲醯胺(C₃H₇NO,

Chlorobenzene) 	dichloromethane) 	dimethylformamide) 
氯仿 (CHCl₃) 		

參、 研究方法或過程

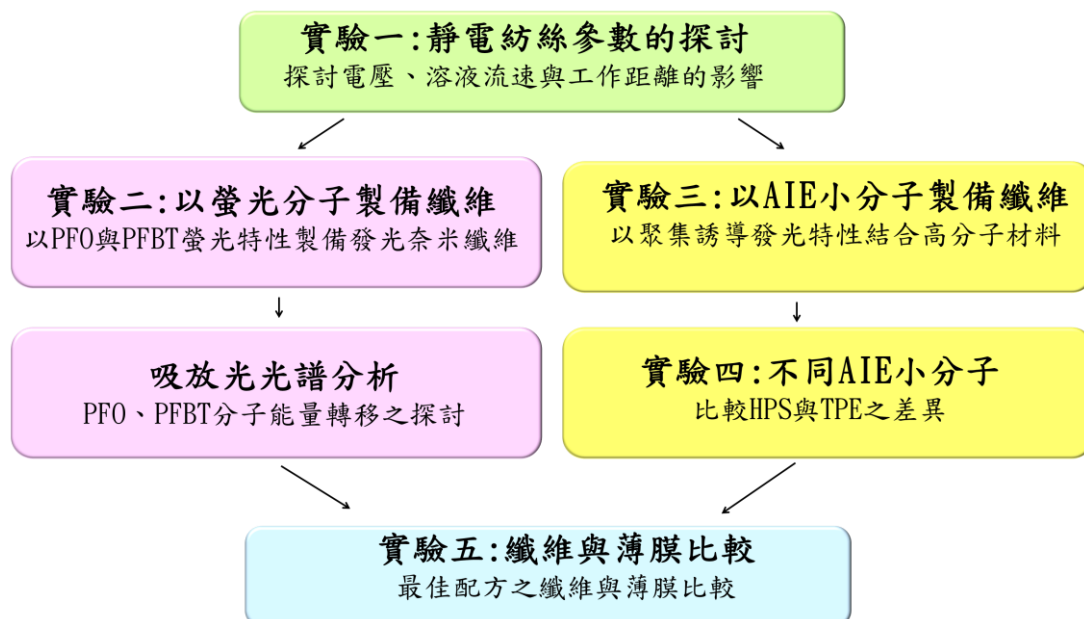
一、研究方法

本實驗主要分為兩大部分。在第一部分中，我們先藉由調整電紡噴絲的不同參數(溶液濃度、操作電壓、工作距離)以期找出電紡的最佳噴絲條件。接著我們選用 PFO、PFBT 與 PMMA 的混合溶液作為噴絲原料，希望利用其本身的螢光性質噴出不同顏色、不同字樣的樣品。最後，藉由觀察與光譜的分析比較其光學性質。

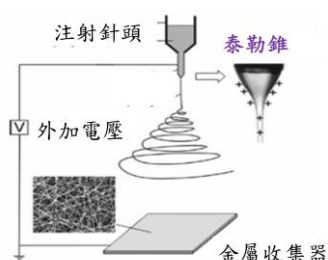
在實驗的第二部分，我們選用的高分子材料為具生物可降解性的聚乳酸 (Poly Lactic Acid(PLA))，能減少對生態的衝擊。而所選擇的小分子為 HPS(1,1,2,3,4,5-hexaphenylsilole)和 TPE(Tetraphenylethene)，希望藉由其具有的空間排斥性非平面構型，以及聚合後會誘導發光的性質，充分利用我們使用高分子聚合物的優勢——高分子本身高糾結度的特色促進 AIE 分子之發光能力，製出能放出可見光的奈米纖維。

最後，再比較各種製法與配方的奈米纖維後，找出擁有最佳的光能轉換機制的一方。

二、研究流程



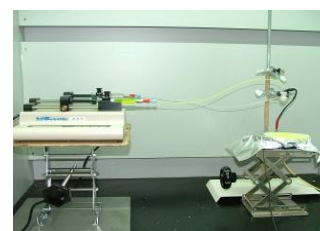
三、電紡原理



(圖 1) 電紡原理示意圖



(圖 2) 電紡實驗器材架
設圖



(圖 3) 轉接頭與鐵氟龍管
線

靜電紡絲技術能夠直接且連續生產高分子奈米纖維，在生產奈米纖維不織布上是目前最具潛力及效率的技術。

高分子靜電紡絲是利用靜電力(Electrostatic forces)去拉伸溶液，進而使之凝固成絲。其所需的設備，包括三個主要部分：(1) 高壓電供應器：可以提供約數十千伏特之高壓電供應器；(2) 注射器：可固定供應量及供應速率之注射器，包含毛細管或細針；(3) 收集器：具導電性的各式形狀收集器。而在紡絲的過程中，首先將高分子溶於適當的溶劑，再將高分子溶液輸送至紡嘴形成液滴，當施加高壓電後，液滴的底部會形成的結構，而隨著高分子電荷相互

排斥並克服溶液表面張力後，泰勒錐底部將射出帶電液柱並在電場作用下，以螺旋狀向下快速進行甩動延伸，在過程中液柱溶液中的溶劑迅速揮發，最後可在接地的收集板上取得纖維直徑為奈米等級的不織布膜。

四、AIE 原理

傳統的有機發光材料，有一個共通的缺點---聚集減損發光能力。即是傳統發光材料在聚集時，他們的發光能力會大為減低。那是因為大部分的傳統有機發光材料是以平面的芳香環組成。而愈多芳香環的連接，聚集時的 $\pi\pi$ 堆疊便會愈顯著，也因此的聚集減損發光能力效果愈明顯，影響實驗結果。因此我們使用 AIE(aggregation induced emission)分子，擁有此種特性的分子聚合後，反而會促進發光。有別於傳統的有機發光材料，AIE 特性的材料具有特殊的非平面螺旋槳型的構型。我們使用的 AIE 特性小分子為 HPS，在稀薄溶液中，六個苯基的螺旋會藉由轉槳釋放能量而抵銷掉發光的能力，因此不易發光。然而當 AIE 分子聚集時，螺旋槳型的結構使其不易產生堆疊，但螺旋槳的旋轉抵銷能力大受阻礙，因而可以促進發光。

五、研究過程

實驗一：靜電紡絲參數討論

(一) 目的：

在本實驗中，我們希望能改變濃度、工作距離和溶液流出速率三項變因，以找出最佳的電紡條件，作為往後實驗的標準。首先，固定以 200 mg/mL PMMA 和 10 %TBAP 溶液為溶液，PMMA 為一種不會發光的高分子材料，而 TBAP 為一種可溶於氯苯的鹽類，可使噴絲更穩定。

● 藥品：

1. 聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl methacrylate), PMMA)

2. 四丁基高氯酸銨(Tetrabutylammonium perchlorate, TBAP)
3. 氯苯(Chlorobenzene)

(二) 步驟：

1. 調配溶液

調配 200 mg/ml PMMA 和 10 %TBAP 溶液。先秤取 1000 mg 的 PMMA，再 100 毫克的 TBAP，最後加入 5 毫升的氯苯，配製出本實驗所需之溶液。

2. 架設器材

將配置好的溶液裝入注射針頭，再依序接上注射器、溶液推進器、高壓電源，隨後在注射器下方放置一接收器，以收集電紡絲成品，最後在裝置前方架設一高速攝影機以觀察細微變化。

3. 電紡噴絲

將高分子溶液注入針狀注射器中，並在注射器上施加一高電壓，使的溶液帶電，當溶液的同性電荷相斥力大過液體的表面張力，液滴表面便將噴射出帶電液柱，並在電場作用下，以螺旋狀向下甩動延伸，最後落在金屬收集器上。

- (1) 操作電壓

以固定 0.5 ml/hr 的推進速率將溶液推出，並在注射器施加不同的電壓，以固定的工作距離(13cm)進行噴絲，每種電壓(6.0~8.0kV 之間)各噴絲 5 分鐘，噴絲的過程中以攝影機拍攝泰勒錐型態。

- (2) 工作距離

以固定 0.5ml/hr 的推進速率將溶液推出，並在注射器固定施

加 7.7V 的電壓，但調整工作距離(10~20cm)，每種工作距離各噴絲 5 分鐘，記錄噴絲的散布範圍。

(3) 溶液流出速率

以固定 7.7V 的電壓，13cm 工作距離噴絲，但調整溶液流出速率，每種工作距離各噴絲 5 分鐘，噴絲的過程中以攝影機拍攝泰勒錐型態。

(4) 觀察與紀錄

待噴絲結束，觀察成品與照片，測量並記錄不同變因對電紡纖維的型態差異。

實驗二：靜電紡絲纖維製備-PFO

(一) 目的

在本實驗中，分別以 PMMA/PFO 與 PMMA/PFBT 為溶液，並利用實驗一的結果作為噴絲條件，再比較二者光學性質的不同。其中，PFBT 高分子是 PFO 分子再加上 BT 基團去修飾而形成的。

(二) 藥品：

1. 聚甲基丙烯酸甲酯 Poly(methyl methacrylate (PMMA))
2. poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO)
3. poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)99-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PFBT)
4. Tetrabutylammonium perchlorate(TBAP)
5. 氯苯(Chlorobenzene)

(三) 步驟：

1. 調配溶液

(1) 秤取 200 mg PMMA、20 mg PFO 和 14 mg TBAP 溶於 2 ml 氯苯，形成 PMMA/PFO 電紡溶液。

(2) 秤取 200 mg PMMA、20 mg PFBT 和 14 mg TBAP 溶於 2 ml 氯苯，形成 PMMA/ PFBT 電紡溶液。

2. 架設器材

依實驗一的順序與方法將實驗器材接起

3. 電紡噴絲

以固定 0.5 ml/hr 的流速、13cm 的工作距離進行噴絲，，噴絲的過程中以攝影機拍攝注射器附近的局部放大畫面。另外，使用一個具有文字空洞的特殊模型，並在模型板下放置鋁箔紙，收集具有文字圖樣的奈米纖維，並將奈米纖維的文字圖樣置於 UV 光下來觀察其發光性質。

實驗三：靜電紡絲纖維製備-AIE

(一) 目的

在實驗三中，我們將 PLA 和 HPS 的混合物溶於不同的溶劑，形成各種配方，經靜電紡絲後，藉由光譜分析、偏光、極化性質測定以及掃描式電子顯微鏡來觀察不同纖維的光學與表面結構特性，試圖找出最符合本實驗需求的配方與濃度。

(二) 藥品

1. 聚乳酸 PLA(Poly(L-lactide))

2. HPS(1,1,2,3,4,5-hexaphenylsilole)
3. 氯仿
4. 二氯甲烷(dichloromethane)
5. 二甲基甲醯胺(dimethylformamide)

(三) 步驟

1. 調配溶液

(1) HPS/PLA 配方一:以電子天秤秤取 200 mg PLA、20mg HPS，再將兩藥品溶於 1 ml 氯仿中，攪拌均勻形成溶液。

(註一):在決定使用此配方之前，我們曾經嘗試以氯苯及氯仿氯苯混合溶液，發現效果均不理想。(結果紀錄於表 4)

(2) HPS/PLA 配方二: 以電子天秤秤取 150 mg PLA、50mg HPS，再將兩藥品溶於 1 ml 氯仿中，加熱攪拌均勻形成溶液。

(3) HPS/PLA 配方三:以電子天秤秤取 120 mg PLA、12mg HPS，在參考之前之文獻後，決定溶劑之種類與比例。接著，將兩藥品溶於 1 ml 二氯甲烷:二甲基甲醯胺=7:3 之溶劑，攪拌均勻形成溶液。

(註二):在決定使用此配方之前，我們曾經嘗試 100mg/ml、120 mg/ml、140 mg/ml，最後決定以 120mg/ml 作為最終之濃度。(結果紀錄於表 4)

2. 靜電紡絲實驗

配方一到三皆重複以下步驟:

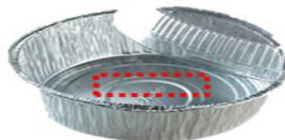
先依實驗一的器材架設方法將電紡器材依序架起。

依序開啟電源、穩流器、溶液推進器、外加電壓開關，以固定的條件進行電紡噴絲，使電紡成品自然落下至接收器上，一次噴絲約 20 分鐘。噴絲條件：

- 工作距離:13 cm
- 外加電壓:5.8~6.8kV(觀察泰勒錐形態做適度調整)
- 溶液流速: 0.5 ml/hr

3. 順向絲的收集

以順向分別收集配方二(PLA/HPS 150mg/ml 於氯仿)與配方三(PLA/HPS 120mg/ml 於混合溶劑)的成品：取 1~3 個鋁箔蓋，在蓋頂各割一 0.5x2.5cm 的窄縫，再將成品置於金屬收集器上並依步驟三的噴絲條件進行噴絲，以收取順向排列(垂直於窄縫)的細絲。如(圖 4)



(圖 4)挖洞鋁蓋示意圖

4. 性質測定

(1) 吸光光譜測定測試

(2) 放光光譜儀測試

(3) 掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscope) 測試

即是一種利用電子束掃描樣品表面從而獲得樣品信息的電子顯微鏡。它能產生樣品表面的高解析度圖像，多用來觀察樣品的表面結構。

(4) 順向絲偏光測定

將順向收集的電紡絲成品分別以經偏光處理後的垂直和平行光源照射，再藉由觀察其放光光譜儀光譜判斷其電紡特性。

實驗四：不同的 AIE 小分子的比較：HPS 與 TPE

(一) 目的

藉由使用不同的 AIE 小分子與 PLA 混合並噴絲，觀察其與 HPS 小分子混合溶液的性質差異。

(二) 藥品

1. 聚乳酸 PLA(Poly(L-lactide))
2. TPE(Tetraphenylethene)
3. 二氯甲烷(dichloromethane)
4. 二甲基甲醯胺(dimethylformamide)

(三) 步驟

1. 調配溶液

以電子天秤秤取 120 mg PLA、12 mg TPE，再將兩藥品溶於 1 ml 二氯甲烷:二甲基甲醯胺=7:3 之溶劑，攪拌均勻形成溶液。

2. 靜電紡絲

將配置好的溶液依實驗三中的靜電紡絲步驟進行紡絲。

噴絲條件：

- 工作距離:13 cm
- 外加電壓:7.4 ~8.0kV

- 溶液流速: 0.5 ml/hr

3. 順向絲的收集:

將噴絲成品依實驗三中的步驟收集順向絲。

4. 性質測定

(1) 吸光光譜測定(Ultraviolet-visible spectroscopy)測試

(2) 放光光譜測定 (PL)測試

實驗五：旋轉塗佈薄膜製備

(一) 目的

將由實驗三得出的最佳配方，改以塗佈的方式，製成薄膜，再藉由光譜分析，以比較近奈米級纖維與薄膜的性質差異。

(二) 藥品

1. 聚乳酸 PLA(Poly(L-lactide))
2. HPS((1,1,2,3,4,5-hexaphenylsilole)
3. 二氯甲烷(dichloromethane)
4. 二甲基甲醯胺(dimethylformamide)

(三) 步驟

1. 調配溶液

以電子天秤秤取 120 mg PLA、12mg HPS，再將兩藥品溶於 1 ml 二氯甲烷:二甲基甲醯胺=7:3 之溶劑，攪拌均勻形成溶液。

2. 塗佈薄膜

將 HPS/PLA 配方二(150mg/ml 於氯仿)的溶液經稀釋後，以 1000rpm/60sec 之轉速塗佈成薄膜，並且做吸光光譜測定和放光光譜測定的測定。

實驗六：發光奈米纖維應用—面膜製備

(一) 目的

根據實驗三、三的結果，我們發現以配方三(120 mg PLA、12mg HPS 溶於 1 ml 二氯甲烷:二甲基甲醯胺=7:3 之溶劑)所製成的電紡纖維效果最佳，故我們將該纖維製成面膜，並以吸光光譜測定燈測試其特性，已檢測該成品是否符合本實驗的需求。

(二) 藥品

1. 聚乳酸 PLA(Poly(L-lactide))
2. HPS((1,1,2,3,4,5-hexaphenylsilole)
3. 二氯甲烷(dichloromethane)
4. 二甲基甲醯胺(dimethylformamide)

(三) 步驟

1. 調配溶液

HPS/PLA 配方三:以電子天秤秤取 120 mg PLA、12mg HPS，再將兩藥品溶於 1 ml 二氯甲烷:二甲基甲醯胺=7:3 之溶劑，攪拌均勻形成溶液。

2. 靜電紡絲

將配置好的溶液依實驗三中的靜電紡絲步驟進行紡絲。

3. 製成面膜

將噴絲完成的電紡纖維，剪成面膜的形狀，並在 UV 燈下觀察其結果

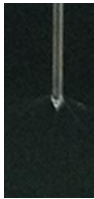
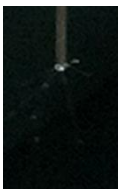
肆、 研究結果與討論

實驗一：靜電紡絲參數討論

(一) 以電壓為變因

藉由泰勒錐的觀察，電壓為 7.7kV 時實驗效果最佳。電壓過大則無法形成泰勒錐；電壓過小則泰勒錐會不穩定而不易成絲。由於泰勒錐的形成是和溶液的電荷排斥力與表面張力之間的交互作用有關，相較於表面張力，人工所外加的電壓所造成的電荷排斥力具有較大的變化與影響範圍，故調整外加電壓，會改變原本兩例之間的交互關係，進而影響泰勒錐的形成與噴絲的穩定性。

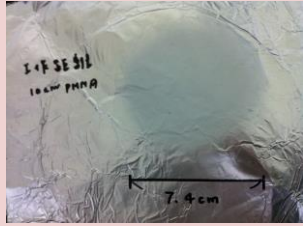
(表 1) 電壓對電紡的影響實驗結果

電壓 (kV)	5.0	6.0	7.0	7.7	8.0	9.0
噴絲 情形	無法成絲， 溶液直接滴 落	泰勒錐過大 而無法順利 成絲	泰勒錐過 大且不穩 定	泰勒錐穩 定，順利成 絲	泰勒錐時 有時無，不 穩定	無泰勒錐 無泰勒錐 形成
泰勒錐圖						

(二) 以工作距離為變因

藉由散布範圍的觀察，工作距離維 13 公分時實驗效果最佳。經由實驗推得距離過大則噴絲範圍過大，不易收集成品；距離過小，則甩動時間過短，會導致實驗效果不佳，絲之粗細過粗。

(表 2) 工作距離對電紡的影響實驗結果

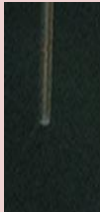
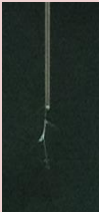
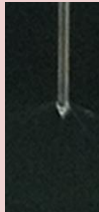
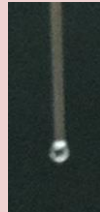
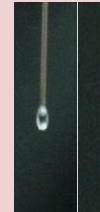
距離(cm)	噴絲情形	散布範圍
5	散布範圍小 (成絲半徑:收集器半徑= 8:25)	
10	散布範圍可再擴張 (成絲半徑:收集器半徑= 1:2)	
13	最佳距離 (成絲半徑:收集器半徑= 3:5)	
15	有些微灑出現象 (成絲半徑:收集器半徑= 4:5)	
20	部分紡絲落於收集器外 (成絲半徑:收集器半徑= 1:1)	
25	遍布範圍極大	

附註：金屬收集器為一半徑 7.5 公分的金屬扁平圓柱

(三) 以溶液流出速率為變因

藉由泰勒錐的觀察，溶液流出速率以 0.5ml/hr 時實驗效果最佳。過大或過小的流速皆會影響電紡的穩定性。

(表 3) 流速對電紡的影響實驗結果

流速 (ml/hr)	0.1	0.3	0.5	0.7	1	1.3
噴絲 情形	流速過 小，無法 順利形成 泰勒錐	泰勒錐過 小，且有 固化現象	泰勒錐成 倒圓錐 體，噴絲 穩定	泰勒錐過 大，噴絲 不穩定	溶液間歇 些低落， 噴絲不穩 定	溶液直接 滴落，無 法成絲
泰勒 錐圖						

實驗二：靜電紡絲纖維製備-PFO

(一) PFO 與 PFBT 之差異



(圖 5) PMMA/PFO 纖維在日光燈下情形



(圖 6) PMMA/PFO 纖維在 UV 下情形



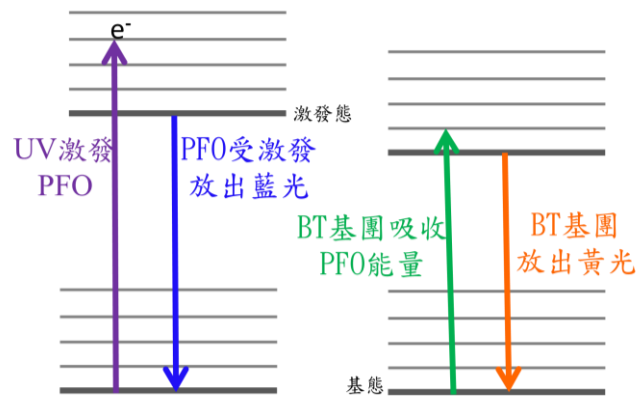
(圖 7) PMMA/PFBT 纖維在日光燈下情形



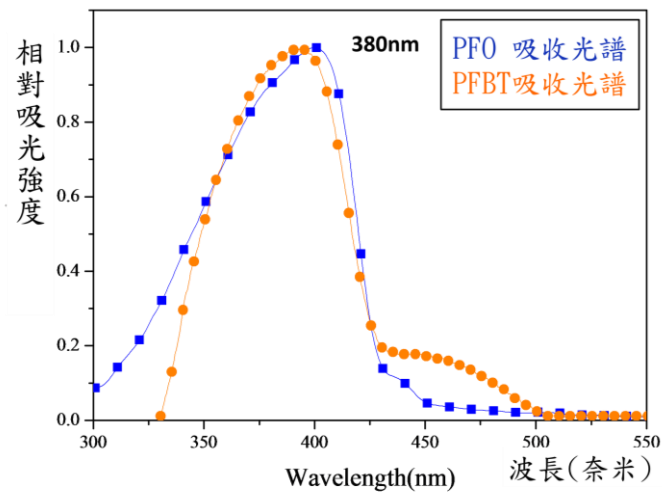
(圖 8) PMMA/PFBT 纖維在 UV 下情形

使用文字模板收集奈米纖維於鋁箔紙上，文字圖樣放置在紫外光下，我們可以看到在紫外光的激發下，PFO/PMMA blend 纖維呈現發藍光而 PFBT/PMMA blend 纖維呈現發黃光(圖 6、8)，我們可以把此文字圖樣奈米纖維放置於日光下做比較(圖 5、7)，發現在日光下，PFO/PMMA blend 纖維中的高分子未受到激發，沒有發光的現象。

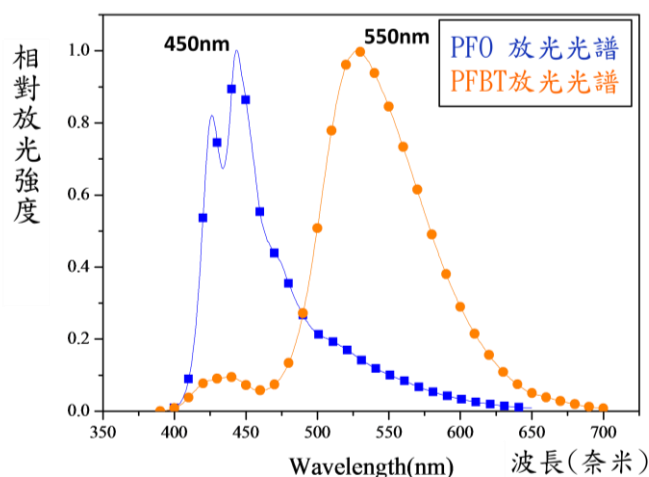
(二) 光學性質分析



(圖 7) 電子越遷示意圖



(圖 8) PFO 和 PFBT01 nanofiber 吸收光譜



(圖 9) PFO 和 PFBT01 nanofiber 發光光譜

(圖 8)為 PFO 和 PFBT01 的吸收光譜。從圖中可知 PFO 和 PFBT01 主要的吸收峰均在 380 nm 附近，但 PFBT01 在 450~500 nm 附近仍有微微隆起的訊號，此處即是分子進行能量轉移的地方。但反觀兩者的放光光譜則有明顯的不同，由(圖 9)可知 PFBT01 放光波峰相較 PFO 往長波長位移約 100 nm 顯示出能量能有效地從 PF 轉移到 BT。而造成這種差異主要是因為能量的轉移：外加的紫外光激發 PFO 分子中的電子，使其放出可見的藍光，就如同圖中的藍色和紫色箭頭所示，但在 PFBT 中放出的能量又被 BT 基團所吸收，激發其電子並使其釋出放出可見光，但在這一吸一放的過程中，會產生能量的耗損，故 Bt 基團所得到的能量事實上是較 PF 低的，所以它會放出能量較低、波長較長的黃光。雖然 BT 基團在分子中含量不高，但它和 PFO 之間的交互作用所造成的能量轉移，進而造成兩者的光學性質差異。由此顯示，我們可藉由添加特殊基團以修飾高分子，使發光奈米纖維放出不同波長的可見光。

實驗三：靜電紡絲纖維製備-AIE

前一個實驗探討的是兩種本身可自行發光的高分子奈米纖維。而此實驗我們希望能改變 PFO 生物不可降解性的缺點以開發出更環保的新材料。最後我們決定

以聚乳酸這種具有生物可降解性高分子聚合物作為電紡原料。在決定使用聚乳酸之後，我們試圖找出最佳濃度與溶劑。由因為濃度與溶劑本身會互相影響，故我們採用交叉比對的方式。

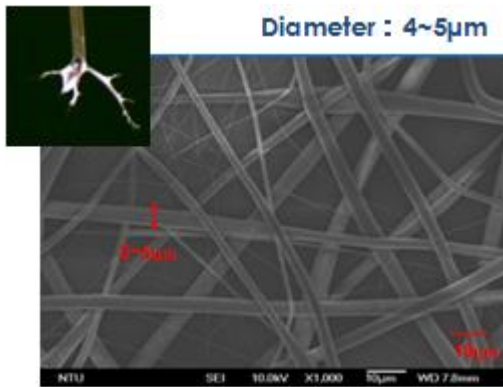
由 HPS/PLA 配方六、七、八，以氯苯為溶劑造成成絲不良，我們決定排除以氯苯為溶劑。由 HPS/PLA 配方一、二，氯仿的濃度正確，可製出均勻細絲。但為了證明纖維是否為奈米級，我們借助 SEM 儀做粗細的測量與成絲的判斷，找出較佳之配方。但以氯仿為溶劑仍不符合奈米級條件。因此，我們嘗試另一種溶劑二氯甲烷：二甲基甲醯胺(7：3)，並藉濃度調整至能生均勻細絲，同樣借助 SEM 儀做粗細的測量。最後發現混合溶劑符合奈米級條件。

(表 4)試驗之不同 HPS/PLA 配方與電紡噴絲狀況

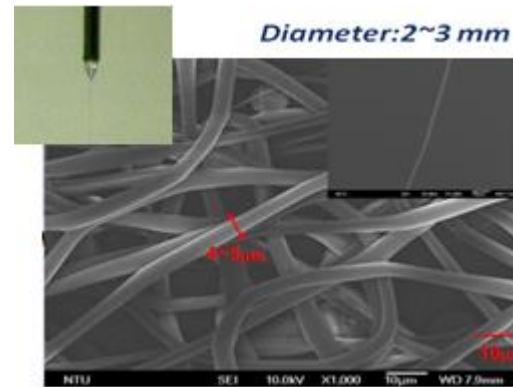
配方	溶液種類	溶液沸點	介電常數	聚乳酸濃度	HPS	噴絲情形
一	氯仿	61.2	4.8	200	20	粗細不均
二				150	15	均勻但較粗
	氯苯	131.0	5.6	200	20	黏度過大而膠結
				100	10	黏度過大而膠結
	氯仿：氯苯1:1	97.1	5.2	100	10	成顆粒狀噴灑
				150	15	成顆粒狀噴灑
	二氯甲烷	39.6	9.1	120	12	泰勒錐直接固化
	二甲基甲醯胺	153.0	36.7	120	12	無法溶解
	混合溶液9:1	52.6	12.3	120	12	泰勒錐固化明顯
	混合溶液8:2	65.1	15.3	120	12	泰勒錐有固化現象
三	*混合溶液7:3	77.3	18.3	120	12	成絲細且均勻
	混合溶液6:4	89.1	21.1	120	12	溶解度差

(一) HPS/PLA 配方一、二：不同溶液之 PLA 濃度對以氯仿為溶劑電紡噴絲影響

1. SEM 測試的結果



(圖 10) HPS/PLA 配方一 SEM 結果



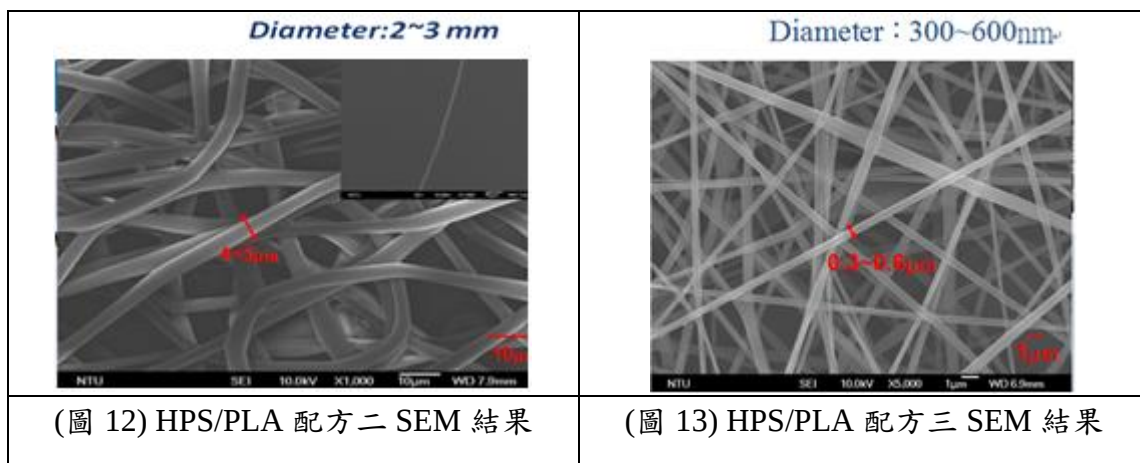
(圖 11) HPS/PLA 配方二 SEM 結果

藉由比較上兩圖，我們可以發現 HPS/PLA 配方一(200mg/ml 於氯仿)之電紡纖維粗細較不均勻，而 HPS/PLA 配方二(150mg/ml 於氯仿)的成品粗細較為均勻，約為 2~3mm，推論其原因是因為氯仿的沸點較低(61.2°C)，在電紡噴絲時，溶液較容易蒸發，若再配上濃度過高的溶質，容易造成針頭下方的泰勒錐固化，進而影響噴絲實驗的穩定性。因此，藉由調低 PLA 之濃度，我們可以得到較穩定、粗細較均勻的纖維。

2. 故由(表 4)的結果及 SEM 圖的判斷，可推知 PLA 以 150 mg/ml 的濃度溶於氯仿溶液中，為兩者中較佳且較穩定的噴絲條件。

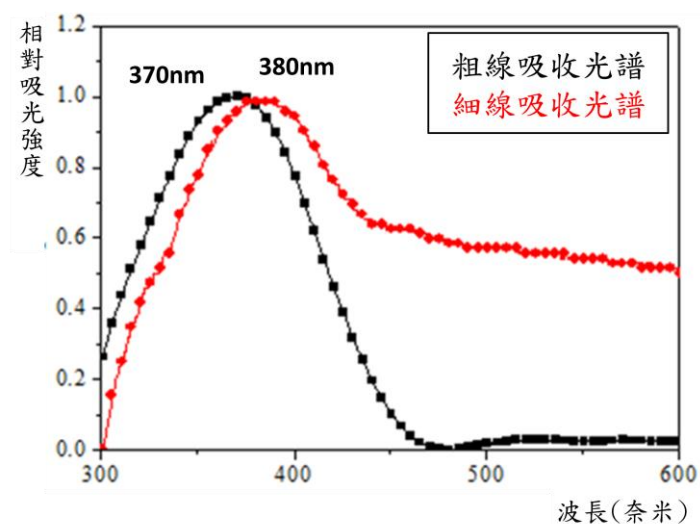
(二) HPS/PLA 配方二、三：比較不同溶劑對電紡噴絲的影響

1. SEM 比較



比較(圖 12)與(圖 13)之 SEM 圖，可看出 HPS/PLA 配方三 (120mg/ml 於混和溶液)之電紡纖維直徑明顯較 HPS/PLA 配方二 (150mg/ml 於氯仿)的纖維細，更接近我們所期待之奈米等級。原因是因為新的混合溶劑之沸點(73.2°C)較原本的氯仿高。溶液愈不容易固化，甩出的絲便可以愈細。而愈細的絲代表單位重量之表面積愈大，更有經濟利用之價值。

2. 吸光光譜測試

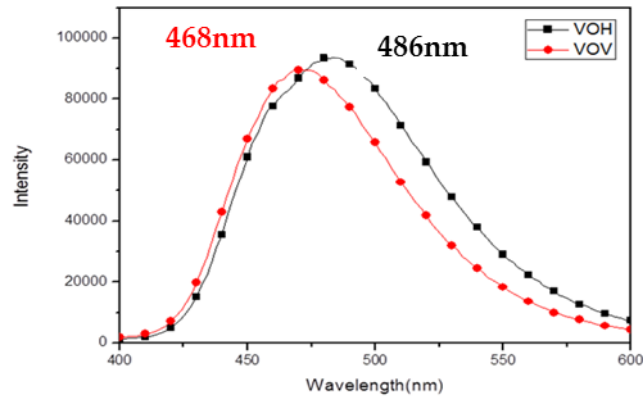


(圖 14) HPS/PLA 配方二三吸光光譜測定測試結果

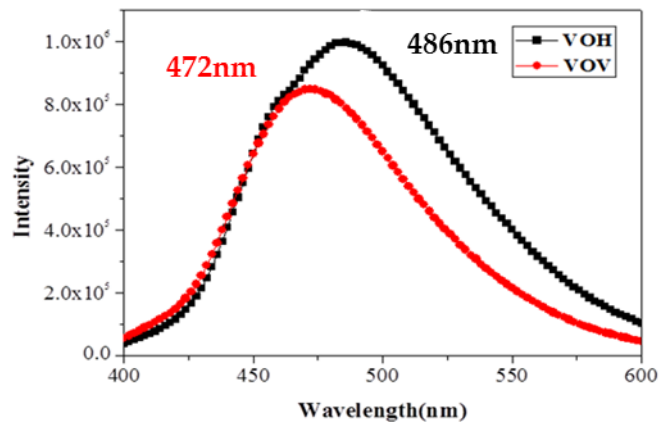
比較 HPS/PLA 配方二(粗纖維)與配方三(細纖維)之吸光光譜測定發現，配方三(120 mg/ml 於混合溶劑)之吸收與放光光譜之高峰波

長紅移。顯示纖維越細，HPS 在內部堆疊程度較佳。而本實驗即是希望透過高分子聚合物的聚集堆疊，使 AIE 分子發光效果提升。

3. 放光光譜測定偏光測定



(圖 15) HPS/PLA 配方二的偏光測定



(圖 16) HPS/PLA 配方三的偏振光測定

VOH: 入射光光柵垂直纖維，接收光光柵平行纖維。

VOV: 入射光光柵垂直纖維，接收光光柵垂直纖維。

HPS/PLA 配方	放光光譜波峰之放光強度		
	垂直纖維(強度)	平行纖維(強度)	極化比
配方二(粗)	9.15×10^4 (486nm)	8.72×10^4 (468nm)	1.05
配方三(細)	1.03×10^6 (486nm)	8.83×10^5 (472nm)	1.17

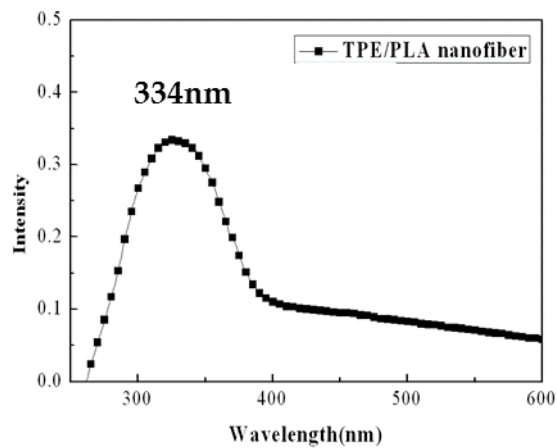
綜合比較 HPS/PLA 配方二(150mg/ml 於氯仿)與 HPS/PLA 配方三(120mg/ml 於混合溶劑)，可發現配方三(120mg/ml 於混合溶劑)的

極化比較大，而極化比越高，代表纖維所放出的可見光方向越一致，此特性有助於未來的應用。

實驗四：不同的 AIE 小分子的比較

(一) 光譜分析

1. 吸光光譜測定結果

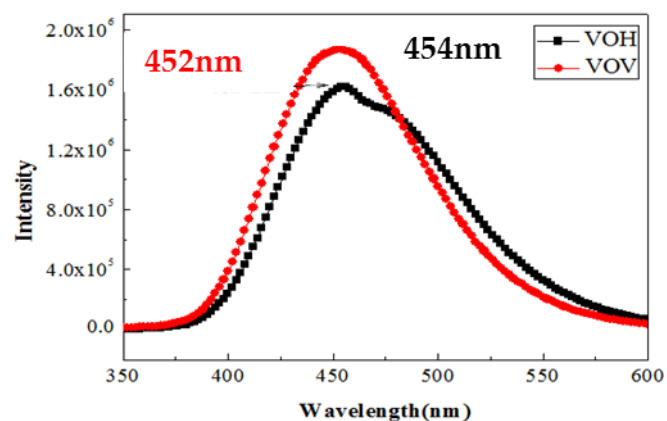


(圖 17)TPE/PLA 配方吸光光譜測定測試結果

由圖表可知，此次實驗樣本(TPE)的吸收波峰約為 334nm，較實驗三的 HPS 小分子(375nm)波長更短、能量更高，但顏色還是偏藍色光。而根據過去的資料搜尋，TPE 的吸收波長理論上有 2 個峰值，分別為 238nm 與 308nm，故可知本次實驗中，AIE 小分子的吸收波長有紅移的現象，推測是因不同的分子堆疊方式所引起。

2. 放光光譜測定偏光測定

我們選擇以吸光光譜測定的吸收波長約減 20nm(310nm)做為為放光光譜測定的激發光，而放光光譜的高峰值約位在 457nm



(圖 18)TPE/PLA 配方放光光譜測定測試結果

(1) VOH: 454nm

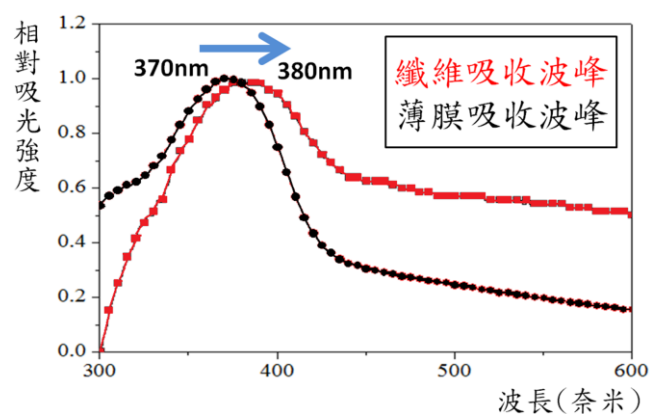
(2) VOV: 452nm

(3) 極化比: 1.16

(二) 故由光譜圖比較可以證明，我們可以藉由替換不同的 AIE 分子和聚乳酸做搭配，以製出能放出不同波長範圍可見光的發光奈米纖維。

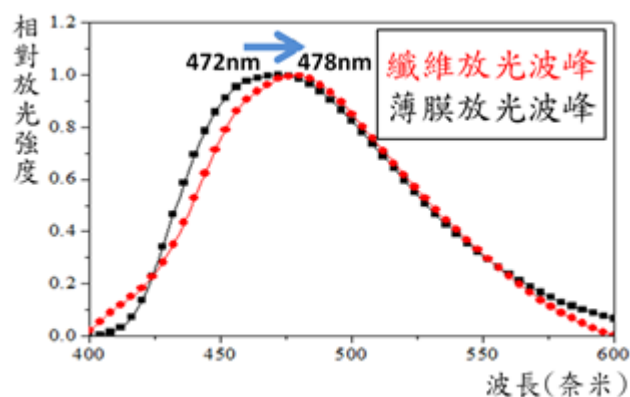
實驗五：旋轉塗佈薄膜製備

(一) 比較纖維與旋轉塗佈薄膜之特性差異



(圖 19)薄膜之吸收光譜

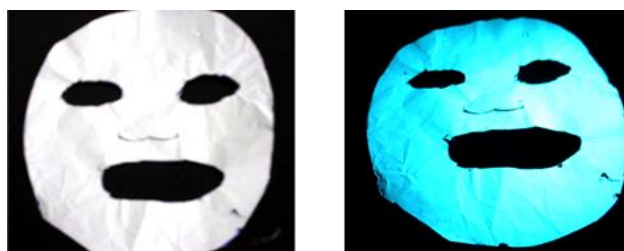
1. 吸、放光光譜測定



(圖 20)薄膜之放光光譜

比較吸光光譜測定和放光光譜測定可發現，HPS/PLA 配方三 (120mg/ml 於混合溶劑)之吸收與放光光譜之高峰皆為波長較長的光，表示紅移現象明顯。原因是薄膜為類似二維結構，而纖維為一維拉伸具有幾何侷限性。故小分子在纖維內部堆疊程度的不同，使其堆疊程度好而紅移較明顯，因此本次實驗證明 PLA 混摻 HPS 可藉由加工方式的不同而改變其光學性質，且製成纖維後可混紡其他商業用纖維故價值以纖維更勝於薄膜。

實驗六：發光奈米纖維應用—面膜製備



(圖 21)電紡纖維製成的面膜

將前述實驗所得的最佳 HPS/PLA 配方：配方三(120mg/ml 於混合溶劑)，依實驗三的步驟製成電紡纖維，再剪製成面膜的形狀，如下圖：由(圖 21)可看出纖維可成功將紫外光轉成藍光，再加上面膜本身的原料具有生物可降解性，使纖維更具醫療方面的應用潛力。

伍、 結論與應用

一、實驗一：靜電紡絲參數討論

由實驗一的結果可知，會影響靜電紡絲結果的主要加工參數包括電壓、溶液流速與工作距離。而當我們以 PMMA 高分子為材料進行近電紡絲時，以外加 7.7kV 的電壓、流速 0.5ml/hr、工作距離維持 13cm 為其最佳電紡條件。

二、實驗二：靜電紡絲纖維製備-PFO

根據實驗二結果，我們能成功的利用 PFO 等分子本身的螢光特性，來製造出可發出可見光的奈米纖維，藉由能階的變化將紫外光轉為可見光。另外，也可添加微量的特殊基團修飾原分子，藉此產生能量轉移的相互作用，改變纖維所放出的可見光波長，發出不同顏色的可見光，例如若在原放出藍光的 PFO 分子中，添加 1% 的 BT 基團，便可發出波長較長的黃光。

三、實驗三：靜電紡絲纖維製備-AIE 與實驗四：不同的 AIE 小分子

根據實驗三的結果可知，我們可利用 AIE 小分子的特殊螢光性質，結合高分子本身的聚合特性和靜電紡絲的一維拉伸效果，成功製出發光奈米纖維，將紫外光轉為可見光。而在製程中，溶液的濃度、溶劑的種類與沸點等皆會影響靜電紡絲的穩定度與纖維的粗細和均勻度。經過了不同的嘗試，我們以 120 mg/ml 的聚乳酸（PLA）溶於二氯甲烷和二甲基甲醯胺的混和溶液(7:3)並加入 10% 的 AIE 小分子（HPS 或 TPE）為最佳配方。

四、實驗五：旋轉塗佈薄膜製備 與 實驗六：發光奈米纖維應用—面膜製備

由實驗五的結果可知，靜電紡絲纖維的一維拉伸特性，相較於薄膜的二維平面性質，更能充分發揮 AIE 小分子的螢光特性，使其擁有較好的堆疊效

果，增加紫外光轉可見光的轉換效果。最後，我們證明了靜電紡絲纖維能被成功的噴製成面膜狀並依然保持其轉換紫外光的特性。

五、總結：

由以上的實驗與討論，我們嘗試兩種不同的方法來製造發光奈米纖維，結果不管是利用分子本身的螢光特性抑或是利用 AIE 小分子的堆疊性質，皆可成功製出可發光奈米纖維，並達到光能轉換的效果。而我們也進一步利用各種方式驗證其特性及價值。粗細均勻的細絲特性使纖維加工容易，且奈米尺寸的纖維具有大表面積，更有助於其改善原本只能部分反射紫外光之抗吸光光譜測定材質，拓展了抗吸光光譜測定材料的可能，應用於光療面膜製作、可阻隔紫外光的窗簾、雷射、顯示標記。

六、未來展望

在找出製造發光奈米纖維的最佳條件與方法後，我們希望能往混合紡織的方面進行研究。在國高中的課程中，我們有學到許多關於各種常見天然、合成纖維的特性與優點，故我們將嘗試將奈米電紡纖維與一般衣料纖維的混紡，例如與棉或耐倫、尼龍等天然或合成纖維的混紡，希望藉由纖維的混紡改善高分子材料特性的不足，但同時又能保有電紡纖維獨特的性質，使成品更具舒適性等應用價值。而在另一方面，我們也將嘗試各多不同的 AIE 小分子與 PLA 進行電紡噴絲，以期能製備出可放出波長範圍更廣的纖維。

陸、 參考文獻

1. 林坤賢,黃怡慧,王盈淇,徐嘉鴻,王紀,以電紡絲製備奈米纖維,化工,第52卷第5期,22
2. 游鴻儒,光線療法—皮膚美容的最新趨勢,2003
<http://www.yuhonru.com.tw/lights/lights.asp>
3. Yun g Hong, Jacky W. Y. Lam and Ben Zhong Tang, , 2011 ,
Aggregation-duced emission , Chem. Soc. Rev.,40,5361.
4. Mario A. Trelles . Serge Mordon . R. Glen Calderhead , Facial rejenation and
light: our personal experience , Laser Med., 2007,22, 93.
5. Manipulation on the Morphology and Electrical Properties of Electrospinning
6. Chi-Ching Kuo 、 Chia-Hung Lin 、 Wen-Chang Chen , 2007 , Morphology and
Photophysical Properties of Light-Emitting
7. Dan Li 、 Younan Xia , 2004 , Electrospinning Nanofibers Reinventing the
Wheel

評語

本研究使用 PFO 或 PFBT 共軛高分子與 PMMA 經由 polymer blending 製備發光材料，另使用六苯矽略混入聚乳酸，也顯示發光纖維性質，有發展特性高分子材料的成果，但是缺少與已知發光纖維的比較。