



炫麗奪目的吸睛焦點— 五顏六色的發光奈米纖維

文・圖／陳文章

2010年5月在上海世博會臺灣館，主題秀「城市之窗」中，天使們穿著「發光舞衣」，吸引了觀眾的目光，這是臺灣廠商結合紡織與光電技術的高科技產品，首次出現在全球矚目的世博會。未來預計把光纖穿在身上，還可以應用在感應到心跳、體溫、血壓、呼吸等進行生理監控。2000年後，在全球重視奈米科技研發的推波助瀾下，利用靜電紡絲技術將材料製備成奈米纖維的各項研究，亦隨奈米科技之發展而日趨重要，而將微米級的發光纖維製備成奈米纖維等級，則會使得「發光奈米纖維」機械性質柔軟化，尺寸微小化，提供更高的比表面積以利發光及感測效率，具有開發新一代光電元件之潛力。

靜電紡絲技術之起源

靜電紡絲技術（Electrospinning）是一種可以輕易將高分子加工成為奈米纖維的方法，經由此方法可以得到管徑均一性高、直徑小（10~1,000nm）、比表面積高、製程溫度低的纖維，且若將高分子抽絲成奈米纖維狀，由於纖維結構具備高度配向性，亦可大幅地改變原有的物性功能。另外藉由各種材料混合和靜電紡絲操控條件的搭配，可以製備出各式各樣具功能性的高分子奈米纖維，例如奈米級無機/高分子複合奈米纖維、具生物可分解性的奈米纖維、具可發光且有感測能力的奈米纖維等，可應用於高單價之過濾與分離物質的薄膜、能源儲存與可轉換的電池

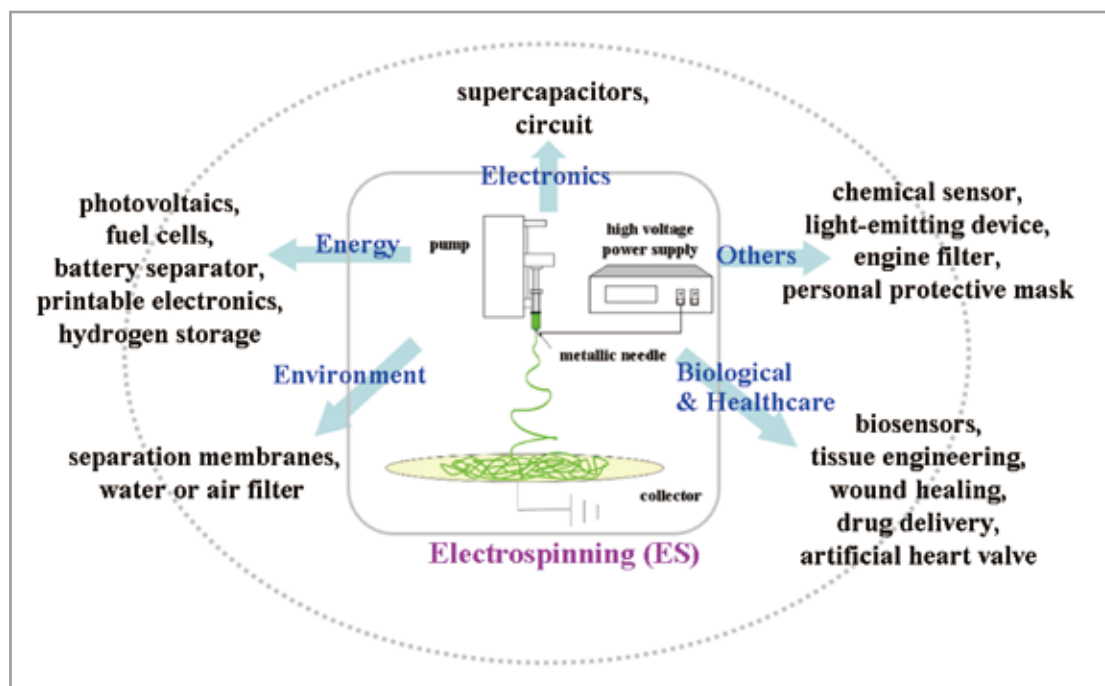


圖1：靜電紡絲高分子奈米纖維在各領域上的應用。

電極、環境或生物性感測元件、藥物釋放載體以及組織工程支架，如圖1所示。

第一個靜電紡絲技術專利是由Formhals在1934年提出，此概念為利用流體電荷斥力拉伸製備高分子纖維，並設計出一個簡單的裝置。在初期並沒有獲得紡織業和學術界的重視，直到1993年美國俄亥俄州Akron大學的Reneker教授之研究團隊藉由此技術進一步成功製備出各式各樣的高分子奈米纖維，這項奈米化技術才引起注意，進而創造了“Electrospinning”靜電紡絲這個單字，然此新技術製成簡單、功能性強與深具應用潛力，加上2000年後全球重視奈米科技，近年來此技術探討的相關論文急劇的增加。

靜電紡絲製備與操控

靜電紡絲設備（圖2）主要有4部分：

（1）高壓電源供應器（power supply）；（2）金屬細針（needle）；（3）微量幫浦（syring pump）；（4）奈米纖維收集板（接地的導體，collector）。製備流程是將配置好的高分子溶液放入玻璃針筒內，利用微量幫浦將高分子溶液推擠至針頭前端形成液滴，施加一高壓電壓於針頭上，此液滴分別受到表面電荷之間的排斥力，以及外部電場作用形成的庫倫驅動力，液滴形成圓錐狀，稱之為Taylor cone，當電場強度超過一個臨界值克服高分子溶液的表面張力，即可從Taylor cone底端噴出一帶有電荷的液柱（jet），形成一個cone-jet的形式，此帶電的液柱經過拉伸與甩動（shipping）的過程，液柱上的溶劑不斷地揮發，液柱的直徑從數千微米減少至數十奈米，最後形成具奈米直徑尺度的纖維膜，沉降在已接地端的收集板上，如圖2所示。

靜電紡絲製程經由使用各種不同的操控參數，可製備出多樣化型態的奈米纖維。影響奈

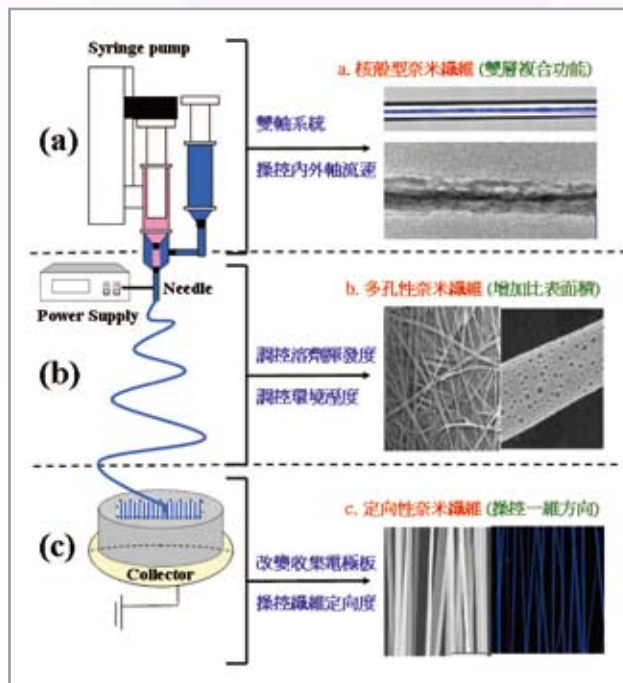


圖2：靜電紡絲製程設備之簡易示意圖。

米纖維形態結構的因素，有以下幾點：

- （1）高分子本身溶液特性：高分子的分子量與溶液之濃度、導電度與沸點高低。
- （2）靜電紡絲製程之加工參數：操作高壓電之伏特數、溶液流量、操作環境的溼度與溫度。
- （3）奈米纖維之形態操控：從圖2中所示，
（a）具孔洞結構的奈米纖維：在靜電紡絲的過程之中，使用高揮發性的溶劑，由於產生了相分離而引起孔洞。
（b）具核層/殼層奈米纖維：靜電紡絲裝置中之同心雙軸針頭，以內外管不同的高分子溶液同時進行靜電紡絲，可製備成核層/殼層奈米纖維。
（c）定向性奈米纖維：設計兩片分開的導電收集板，帶電的纖維會順向排列且垂直於此導電板的邊緣形成定向性奈米纖維。



以靜電紡絲技術製備共軛高分子之奈米纖維

共軛高分子 (conjugated polymers) 由於其可調變之光電特性、易加工及可撓曲特性，已被應用為許多光電元件（發光二極體，場效應電晶體，和有機太陽能電池）之新穎材料，成為一新興的研究課題。此乃因高分子半導體奈米纖維的特殊奈米結構，使其光物理及電性質與相同組成之薄膜或旋轉塗佈薄膜有很大不同。由於大多數的共軛高分子其分子量都被限制在5,000到50,000之間，因此不易得到靜電紡絲纖維，而須使用特殊的靜電紡絲技術，例如雙共軸、混摻、前驅物等方法。由於共軛高分子的特殊發光/導電性質及奈米纖維膜之高比表面積優點，故於感測元件極具應用潛力。目前較常被使用的共軛高分子材料有 poly(fluorene)(PF)、poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene](MEH-PPV)、poly(2,3-dibutoxy-

1,4-phenylene vinylene) (DB-PPV)。

發光之靜電紡絲奈米纖維

近年來（2007-2010），我們實驗室發表各種不同共軛高分子摻合非共軛性高分子之發光電紡奈米纖維，藉由改變組成、製程與使用不同溶劑，探討其纖維形態、微結構與光物理 (Photoluminescence) 的變化，例如PF-acceptor/PMMA混摻製備成可發出不同光色的奈米纖維，另外纖維結構因溶劑的快速揮發形成多孔性的奈米纖維，亦可由PF與PMMA的溶解度差異，形成核殼型態的奈米纖維，如圖3（a）。另外由於共軛高分子在奈米纖維之幾何空間限制而不易如同在薄膜中會形成嚴重的聚集，因此相較於薄膜，奈米纖維的發光效率可大幅提升^[1]。其次，可製備出有含奈米發光纖維的文字圖樣，如圖3（b），或藉由多組成（PF/MEH-PPV/PMMA）混

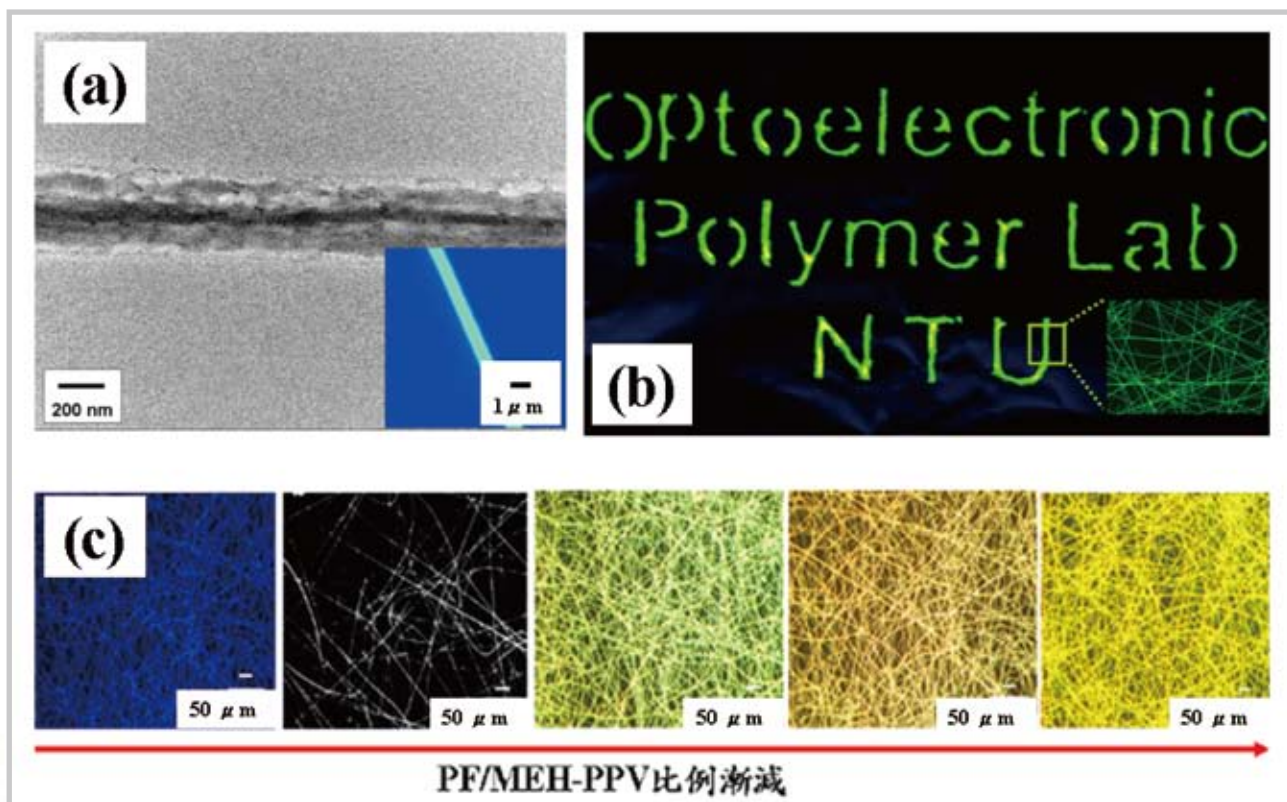


圖3：（a）PF/PMMA摻合系統所製備的核型奈米纖維；（b）含有發綠光之奈米纖維的文字圖樣；（c）PF/MEH-PPV/PMMA三成份高分子摻合之多彩發光奈米纖維。

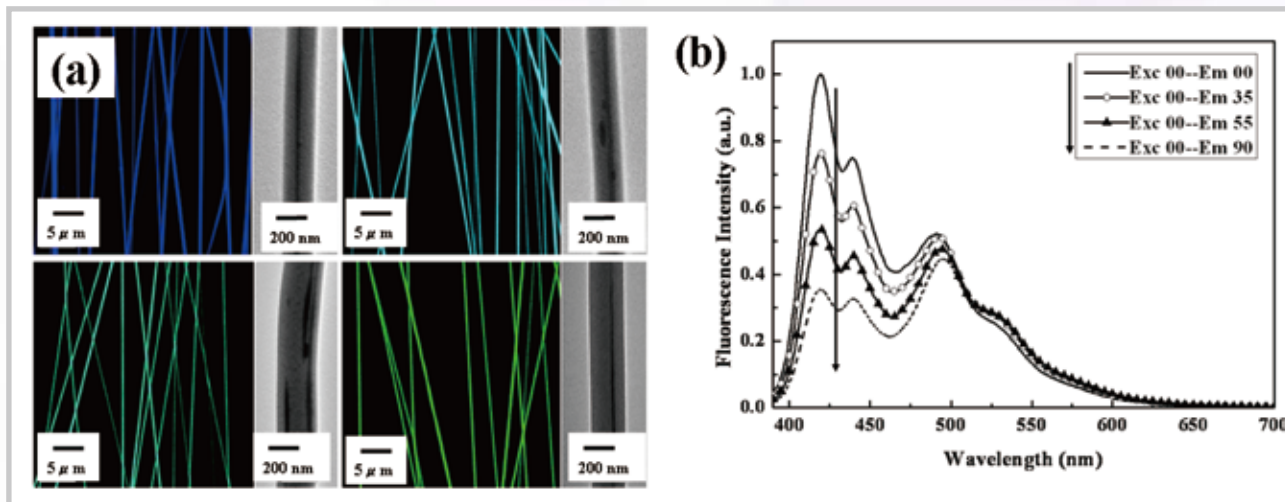


圖4：(a) PF/DB-PPV/PMMA定向性發光奈米纖維；(b) 定向性奈米纖維具偏光角度改變顏色之偏光性質。

摻之奈米纖維製備多色發光奈米纖維^[2]，如圖3(c)。

現有關於靜電紡絲技術之文獻指出，已有數種不同製備定向性奈米纖維的方法，其所使用的各式收集器例舉如下：快速旋轉圓盤、旋轉扁平滾輪、兩片導電的矽片、矩形金屬電極等。本實驗室利用新穎長方形中空鋁圓盤收集器，開發出高度定向性PF/PMMA或cationic PF/PMMA兩成份高分子摻合的靜電紡絲奈米纖維，相較於不織布或薄膜形態，除具有偏極光特性（最高可達4倍），更能有效地進行質體DNA的感測功能。另外也開發出PF/DB-PPV/PMMA三成份高分子摻合的靜電紡絲奈米纖維；藉由改變溶劑種類，以及不同的PF/DB-PPV/PMMA摻合比例，能調控DB-PPV形態結構（球形或線狀），產生能量轉移效應，而製備出藍光、藍綠光、綠光的定向性奈米纖維（如圖4(a)），其三是能製備出具偏光效果的定向性奈米纖維，藉由改變激發光的偏光角度，產生不同光色（如圖4(b)）^[3]。2008年，我們實驗室報導第一篇共軛硬桿－柔軟嵌段共聚高分子poly[2,7-(9,9-dihexyl-fluorene)]-*block*-poly(methylmethacrylate) (PF-*b*-PMMA)之發光靜電紡絲奈米纖維，可經由溶劑選擇效應造成PF團鏈聚集形態與尺度的改變，進

而調控光色的變化^[4]。

發光奈米纖維在感測元件上的應用

共軛高分子的光物理性質會受到所處環境改變而產生變化，因此具有於螢光性檢測元件之應用潛力，包括溫度、pH值、或是化學物質之感測。由於奈米纖維具有比薄膜高出1~2倍的比表面積，故能有效提升感測的效能，近年來已有將高分子半導體奈米纖維應用在螢光感測材料的製備上，如偵測金屬陽離子、蛋白質與揮發性有機物質等。2010年，本實驗室發表poly(phenylquinoline)-*block*-polystyrene diblock copolymers (PPQ-*b*-PS)共聚合物高分子摻合polystyrene (PS)奈米纖維，在三種不同的溶劑系統（dichloromethane, chlorobenzene, and chloroform），使得PPQ-*b*-PS產生不同程度的聚集，而有不同的發光光色（綠、黃、橙）（圖5），且此奈米纖維於不同pH值，其螢光放光波長自532nm(pH=7)位移至560nm(pH=1)，在pH感測元件極具潛力^[5]。近期，我們發表了poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)]-*block*-poly(*N*-isopropylacrylamide) (PF-*b*-PNIPAAm)摻合PMMA奈米纖維，由於

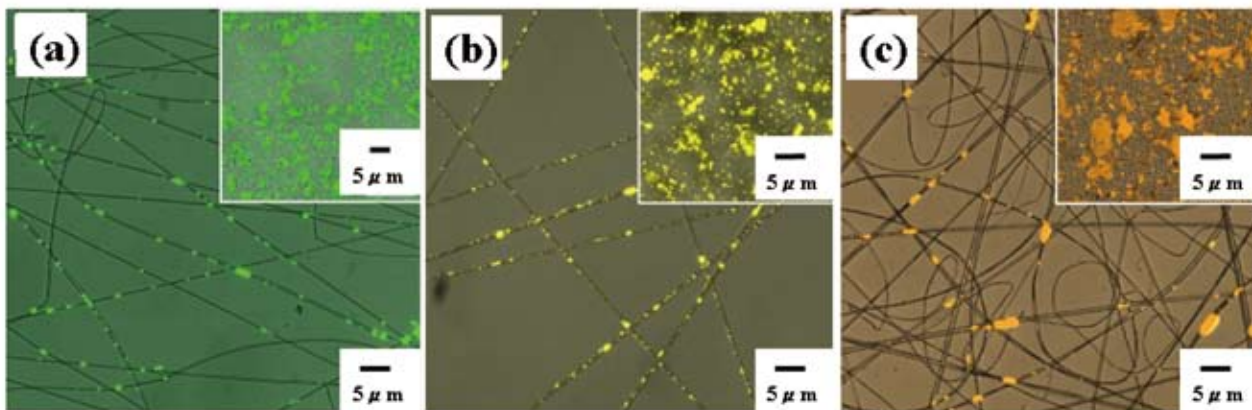


圖5：PPQ-*b*-PS/PS奈米纖維之雷射共軛聚焦顯微鏡圖，由下列溶劑製備奈米纖維：(a) dichloromethane；(b) chlorobenzene；(c) chloroform。

PNIPAAm隨著溫度改變產生聚集或分散，因而具備溫度感測螢光/親疏水性變化的特性，可應用在溫度感測智慧型織物上，如圖6^[6]所示。

成果及展望

過去3年，本實驗室在國科會計畫與紡研所合作計畫的支持下，探討各種型態的發光奈米纖維之形態與光物理特性，並應用於pH、溫度、DNA質體等感測元件上，已發表近10篇國際期刊論文，並且申請1個美國專利/3個中華民國專利。此外，也進一步成功製備出高分子半導體奈米纖維應用於場效應電晶體，其電洞遷移率可提高至0.1cm²/Vs以上。今年度更通過奈米國家型計畫，未來擬開發靜電紡絲共軛硬桿－柔軟嵌段高分子及其結合多功能奈米粒子之複合奈米纖維，可望成為新一代之高靈敏螢光/導電感測材料（達到複合功能之環境感測效應），而如何控制其於奈米纖維之結構形態成為極具挑戰之學術課題。（本專題共同策畫：材料系莊東漢教授&植微系林長平教授&本刊總編輯江清泉教授）

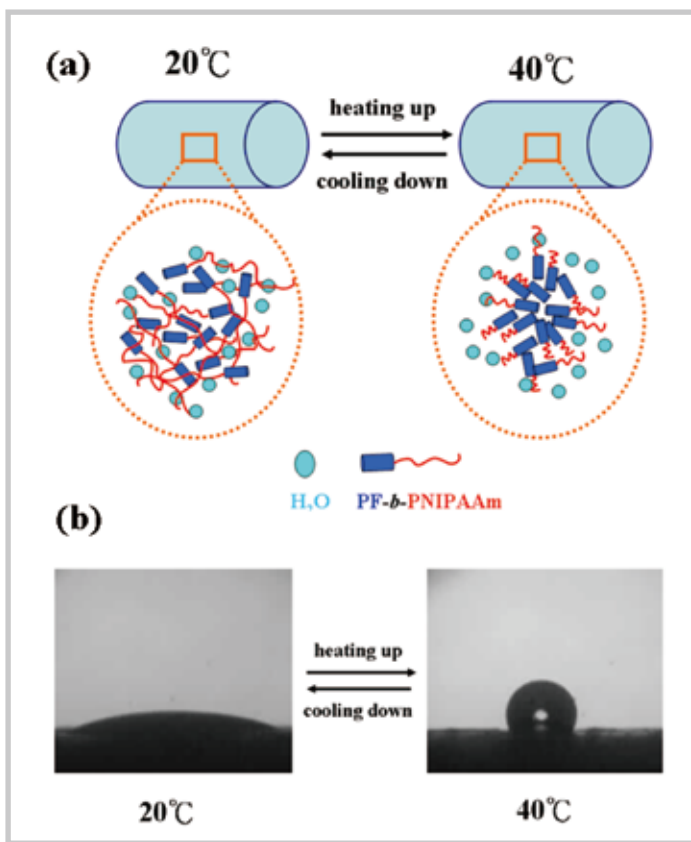


圖6：PF-*b*-PNIPAAm/PMMA奈米纖維具備溫度感測螢光/親疏水性變化的特性：(a) PF-*b*-PNIPAAm隨著溫度改變的可能機制圖；(b) PF-*b*-PNIPAAm/PMMA奈米纖維膜隨溫度變化的水滴接觸角圖。

延伸閱讀：

- [1] Chi-Ching Kuo, Chia-Hung Lin, and Wen-Chang Chen, "Morphology and Photophysical Properties of Light-Emitting Electrospun Nanofibers Prepared from Poly(fluorene) Derivative/ PMMA Blends" . *Macromolecules*, 2007, 40, 6959-6966. (Highlighted by "Heart Cut " of ACS, Sept. 10, 2007)
- [2] Hsieh-Chih Chen, Cheng-Liang Liu, Chi-Chung Bai, Nian-Hau Wang, Chih-Shan Tuan, and Wen-Chang Chen, "Morphology and Photophysical Properties of DB-PPV/PMMA Luminescent Electrospun Fibers" , *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, 210, 918-925. (Invited research article)
- [3] Cheng-Ting Wang, Chi-Ching Kuo, Hsieh-Chih Chen and Wen-Chang Chen, "Nonwoven and aligned electrospun multicomponent luminescent polymer nanofibers: Effects of aggregated morphology on the photophysical properties" . *Nanotechnology*, 2009, 20, 375604. (highlighted by nanotechweb, 2009/9/24)
- [4] Chi-Ching Kuo, Yi-Chih Tung, Chia-Hung Lin, and Wen-Chang Chen, "Novel Luminescent Electrospun Fibers Prepared From Conjugated Rod-Coil Block Copolymer of Poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)]-block-Poly(methylmethacrylate)" . *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, 29, 1711-1715. (Feature on issue cover page)
- [5] Chi-Ching Kuo, Yi-Chih Tung, and Wen-Chang Chen, "Morphology and pH Sensing Characteristics of New Luminescent Electrospun Fibers Prepared From Poly(phenylquinoline)-block-Polystyrene/Polystyrene Blends." *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, 31, 65-70.
- [6] Ping Tzeng, Chi-Ching Kuo, Sung-Tso Lin, and Wen-Chang Chen, "Novel Luminescent Electrospun Fibers Prepared From Conjugated Rod-Coil Block Copolymer Poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)]-block-poly(N-isopropylacrylamide) / PMMA Blends: Morphology, Thermoresponsive and Photophysical Properties" . *Macromol. Chem. Phys.*, 2010. (in press) (Special Article Series).

誌謝：本文承蒙郭霽慶博士協助準備，特此感謝！



陳文章小檔案

- 學 歷：臺大化工系學士（1985）
美國University of Rochester化工博士（1993）
- 經 歷：國科會高分子學門召集人（2009迄今）
臺大高分子所教授兼所長（2005迄今）
臺大化工系教授（2000迄今）
臺大化工系副教授（1996-2000）
工研院化工研究員（1993-1996）
- 研究領域：光電高分子、精準高分子合成，奈米高分子
- 學術獎勵：國科會傑出研究獎（2004-2007, 2009-2012）
經濟部大學產業經濟貢獻獎「產業深耕獎」（2009）
經濟部第五屆奈米產業科技菁英獎「學術類」組殊榮（2009）
臺大特聘教授（2006迄今）
高分子學刊（Journal of Polymer Research）傑出論文獎（2004, 2008）
中國工程師學會傑出工程教授獎（2007）
教育部93學年度教師與博士生組產學合作（2006）
指導研究生獲科林論文獎（博士論文類／頭等獎(2004)及優等獎(2006)；
碩士論文優等獎(2008)；國科會碩士論文獎(2001, 2003)）
臺大研究成就獎（2004）
中國化工學會學術勵進獎（1997）