



國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

藉由靜電紡絲技術與相分離法製備多孔纖維

Fabrication of Porous Fibers by
Electrospinning and Phase Separation Method

陳芳庭

Fang-Ting Chen

指導教授：童世煌 博士

Advisor: Shih-Huang Tung, Ph.D.

中華民國 111 年 7 月

July, 2022

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書



藉由靜電紡絲技術與相分離法製備多孔纖維

Fabrication of Porous Fibers by
Electrospinning and Phase Separation Method

本論文係陳芳庭君（學號 R09549012）在國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 111 年 7 月 14 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

王世仁

(簽名)

(指導教授)

陳錦文

郭偉汎

楊大毅

系主任、所長

黃川竹忠

(簽名)

致謝



我的論文可以順利完成，要感謝很多人的指導、協助與陪伴。首先要感謝我的指導教授童世煌老師，每次咪聽都很認真的與大家討論實驗並給予建議，訓練我們解決問題、思考的能力，謝謝老師協助一起思考實驗中的機制，幫助我釐清思緒，也感謝口試委員賴偉淇老師、楊大毅老師、陳錦文老師所給的建議與指導，使得我的論文能更加完善。

研究生的生活很苦悶，但能遇到宜庭與子涵真的好幸運，碩一時會借讀書室唸書一整天，一起討論、複習課業，偶爾也會與政言、易如一起出去吃飯，再來很感謝師傅 KB，非常有耐心的手把手教導我有關電紡的一切知識，常常一起討論實驗、提供建議，而小廖則是很有趣的徒弟，總是帶給實驗室歡樂。謝謝實驗室夥伴佳怡、郁茹、西瓜、Dai 學長、竹淋學長、俞合學姊、翔智、獅子與米米，每週五一起出去吃飯聊天好快樂；謝謝 Miso 學姊與阿黃在 SEM 出問題時即時幫助；謝謝在高分子所認識的每一個朋友；謝謝一直在我身邊的比比、所問、布布與樂樂；謝謝我的家人們的支持與鼓勵。

一直以來都很努力的對待每一件事情，在每個階段扮演好自己的角色、對自己負責，接下來的人生階段，我也會抱持相同的熱忱和態度繼續走下去，期待每一次的學習和每一次的困境所換來的成長，即使未來在就業後，依然可以保持學習、樂於學習新事物之初心。

陳芳庭 謹誌

2022.7.14

摘要

本研究使用高分子苯乙烯-丙烯晴共聚物(SAN)與雙溶劑系統，在電紡過程中利用不同的相分離法，製備多樣形貌的微米級纖維，雙溶劑的選擇與比例皆會影響主導的相分離機制，進而產生表面巨孔或是內部小孔結構的電紡纖維。除了溶劑組合與溶劑比例外，高分子溶液、環境參數、加工參數也皆會影響纖維形貌，故實驗中改變參數的項目為：溶劑組合、溶劑比例、高分子濃度、環境相對濕度、進料流速、電壓及鹽類添加劑等。

實驗結果顯示，不同於以往製作表面多孔纖維大多使用良溶劑與非溶劑組合，本研究使用雙良溶劑系統，當較低沸點之不溶水溶劑及較高沸點之溶水溶劑，於特定溶劑比時，亦能製備出具表面孔洞的纖維，關鍵在選擇的較高沸點親水性溶劑與空氣中水氣的結合，水為高分子的非溶劑，當其凝結於電紡射流表面，會與親水性溶劑結合，促使相分離發生，形成更大的表面孔洞，親水性溶劑與水皆為相當重要的變數，因此我們歸納出一個新的相分離機制—親水性溶劑輔助之呼吸圖法(Hydrophilic Solvent Assitant Breath Figure, HSABF)。其中最佳溶劑組合時，能形成性質優異的表面巨孔纖維，纖維接觸角可達 151° ，具備超疏水的特性。在油的吸附實驗中，於高分子溶液加入少量鹽類，並調整流速所電紡的纖維，製備出直徑 $1\text{ }\mu\text{m}$ 且表面為多孔結構的纖維，對於吸油有最好的效果，在矽油中的吸附能力可達 228 g/g ，較相同材料直徑 $3\text{ }\mu\text{m}$ 無孔纖維之吸附能力高出4倍。

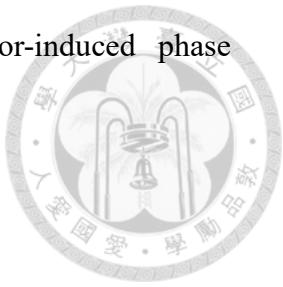
關鍵詞：靜電紗絲、多孔纖維、呼吸圖法、蒸氣誘導相分離法、油污吸附

Abstract

In this study, poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) and dual solvents system was used to produce micron-sized fibers with different morphologies by different phase separation methods during electrospinning. The selection and ratio of the solvents affect the dominant phase separation mechanism, resulting in electrospun fibers with surface macroporous or internal small pore structures. In addition to solvent pair and solvent ratio, polymer solution, environmental parameters and processing parameters also affect the fiber morphology. Therefore, the following parameters were manipulated in the experiment: solvent pair, solvent ratio, polymer concentration, ambient relative humidity, feed flow rate, voltage, and salt additives.

In the past, the pre-mixed polymer/good solvent/nonsolvent ternary solution was mostly used for fabricating surface porous fibers. In this study, however, we found that in the dual good solvent system, when the lower boiling point solvent is immiscible with water and the higher boiling point solvent is soluble with water, the fibers with surface pores can also be produced at specific solvent ratio. Water is a non-solvent for the polymer. The key point is that water from the surrounding air condenses on the fiber jets surface, the higher boiling point hydrophilic solvent can diffuse into the condensed water droplets to induce phase separation and cause larger surface pores. Both hydrophilic solvent and water are very important experimental variables, so we proposed a new phase separation mechanism - Hydrophilic Solvent Assistant Breath Figure (HSABF). The best solvent pair can form surface macroporous fibers with excellent properties, with the fiber contact angle reaching 151° and demonstrating superhydrophobic properties. In the oil adsorption experiment, we prepared porous fibers with $1\text{ }\mu\text{m}$ diameter, which show the best performance on oil adsorption. The adsorption capacity in silicone oil could reach 228 g/g , which was 4 times higher than the adsorption capacity of non-porous fibers with $3\text{ }\mu\text{m}$ diameter.

Keywords: Electrospinning, Porous fibers, Breath figure, Vapor-induced phase separation, Oil adsorption

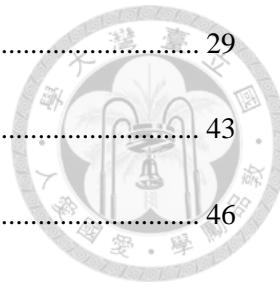


目錄

口試委員審定書	i
致謝	ii
摘要	iii
Abstract	iv
圖目錄	ix
表目錄	xiii
第一章 緒論	1
1.1 前言及研究動機	1
第二章 文獻回顧	2
2.1 靜電紡絲法	2
2.1.1 概述	2
2.1.2 過程及原理	2
2.1.3 影響電紗之參數	6
2.2 製造纖維孔洞之機制	9
2.2.1 呼吸圖法 (Breath Figure, BF)	9
2.2.2 蒸氣誘導相分離法 (Vapor-Induced Phase Separation, VIPS)	11
2.2.3 非溶劑誘導相分離法 (Nonsolvent-Induced Phase Separation, NIPS)	13
2.2.4 热誘導相分離法 (Thermal-Induced Phase Separation, TIPS)	15
2.3 油污的吸附	16
第三章 實驗內容	18



3.1 實驗材料	18
3.1.1 高分子	18
3.1.2 溶劑	19
3.1.3 鹽類	19
3.2 電紡設備	20
3.3 實驗分析儀器與基本原理	20
3.3.1 場發射掃描式電子顯微鏡（Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM）	21
3.3.2 白金濺鍍機	22
3.3.3 壓汞測孔儀	23
3.3.4 接觸角量測儀	23
3.4 實驗步驟	24
3.4.1 製備電紺溶液	24
3.4.2 電紺實驗參數設定	24
3.4.3 製備纖維截面	24
3.4.4 纖維平均直徑測量	24
3.4.5 油汙吸附實驗	25
3.4.6 水接觸角之測試	25
第四章 實驗結果與討論	27
4.1 實驗樣品命名	27
4.2 溶劑性質與 SAN 溶解度測試	28
4.3 溶劑之影響	29



4.3.1 較低沸點溶劑不溶於水、較高沸點溶劑溶水之系統	29
4.3.2 雙溶劑皆溶於水之系統	43
4.4 環境濕度之影響	46
4.5 電紡性	52
4.6 進料流速之影響	56
4.7 電壓之影響	58
4.8 鹽類之影響	61
4.8.1 單一溶劑	61
4.8.2 雙溶劑	63
4.8.3 進料流速	65
4.9 油汙吸附	66
4.9.1 纖維命名	66
4.9.2 纖維形貌	67
4.9.3 水接觸角	70
4.9.4 油汙吸附測試	72
第五章 結論	75
第六章 未來研究方向	77
第七章 參考文獻	80

圖目錄

圖 2-1 靜電紡絲裝置示意圖	2
圖 2-2 電紡射流擾動段受力示意圖	3
圖 2-3 電紺射流彎曲不穩定之圖像	4
圖 2-4 電紺射流受彎曲不穩定性而甩動的三維示意圖	4
圖 2-5 一系列水滴落下之圖片	5
圖 2-6 普拉托-瑞利不穩定性對電紺纖維之作用示意圖	5
圖 2-7 呼吸圖法機制之示意圖	9
圖 2-8 15 wt% PCL/CF 在 20 °C不同濕度下電紺纖維之 SEM 圖(A)30%RH 、 (B)50%RH 、(C)70%RH 和(D)90%RH.....	10
圖 2-9 35 wt% PS/THF 不同相對濕度下電紺 PS 纖維纖維之 SEM 圖(A)20%RH 、 (B)30%RH 、(C)50%RH	10
圖 2-10 蒸氣誘導相分離法機制之示意圖	11
圖 2-11 20 wt% PS/DMF 在 20 °C不同相對濕度下電紺纖維之表面與截面 SEM .	12
圖 2-12 15 wt% PLA/DMSO 在 22 °C 、 55%RH 下電紺纖維之表面與截面 SEM .	12
圖 2-13 非溶劑誘導相分離法機制之示意圖	13
圖 2-14 PLA 300mg/mL CB/DMSO 電紺纖維之表面與截面 SEM 圖 。 (A,B)CB/DMSO=8/2 、 (C,D)CB/DMSO=7/3.....	14
圖 2-15 PVDF/Dibutyl phthalate (DBP)高溫電紺	15
圖 2-16 平均直徑 20 μm PP 纖維薄膜疏水親油之表現	17
圖 2-17 18 wt% PS/PAN 重量比 5/5 溶劑 DMF 電紺纖維吸油行為，幫浦油漂浮在 水的表面(a)10 s 、(b)10 min 和(c)60 min.....	17
圖 3-1 SEM 原理示意圖	21
圖 3-2 本研究使用之 SEM.....	22
圖 3-3 油汙吸附實驗	25

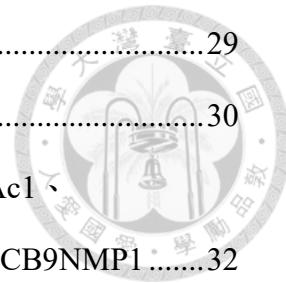


圖 4-1 SAN350CF9EtOH1	29
圖 4-2 SAN350CF9DMSO1.....	30
圖 4-3 溶劑比例 9/1 (a)SAN350CB9DMF1 、(b)SAN350CB9DMAc1 、 (c)SAN350CB9DEF1 、(d)SAN350CB9DMSO1 、(e)SAN350CB9NMP1	32
圖 4-4 親水性溶劑輔助之呼吸圖法機制示意圖	33
圖 4-5 水滴成長圖	34
圖 4-6 (a)SAN350CB9DMF1 、(b)SAN350CB7DMF3 、(c)SAN350CB5DMF5	36
圖 4-7 (a)SAN350CB9DMAc1 、(b)SAN350CB7DMAc3 、(c)SAN350CB5DMAc5	36
圖 4-8 (a)SAN350CB9DMSO1 、(b)SAN350CB7DMSO3 、(c)SAN350CB5DMSO5	37
圖 4-9 (a)SAN350MIBK9DMSO1 、(b)SAN350MIBK7DMSO3 、 (c)SAN350MIBK5DMSO5	39
圖 4-10 (a)SAN350TeCA9DMSO1 、(b)SAN350TeCA7DMSO3 、 (c)SAN350TeCA5DMSO5	39
圖 4-11 溶劑比例 9/1 (a)SAN350CF9DMSO1 、(b)SAN350MIBK9DMSO1 、 (c)SAN350CB9DMSO1 、(d)SAN350TeCA9DMSO1	41
圖 4-12 溶劑比例 7/3 (a)SAN350MIBK7DMSO3 、(b)SAN350CB7DMSO3 、 (c)SAN350TeCA7DMSO3	42
圖 4-13 (a)SAN350MEK9DMSO1 、(b)SAN350MEK7DMSO3 、 (c)SAN350MEK5DMSO5	44
圖 4-14 (a)SAN350DMF9DMSO1 、(b)SAN350DMF7DMSO3 、 (c)SAN350DMF5DMSO5	45
圖 4-15 SAN350DMF7DMSO3	45
圖 4-16 SAN350CB9DMF1-(a)40%RH 、(b)60%RH 、(c)80%RH.....	47
圖 4-17 SAN350CB7DMF3-(a)40%RH 、(b)60%RH 、(c)80%RH.....	48

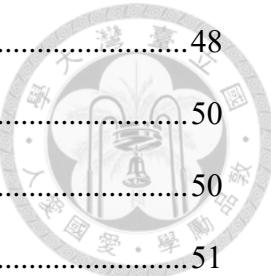


圖 4-18 SAN350CB5DMF5-(a)40%RH、(b)60%RH、(c)80%RH.....	48
圖 4-19 SAN350CB9DMSO1-(a)40%RH、(b)60%RH、(c)80%RH.....	50
圖 4-20 SAN350CB7DMSO3-(a)40%RH、(b)60%RH、(c)80%RH.....	50
圖 4-21 SAN350CB5DMSO5-(a)40%RH、(b)60%RH、(c)80%RH.....	51
圖 4-22 CB/DMSO 系統之電紡性示意圖	53
圖 4-23 不同高分子濃度之電紡形貌-(a)球形串珠、(b)紡錘狀纖維、(c)直徑均一 纖維	53
圖 4-24 不同 CB/DMSO 溶劑比例之電紡形貌	53
圖 4-25 不同 CB/DMSO 比例與不同 SAN 濃度之平均纖維直徑	54
圖 4-26 不同 CB/DMSO 比例與不同 SAN 濃度之纖維 SEM 圖（2000 倍）	55
圖 4-27 進料流速與平均纖維直徑	56
圖 4-28 SAN300CB7DMSO3 改變進料流速之 SEM 圖-(a) 0.5 mL/hr、(b) 1.5 mL/hr、(c) 5 mL/hr、(d) 10 mL/hr	57
圖 4-29 SAN300CB9DMSO1 改變電壓之 SEM 圖	58
圖 4-30 SAN300CB7DMSO3 改變電壓之 SEM 圖	59
圖 4-31 SAN300CB5DMSO5 改變電壓之 SEM 圖	59
圖 4-32 電壓與平均纖維直徑	60
圖 4-33 (a)SAN300CB10T2.5、(b)SAN350CB10T2.5 之 SEM 圖	61
圖 4-34 (a)SAN300TeCA10、(b)SAN300TeCA10T2.5 之 SEM 圖	62
圖 4-35 (a)SAN300CB9DMSO1 與(b)SAN300CB9DMSO1T2.5 之 SEM 圖	63
圖 4-36 (a)SAN300CB7DMSO3 與(b)SAN300CB7DMSO3T2.5 之 SEM 圖	64
圖 4-37 (a)SAN300CB9DMSO1T2.5-r0.5、(b)SAN300CB7DMSO3T2.5-r0.5、 (c)SAN300CB3DMSO7T2.5-r0.5	65
圖 4-38 油汙吸附實驗電紡纖維之壓汞測試孔徑分佈圖	68
圖 4-39 油汙吸附實驗電紡纖維 SEM 圖，(a) 3-D0 Smooth、(b) 3-D3 Porous、(c) 1-D1 Porous、(d) 1-D3 Porous、(e) 1-D7 VIPS	69

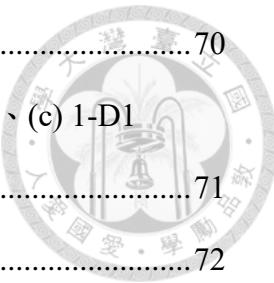


圖 4-40 PS、SAN 與 PAN 薄膜之水接觸角	70
圖 4-41 電紡纖維之水接觸角，(a) 3-D0 Smooth、(b) 3-D3 Porous、(c) 1-D1 Porous、(d) 1-D3 Porous、(e) 1-D7 VIPS	71
圖 4-42 油之黏度與剪切率	72
圖 4-43 電紺纖維之油汙吸附量	73
圖 6-1 呼吸圖法機制於薄膜系統示意圖	77
圖 6-2 PS/CF 多孔薄膜，(A)正面、(B)截面	77
圖 6-3 PVDF-HFP/丙酮多孔薄膜，(A)正面、(B)反面、(C)截面	77
圖 6-4 SAN300CB7DMSO3 利用刮刀於矽晶圓上成膜，(A)正面、(B)截面	78
圖 6-5 SAN400CB7DMSO3 利用鐵絲線圈成膜，(A)正面、(B)截面、(C)薄膜 ...	79
圖 6-6 鐵絲線圈成膜示意圖	79

表目錄



表 3-1 溶劑	19
表 3-2 電紡設備	20
表 3-3 實驗儀器	20
表 4-1 實驗樣品命名	27
表 4-2 溶劑性質與 SAN 溶解度	28
表 4-3 溶劑特性	31
表 4-4 溶劑特性	40
表 4-5 溶劑特性	44
表 4-6 油汙吸附實驗樣品名稱、配方及平均纖維直徑	66
表 4-7 油汙吸附實驗樣品之孔隙度與總表面積	68
表 4-8 接觸角之測量結果	70
表 4-9 油之黏度	72

第一章 緒論



1.1 前言及研究動機

海上漏油事件時有所聞，對於海洋造成破壞性污染，常見清除油污的方式之一，為利用疏水親油且比表面積高的吸附劑，可將液態的油轉變為半固態，以便從溢油區回收¹⁻³。

由靜電紡絲法製造的纖維為微米或奈米等級，因此擁有高比表面積與高孔隙率的優點，若纖維表面有多孔的形貌，更能大幅提高比表面積，並增加纖維的應用範圍^{4,5}，例如清除油污³、空氣懸浮微粒的吸附⁶、藥物輸送的載體⁷、傷口敷料^{8,9}，顯示出多孔纖維在許多領域皆有發展的潛力。

於 2019 年時，本實驗室為了找尋製造表面巨孔纖維之最佳條件，利用非溶劑誘導法，以一步法製備表面有孔洞的 PLA 纖維，電紗過程中溶劑以不同速率揮發，使系統組成發生變化與相分離，嘗試許多良溶劑 (good solvent) 與非溶劑 (nonsolvent) 之組合，發現特定條件才能獲得表面擁有孔洞的纖維，(1)良溶劑沸點要低於非溶劑、(2)良溶劑不溶水、(3)非溶劑極性高且溶於水，製造的多孔 PLA 電紗纖維疏水吸油，而纖維直徑與孔洞形貌皆會影響吸油效果¹⁰，實驗中使用的 PLA 非溶劑，例如 DMSO、DMF，其親水性對於形成孔洞有著關鍵的影響，而這些親水性溶劑對於本實驗使用的高分子 SAN 來說是良溶劑，因此本研究參考先前提出的基礎理論^{2,10}，核心理論為使用較低沸點不溶水之溶劑及較高沸點溶水之溶劑的系統，而因為使用之雙溶劑皆為 SAN 的良溶劑，在雙溶劑任意比例下高分子溶液皆為澄清透明的均相，適當的高分子濃度即可電紗出纖維，本研究探討形成不同孔洞形貌的原因，嘗試許多參數條件，試圖製造纖維直徑較小且表面有孔洞的纖維，而實驗選用的高分子 SAN，是泛用樹膠 ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物) 的前驅物，為工業化生產的高分子，成本低廉、取得容易，有良好的耐化學性、耐熱性、耐油性及高強度，我們將製備出的 SAN 多孔纖維吸附油污，以解決現今漏油污染海洋的問題。

第二章 文獻回顧



2.1 靜電紡絲法

2.1.1 概述

1887 年 Charles V. Boys 發現當存在外部電場時，黏彈性液體會被拉成纖維¹¹。而 Formalas 在 1934 年至 1944 年間發表了一系列有關靜電紡絲製程的專利¹²，設置一電場，使高分子溶液因靜電排斥力形成射流，當溶劑揮發即可獲得連續的纖維。1960 年代 Taylor 提出針尖上液滴在電紗過程中形成錐狀體的數學模型，此錐狀又稱泰勒錐（Taylor cone）^{13, 14}。近年來因電紗纖維製程容易簡單，能製造微米或是奈米等級的纖維¹⁵，應用的領域廣泛，對於許多領域具有吸引力，使許多團隊皆投入相關研究¹⁶。

2.1.2 過程及原理

靜電紗的主要的儀器為(1)注射幫浦(Syringe Pump)、(2)注射針筒(Syringe)、(3)高壓電源供應器(High Voltage Power Supply)、(4)收集板(Collector)，靜電紗裝置示意圖如圖 2-1。

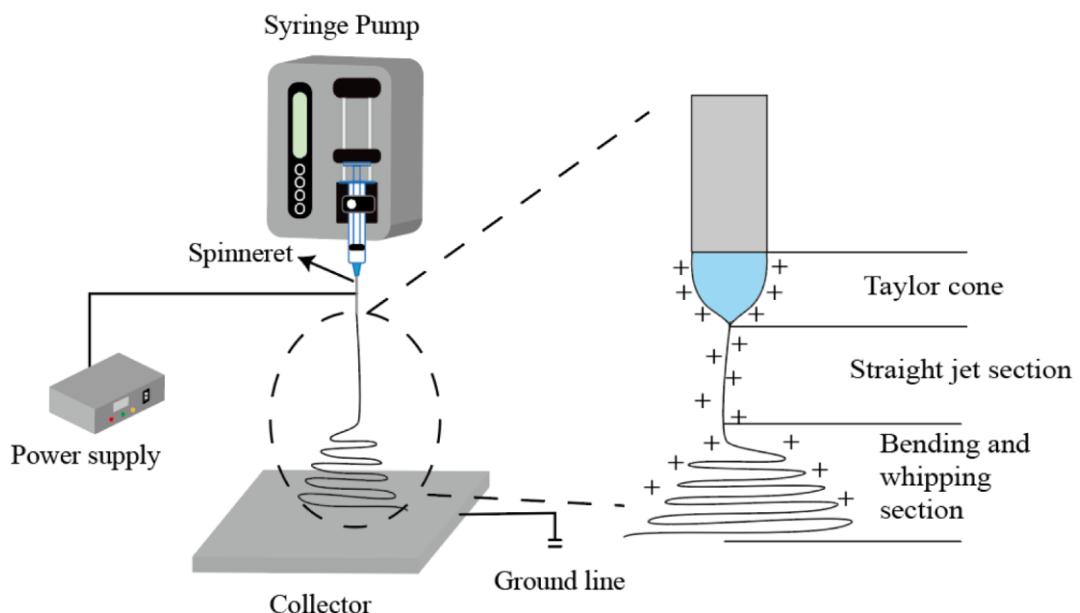


圖 2-1 靜電紗裝置示意圖¹⁷

將配置好的電紡溶液置入注射針筒內，使用注射幫浦穩定出料，溶液被推出針頭尖端時會形成球狀液滴，當施加足夠高的電壓在金屬針頭，液滴上的電荷形成靜電排斥力，若產生的靜電排斥力足以抵抗溶液表面張力與黏彈力時，針尖上的球狀液滴會被拉長，球狀轉變為錐狀體，此錐狀體又稱泰勒錐，而垂直的液柱從泰勒錐尖端拉伸，電荷在纖維表面流動，靜電排斥力使纖維逐漸拉長，但受到表面張力、黏彈力與擾動的影響，導致纖維螺旋式的甩動，使纖維被拉伸的更細，溶劑在電紡過程中逐漸揮發，最後纖維固化，在接地的收集板上累積形成電紗纖維薄膜^{15, 17-20}。

電紗過程中纖維螺旋式甩動是由彎曲不穩定性（Bending instability）現象引起，當射流上的電荷互相排斥，原本垂直落至收集板的射流，轉變為旋轉式甩動，因射流逐漸變細導致單位電荷密度增加排斥力提升，而產生不穩定，射流受擾動段上下方電荷皆會對射流產生影響（圖 2-2），產生往側向的合力 F_R ，此合力會隨著纖維拉伸而指數型成長。纖維旋轉式甩動也會受表面張力影響，當表面張力大時，彎曲不穩定性的效應較小，甩動不劇烈射流會垂直落至收集板，當表面張力小時，射流甩動顯著，還可能會出現分支²⁰⁻²²。

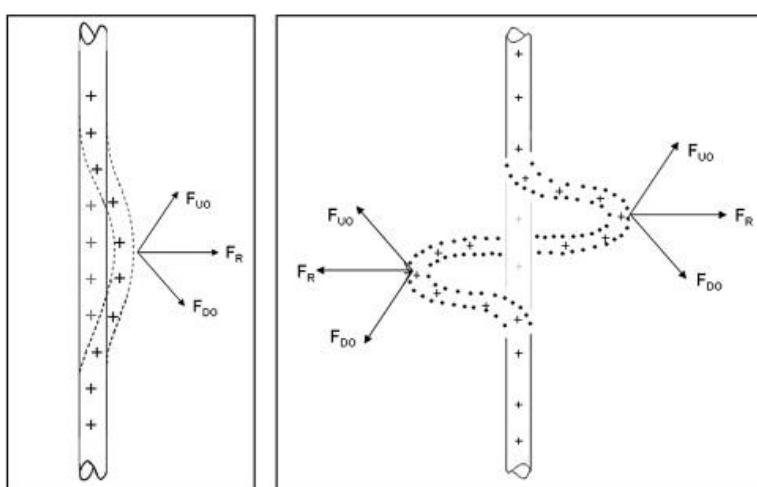


圖 2-2 電紗射流擾動段受力示意圖²¹



圖 2-3 電紡射流彎曲不穩定之圖像²¹

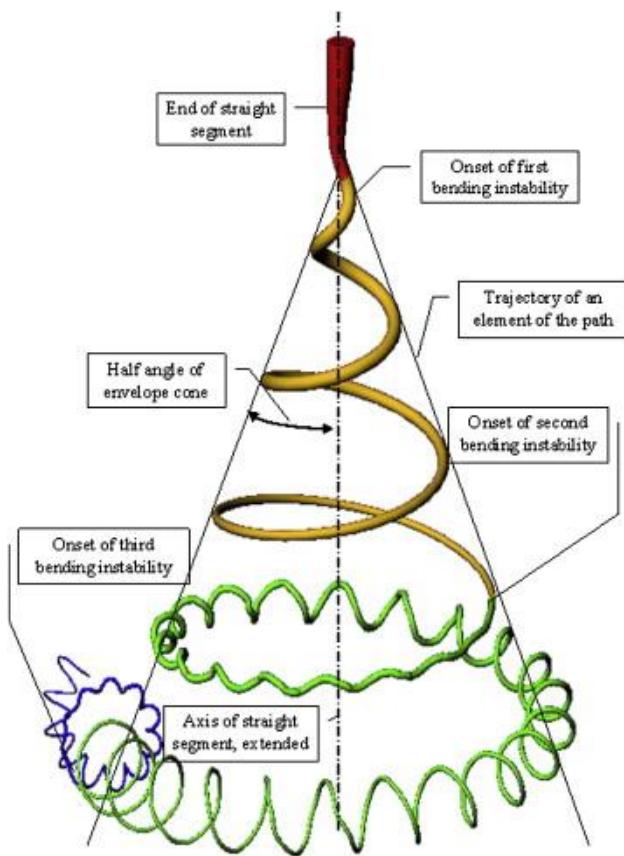


圖 2-4 電紺射流受彎曲不穩定性而甩動的三維示意圖²¹

有時會在電紡纖維上觀察到紡錘狀串珠，或是電紡過程中液柱轉變為液滴的現象，這是由普拉托-瑞利不穩定性（Plateau-Rayleigh instability）所引起²³，水柱掉落的過程中可能會逐漸轉變為水滴狀，此現象是因流動的液體想縮小面積使表面能降低，而在體積相同的情況，球體的表面積最小，因此水柱掉落後形成的水滴形狀是球形。在電紺過程中，射流會受靜電力、表面張力、溶液黏度和溶劑揮發影響，表面張力使射流縮小表面積轉變為球形，但因電紺溶液有一定的黏度，高黏性的液柱抑制表面張力，可能會在纖維上形成紡錘，若高分子濃度太低則可能發生電噴霧的情形²⁴。

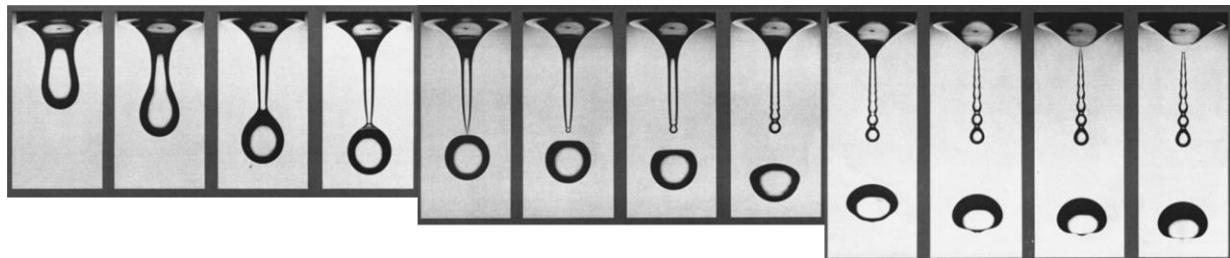


圖 2-5 一系列水滴落下之圖片²⁵

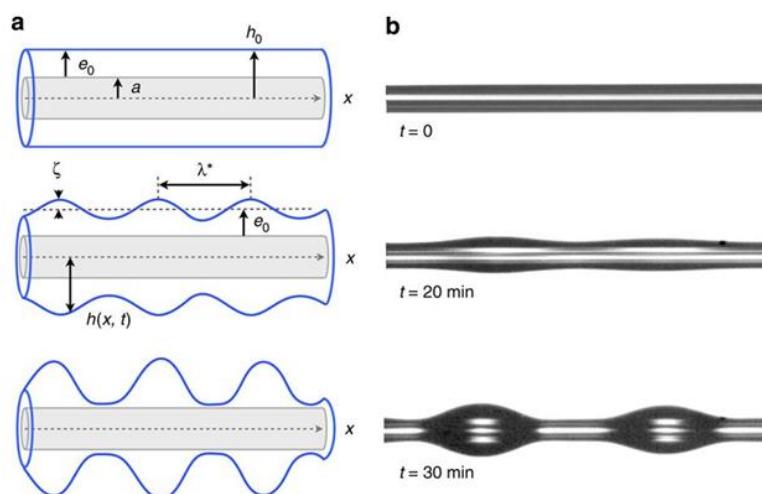


圖 2-6 普拉托-瑞利不穩定性對電紺纖維之作用示意圖²⁴



2.1.3 影響電紡之參數

有幾個參數會影響電紗的過程，進而影響纖維的形貌^{19, 26}，可將參數分成三
大類來討論⁴。透過了解這些參數，尋找最佳的電紗條件。

1. 高分子溶液特性

(1) 分子量與濃度

高分子鏈的長度由分子量決定，進而影響溶液黏度²⁷，而高分子間的糾纏程
度也與溶液黏度有關，當濃度較高時黏度也較高。若高分子濃度增加到一定程度，
高分子間糾纏使射流穩定並減少液滴的形成，纖維直徑會隨著高分子濃度的增加
而顯著提升²⁷⁻²⁹，但濃度過高時，除了推針器可能推不動外，溶液中高分子鏈的
糾纏程度太高，限制了射流的拉伸力²⁹。

(2) 溶劑

溶劑本身的導電性與沸點皆會影響電紗纖維的結果。溶劑電導度高，使射流
有較高的拉伸力，產生的纖維較細且無紡錘，若溶劑導電性太低，液滴表面沒有
足夠的電荷密度，無法形成穩定的泰勒錐，紡出來的纖維容易有串珠，甚至產生
電噴霧的情形^{26, 30}。

沸點會影響溶劑的揮發速率，主要影響纖維直徑，沸點較高的溶劑揮發較慢，
在射流固化之前可以有更長的拉伸過程^{26, 31}，產生的纖維較細，反之沸點較低的
溶劑揮發較快，射流快速固化，導致纖維較粗，甚至可能出現表面已乾燥，但纖
維內部還沒固化，外部高分子殼層太弱無法保持纖維圓柱形，最後纖維坍塌呈扁
平狀³²。

(3) 添加鹽類

在溶液中添加鹽類也可以使溶液整體的導電度提升，射流表面電荷密度增加，
減少紡錘的產生並縮小纖維直徑^{28, 33, 34}。



2.加工參數

(1)進料流速

在相同電壓下，纖維直徑會隨進料流速增加而增加^{33,35}，因為單位時間內流出的體積較多。若進料流速低時在電紡纖維上有觀察到紡錘，增加進料流速後則可能會觀察到相對更大的紡錘³³。

(2)電壓

當電壓足夠使靜電力克服表面張力時，就會從針尖噴射出穩定的射流³⁵。通常電壓增加纖維拉伸力提高，電紗穩定性增加，纖維直徑會變細^{28,33,36}，但當電壓過高時，可能會導致射流不穩定，而使纖維變粗³⁵，或是出現針尖噴射多個射流的情況產生²⁹。

(3)工作距離

工作距離為針尖至收集板間的距離。若工作距離太短，溶劑在到達收集板時沒有完全揮發，殘留的溶劑可能會使纖維在收集板上重新溶解並黏合³⁶。隨著工作距離增加，流到達收集板的總路徑增加，能拉伸的時間較長，可以觀察到纖維直徑變小^{35,36}。



3. 環境參數

(1) 溫度

溫度增加會使溶劑揮發速率提高，並降低高分子溶液的黏度³⁷。

(2) 相對濕度

相對濕度對纖維直徑與形貌有很大的影響³⁸。相對濕度較高，代表環境中的水氣較多。若選擇疏水的高分子，因水氣為非溶劑，在高濕度環境電紗，高分子會因空氣中的水氣較多而較快析出固化，纖維直徑較粗之外，表面還可能出現多孔的形貌³⁹，而若選擇水溶性高分子，在高濕度環境電紗反而會使射流較慢固化，纖維可以拉伸的更長，直徑變細⁴⁰。



2.2 製造纖維孔洞之機制

2.2.1 呼吸圖法 (Breath Figure, BF)

呼吸圖法使用的溶劑通常沸點低揮發性高且不溶於水，而高分子則選擇疏水性高分子⁴，水為高分子的非溶劑。由於在電紡過程中，溶劑快速揮發，導致電紗射流表面溫度降低，空氣中的水氣凝結在射流表面，當水氣蒸發後，在纖維表面留下圓形凹洞，形成表面多孔纖維，而環境濕度對於形成纖維表面多孔有顯著的影響^{4,41}。除了水氣之外，使用甲醇或乙醇的蒸氣也會出現呼吸圖法的效果⁴²。

文獻中較多使用之溶劑，為二氯甲烷 (DCM)⁴³、氯仿 (CF)^{4,43}，而四氫呋喃 (THF)^{41,44} 因沸點低易揮發的特性，雖然可與水混溶，但還是能製造出呼吸圖法的表面多孔纖維。

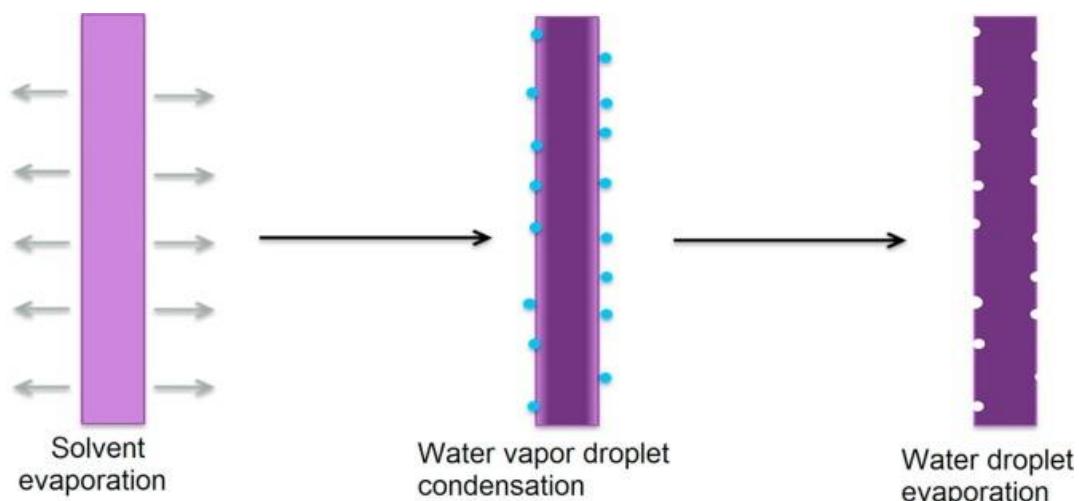


圖 2-7 呼吸圖法機制之示意圖⁴

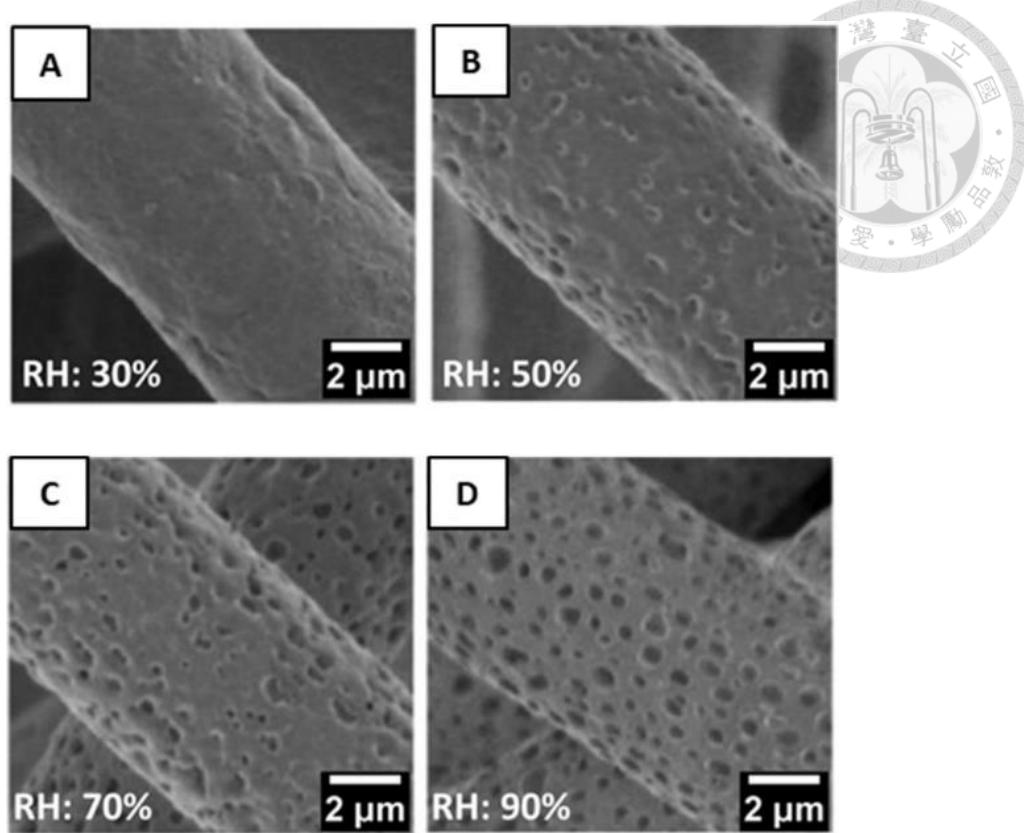


圖 2-8 15 wt% PCL/CF 在 20 °C 不同濕度下電紡纖維之 SEM 圖(A)30%RH、(B)50%RH、(C)70%RH 和(D)90%RH⁴⁵

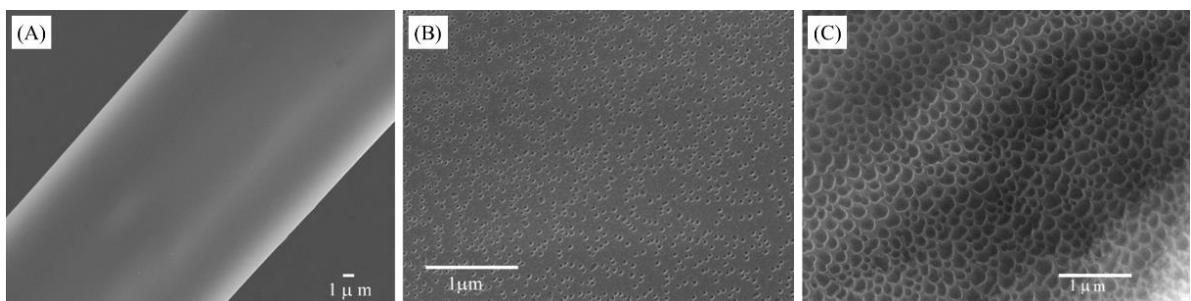


圖 2-9 35 wt% PS/THF 不同相對濕度下電紡 PS 纖維纖維之 SEM 圖(A)20%RH、(B)30%RH、(C)50%RH⁴¹

2.2.2 蒸氣誘導相分離法 (Vapor-Induced Phase Separation, VIPS)

蒸氣誘導相分離法選擇的溶劑為沸點高揮發較慢、能與水混溶之溶劑，例如二甲基甲醯胺 (DMF)⁴⁶⁻⁴⁹、二甲基乙醯胺 (DMAc)⁴⁷、二甲基亞砜 (DMSO)⁴、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)⁴⁷，而高分子為疏水性高分子。當電紡過程中，溶劑揮發水氣凝結在電紗射流上，因為水氣能與溶劑高度混溶，水可以滲透入電紗射流中^{4, 46-48}，使系統發生相分離，高分子固化後形成外部有小孔而內部緻密多孔的形貌，水氣和相對濕度對於產生外部和內部多孔纖維中有著不可或缺的作用⁴⁶。

蒸氣誘導相分離與呼吸圖法皆為利用水氣當高分子的非溶劑，進而造成相分離的發生，只是兩種機制水氣深入纖維的幅度不同，透過溶劑的選擇，可以由不同機制，產生出截然不同形貌的多孔纖維⁴。

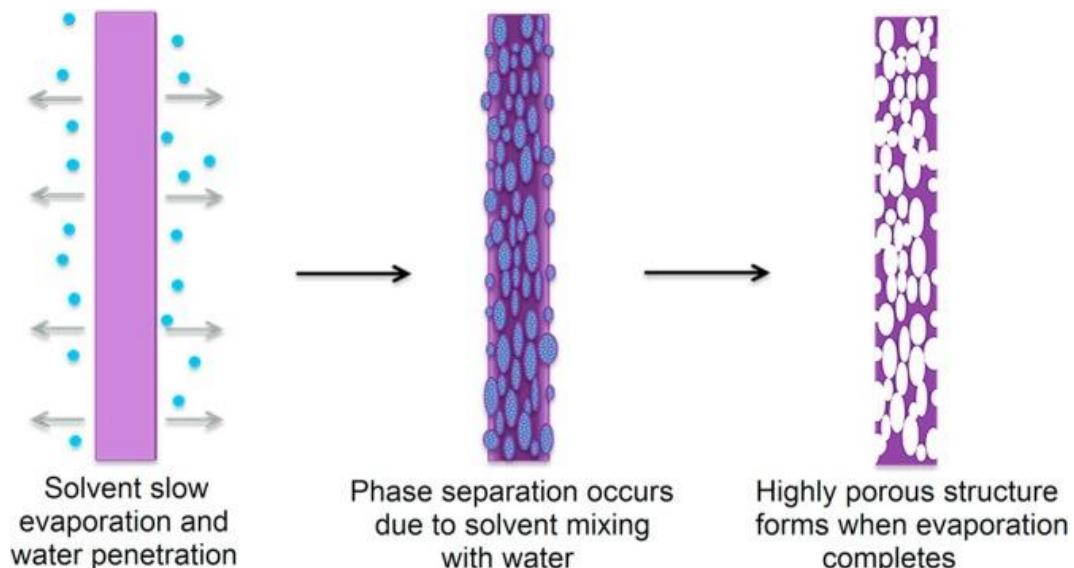


圖 2-10 蒸氣誘導相分離法機制之示意圖⁴

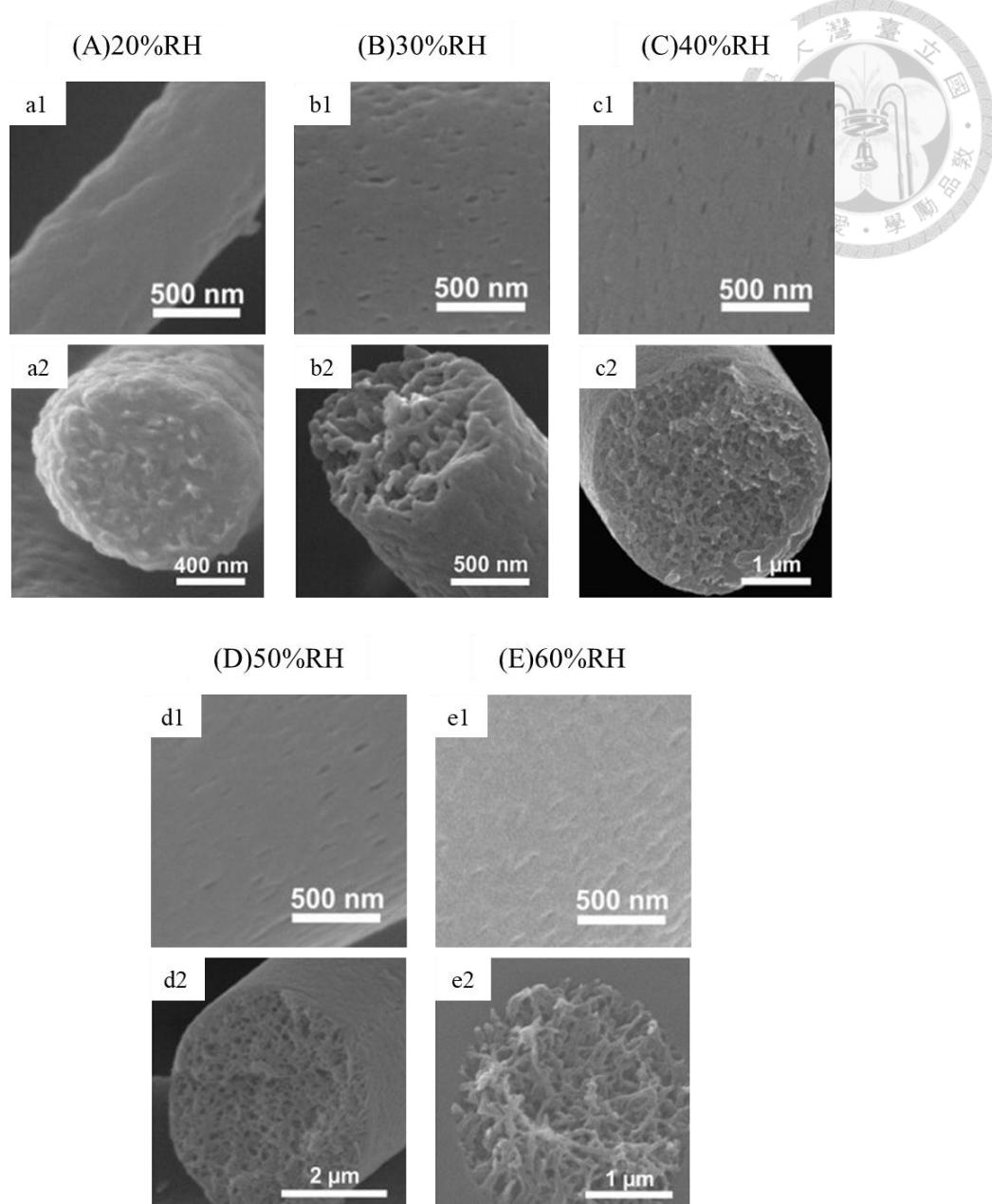


圖 2-11 20 wt% PS/DMF 在 20 °C 不同相對濕度下電紡纖維之表面與截面 SEM 圖⁴⁹

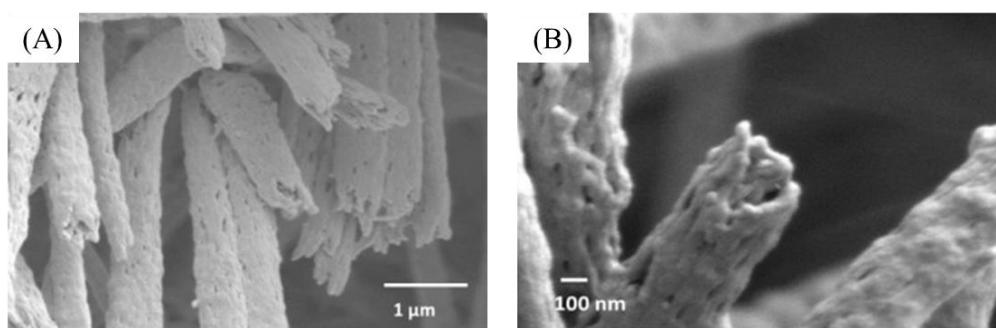


圖 2-12 15 wt% PLA/DMSO 在 22 °C、55%RH 下電紡纖維之表面與截面 SEM 圖⁴

2.2.3 非溶劑誘導相分離法 (Nonsolvent-Induced Phase Separation, NIPS)

非溶劑誘導相分離法為添加少量非溶劑至均相高分子溶液中，若要形成多孔纖維，非溶劑要能與水混溶，且沸點要比良溶劑高^{4, 10, 50}。

利用良溶劑與非溶劑揮發不同的速率，電紡過程中良溶劑先揮發，良溶劑比例逐漸減少，相對的非溶劑比例提升，高分子溶液因此進入相分離區，分成高分子富相區與溶劑富相區，若在潮濕的環境中電紺，良溶劑揮發後，電紺射流表面溫度下降使水氣凝結，親水性非溶劑與水能混溶，形成富溶劑相區，當非溶劑與水氣揮發後，即可獲得表面有孔洞纖維^{4, 10}，纖維的形貌會隨著良溶劑/非溶劑比例的不同而改變。

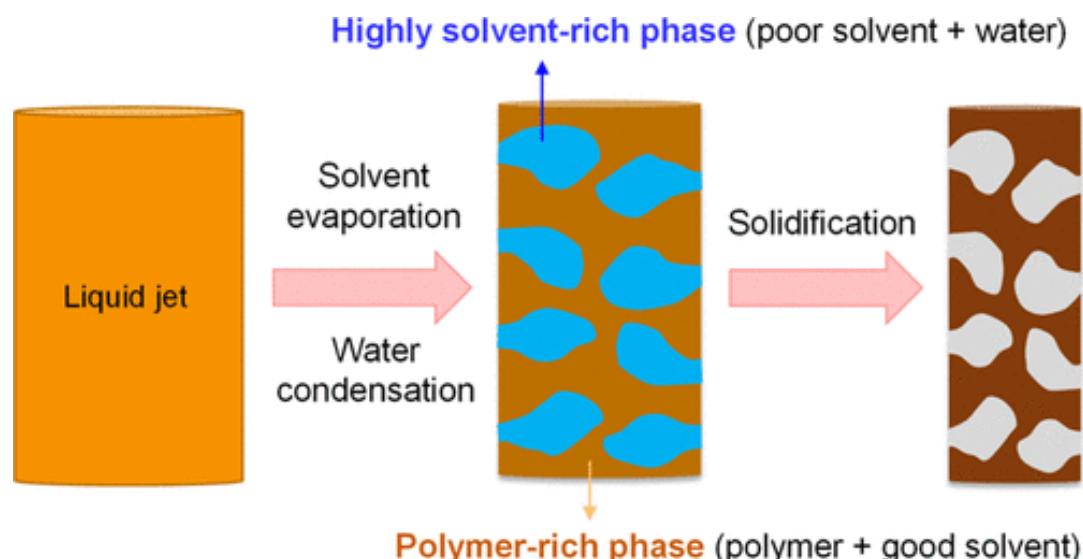


圖 2-13 非溶劑誘導相分離法機制之示意圖¹⁰

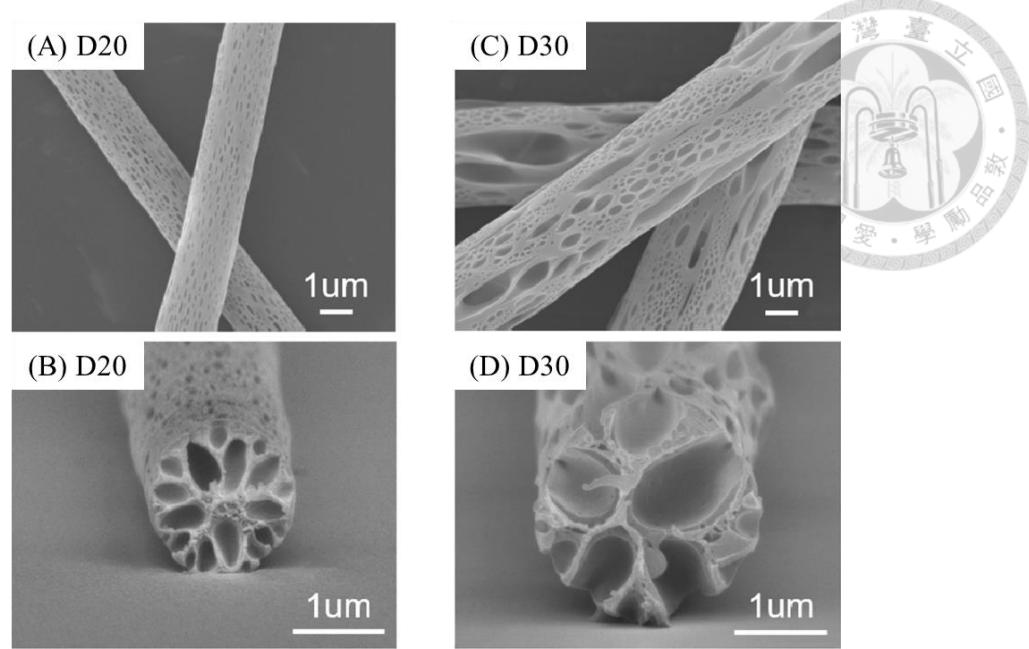


圖 2-14 PLA 300mg/mL CB/DMSO 電紡纖維之表面與截面 SEM 圖。

(A,B)CB/DMSO=8/2、(C,D)CB/DMSO=7/3²

2.2.4 热誘導相分離法 (Thermal-Induced Phase Separation, TIPS)

熱誘導相分離法為利用溫度急劇下降，使均勻的高分子溶液相分離，形成高分子富相區與溶劑富相區，當溶劑揮發後，即可獲得多孔纖維⁵¹。

使溫度急速變化的方法，例如將纖維直接電紡進液態中⁵¹，或是在 200 °C 進行高溫電紺⁵²。

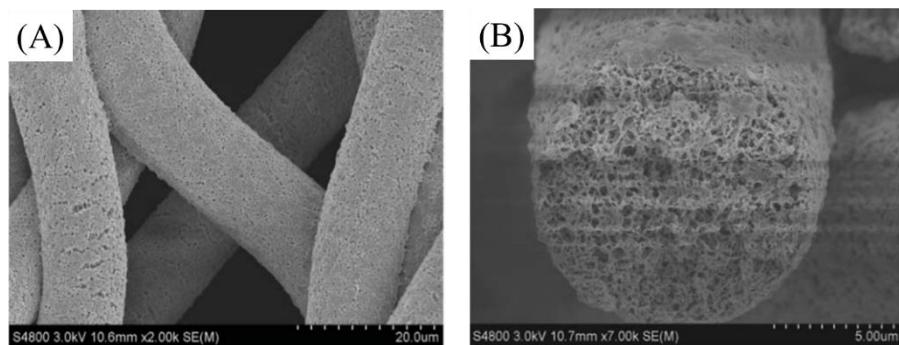


圖 2-15 PVDF/Dibutyl phthalate (DBP)高溫電紺⁵²



2.3 油污的吸附

海洋佔了地球表面七成的面積，主宰著氣候的變遷與生態的運作，若海洋受污染遭到破壞，將會是人類的一大夢魘，陸地上的生命也會受到影響。

近年來海上漏油事件頻傳，原油洩漏或是船隻漏油時有所聞，任何一次的漏油污染對於海洋都是不可挽回的威脅，洩漏出來的油污漂浮在海面上，形成厚且不透明的油膜層，海洋生物成了此類事件最大受害者，可能會造成嚴重的生態浩劫。處理漏油的方法有幾種，例如分散劑法⁵³、就地燃燒法⁵⁴⁻⁵⁶、生物分解法⁵⁷及吸附材料^{56, 58, 59}的使用。分散劑法為透過特殊化學物質，將油膜層分解，使原油溶解在海水中⁵³，但是分散劑亦含有對環境有害的物質，仍可能對環境造成污染。就地燃燒法適合較偏遠、被冰覆蓋的水域⁵⁴，但燃燒後的產物可能對環境生態有所影響。生物分解法為培育嗜油的微生物分解石油烴類物質⁵⁷，缺點是耗時較長，無法即時阻隔油污的擴散。使用吸附材料去除油污，將液態的油轉變為半固態，方便從溢油區回收¹⁻³，而用於清理油污的理想吸附材料應具有疏水親油、高吸附率及高浮力等特性⁶⁰⁻⁶²，如圖 2-16 與圖 2-17，許多研究證實纖維膜對於去除水面油汙有良好的效率^{2, 10, 61}。

纖維薄膜吸附油污的驅動力為毛細現象³，而液體於毛細管中之高度 (h)⁶³為

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

γ =表面張力係數、 θ =接觸角、 ρ =液體密度、 g =重力加速度、 r =毛細管的半徑。

當 θ 大於 90° 時 h 為負，代表流體在毛細管中下降，而 θ 小於 90° 時 h 為正，則代表流體會在毛細管中上升，若毛細管半徑 r 越小，會導致 h 的數值越大，代表流體上升或下降的幅度更加明顯。吸附油污的纖維材料是利用纖維與纖維之間交錯的空隙困住油污⁶⁴，當纖維直徑較大時，纖維間空隙較大，反之纖維直徑越小，空隙則越小，可以將空隙視為毛細管中半徑 r 。吸附油污的纖維材料有疏水親油的特性，水的接觸角大於 90° ，而油的接觸角則小於 90° ，如圖 2-16，而越

細之纖維擁有越高的比表面積，吸附量較高，若能在纖維表面製造孔洞，油污有其他空間容納，多孔結構使比表面積提升，更能增加纖維材料的吸附量^{2,62}。

油的黏度也會影響吸附量，纖維材料的吸附量會隨油的黏度增加而提高，因高黏度的油會較容易黏附在纖維上^{2,62}。

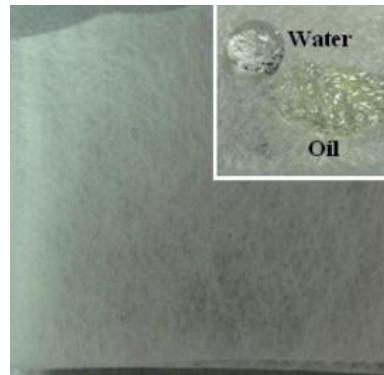


圖 2-16 平均直徑 20 μm PP 纖維薄膜疏水親油之表現⁶¹

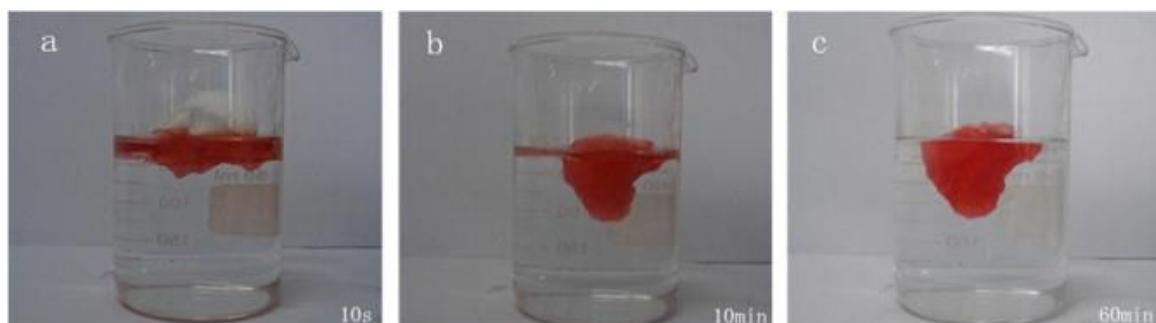


圖 2-17 18 wt% PS/PAN 重量比 5/5 溶劑 DMF 電紡纖維吸油行為，幫浦油漂浮
在水的表面(a)10 s、(b)10 min 和(c)60 min⁵⁸

第三章 實驗內容



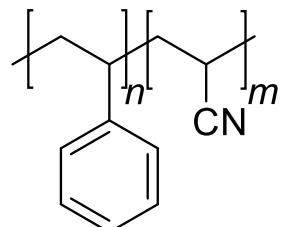
3.1 實驗材料

3.1.1 高分子

(1) 芬乙烯-丙烯腈共聚物 (Poly(styrene-*co*-acrylonitrile), SAN)

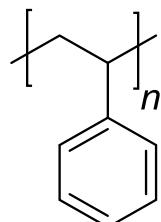
Sigma-Aldrich, $M_w \sim 165,000$ g/mol

Acrylonitrile 25 wt.%



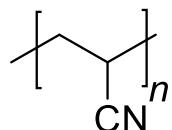
(2) 聚苯乙烯 (Polystyrene, PS)

Sigma-Aldrich, $M_w \sim 190,000$ g/mol



(3) 聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, PAN)

Sigma-Aldrich, $M_n \sim 15000$ g/mol





3.1.2 溶劑

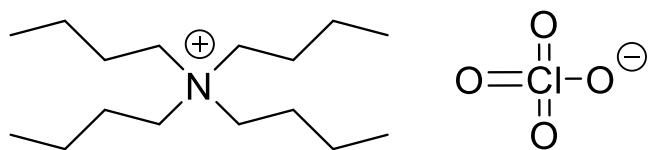
表 3-1 溶劑

名稱	簡稱	規格	製造廠商
Ethanol	EtOH	99.8 %	Sigma-Aldrich
Chloroform	CF	99.8 %	Macron
Chlorobenzene	CB	99.5 %	J.T. Baker
Dimethylformamid	DMF	99.8 %	Macron
Dimethylacetamide	DMAc	99 %	Alfa Aesar
N,N-Diethylformamide	DEF	99 %	Acros
Dimethyl sulfoxide	DMSO	99.9 %	J.T. Baker
N-Methyl-2-pyrrolidone	NMP	95 %	TEDIA
1,1,2,2-Tetrachloroethane	TeCA	98 %	Alfa Aesar
Methyl isobutyl ketone	MIBK	99 %	Honeywell
Methyl ethyl ketone	MEK	99 %	Acros

3.1.3 鹽類

(1) 四丁基高氯酸銨 (Tetrabutylammonium Perchlorate, TBAP)

TCI , >98 % , $M_w = 341.92 \text{ g/mol}$



3.2 電紡設備



表 3-2 電紺設備

設備名稱	製造廠商	型號
單軸針頭	Hamilton	22 gauge
注射幫浦	YMC	YSP-301
高壓電源供應器	SIMCO	VCM-30P
穩壓器	歲立科技股份有限公司	WD-1600M
溫溼度計	Lutron	LM-81HT
加濕器	宇堂科技股份有限公司	GT-8107

3.3 實驗分析儀器與基本原理

表 3-3 實驗儀器

設備名稱	製造廠商	型號
場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)	JEOL	JSM-6700F
白金濺鍍機	JEOL	JFC-1600
壓汞測孔儀	Micromeritics	AutoPore IV 9520
接觸角量測儀	欣創達科技有限公司	100SB
流變儀	TA Instruments	HR-2

3.3.1 場發射掃描式電子顯微鏡（Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM）



電子波長比可見光波長小很多，因此電子顯微鏡相較光學顯微鏡有更好的分辨率。基本原理為電子槍（electron gun）發射出一次電子（primary electrons），加速電壓使帶負電之電子通過電磁透鏡而組形成電子束，之後電子束與樣品撞擊產生作用，釋放出不同層面的電子訊號，例如歐傑電子（auger electrons）、二次電子（secondary electrons）、背向散射電子（backscattered electrons）及特徵 X 射線（X-rays），相對應之偵測器（detector）會接收訊號，訊號再經由轉換放大後即可顯示在螢幕上觀察影像⁶⁵。

本研究使用之場發射掃描式電子顯微鏡機型為 JEOL JSM-6700F，在電壓 10 kV 與電流 5-10 mA 之設定下使用。

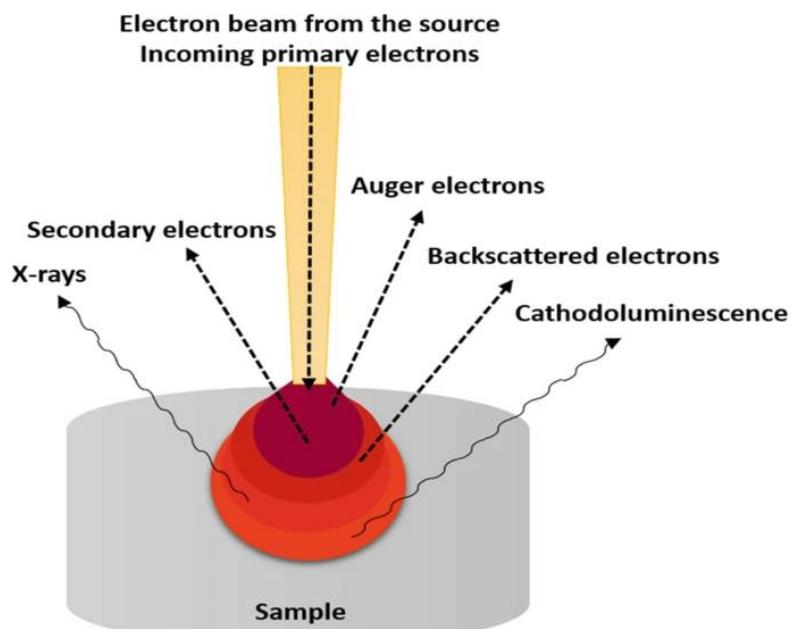


圖 3-1 SEM 原理示意圖⁶⁵



圖 3-2 本研究使用之 SEM

3.3.2 白金濺鍍機

SEM 原理為電子與樣品表面相互作用，產生不同層面電子訊號，若樣品本身擁有良好的導電性，則可與電子產生交互作用，但當樣品導電性較差或不導電，打在樣品上的電子會累積在表面產生電荷效應，而影響觀察樣品形貌，為了避免這種情況發生，本研究在使用 SEM 前會在樣品上濺鍍一層白金，增加樣品表面導電性。

白金濺鍍機基本原理為在真空環境中，將氬氣 (Ar) 利用高電壓解離形成電漿，離子再撞擊靶材白金，使白金原子濺鍍在樣品表面，而設定之電流與濺鍍時間皆會影響白金的厚度。

本研究使用之白金濺鍍機型號為 JEOL JFC-1600，而實驗設定濺鍍時間 80 秒、電流 20 mA。



3.3.3 壓汞測孔儀

由壓汞測孔儀量測纖維的孔徑分佈。將汞加壓押入樣品的孔隙中，施加的壓力 (P) 範圍為 0.1 至 60000 psia，樣品在每個壓力下平衡 15 秒，假設孔洞為圓柱狀，利用汞的高表面張力與壓入孔隙所需壓力，透過 Washburn 方程將壓力轉換為孔洞直徑 (D)⁶⁶，汞的表面張力 (γ) 為 485 dyn/cm，接觸角 (θ) 為 130°。

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P}$$

根據壓入樣品的汞體積 (V) 與孔徑的關係，利用累積壓入汞的體積對孔徑微分 (dV/dD)，計算孔徑分佈函數。孔徑分佈曲線由 dV/dD 對 D 做圖^{67, 68}。

本研究所使用之壓汞測孔儀型號為 Micromeritics AutoPore IV 9520，可量測孔徑範圍為 3 nm 至 360 μm。

3.3.4 接觸角量測儀

液體與氣體兩者之界面與固體表面接觸，產生的夾角稱為接觸角 (contact angle)。

本研究使用之接觸角量測儀為欣創達科技有限公司所製，型號為 100SB。依照步驟將水滴滴至樣品表面，再利用軟體提供的圓錐法或切線法擬合液滴的輪廓，計算出樣品之水接觸角。



3.4 實驗步驟

3.4.1 製備電紡溶液

- (1) 將溶劑與高分子依實驗所需之濃度配置。
- (2) 視實驗需求將鹽類 TBAP 加入溶液中。
- (3) 溶液中加入磁石，並置於加熱攪拌器上，設定加熱溫度 65 °C攪拌 12 hr，可獲得澄清透明之電紗溶液。
- (4) 將溶液靜置於室溫，等待冷卻後再進行電紗。

3.4.2 電紗實驗參數設定

- (1) 進料流速若未特別註明，則固定為 1.5 mL/hr。
- (2) 電壓若未特別註明，則固定為 10.9 kV。
- (3) 工作距離固定 19 cm。
- (4) 溫度若未特別註明，則控制在 23-28 °C。
- (5) 環境相對溼度若未特別註明，則控制在約 60%RH。

3.4.3 製備纖維截面

- (1) 在矽晶片上收集電紗纖維。
- (2) 利用鎢鋼劃線筆在表面有收集纖維之矽晶片劃一橫。
- (3) 將矽晶片泡在液態氮，可將矽晶片上之纖維凍住。
- (4) 將矽晶片折斷，即可獲得纖維截面。

3.4.4 纖維平均直徑測量

利用軟體 Image J 隨機測量 SEM 圖上 50 條不同纖維之直徑，即可求得纖維平均直徑與誤差值。



3.4.5 油汙吸附實驗

- (1) 纖維膜秤重約 10 mg。
- (2) 取 40 mL 的油，將纖維膜浸泡在油中，吸附 1 小時。
- (3) 取出吸滿油之纖維膜，瀝乾約 10 分鐘，直到沒有油滴落^{62,69}。
- (4) 秤重，利用以下公式計算出吸附量 (Q)。

$$Q = \frac{M - M_0}{M_0}$$

Q 為油汙吸附量 (油汙克/纖維克)(g/g)，M₀ 為纖維膜吸附前之重量，M 為纖維膜吸附後之重量。

- (5) 重複 3 次實驗，求得平均吸附值與誤差值。



圖 3-3 油汙吸附實驗

3.4.6 水接觸角之測試

水接觸角越大，代表樣品越疏水，為了量測材料表面或纖維薄膜之親疏水性，將樣品置於水平的樣品台上，首先轉動針筒之旋鈕，使水滴出現在針頭，當水滴穩定懸掛在針頭後，把樣品台升高，讓樣品接觸到水滴，再將樣品台稍微下降，使水滴沾附於樣品表面。

使用接觸角量測儀測量不同位置之水接觸角 5 次，即可求得平均水接觸角與誤差值，以了解樣品之親疏水性。



3.4.6.1 製作高分子薄膜

- (1) 選擇適當溶劑配成高分子溶液。
- (2) 利用旋轉塗佈機，將高分子均勻的在矽晶片上成膜。旋轉塗佈機轉速設定
2000 rpm，120秒。
- (3) 將表面有高分子薄膜之矽晶片在烘箱抽真空12 hr，避免溶劑殘留。

第四章 實驗結果與討論



4.1 實驗樣品命名

因使用許多不同配方比例與實驗參數，為了方便說明，將樣品以代號命名，以利於後續討論與分析。表 4-1 為舉例之命名整理。

以高分子 SAN 濃度 350 mg/mL、溶劑比例 CB/DMSO=7/3 (v/v)、添加鹽類 TBAP 2.5 mg 之溶液為例，表示為 SAN350CB7DMSO3T2.5，高分子名稱後的數字為高分子濃度 (mg/mL)，CB 與 DMSO 為使用的溶劑，溶劑後的數字則分別為溶劑的體積比，添加鹽類 TBAP 則以 T 表示，T 後面的數字為 TBAP 的濃度，若有改變進料流速，則於最後加上-r 與進料流速的數字。

表 4-1 實驗樣品命名

Sample name	Polymer	Polymer concentration (mg/mL)	Solvent	Solvent ratio (v/v)	TBAP (mg/mL)
SAN375CB10T2.5	SAN	375	CB	10/0	2.5
SAN350CB9NMP1	SAN	350	CB/NMP	9/1	0
SAN350MEK9DMSO1	SAN	350	MEK/DMSO	9/1	0
SAN300CB7DMSO3T2.5	SAN	300	CB/DMSO	7/3	2.5



4.2 溶劑性質與 SAN 溶解度測試

溶劑性質來自廠商提供之安全資料表。

為了測量不同溶劑對於 SAN 之溶解度，於 1 mL 溶劑中添加 3 % SAN，並加入磁石，先在室溫攪拌 12 hr，若溶液呈現澄清透明，則代表此溶劑為 SAN 之良溶劑，假使在室溫攪拌後 SAN 不溶於此溶劑，則會再加熱後觀察，若加熱後 SAN 還是沒有溶或是溶液呈現混濁狀態，則可將此溶劑視為 SAN 之非溶劑。

表 4-2 溶劑性質與 SAN 溶解度

Solvent	Boiling point (°C)	ϵ , Dielectric constant	Water	SAN
CF	61.2	4.81	insoluble	++ ^a
EtOH	78.4	22.4	soluble	-
MEK	80	18.5	soluble	++
MIBK	116	13.1	insoluble	++
CB	131	5.62	insoluble	++
TeCA	146.7	8.42	insoluble	++
DMF	153	36.7	soluble	++
DMAc	165	37.8	soluble	++
DEF	177	29.02	soluble	++
DMSO	189	46.6	soluble	++
NMP	202	32.2	soluble	++

^a++, soluble at room temperature

+h, soluble on heating

+-, slightly soluble on heating

-, insoluble at heat



4.3 溶劑之影響

4.3.1 較低沸點溶劑不溶於水、較高沸點溶劑溶水之系統

氯仿 (CF) 與氯苯 (CB) 皆為 SAN 之良溶劑，且皆與水不混溶。使用氯仿或氯苯為溶劑電紡時，無法穩定電紗出纖維，因為兩者有較低的介電常數，低表面電荷無法形成泰勒錐，因此在溶液中加入另一種介電常數較高的溶劑，使整體溶液介電常數提高，改善電紗性，而不同溶劑的比例，則會改變主導相分離的機制，進而產生各種形貌的纖維。

本章節探討改變不同溶劑組合、溶劑比例，對於電紗纖維形貌的影響，尋找形成纖維表面巨孔的最佳條件，高分子 SAN 之濃度固定為 350 mg/mL。

1. 氯仿 (CF)

(1) CF/EtOH

氯仿 (CF) 為 SAN 之良溶劑，乙醇為 SAN 之非溶劑，SAN350CF9EtOH1 結果如圖 4-1。乙醇沸點為 78.4 °C，較氯仿 (61.2 °C) 沸點略高一點，由於沸點的差異，氯仿相較乙醇更容易揮發，當氯仿揮發後，纖維表面溫度下降，空氣中水氣在纖維表面凝結，水可以視為高分子 SAN 的非溶劑，而水與乙醇混溶性良好，在電紗的過程中，液滴散佈在纖維表面，當溶劑完全揮發後，則形成表面凹洞，由截面可以觀察到凹洞只有在纖維表面，纖維中心是實心。

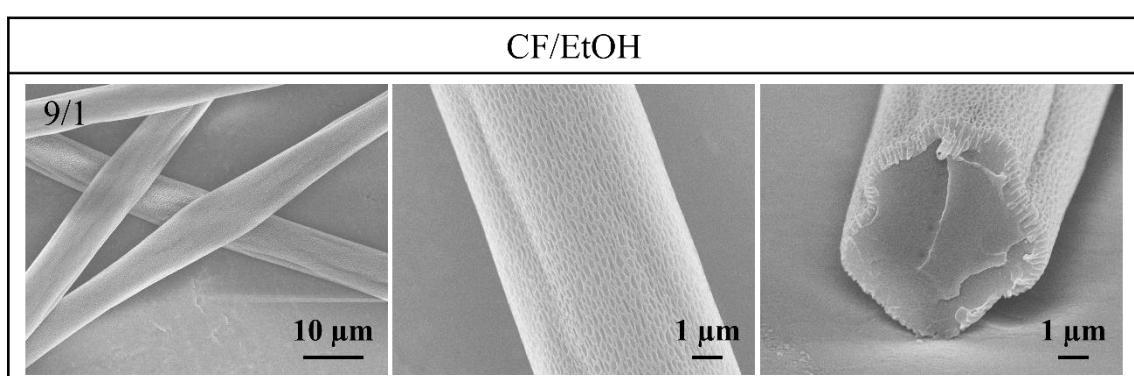


圖 4-1 SAN350CF9EtOH1



(2) CF/DMSO

氯仿與 DMSO 皆為 SAN 之良溶劑，結果如圖 4-2，纖維沒有紡錘，但呈現扁平狀，是因為氯仿沸點低，而 DMSO 沸點較高（189 °C），當氯仿在電紗過程中快速揮發，纖維表面快速固化了，但纖維內部還有殘留溶劑，所以纖維到達收集板後，外部 SAN 膜層太弱無法保持纖維的圓柱形，纖維因此坍塌而變成扁平狀。

SAN350CF9DMSO1（圖 4-2）纖維表面為多孔結構，因溶液中含 DMSO，DMSO 與水有高度混溶性與易吸水特性，由纖維截面圖可以觀察到表面孔洞有稍微往纖維內部延伸，而溶劑組合為 CF/EtOH 的 SAN350CF9EtOH1（圖 4-1）凹洞只有在表面，推測是因為相較於 DMSO，EtOH 的沸點較低揮發快，而 SAN350CF9DMSO1 使用的溶劑 DMSO 沸點 189 °C，揮發較慢，加上 DMSO 親水性高能與水混融，使水滴生長，因此可以明顯地觀察到纖維表面有奈米級孔洞。

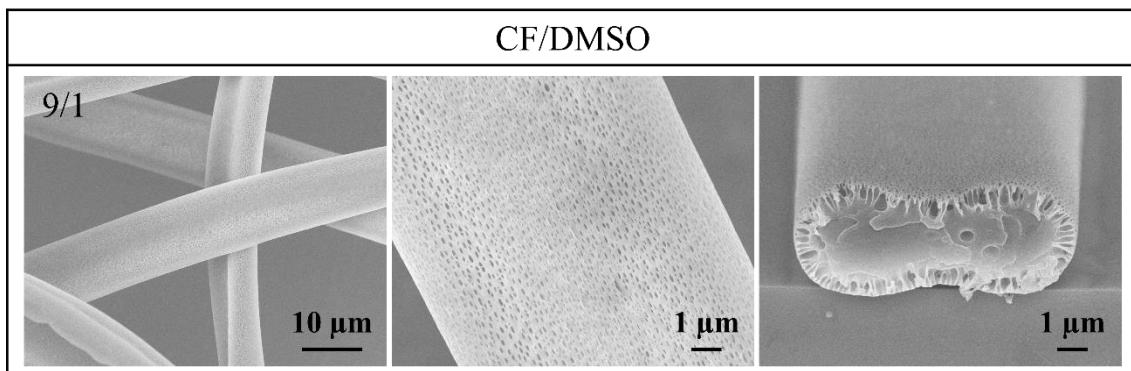


圖 4-2 SAN350CF9DMSO1

以上為氯仿與其他兩種不同溶劑混溶的電紗結果，雖然在氯仿中添加較高介電常數的溶劑乙醇與 DMSO 對於電紗的穩定性有提升，但因氯仿低沸點、易揮發的特性，針的尖端還是容易被乾燥的高分子 SAN 堵塞住，因此繼續嘗試其他溶劑組合電紗出纖維。



2.氯苯（CB）

氯苯（CB）為 SAN 的良溶劑，另外選擇五種與水有良好混溶性的 SAN 良溶劑，五種溶劑沸點皆比氯苯高，沸點由小排至大為 $\text{DMF} < \text{DMAc} < \text{DEF} < \text{DMSO} < \text{NMP}$ ，而介電常數由小排到大則為 $\text{DEF} < \text{NMP} < \text{DMF} < \text{DMAc} < \text{DMSO}$ ，溶劑的極性與介電常數成正相關，溶劑極性越高代表與水的相容性越好。將它們分別添加至氯苯中，氯苯與另一溶劑比例為 9/1 (v/v)，結果如圖 4-3。

可以觀察到 SAN350CB9DMAc1 (圖 4-3-(b)) 與 SAN350CB9DMSO1 (圖 4-3-(d)) 是直徑均一的纖維，而其他 3 種皆有紡錘，因 DMAc 與 DMSO 的介電常數略高於其他 3 者，所以紡出來的纖維均勻性較好，沒有紡錘。擁有表面孔洞纖維有 3 種，分別是 SAN350CB9DMF1 (圖 4-3-(a))、 SAN350CB9DMAc1 (圖 4-3-(b)) 與 SAN350CB9DMSO1 (圖 4-3-(d))，纖維表面的孔洞形貌皆較為細長，其中 SAN350CB9DMSO1 (圖 4-3-(d)) 由截面可觀察到孔洞相較其他兩者明顯，因 DMSO 十分親水，與水有較強的結合力。而 SAN350CB9DEF1 (圖 4-3-(c)) 與 SAN350CB9NMP1 (圖 4-3-(e)) 使用的溶劑 DEF 與 NMP 雖然也可以溶於水，但因極性較低，與水的結合能力較差，因此纖維表面並沒有出現孔洞，而纖維截面也為實心的形貌。

表 4-3 溶劑特性

Solvent	Boiling point (°C)	ϵ , Dielectric constant	Water
CB	132	5.62	insoluble
DMF	153	36.7	soluble
DMAc	165	37.8	soluble
DEF	177	29.02	soluble
DMSO	189	46.6	soluble
NMP	202	32.2	soluble

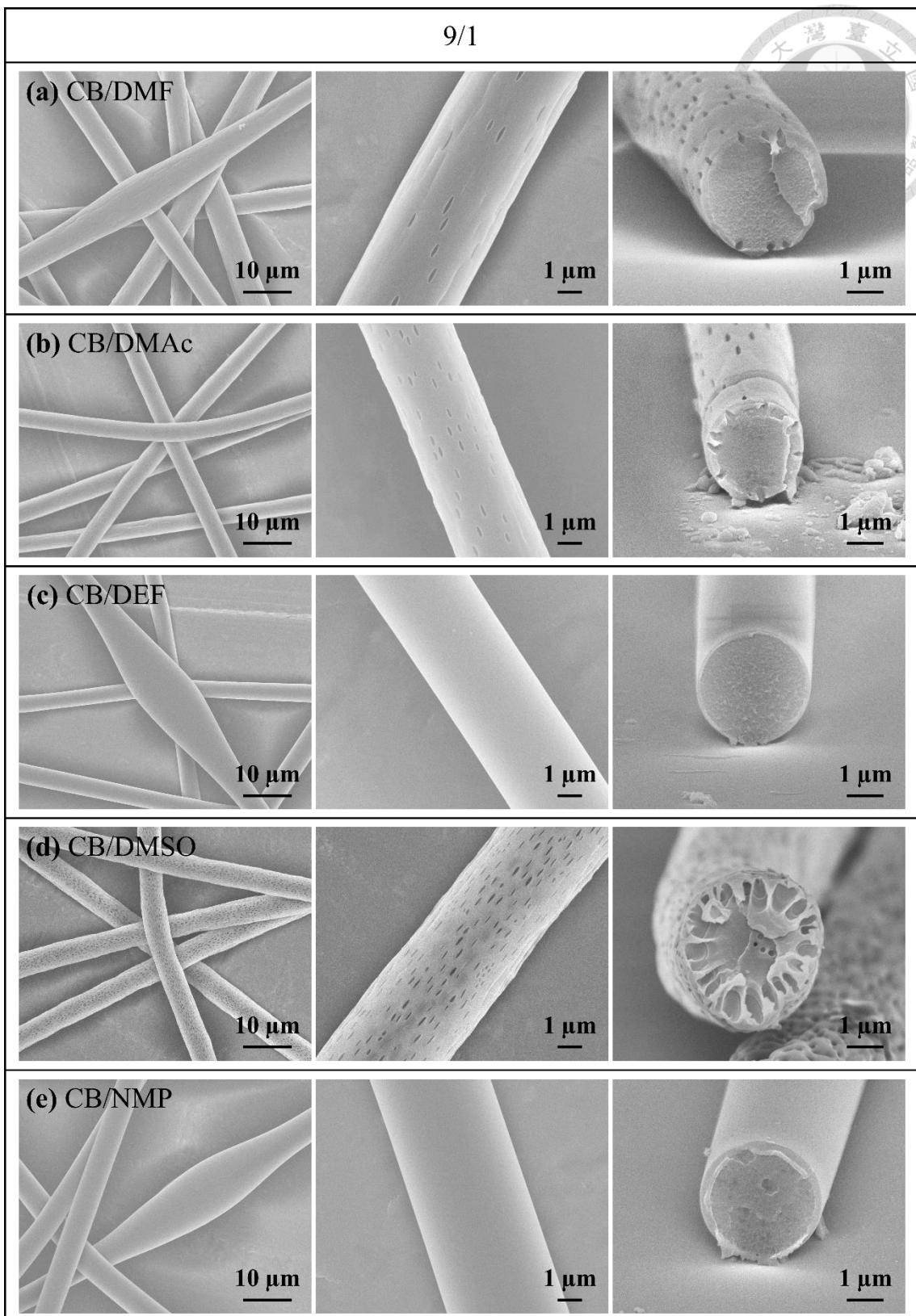


圖 4-3 溶劑比例 9/1 (a)SAN350CB9DMF1、(b)SAN350CB9DMAc1、
(c)SAN350CB9DEF1、(d)SAN350CB9DMSO1、(e)SAN350CB9NMP1

在氯苯中添加的親水性良溶劑不同，使電紡的纖維表面形貌有所差異，於溶液中添加親水性良溶劑也能形成表面多孔的纖維，孔洞的成核點為凝結在電紡射流上的水滴，若溶液中含有少量高度親水性之溶劑時，親水性溶劑能進入水滴中，與水滴成長成富溶劑相區（Solvent-rich phase），當溶劑與水揮發，形成纖維表面的孔洞，我們將此機制稱之為親水性溶劑輔助之呼吸圖法（Hydrophilic Solvent Assitant Breath Figure, HSABF），和一般的呼吸圖法略有不同，親水性溶劑與水的結合能力，對於形成纖維表面孔洞有著關鍵性的影響，機制示意圖如圖 4-4。

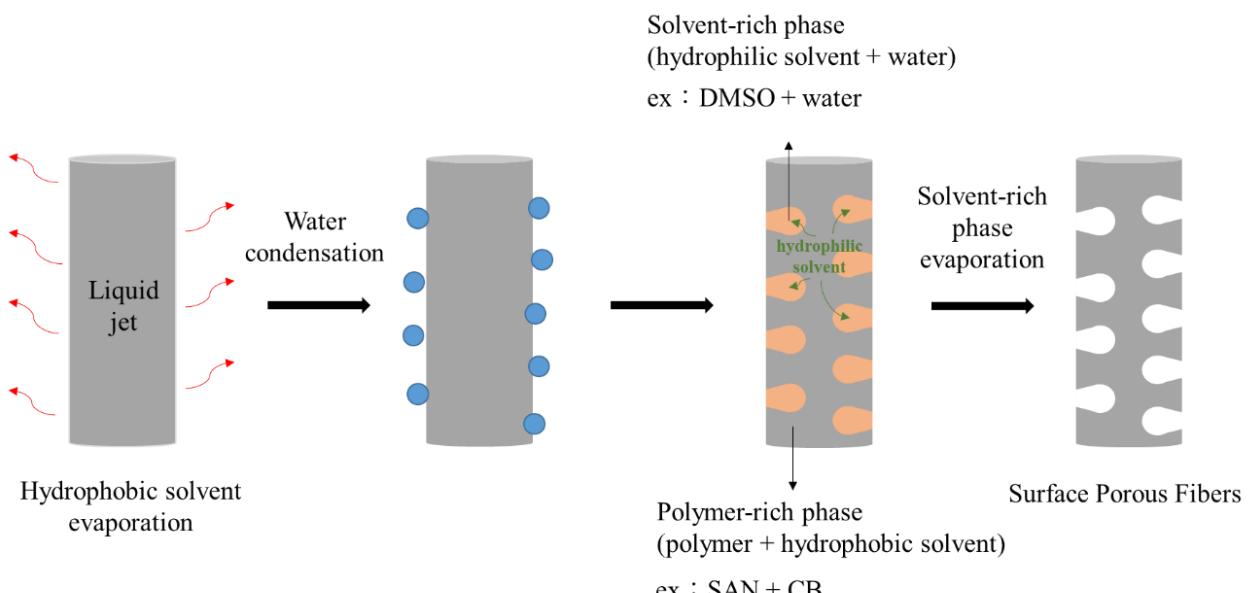


圖 4-4 親水性溶劑輔助之呼吸圖法機制示意圖

為了證明以上的論點，將 $10\text{ }\mu\text{L}$ 水滴入配置好的電紡溶液中，並觀察水滴的變化，如圖 4-5。溶液中高分子 SAN 濃度皆為 350 mg/mL ，氯苯與另一親水性溶劑比例為 9/1。

可以觀察到 SAN350CB9DMSO1 (圖 4-5-(d)) 溶液中水滴成長的幅度最大，由於 DMSO 與水的相容性較高，較為親水所致，此結果亦可說明圖 4-3-(d) 中，CB/DMSO 溶劑組合所電紗之纖維擁有較多較明顯的表面孔洞，而其他溶劑組合水滴成長幅度較小，與一開始滴入的水滴相比只有變大一點。

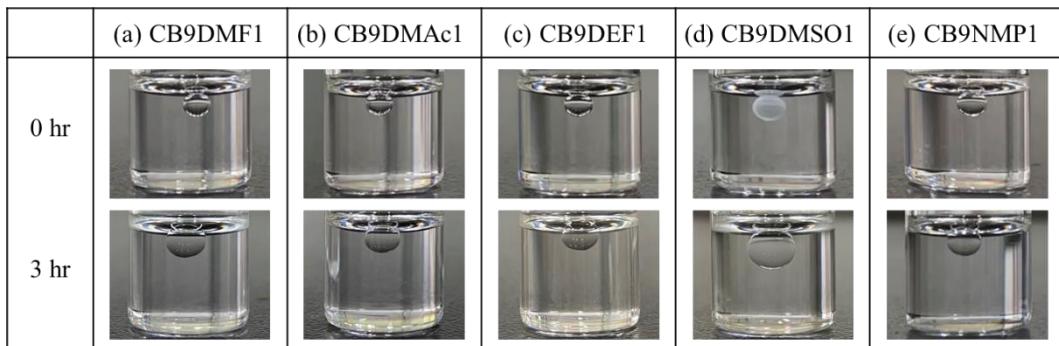


圖 4-5 水滴成長圖

由上述結果可得知雙溶劑中較高沸點溶劑的親水性，對於生成纖維表面孔洞有著很大的影響，將溶劑組合 CB/DMF、CB/DMAc、CB/DMSO 挑選出來再嘗試其他比例，尋找製作表面巨孔纖維的最佳溶劑與比例，將氯苯與另一溶劑配置 3 種比例，分別為 9/1、7/3 與 5/5 (v/v)。

溶劑組合為 CB/DMF (圖 4-6) 與 CB/DMAc (圖 4-7)，有相似的結果，氯苯與另一溶劑比例為 9/1 (v/v) 時，SAN350CB9DMF1 與 SAN350CB9DMAc1 纖維表面皆有橢圓細長型的小孔，而提高 DMF 或 DMAc 含量 (比例 7/3)，纖維表面出現凹洞，但並沒有深入纖維中心，比例 5/5 時纖維形貌則轉變成內部多孔，由 VIPS 機制主導，當親水的溶劑比例提升至一個程度時，由氯苯先揮發，使空氣中的水氣凝結，因親水的溶劑比例較高，水氣可以滲入纖維射流中，水可以視為 SAN 的非溶劑，當水與 DMF 或 DMAc 挥發後，形成纖維內部多孔形貌。

溶劑組合為 CB/DMSO (圖 4-8)，CB/DMSO 比例 9/1 時 (圖 4-8-(a))，截面明顯地能觀察到孔洞是比其他溶劑組合大且有稍微深入纖維內部，當 DMSO 比例提升，溶劑比為 7/3 時 (圖 4-8-(b))，纖維表面出現顯著的巨孔，從截面可以觀察到孔洞有延伸至纖維中心，DMSO 含量再提高，溶劑比為 5/5 時，纖維表面看起來粗糙有顆粒感，而內部則可觀察到由 VIPS 主導的多孔結構。

綜上所述可得知，3 種溶劑組合 CB/DMF、CB/DMAc 與 CB/DMSO，若親水之溶劑佔整體溶劑比較低時 (比例為 9/1 與 7/3)，形成的表面孔洞，由 HSABF 機制主導，而溶劑比例 5/5 時，親水溶劑之比例提升至一定程度後，形成纖維內部多孔結構，由 VIPS 主導。當低沸點不溶水之溶劑固定為氯苯，高沸點溶水之溶劑選擇 DMSO，在溶劑比例 7/3 時，對於形成纖維表面巨孔有較佳的表現。

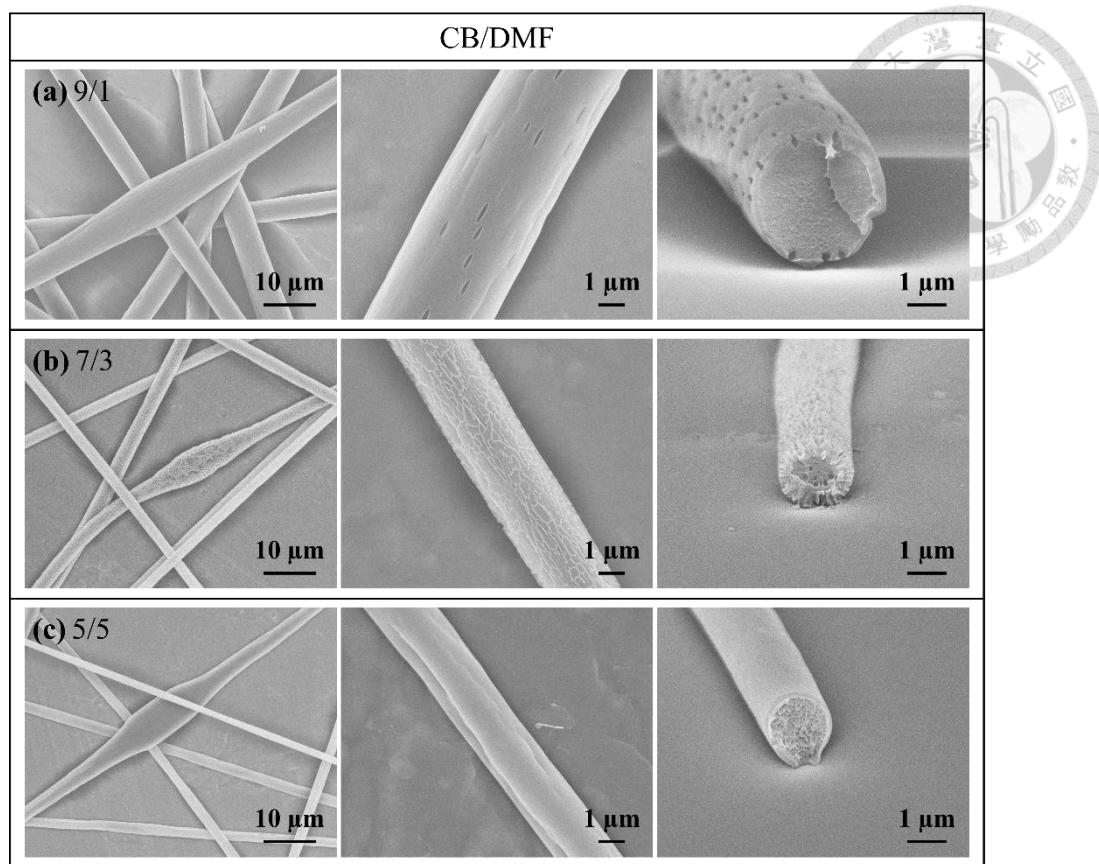


圖 4-6 (a)SAN350CB9DMF1、(b)SAN350CB7DMF3、(c)SAN350CB5DMF5

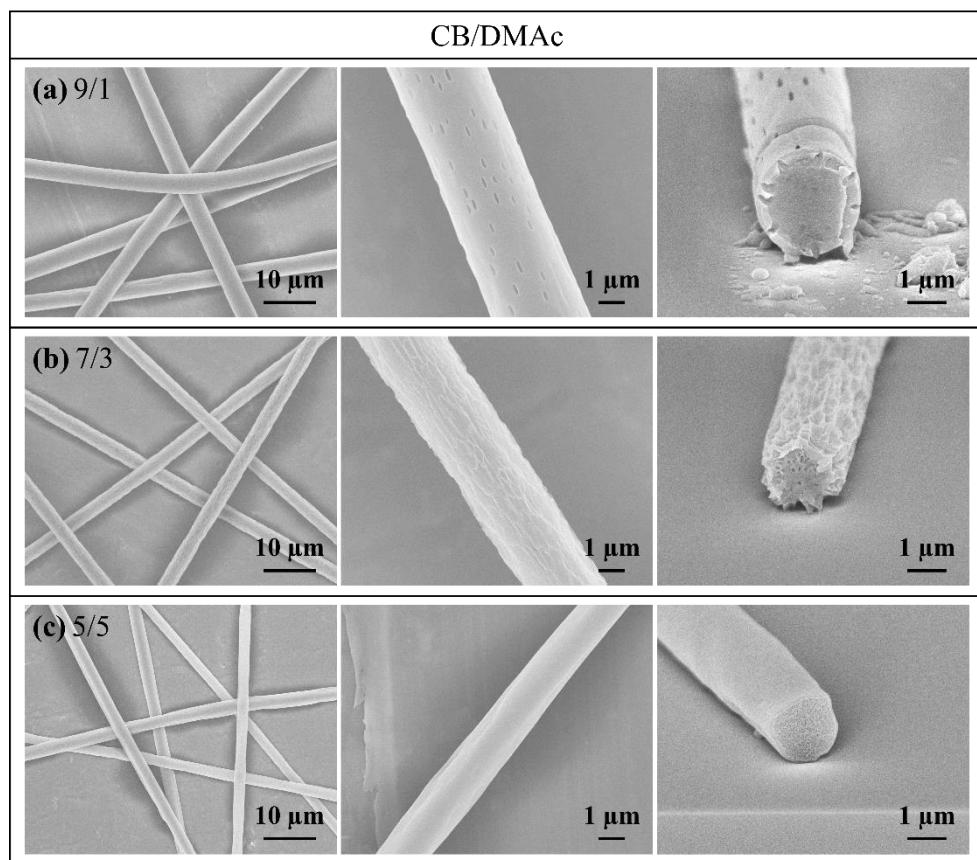


圖 4-7 (a)SAN350CB9DMAc1、(b)SAN350CB7DMAc3、(c)SAN350CB5DMAc5

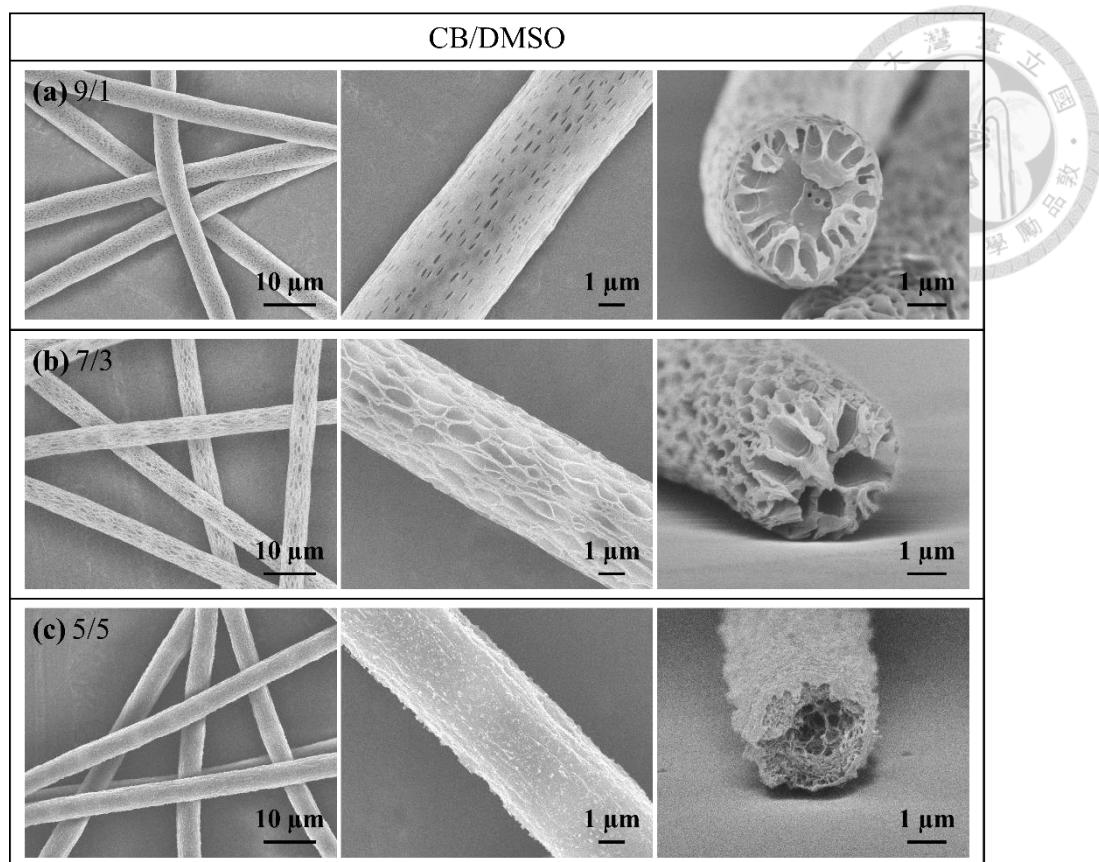


圖 4-8 (a)SAN350CB9DMSO1、(b)SAN350CB7DMSO3、(c)SAN350CB5DMSO5



3.DMSO

因 DMSO 對於形成表面孔洞有傑出的表現，將較高沸點溶水之溶劑固定為 DMSO，較低沸點不溶水之溶劑替換成 MIBK 或 TeCA，另一溶劑與 DMSO 比例固定為 9/1、7/3 與 5/5 (v/v)，觀察改變較低沸點不溶水之溶劑對於形成表面孔洞有什麼影響。

首先觀察圖 4-9，溶劑組合為 MIBK/DMSO，SAN350MIBK9DMSO1（圖 4-9-(a)）表面有小孔且有稍微延伸至纖維內部，但纖維是塌陷的形狀，與 SAN350CF9DMSO1（圖 4-2）有著相似的結果，而 SAN350MIBK7DMSO3（圖 4-9-(b)）纖維表面有一些凹洞，但纖維內部已經轉為有 VIPS 小孔出現的形貌，SAN350MIBK5DMSO5（圖 4-9-(c)）纖維內部則有明顯的 VIPS 小孔。

再來觀察圖 4-10，溶劑組合為 TeCA/DMSO，SAN350TeCA9DMSO1（圖 4-10-(a)）纖維有紡錘，而表面有小孔，SAN350TeCA7DMSO3（圖 4-10-(b)）纖維表面有明顯的孔洞，但截面可以觀察到表面孔洞並沒有延伸至纖維內部，纖維內部也出現小洞，而 SAN350TeCA5DMSO5（圖 4-10-(c)）也是內部多孔結構。

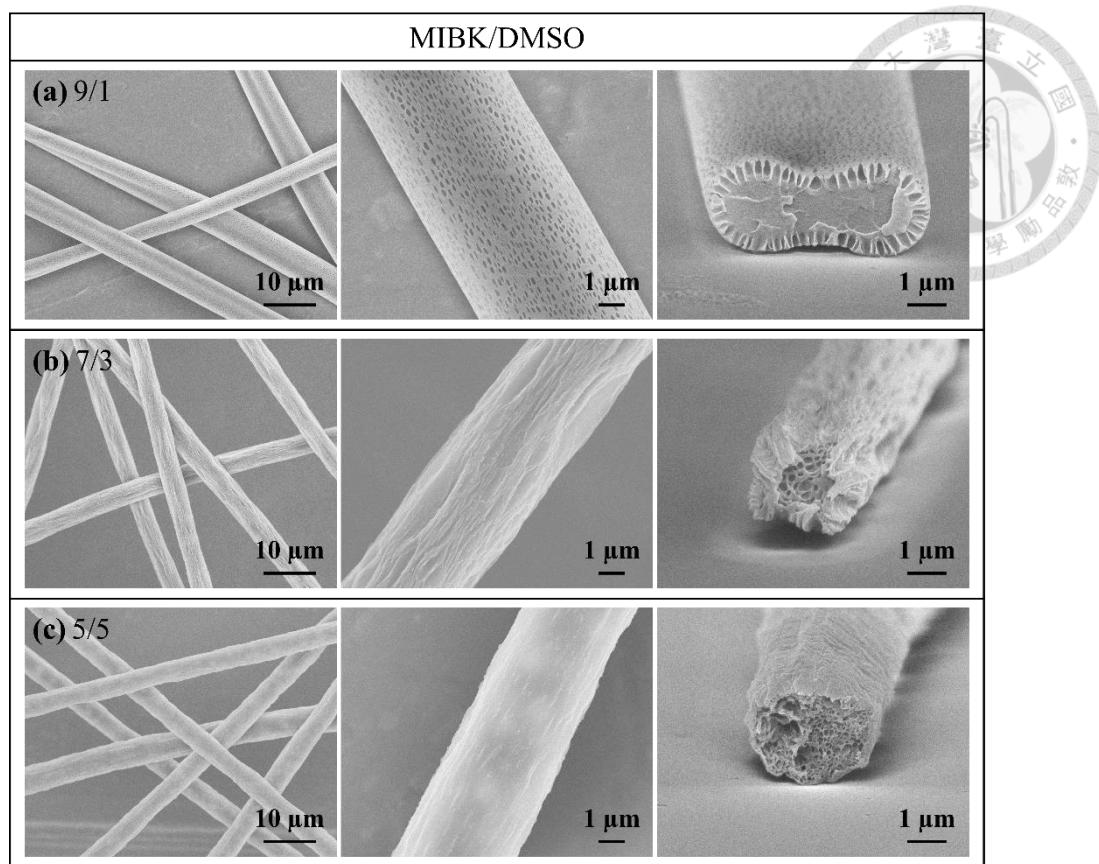


圖 4-9 (a)SAN350MIBK9DMSO1、(b)SAN350MIBK7DMSO3、(c)SAN350MIBK5DMSO5

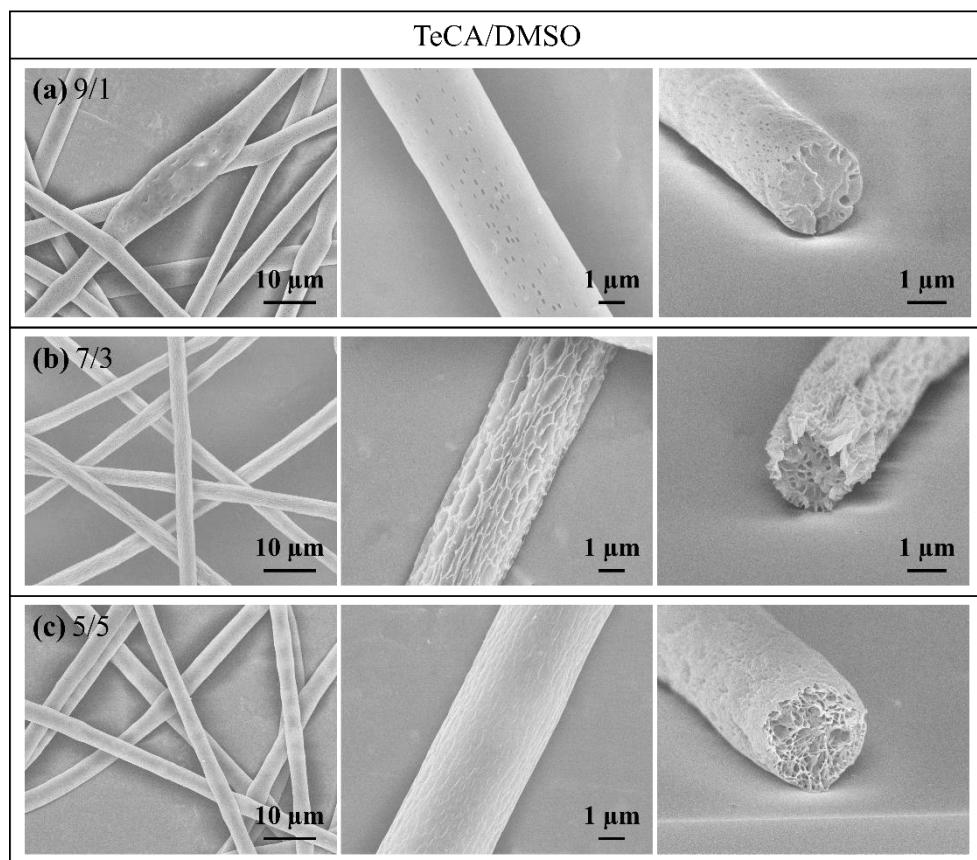


圖 4-10 (a)SAN350TeCA9DMSO1、(b)SAN350TeCA7DMSO3、(c)SAN350TeCA5DMSO5

為了方便比較，將有使用 DMSO 之溶劑組合以同一溶劑比例的方式整理，並將 CF/DMSO 也納入比較，如圖 4-11 與圖 4-12。

首先觀察溶劑比例 9/1 (圖 4-11) 皆有出現表面孔洞，表面孔洞由 HSABF 機制主導。SAN350CF9DMSO1 (圖 4-11-(a)) 與 SAN350MIBK9DMSO1 (圖 4-11-(b)) 皆為扁平狀纖維，因 CF、MIBK 沸點皆較低，因此出現高分子外部殼層固化，內部還殘留溶劑，導致最後纖維坍塌的情況。而溶劑比例為 7/3 (圖 4-12) 可以觀察到只有溶劑組合為 CB/DMSO 的 SAN350CB7DMSO3 (圖 4-12-(b)) 孔洞有延伸至纖維中心，其他溶劑組合孔洞則是只有在表面，纖維內部出現小孔，推測是因為雖然氯苯、MIBK 與 TeCA 皆為不親水的溶劑，但由表 4-4 可得知 MIBK 與 TeCA 的介電常數稍高於氯苯，代表 MIBK 與 TeCA 的極性比氯苯高一些，MIBK 與 TeCA 親水程度比氯苯高，氯苯相較其他兩者疏水，因此在溶劑比例 7/3 時，SAN350MIBK7DMSO3 (圖 4-12-(a)) 與 SAN350TeCA7DMSO3 (圖 4-12-(c)) 的纖維表面雖然都有出現孔洞，但沒延伸至纖維內部，內部出現多孔形貌。

綜上所述可了解較低沸點不溶水之溶劑的選擇對於生成表面孔洞也很重要，溶劑沸點若太低會導致扁平狀纖維的產生，而較低沸點溶劑疏水性程度的高低也會影響纖維表面孔洞結構的生成。

表 4-4 溶劑特性

Solvent	Boiling point (°C)	ϵ , Dielectric constant	Water
CF	61.2	4.81	insoluble
MIBK	116	13.1	insoluble
CB	132	5.62	insoluble
TeCA	146.7	8.42	insoluble
DMSO	189	46.6	soluble

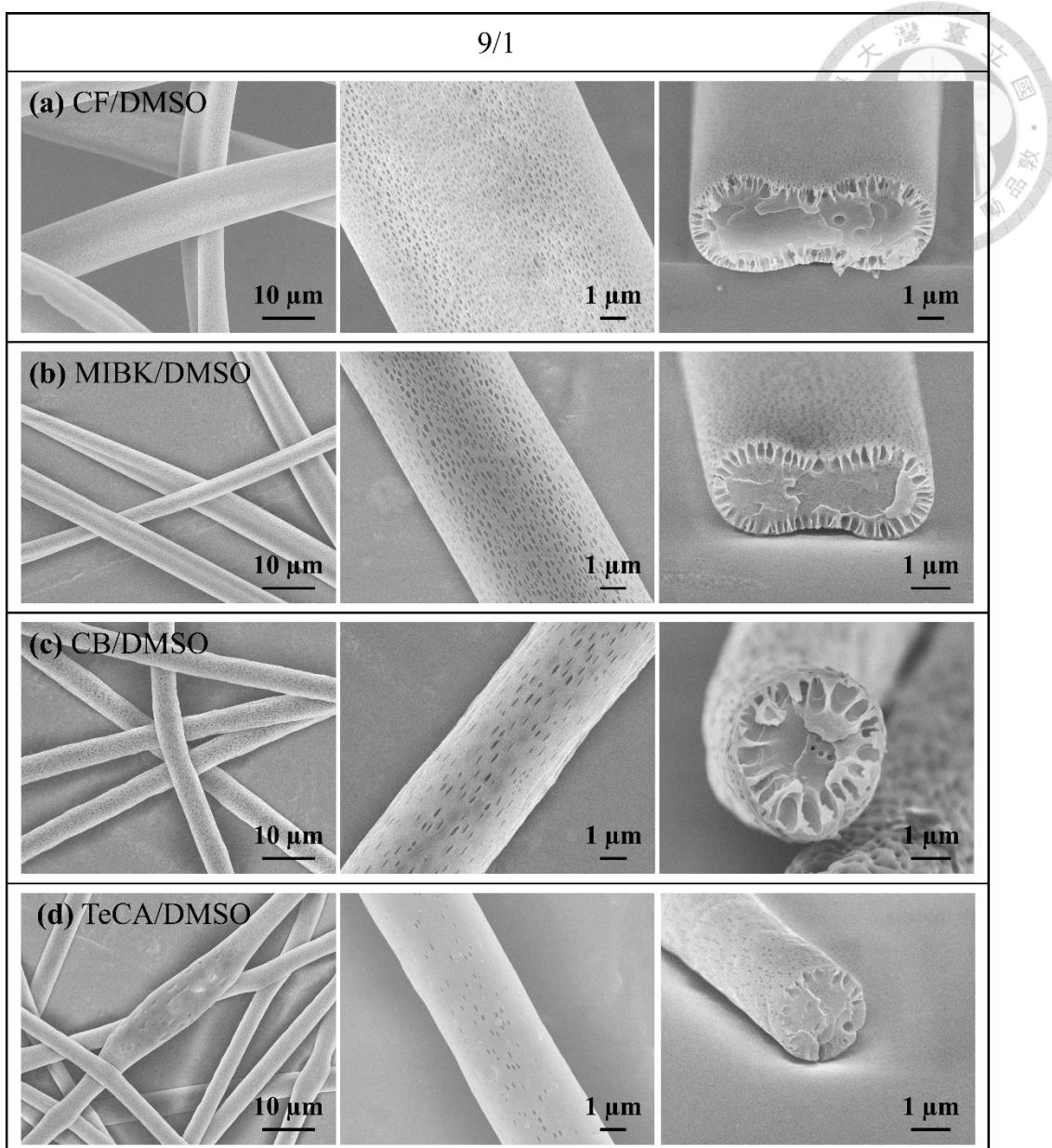


圖 4-11 溶劑比例 9/1 (a)SAN350CF9DMSO1、(b)SAN350MIBK9DMSO1、
(c)SAN350CB9DMSO1、(d)SAN350TeCA9DMSO1

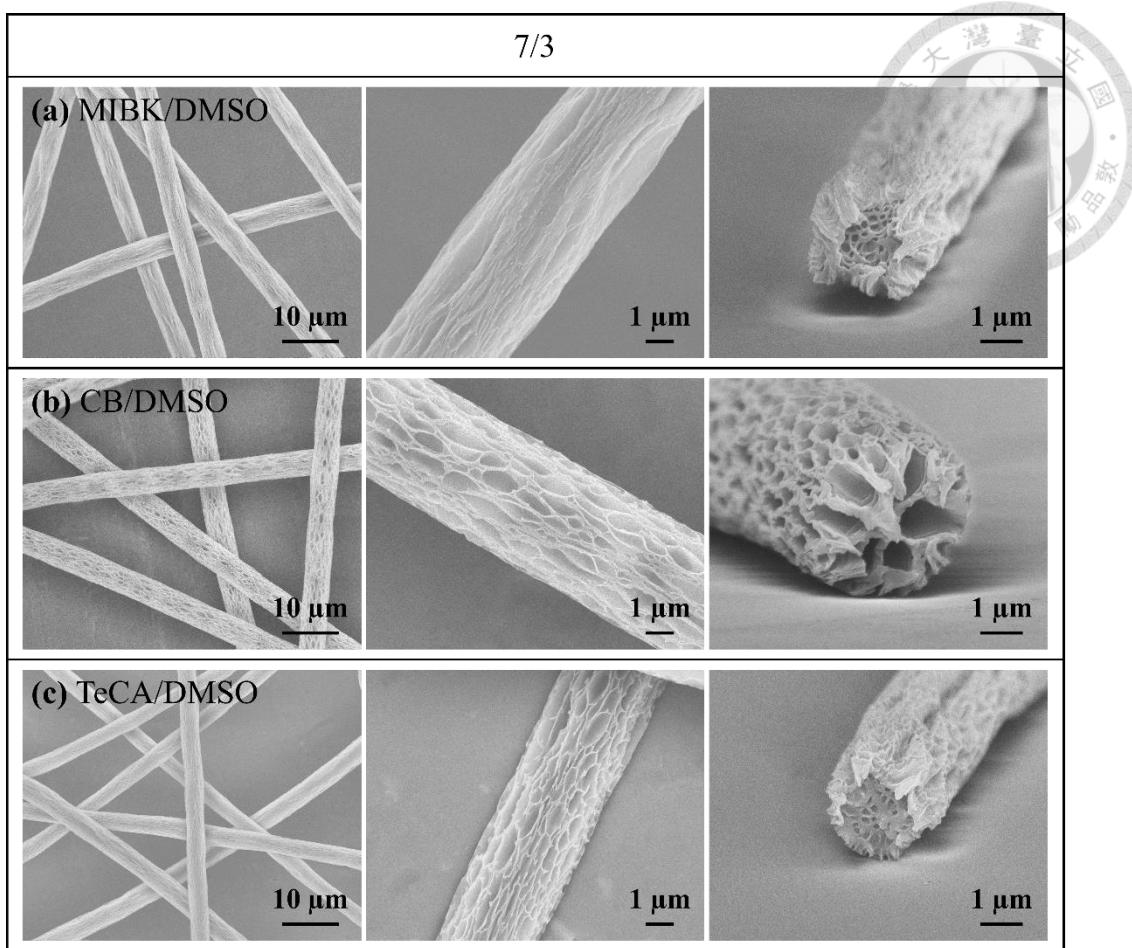


圖 4-12 溶劑比例 7/3 (a)SAN350MIBK7DMSO3、(b)SAN350CB7DMSO3、

(c)SAN350TeCA7DMSO3



4.3.2 雙溶劑皆溶於水之系統

4.3.1 節講述使用雙溶劑系統電紗，而溶劑選用條件為較低沸點溶劑不溶水、較高沸點溶劑溶水，為了證實只有此系統於特定比例下，才能製造表面擁有孔洞的纖維，本節選用 2 種皆為 SAN 良溶劑且溶水的溶劑，溶劑組合為 MEK/DMSO 與 DMF/DMSO，以固定溶劑比例 9/1、7/3 與 5/5 (v/v)電紗，觀察以雙溶劑皆溶於水之系統電紗的纖維形貌，結果如圖 4-13 與圖 4-14。

首先觀察溶劑組合為 MEK/DMSO (圖 4-13)，3 種比例皆是直徑均一，溶劑比例 9/1 與 7/3 纖維表面有些許凹槽，而截面可以觀察到 3 種溶劑比例纖維內部都是小孔，因為在溶液中使用的皆是親水性高、溶水的溶劑，當溶劑在電紗過程中揮發，使纖維表面溫度降低，空氣中的水氣凝結到纖維表面，因 MEK 與 DMSO 皆較親水，水氣快速滲透入纖維中，水為高分子的非溶劑，當溶劑與水氣揮發後就形成這種纖維內部多孔的形貌。

再來觀察溶劑組合為 DMF/DMSO (圖 4-14)，3 種比例也皆是直徑均一，且纖維直徑明顯比溶劑組合 MEK/DMSO 的纖維細，因為 DMF 的介電常數相較於 MEK 的高，DMF/DMSO 電紗溶液的介電常數自然就高於 MEK/DMSO，溶劑介電常數高，代表液滴表面電荷較多，電紗絲射流擁有較高伸長力，因此 DMF/DMSO 電紗的纖維直徑才較細。可以觀察到 DMF/DMSO 不同溶劑比例纖維截面皆有小孔洞的形貌，而因為此溶劑組合電紗出來的纖維較細，SEM 圖片放大倍率較高，表面可以觀察到有奈米級小孔洞，如圖 4-15。

總結上述可得知當兩種溶劑皆為 SAN 的良溶劑時，選擇較低沸點之溶劑不溶水、較高沸點之溶劑溶水，這個系統在特定溶劑組合與比例下才會產生由 HSABF 機制主導，表面擁有孔洞的纖維，而使用兩種溶劑都是 SAN 良溶劑且都溶水的溶劑電紗，結果則為由 VIPS 機制主導，內部是多孔結構的纖維。

表 4-5 溶劑特性

Solvent	Boiling point (°C)	ϵ , Dielectric constant	Water
MEK	80	18.5	soluble
DMF	153	36.7	soluble
DMSO	189	46.6	soluble

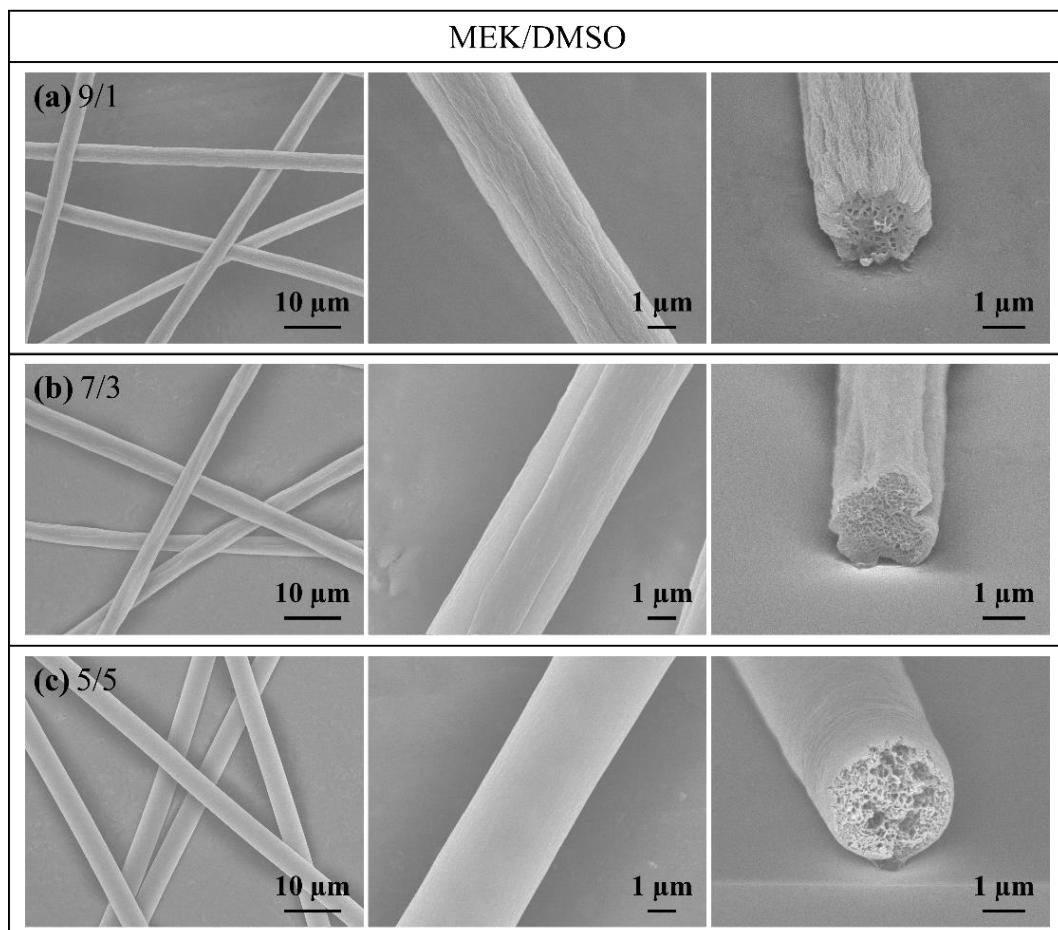


圖 4-13 (a)SAN350MEK9DMSO1、(b)SAN350MEK7DMSO3、

(c)SAN350MEK5DMSO5

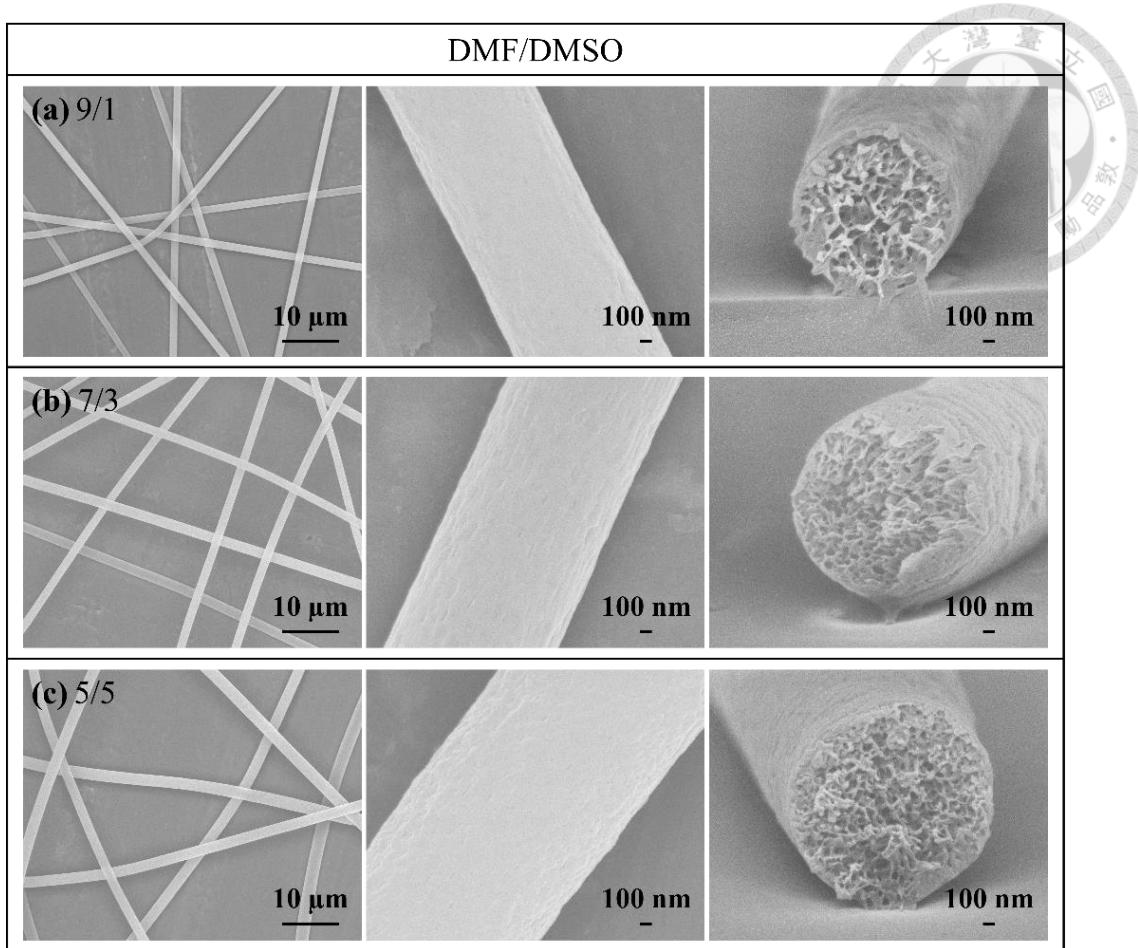


圖 4-14 (a)SAN350DMF9DMSO1、(b)SAN350DMF7DMSO3、

(c)SAN350DMF5DMSO5

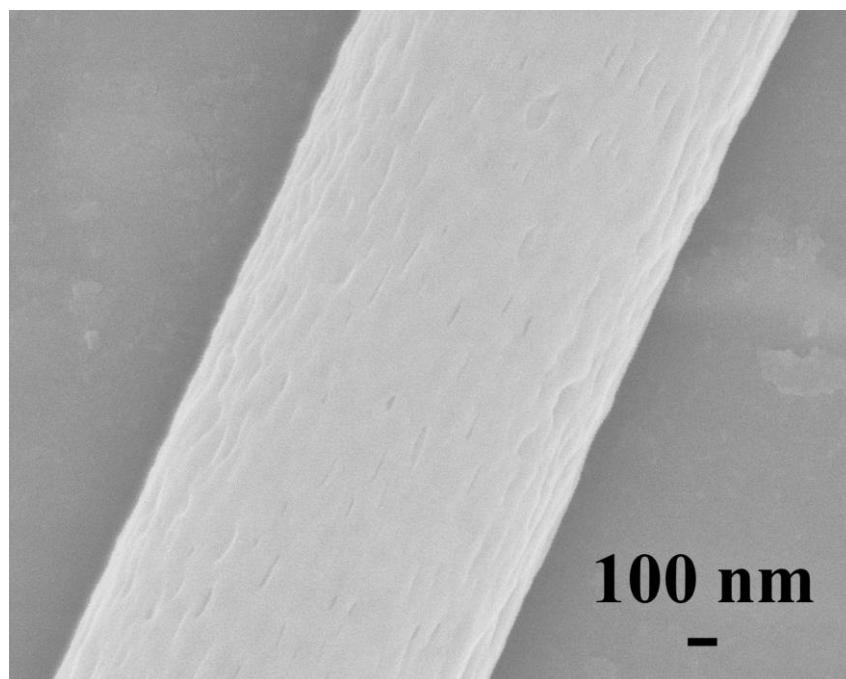


圖 4-15 SAN350DMF7DMSO3



4.4 環境濕度之影響

在電紡過程中，因溶劑揮發吸熱，導致纖維表面溫度下降，環境中水氣凝結於液柱表面，高分子 SAN 不溶於水，因此水為 SAN 的非溶劑，環境中的水氣可以促使系統相分離，凝結的水氣可視為成核點，與親水溶劑混合，親水溶劑能進入水滴中，使富溶劑相成長，最後依照溶劑組合及比例的不同，使主導的機制改變，進而產生不一樣的纖維形貌，例如表面孔洞或是內部小孔。

一般實驗在濕度約為 60%RH 的情況下電紺，為了降低環境濕度，使用冷氣及除濕機，將濕度控制在約 40%RH，而增加相對濕度，則是利用加濕器將濕度提高至約 80%RH。

本章節探討不同溶劑組合、溶劑比例，在不同相對濕度下電紺纖維形貌的改變，濕度分別為 40、60、80%RH，選擇溶劑組合 CB/DMF 與 CB/DMSO，溶劑比例分別為 9/1、7/3 與 5/5 (v/v)，高分子 SAN 之濃度固定 350 mg/mL。

1.CB/DMF

溶劑組合 CB/DMF，結果如圖 4-16、圖 4-17 與圖 4-18，為相同溶劑比例在不同相對濕度環境下電紺的結果。3 種溶劑比例可明顯的觀察到，纖維直徑隨著濕度提高而增加，且濕度提高至 80%RH 紡錘狀串珠消失，因水為 SAN 的非溶劑，當濕度提高，會造成纖維更快固化，所以纖維直徑較粗。

首先觀察溶劑比 9/1 的 SAN350CB9DMF1 (圖 4-16)，在低濕度環境中，纖維表面平滑截面為實心，60%RH 時纖維表面出現些許細長孔洞，但孔洞只分佈在纖維表面，當濕度提高至 80%RH，纖維表面出現橢圓形孔洞，且分佈的數量較多，因為高濕度環境單位體積有較高的水氣密度，能在相同時間內凝結更多水珠在纖維表面上。纖維表面孔洞隨著相對濕度提高變明顯，是因為相對濕度高時，纖維固化較快，水氣凝結至纖維上後，纖維快速固化並在表面形成橢圓形孔洞；而相對濕度低時，纖維固化較慢，孔洞會被拉伸的較細長。再來觀察溶劑比 7/3 的 SAN350CB7DMF3 (圖 4-17)，在低濕度環境電紺產生平滑實心的纖維，提高

相對濕度後孔洞變的較明顯且稍微向纖維內部延伸。最後溶劑比 5/5 的 SAN350CB5DMF5 (圖 4-18)，因有一半比例的溶劑為較親水的 DMF，即使在低濕度環境下，水氣還是能在電紗過程中滲入纖維，在低濕度與高濕度環境下，內部皆出現多孔形貌。

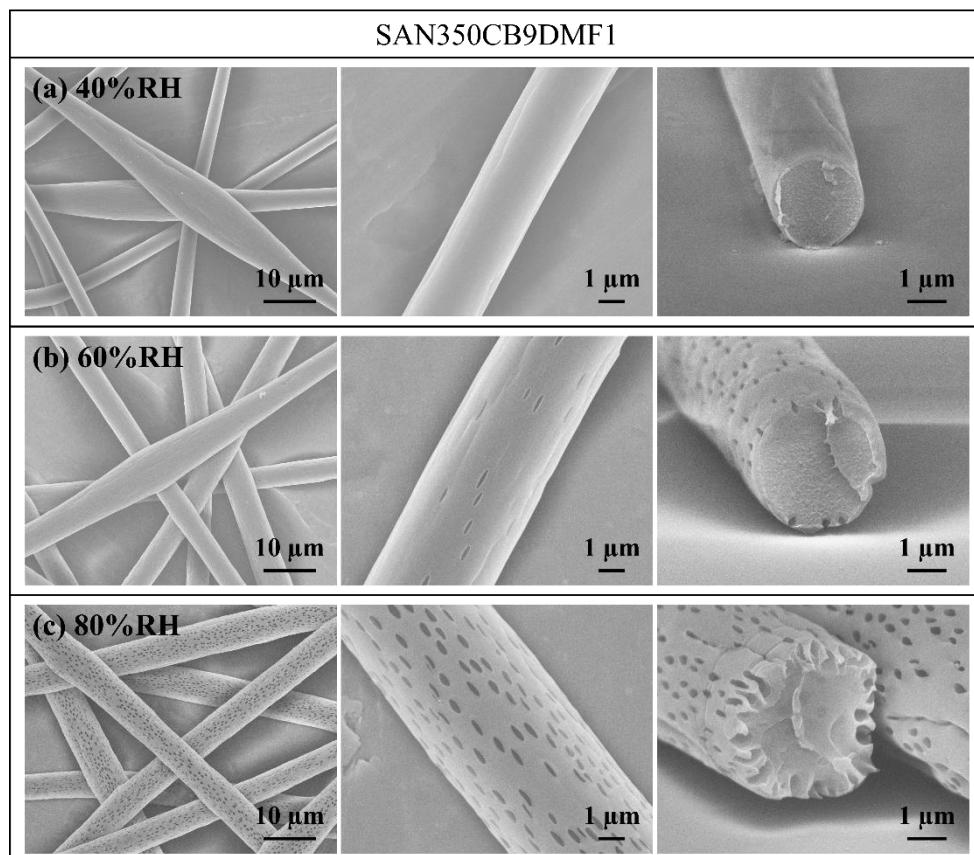


圖 4-16 SAN350CB9DMF1-(a)40%RH、(b)60%RH、(c)80%RH

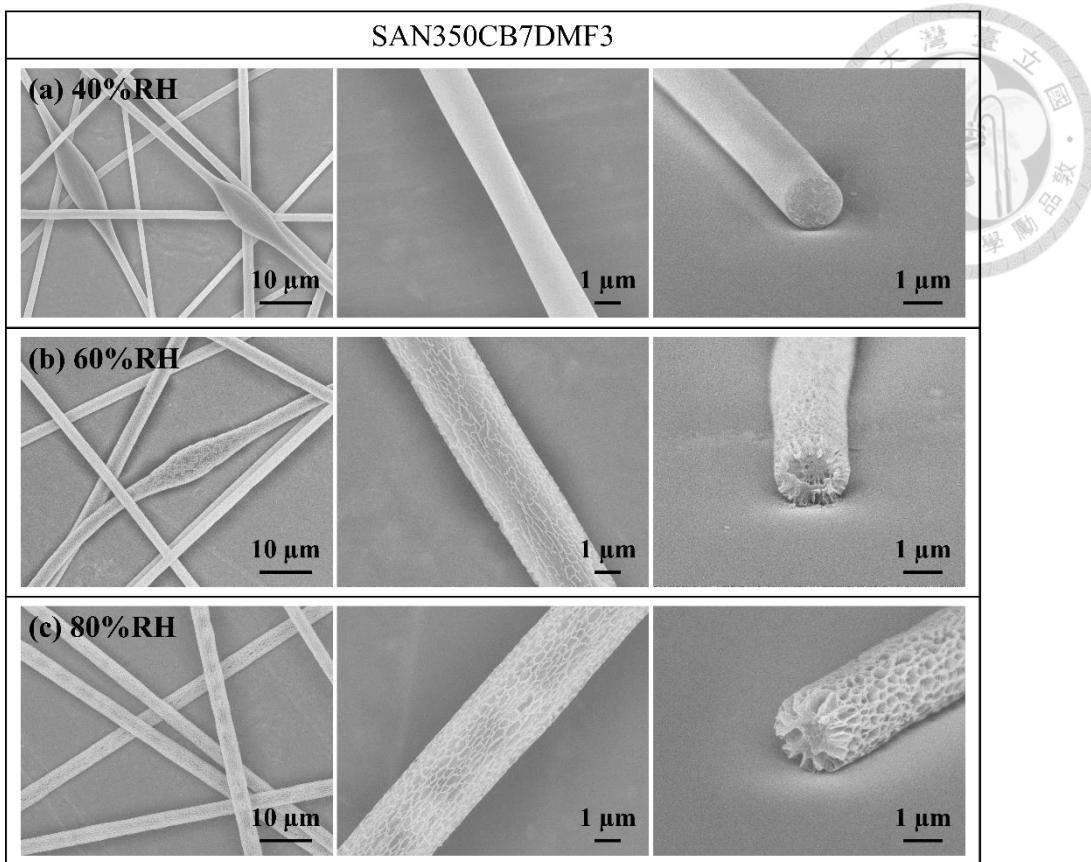


圖 4-17 SAN350CB7DMF3-(a)40%RH、(b)60%RH、(c)80%RH

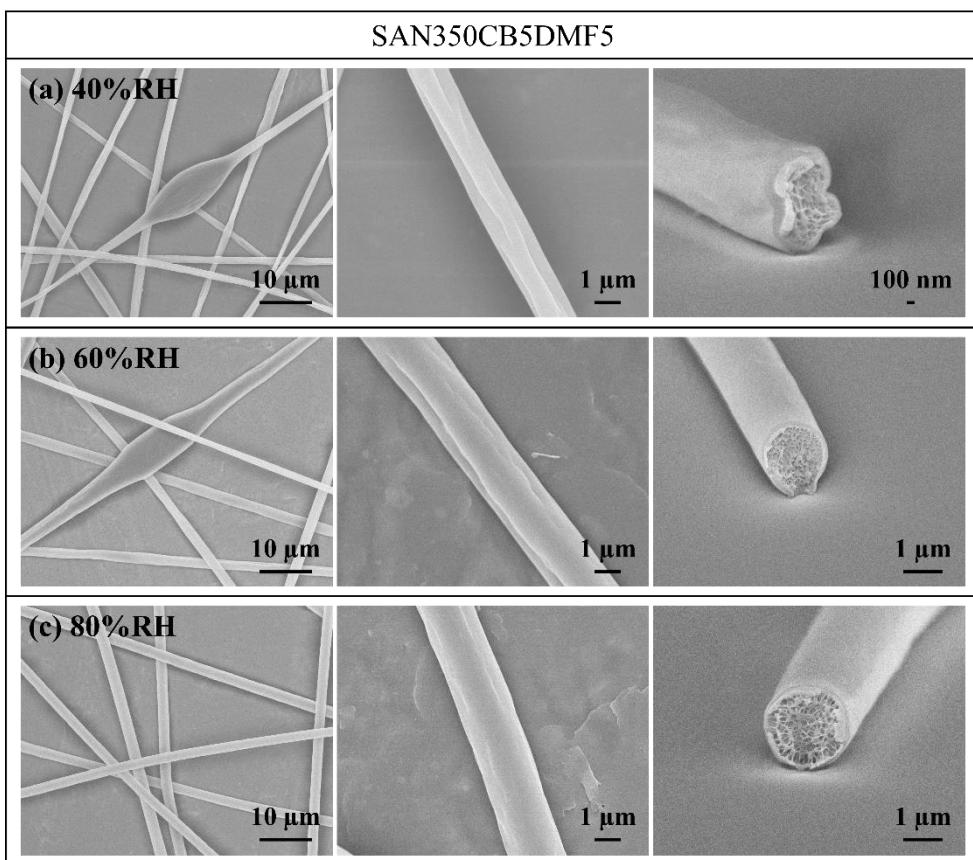


圖 4-18 SAN350CB5DMF5-(a)40%RH、(b)60%RH、(c)80%RH



2.CB/DMSO

溶劑組合 CB/DMSO，結果如圖 4-19、圖 4-20 與圖 4-21，為相同溶劑比例在不同相對濕度環境下電紗的結果。纖維直徑也有隨著濕度提高而增加的趨勢。

首先觀察溶劑比 9/1 的 SAN350CB9DMSO1 (圖 4-19)，隨著相對濕度提高，表面孔洞從細長形變橢圓形，趨勢與 SAN350CB9DMF1 (圖 4-16) 相似，但 SAN350CB9DMSO1 在低濕度 40%RH 的環境中 (圖 4-19-(a))，纖維表面就有出現細長的小孔，當濕度提高至 80%RH，表面孔洞能深入至纖維中心，從截面可以觀察到纖維內部有些孔洞有合併的現象 (圖 4-19-(c))，內部的孔洞實際上是比纖維表面大，因為高濕度環境單位體積水氣密度較高，水氣凝結於纖維上後，纖維表面快速固化，形成表面橢圓形孔洞，但因溶劑 DMSO 沸點高揮發較慢，加上 DMSO 親水性極強，因此纖維內部未揮發的溶劑與水氣則合併在一起，當它們皆揮發時，就形成了纖維表面為橢圓形孔洞，而內部為大孔的形貌。

再來觀察溶劑比 7/3 的 SAN350CB7DMSO3 (圖 4-20)，在低濕度環境時纖維表面出現一些凹痕，而內部為多孔形貌，推測是因 DMSO 親水能力非常好，即使在低濕度環境下也能吸水，加上在低濕度環境中纖維固化較慢，使 DMSO 能將水氣滲入纖維之中，才導致溶劑比 7/3 時纖維內部出現多孔形貌，而增加濕度至 80%RH 纖維孔洞形貌與 60%RH 的孔洞形貌類似，皆顯著且深入纖維內部。

最後溶劑比 5/5 的 SAN350CB5DMSO5 (圖 4-21)，結果也與溶劑組合 CB/DMF 溶劑比 5/5 時 (圖 4-18) 相似，因更親水的溶劑 DMSO 佔了一半比例，所以在低濕度環境中，還是能使水氣滲入纖維中，形成內部多孔形貌。

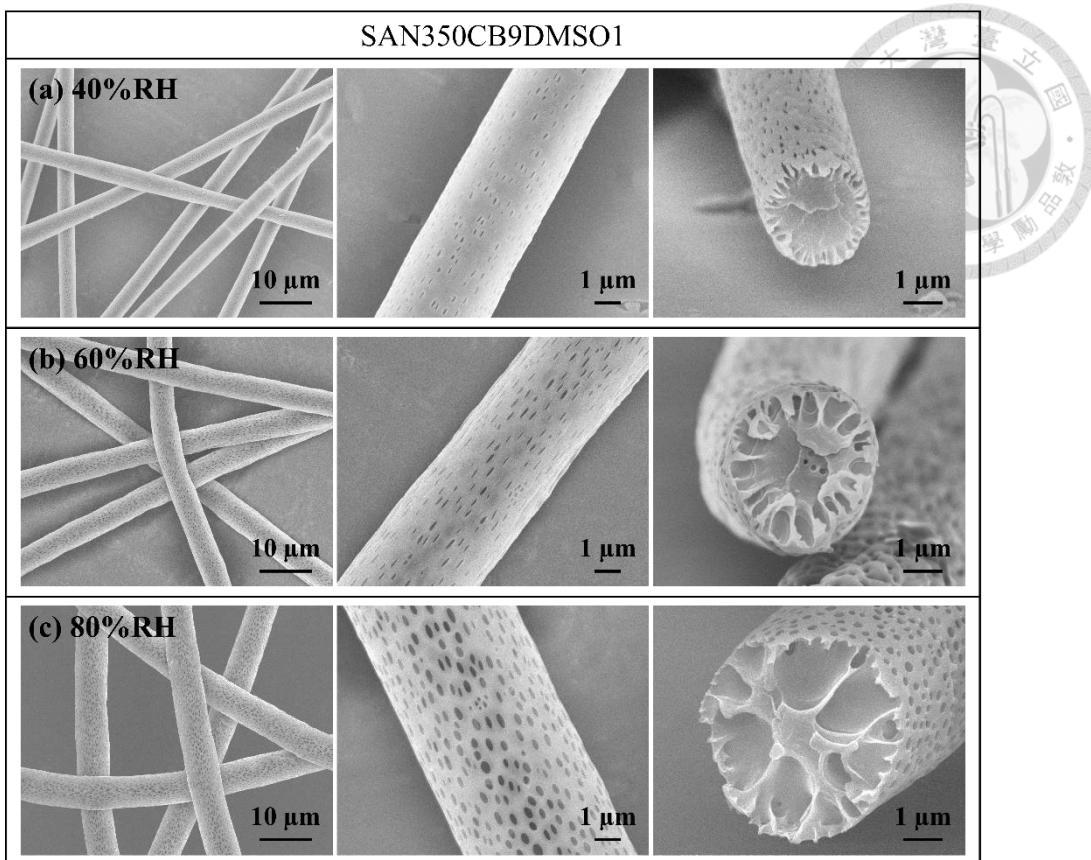


圖 4-19 SAN350CB9DMSO1-(a)40%RH 、(b)60%RH 、(c)80%RH

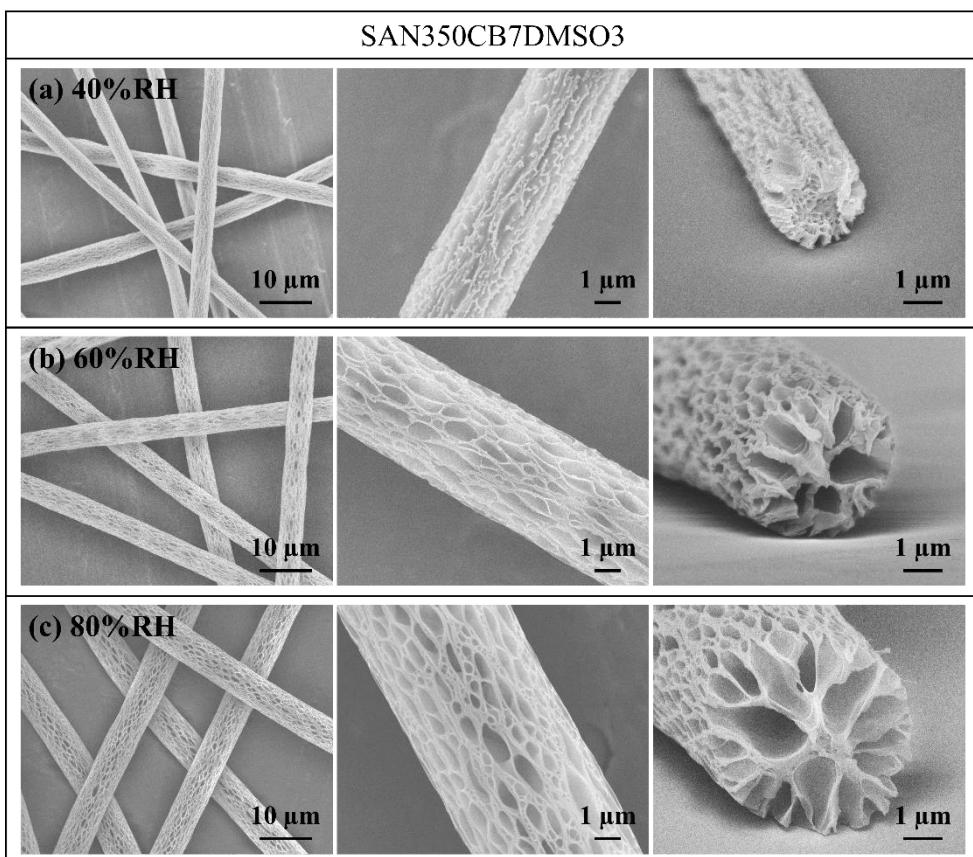


圖 4-20 SAN350CB7DMSO3-(a)40%RH 、(b)60%RH 、(c)80%RH

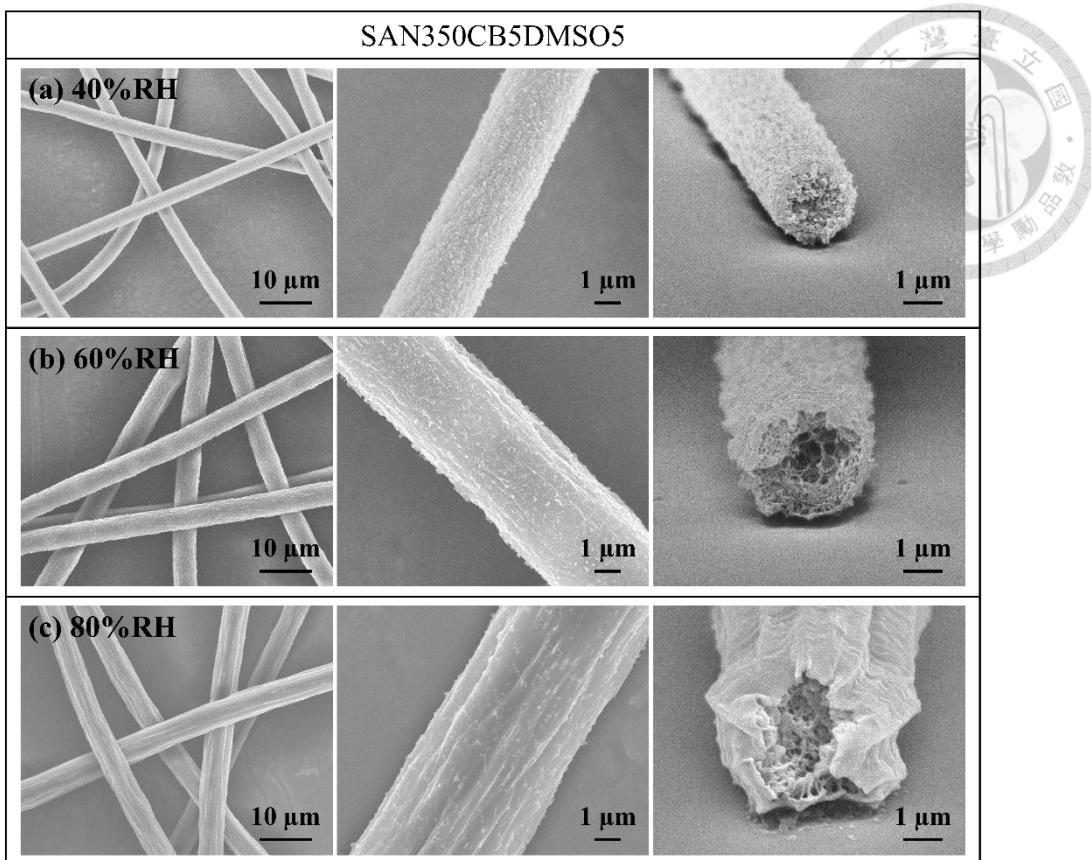


圖 4-21 SAN350CB5DMSO5-(a)40%RH、(b)60%RH、(c)80%RH

於不同濕度下進行電紡後發現，隨著環境相對濕度的提高，紡錘狀串珠消失，纖維直徑隨之增加，表面孔洞由細長狀轉變為橢圓形，於特定溶劑比例 9/1、7/3，濕度變化為纖維表面孔洞形成的重要因素。



4.5 電紡性

由 4.3 與 4.4 的結果可得知，當溶劑為 CB 與 DMSO 混合液時，於特定比例下，對於製造纖維表面孔洞有最顯著的效果，所以此小節使用之溶劑組合為 CB/DMSO，溶劑比例為 9/1、7/3、5/5、3/7、1/9 (v/v)，而高分子 SAN 濃度為 100、150、200、250、300、350、400、450 (mg/mL)，觀察不同 CB/DMSO 比例與高分子濃度變化下的電紺性，一系列完整電紺纖維 SEM 圖如圖 4-26，並將此結果畫成簡易的電紺性示意圖，如圖 4-22。

合適的高分子濃度對於電紺很重要，直接影響纖維形貌與直徑，在溶劑比相同時，若高分子濃度太低，分子鏈糾纏較少，電紺射流會因表面張力效應，出現靜電噴霧的情形，只會收集到一些球型串珠，當高分子濃度提高至一定程度，纖維上的串珠形貌從球狀 (spherical bead) 變為紡錘狀 (spindle-like bead)，再轉變為直徑均一無紡錘的纖維 (uniform fiber)，如圖 4-23，而纖維平均直徑也隨著高分子濃度的提高而增加，如圖 4-25，當高分子濃度達 500 mg/mL 時，黏度太高流動性差，推針器也無法推動，無法電紺。

若高分子濃度固定，隨著溶劑比例中 DMSO 比例增加，紡錘也會消失轉變為直徑均一的纖維，如圖 4-24，由於 DMSO 具備高介電常數及導電性，可以使液滴獲得足夠的電荷，有效提高射流時對於電紺絲的拉伸程度，生成均一且無紡錘的電紺纖維。

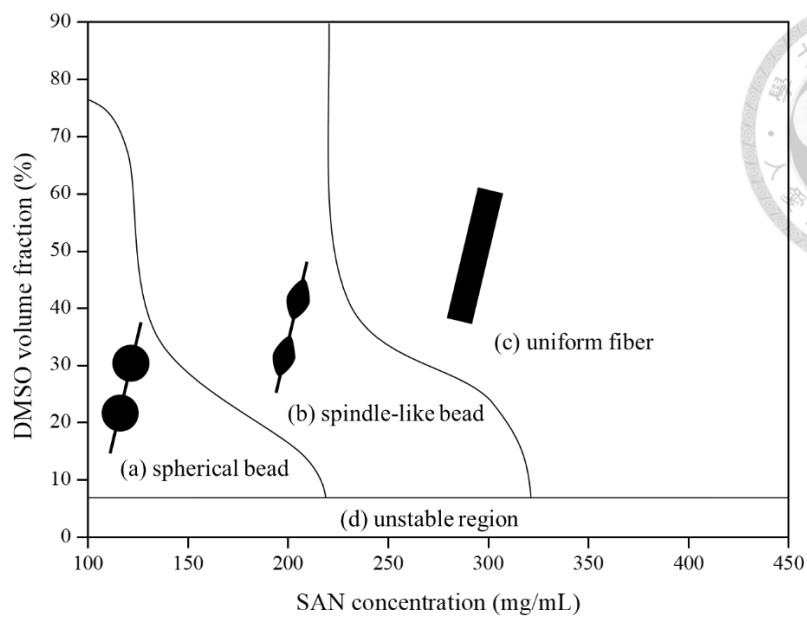


圖 4-22 CB/DMSO 系統之電紡性示意圖

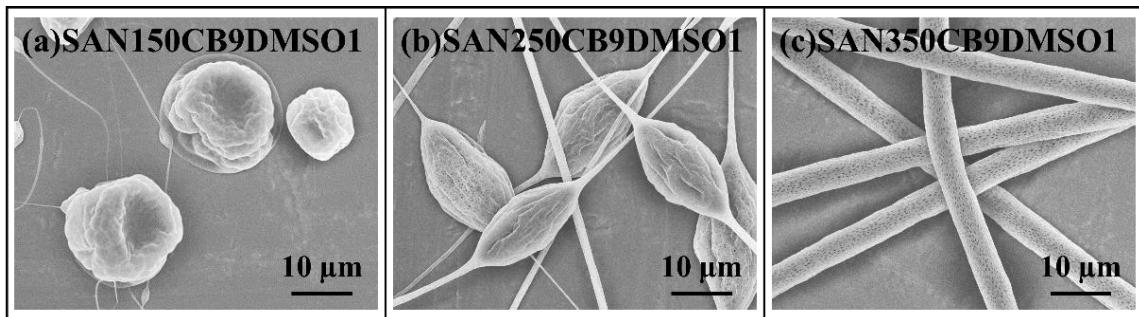


圖 4-23 不同高分子濃度之電紡形貌-(a)球形串珠、(b)紡錘狀纖維、(c)直徑均一纖維

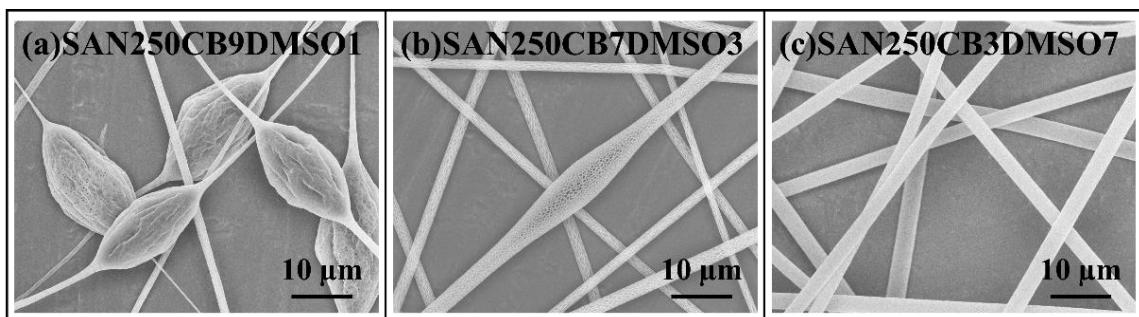


圖 4-24 不同 CB/DMSO 溶劑比例之電紡形貌

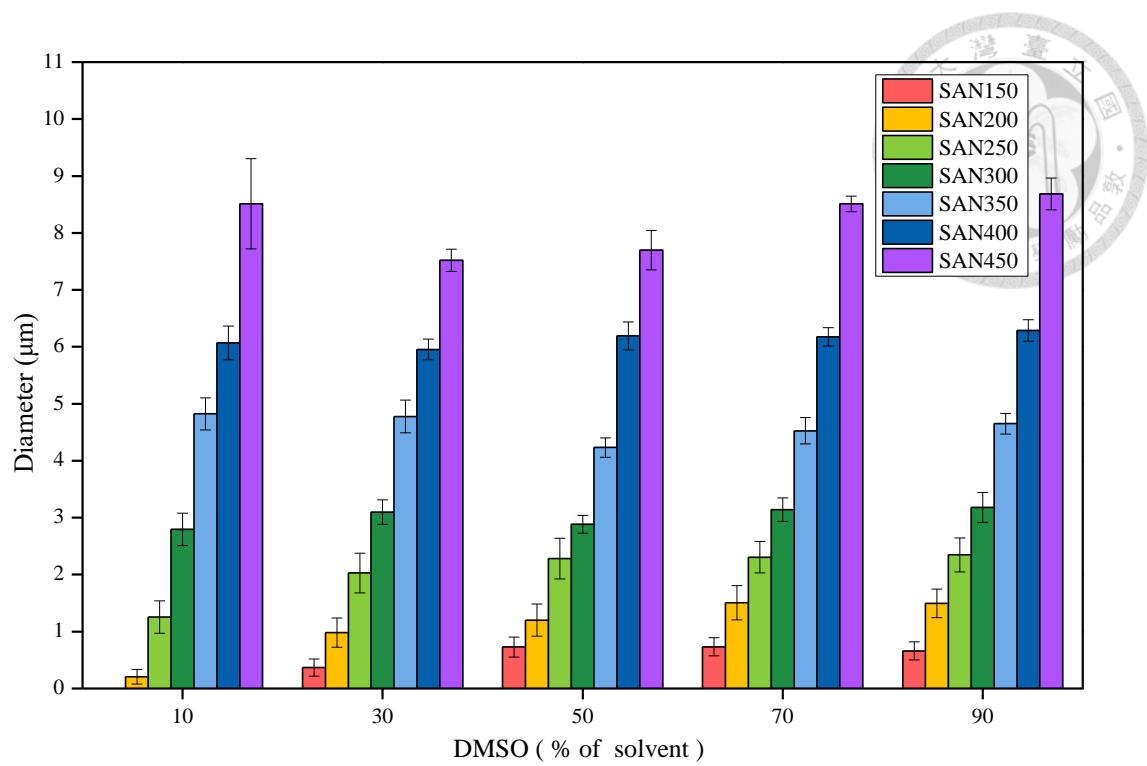


圖 4-25 不同 CB/DMSO 比例與不同 SAN 浓度之平均纖維直徑

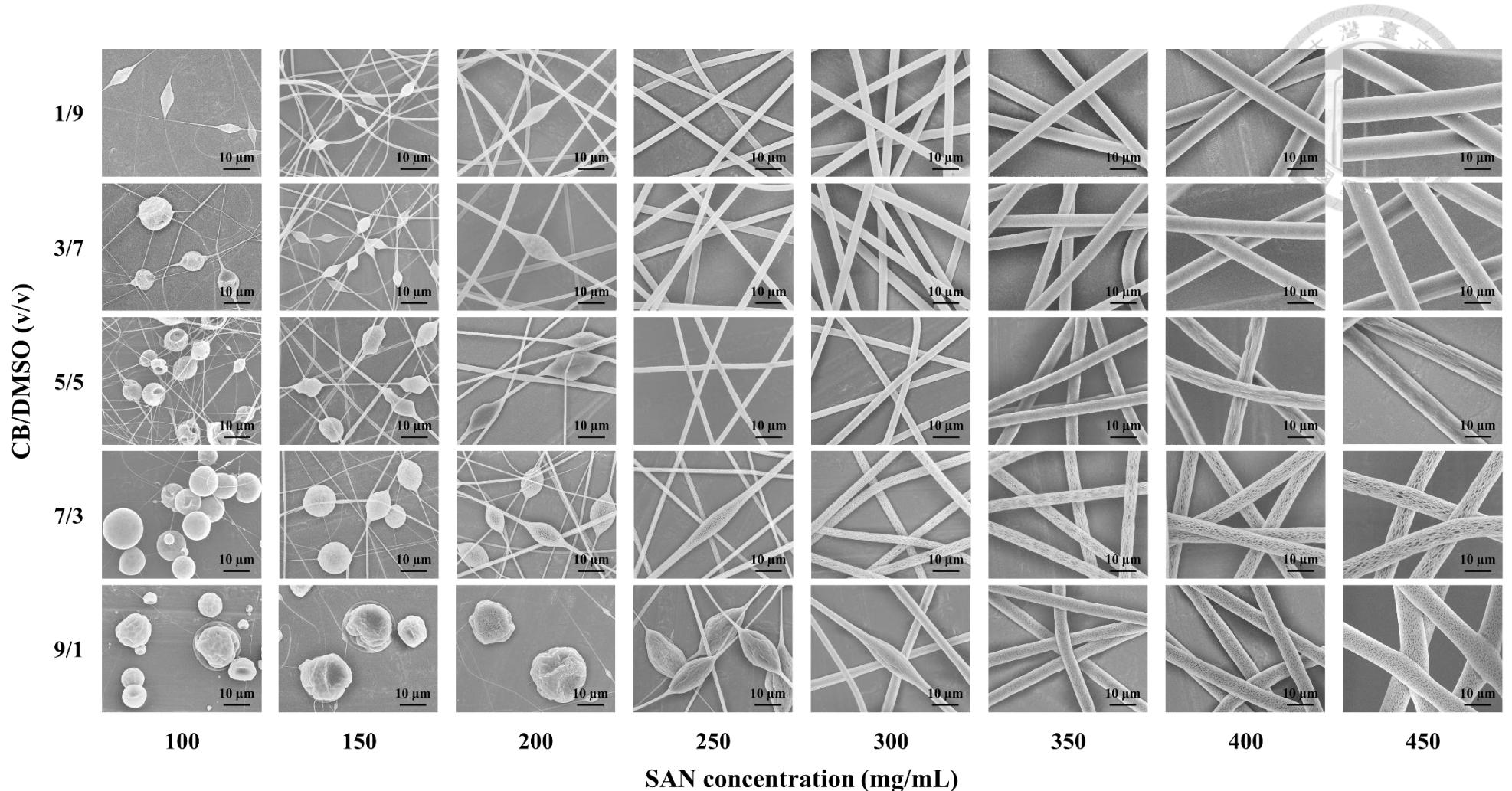


圖 4-26 不同 CB/DMSO 比例與不同 SAN 濃度之纖維 SEM 圖 (2000 倍)



4.6 進料流速之影響

本節討論改變進料流速對於電紡纖維形貌的影響，高分子濃度固定為 300 mg/mL，溶劑組合為 CB/DMSO，比例固定 7/3 (v/v)，電壓設定 10.9 kV，而進料速度分別設定為 0.5、1.5、5、10 mL/hr。

由圖 4-28 可以觀察到隨著進料速度提升，平均纖維直徑隨之增加，且纖維表面孔洞也明顯變大，推測為進料速度越快時，單位時間內自針尖推出的溶液量更多，溶液中溶劑 DMSO 也增加，進而出現表面孔洞變大的現象。

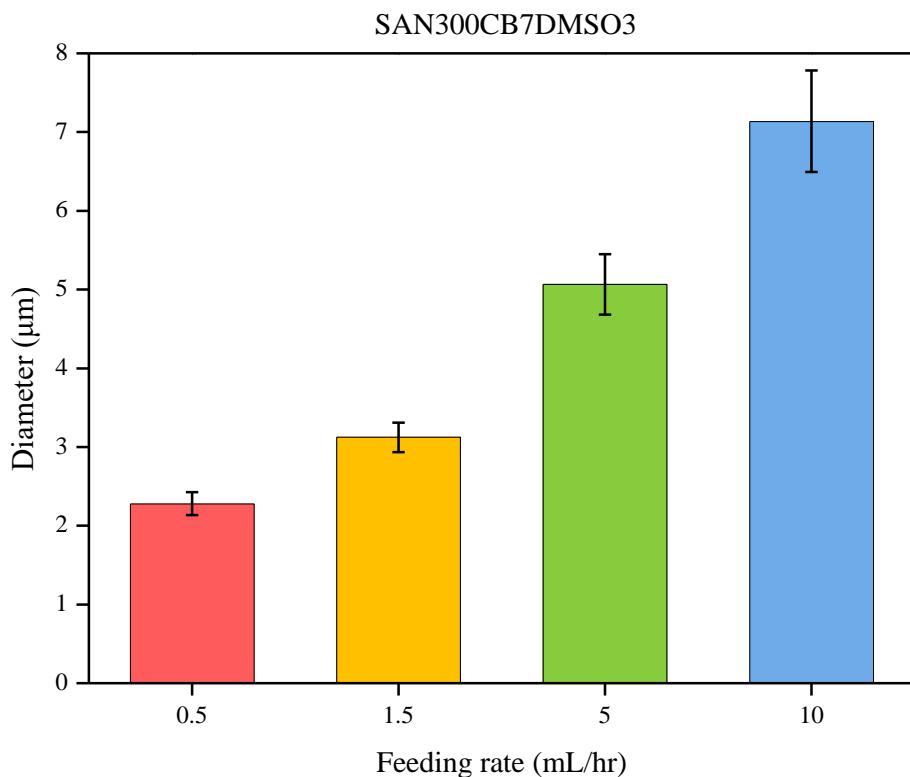


圖 4-27 進料流速與平均纖維直徑

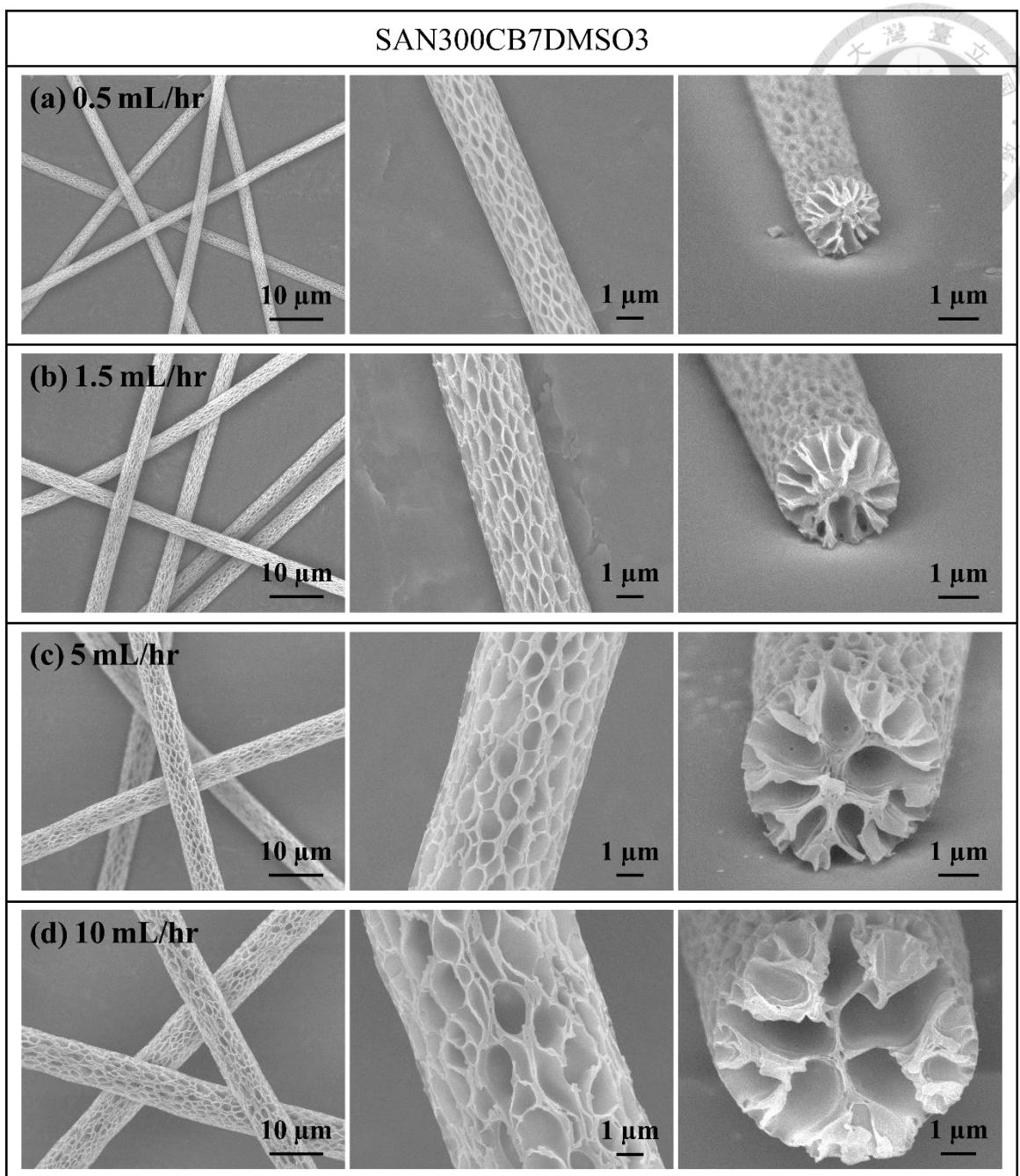


圖 4-28 SAN300CB7DMSO3 改變進料流速之 SEM 圖 -(a) 0.5 mL/hr 、 (b) 1.5 mL/hr 、

(c) 5 mL/hr 、 (d) 10 mL/hr



4.7 電壓之影響

施加不同電壓，觀察改變電壓對電紡纖維形貌的變化。電壓設定分別為 10.9 kV、15.2 kV 與 18.0 kV，高分子濃度固定為 300 mg/mL，溶劑組合為 CB/DMSO，溶劑比為 9/1、7/3、5/5 (v/v)，進料流速固定 1.5 mL/hr。

結果如圖 4-29、圖 4-30 與圖 4-31，可以觀察到 CB 與 DMSO 比例 9/1 (圖 4-29) 及 7/3 (圖 4-30) 之纖維表面孔洞，隨著電壓增加而變細長，纖維直徑也有稍微下降的趨勢 (圖 4-32)，因增加電壓提高了電紗溶液的拉伸性，但 SAN300CB9DMSO1 之纖維即使提高電壓，纖維上還是有紡錘的存在 (圖 4-29)，而 SAN300CB5DMSO5 (圖 4-31) 改變電壓對於此纖維並無太大之形貌改變。以整體來說，增加電壓對於纖維表面孔洞形貌與直徑並無太明顯之改變。

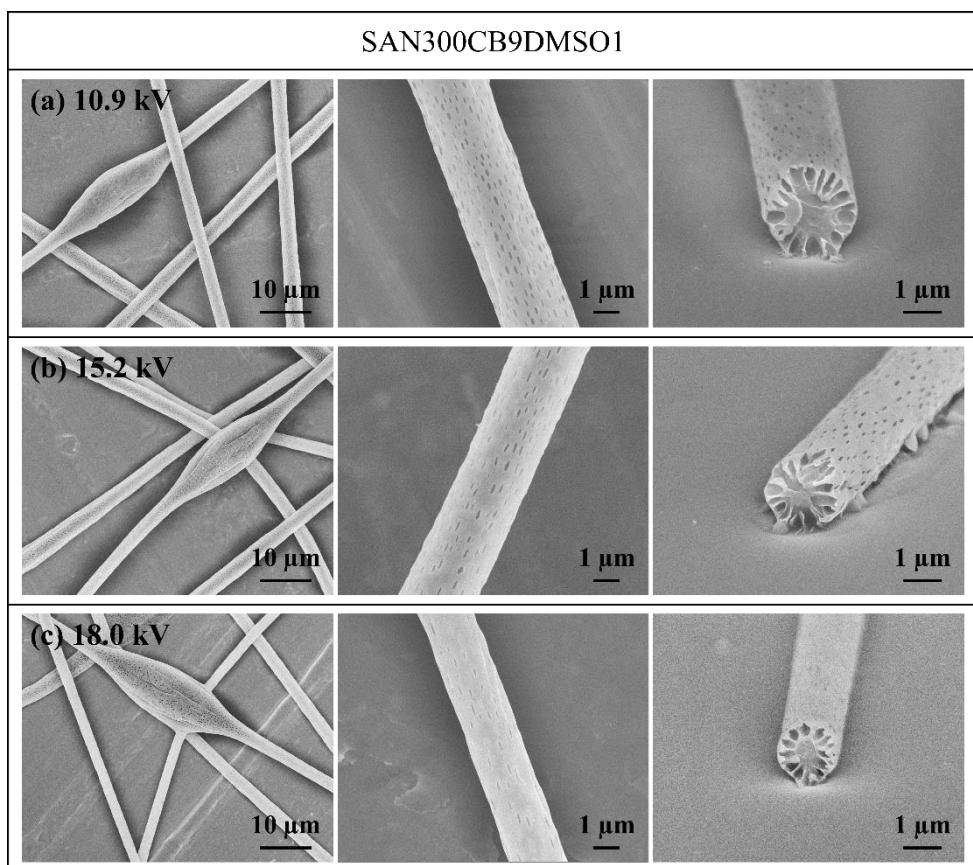


圖 4-29 SAN300CB9DMSO1 改變電壓之 SEM 圖

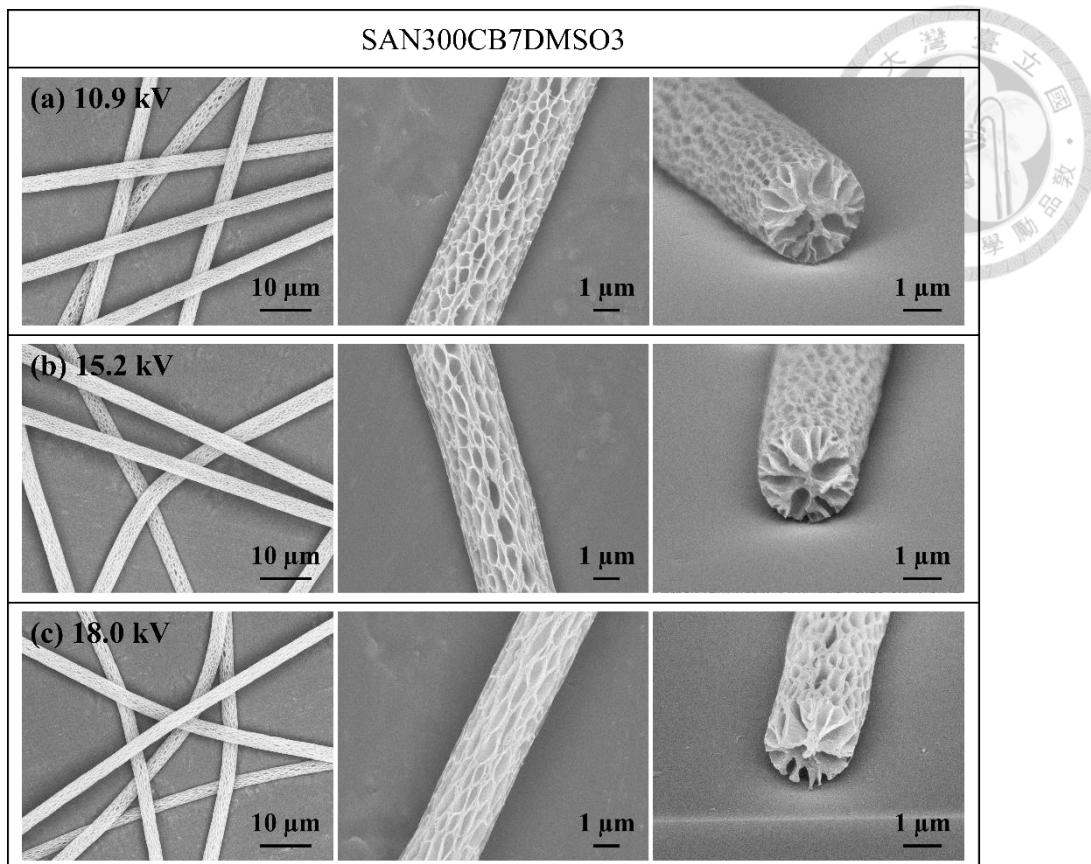


圖 4-30 SAN300CB7DMSO3 改變電壓之 SEM 圖

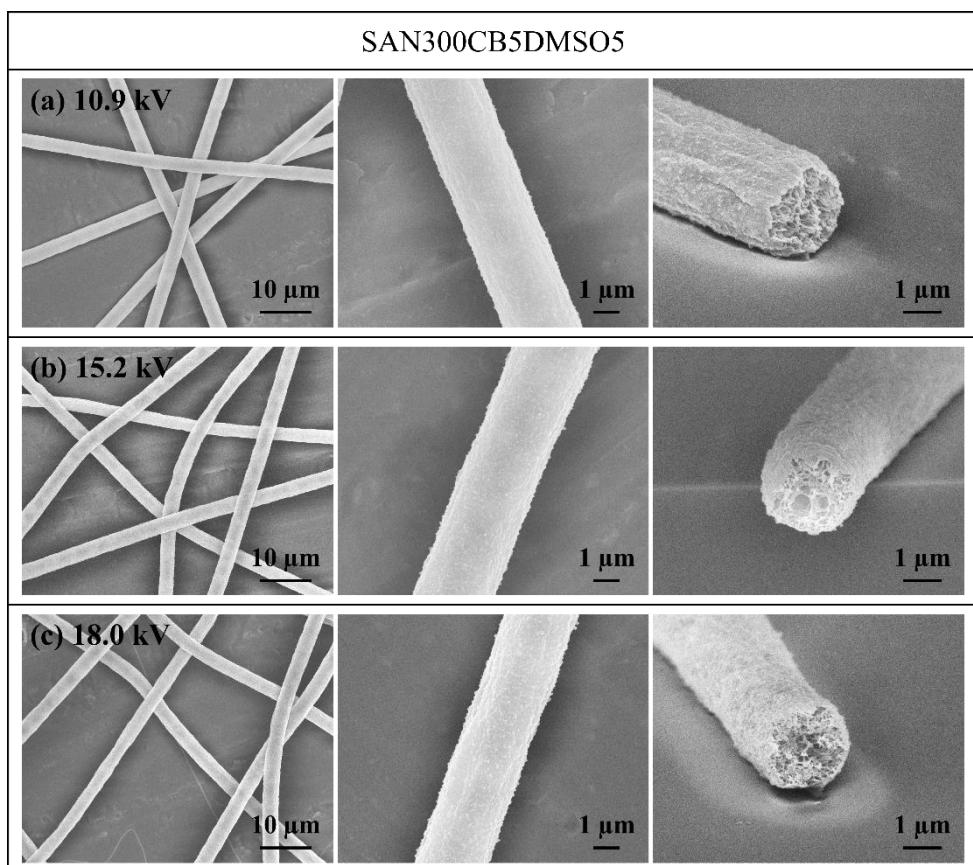


圖 4-31 SAN300CB5DMSO5 改變電壓之 SEM 圖

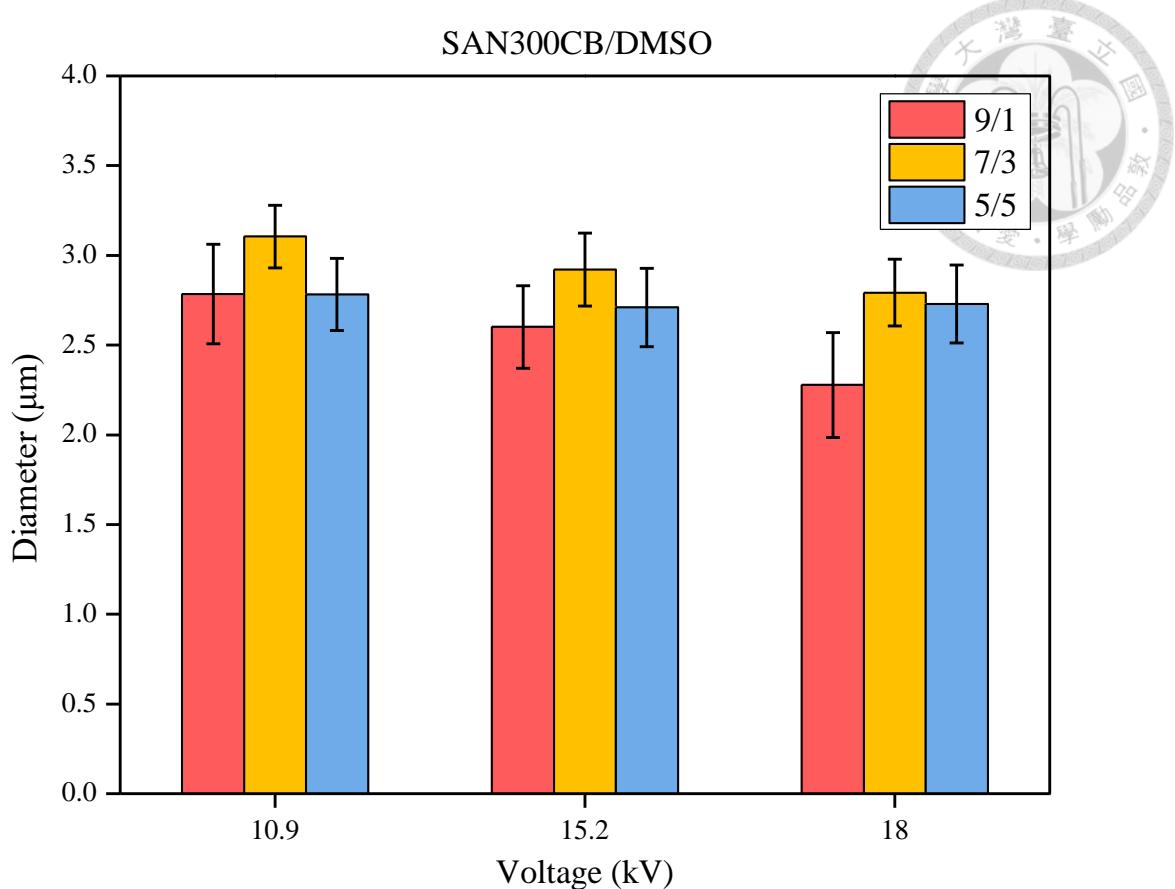


圖 4-32 電壓與平均纖維直徑



4.8 鹽類之影響

4.8.1 單一溶劑

1.CB

溶劑 CB 介電常數低，液滴表面沒有足夠電荷形成泰勒錐，即使提高電壓或是高分子濃度提高至 350 mg/mL 也無法穩定電紡，為了增加電紗穩定性，可以添加鹽類至溶液中，透過溶液介電常數及射流表面電荷密度的提高，使電紗絲射流有更高的伸長力。本實驗選用之鹽類為四丁基高氯酸銨 (TBAP)，在溶液中加入 2.5 mg/mL 的 TBAP 即可穩定電紗。

圖 4-33 為 SAN300CB10T2.5 與 SAN350CB10T2.5 之 SEM 圖，電紗纖維表面皆無孔但有些許凹痕，推測凹痕是因為溶劑揮發後纖維表面固化，而內部較晚揮發，當殘餘溶劑揮發後，纖維表面些許坍塌而產生凹痕，但截面可以觀察到纖維內部是實心，並沒有任何的孔洞。

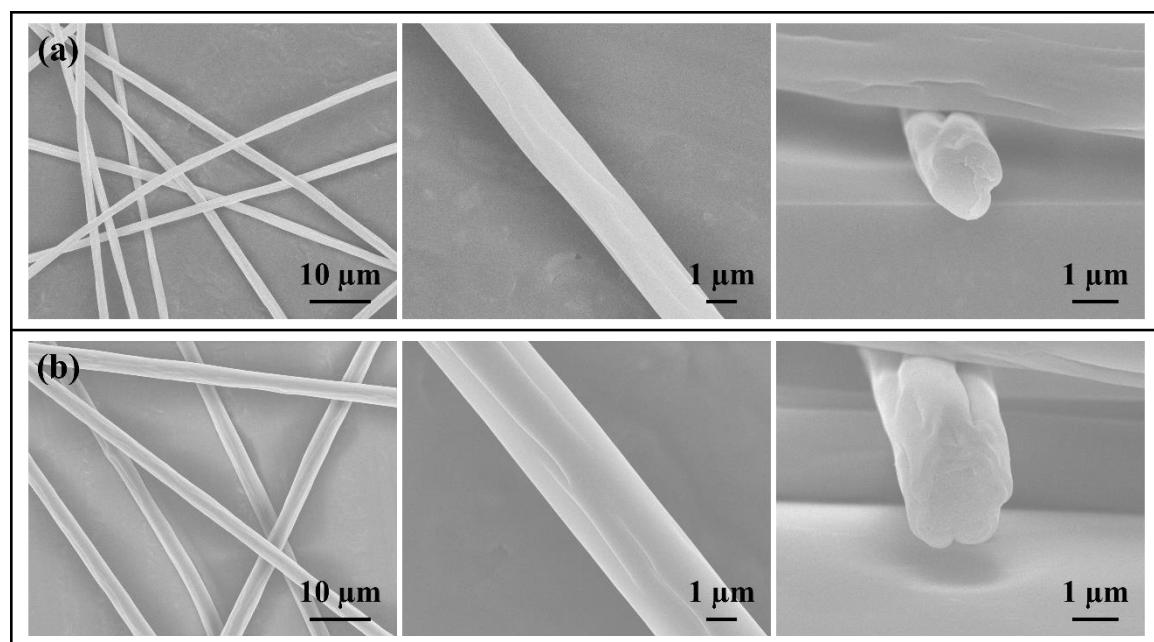


圖 4-33 (a)SAN300CB10T2.5、(b)SAN350CB10T2.5 之 SEM 圖



2.TeCA

溶劑 TeCA 之介電常數為 8.42，高分子濃度為 300 mg/mL 時可穩定電紡，結果如圖 4-34-(a)，為平滑無孔內部為實心之纖維，但 SAN300TeCA10 有些許的紡錘。

當在溶液中加入 TBAP 2.5 mg/mL 後，結果如圖 4-34-(b)，可以觀察到 SAN300TeCA10T2.5 為無紡錘直徑均一的纖維，纖維直徑相較於 SAN300TeCA10 的纖維更細。

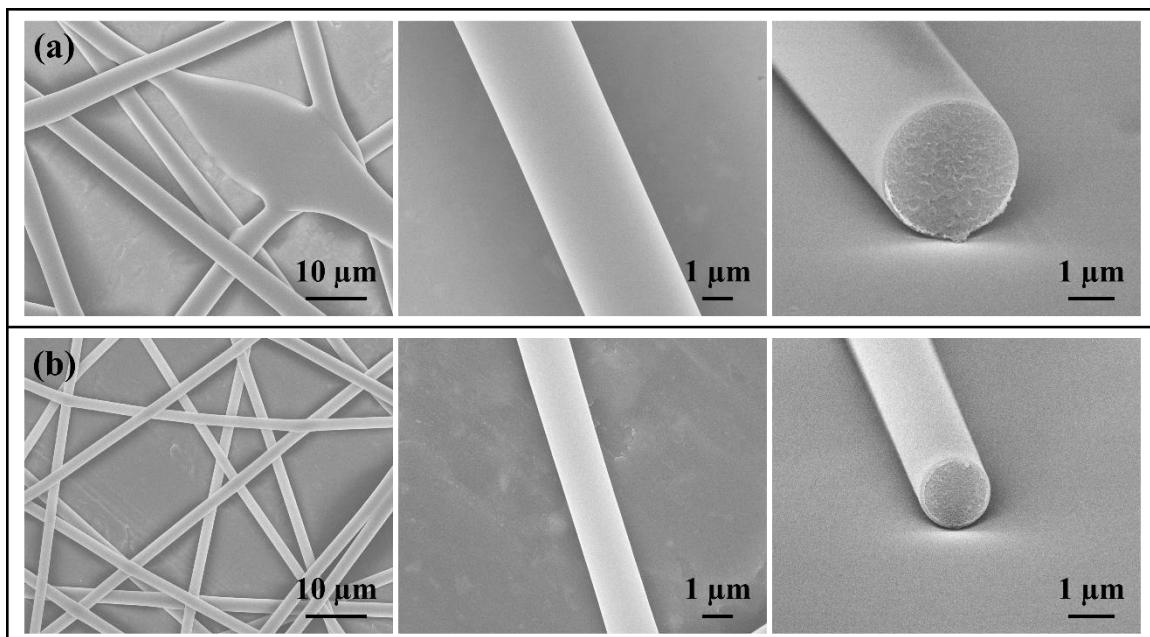


圖 4-34 (a)SAN300TeCA10、(b)SAN300TeCA10T2.5 之 SEM 圖

由上述結果可以得知，只要在溶液中加入少量鹽類，除了可以增加電紡性，獲得直徑均一的纖維外，還可以進一步得到直徑更細之纖維，而更細纖維具備更高的比表面積，可大幅提升其在各領域中應用的潛力。



4.8.2 雙溶劑

1.CB/DMSO

為了觀察添加鹽類對於電紡纖維表面孔洞形貌的影響，將高分子濃度固定 300 mg/mL，溶劑組合為 CB/DMSO，溶劑比為 9/1 及 7/3 (v/v)，在溶液中添加 2.5 mg/mL 的 TBAP，進料流速固定 1.5 mL/hr。

結果如圖 4-35-(b)與圖 4-36-(b)，添加 TBAP 後產生皆是直徑均一的纖維，平均纖維直徑也較沒有添加鹽類的系統細。由圖 4-35 可以觀察到 SAN300CB9DMSO1T2.5 之平均纖維直徑較沒添加鹽類的 SAN300CB9DMSO1 細，且未觀察到紡錘，表面的孔洞皆是橢圓形表面小孔，而圖 4-36 則可觀察到 SAN300CB7DMSO3T2.5 之纖維表面孔洞明顯變的較細長，這是因為添加鹽類增加了電紗絲射流的拉伸程度所導致。

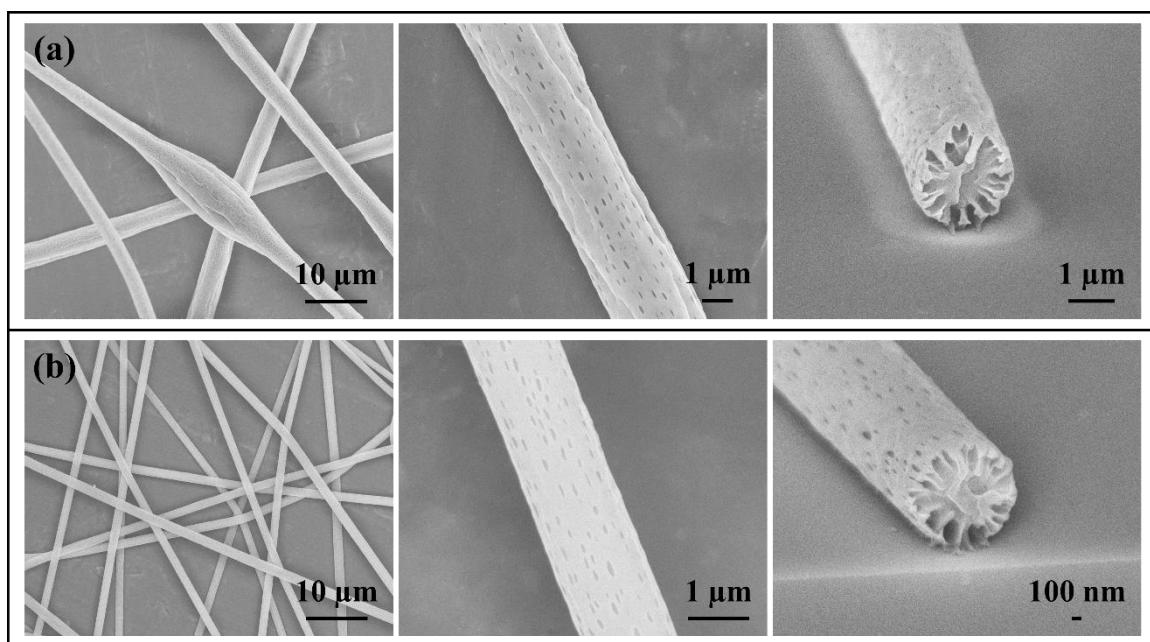


圖 4-35 (a)SAN300CB9DMSO1 與(b)SAN300CB9DMSO1T2.5 之 SEM 圖

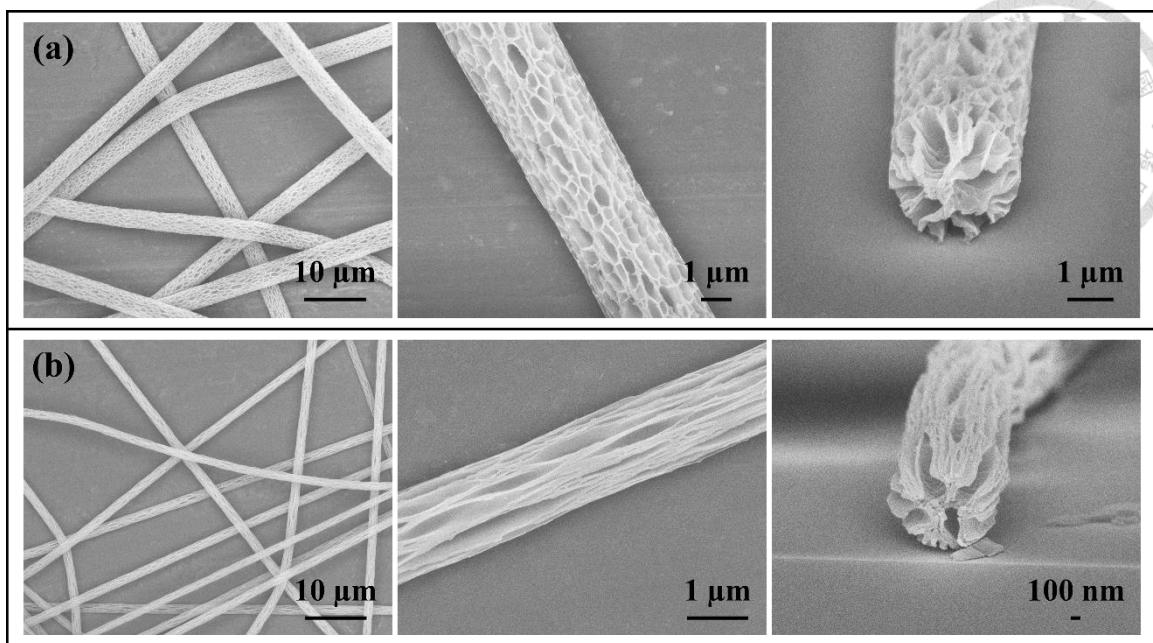


圖 4-36 (a)SAN300CB7DMSO3 與(b)SAN300CB7DMSO3T2.5 之 SEM 圖



4.8.3 進料流速

為了製造更細之纖維，由 4.7 節的結果可得知在電紗時降低進料流速，可獲得較細纖維，因此使用加入鹽類 TBAP 的溶液電紗，並且將進料流速改變為 0.5 mL/hr，結果如圖 4-37，和圖 4-35-(b)與圖 4-36-(b)比較，可以明顯觀察到平均纖維直徑變的更細，調整進料流速後電紗之纖維直徑約 1 μm ，而表面孔洞則是相似的形貌。

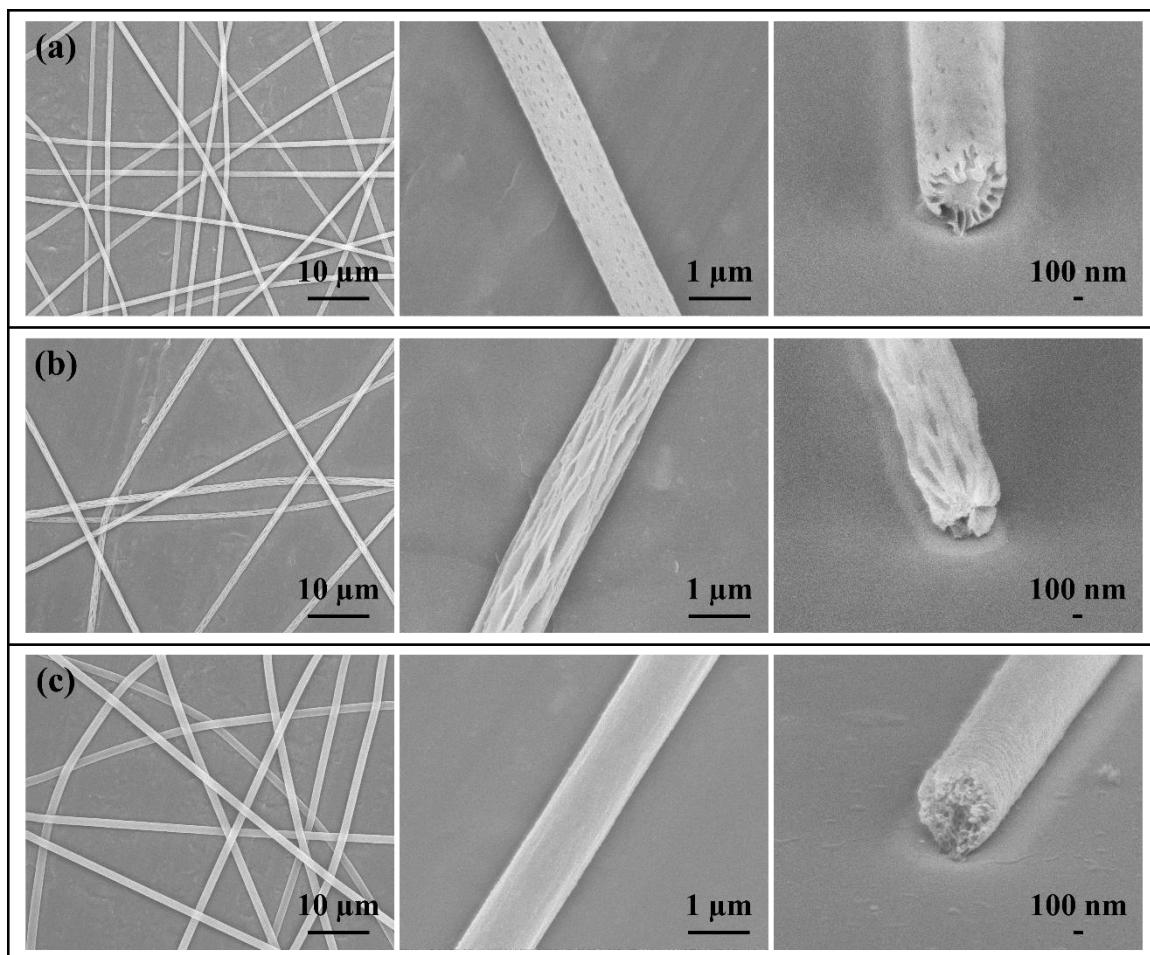


圖 4-37 (a)SAN300CB9DMSO1T2.5-r0.5、(b)SAN300CB7DMSO3T2.5-r0.5、
(c)SAN300CB3DMSO7T2.5-r0.5



4.9 油汙吸附

4.9.1 纖維命名

從以上的實驗結果，選擇不同形貌的電紡纖維，進行油汙吸附實驗，SEM 如圖 4-39。

為了方便表示，將纖維重新命名，其樣品名稱、配方及平均纖維直徑如表 4-6 所示。以 SAN300CB7DMSO3 為例，重新命名為 3-D3 Porous，第一個數字 3 代表此纖維平均直徑約為 $3\text{ }\mu\text{m}$ ，D 代指溶劑 DMSO，D 後面數字為 DMSO 在雙溶劑系統的比例，Porous 則代表纖維表面擁有孔洞，若表面沒有孔洞則以 Smooth 表示，而內部小孔洞則以 VIPS 表示。

表 4-6 油汙吸附實驗樣品名稱、配方及平均纖維直徑

樣品名稱	配方	平均纖維直徑(μm)
3-D0 Smooth	SAN 375 mg/mL CB TBAP 2.5 mg/mL	3.29 ± 0.25
3-D3 Porous	SAN 300 mg/mL CB/DMSO = 7/3 (v/v)	3.10 ± 0.21
1-D1 Porous	SAN 300 mg/mL CB/DMSO = 9/1 (v/v) TBAP 2.5 mg/mL	0.90 ± 0.08
1-D3 Porous	SAN 300 mg/mL CB/DMSO = 7/3 (v/v) TBAP 2.5 mg/mL	1.18 ± 0.07
1-D7 VIPS	SAN 300 mg/mL CB/DMSO = 3/7 (v/v) TBAP 2.5 mg/mL	1.21 ± 0.07



4.9.2 纖維形貌

油汙吸附實驗之纖維 SEM 圖如圖 4-39。平均直徑約 $3\text{ }\mu\text{m}$ 之纖維有 2 個，分別為表面平滑的 3-D0 Smooth 與表面擁有孔洞且孔洞深入纖維內部的 3-D3 Porous。添加鹽類 TBAP 可增加溶液的介電常數，紡出較細之纖維，而纖維越細可增加比表面積，使吸附能力提升，平均直徑約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之纖維有 3 個，其溶液皆有添加鹽類，1-D1 Porous 擁有纖維表面孔洞，由截面可以觀察到孔洞只有在表面並沒有深入纖維內部，1-D3 Porous 因 DMSO 比例提高，孔洞除了在纖維表面外，有深入纖維內部，最後 1-D7 VIPS 則為 VIPS 內部小孔的形貌。

使用壓汞測孔儀量化纖維孔徑分佈，結果如圖 4-38。平均直徑約 $3\text{ }\mu\text{m}$ 之兩組樣品在 10^4 nm 附近皆有峰值，可以推測為纖維與纖維之間的縫隙，而加了鹽類 TBAP 的三組樣品直徑約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ，峰值則位於 10^3 nm 附近，因纖維較細，纖維間的縫隙也會相對較小。3-D0 Smooth 因表面無孔內部實心，只在 10^4 nm 出現一個纖維間縫隙的峰值，而多孔纖維則會有 2 個主要孔徑分佈，第一個是纖維間縫隙，第二個則是纖維上的孔洞，例如 3-D3 Porous 除了 10^4 nm 附近的峰值之外，在 $550\text{-}350\text{ nm}$ 也有峰值，為纖維表面的孔洞。1-D1 Porous 在 10^3 nm 附近的峰值之外，在 60 nm 附近有第二個峰值。1-D3 Porous 由 SEM 可以觀察到有比較大與比較小的表面孔洞，因此在 150 nm 與 100 nm 各有一個峰值。1-D7 VIPS 纖維表面與內部皆有很小的 VIPS 小孔，在 $100\text{-}30\text{ nm}$ 附近有一個孔體積很大的峰值，推測是因為纖維表面與內部皆有小孔，比表面積較大而導致。

使用壓汞測孔儀測量油污吸附樣品之孔隙率與總表面積結果如表 4-7，油污吸附樣品之孔隙率相近，孔隙率範圍約為 86-93 %，而總表面積的排序由小至大為 3-D0 Smooth < 3-D3 Porous < 1-D1 Porous < 1-D3 Porous < 1-D7 VIPS。首先觀察直徑約為 $3\text{ }\mu\text{m}$ 之樣品，3-D0 Smooth 表面為平滑無孔的形貌，總表面積最小為 $2.36\text{ m}^2/\text{g}$ ，3-D3 Porous 表面有孔洞且孔洞延伸至纖維中心，總表面積提升至 $11.31\text{ m}^2/\text{g}$ ，再來觀察直徑約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之樣品， $1\text{ }\mu\text{m}$ 之纖維樣品總表面積皆高於 $3\text{ }\mu\text{m}$ ，1-D1 Porous 孔洞只在纖維表面，總表面積為 $12.15\text{ m}^2/\text{g}$ ，1-D3 Porous 因表

面有孔洞且孔洞延伸至纖維中心，使比表面積提高，總表面積提升至 $26.21\text{ m}^2/\text{g}$ ，而 1-D7 VIPS 為內部小孔結構，總表面積則可高達 $50.11\text{ m}^2/\text{g}$ 。

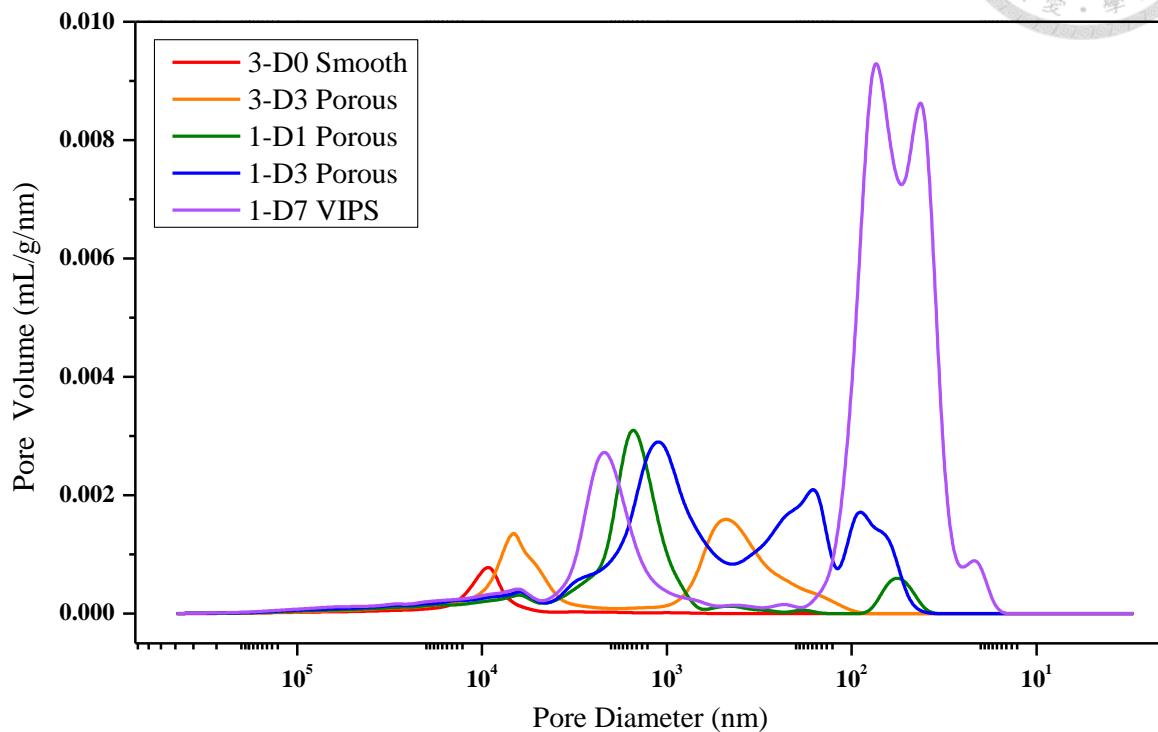
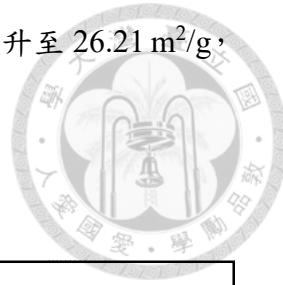


圖 4-38 油汙吸附實驗電紡纖維之壓汞測試孔徑分佈圖

表 4-7 油汙吸附實驗樣品之孔隙度與總表面積

Sample name	Porosity (%)	Total surface area (m^2/g)
3-D0 Smooth	86.42	2.36
3-D3 Porous	93.45	11.31
1-D1 Porous	87.94	12.15
1-D3 Porous	91.14	26.21
1-D7 VIPS	93.00	50.11

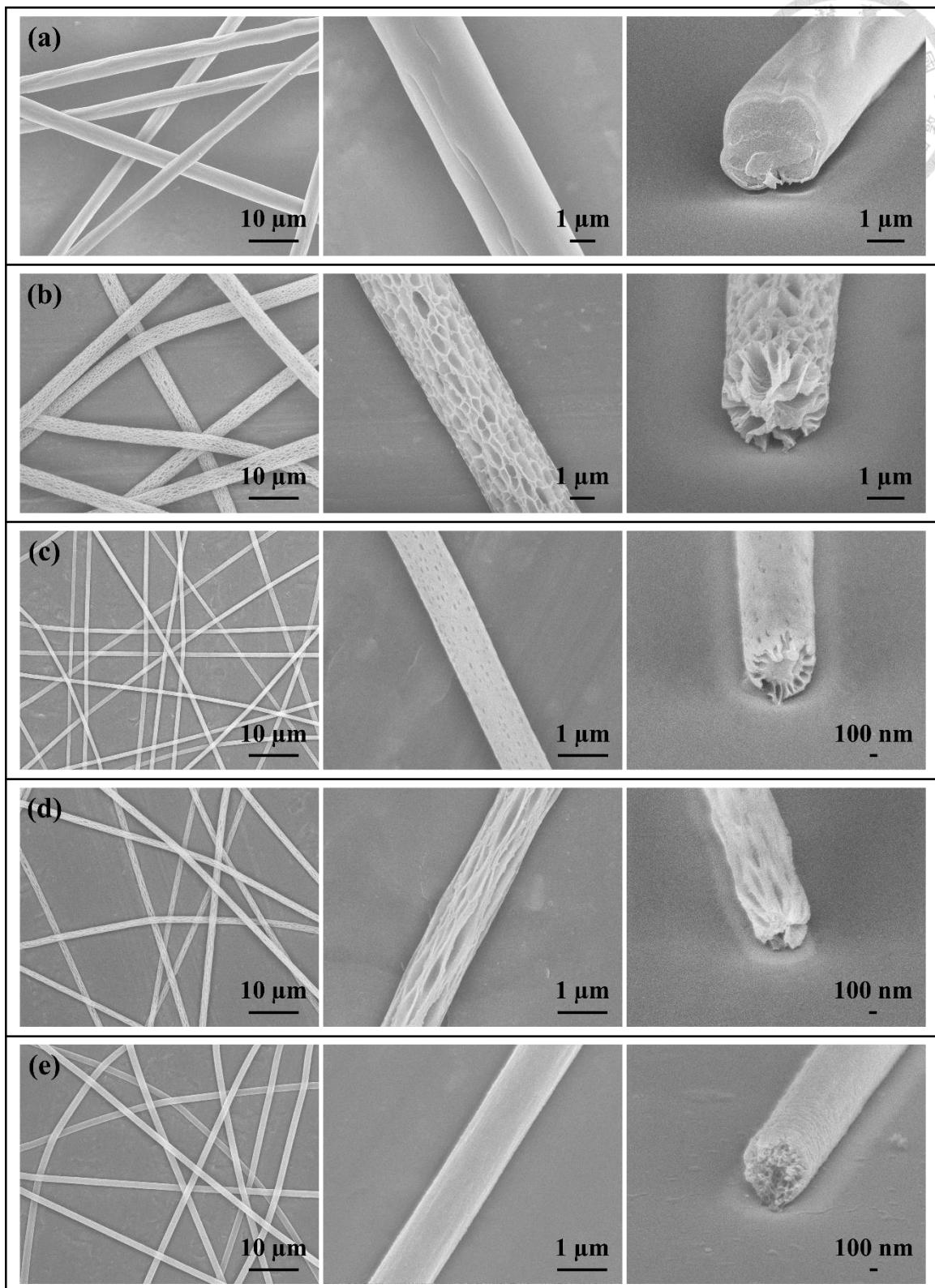


圖 4-39 油汙吸附實驗電紡纖維 SEM 圖，(a) 3-D0 Smooth、(b) 3-D3 Porous、(c) 1-D1 Porous、(d) 1-D3 Porous、(e) 1-D7 VIPS



4.9.3 水接觸角

為了了解材料之親疏水性，我們利用旋轉塗布法，將高分子 PS、SAN 與 PAN 於矽晶圓上成膜，再將水滴在薄膜上，測量水接觸角。結果如圖 4-40 所示，可觀察到 SAN 之水接觸角為 80.1° 介於 PS 與 PAN 之間，可將 SAN 視為一親水材料。

表 4-8 接觸角之測量結果

高分子	溶劑	接觸角 (°)
PS	CF	92.3
SAN	CF	80.1
PAN	DMF	56.6

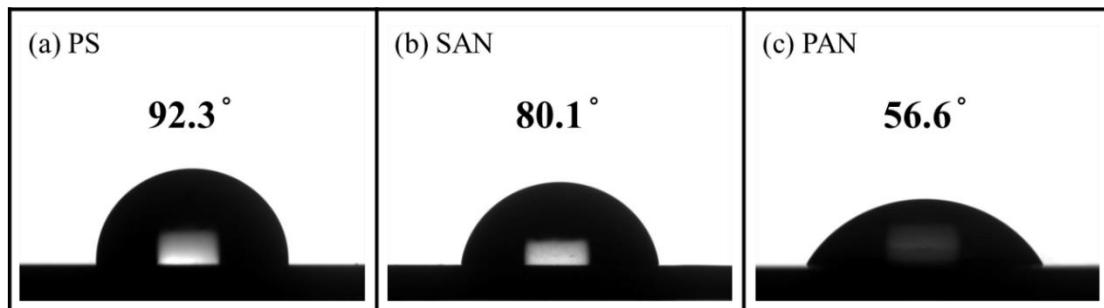


圖 4-40 PS、SAN 與 PAN 薄膜之水接觸角

我們將 SAN 纖維電紡成膜，並測量其親疏水性。由圖 4-41 可觀察到，電紗出來之纖維薄膜皆具有良好的疏水性，而其中 3-D3 Porous 因纖維表面孔洞較大，表面粗糙度增加，水接觸角可高達 151° ，顯示其擁有超疏水的性質。

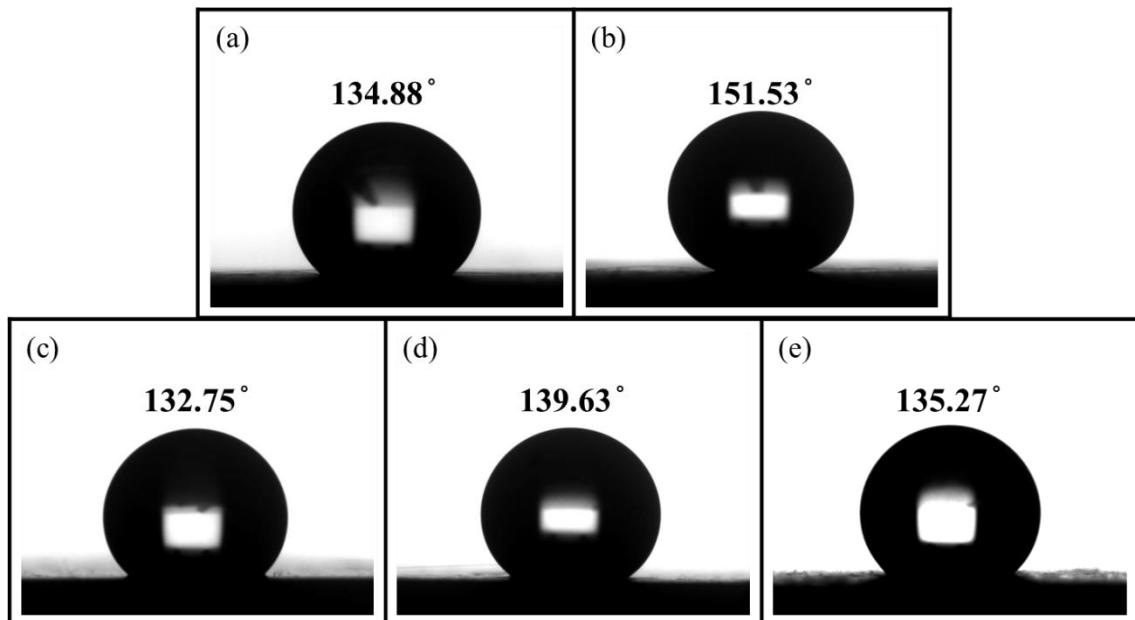


圖 4-41 電紗纖維之水接觸角，(a) 3-D0 Smooth、(b) 3-D3 Porous、(c) 1-D1 Porous、
(d) 1-D3 Porous、(e) 1-D7 VIPS



4.9.4 油汙吸附測試

我們使用了矽油 (Silicone oil)、機油 (Motor oil)、幫浦油 (Pump oil)、葵花油 (Sunflower oil) 與柴油 (Diesel)，使用 5 種不同黏度的油，測試電紡纖維油汙吸附的效果。

利用流變儀測量油的黏度，得知油的黏度排序由大至小為矽油 > 機油 > 幫浦油 > 葵花油 > 柴油，結果如圖 4-42 與表 4-9 所示。

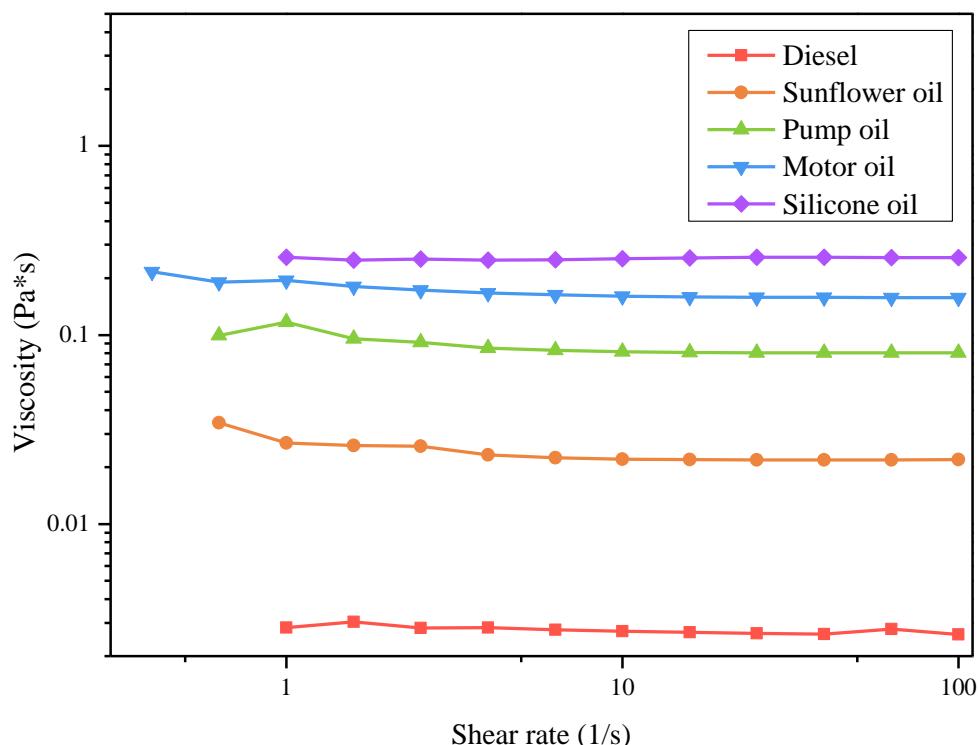


圖 4-42 油之黏度與剪切率

表 4-9 油之黏度

Oil	Viscosity(Pa*s)
Silicone oil	0.2567
Motor oil	0.1574
Pump oil	0.0803
Sunflower oil	0.0219
Diesel	0.0026

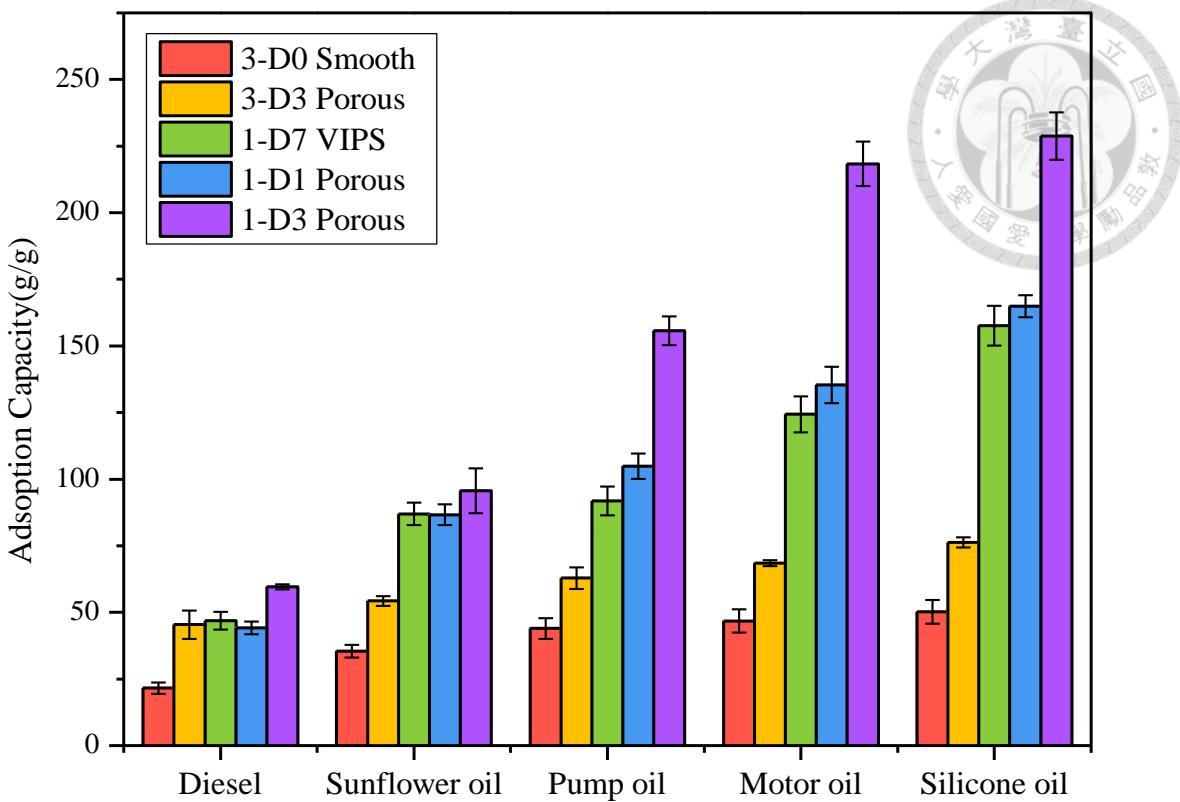


圖 4-43 電紡纖維之油汙吸附量

將電紡纖維取 10 mg 浸泡於油中進行測試，結果如圖 4-43 所示。吸附的油主要分佈於纖維表面和纖維與纖維之間的縫隙，由毛細作用驅動，以減少纖維表面自由能，因此纖維的油汙吸附量順序大致遵循表 4-7 所示的總表面積順序，總表面積較高之樣品，油汙吸附量也越高。

首先可以觀察到吸附量會隨著油的黏度增加而提高，隨著油黏度的增加，油對於纖維的附著力會提升，使纖維吸附能力隨之增加。

接著觀察直徑皆約 3 μm 的纖維，3-D0 Smooth 與 3-D3 Porous 相比，3-D3 Porous 有較高的吸附量，因為油除了可以被吸附在纖維與纖維之間的縫隙外，還會被表面微米級的孔洞困住，使得 3-D3 Porous 的吸附量較無孔洞纖維高。

平均直徑約 1 μm 的纖維相較於 3 μm 的纖維，對油的吸附量顯著提升，越細之纖維具備較高比表面積，因此擁有較高的吸附力。

最後觀察直徑都是 1 μm 的纖維，雖然 1-D7 VIPS 纖維內部擁有許多的小孔，

纖維表面也有奈米級孔洞，但由於孔洞太小，使吸附效果較不理想，相較之下纖維表面有約 60 nm 孔洞的 1-D1 Porous，其較大的表面孔洞使得吸附量有稍微提升，而本實驗中纖維較細且表面孔徑較大的纖維 1-D3 Porous，在這五種纖維形貌中有最好的吸附效果，於矽油中的吸附量可高達 228 g/g。我們可以透過控制纖維表面孔洞大小，調整纖維對於油汙的吸附量。

第五章 結論

本研究結合靜電紡絲技術與相分離法，以高分子苯乙烯-丙烯腈共聚物 (Poly(styrene-co-acrylonitrile), SAN)作為材料並使用雙溶劑系統製備多孔纖維，針對表面多孔纖維的製備嘗試及探討了多種參數控制，如溶液種類選擇、溶液比例調整、環境溫度及濕度控制與加工時電壓及進料流速之參數後，最後找到製作表面巨孔纖維最適化之電紗條件。

實驗結果顯示，透過不同溶劑組合與比例的調整，會使主導相分離的機制發生改變，對電紗纖維的外觀及形貌產生顯著影響。一般製作表面巨孔纖維較常使用良溶劑與非溶劑之組合，其中良溶劑須沸點較低且不溶於水，而非溶劑須沸點較高且溶於水，但本研究發現，當使用兩種良溶劑系統，亦能形成表面巨孔纖維，例如高分子/溶劑選擇 SAN/CB/DMSO 與 SAN/CB/DMF 的組合系統，關鍵在於雙溶劑系統中，較低沸點之溶劑須不溶於水，而較高沸點之溶劑則須要具備強大的吸水能力，因此歸納出一個新的相分離機制—親水性溶劑輔助之呼吸圖法 (Hydrophilic Solvent Assitant Breath Figure, HSABF)，當添加少量親水溶劑時，利用空氣中的水氣為成核點，而水為高分子的非溶劑，若親水溶劑與空氣中水氣的結合，會形成富溶劑相區，高度親水之溶劑幫助富溶劑相區的成長，促使相分離的發生，親水性溶劑的親水程度與環境中的水氣皆為相當重要的實驗變因。由 SAN/MEK/DMSO 與 SAN/DMF/DMSO 的組合系統可得知，當雙溶劑皆為 SAN 之良溶劑且都可溶於水時，電紗纖維形貌皆為 VIPS 主導的內部小孔，因此在較低沸點之溶劑不溶水，較高沸點之溶劑溶水，這個系統於特定溶劑比例下，才會產生由 HSABF 主導的表面孔洞纖維，雙溶劑的選擇與比例皆能夠有效的影響電紗纖維的結構，其中溶劑組合為 CB/DMSO 比例為 7/3 時，能夠製備出表面擁有均勻巨孔且孔洞延伸至中心的纖維。

為了製造纖維直徑較小，且表面孔洞延伸至內部的纖維，首先透過調整溶液中高分子濃度，了解 SAN/CB/DMSO 組合系統的電紗性，以控制纖維直徑、孔



洞大小與形貌，更可以改變加工條件如進料流速及電紡電壓，觀察其對纖維形貌的變化，並藉由在電紡溶液中添加鹽類，增加溶液的導電度，使纖維直徑更小，最後成功製備出直徑約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ，表面又有向纖維內部深入的孔洞。

製備不同表面形貌、粗細之 SAN 電紡纖維，進行油污吸附實驗，其中 1-3D Porous 因纖維直徑較細，且表面擁有深入纖維內部的孔洞，在油污吸附實驗中有最好的表現，於矽油中的吸附測試，可獲得較一般無孔洞之纖維高達 4 倍之吸附量。由此可見，本研究結合以簡單的靜電紗絲技術與相分離法，透過製備纖維表面孔洞，增加了纖維的表面粗糙度，使比表面積提升，確實能有效提高纖維薄膜的吸附量，此生產步驟簡單且效果優異的製程，為一項有效並且極具發展潛力的加工技術。

第六章 未來研究方向



呼吸圖法機制可製造表面多孔的薄膜，機制示意圖如圖 6-1，常利用滴塗法 (drop coating) 於高濕度環境下成膜，除了需要製造一個高濕度 (80%RH) 環境外，利用滴塗法製成的薄膜尺寸較小，使用的溶劑多為氯仿、丙酮、THF 等低沸點高揮發性溶劑，而孔洞出現在薄膜的表面，有時會出現多層孔洞的形貌，如圖 6-2 與圖 6-3。

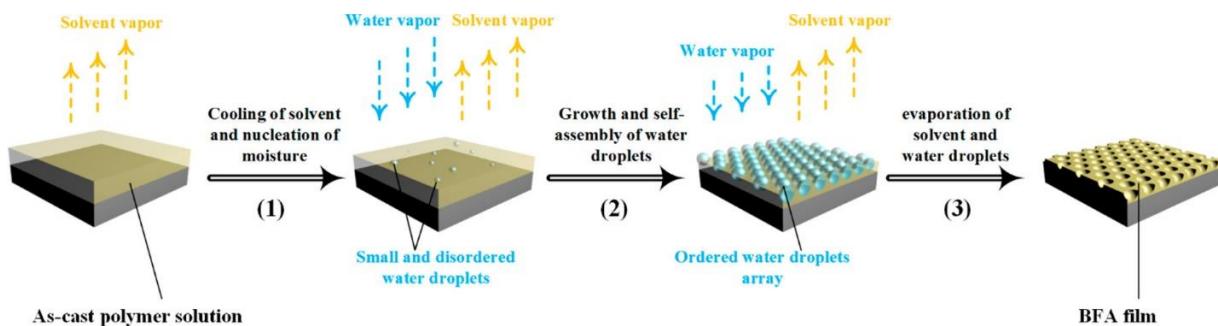


圖 6-1 呼吸圖法機制於薄膜系統示意圖⁷⁰

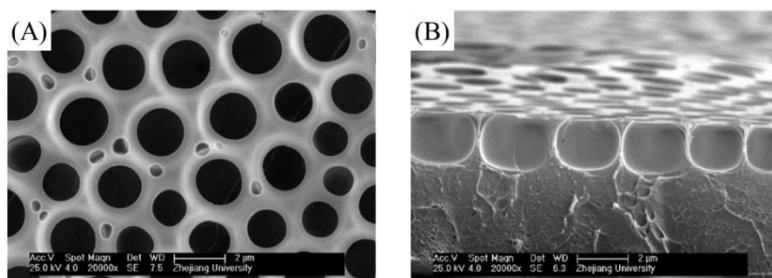


圖 6-2 PS/CF 多孔薄膜，(A)正面、(B)截面⁷¹

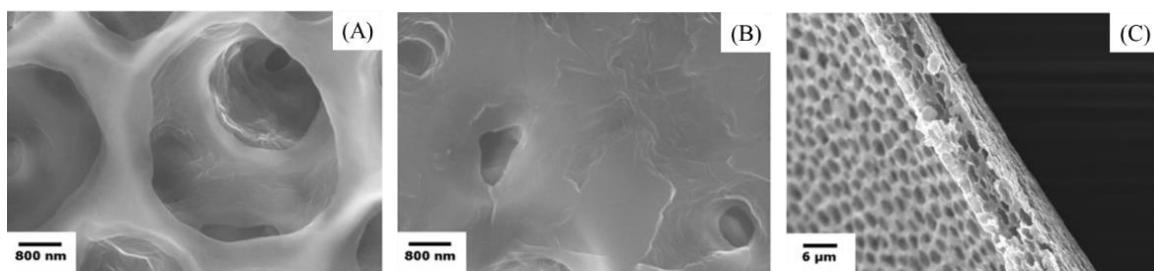


圖 6-3 PVDF-HFP/丙酮多孔薄膜，(A)正面、(B)反面、(C)截面⁷²

本研究利用靜電紡絲法與 HSABF 機制，於一般環境濕度約 60%RH 時電紺，透過高親水性溶劑與水氣的結合，製備出表面孔洞均勻且深入纖維內部的特殊形貌電紺纖維，因此嘗試使用原本電紺之溶液 (SANCB7DMSO3 系統)，使用刮刀於矽晶圓上成膜，並利用風扇產生環境對流，使溶劑揮發速率增加，希望製造出表面為單層多孔，而表面孔洞能延伸至底部的薄膜，因使用的溶劑 DMSO 親水性高，即使在相對濕度約 60%RH 的一般環境中，也能製造出表面擁有多孔的薄膜，結果如圖 6-4，且製備出的薄膜面積較大，而表面孔洞的形貌有稍微延伸至底部，此特殊形貌之薄膜可應用於生物細胞的培養^{73, 74} 或是表面增強拉曼光譜散射效應的基板⁷⁵。

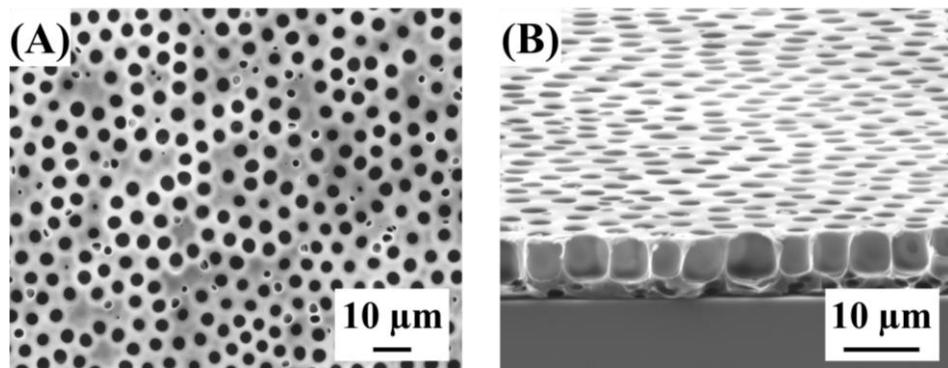


圖 6-4 SAN300CB7DMSO3 利用刮刀於矽晶圓上成膜，(A)正面、(B)截面

使用刮刀於矽晶圓上成膜，因基板的關係，孔洞並沒有穿透至底部，若能形成貫穿的單層多孔薄膜可應用於過濾系統⁷⁶，為了解決基板的問題，我們嘗試使用自製的鐵絲線圈，直接沾附配置好的溶液，較低沸點溶劑揮發後薄膜表面溫度降低，環境中水氣凝結，在鐵圈產生由HSABF主導的表面孔洞薄膜，在旁邊架設風扇幫助空氣的對流，加速溶劑的揮發，成功在一般環境濕度下製造出單層多孔且孔洞貫穿的薄膜，結果如圖6-5，文獻上產生單層多孔薄膜皆需要繁複的實驗方法與高濕度環境^{76,77}，本研究只需將溶劑揮發，即可產生出這種特殊形貌的薄膜，若能將此相當簡易的工藝放大生產，不僅易於生產、成本低廉，於應用方面也是一極具發展潛力的微米級過濾材料，未來將對於其孔洞形貌及薄膜厚度控制進行深入研究及探討。

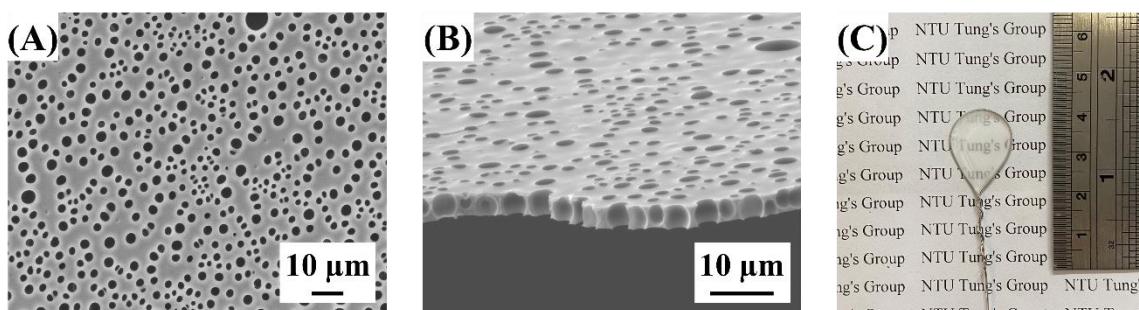


圖 6-5 SAN400CB7DMSO3 利用鐵絲線圈成膜，(A)正面、(B)截面、(C)薄膜

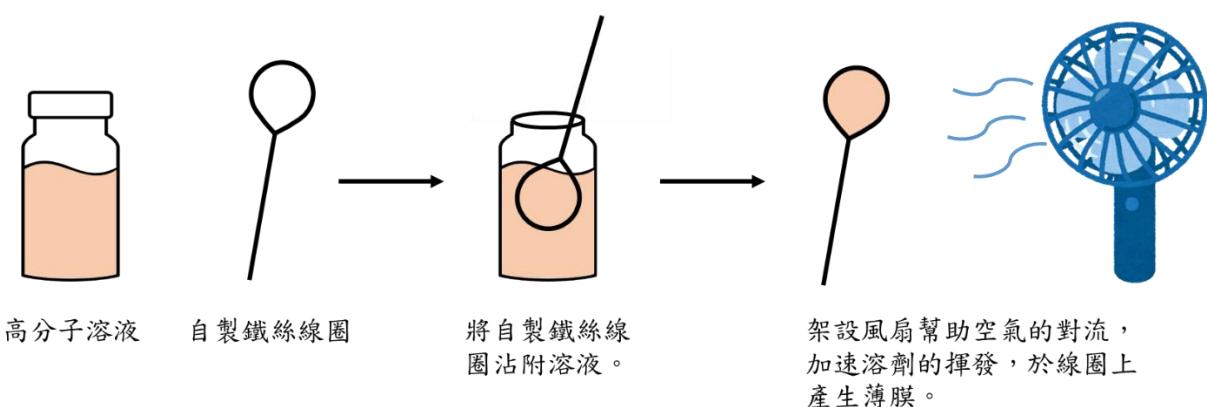
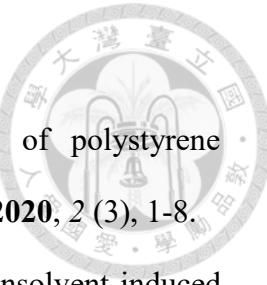


圖 6-6 鐵絲線圈成膜示意圖

第七章 參考文獻



- (1) Hassan, A. M.; Fadl, E. A.; Ebrahim, S. Electrospinning of polystyrene polybutadiene copolymer for oil spill removal. *SN Applied Sciences* **2020**, 2 (3), 1-8.
- (2) Chen, P.-Y.; Tung, S.-H. One-step electrospinning to produce nonsolvent-induced macroporous fibers with ultrahigh oil adsorption capability. *Macromolecules* **2017**, 50 (6), 2528-2534.
- (3) Zhu, H.; Qiu, S.; Jiang, W.; Wu, D.; Zhang, C. Evaluation of electrospun polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup. *Environmental Science & Technology* **2011**, 45 (10), 4527-4531.
- (4) Huang, C.; Thomas, N. Fabricating porous poly (lactic acid) fibres via electrospinning. *European Polymer Journal* **2018**, 99, 464-476.
- (5) Liu, W.; Zhu, L.; Huang, C.; Jin, X. Direct electrospinning of ultrafine fibers with interconnected macropores enabled by in situ mixing microfluidics. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (50), 34870-34878.
- (6) Kim, H.-J.; Park, S. J.; Park, C. S.; Le, T.-H.; Lee, S. H.; Ha, T. H.; Kim, H.-i.; Kim, J.; Lee, C.-S.; Yoon, H. Surface-modified polymer nanofiber membrane for high-efficiency microdust capturing. *Chemical Engineering Journal* **2018**, 339, 204-213.
- (7) Luong-Van, E.; Grøndahl, L.; Chua, K. N.; Leong, K. W.; Nurcombe, V.; Cool, S. M. Controlled release of heparin from poly (ϵ -caprolactone) electrospun fibers. *Biomaterials* **2006**, 27 (9), 2042-2050.
- (8) Kim, G. H.; Yoon, H. A direct-electrospinning process by combined electric field and air-blowing system for nanofibrous wound-dressings. *Applied Physics A* **2008**, 90 (3), 389-394.
- (9) Mirjalili, M.; Zohoori, S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2016**,

6 (3), 207-213.

(10) Chen, Y.-R.; Chung, H.-W.; Tung, S.-H. On the Formation Mechanism of Nonsolvent-Induced Porous Polylactide Electrospun Fibers. *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, 3 (10), 5096-5104.



(11) Boys, C. V. LVII. On the production, properties, and some suggested uses of the finest threads. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1887**, 23 (145), 489-499.

(12) Anton, F. Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent 1975504, 1934.

(13) Taylor, G. I. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1964**, 280 (1382), 383-397.

(14) Taylor, G. I. The force exerted by an electric field on a long cylindrical conductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1966**, 291 (1425), 145-158.

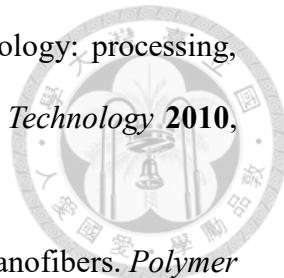
(15) Huang, Z.-M.; Zhang, Y.-Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2003**, 63 (15), 2223-2253.

(16) Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical Reviews* **2019**, 119 (8), 5298-5415.

(17) Zhou, Y.; Liu, Y.; Zhang, M.; Feng, Z.; Yu, D.-G.; Wang, K. Electrospun nanofiber membranes for air filtration: A review. *Nanomaterials* **2022**, 12 (7), 1077.

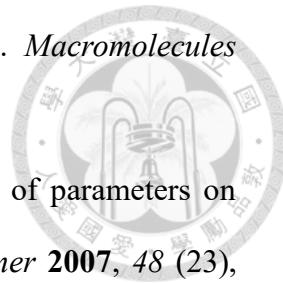
(18) Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* **2010**, 28 (3), 325-347.

(19) Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics* **1995**, 35 (2-3), 151-160.



- (20) Chronakis, I. S. Micro-/nano-fibers by electrospinning technology: processing, properties and applications. *Micromanufacturing Engineering and Technology* **2010**, *2010*, 264-286.
- (21) Reneker, D. H.; Yarin, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* **2008**, *49* (10), 2387-2425.
- (22) Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H.; Koombhongse, S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87* (9), 4531-4547.
- (23) Košťáková, E.; Sepš, M.; Pokorný, P.; Lukáš, D. Study of polycaprolactone wet electrospinning process. *Express Polymer Letters* **2014**.
- (24) Haefner, S.; Benzaquen, M.; Bäumchen, O.; Salez, T.; Peters, R.; McGraw, J. D.; Jacobs, K.; Raphaël, E.; Dalnoki-Veress, K. Influence of slip on the Plateau–Rayleigh instability on a fibre. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 1-6.
- (25) Eggers, J. Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Reviews of Modern Physics* **1997**, *69* (3), 865.
- (26) Valizadeh, A.; Mussa Farkhani, S. Electrospinning and electrospun nanofibres. *IET Nanobiotechnology* **2014**, *8* (2), 83-92.
- (27) Jacobs, V.; Anandjiwala, R. D.; Maaza, M. The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115* (5), 3130-3136.
- (28) Beachley, V.; Wen, X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29* (3), 663-668.
- (29) Matabola, K.; Moutloali, R. The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly (vinylidene fluoride) nanofibers-effect of sodium chloride. *Journal of Materials Science* **2013**, *48* (16), 5475-5482.
- (30) Luo, C.; Stride, E.; Edirisinghe, M. Mapping the influence of solubility and

dielectric constant on electrospinning polycaprolactone solutions. *Macromolecules* **2012**, *45* (11), 4669-4680.



(31) Thompson, C.; Chase, G. G.; Yarin, A.; Reneker, D. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer* **2007**, *48* (23), 6913-6922.

(32) Lu, Z.; Zhang, B.; Gong, H.; Li, J. Fabrication of hierarchical porous poly (L-lactide)(PLLA) fibrous membrane by electrospinning. *Polymer* **2021**, *226*, 123797.

(33) Zong, X.; Kim, K.; Fang, D.; Ran, S.; Hsiao, B. S.; Chu, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* **2002**, *43* (16), 4403-4412.

(34) Yalcinkaya, F.; Yalcinkaya, B.; Jirsak, O. Influence of salts on electrospinning of aqueous and nonaqueous polymer solutions. *Journal of Nanomaterials* **2015**, *2015*.

(35) Motamedi, A. S.; Mirzadeh, H.; Hajiesmaeilbaigi, F.; Bagheri-Khoulenjani, S.; Shokrgozar, M. Effect of electrospinning parameters on morphological properties of PVDF nanofibrous scaffolds. *Progress in Biomaterials* **2017**, *6* (3), 113-123.

(36) Jia, Z.; Li, Q.; Liu, J.; Yang, Y.; Wang, L.; Guan, Z. Preparation and properties of poly (vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning. *Journal of Polymer Engineering* **2008**, *28* (1-2), 87-100.

(37) De Vrieze, S.; Van Camp, T.; Nelvig, A.; Hagström, B.; Westbroek, P.; De Clerck, K. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of Materials Science* **2009**, *44* (5), 1357-1362.

(38) Mailley, D.; Hebraud, A.; Schlatter, G. A review on the impact of humidity during electrospinning: From the nanofiber structure engineering to the applications. *Macromolecular Materials and Engineering* **2021**, *306* (7), 2100115.

(39) Huang, L.; Bui, N. N.; Manickam, S. S.; McCutcheon, J. R. Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using humidity. *Journal*

of Polymer Science Part B: Polymer Physics **2011**, *49* (24), 1734-1744.

- (40) Tripathanasuwan, S.; Zhong, Z.; Reneker, D. H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly (ethylene oxide) aqueous solution. *Polymer* **2007**, *48* (19), 5742-5746.
- (41) Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F. Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules* **2002**, *35* (22), 8456-8466.
- (42) Ding, J.; Zhang, A.; Bai, H.; Li, L.; Li, J.; Ma, Z. Breath figure in non-aqueous vapor. *Soft Matter* **2013**, *9* (2), 506-514.
- (43) Li, L.; Jiang, Z.; Li, M.; Li, R.; Fang, T. Hierarchically structured PMMA fibers fabricated by electrospinning. *RSC Advances* **2014**, *4* (95), 52973-52985.
- (44) Casper, C. L.; Stephens, J. S.; Tassi, N. G.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules* **2004**, *37* (2), 573-578.
- (45) Putti, M.; Simonet, M.; Solberg, R.; Peters, G. W. Electrospinning poly (ϵ -caprolactone) under controlled environmental conditions: Influence on fiber morphology and orientation. *Polymer* **2015**, *63*, 189-195.
- (46) Lu, P.; Xia, Y. Maneuvering the internal porosity and surface morphology of electrospun polystyrene yarns by controlling the solvent and relative humidity. *Langmuir* **2013**, *29* (23), 7070-7078.
- (47) Fashandi, H.; Karimi, M. Comparative studies on the solvent quality and atmosphere humidity for electrospinning of nanoporous polyetherimide fibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53* (1), 235-245.
- (48) Zheng, J.; Zhang, H.; Zhao, Z.; Han, C. C. Construction of hierarchical structures by electrospinning or electrospraying. *Polymer* **2012**, *53* (2), 546-554.
- (49) Fashandi, H.; Karimi, M. Pore formation in polystyrene fiber by superimposing

temperature and relative humidity of electrospinning atmosphere. *Polymer* **2012**, *53* (25), 5832-5849.

(50) Qi, Z.; Yu, H.; Chen, Y.; Zhu, M. Highly porous fibers prepared by electrospinning a ternary system of nonsolvent/solvent/poly (l-lactic acid). *Materials Letters* **2009**, *63* (3-4), 415-418.

(51) McCann, J. T.; Marquez, M.; Xia, Y. Highly porous fibers by electrospinning into a cryogenic liquid. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (5), 1436-1437.

(52) Ye, X.-Y.; Lin, F.-W.; Huang, X.-J.; Liang, H.-Q.; Xu, Z.-K. Polymer fibers with hierarchically porous structure: combination of high temperature electrospinning and thermally induced phase separation. *RSC Advances* **2013**, *3* (33), 13851-13858.

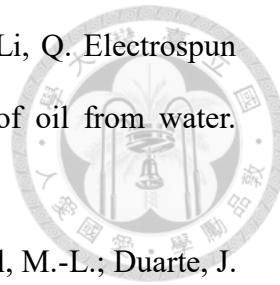
(53) Roulia, M.; Chassapis, K.; Fotinopoulos, C.; Savvidis, T.; Katakis, D. Dispersion and sorption of oil spills by emulsifier-modified expanded perlite. *Spill Science & Technology Bulletin* **2003**, *8* (5-6), 425-431.

(54) Buist, I.; Potter, S.; Nedwed, T.; Mullin, J. Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning. *Cold Regions Science and Technology* **2011**, *67* (1-2), 3-23.

(55) Lin, Q.; Mendelssohn, I. A.; Carney, K.; Miles, S. M.; Bryner, N. P.; Walton, W. D. In-situ burning of oil in coastal marshes. 2. Oil spill cleanup efficiency as a function of oil type, marsh type, and water depth. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39* (6), 1855-1860.

(56) Sarbatly, R.; Krishnaiah, D.; Kamin, Z. A review of polymer nanofibres by electrospinning and their application in oil–water separation for cleaning up marine oil spills. *Marine Pollution Bulletin* **2016**, *106* (1-2), 8-16.

(57) Boopathy, R.; Shields, S.; Nunna, S. Biodegradation of crude oil from the BP oil spill in the marsh sediments of southeast Louisiana, USA. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2012**, *167* (6), 1560-1568.



- (58) Li, P.; Qiao, Y.; Zhao, L.; Yao, D.; Sun, H.; Hou, Y.; Li, S.; Li, Q. Electrospun PS/PAN fibers with improved mechanical property for removal of oil from water. *Marine Pollution Bulletin* **2015**, *93* (1-2), 75-80.
- (59) Choi, S.-J.; Kwon, T.-H.; Im, H.; Moon, D.-I.; Baek, D. J.; Seol, M.-L.; Duarte, J. P.; Choi, Y.-K. A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water. *ACS applied materials & interfaces* **2011**, *3* (12), 4552-4556.
- (60) Ceylan, D.; Dogu, S.; Karacik, B.; Yakan, S. D.; Okay, O. S.; Okay, O. Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43* (10), 3846-3852.
- (61) Lin, J.; Shang, Y.; Ding, B.; Yang, J.; Yu, J.; Al-Deyab, S. S. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin* **2012**, *64* (2), 347-352.
- (62) Wu, J.; Wang, N.; Wang, L.; Dong, H.; Zhao, Y.; Jiang, L. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4* (6), 3207-3212.
- (63) Batchelor, G. K. *An Introduction To Fluid Dynamics*; 1967.
- (64) Lin, J.; Ding, B.; Yang, J.; Yu, J.; Sun, G. Subtle regulation of the micro-and nanostructures of electrospun polystyrene fibers and their application in oil absorption. *Nanoscale* **2012**, *4* (1), 176-182.
- (65) Akhtar, K.; Khan, S. A.; Khan, S. B.; Asiri, A. M. Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In *Handbook of Materials Characterization*, Springer, 2018; pp 113-145.
- (66) Washburn, E. W. The dynamics of capillary flow. *Physical Review* **1921**, *17* (3), 273.
- (67) Ritter, H.; Drake, L. Pressure porosimeter and determination of complete

macropore-size distributions. . *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **1945**, *17* (12), 782-786.



(68) Drake, L. Pore-size distribution in porous materials. *Industrial & Engineering Chemistry* **1949**, *41* (4), 780-785.

(69) Deschamps, G.; Caruel, H.; Borredon, M.-E.; Bonnin, C.; Vignoles, C. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37* (5), 1013-1015.

(70) Zhang, A.; Bai, H.; Li, L. Breath figure: a nature-inspired preparation method for ordered porous films. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (18), 9801-9868.

(71) Wan, L.-S.; Ke, B.-B.; Zhang, J.; Xu, Z.-K. Pore shape of honeycomb-patterned films: modulation and interfacial behavior. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (1), 40-47.

(72) Zhang, J.; Sun, B.; Huang, X.; Chen, S.; Wang, G. Honeycomb-like porous gel polymer electrolyte membrane for lithium ion batteries with enhanced safety. *Scientific Reports* **2014**, *4* (1), 1-7.

(73) Tanaka, M.; Nishikawa, K.; Okubo, H.; Kamachi, H.; Kawai, T.; Matsushita, M.; Todo, S.; Shimomura, M. Control of hepatocyte adhesion and function on self-organized honeycomb-patterned polymer film. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *284*, 464-469.

(74) Nishikawa, T.; Nishida, J.; Ookura, R.; Nishimura, S.-I.; Wada, S.; Karino, T.; Shimomura, M. Honeycomb-patterned thin films of amphiphilic polymers as cell culture substrates. *Materials Science and Engineering: C* **1999**, *8*, 495-500.

(75) Hirai, Y.; Yabu, H.; Matsuo, Y.; Ijiro, K.; Shimomura, M. Arrays of triangular shaped pincushions for SERS substrates prepared by using self-organization and vapor deposition. *Chemical Communications* **2010**, *46* (13), 2298-2300.

(76) Du, C.; Zhang, A.; Bai, H.; Li, L. Robust microsieves with excellent solvent resistance: cross-linkage of perforated polymer films with honeycomb structure. *ACS Macro Letters* **2013**, 2 (1), 27-30.

(77) Ma, H.; Cui, J.; Song, A.; Hao, J. Fabrication of freestanding honeycomb films with through-pore structures via air/water interfacial self-assembly. *Chemical Communications* **2011**, 47 (4), 1154-1156.

