

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

4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物多孔纖維氣凝膠的製備及
應用

Preparation and application of poly(4-vinylpyridine-co-
styrene) porous fiber aerogels

廖益誠

Yi-Cheng Liao

指導教授：童世煌 博士

Advisor: Shih-Huang Tung, Ph.D.

中華民國 112 年 7 月

July, 2023

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書



4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物多孔纖維氣凝膠的製備及應用

Preparation and application of poly(4-vinylpyridine-co-styrene)
porous fiber aerogels

本論文係廖益誠君（學號 R10549003）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 112 年 07 月 25 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：

（簽名）

（指導教授）

系主任、所長

（簽名）

致謝



我的論文能夠完成首先要特別感謝童老師，在這兩年很榮幸能作為童老師的學生，接受老師在實驗以及專業知識的指導，老師提供了豐富的實驗資源，也時常會提出許多想法並鼓勵我們去嘗試，讓我在研究上有更多可發揮的空間，且老師在每周的開會上也都很認真的關心我的實驗進度且會適時的給出建議，當遇到實驗瓶頸時，老師也會和我一起思考一起討論出可能的解決方案，碩士生涯在老師的教導下，訓練了我獨立思考與解決問題的能力，讓我獲益良多。也要謝謝口試委員楊大毅老師、賴偉淇老師以及陳錦文老師，在口試時所給予的建議，讓我的論文能更加完整。

還要謝謝實驗室的夥伴們，感謝學長姐岱樺、竹淋、俞合、子涵、宜庭以及宸妤。特別要謝謝帶我實驗的師父芳庭，從我剛進實驗室就很有耐心的指導我電紡和 SEM 的操作及原理，而且畢業後還是會關心我的實驗進度並提供我實驗上面的建議。也要謝謝學姊們畢業後還一起回來參加我們的畢業典禮，真的很感動。謝謝同屆的亨宸、翔智和旻潔，一起同甘共苦度過這兩年，當中遇到實驗問題或困難時，大家都很熱心的幫助我，每天也都待在一起吃飯和聊生活瑣事，讓我枯燥的研究生活中變得更加精采更有活力。謝謝學弟妹政豪、嘉榮、祐賢和閔煊的加入，一起讓實驗室每天都充滿著歡笑。真的非常謝謝實驗室的大家，一起分工合作，一同努力讓實驗室變得更好。

更要謝謝我的家人，在這兩年除了提供金援讓我沒有後顧之憂，可以專心在研究所的課業以及研究上，且在我獨自的北漂生活中也時常會打電話來關心我，讓我不感到孤單成為我的後盾，在我低潮時也會給我很大的鼓勵，讓我有動力繼續向前。

最後謝謝我在台北所認識的各位朋友，謝謝大家的幫助、支持與互相的加油打氣，讓我能順利的完成碩士論文。謝謝在台北體驗的各種人事物，豐富了我孤身一人的北漂研究生活。

廖益誠 謹誌

2023.08.01

摘要



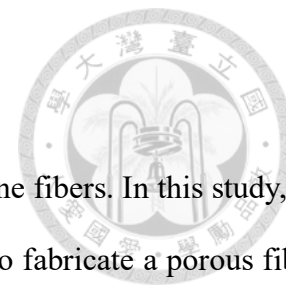
靜電紡絲已是一項被公認能製備出極細纖維的技術，本研究主要是將靜電紡絲結合相分離法和氣凝膠技術，來製備出一由多孔纖維所構成的具極低密度、高孔隙度和低熱傳導係數的氣凝膠，來做為油汙吸附及隔熱之應用。

本實驗使用包含高、低極性單元的 4-乙基吡啶-苯乙烯共聚物 (S4VP) 作為材料，再利用本實驗室所歸納出的成孔機制和條件，選擇一高沸點親水的溶劑和另一低沸點疏水的溶劑，藉由這兩種溶劑組合，在纖維表面上可以形成多孔結構，並且觀察纖維截面的型態可以發現這些孔洞是由外貫穿到內部，在纖維表面上形成孔洞結構除了可以大幅提升比表面積外，還對於形成極低密度的氣凝膠有很大的幫助。

本研究不只成功將原先電紡出的 2D 纖維薄膜變成 3D 立體網狀的氣凝膠結構，提升了孔隙度和比表面積外，更是做出密度僅有 3.16 mg/cm^3 且熱傳係數接近空氣的氣凝膠，其在油汙吸附上更是有著優異的表現。氣凝膠獨特的多孔網狀結構，包含層狀間的巨孔結構、纖維和纖維之間的間隙和纖維表面上的孔洞，除了有更多空間使油汙能進入到孔洞內部，明顯提升了油汙吸附量外，也使熱的傳導受到限制，因此大幅降低其熱傳導係數。本研究形成氣凝膠所使用的分散溶劑是水和酒精，製程對環境十分友善而且步驟相較傳統製作氣凝膠方法簡易，省去了傳統繁瑣耗時的過程，且可藉由調整不同纖維薄膜的重量、不同形貌的纖維來製作出不同密度的氣凝膠，也能藉由不同模具來製作出不同形狀的氣凝膠，使其有了更多方面應用的潛力。

關鍵詞：靜電紡絲、相分離法、多孔纖維、氣凝膠、油汙吸附、隔熱材料

Abstract



Electrospinning is a recognized technique for producing extremely fine fibers. In this study, we combined electrospinning with phase separation and aerogel technology to fabricate a porous fiber-based aerogel with ultra-low density, high porosity, and low thermal conductivity for oil adsorption and thermal insulation applications.

The material used in this experiment was Poly(4-vinylpyridine-*co*-styrene), (S4VP) containing high and low polarity units. Based on the pore formation mechanism and conditions established in our laboratory, we selected a high-boiling-point hydrophilic solvent and a low-boiling-point hydrophobic solvent. By combining these two solvents, we could form a porous structure on the fiber surface. The cross-section of the fibers revealed that these pores penetrated from the outer to the inner regions. Forming pore structures on the fiber surface not only significantly increased the specific surface area but also greatly facilitated the formation of ultra-low-density aerogels.

This study not only successfully transformed the original 2D electrospun fibrous membrane into a 3D three-dimensional mesh-like aerogel structure, greatly enhancing the porosity and specific surface area. The resulting aerogel had a density of only 3.16 mg/cm^3 and a thermal conductivity close to that of air, making it highly promising for oil adsorption applications. The unique porous network structure of the aerogel, including macropores between layers, gaps between fibers, and holes on the fiber surface, not only provided more space for oil to enter the pores, greatly increasing the oil absorption capacity but also restricted heat conduction, leading to a significant reduction in thermal conductivity. The dispersion solvents used in the aerogel formation process were water and alcohol, making the process environmentally friendly. It also simplified the traditional laborious and time-consuming steps of aerogel fabrication. Additionally, by adjusting the weight of different fiber films and using fibers with different morphologies, aerogels with varying densities can be produced. Moreover, using different molds enabled the production of aerogels with different shapes, expanding their potential for various applications.

Key words : Electrospinning, Phase separation method, Porous fiber, Aerogel, Oil adsorption,
Heat insulation material



目錄



口試委員審定書	i
致謝.....	ii
摘要.....	iii
Abstract	iv
圖目錄.....	x
表目錄.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 靜電紡絲技術介紹	3
2.1.1 概述.....	3
2.1.2 電紡過程與原理	3
2.1.3 電紡參數條件	7
2.2 相分離成孔機制介紹	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).....	10
2.2.3 非溶劑誘導相分離法 (Nonsolvent Induced Phase Separation, NIPS).....	11
2.2.4 熱誘導相分離法 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS).....	13
2.3 氣凝膠介紹.....	14
2.3.1 概述.....	14
2.3.2 製備原理.....	15
2.3.3 製備方法.....	16
2.4 油污吸附.....	18



2.5 熱傳導	20
2.5.1 熱傳導方式	20
2.5.2 隔熱材料	21
第三章 實驗內容	22
3.1 實驗材料	22
3.1.1 高分子	22
3.1.2 溶劑	23
3.1.3 鹽類&染色劑	23
3.2 電紡設備	24
3.3 實驗儀器及原理	24
3.3.1 SEM	24
3.3.2 白金濺鍍機	26
3.3.3 均質攪拌機	26
3.3.4 冷凍乾燥機	26
3.3.5 接觸角量測儀	27
3.3.6 壓汞測孔儀	27
3.3.7 熱傳導係數分析儀	28
3.4 實驗步驟	29
3.4.1 製備纖維薄膜 (Fibrous Membranes, FMs)	29
3.4.2 製備纖維氣凝膠 (Fibrous Aerogels, FAs)	30
3.4.3 觀測纖維結構	32
3.4.4 水接觸角量測	32
3.4.5 油汙吸附實驗	33
3.4.6 熱傳導係數量測	33
第四章 結果與討論	35
4.1 氣凝膠製作	35



4.1.1 纖維命名	36
4.1.2 高分子與溶劑溶解度測試	37
4.1.3 不同溶劑組合及比例之攪拌液	38
4.1.4 DMSO 殘留之影響	44
4.2 氣凝膠	46
4.2.1 樣品命名	46
4.2.2 氣凝膠密度	47
4.2.3 氣凝膠結構	56
4.2.4 孔隙度及孔徑分布	59
4.3 油汙吸附	64
4.3.1 樣品種類	64
4.3.2 水接觸角	65
4.3.3 親油疏水表現	68
4.3.4 油汙黏度	69
4.3.5 油汙吸附實驗	70
4.4 氣凝膠穩定性	74
4.4.1 極端環境	74
4.4.2 溫度	75
4.5 熱傳導性質	77
4.5.1 原材料 S4VP	77
4.5.2 纖維薄膜&纖維氣凝膠	77
第五章 結論	79
第六章 未來研究方向	81
6.1 改善機械性質	81
6.1.1 加入 PDMS	81
6.1.2 溶劑蒸氣法 (Solvent Vapor Treatment)	83

6.2 空氣吸附應用	84
參考文獻	85



圖目錄



圖 1-1 親水性溶劑輔助之呼吸圖法機制示意圖 ¹	1
圖 2-1 靜電紡絲裝置示意圖 ⁷	3
圖 2-2 帶電荷液柱上的受力狀況 ⁹	5
圖 2-3 電紡纖維時受到 bending instability 的甩動過程 ⁹	5
圖 2-4 Plateau-Rayleigh instability 對纖維的影響 ¹³	6
圖 2-5 一系列水滴落下之圖片 ¹⁴	6
圖 2-6 breath figure 機制之示意圖 ³⁸	10
圖 2-7 35 wt% PS/THF 不同相對濕度下電紡 PS 纖維之 SEM 圖	10
圖 2-8 蒸氣誘導相分離機制之示意圖 ³⁸	11
圖 2-9 PS/DMF 溶液電紡之 PS 纖維橫截面	11
圖 2-10 定溫下的高分子/溶劑/非溶劑的相圖與相分離過程路徑示意圖 ⁴²	12
圖 2-11 非溶劑誘導相分離法機制之示意圖 ⁴¹	12
圖 2-12 PLA 300mg/mL CB/DMSO 電紡纖維之表面與截面 SEM 圖	12
圖 2-13 TIPS 相分離機制示意圖 ⁴⁴	13
圖 2-14 電紡到液氮中之 Poly(acrylonitrile)纖維 SEM 圖 ⁴⁵	13
圖 2-15 依組成區分的氣凝膠種類 ⁵⁰	15
圖 2-16 氣凝膠研究示意圖 ^{50, 51}	15
圖 2-17 形成 3D 電紡纖維氣凝膠的步驟 ⁵²	16
圖 2-18 形成 3D 電紡纖維氣凝膠的步驟 ⁵³	16
圖 2-19 二氧化碳相圖 ⁶⁴	18
圖 2-20 PP 纖維薄膜疏水親油之表現 ⁶⁷	19
圖 2-21 PLA 纖維薄膜高效吸油之表現 ⁷¹	19
圖 3-1 SEM 原理圖 ⁷⁵	25
圖 3-2 本研究使用之 SEM	25



圖 3-3 冷凍乾燥機	27
圖 3-4 量測熱導係數之探針和樣品示意圖	28
圖 3-5 主要實驗步驟示意圖	29
圖 3-6 實際實驗照片	29
圖 3-7 均質攪拌	30
圖 3-8 液氮冷凍	31
圖 3-9 氣凝膠成品	31
圖 3-10 油汙吸附實驗	33
圖 3-11 纖維氣凝膠熱導係數之量測	34
圖 3-12 纖維薄膜熱導係數之量測	34
圖 3-13 S4VP 熱導係數之量測	34
圖 4-1 親水性溶劑輔助之呼吸圖法機制示意圖	35
圖 4-2 PS 電紡纖維之 SEM 圖	39
圖 4-3 S4VP 電紡纖維之 SEM 圖	41
圖 4-4 有無泡水之氣凝膠差異	45
圖 4-5 DMSO 對氣凝膠形狀之影響	45
圖 4-6 不同濃度纖維薄膜之攪拌情形	47
圖 4-7 不同濃度之氣凝膠密度	48
圖 4-8 不同濃度之氣凝膠外觀及 SEM 圖	49
圖 4-9 氣凝膠密度增加之纖維示意圖	50
圖 4-10 不同纖維形貌- (a)平滑纖維、(b)孔洞纖維、(c)較細直徑之孔洞纖維	52
圖 4-11 不同纖維形貌之攪拌情形	53
圖 4-12 平滑纖維 vs 孔洞纖維	53
圖 4-13 不同纖維形貌之氣凝膠密度	54
圖 4-14 不同纖維形貌之氣凝膠外觀及 SEM 圖	55
圖 4-15 氣凝膠三種尺度之孔洞結構	56



圖 4-16 不同濃度之氣凝膠 SEM 圖	57
圖 4-17 不同纖維形貌之氣凝膠 SEM 圖	58
圖 4-18 不同纖維形貌氣凝膠壓汞測試之孔徑分佈圖.....	60
圖 4-19 不同纖維形貌薄膜壓汞測試之孔徑分佈圖	62
圖 4-20 PS、S4VP、P4VP 薄膜之水接觸角.....	65
圖 4-21 粗糙表面之水接觸角	66
圖 4-22 纖維薄膜之水接觸角-(a) FM(S)-150、(b) FM(P)-150、(c) FM-T(P)-150.....	66
圖 4-23 纖維氣凝膠之水接觸角-(a) FA(S)-150、(b) FA(P)-150、(c) FA-T(P)-150	67
圖 4-24 氣凝膠吸附油污表現.....	68
圖 4-25 氣凝膠疏水表現.....	68
圖 4-26 油污黏度圖	69
圖 4-27 不同濃度氣凝膠之油污吸附量.....	70
圖 4-28 不同纖維形貌氣凝膠之油污吸附量.....	71
圖 4-29 不同纖維形貌薄膜之油污吸附量.....	72
圖 4-30 纖維氣凝膠和纖維薄膜之油污吸附量	73
圖 4-31 酸鹼環境下之氣凝膠.....	74
圖 4-32 飽和食鹽水環境之氣凝膠	74
圖 4-33 S4VP 之 T_g	75
圖 4-34 氣凝膠在不同溫度下之 SEM 圖	76
圖 6-1 PDMS 氣凝膠示意圖 ⁷⁹	81
圖 6-2 添加 PDMS 之氣凝膠	82
圖 6-3 氣凝膠回復能力.....	82
圖 6-4 添加 PDMS 氣凝膠之 SEM 圖	82
圖 6-5 溶劑蒸氣法裝置示意圖	83
圖 6-6 空氣懸浮微粒吸附量之實驗裝置 ⁸¹	84

表目錄



表 3-1 溶劑.....	23
表 3-2 電紡設備.....	24
表 3-3 實驗儀器.....	24
表 3-4 不同電紡溶液參數表.....	30
表 4-1 實驗樣品命名.....	36
表 4-2 高分子與溶劑溶解度.....	37
表 4-3 PS 纖維薄膜在不同攪拌液之凍乾結果.....	39
表 4-4 S4VP 纖維薄膜在不同攪拌液之凍乾結果.....	41
表 4-5 氣凝膠樣品之名稱.....	46
表 4-6 不同纖維形貌氣凝膠孔隙度與總表面積.....	60
表 4-7 不同纖維形貌薄膜孔隙度與總表面積.....	62
表 4-8 從纖維薄膜製成氣凝膠之纖維形貌差異.....	63
表 4-9 油汙吸附實驗樣品名稱.....	64
表 4-10 不同材料接觸角結果.....	65
表 4-11 不同纖維形貌薄膜之接觸角結果.....	66
表 4-12 不同纖維形貌氣凝膠之接觸角結果.....	67
表 4-13 油之黏度.....	69
表 4-14 熱傳導係數.....	78



第一章 緒論

1.1 前言

海上發生油汙洩漏事件時，會對環境造成很大威脅。傳統解決油汙洩漏的方法有燃燒法、離心法等。其中一種方法是固化法，這方法藉由固化劑或吸收劑將漂浮在海面上的油汙從液態轉變為固態或半固態，這時就可輕易將油移除，而好的吸收劑必須具備疏水性、吸收容量大與高吸收速率這三個特性。纖維材料就是一項好的吸收材料，因為擁有很高的比表面積以及可撓曲性，作為吸附油汙是很好的應用，而若在纖維上形成孔洞，就能再大幅提高其比表面積，對於吸附效果有更大幫助。

本實驗室在 2022 年歸納統整出了一個能在纖維表面形成孔洞且能延伸到纖維內部的方法，我們將其稱為親水性溶劑輔助之呼吸圖法 (Hydrophilic Solvent Assistant Breath Figure, HSABF)¹，其機制示意圖如圖 1-1 所示。此方法主要是利用環境中的水珠來當作高分子的非溶劑，以此誘導相分離，其關鍵在選擇一較高沸點親水性溶劑與另一較低沸點疏水性溶劑，當低沸點溶劑先揮發時，環境中的水氣因此凝結於射流表面，此時水珠會與親水性溶劑結合，結合後會開始相分離，形成富溶劑相，待其揮發後就只剩下富高分子相，因此在纖維表面上形成巨孔結構。本研究接續此機制，先利用上述方法在聚合物纖維上形成巨孔結構，再將收集的纖維薄膜做後續加工，探討其更多方面之應用發展。

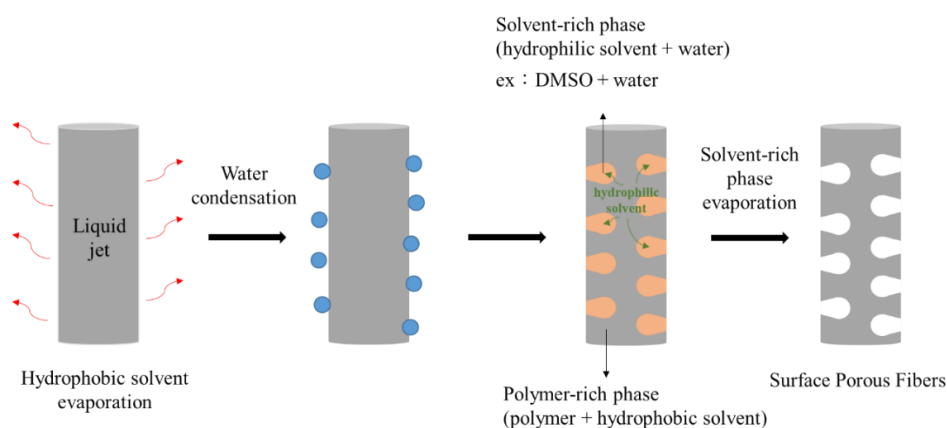


圖 1-1 親水性溶劑輔助之呼吸圖法機制示意圖¹



1.2 研究動機

雖然上述電紡出的巨孔纖維具有較大的比表面積，然而，大多數所獲得的電紡材料是以二維 (two-dimensional, 2D) 膜的形式存在，並且薄膜是由許多纖維緊密堆積的，其低孔隙率和有限的結構多樣性，增加了此材料多功能應用的難度。因此，通過建立一立體網絡，一個三維 (three-dimensional, 3D) 的氣凝膠結構，與傳統的電紡纖維膜相比，除了大幅提升了比表面積，而且還具有可控密度和高孔隙率等特性。纖維氣凝膠不僅展示了氣凝膠的固有特性，而且還具有電紡纖維的特性，是一極具多功能應用潛力的材料。

第二章 文獻回顧



2.1 靜電紡絲技術介紹

2.1.1 概述

靜電紡絲技術是一項用來製造極細纖維的方法²，其纖維直徑可以從數奈米至數微米（通常從 100 奈米至 1 微米）。其他傳統製造高分子纖維的方法，包含熔融紡絲 (melt spinning)、乾式紡絲 (dry spinning)、濕式紡絲 (wet spinning)、凝膠態紡絲 (gel-state spinning) 等，其纖維直徑僅能落在 5 到 500 微米之間³。早在 1887 年 Charles V. Boys 發現，黏彈性流體 (viscoelastic liquid) 在高壓電場的作用下，可以被拉伸成絲⁴。而當高分子纖維從微米降至亞微米甚至奈米時，會表現出許多特性，像是有很高的比表面積、可撓曲性和可調控性等優點⁵。且由於製程非常簡單，直到今日仍有許多團隊在進行電紡絲的相關研究，因其優異的性質，已被廣泛應用於材料科學、醫學、環保等領域⁶。

2.1.2 電紡過程與原理

靜電紡絲的基本裝置非常簡單，主要包括四個部分，高壓電源供應器 (High Voltage Power Supply)、注射泵 (Syringe Pump)、金屬注射針頭 (Needle) 和導電收集板 (Collector)，其裝置示意圖如圖 2-1。

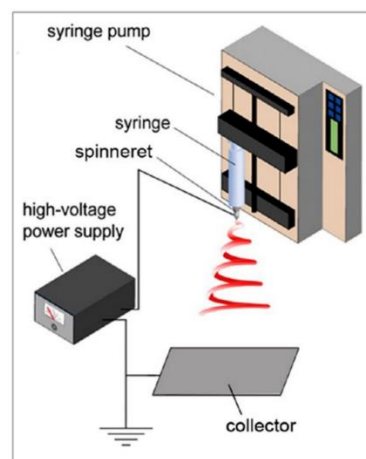


圖 2-1 靜電紡絲裝置示意圖⁷



電紡的過程十分簡易，先將配置好的溶液倒入注射筒內，藉由注射泵將溶液從針頭以穩定流速擠出，並在針頭上施加高壓電。

而此電紡過程可分為四個連續步驟：

- (1) 針尖上的液滴因通電而帶電荷，外觀從球狀形成倒錐形狀
- (2) 液滴開始被拉長，而形成直線延伸的液柱 (polymer jet)
- (3) 液柱持續被拉長，但因不穩定性增加而彎曲甩動
- (4) 液柱固化成纖維，落在接地收集板上

第一階段時，當施在金屬針頭上的電壓足夠高時，液滴上的電荷會逐漸累積形成靜電排斥力，若產生的靜電排斥力大到足以抵抗溶液表面張力與黏彈力時，針尖上的球狀液滴便會被拉長，從球狀變成錐狀，此錐狀體又稱泰勒錐 (Taylor cone)⁸。接著第二階段，會從泰勒錐尖端拉出一細長的纖維，往垂直收集板的方向前進。

但到第三階段會轉變為螺旋式的旋轉落下。這是由於纖維雖然受到靜電排斥力主導而逐漸拉伸，但溶液的表面張力和粘彈力在射流中會傾向阻止它向前移動。當這兩種力量勢均力敵互相拉扯時，液柱便很容易受到擾動而變得不穩定，因此左右晃動或旋轉⁹，不過纖維也得以被拉伸得更細。這階段對纖維的粗細影響很大¹⁰。上述提到產生的不穩定性以及其原理分別是 bending instability^{9, 11} 以及 Plateau-Rayleigh instability^{12, 13}。

Bending instability 使液柱產生不穩定甩動的原理主要源於側向靜電排斥力 (lateral electrostatic force)。圖 2-2 描繪了帶電荷液柱上的受力狀況。此時液柱會受到向下的力 (F_{Do}) 與向上的力 (F_{Uo}) 作用，而其合力 (F_R) 即為側向的靜電排斥力⁹。靜電排斥力的合力方向會隨液柱直徑不斷減小而改變。原先合力方向是朝向收集板，但當直徑不斷減小時側向的力會增加。而這作用力會因為纖維不斷被拉伸而和時間呈指數型增加，可以從圖 2-3 了解到不同階段的 bending instability¹⁰。而這不穩定甩動現象除了和靜電作用力有關外也受到表面張力的影響。當表面張力大於靜電作用力時，甩動現象越不明顯，因此傾向垂直落下至收集板上；相反地，

當表面張力小於靜電作用力時，甩動現象就會越明顯，而且液住在甩動之餘也可能會有分支產生。

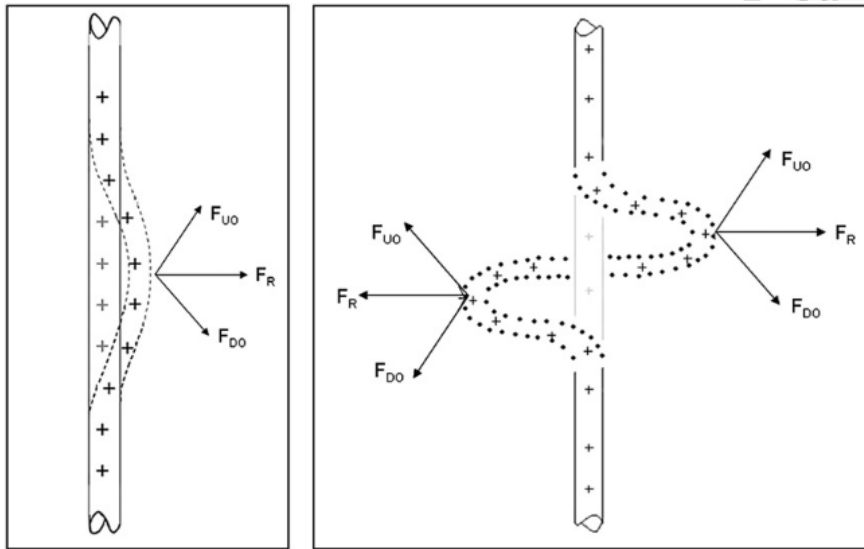


圖 2-2 帶電荷液柱上的受力狀況⁹

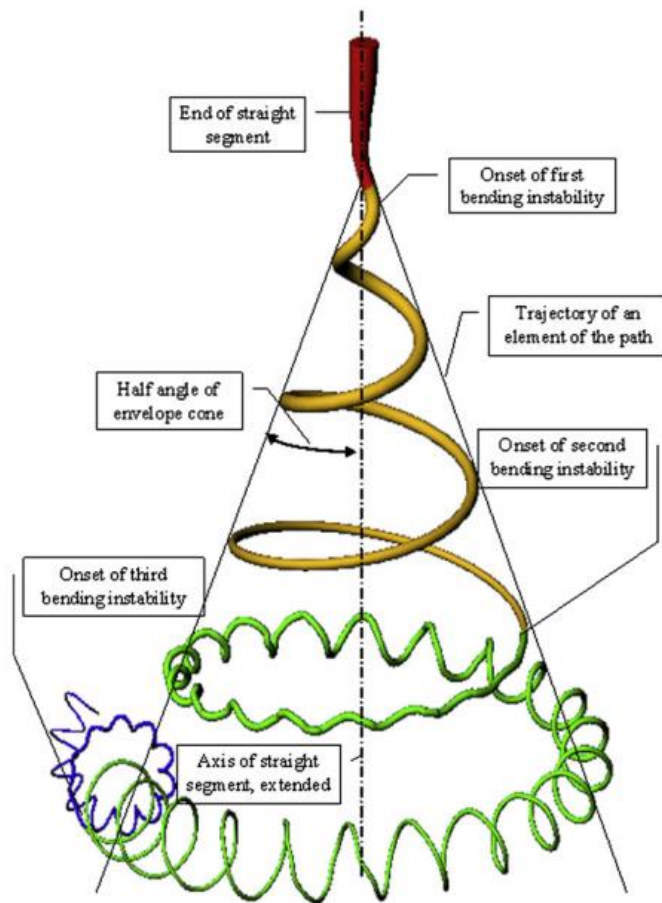


圖 2-3 電紡纖維時受到 bending instability 的甩動過程⁹

Plateau-Rayleigh instability 會在纖維上產生串珠狀的結構（圖 2-4）或使液柱斷掉而變回液滴狀。這現象主要受表面張力所影響，其原理是流體常會傾向縮小表面積來降低其表面能，而在體積相同的情況，球體的表面積最小，因此流體會喜歡形成球形，如圖 2-5。電紡溶液因其黏度較水高出許多，相比水較不易變回液珠，但會在纖維上形成串珠 (bead) 結構。若高分子溶液濃度太低時則可能發生電噴霧 (electrospraying) 的情形¹³。也可藉由添加高揮發性的溶劑，使液柱在變回球狀前乾燥固化，來減少串珠的產生。

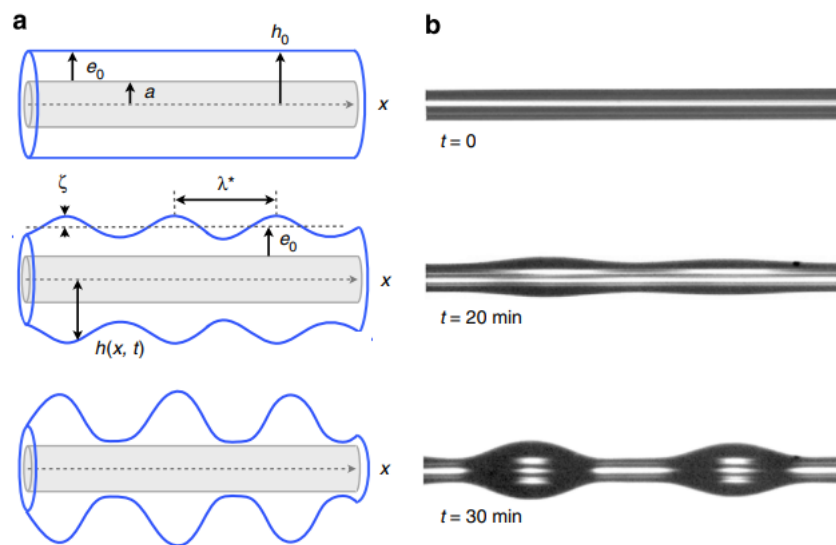


圖 2-4 Plateau-Rayleigh instability 對纖維的影響¹³

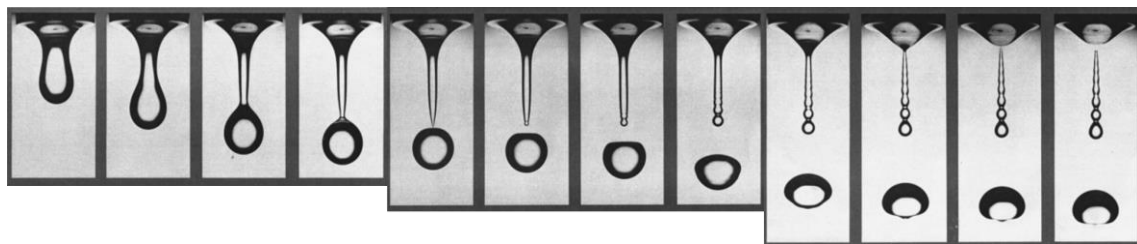


圖 2-5 一系列水滴落下之圖片¹⁴

最後一個階段，射流的凝固而形成纖維。當在電紡過程中，液柱逐漸被拉長時，溶劑在此過程的蒸發使高分子凝固形成纖維，最後落在接地的收集板上，累積而形成電紡纖維薄膜^{5, 6, 15}。若電紡的過程可以持續更長，液柱就有更長的時間可以被拉長固化，也就能生成直徑更細的纖維。



2.1.3 電紡參數條件

在電紡過程中會因各種參數而影響電紡出來的纖維形貌，而這些參數主要可分成三個部分來討論。第一，高分子溶液的性質；第二，操作參數；第三，環境參數，藉由調控這些參數可以找到最適當的電紡纖維條件。

1. 高分子溶液

(1) 分子量與濃度：

高分子的分子量和濃度會影響溶液的黏度。而黏度也和高分子的糾纏程度 (degree of entanglement) 呈正相關。當溶液黏度太低、高分子糾纏程度太低時，會有許多液珠產生，不易形成連續纖維，因此濃度的增加可使溶液更好拉伸而出現穩定且直徑均一的纖維，纖維直徑也會隨濃度的增加而變粗，但當濃度過大，糾纏程度太高時，除了溶液可能會因此而推不動外，也可能限制了射流的拉伸力，溶液太難拉伸而無法成功電紡。

(2) 溶劑：

溶劑本身的導電度和沸點會影響電紡纖維的結果。溶液的可拉伸程度和溶液的介電常數、導電度呈正相關。導電度越高電荷越容易累積和傳導，進而提升射流的拉伸力，使電紡纖維能更細更穩定。若溶劑導電性太低，液滴表面沒有累積足夠的電荷密度，使靜電排斥力太低，電紡出來的纖維容易有串珠 (bead)¹⁶，甚至產生電噴霧的情形^{17, 18}，但當溶液導電性太高時，也會因為電荷不容易累積而無法電紡。沸點會影響溶劑的揮發速率，沸點較高的溶劑揮發較慢，纖維有更長的固化時間而增加拉伸過程^{17, 19}，產生的纖維較細，反之，纖維太快固化，導致形成的纖維較粗，甚至可能出現表面已經乾燥，但纖維內部還沒固化，表面的部分太弱而無法支撐圓柱形的纖維，最後坍塌呈扁平狀²⁰。

(3) 鹽類：

溶液導電度對電紡的過程有很大的影響，因此除了挑選導電度高的溶劑外，也可藉在溶液中添加鹽類，而使溶液整體的導電度提升，使射流穩定並減小纖維直徑。



2.操作參數

(1) 流速：

藉由調高流速，可使纖維變粗，這是因為當流速增加，單位時間從針尖出來的溶液體積也增加，但也因此更容易在纖維上發現串珠¹⁶

(2) 電壓：

當施加的電壓足夠使靜電排斥力克服溶液的表面張力時，溶液就會從針尖噴出²¹。通常提高電壓可使電紡過程較為穩定、不易出現串珠，且纖維更細²²。但在電壓過高時，可能會導致射流不穩定，使液柱噴出，造成流量增加，而使纖維變粗²³，甚至是出現針尖噴射多個射流的情況產生²⁴。

(3) 工作距離：

工作距離指的是針尖到收集板的距離。工作距離決定的是收集到的纖維是在哪一個階段。當工作距離太短，溶劑在到收集板前還沒完全揮發，可能殘留過多的溶劑，而使在收集板上的纖維重新溶解並黏合²⁵，隨著工作距離的增加，液柱拉伸的距離越長，有越多的時間可以固化，所以收集的纖維會更細。

3.環境參數

(1) 溫度：

環境溫度會影響溶液的性質。如溶劑的揮發性、溶液黏度、溶液的表面張力²⁶。

(2) 相對濕度：

相對濕度代表空氣中的水氣多寡，會影響纖維的直徑與形貌²⁷。當相對濕度高時，代表環境中的水氣很多，而若高分子本身是疏水材料，環境中的水氣對其來說可視為非溶劑，因此會產生相分離，加速高分子析出固化，使纖維直徑較粗；若選擇較親水的高分子，在高濕度的環境下電紡反而使射流較慢固化，纖維可以拉伸的更長，纖維直徑更細²⁸。



2.2 相分離成孔機制介紹

製造孔洞的方法有很多種，而相分離方法是一種非常簡單、容易操作的技術。最初主要是應用在形成多孔薄膜，將高分子溶液倒在惰性平面（例如載玻片或培養皿）上，然後在溶劑蒸發和高分子固化後，就可形成一固體薄膜或多孔薄膜，1996年 Van de Witte 等人統整了可透過四種相分離方法在薄膜中產生不同孔洞²⁹。

而相分離法也能應用在纖維上³⁰，2001年 Bognitzki 團隊便利用相分離法³¹，用一步驟就將 Poly-L-lactide (PLLA)、Polycarbonate (PC) 與 Polyvinylcarbazole 製成孔洞纖維，之後也有許多團隊在不同高分子/溶劑系統中使用相分離法來製造孔洞纖維以及探討不同纖維的孔洞形貌^{31,32}。

上述提及的四種相分離法是呼吸圖法 (Breath Figure, BF)、蒸氣誘導相分離法 (Vapor Induced Phase Separation, VIPS)、非溶劑誘導相分離法 (Nonsolvent Induced Phase Separation, NIPS)，以及熱誘導相分離法 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS)，以下會分別做更詳細的說明。

2.2.1 呼吸圖法 (Breath Figure, BF)

呼吸圖法 (Breath Figure, BF) 形成孔洞的示意圖如圖 2-6 所示。當揮發性溶劑的蒸發導致纖維表面溫度降低，從而引起水蒸氣的凝結。凝結在液柱表面的水滴佔據半乾纖維表面的空間，最終在溶劑和水滴揮發後形成孔洞。BF 的孔洞特色是只出現在纖維表面上的圓形孔洞，如圖 2-7。

而若要透過 BF 機制產生孔洞，有兩要件：高相對濕度和顯著的溫度下降。為了引起這種顯著的溫度下降，使用了二氯甲烷 (Dichloromethane, DCM)³³、氯仿 (Chloroform, CF)³⁴ 和四氫呋喃 (THF)³⁵ 等高揮發性溶劑。但文獻上能產生 BF 孔洞的只有少數疏水性高分子，例如聚苯乙烯 (PS)³⁵、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)³⁶、³⁷ 和聚乳酸 (PLA)^{33, 38, 39}。這是因為如果高分子是親水性的，即使水蒸氣可以在纖維表面凝結形成液滴，這些液滴也會在乾燥前與高分子/溶劑系統混合，而破壞

孔結構。THF 雖然是一種水溶性溶劑，但因為其蒸發速度非常快，導致冷凝水滴與 THF 混溶的時間不足，因此還是能產生 BF 孔洞。

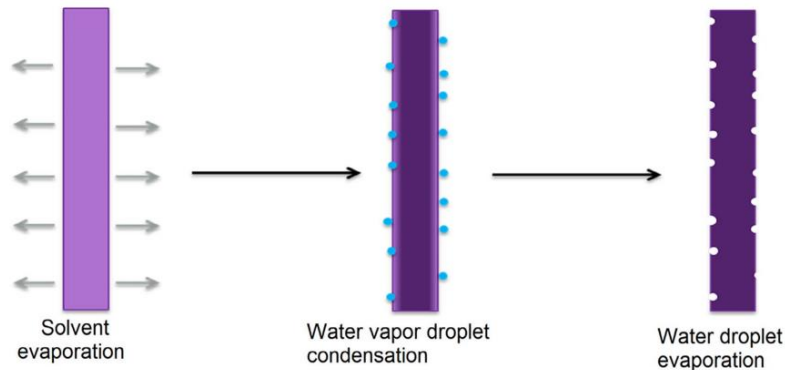


圖 2-6 breath figure 機制之示意圖³⁸

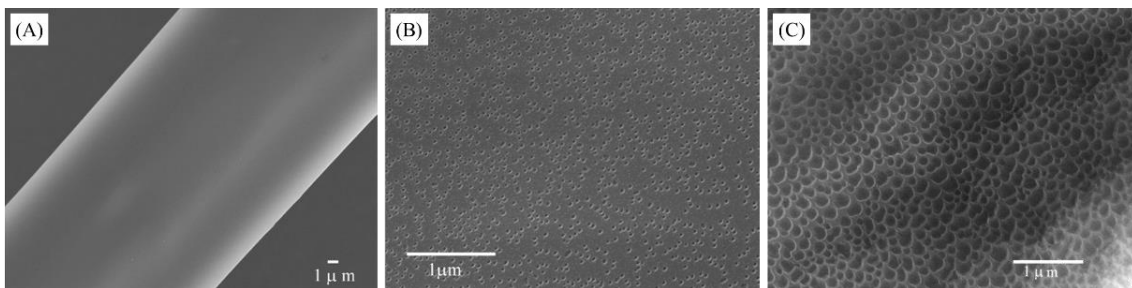


圖 2-7 35 wt% PS/THF 不同相對濕度下電紡 PS 纖維之 SEM 圖

(A)20%RH、(B)30%RH、(C)50%RH³⁷

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

蒸氣誘導相分離法 (Vapor Induced Phase Separation, VIPS) 的機制與呼吸圖法一樣，也有水蒸氣的參與。因此該機制也需要高相對濕度，但不同之處在於，VIPS 需要揮發性低、水溶性好的溶劑，最常用的溶劑是二甲基甲酰胺 (DMF)^{36,40}。VIPS 的機制如圖 2-8，當非揮發性溶劑在電紡和纖維乾燥的過程中緩慢揮發，這提供水蒸氣足夠的時間與纖維表面作用，水氣會深入溶液內與其混和，進而使液柱相分離，因此 VIPS 的孔洞長相是內部緻密的孔洞。

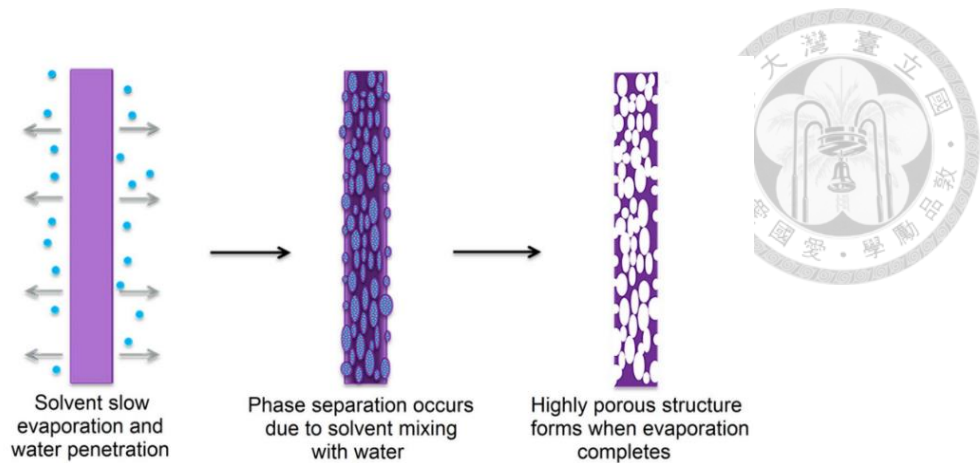


圖 2-8 蒸氣誘導相分離機制之示意圖³⁸

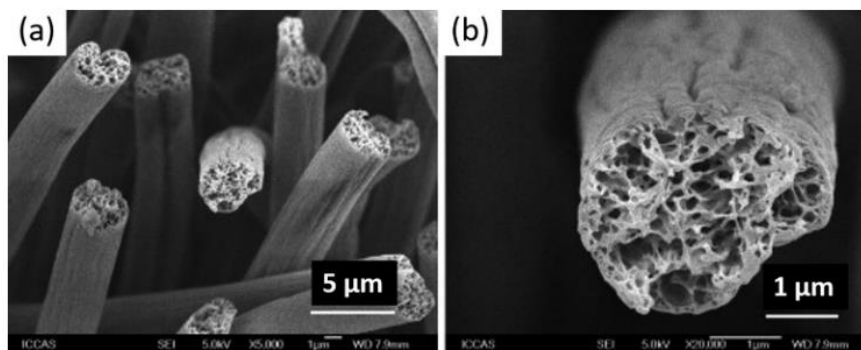


圖 2-9 PS/DMF 溶液電紡之 PS 纖維橫截面

(a) 低倍率 (b) 高倍率³⁶

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 (Nonsolvent Induced Phase Separation, NIPS) 為摻入一定量的非溶劑 (或不良溶劑) 以形成均勻的高分子/良溶劑/非溶劑三元溶液，良溶劑/非溶劑組合的選擇很重要，為了產生相分離，良溶劑和非溶劑間須具備兩種關係：良溶劑沸點需較非溶劑高，且非溶劑要能與水混溶，如此一來在電紡過程中，非溶劑比例就會越來越高，溶液狀態就會從均相進入相分離狀態，如圖 2-10。當相分離發生後會分成高分子富相區與溶劑富相區，若在高濕度環境電紡，良溶劑先揮發後，液柱表面溫度下降使水氣凝結，親水性非溶劑與水混溶，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^{38, 41}，機制如圖 2-11。纖維的形貌也會隨著良溶劑/非溶劑比例的不同而改變。

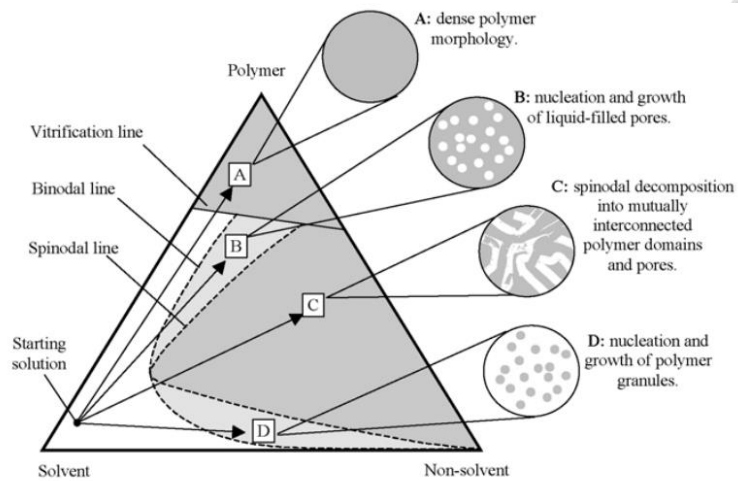


圖 2-10 定溫下的高分子/溶劑/非溶劑的相圖與相分離過程路徑示意圖⁴²

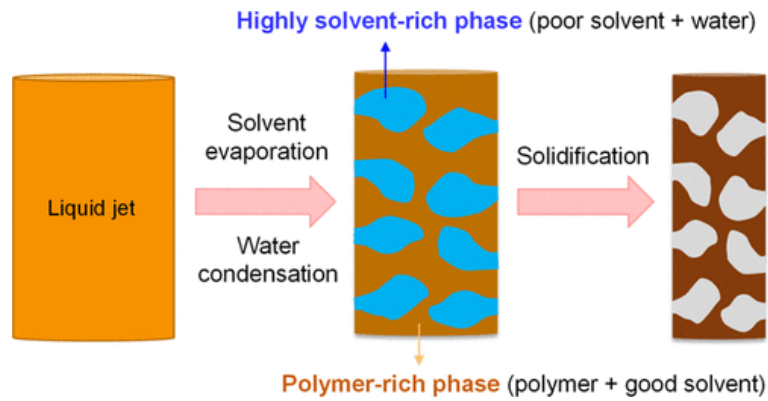


圖 2-11 非溶劑誘導相分離法機制之示意圖⁴¹

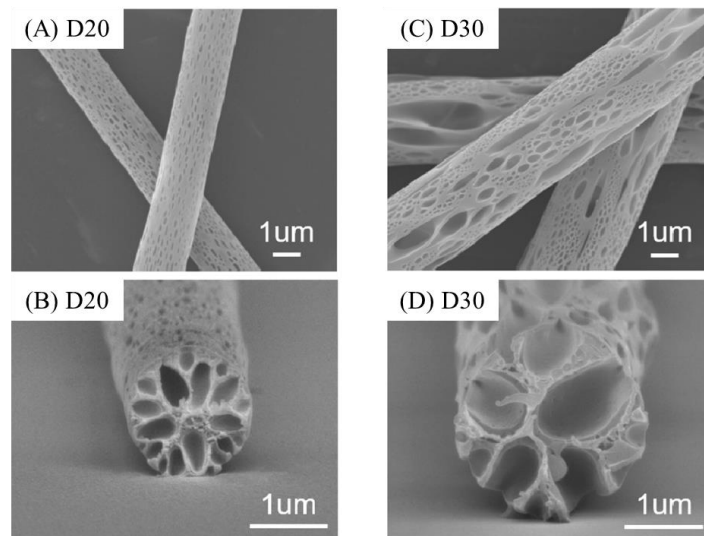


圖 2-12 PLA 300mg/mL CB/DMSO 電紡纖維之表面與截面 SEM 圖

(A,B) CB/DMSO = 8/2、(C,D) CB/DMSO = 7/3⁴³



2.2.4 熱誘導相分離法 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS)

當纖維的溫度急劇下降時，會發生熱誘導相分離 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS)。溫差是相分離的驅動力；因此製造極大溫差可以促進高度多孔結構的形成。McCann 等人證明，可透過將高分子溶液電紡到液氮中來形成高度多孔結構。液氮的溫度非常低，約 $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，當纖維浸到液氮中會立即促進相分離。

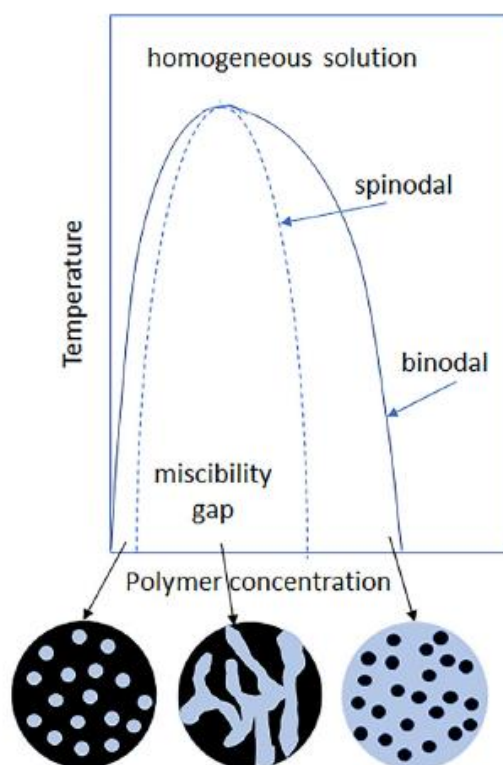


圖 2-13 TIPS 相分離機制示意圖⁴⁴

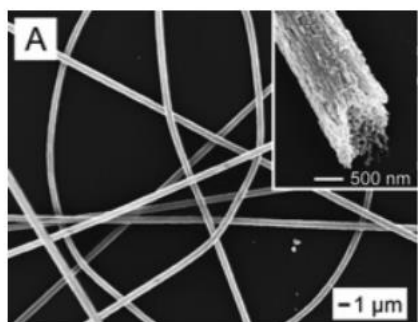


圖 2-14 電紡到液氮中之 Poly(acrylonitrile)纖維 SEM 圖⁴⁵



2.3 氣凝膠介紹

2.3.1 概述

氣凝膠 (Aerogel) 一詞最早由 Kistler 在 1932 年提出，其名 aerogel 是由空氣 (air) 和凝膠 (gel) 所組合而成⁴⁶。氣凝膠是由空氣取代液體在凝膠中的位置而剩下的固體部分。當凝膠中的液體被空氣取代的情況下，凝膠內的孔隙和固體網絡結構仍保持不變且沒有崩塌損壞。

氣凝膠材料應具備以下兩種特點⁴⁷：

(1) 結構特點：

凝膠狀結構，通常具有奈米級相連骨架和孔隙；分層和分形的微觀結構（初級結構與大尺度結構並存且相關）；能夠形成宏觀的單體；隨機交聯的網絡，通常由非結晶物質組成。

(2) 性能特點：

不同於固體物質、氣體物質或普通泡沫的特性，氣凝膠具有超低的導熱性、超低介電常數、超低聲速、高比表面積、高孔隙率、超低相對密度以及密度和折射率的超寬可調控範圍。

有幾種方法可對氣凝膠進行分類。從外觀上看，氣凝膠可分為三種：單體、粉末和薄膜；從製備方法來看，氣凝膠可分為四種：氣凝膠 (Aerogel)、乾凝膠 (Xerogel)、冷凍凝膠 (Cryogel) 和其他氣凝膠相關材料 (Aerogel-related materials)⁴⁸；根據不同的微觀結構，氣凝膠可分為微孔 (< 2 nm) 氣凝膠、中孔 (2~50 nm) 氣凝膠和混合孔氣凝膠。

然而，最被廣泛接受的氣凝膠分類法是透過組成成分來區分⁴⁹。如圖 2-15 所示，氣凝膠可分為兩類：單組分氣凝膠和氣凝膠複合材料。單組分氣凝膠包括氧化物氣凝膠（二氧化矽和非二氧化矽）、有機氣凝膠（樹脂基和纖維素基）、碳氣凝膠（碳化塑料、奈米碳管和石墨烯）和其他種類的氣凝膠（單元素、硬質合金等）。氣凝膠複合材料包括多組分氣凝膠、梯度氣凝膠和微/奈米氣凝膠複合材料。

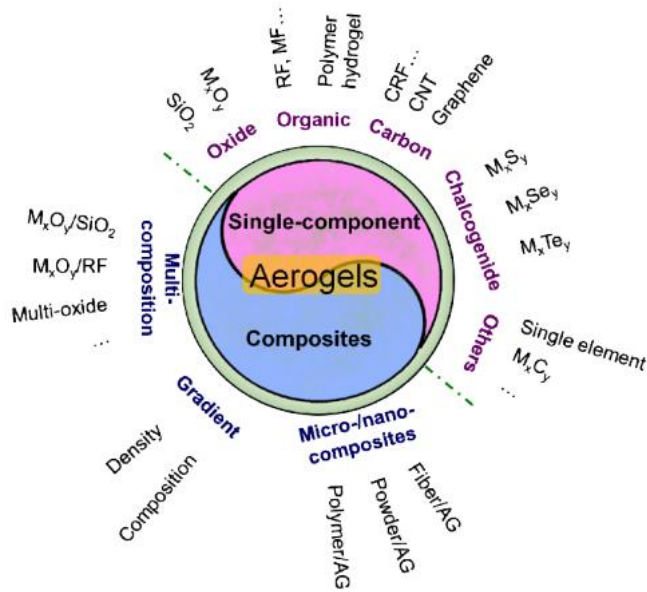


圖 2-15 依組成區分的氣凝膠種類⁵⁰

2.3.2 製備原理

氣凝膠的研究方向及製備過程如圖 2-16，氣凝膠製備有以下三個關鍵步驟⁵¹：

- (i) 溶液化：奈米級溶膠顆粒在前體溶液中自發形成或由催化劑通過水解和縮合反應催化形成，使高分子均勻分散在溶劑內。
- (ii) 凝膠化：溶膠顆粒交聯並分層，高分子間自組裝形成交錯網絡的濕凝膠。
- (iii) 氣凝膠化（乾燥）：濕凝膠內部的溶劑被空氣取代，且沒有微結構被破壞。

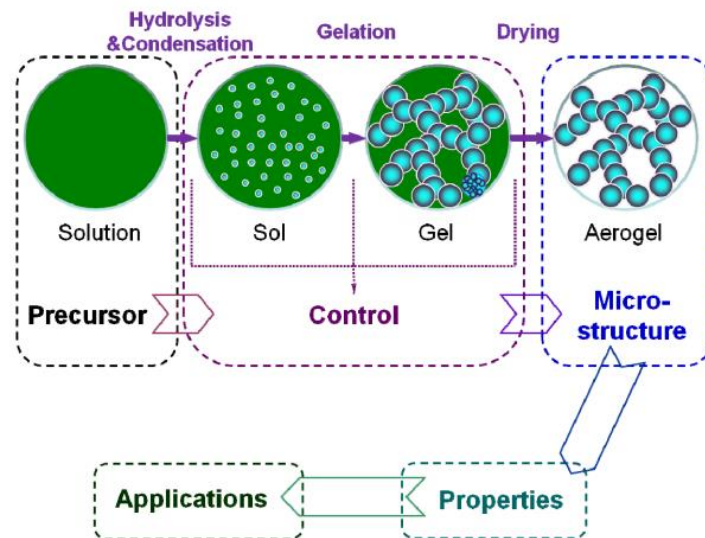


圖 2-16 氣凝膠研究示意圖^{50, 51}



2.3.3 製備方法

第一步和第二步的溶液化及凝膠化，先將電紡所收集之纖維薄膜裁剪成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的大小，放入挑選的合適分散溶劑，利用均質機將纖維很均勻分散在溶劑中並自組裝而形成濕凝膠，再使用液態氮將溶劑冷凍並放入凍乾機去除溶劑而得到氣凝膠成品，其詳細步驟如圖 2-17 及圖 2-18 所示。

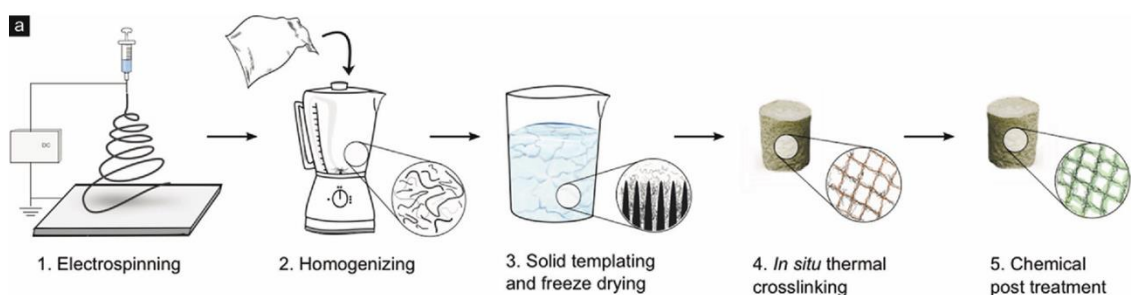


圖 2-17 形成 3D 電紡纖維氣凝膠的步驟⁵²

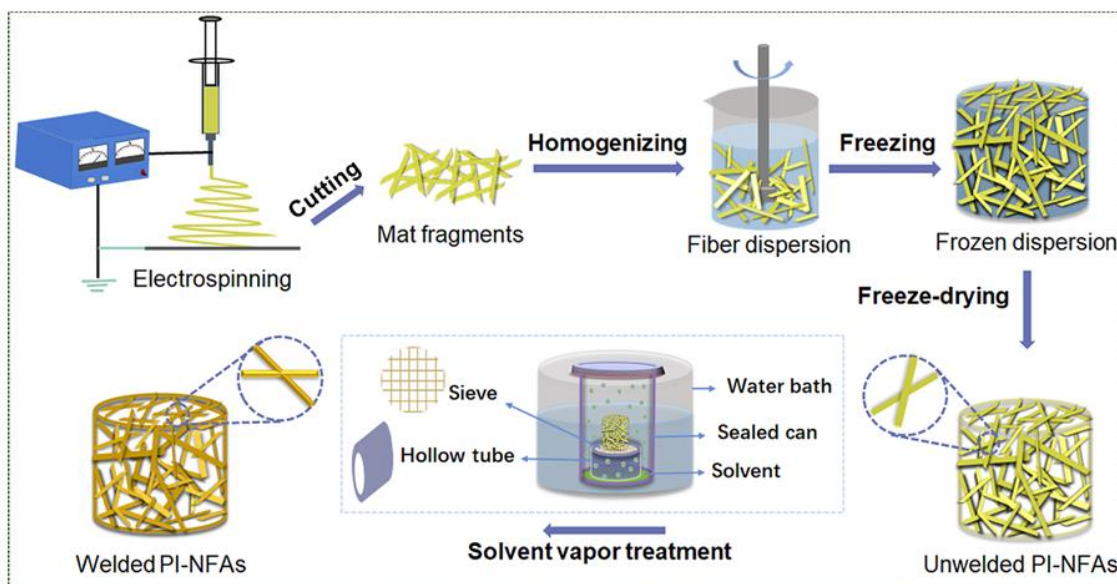


圖 2-18 形成 3D 電紡纖維氣凝膠的步驟⁵³



而第三步驟的乾燥是製備氣凝膠中很關鍵的步驟，是決定氣凝膠能否維持良好形態的步驟。當使用傳統的乾燥方法時，氣液界面所引起的毛細現象會導致凝膠孔洞結構坍塌和破裂，所以可藉由以下三種乾燥方法，將凝膠內的液體成分緩慢去除分離，且不會使凝膠內的固體結構被擠壓破碎。

(1) 表面改性之常壓乾燥法 (Ambient Pressure Drying Following Surface Modification)⁵⁴

此乾燥技術是在一般環境壓力下來乾燥濕凝膠。主要是利用表面改性來增強凝膠的結構⁵⁵，增加其在乾燥期間承受液氣表面上強大毛細管力的能力，通過長時間的溶劑交換進行化學處理⁵⁶，來加強結構或使其更靈活，以減少其因為毛細管力所遭受的結構損壞或體積萎縮。

(2) 冷凍乾燥法 (Freeze-Drying)⁵⁷

冷凍乾燥法是一種非常簡單且環保的乾燥方法⁵⁸。在冷凍乾燥過程中，凝膠首先在低於液體(通常是水)凝固點的溫度下冷凍，之後結冰的固體再通過昇華消除，而昇華這步驟是防止網狀結構破壞坍塌和體積收縮的關鍵因素。液體的冷卻速率會影響液晶結晶和冰晶的生長行為，對孔洞氣凝膠的多孔結構(孔形態和孔分佈)有著重要作用⁵⁹。而昇華速率也受許多因素(如凝膠的濃度、凝膠的大小和形狀、溫度)的影響，並且通常很慢⁶⁰。

(3) 超臨界乾燥法 (Supercritical Carbon Dioxide Drying)⁵⁷

超臨界乾燥法的基本原理為在超臨界狀態下，氣體和液體之間不再有界面存在，而是成為介於氣體和液體之間的一種均勻的流體⁶¹。這種流體逐漸從凝膠中排出，由於不存在氣-液界面，也就不存在毛細管力，因此不會引起凝膠體的收縮和結構的破壞，直至全部流體從凝膠排出，最後得到充滿氣體，具有奈米級多孔結構的材料⁶²。氣凝膠超臨界乾燥法中最常用的一種超臨界流體是二氧化碳 (CO₂)，這是由於 CO₂ 具有合適的臨界點 (304 K, 7.4 MPa) 和低成本、高安全性等優點⁶³。但通常超臨界乾燥法需要的實驗週期相對較長、產量較低且成本較高。

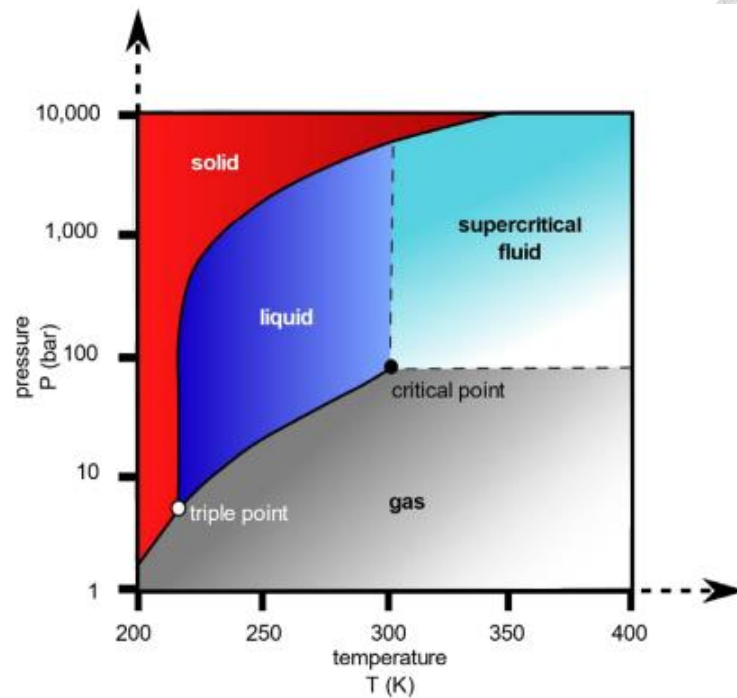


圖 2-19 二氧化碳相圖⁶⁴

2.4 油汙吸附

纖維材料常用來當作去除油汙的吸附材料，將液態的油轉變為半固態，以方便從溢油區回收^{43,65}，而用於清理油汙的理想吸附材料應具有疏水親油、高吸附率及高吸收速率等特性⁶⁶⁻⁶⁸，如圖 2-20 與圖 2-21，許多研究證實纖維薄膜對於去除水面油汙有良好應用。

纖維薄膜吸附油汙的原理主要是毛細作用，而液體在毛細管中上升的高度 (h) 為⁶⁹：

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

其中 γ 為表面張力係數， θ 為毛細管與液體的接觸角， ρ 為液體密度， g 為重力加速度，而 r 則為毛細管的半徑。

若挑選之纖維材料具有疏水親油的性質，其水接觸角 θ 大於 90° ，而油接觸角 θ 則小於 90° ，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，則代表流體會毛細管中上升。而毛細管半徑 r 則和高度 h 成反比， r 越小， h 值越大，代表流體上升或下降的幅度更明顯。纖維材料吸附油汙是利用纖

維與纖維間交錯的空隙來困住油污⁷⁰，可將空隙視為毛細管中的半徑 r ，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，除此之外越細纖維也相對有較高的比表面積，因此吸附量較高。若能在纖維表面上製造孔洞，使油污有另外的空間可容納，且此多孔結構又能使比表面積再提升，更能增加纖維材料的吸附量^{43,68}。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，因為高黏度的油會較易被鎖在纖維和纖維上的孔洞內部^{43,68}。

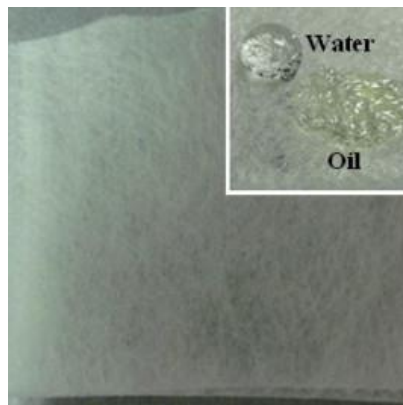


圖 2-20 PP 纖維薄膜疏水親油之表現⁶⁷

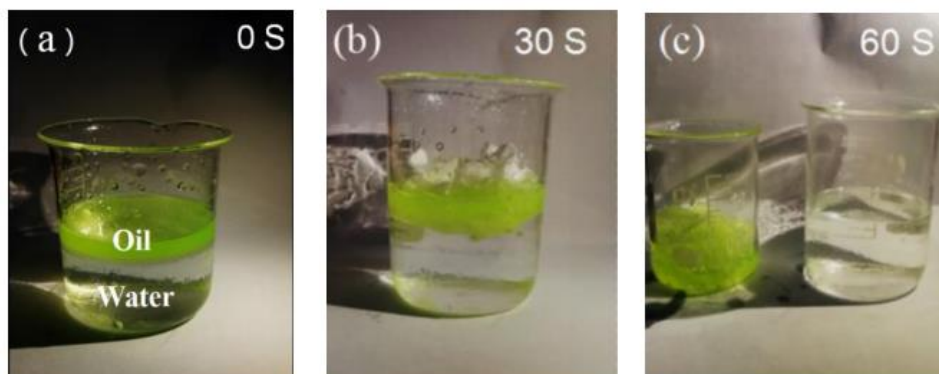


圖 2-21 PLA 纖維薄膜高效吸油之表現⁷¹

(a) 0 s、(b) 30 s、(c) 60 s



2.5 熱傳導

2.5.1 熱傳導方式

熱傳導可以分為以下幾種類型⁷²：

(1) 導熱傳導 (Conduction)

導熱傳導是指熱能在固體、液體或氣體中通過物質中分子或原子之間的碰撞和能量傳遞來實現的。在導熱傳導中，熱能由高溫區域的分子傳遞到低溫區域的分子，從而使材料整體溫度上升。

(2) 對流傳導 (Convection)

對流傳導是指熱能通過流體（如氣體或液體）中的對流運動進行傳遞。在對流傳導中，熱能通過流體中的流動傳遞，並通常伴隨著流體的循環。

(3) 輻射傳導 (Radiation)

輻射傳導是指熱能通過電磁輻射的形式進行傳遞。所有物體都會以一定的頻率發射熱輻射，並且可以吸收和反射來自其他物體的熱輻射。輻射傳導可以在真空中傳遞，不需要依賴於物質媒介。

這些熱傳導方式可以在不同的應用和材料中同時存在。在真實的熱傳導過程中，這些方式可能相互作用並共同貢獻熱能的傳遞。



2.5.2 隔熱材料

隔熱材料的原理是透過減少熱能的傳導、輻射和對流，進而降低熱量的傳遞速率。常見的隔熱材料原理有傳導阻礙、輻射反射、對流阻礙。

其中傳導阻礙的主要原理是利用具有低熱傳導率的隔熱材料，來阻礙熱量在物質中的傳導。造成這些隔熱材料如此低熱導率的主因為其結構，可藉由結構的設計來降低熱傳導率。通常為多孔結構，例如微孔隔熱材料、多孔隔熱材料或使用不導熱的填充物填充的材料。這些材料因為具有較高的孔隙度和低密度，使得熱能在材料中的傳遞受到阻礙⁷³。

在高度多孔的結構中包含許多微小的孔洞和通道，這些孔洞和通道形成了一個迂迴的熱傳導路徑，使得熱能在材料中的傳遞受到阻礙；又由於高孔隙度和低密度的結構，其中大部分的體積皆由氣體所組成，而氣體的熱傳導係數很低，因此也阻礙了熱的傳遞；最後因為含有大量氣體的緣故，這些氣體可以吸收和反射輻射熱能，從而降低輻射傳導的效應。綜合以上原因說明了多孔結構能大幅降低熱能的傳遞，達到隔熱的效果⁷⁴。

第三章 實驗內容



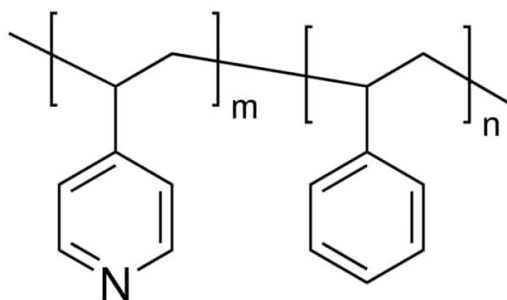
3.1 實驗材料

3.1.1 高分子

(1) 4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物 (Poly(4-vinylpyridine-*co*-styrene), S4VP)

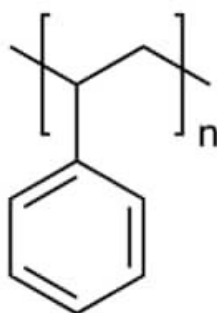
Scientific Polymer Products, $M_w \sim 400,000$ g/mol

Styrene content 50 wt.%



(2) 聚苯乙烯 (Polystyrene, PS)

Sigma-Aldrich, $M_w \sim 350,000$ g/mol





3.1.2 溶劑

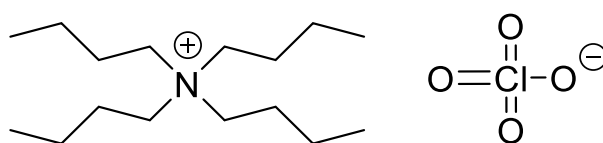
表 3-1 溶劑

名稱	純度	製造廠商
Chlorobenzene (CB)	99.5 %	J.T. Baker
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	99.9 %	J.T. Baker
Ethanol	99.8 %	Sigma-Aldrich
Methanol	99 – 100 %	Avantor
Acetone	99.0%	景明化工
Tetrahydrofuran (THF)	99.0 %	景明化工
1,4-dioxane	99.9 %	J.T. Baker

3.1.3 鹽類&染色劑

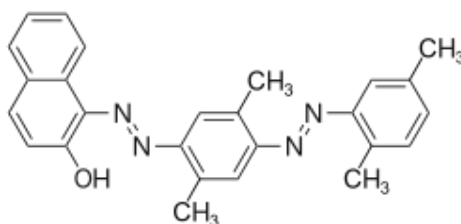
(1) 四丁基高氯酸銨 (Tetrabutylammonium Perchlorate, TBAP)

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



(2) 油紅 O (Oil Red O)

Alfa Aesar, $M_w = 408.49 \text{ g/mol}$





3.2 電紡設備

表 3-2 電紡設備

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	崑崙科技股份有限公司	WD-1600M

3.3 實驗儀器及原理

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
均質攪拌機	IKA	T25 Digital
冷凍乾燥機	EYELA	FDU-1200
接觸角量測儀	欣創達科技有限公司	100SB
壓汞測孔儀	Micromeritics	AutoPore IV 9520
熱傳導係數分析儀	TechMax	TPS 2500 S

3.3.1 SEM

電子顯微鏡主要是由電子槍 (Electron Gun) 發射出高加速電壓之入射電子束，經過一組磁透鏡聚焦 (Condenser Lens) 聚焦後，用遮蔽孔徑 (Condenser Aperture) 選擇電子束的尺寸 (Beam Size) 後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡

(Objective Lens) 聚焦，打擊在試片後，產生相關二次訊號來分析各種特性，一般的二次訊號包括直射電子、散射電子、二次電子、背向散射電子、Auger 電子及 X 射線等訊號，然後再將這些訊號經由適當之檢測器 (Detector) 接收後，經放大器 (Amplifier) 放大，然後送到顯像管 (Braun Tube) 上成像。掃描式電子顯微鏡由於景深 (Depth of Focus) 大，對於研究物體之表面結構功效特別顯著，例如材料之斷口、磨損面、塗層結構、夾雜物等之觀察研究。場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同地可觀察物體之微結構外，它由於高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度⁷⁵。

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。

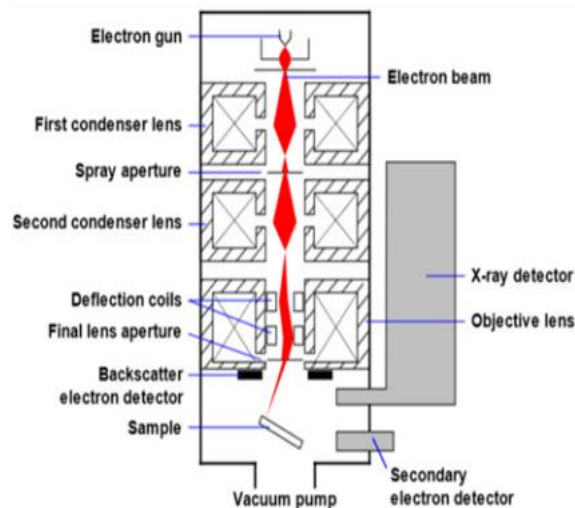


圖 3-1 SEM 原理圖⁷⁵



圖 3-2 本研究使用之 SEM



3.3.2 白金濺鍍機

掃描式電子顯微鏡的成像原理是電子訊號源產生電子後與樣品表面產生交互作用，再由偵測器接收不同類型電子進行成像。具導電性樣品可導出交互作用於樣品表面的電子，若是不導電或是導電性差的樣品，電子則會累積於樣品表面產生電荷累積，或稱荷電效應，而無法正確地觀測 SEM 電子成像。所以為避免這種情況發生，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。

濺鍍機是將放置樣品的腔室進行抽真空動作後，使用高電壓將空氣或是氬氣 (Ar⁺) 離子化形成電漿 (Plasma)，對靶材進行離子轟擊，使靶材的原子型態沉降或是濺射於樣品表面。

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 均質攪拌機

均質機的原理即是利用其在高速運轉的狀態下，因離心力的關係，原料會被吸入均質刀內部，通過刀片頭產生強大的剪切力，而將原料分散並形成強大循環流體，使原料快速達到混和分散的目的。

本研究使用之均質攪拌機型號為 IKA T25 Digital，而實驗設定攪拌速率為 7,000 rpm，時間 30 分鐘。

3.3.4 冷凍乾燥機

冷凍乾燥機的原理即是利用昇華原理。在高真空、低溫度的環境中，樣品中的水分可以由固態的冰昇華成氣態的水蒸氣，再使水蒸氣冷凝成液態水而排除，藉以使水分脫離樣品，只保留固體的部分。

本研究使用之冷凍乾燥機型號為 FDU-1200，凍乾機的條件為溫度 -50 °C、壓力 15 Pa，來將凍乾瓶內的樣品凍乾 2 天。



圖 3-3 冷凍乾燥機

3.3.5 接觸角量測儀

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。

3.3.6 壓汞測孔儀

使用壓汞測孔儀來量測氣凝膠和薄膜內部纖維的孔徑分布。量測方式為將汞加壓進入樣品的孔隙中，施加壓力 (P) 從 0.1 到 60,000 psia，在每個不同壓力下平衡 15 秒。之後透過 Washburn 方程⁷⁶將壓力轉換為孔洞直徑 (D)，汞的表面張力 (γ) 為 485 dyn/cm，接觸角 (θ) 為 130°

$$\text{Washburn equation : } D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P}$$

根據汞進入樣品的體積來測量相應尺寸的孔洞。利用壓入汞的累積體積對孔徑微分 (dV/dD)，計算出孔徑分佈函數，孔徑分布曲線可由 dV/dD 對 D 作圖來求得。也可透過壓汞法來測定樣品的孔隙率和孔洞總表面積⁷⁷。

本研究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 。



3.3.7 熱傳導係數分析儀

Hot Disk 熱傳導係數儀是用來量測樣品之熱傳導係數。其原理是使用 ISO 22007-2 Transient plane heat source method (TPS) 瞬變平面熱源法測試，此方法使用的探針是一個平面的探頭，探頭是由導電金屬鎳經蝕刻處理後形成的連續雙螺旋結構薄片，外層為雙層 Kapton 保護層，其厚度只有 0.025 mm，它使探頭具有一定的機械強度，同時保持探頭與樣品間的電絕緣性，探頭常被放置於兩片樣品中間進行測試，如圖 3-4 所示。亦可用不同尺寸與構造的探頭來進行各種不同性質樣品的測試。在測試過程中電流通過鎳時，會產生一定的溫度上升，產生的熱量同時向探頭兩側的樣品擴散，熱的擴散速率取決於樣品的熱傳導性，通過記錄溫度曲線和探頭的反應時間等，可同步量測出材料的熱傳導值 (Thermal Conductivity)、熱擴散值和熱容。TPS 法不僅適用於量測各類均質材料及異方向性同軸結構材料，從低熱導泡材料材到高熱導金屬材料也都可進行測試，能涵蓋大多數的材料需求，如塊體、薄膜、片狀高熱導及異方向性材料，亦可分析不同型態樣品：液狀、膏狀、膠狀、粉狀等樣品熱傳導係數。

本實驗使用之型號為 TPS 2500 S，塊材樣品使用之探頭為 5501，參數設定之功率為 20 mW 及量測時間 3 秒。粉末樣品使用之探頭為 7531，參數設定之功率為 3 mW 及量測時間 1 秒。

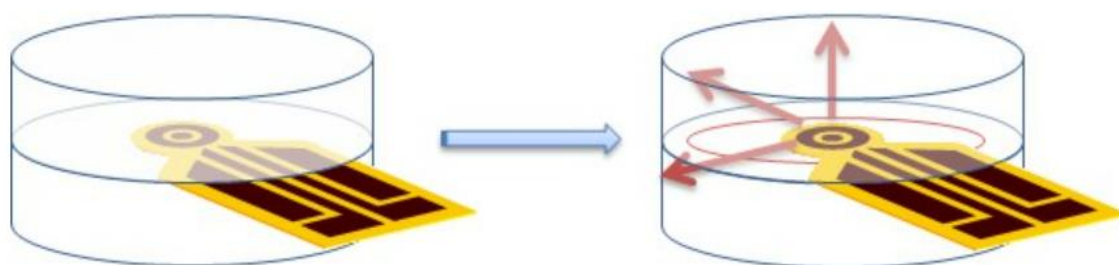


圖 3-4 量測熱導係數之探針和樣品示意圖

3.4 實驗步驟

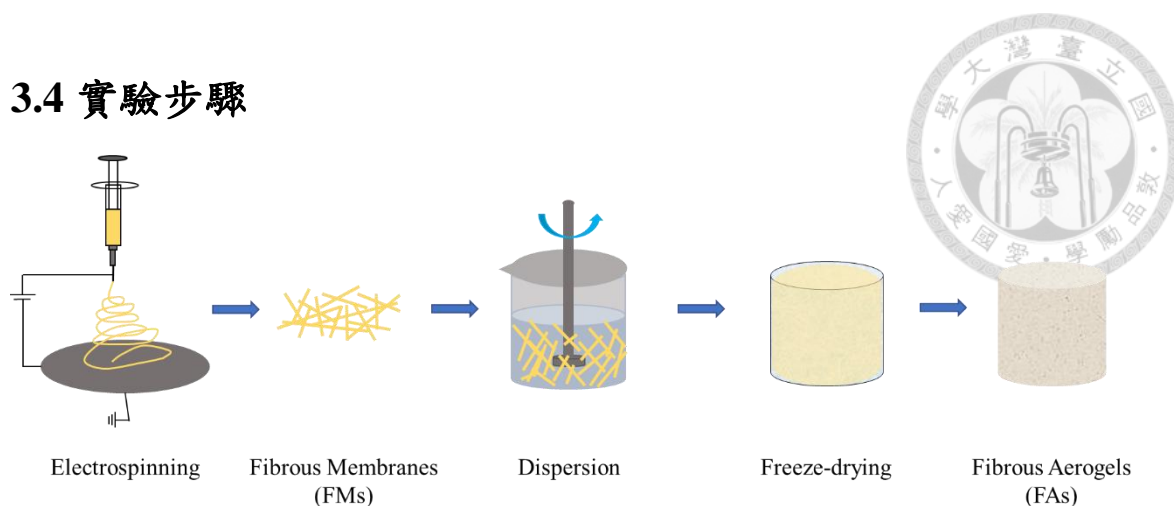


圖 3-5 主要實驗步驟示意圖

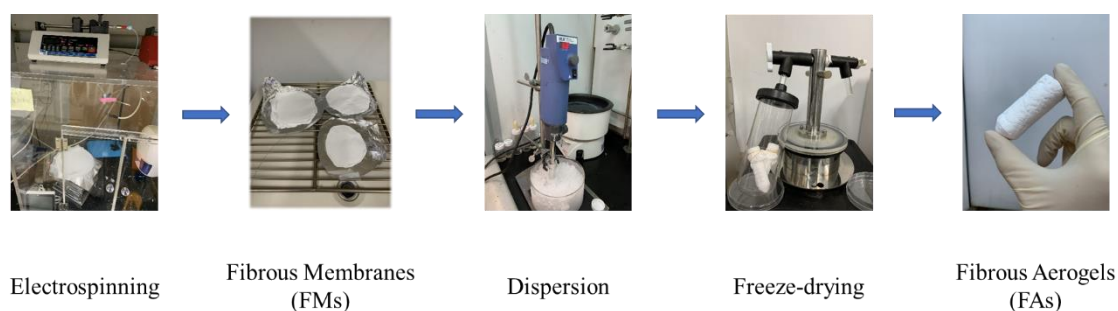


圖 3-6 實際實驗照片

3.4.1 製備纖維薄膜 (Fibrous Membranes, FMs)

(1) 配置高分子溶液

將高分子與不同溶劑和鹽類依實驗所需之量配置，在配置好的溶液中加入磁石，放在加熱攪拌機上，以 65 °C 攪拌 12 小時使其澄清透明，變成均勻一相之溶液，靜置冷卻至室溫後，再將之拿去電紡。

(2) 靜電紡絲成膜

將配置好的電紡溶液拿去電紡，藉由調整不同環境參數來電紡出不同形貌的纖維，並在鋁箔上將纖維累積收集成纖維薄膜 (Fibrous Membranes, FMs)，環境溫度控制在 20~26 °C 之間，環境濕度控制在 60 % 附近，針尖至收集板間的距離固定在 19 cm，其餘的參數條件如下表所示。

表 3-4 不同電紡溶液參數表

高分子	溶劑、鹽類	流速(mL/hr)	電壓(kV)
PS	CB/DMSO/TBAP	1	11.2
S4VP	CB/DMSO	1.5	10.9
	CB/Ethanol		10.9
	CB/DMSO/TBAP		11.2

3.4.2 製備纖維氣凝膠 (Fibrous Aerogels, FAs)

採用 2.3.3 所提到的製備方法。

(1) 均質攪拌

將電紡完的纖維薄膜泡水，利用薄膜疏水的特性從鋁箔上分離，並將薄膜烘乾裁剪，方便秤重及後續攪拌。將剪完的薄膜加入攪拌液中，利用均質機將膜攪散開，讓纖維均勻分散在攪拌液裡，這裡均質機的轉速為 6000 rpm，攪拌至均勻分散。由於攪拌過程中會放熱，為避免溶劑比例因為升溫揮發而有誤差，所以放在冰浴環境中攪拌。攪拌完後將其倒入模具中（本實驗使用離心管）。



圖 3-7 均質攪拌



(2) 液氮冷凍

將攪拌完的纖維立刻倒入離心管，靜置 30 分鐘待其穩定後再泡進液氮將溶劑冷凍，冷凍 15 分鐘後用拭鏡紙和橡皮筋包覆住，並用針在上方戳幾個小洞，隨後立刻放入冷凍乾燥機。



圖 3-8 液氮冷凍

(3) 冷凍乾燥

待上述之離心管結冰固化後，立刻拿去凍乾機，利用昇華的原理，將結冰的溶劑去除掉，只保留內部的固體纖維，最後得到纖維氣凝膠 (Fibrous Aerogels, FAs) 成品。



圖 3-9 氣凝膠成品



3.4.3 觀測纖維結構

(1) 製備纖維截面

將電紡纖維收集在矽晶片上，用鎢鋼筆在矽晶片表面上畫一橫，將其泡入液態氮中，利用低溫將纖維結凍固定在矽晶片上，之後將其折斷，即可得到纖維截面。

(2) 纖維平均直徑測量

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

(3) 氣凝膠纖維形貌

平面的部分從氣凝膠上撕下一小塊即可去照 SEM，截面的部分則須將氣凝膠拆開，取內部的部分去照 SEM。

3.4.4 水接觸角量測

為量測材料表面或纖維薄膜之親疏水性，將製備好要量測之樣品放在樣品台上，轉動針筒旁的旋鈕使水滴出現在針頭上，待水滴穩定懸掛在針頭後，將樣品台升高，使樣品接觸水滴後，再將樣品台下降，使水滴沾附於樣品表面。接著使用軟體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，藉此了解樣品之親疏水性。

(1) 旋轉塗佈機

將欲測量親疏水性之高分子選擇適當溶劑配成溶液後。將高分子溶液倒在矽晶片上利用旋轉塗佈機成膜。旋轉塗佈機轉速設定為 2000 rpm，120 秒。之後將表面有高分子薄膜之矽晶片放入烘箱抽真空 12 hr，避免溶劑殘留。

(2) NFMs & NFAs

將電紡完成的纖維薄膜取較為平坦的部分拿去量測水接觸角；纖維氣凝膠的部分也是找較為平坦的部分去量測水接觸角。



3.4.5 油汙吸附實驗

(1) 油汙黏度量測

準備了 3 種不同的油，利用流變儀去量測其黏度。

(2) 油汙吸附

將氣凝膠完全浸泡至油汙內，待吸收油汙達平衡後將其撈起，瀝乾 1 分鐘直到沒有油滴低落後秤重，利用以下公式來算出油汙吸附量 (Q)

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

Q 為油汙吸附量 (油汙克/纖維克)(g/g)， M_0 為氣凝膠吸附油汙前之重量，M 為氣凝膠吸附油汙後之重量。重複此步驟 3 次，求得平均值和誤差值。

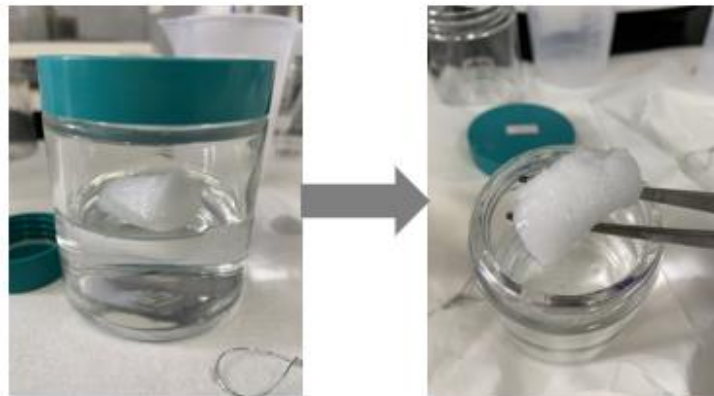


圖 3-10 油汙吸附實驗

3.4.6 熱傳導係數量測

(1) 纖維氣凝膠

樣品的製備和氣凝膠稍有不同，但一樣先將電紡完的纖維薄膜加入攪拌液中攪拌，但這次攪拌完的樣品是倒在不同的模具，不是倒入離心管而是倒入塑膠培養皿中，改做出較大直徑的氣凝膠。因為量測熱導係數需要使用兩個圓餅狀的樣品來夾住感測器，如圖 3-11 的樣子去量測。



圖 3-11 纖維氣凝膠熱導係數之量測

(2) 電紡纖維薄膜

由於量測薄膜的厚度需求須介在數微米間，對於電紡薄膜較為困難，因此一樣採用上述的方法去量測，將電紡薄膜做更厚 (1 mm 左右)，或是疊加多片薄膜使厚度大於 1 mm 即可測量。

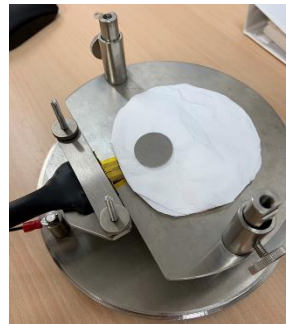


圖 3-12 纖維薄膜熱導係數之量測

(3) 原材料 S4VP

將粉末狀的 S4VP 使用熱壓機壓成透明薄片，量測方法和塊材相同，感應器一樣須放置在材料內，將兩片透明薄膜覆蓋住感測器即可測量。



圖 3-13 S4VP 熱導係數之量測

第四章 結果與討論



4.1 氣凝膠製作

首先利用靜電紡絲及相分離法形成多孔纖維，並將纖維累積收集在鋁箔上形成纖維薄膜 (Fibrous Membranes, FMs)，而形成孔洞纖維的方式為先前本實驗室所探討出的方法，當在電紡的過程中，沸點較低的溶劑 (CB) 會先揮發造成水滴凝結在液柱上，而沸點較高且親水的溶劑 (DMSO) 則較晚揮發，導致水滴有足夠的時間和其結合並進入纖維內部，又因水是高分子的不良溶劑，因此造成高分子溶液產生相分離進而使纖維固化，當溶劑與水揮發後，在纖維上就形成了具有巨孔狀的結構，其成孔機制如圖 4-1 所示。

接著試著將在鋁箔上所收集到的電紡纖維薄膜製作成纖維氣凝膠 (Fibrous Aerogels, FAs)。製作氣凝膠其中一個重要步驟即是攪拌，需要藉由攪拌這一過程來將緊密堆疊成薄膜的纖維分開，並形成一個立體的網狀結構。而一個理想的攪拌液要能將纖維均勻分散開來，使溶液能順利進入纖維跟纖維之間的縫隙將其撐開，並且不能將纖維溶解掉，但若只溶解部分纖維，僅在纖維和纖維的交接處溶解使其互相黏在一起的話，可以增加氣凝膠的機械強度並有助於維持氣凝膠的結構，所以挑選合適的攪拌液是非常重要的，本研究主要採用混和溶劑的方式來達成目的。

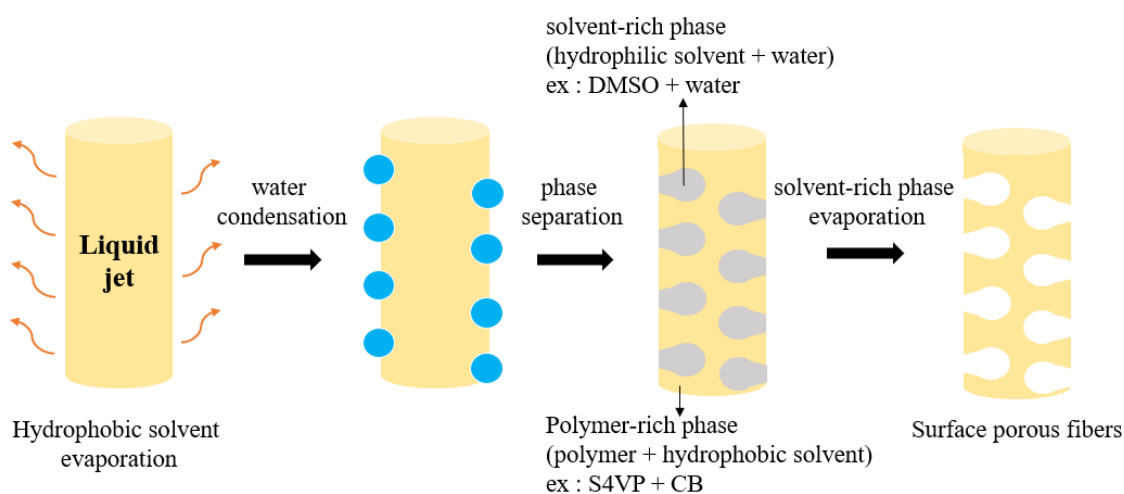


圖 4-1 親水性溶劑輔助之呼吸圖法機制示意圖



4.1.1 纖維命名

本章節主要探討將兩種不同高分子 (PS、S4VP) 製備成氣凝膠之條件。皆使用圖 4-1 的方法在電紡纖維上形成巨孔結構，並適度加入鹽類使電紡出的纖維直徑皆在 1 微米左右。其電紡溶液之高分子及溶劑濃度如表 4-1，電紡參數如表 3-4 所示，由於所使用之電紡纖維為不同材料及不同濃度比例與實驗參數所製成，為了方便後續說明，將不同纖維樣品以代號命名，以利於之後討論與分析。

如表 4-1 所示，以第一組樣品 PS300CB7DMSO3T 為例：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，溶劑後的數字分別為使用溶劑的體積比；添加鹽類 TBAP 則以 T 表示，添加之 TBAP 濃度皆為 2.5 mg/mL。

表 4-1 實驗樣品命名

Sample name	Polymer		Solvent		TBAP (mg/mL)
	Polymer	concentration (mg/mL)	Solvent	ratio (v/v)	
PS300CB7DMSO3T	PS	300	CB/DMSO	7/3	2.5
S4VP100CB7DMSO3	S4VP	100	CB/DMSO	7/3	0



4.1.2 高分子與溶劑溶解度測試

因本實驗在將收集的電紡纖維薄膜製成纖維氣凝膠的過程中，會使用不同溶劑組合來製成攪拌液，為了解不同高分子對於不同溶劑之溶解度，先於 1 mL 溶劑中添加 3% 高分子，並加入磁石，在室溫攪拌 12 小時，若溶液呈澄清透明，則代表此溶劑為高分子之良溶劑，若在室溫攪拌後高分子仍不溶於此溶劑，則會加熱觀察，加熱後高分子仍未溶解或是溶液仍呈現混濁狀態，則可將此溶劑視為高分子之非溶劑。

表 4-2 高分子與溶劑溶解度

Solvent	Water	PS	S4VP
Water	miscible	- ^a	-
Ethanol	miscible	-	++ ^b
Methanol	miscible	-	++
THF	miscible	++	++
Acetone	miscible	++	++
1,4-dioxane	miscible	++	++

^a-, insoluble at heat

^b++, soluble at room temperature



4.1.3 不同溶劑組合及比例之攪拌液

本章節探討不同高分子和不同攪拌溶劑組合、攪拌溶劑比例，對於形成氣凝膠的影響，尋找形成氣凝膠的最佳條件。

挑選了先前本實驗室使用的兩種材料 (PS、S4VP) 利用靜電紡絲及相分離技術製作出一系列多孔纖維薄膜後，再將薄膜加入由不同溶劑所形成的攪拌液中攪拌。攪拌液主要由兩種溶劑所組合而成，一是高分子的非溶劑另一則是良溶劑，其中非溶劑的比例佔較多，而選擇的這兩種溶劑都能夠互溶且不分層，來找尋最適合形成氣凝膠結構的材料和攪拌液溶劑組合。

(1) PS

將 PS 依表 4-1 的配方和表 3-4 的電紡條件電紡成孔洞纖維，其電紡纖維形貌如圖 4-2 所示，纖維形貌為表面有孔洞且有延伸至內部的結構。接著將在鋁箔上收集到的纖維薄膜，利用高分子疏水的特性，泡水使纖維薄膜從鋁箔上分離。

攪拌液的配置分成兩個部分，只有純水和由純水及其他良溶劑所構成。由表 4-2 得知 THF 和 1,4 dioxane 為 PS 的良溶劑，於是將水和 THF、1,4 dioxane 依不同體積比來組合成攪拌液。之後將取得的 PS 纖維薄膜加入攪拌液中攪拌，並將攪拌後的溶液用液氮冷凍後凍乾，其凍乾結果如表 4-3 所示。

從表 4-3 的結果來看，只使用純水當作攪拌液的凍乾結果，其外觀偏向粉末狀，形狀很破碎。當溶劑組合為 water/THF，體積比 9/1 的凍乾結果其外觀有稍微好一點，不是粉末狀，為片狀形狀，這是因為添加了 THF 使得有些許的纖維被溶解而黏在一起，而且在攪拌過程中纖維也比較分散，使凍乾的結果不是粉末狀，但仍舊是 2D 的片狀平面不是 3D 立體的形狀，要形成氣凝膠依舊是不理想；體積比為 8/2 時，則因為 THF 添加過量，導致纖維幾乎都被溶解掉，所以也無法形成氣凝膠。當溶劑組合為 water/1,4 dioxane，體積比為 9/1 時，則是在攪拌的過程中就很難分散，纖維幾乎都浮在攪拌液上層或是黏在杯壁，無法倒到離心管內，所以也無法形成氣凝膠。

造成上述 PS 纖維薄膜的分散效果非常不理想的原因，推測是 PS 本身低極性的性質所導致，由於 PS 疏水的特性使得在攪拌後會浮在液面上層，纖維會傾向往表面聚集而無法均勻的分散在攪拌液中，雖然在純水中加入少量良溶劑會對分散效果有所提升，但仍舊無法非常均勻的分散纖維，所以在凍乾後的結果還是無法形成立體的網狀結構，因此繼續嘗試 S4VP 和其他溶劑組合來製備氣凝膠。

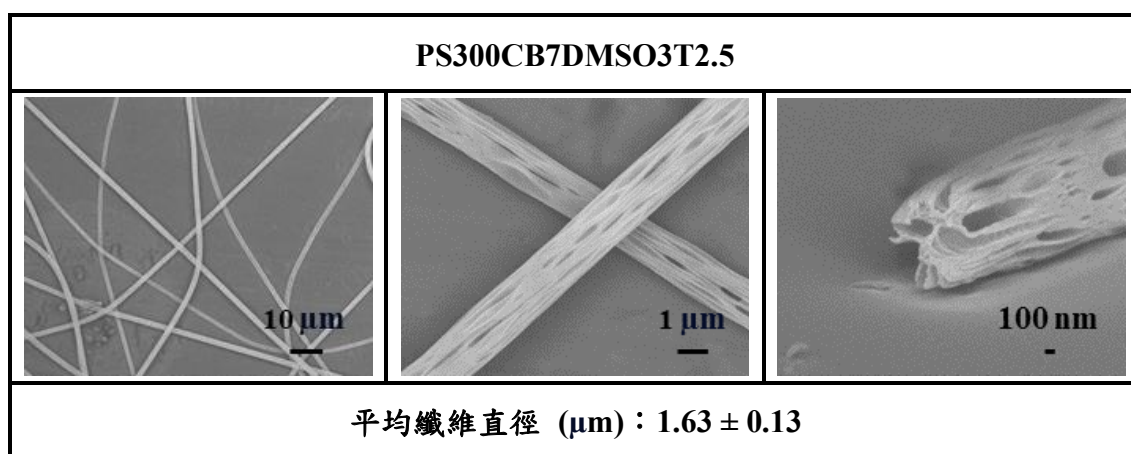


圖 4-2 PS 電紡纖維之 SEM 圖

表 4-3 PS 纖維薄膜在不同攪拌液之凍乾結果

攪拌液溶劑 組合與比例	water 10	water 9 THF 1	water 8 THF 2	water 9 1,4 dioxane 1
外觀				



(2) S4VP

將 S4VP 依表 4-1 的配方和表 3-4 的電紡條件電紡成孔洞纖維，其電紡纖維形貌如圖 4-3 所示，纖維形貌為表面有孔洞且有延伸至內部的結構。接著將在鋁箔上收集到的纖維薄膜，利用高分子疏水的特性，將其泡水使薄膜從鋁箔上分離。

攪拌液一樣分成兩個部分，只有純水和由純水和良溶劑所構成。由表 4-2 得知 ethanol、methanol、THF 和 acetone 皆為 S4VP 的良溶劑，於是將水和上述良溶劑依不同體積比來組成攪拌液。之後將取得的 S4VP 纖維薄膜加入攪拌液中攪拌，並將攪拌後的溶液用液氮冷凍後凍乾，其凍乾結果如表 4-4 所示。

從表 4-4 的結果來看，使用純水當作攪拌液的凍乾結果，其外觀蠻完整的，不是粉末狀和片狀，而是立體的形狀。當溶劑組合為 water/ethanol，體積比 9/1 的凍乾結果其外觀為一完整的圓柱狀，且有一定的機械強度，是目前最理想的氣凝膠；體積比 8/2 的外觀雖也是完整的圓柱狀，但是其機械強度比 9/1 還要差，從離心管取出後稍微用力就能將纖維分開；體積比 7/3 時則因為添加酒精的比例過量，導致有過多的纖維被溶解掉，凍乾的結果呈扁塌狀。當溶劑組合為 water/methanol，體積比 9/1 的凍乾結果其外觀和 water/ethanol = 9/1 (v/v) 的外觀相似；但當體積比提升至 8/2 和 7/3 時，逐漸沒有完整的立體形狀。當溶劑組合為 water/THF，體積比 9/1 的凍乾結果呈破碎狀，無法形成完整形狀的氣凝膠；體積比為 8/2 時，則因為 THF 添加過量，導致纖維都被溶解掉，所以也無法形成氣凝膠。當溶劑組合為 water/acetone，體積比 9/1 和 8/2 的凍乾結果外觀雖然不是粉末狀但分成數小塊，無法結合形成一個完整形狀的氣凝膠。

上段提到，在純水和添加了 ethanol、methanol、acetone 的攪拌液中有成功做出較完整形狀的氣凝膠，將其分別利用 SEM 來看氣凝膠內部的纖維形貌。如表 4-4 之 SEM 圖所示，發現添加 acetone 的纖維形貌從原先的絲狀變成片狀，因此導致其形成的氣凝膠沒有一個完整的形狀而是分散成數小塊；其餘的纖維因為皆保持長條的絲狀結構所以有較完整的氣凝膠形狀，但當中只有 water/ethanol = 9/1 (v/v)



這個溶劑組合和比例所做出的氣凝膠纖維上，除了仍保有在電紡過程所形成的孔洞外也發現有相互黏在一起的纖維，此組合的氣凝膠微觀結構除了纖維之間的糾纏外，更多了在纖維和纖維的交接處所產生的交聯點，因此其氣凝膠的結構會較其他組合來的穩固。

由結果來看 S4VP 比 PS 更好形成立體的氣凝膠結構，主因是纖維在攪拌液中的分散效果非常好，因為 S4VP 中含有極性高的 P4VP，使其多了一端親水端，一端疏水一端親水的結構使 S4VP 纖維在攪拌液中可以很好的分散，不會像 PS 纖維攪拌完聚在一起而浮在液面上。

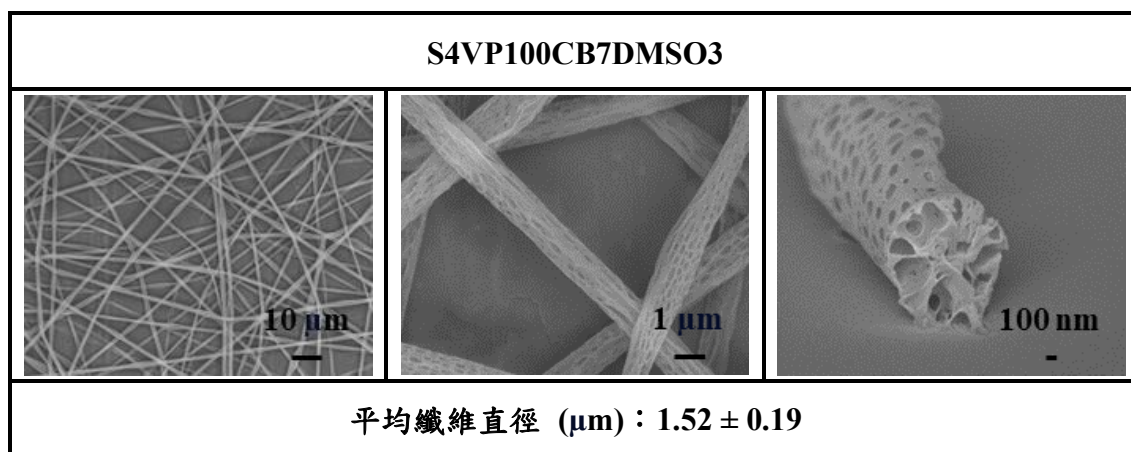




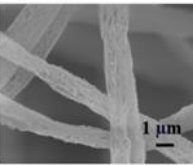
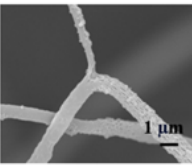
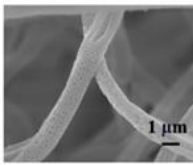
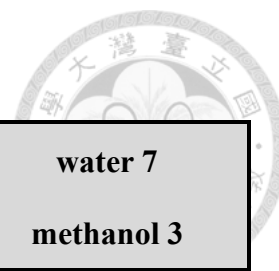



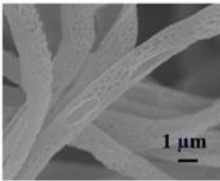
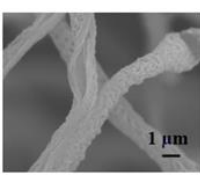



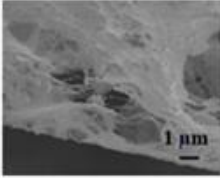
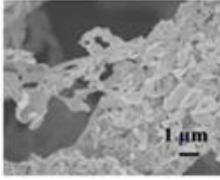


圖 4-3 S4VP 電紡纖維之 SEM 圖


表 4-4 S4VP 纖維薄膜在不同攪拌液之凍乾結果

攪拌液溶劑 組合與比例	water 10	water 9 ethanol 1	water 8 ethanol 2	water 7 ethanol 3
外觀				
SEM				



攪拌液溶劑 組合與比例	water 9 methanol 1	water 8 methanol 2	water 7 methanol 3
外觀			
SEM			
攪拌液溶劑 組合與比例	water 9 THF 1	water 9 acetone 1	water 8 acetone 2
外觀			
SEM			

從表 4-4 的結果還能發現，雖然 S4VP 因為同時含有疏水端 PS 和親水端 P4VP 因此能很好的分散在攪拌液中，但是僅在添加 ethanol 和 methanol 的攪拌液中才有完整的氣凝膠形狀，推測是因為不同溶劑對高分子溶解度的差異所造成的影響。從表 4-2 得知 ethanol 和 methanol 為 PS 的非溶劑但為 S4VP 的良溶劑，代表 ethanol 和 methanol 僅能溶解 S4VP 中的 P4VP 部分，而 acetone 和 THF 則皆是 PS 和 S4VP 的良溶劑，由於 acetone 和 THF 對 S4VP 的溶解度太好，會導致過多的纖維被溶解，進而破壞纖維結構。



由上述實驗歸納推論出，若要形成完整形狀的氣凝膠，所使用的高分子材料需要有部分的親水性，這會使纖維在攪拌過程中能較好的分散。而挑選使用的攪拌液時，選擇的良溶劑對高分子的溶解度不能太好，才能確保纖維不被破壞且凍乾出的氣凝膠能維持立體的網狀結構，因為若使用攪拌液中的良溶劑對高分子的溶解度太好時，會使纖維結構被破壞從絲狀變成片狀結構，因此沒有辦法形成完整的氣凝膠結構。

從結果來看，S4VP 和 water/ethanol = 9/1 (v/v) 的攪拌液組合所形成的氣凝膠結構最為穩定且最為完整，SEM 圖也可以發現有些微的纖維和纖維的交接處有互相黏在一起，因此往後的實驗皆會拿 S4VP 的電紡纖維薄膜和 water/ethanol = 9/1 (v/v) 的攪拌液組合，來進行後續章節的研究討論和應用。



4.1.4 DMSO 殘留之影響

上一節提到的在形成氣凝膠過程中，需要將電紡薄膜加入攪拌液中攪拌，而我們將電紡的薄膜和收集板（鋁箔）分離的方法是利用薄膜疏水的特性，將薄膜藉由泡水這一步驟來將薄膜分離，之後再將薄膜放入烘箱內抽真空將殘留的水去除乾淨，以便後續薄膜的秤重。但後來發現電紡的薄膜如果厚度足夠厚的話，可不需再藉由泡水就可從鋁箔分離，於是節省了此一泡水的步驟，直接將電紡好的薄膜撕下秤重並加入攪拌，但是發現凍乾後做出來的氣凝膠形狀體積萎縮許多，不是呈圓柱狀而是往中間萎縮形成類似蘑菇的形狀，和有泡水做出來的氣凝膠長相完全不同。推測可能是和 DMSO 的殘留有關，因為之中唯一的差異只有泡水這個步驟。剛電紡完的纖維薄膜可能還殘留些許的溶劑 DMSO，若沒有泡水除掉 DMSO 的話，在凍乾形成氣凝膠的步驟時，DMSO 沒有隨著水和酒精一起被昇華帶走，會殘留在纖維表面使纖維被潤濕，導致纖維間因為表面殘留的 DMSO 而互相聚集導致形成的氣凝膠外觀為向中間塌陷的萎縮狀。表示 DMSO 的殘留會影響纖維內部的構造，而使最後的氣凝膠萎縮，其示意圖如圖 4-4 所示。

為了證明以上之假設，又做了兩組實驗來比較，如圖 4-5 所示。首先將電紡完的薄膜都泡水烘乾處理後，一組直接放入攪拌液中攪拌，另一組除了放入攪拌液中攪拌外，又在攪拌液中另外加入 0.1 mL DMSO，來查看這兩種的凍乾結果。得出的結果是沒有添加 DMSO 攪拌的這組，氣凝膠為完整的圓柱狀；而有另外再加入少量 DMSO 的這組，氣凝膠呈萎縮狀。由此可見，DMSO 的存在確實會明顯影響氣凝膠的外觀。

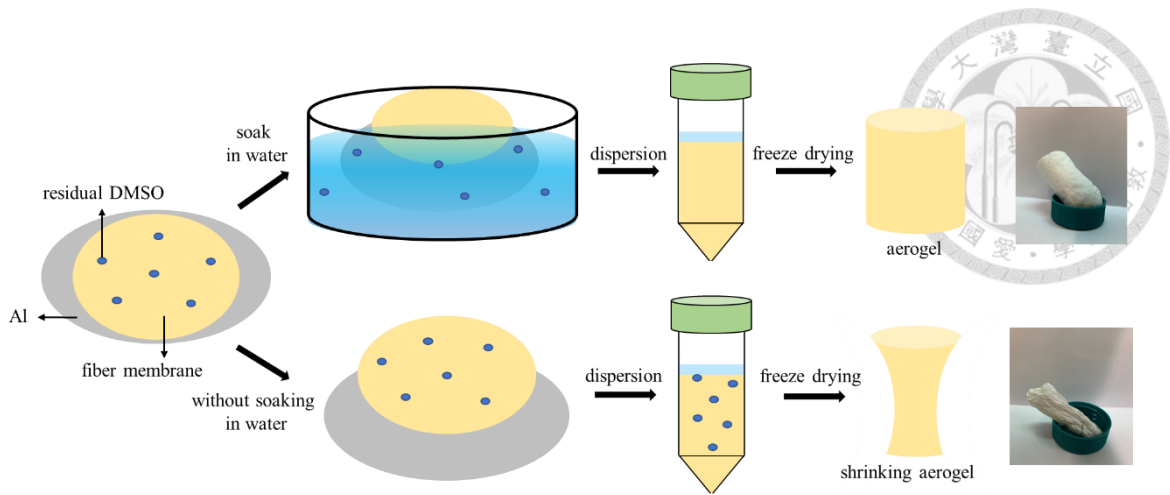


圖 4-4 有無泡水之氣凝膠差異

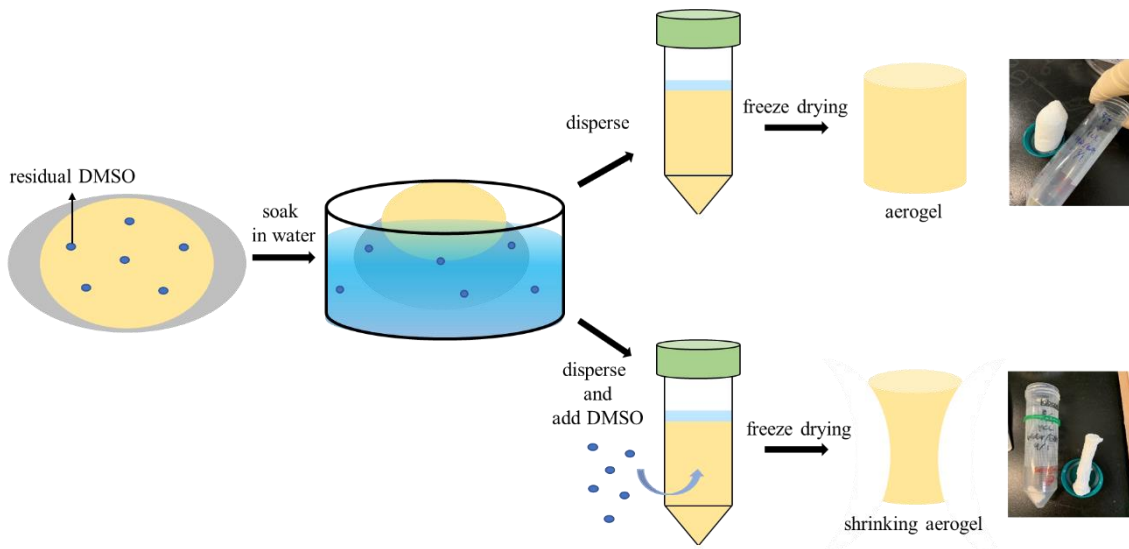


圖 4-5 DMSO 對氣凝膠形狀之影響

而多了泡水這一步驟除了能形成完整的圓柱狀氣凝膠外，也可以將電紡所殘存的溶劑移除掉，並且在本實驗所使用的攪拌液是水和酒精，因為這兩項因素的關係，可以確保做出來的氣凝膠是較無毒性且對環境友善的。



4.2 氣凝膠

4.2.1 樣品命名

由 4.1.3 的結果說明本研究後續之實驗皆使用 S4VP 的電紡纖維和 water/ethanol = 9/1 (v/v) 的攪拌液組合來製作氣凝膠，所以不另外在樣品名稱內備註。為了方便表示，將製作的氣凝膠全部重新命名。其樣品分類、名稱、配方皆如表 4-5 所示。以 FA-T(P)-150 為例，第一個英文代表樣品種類，FA 為纖維氣凝膠 (Fibrous Aerogel) 之簡稱，FM 則為電紡所收集的纖維薄膜 (Fibrous Membrane) 之簡稱；若有添加鹽類 TBAP 則在後方加上 T；括號內代表纖維形貌，P 為 Porous 的簡寫，代表纖維表面擁有孔洞，S 為 Smooth 的簡寫，代表纖維表面平滑沒有孔洞；最後方的數字為在 50 mL 的攪拌液中所加入攪拌之纖維薄膜的重量 (mg)，即濃度。

表 4-5 氣凝膠樣品之名稱

分類	樣品名稱	纖維配方
不同濃度之 纖維氣凝膠	FA(P)-50	S4VP100CB7DMSO3 (porous)
	FA(P)-80	
	FA(P)-150	
	FA(P)-300	
	FA(P)-450	
不同纖維形貌之 纖維氣凝膠	FA(S)-150	S4VP100CB8Ethanol2 (smooth)
	FA(P)-150	S4VP100CB7DMSO3 (porous)
	FA-T(P)-150	S4VP100CB7DMSO3T (porous-thinner)



4.2.2 氣凝膠密度

氣凝膠密度是以其重量除以體積（以圓柱狀計算 $V = \pi r^2 h$ ）來計算出。經過調整加入攪拌的不同纖維薄膜重量後，我們發現製作出的纖維氣凝膠其密度是可控性的，可隨著添加的纖維薄膜重或是纖維的表面形貌來改變其密度。

(1) 纖維薄膜重量

在 4.1.3 節所討論 S4VP 的部分，都是將 80 mg 的電紡纖維薄膜加入 50 mL 攪拌液中攪拌。在確定使用的攪拌液組合和比例後，繼續嘗試加入不同的纖維薄膜重量來看對形成的氣凝膠影響，其攪拌情況如圖 4-6 所示。

當使用 80 mg 的纖維薄膜攪拌時，攪拌完的纖維會傾向往上聚集，可能是纖維數量還不夠多足以完全分散在攪拌液內。而隨著增加膜重至 150 mg 攪拌時，在此時的纖維數量恰巧和攪拌液的體積達平衡因此其分散的很均勻，不會有向上聚集的情況發生。之後持續增加膜重至 300、450、600 mg，但到了 600 mg 時，纖維薄膜就非常難被攪散開，因為纖維薄膜的重量太大，在攪拌過程中會卡在均質機內而沒辦法均勻分散，所以膜重只添加至 450 mg。除了向上增加膜重外，也有降低膜重至 50 mg，但在繼續降低膜重至 30 mg 時，因為纖維的數量太少了，沒有足夠的纖維可以糾纏在一起，所以沒辦法形成一個完整的氣凝膠形狀。

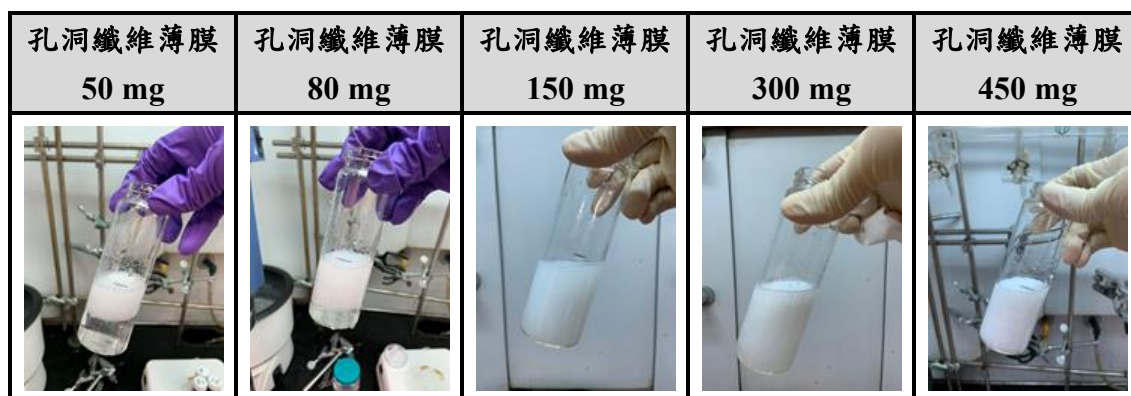


圖 4-6 不同濃度纖維薄膜之攪拌情形

將攪拌完的纖維倒入離心管後，立即拿去液氮冷凍並凍乾，每個重量的纖維薄膜皆重複此步驟 3 次，求得密度之平均值和誤差值，最後氣凝膠的密度和長相如圖 4-7 及圖 4-8 所示，可看到氣凝膠密度隨著添加的膜重增加而遞增，從密度最小的 3.16 mg/cm^3 逐漸增加至 12.61 mg/cm^3 。從外觀上看，隨著氣凝膠密度的增加，氣凝膠變得更為扎實，機械強度也隨之提升，這是因為單位體積內的纖維數量變得更多，面對外界施加的外力時，有較多纖維來分散壓力，抗形變的能力明顯提高許多，而密度低的氣凝膠因為其機械強度較差，所以受到外力導致其塌陷後就很難再回復原狀。

為了解不同密度氣凝膠之微觀結構，使用 SEM 觀察其剖面圖。從圖 4-8 可觀察到，FA(P)-50 其纖維間的距離較遠，氣凝膠外觀較蓬鬆；而到了 FA(P)-450 時就能很明顯的看出差異，FA(P)-450 其纖維間的距離較近，纖維之間靠得非常緊密、結構也更為緻密，氣凝膠外觀較扎實。

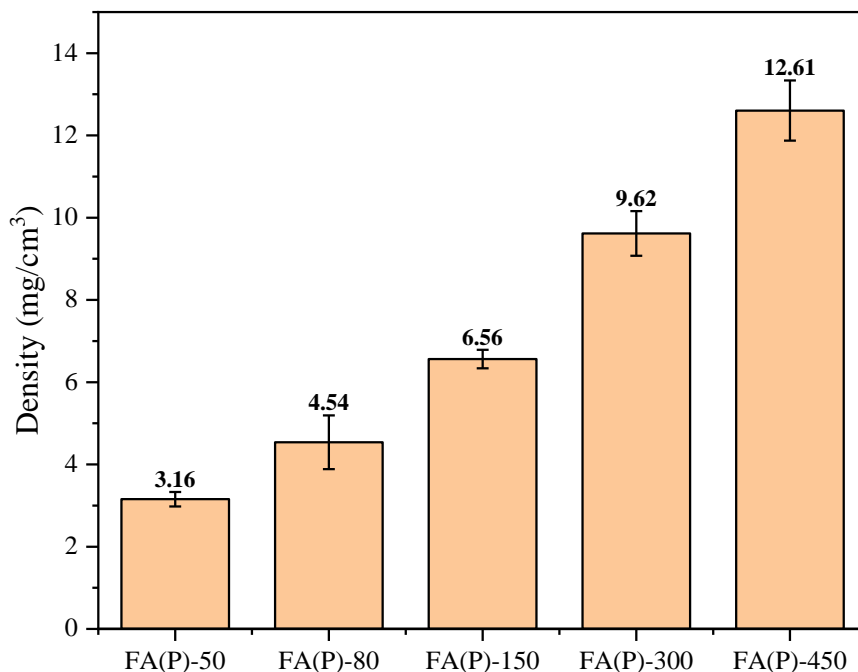


圖 4-7 不同濃度之氣凝膠密度

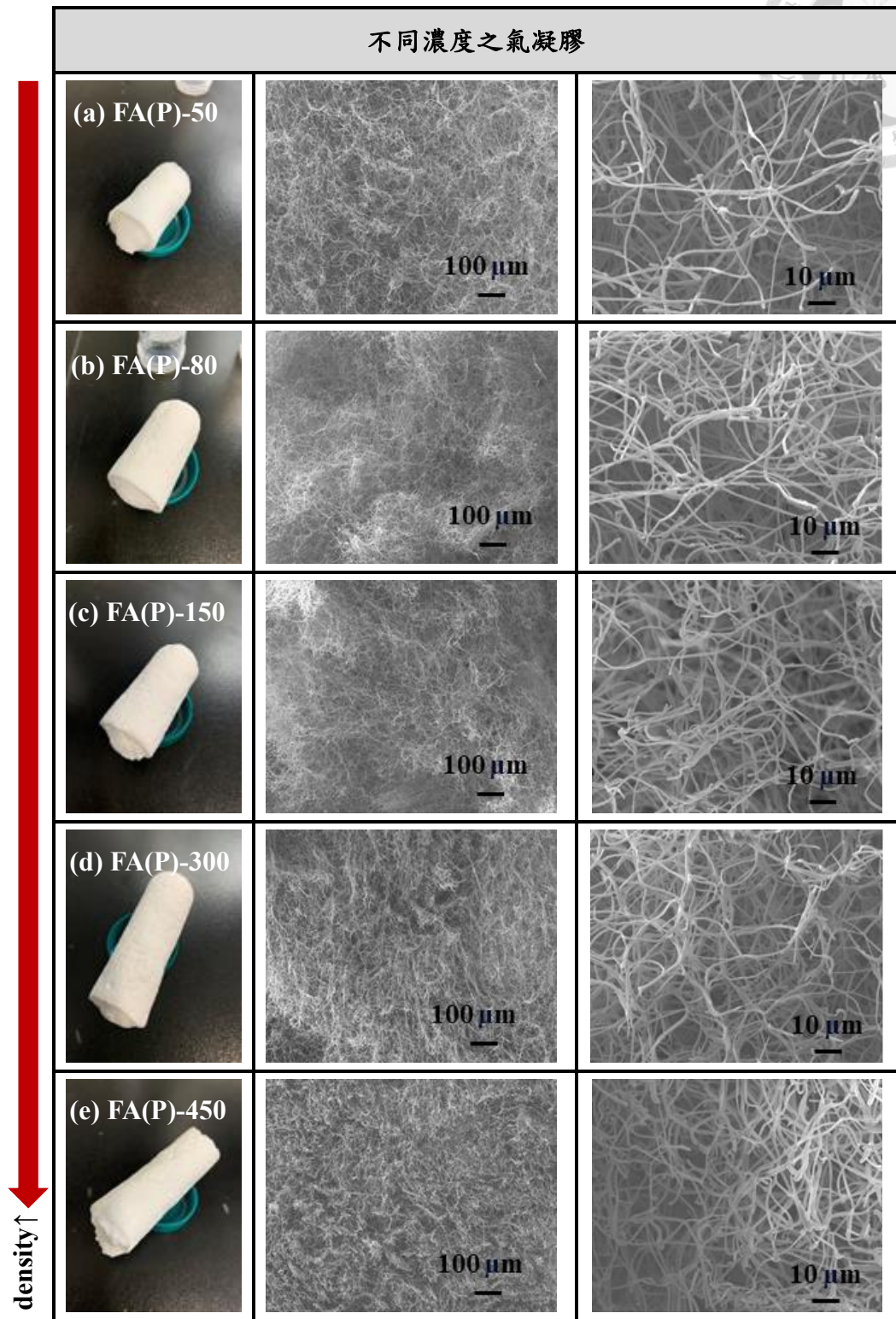
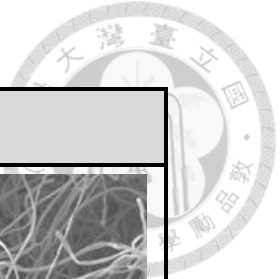


圖 4-8 不同濃度之氣凝膠外觀及 SEM 圖

(a) FA(P)-50、(b) FA(P)-80、(c) FA(P)-150、(d) FA(P)-300、(e) FA(P)-450

造成添加的纖維薄膜重量和形成的氣凝膠密度成正相關的原因，是因為攪拌液的體積保持不變，不斷增加膜重因此造成密度隨之上升。而 SEM 圖看起來纖維變密集的原因，因為增加膜重同時也代表不斷增加纖維的數量，當單位體積的纖維數量增加時彼此就會開始互相擠壓，使纖維間的距離逐漸減少，如圖 4-9，使纖維像被壓縮一樣，纖維和纖維之間靠得更緊密。

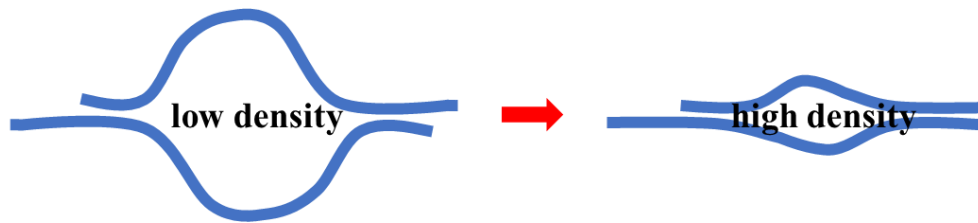


圖 4-9 氣凝膠密度增加之纖維示意圖

由圖 4-7 實驗結果可知，將相同重量的纖維薄膜加入攪拌都只會得出特定的密度，因此可知氣凝膠的密度是可以調控的。若想得到某個特定密度的氣凝膠時，只需調整加入的膜重就能得到指定密度之氣凝膠。



(2) 纖維形貌

直至前一節所使用的都是直徑約 $1.5\ \mu\text{m}$ 且表面有孔洞纖維製成的氣凝膠。本節主要討論不同纖維形貌對形成氣凝膠有何影響及差異。

主要另外再電紡出 2 種不同的纖維形貌：平滑纖維和直徑更細之孔洞纖維，兩者的溶劑組合及比例分別為 S4VP100CB8Ethanol2 和 S4VP100CB7DMSO3T。當中為了電紡出表面沒有孔洞的平滑纖維，使用了單一溶劑 CB 來進行電紡，但因為 CB 本身介電常數非常低，導致電荷無法累積因此無法電紡，於是加入少量 ethanol 來增加導電度，使其能穩定電紡成纖維。又由 2.1.3 得知，添加入鹽類可以增加溶液的導電度使射流有更好的拉伸性，因而能電紡出更細之纖維，於是在電紡溶液中額外再加入少量鹽類，藉此將原先有孔洞纖維的直徑變得更細。

上述兩種纖維形貌：平滑沒孔洞纖維，較細直徑之孔洞纖維（直徑約 $1\ \mu\text{m}$ ），其纖維之表面及截面結構、電紡溶劑組合以及電紡條件分別如圖 4-10(a)(c) 及表 3-4 所示。

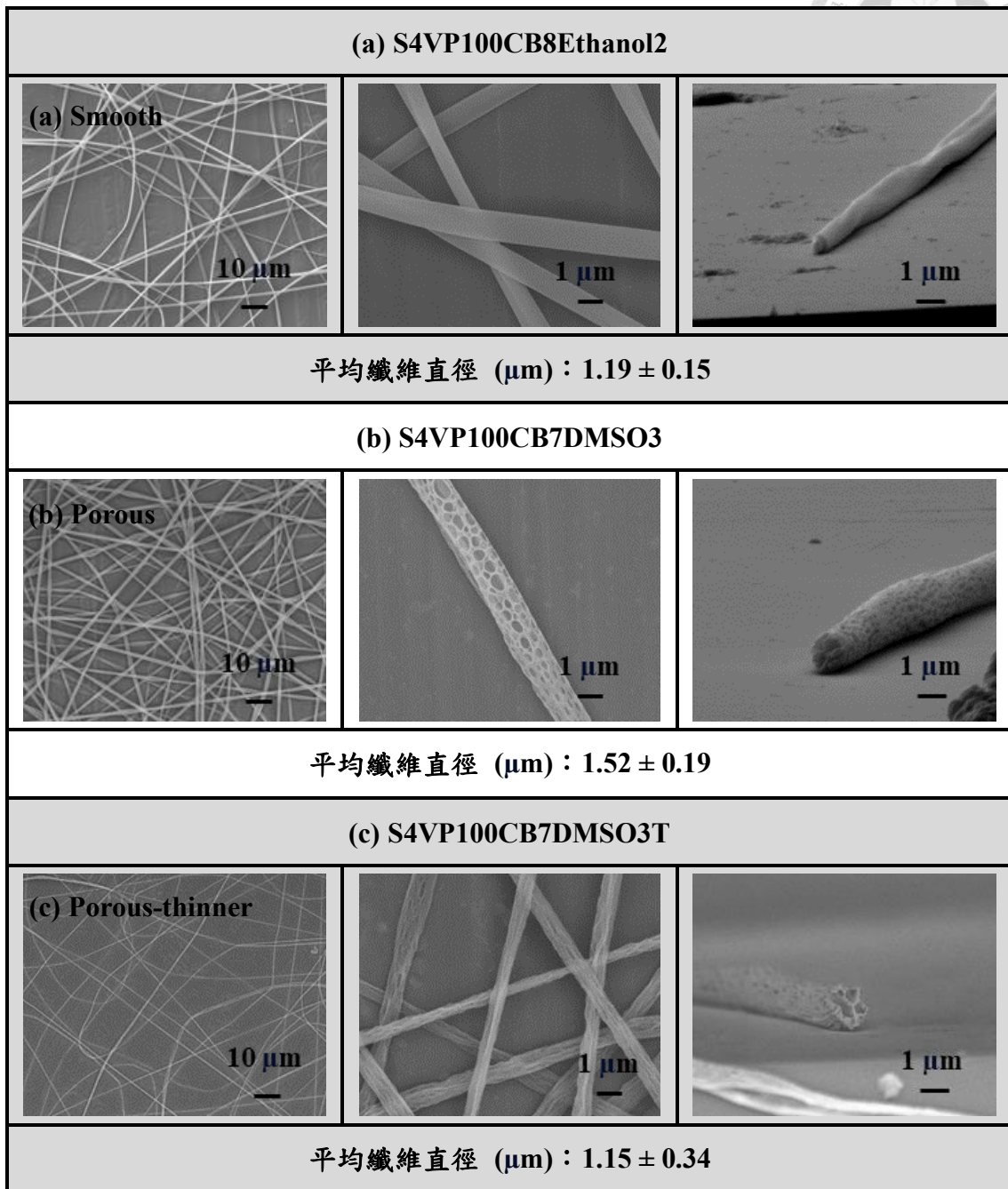
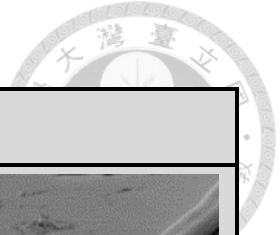


圖 4-10 不同纖維形貌- (a)平滑纖維、(b)孔洞纖維、(c)較細直徑之孔洞纖維



將上述電紡的不同形貌纖維收集成薄膜後，分別取相同重量 150 mg 的纖維薄膜加入攪拌液中攪拌（取 150 mg 的原因是根據前段實驗的結果，此重量可以均勻分散在攪拌液中），詳細的攪拌情況如圖 4-11。

當同重量的纖維薄膜加入攪拌後，可發現平滑纖維主要聚集在上層，浮在攪拌液上，而另外兩者有孔洞的纖維則是均勻分散在攪拌液中，造成此差異的主因是纖維表面的孔洞，如圖 4-12。平滑纖維上因為缺少孔洞的關係，在攪拌的過程中攪拌液會較難進去纖維和纖維之間將纖維分散開來，且平滑纖維也使纖維和纖維之間的接觸面積增大，交互作用力也因此更大，讓纖維之間堆疊得更為緊密，在溶液內攪拌的過程中也更傾向往水面聚集，以上因素皆加大分散平滑纖維的難度。




平滑纖維薄膜 150 mg	孔洞纖維薄膜 150 mg	較細直徑之孔洞纖維薄膜 150 mg
		

圖 4-11 不同纖維形貌之攪拌情形

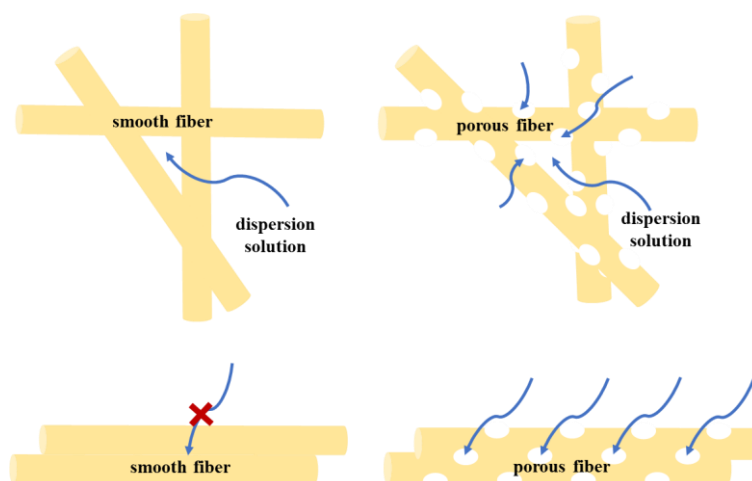


圖 4-12 平滑纖維 vs 孔洞纖維

將攪拌完的纖維倒入離心管後，立即拿去液氮冷凍並凍乾，不同形貌的薄膜皆重複此步驟 3 次，求得密度之平均值和誤差值，最後氣凝膠的密度和長相如圖 4-13 及圖 4-14 所示，可得知 FA(S)-150 的密度最大，為 13.06 mg/cm^3 ，FA(P)-150 和 FA-T(P)-150 的密度相近。從圖 4-11 中 FA(S)-150 的攪拌結果能觀察到纖維傾向往水面聚集，纖維之間排列較緊密，因此做出來的氣凝膠密度會較有孔洞纖維的氣凝膠高出許多。而有孔洞纖維在攪拌過程中，會因為有更多的溶劑可以滲入進孔洞裡而將纖維和纖維撐開，而且纖維間的相互作用力較平滑纖維來的低，所以攪拌完會均勻分散在攪拌液中，最後形成的氣凝膠因其體積較大，沒有往上縮聚集，所以其密度就較低。由此可知在 3 種不同纖維形貌中，影響氣凝膠密度的主因為表面孔洞的有無，纖維的粗細對氣凝膠的密度影響不大。

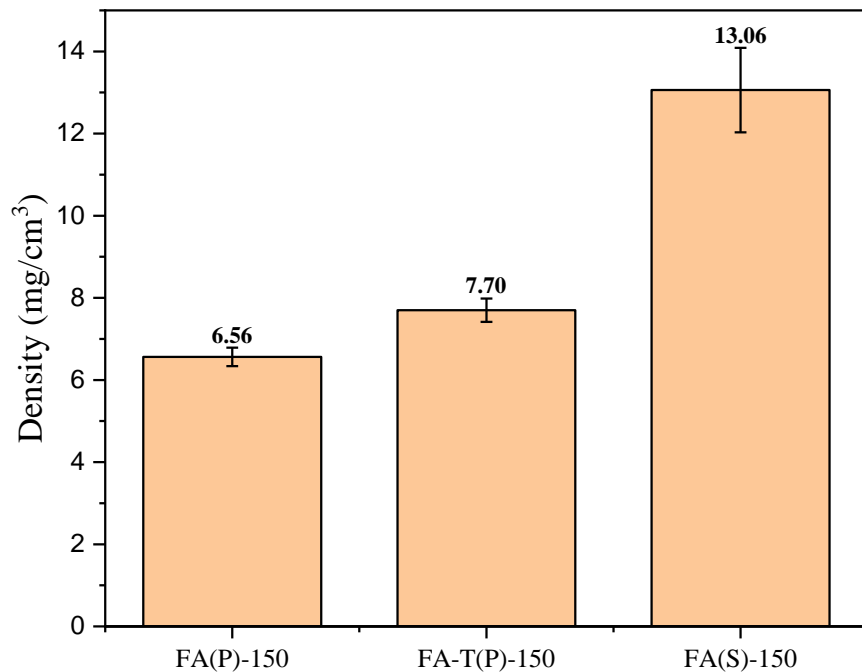


圖 4-13 不同纖維形貌之氣凝膠密度

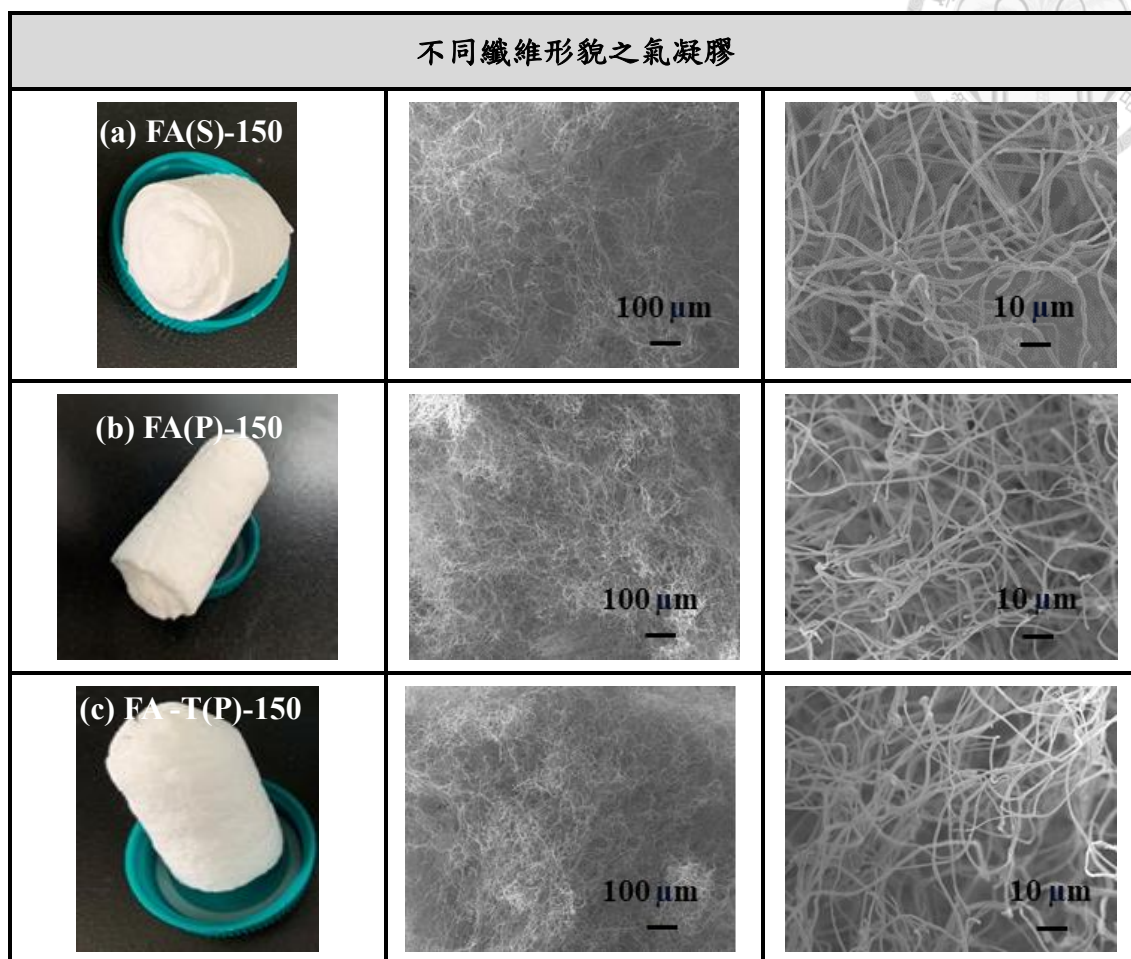
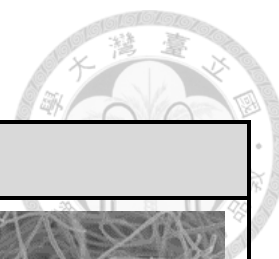


圖 4-14 不同纖維形貌之氣凝膠外觀及 SEM 圖

(a) FA(S)-150、(b) FA(P)-150、(c) FA-T(P)-150

從上述的結果可得知，不同表面形貌的纖維和形成之氣凝膠密度差異有很大的關聯性。主要關鍵在於纖維表面有無孔洞，若纖維表面為平滑，則形成的氣凝膠密度會非常大，反之，若在纖維表面形成孔洞，會對分散效果有很大幫助，因此可以形成密度非常低的氣凝膠。所以纖維表面孔洞的有無對氣凝膠的外觀和密度影響甚大。



4.2.3 氣凝膠結構

在上節製備的 FA(P)-150 纖維氣凝膠中，從微觀結構來看，可從 SEM 觀察出纖維氣凝膠具有三個不同尺度的三重孔洞結構，其中一級孔洞 (primary pore) 是層跟層之間的大孔洞結構 (十到數十微米)，主要是由冰晶昇華而後被空氣取代之空間；二級孔洞 (secondary pore) 是纖維在攪拌過程中自組裝，相互糾纏在一起所產生，屬於纖維和纖維間隙的孔洞 (小於 10 μm)；三級孔洞 (tertiary pore) 是纖維本身在電紡過程中，在纖維表面上所形成的孔洞結構 (小於 1 μm)，如圖 4-15 所示，其中紅色圓圈代表一級孔洞、黃色圓圈代表二級孔洞、黑色圓圈代表三級孔洞。

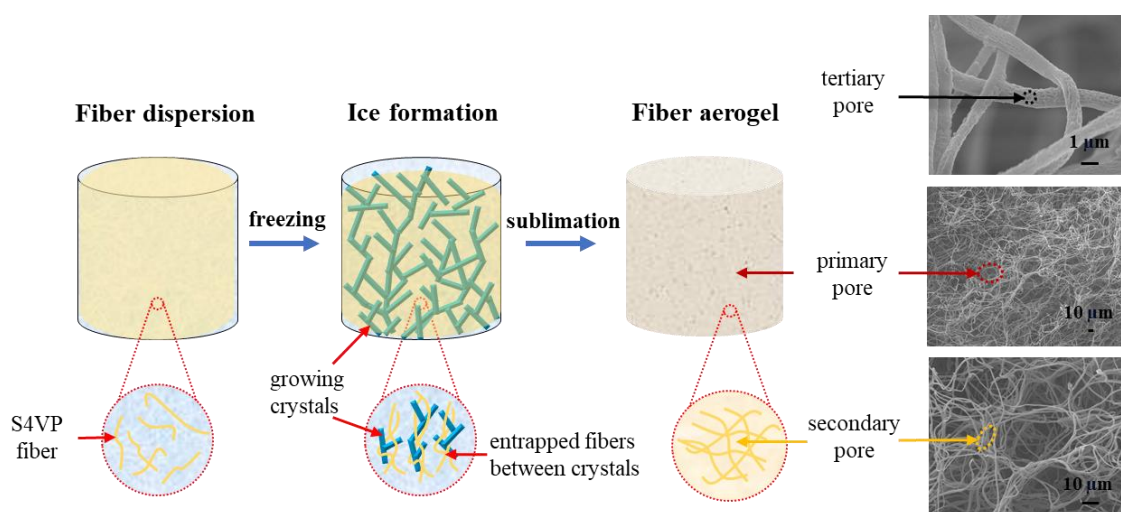


圖 4-15 氣凝膠三種尺度之孔洞結構

(1) 不同濃度之氣凝膠

不同濃度氣凝膠之 SEM 圖如圖 4-16 所示，可觀測到此五種濃度皆有三種不同尺度的孔洞結構。FA(P)-50 因為密度較低，纖維間距離較遠，所以一級孔洞較大；FA(P)-450 則是密度較大，纖維間距離較近，所以一級孔洞的尺寸較小。也可以明顯地從三級孔洞圖中看見，當濃度 50 和 80 時只有 3 支纖維左右而到了 150、300 和 450 時逐漸增加到 10 支纖維且與後方的纖維離得更近，表示單位面積內的纖維數量明顯隨著濃度的增加而變多，將單支纖維放大來觀察，可發現五種濃度的纖維表面上皆還保留電紡所形成的三級孔洞。

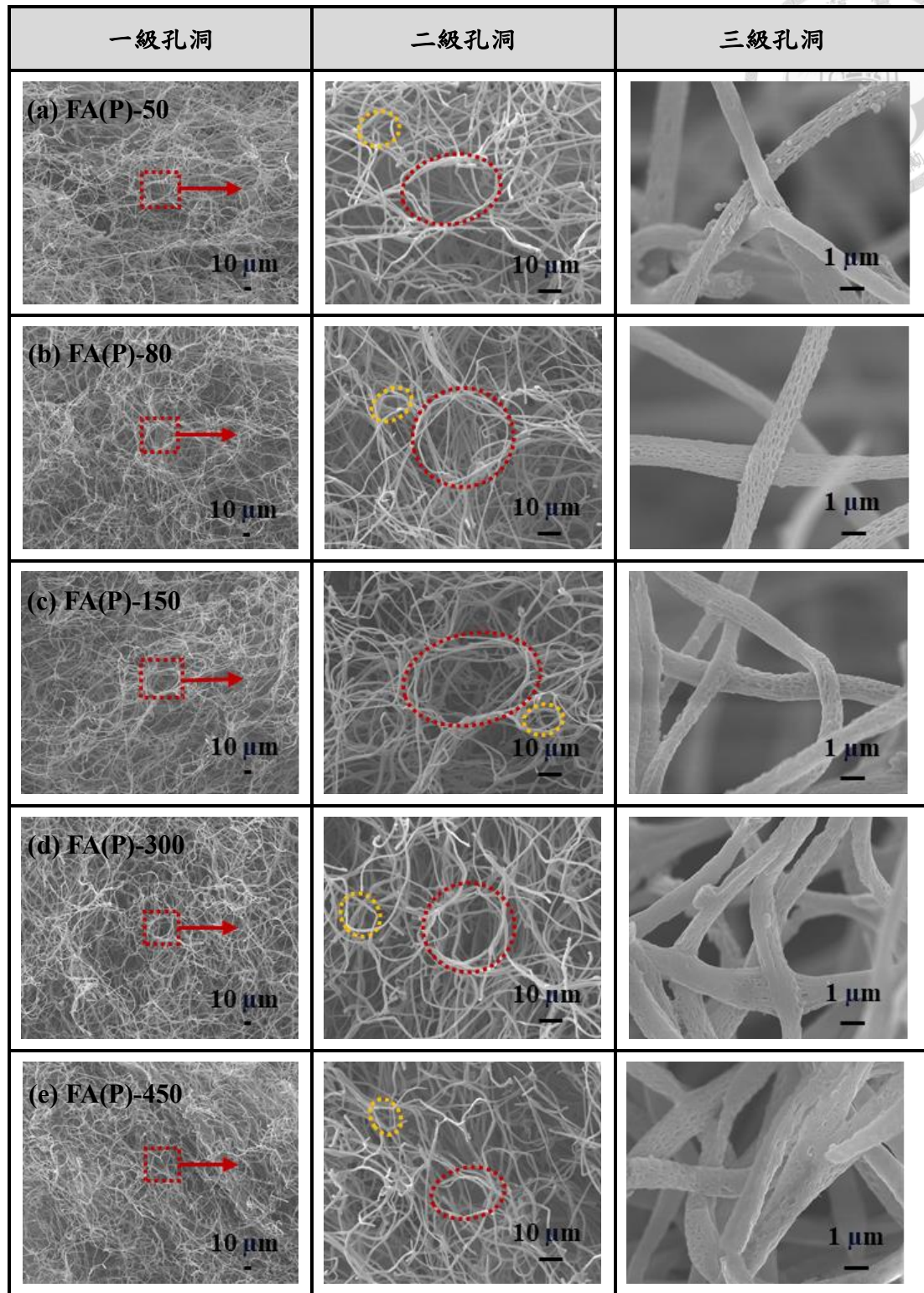


圖 4-16 不同濃度之氣凝膠 SEM 圖

(a) FA(P)-50、(b) FA(P)-80、(c) FA(P)-150、(d) FA(P)-300、(e) FA(P)-450



(2) 不同纖維形貌之氣凝膠

不同纖維形貌氣凝膠之 SEM 圖如圖 4-17，在 FA(P)-150 和 FA-T(P)-150 內能很明顯的觀測到三種不同尺度的孔洞結構，而由 4.2.2 得知此兩者纖維形貌的氣凝膠密度並沒有太大的差異，從 SEM 的微觀結構來看也十分相近，因此添加鹽類使直徑變更細的孔洞纖維對氣凝膠的外觀及結構皆影響不大；但 FA(S)-150 的微觀結構就能較明顯看出差異，FA(S)-150 的一級孔洞較不明顯，其纖維較多為長條纖維黏在一起呈現束狀，較少糾纏在一起，原因如圖 4-12 所示，平滑纖維因為彼此間接觸面積大相互作用力較大，會傾向黏在一起使攪拌液不易將其分離開，導致纖維相互聚集而較少糾纏，造成纖維之間的間隙不如孔洞纖維氣凝膠的多。

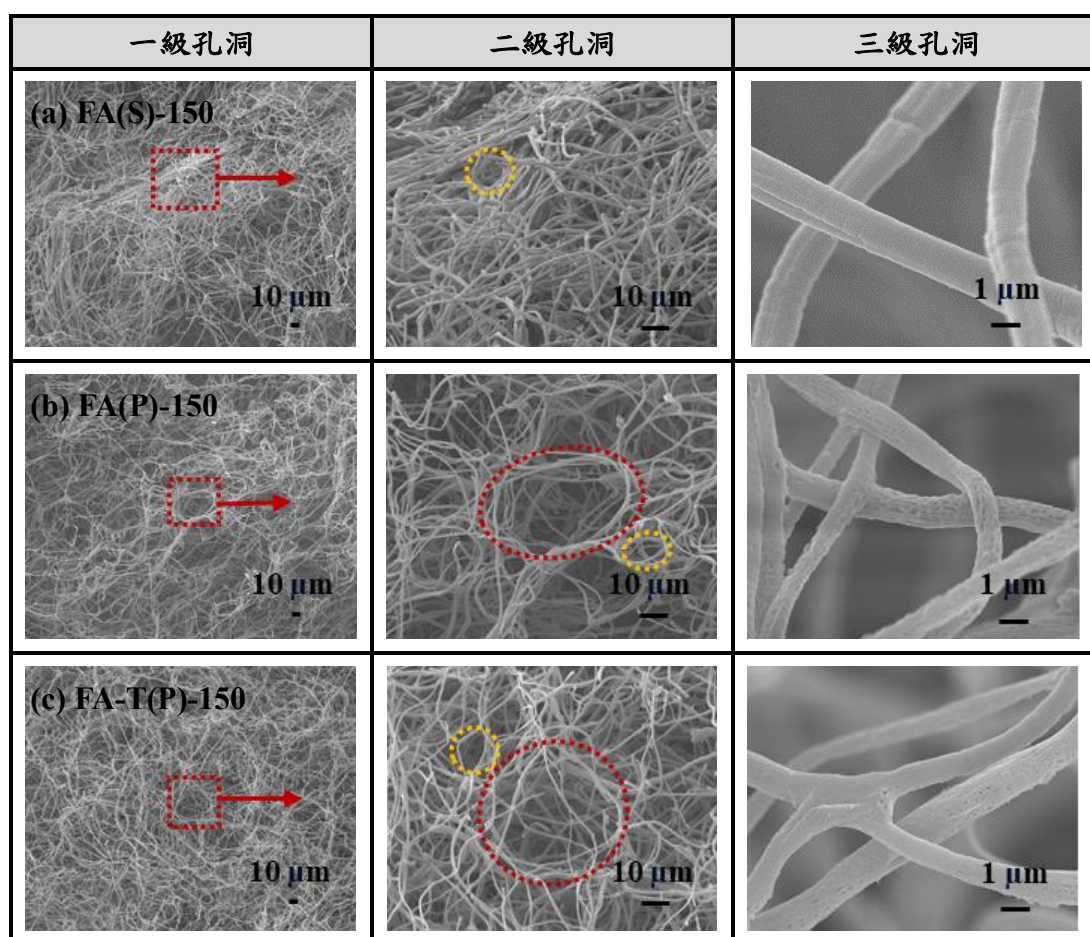


圖 4-17 不同纖維形貌之氣凝膠 SEM 圖

(a) FA(S)-150、(b) FA(P)-150、(c) FA-T(P)-150



4.2.4 孔隙度及孔徑分布

(1) 不同纖維形貌之氣凝膠

使用壓汞測孔儀來量化不同纖維形貌氣凝膠的孔徑分佈，結果如圖 4-18 所示。孔洞纖維氣凝膠 FA(P)-150 和 FA-T(P)-150 這兩組樣品有 3 個主要的孔徑分佈，分別在 10^2 nm、 10^3 nm 和 10^4 nm 附近有峰值；而平滑纖維氣凝膠 FA(S)-150 則只有 2 個孔徑分佈，位於 10^3 nm ~ 10^4 nm 附近且兩個峰值非常接近。將此孔徑分佈結合上節從 SEM 所觀測到的結果，來推論孔洞纖維氣凝膠的 3 個主要孔徑分佈，第一個小孔徑代表是三級孔洞為纖維上的孔洞，第二個中孔徑是二級孔洞為纖維之間的縫隙，第三個大孔徑則是一級孔洞為氣凝膠內部的大孔；平滑纖維氣凝膠則因纖維表面上缺乏孔洞，所以在小孔徑的分布上沒有峰值出現，僅在中孔徑的部分出現，主要是二級孔洞為纖維間的間隙。

而從圖 4-18 也能觀察到，平滑纖維氣凝膠的中孔徑峰值較其餘兩者來的低，表示纖維間的間隙數量分佈較少，這和上一節的圖 4-17 所觀測到的結果相符，因為平滑纖維較難分散，使纖維較多集中聚集成一整束，纖維之間較少相互糾纏，因此形成的間隙數量會較有孔洞纖維氣凝膠少，導致其中孔徑的峰值較低。

壓汞測孔儀測量之孔隙率 (porosity) 與孔洞總表面積 (total pore area) 結果如表 4-6 所示。三種纖維氣凝膠之孔隙率相近，孔隙率範圍約為 88~92 %，而孔洞總表面積的排序由大至小為 FA(P)-150 > FA-T(P)-150 > FA(S)-150。其中 FA(S)-150 的孔洞總表面積最小，僅有 $5.86 \text{ m}^2/\text{g}$ ，這是因為纖維表面為平滑沒有孔洞；而在纖維上形成孔洞則可以將表面積提升至 10.19 和 $11.00 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

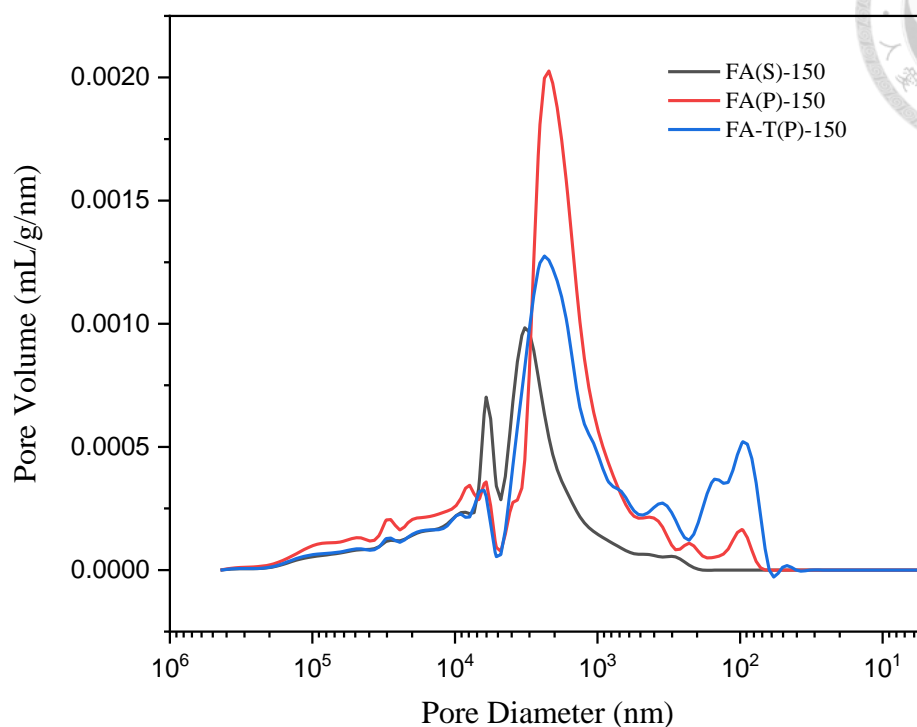
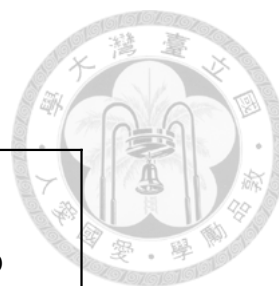


圖 4-18 不同纖維形貌氣凝膠壓汞測試之孔徑分佈圖

表 4-6 不同纖維形貌氣凝膠孔隙度與總表面積

Sample name	Porosity (%)	Total Pore area (m ² /g)
FA(S)-150	89.17	5.86
FA(P)-150	92.75	11.00
FA-T(P)-150	88.97	10.19



(2) 不同纖維形貌之薄膜

將製作氣凝膠前在鋁箔上收集的 3 種不同形貌纖維薄膜，也使用壓汞測孔儀來量化不同纖維形貌薄膜的孔徑分佈，結果如圖 4-19 所示，從圖中可發現，有孔洞纖維薄膜 FM(P)-150 和 FM-T(P)-150 的主要峰值都集中在小孔徑 10^2 nm 的部分，且峰值的分佈較中孔徑 10^3 nm 還要更高更廣，這表示兩者大部分的孔徑都集中在小孔徑，也就是纖維表面上的孔洞。平滑纖維薄膜 FM(S)-150 因纖維表面上缺乏孔洞，所以在小孔徑的分布上沒有峰值出現，僅在中孔徑 10^3 nm ~ 10^4 nm 的部分有出現峰值，代表纖維之間的間隙。

從纖維薄膜的孔徑分佈和氣凝膠的孔徑分佈能看出明顯的差異，氣凝膠因為是立體的結構且有將纖維薄膜在攪拌液分散過，所以形成的氣凝膠內纖維間的距離會較遠，纖維間的間隙因此會較大，在圖 4-18 發現纖維氣凝膠主要都是中孔徑所佔大部分的比例，而纖維薄膜則因為纖維堆疊的較緊密，所以中孔徑所代表的纖維間隙比例則較低，大多都集中在纖維表面上的小孔徑。

壓汞測孔儀測量之孔隙率 (porosity) 與孔洞總表面積 (total pore area) 結果如表 4-7 所示。纖維薄膜之孔隙率排序由大至小為 FM(P)-150 > FM-T(P)-150 > FM(S)-150，而孔洞總表面積的排序由大至小為 FM(P)-150 > FM-T(P)-150 > FM(S)-150。其中 FM(S)-150 的孔洞總表面積最小，僅有 $5.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ，這是因為纖維表面為平滑沒有孔洞；而在纖維上形成孔洞則可以將表面積提升至 33.55 和 $47.41 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

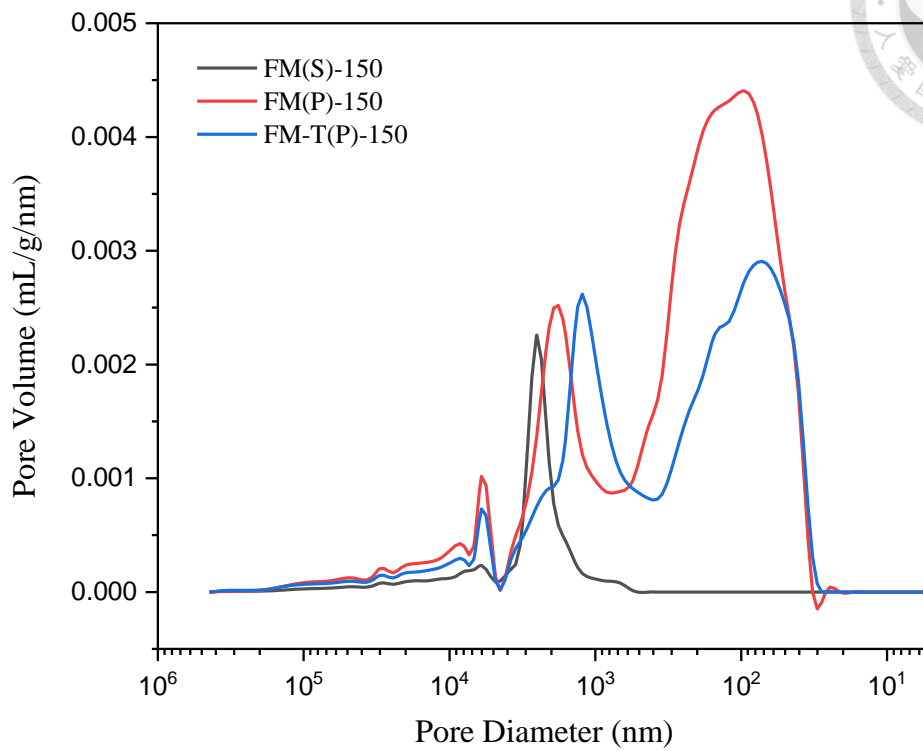


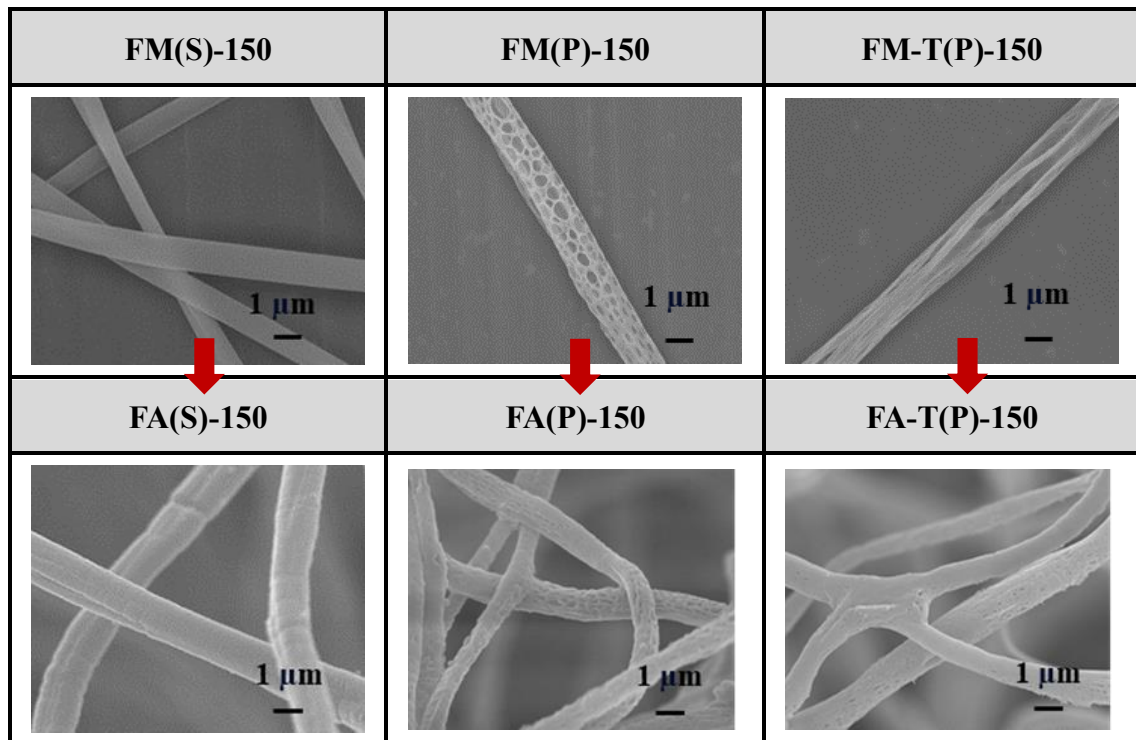
圖 4-19 不同纖維形貌薄膜壓汞測試之孔徑分佈圖

表 4-7 不同纖維形貌薄膜孔隙度與總表面積

Sample name	Porosity (%)	Total Pore area (m ² /g)
FM(S)-150	79.56	5.65
FM(P)-150	92.66	47.41
FM-T(P)-150	89.20	33.55

從表 4-6 和表 4-7 發現，孔洞纖維薄膜的孔洞總表面積皆比孔洞纖維氣凝膠來的大許多，這是因為在分散纖維薄膜時所使用的攪拌液中含有酒精，而酒精是 S4VP 的良溶劑，所以會溶解掉部分纖維表面上的孔洞，如表 4-8，所以在形成氣凝膠的過程中會造成纖維表面孔洞數量的減少，因而降低孔洞表面積。

表 4-8 從纖維薄膜製成氣凝膠之纖維形貌差異





4.3 油汙吸附

4.3.1 樣品種類

選擇在 4.2 所製備的不同濃度及不同纖維形貌之纖維氣凝膠來和電紡收集的
不同形貌之纖維薄膜，進行油汙吸附的實驗，比較將電紡收集的纖維薄膜製備成纖
維氣凝膠後對油汙吸附的效果有何影響。表 4-9 是本章節所會使用到之樣品分類
及其代稱。

表 4-9 油汙吸附實驗樣品名稱

不同濃度之 纖維氣凝膠	FA(P)-50
	FA(P)-80
	FA(P)-150
	FA(P)-300
	FA(P)-450
不同纖維形貌之 纖維氣凝膠	FA(S)-150
	FA(P)-150
	FA-T(P)-150
不同纖維形貌之 纖維薄膜	FM(S)-150
	FM(P)-150
	FM-T(P)-150



4.3.2 水接觸角

(1) PS、S4VP、P4VP 薄膜

為了解材料之親疏水性，利用旋轉塗布法，將高分子 PS、S4VP 與 P4VP 於矽晶圓上成膜，再將水滴在上方，測量水接觸角。結果如圖 4-20，可觀察到 PS 的接觸角最大，為極性較低之疏水材料；P4VP 的接觸角最小，為極性較高之親水材料；本研究使用之 S4VP 水接觸角為 87.88° ，介在 PS 和 P4VP 兩者之間。

表 4-10 不同材料接觸角結果

高分子	溶劑	接觸角($^\circ$)
PS	CF	99.12 ± 1.33
S4VP	CF	87.88 ± 1.05
P4VP	CF	62.81 ± 1.23

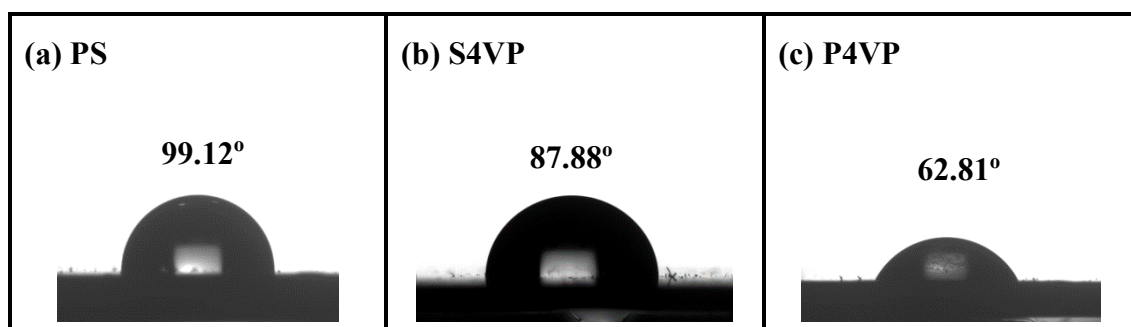


圖 4-20 PS、S4VP、P4VP 薄膜之水接觸角



(2) 電紡纖維薄膜

將 S4VP 電紡成不同纖維形貌的薄膜，並測量其水接觸角。由圖 4-22 可觀察到，電紡出來之纖維薄膜其水接觸角皆比原材料還大許多，這是因為電紡成纖維後，纖維堆疊所產生的間隙會包覆空氣而使水接觸角變大，由於表面張力的作用，水滴不喜歡空氣，所以當水滴接觸到粗糙表面時會聚集成成球狀，如圖 4-21 (a) 所示。

其中 FM(P)-150 和 FM-T(P)-150 接觸角較大的原因為纖維表面的孔洞，在纖維表面上形成孔洞會使粗糙度再增加，而 FM(S)-150 因表面沒有孔洞，因此其接觸角最低。

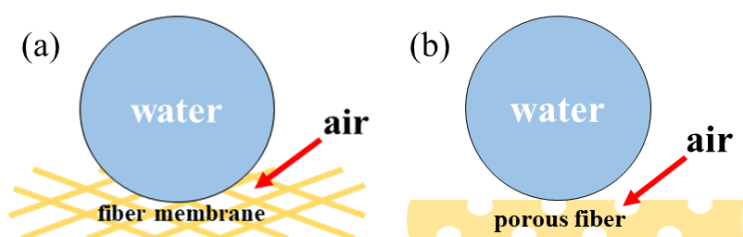


圖 4-21 粗糙表面之水接觸角

表 4-11 不同纖維形貌薄膜之接觸角結果

纖維薄膜	接觸角(°)
FM(S)-150	122.69 ± 2.16
FM(P)-150	139.42 ± 1.82
FM-T(P)-150	136.53 ± 3.04

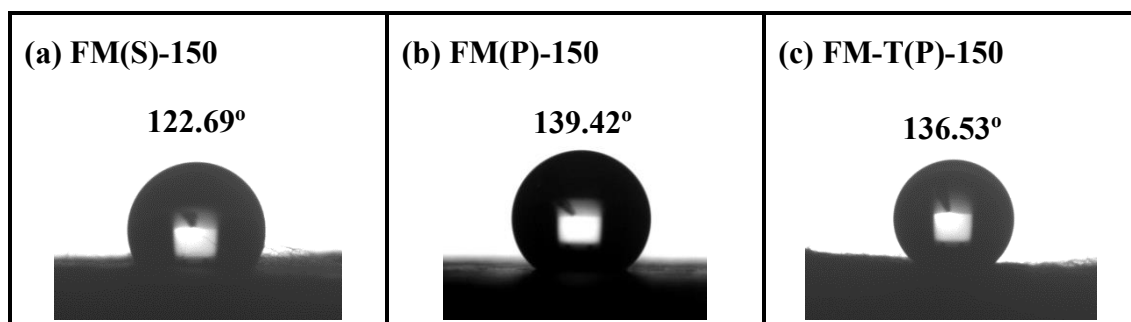


圖 4-22 纖維薄膜之水接觸角-(a) FM(S)-150、(b) FM(P)-150、(c) FM-T(P)-150



(3) 纖維氣凝膠

將不同纖維形貌的薄膜做成氣凝膠，並測量其水接觸角。由圖 4-23 可觀察到，氣凝膠的水接觸角又比電紡薄膜要大了一些。這是因為做成氣凝膠後，纖維間的距離變得更加遠，且包覆的空氣體積也增加許多。

當中也和電紡薄膜有一樣的趨勢，有孔洞的 FA(P)-150 和 FA-T(P)-150 其接觸角都會大於平滑 FA(S)-150 的接觸角，主因也是纖維表面的孔洞，在纖維表面上形成孔洞會使粗糙度再增加，因而更疏水。

表 4-12 不同纖維形貌氣凝膠之接觸角結果

纖維氣凝膠	接觸角(°)
FA(S)-150	133.32 ± 4.52
FA(P)-150	145.43 ± 3.61
FA-T(P)-150	142.07 ± 2.35

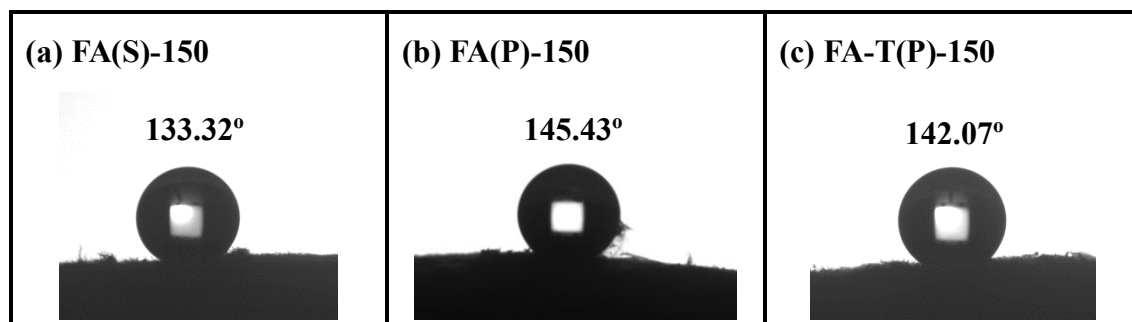


圖 4-23 纖維氣凝膠之水接觸角-(a) FA(S)-150、(b) FA(P)-150、(c) FA-T(P)-150



4.3.3 親油疏水表現

將 3 mL 的矽油加入少量油紅 O (Oil Red O)，染成紅色。倒入水中會浮在液面上層，再將製備好的氣凝膠放入，在幾秒鐘內很快就將染色後的矽油吸附完畢，只留下透明乾淨的水，如圖 4-24。而將氣凝膠壓入水中後再拿出，表面仍舊是乾燥的，如圖 4-25。

由此可見氣凝膠其高度親油疏水的表現，優異的選擇性吸收，能在吸附油污的過程中，最有效率的只吸附油污而不吸水。

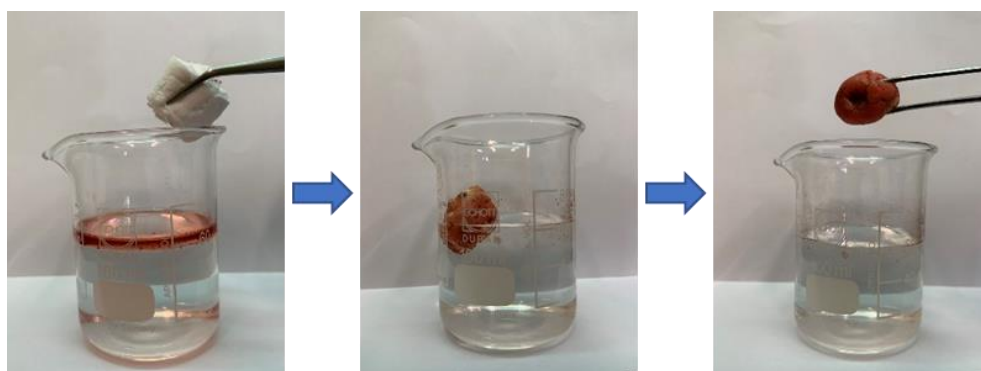


圖 4-24 氣凝膠吸附油污表現

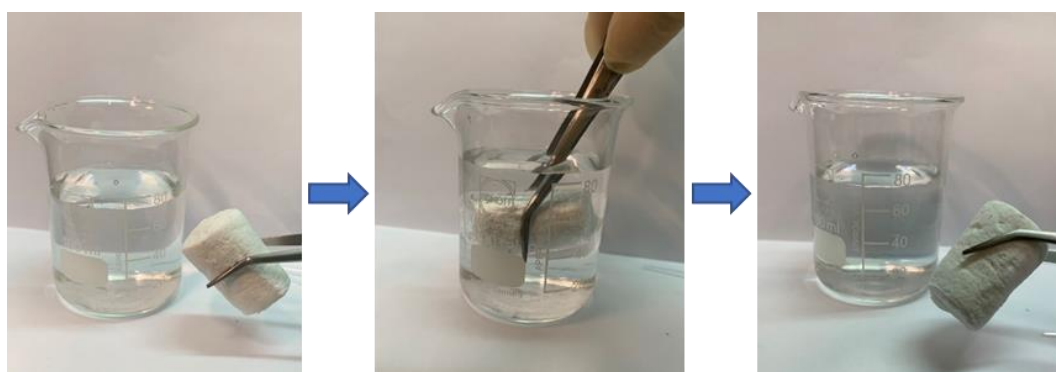


圖 4-25 氣凝膠疏水表現



4.3.4 油汙黏度

我們使用了三種油汙：矽油 Silicone oil、幫浦油 Pump oil、柴油 Diesel oil，來測試氣凝膠對油汙吸附的效果。並用流變儀測量了其黏度，結果如圖 4-26 及表 4-13 所示，得知油的黏度大小依序為矽油 > 幫浦油 > 柴油。

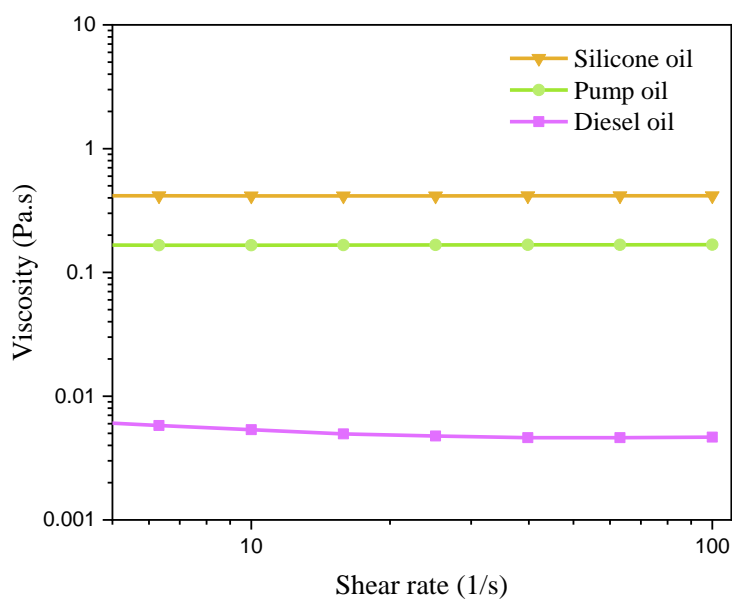


圖 4-26 油汙黏度圖

表 4-13 油之黏度

Oil	Viscosity (Pa*s)
Silicone oil	0.4156
Pump oil	0.1674
Diesel oil	0.0047



4.3.5 油汙吸附實驗

使用表 4-9 的樣品來做油汙吸附之測試比較，將樣品分成三個部分討論。

(1) 不同濃度之氣凝膠

使用同樣的孔洞纖維但不同濃度之氣凝膠來進行油汙吸附實驗，從圖 4-27 的實驗結果可以得知，三種油汙的吸附率排序和油的黏度呈正相關：矽油 > 幫浦油 > 柴油。且在五種濃度的氣凝膠中，FA(P)-50 的吸附率最大，最大可達 267 g/g，隨著氣凝膠的密度增加，油汙吸附量隨之降低。這是由於當密度增加時，氣凝膠結構會變的更扎實排列更密集，氣凝膠內層與層之間的距離會更近，一級孔洞的空間會愈小，還有纖維數量增加時，纖維和纖維間的距離也會變得更近，二級孔洞也會變較小，這兩項因素使能容納油汙的空間也變得更小，因此在密度大的氣凝膠中油汙吸附率最低。

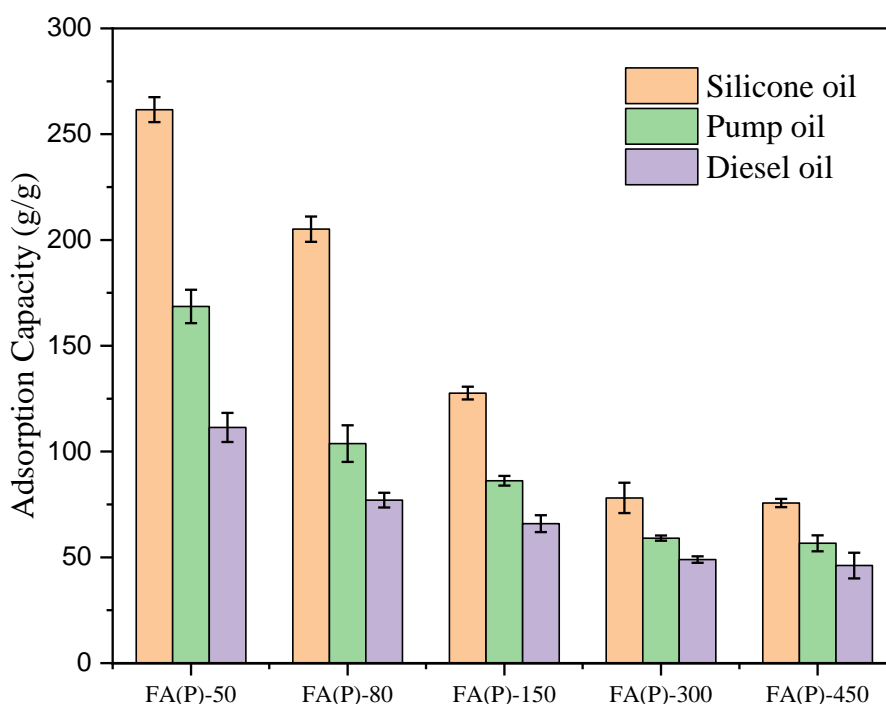


圖 4-27 不同濃度氣凝膠之油汙吸附量



(2) 不同纖維形貌之氣凝膠

使用不同纖維形貌之氣凝膠來進行油汙吸附實驗，從圖 4-28 的實驗結果可以得知，三種油汙的吸附率排序一樣和油的黏度呈正相關：矽油 > 幫浦油 > 柴油。且在三種不同纖維形貌的氣凝膠中，有孔洞纖維氣凝膠 FA(P)-150 和 FA-T(P)-150 的油汙吸附率差不多大，平滑纖維氣凝膠 FA(S)-150 的油汙吸附率最低。FA(S)-150 吸附率最低的一個原因和圖 4-27 中高濃度氣凝膠 FA(P)-450 類似，主要都是因為密度大所造成的，兩者的密度都接近 12 mg/cm^3 左右，再加上平滑纖維表面上沒有任何可容納油汙的空間，這兩項因素導致其吸附率最低。

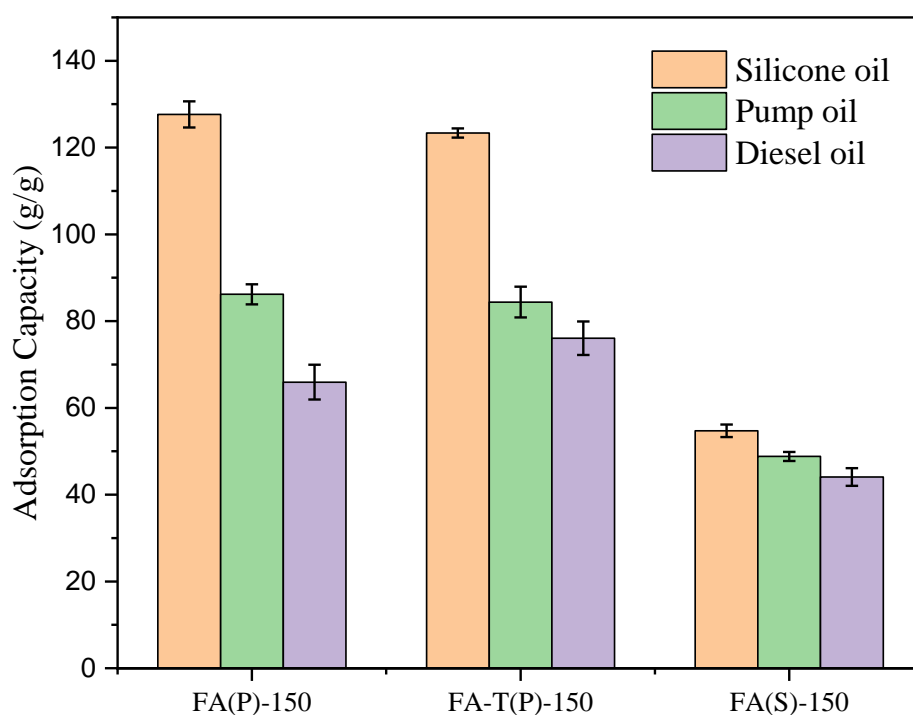


圖 4-28 不同纖維形貌氣凝膠之油汙吸附量



(3) 不同纖維形貌之薄膜

將電紡所收集的同重量不同纖維形貌之薄膜也進行油汙吸附之實驗，從圖 4-29 的實驗結果可以得知，三種油汙的吸附率排序一樣和油的黏度呈正相關：矽油 > 幫浦油 > 柴油。且在三種不同纖維形貌的薄膜中，有孔洞纖維薄膜 FM(P)-150 和 FM-T(P)-150 的油汙吸附率差不多大，平滑纖維薄膜 FM(S)-150 的油汙吸附率最低。由於平滑纖維表面上沒有任何孔洞存在，缺少可容納油汙的空間，因而導致其吸附率最低。

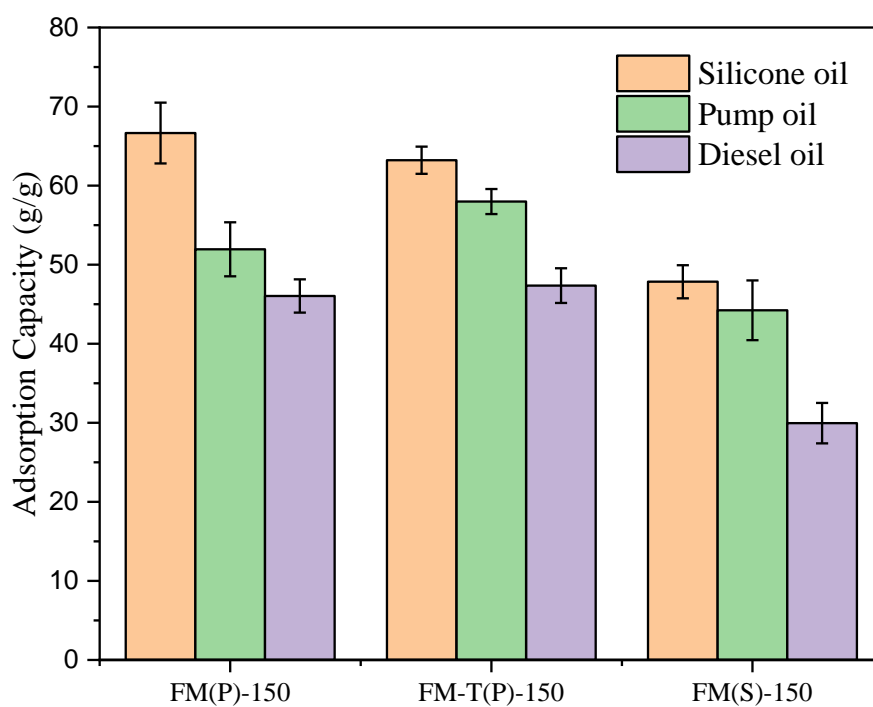


圖 4-29 不同纖維形貌薄膜之油汙吸附量

將電紡收集之纖維薄膜和纖維氣凝膠放在一起比較，如圖 4-30。可發現纖維氣凝膠 (FAs) 的油汙吸附量皆比原先纖維薄膜 (FMs) 來的大許多。主因是氣凝膠內有大量的一級孔洞，且氣凝膠體積大部分由空氣所構成，因此有更多可儲存油汙之空間；而纖維薄膜相較於纖維氣凝膠來說，缺少了此空間，縱使纖維薄膜的纖維上小孔數量較多，但由於纖維間堆疊的很緊密，一級孔洞和二級孔洞的數量較少，使得能吸附油汙的空間比氣凝膠少非常多。

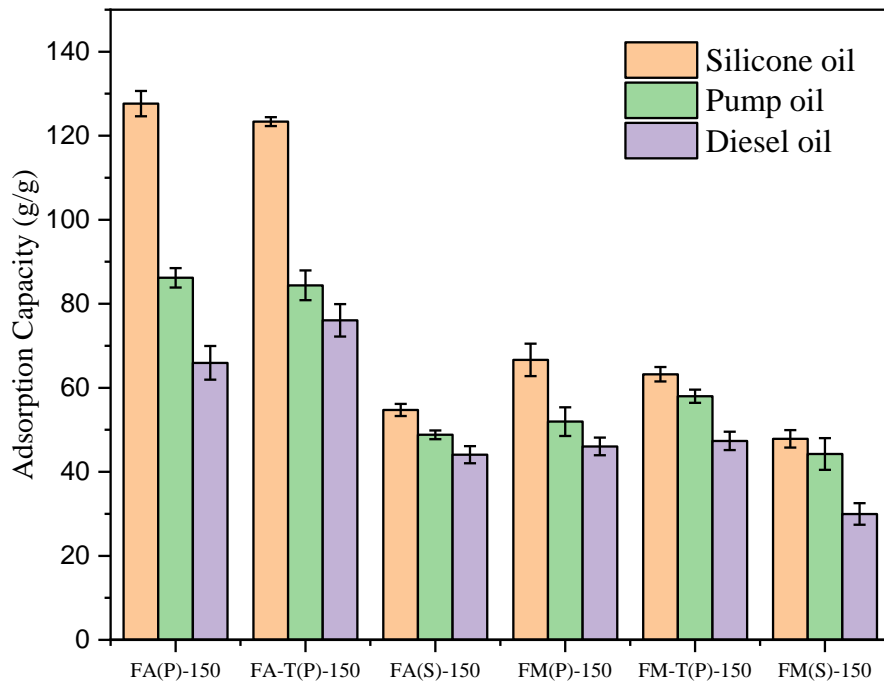


圖 4-30 纖維氣凝膠和纖維薄膜之油汙吸附量



4.4 氣凝膠穩定性

4.4.1 極端環境

分別配了 1M HCl、1M NaOH 和飽和食鹽水，來模擬在吸附油汙時可能會遇到的極端環境，藉此來了解氣凝膠的穩定性。

(1) 酸鹼環境

將配置好的 1M HCl 和 1M NaOH 溶液滴在氣凝膠表面，如圖 4-31 所示，剛滴在表面時兩液珠呈圓形的樣子，但數秒過後僅剩 1M NaOH 還維持球狀，1M HCl 的位置向下塌陷，纖維被酸所腐蝕掉，這是由於材料 S4VP 本身的性質，所含的 P4VP 化學結構上的 pyridine 遇酸會反應，導致此纖維氣凝膠耐鹼不耐酸。

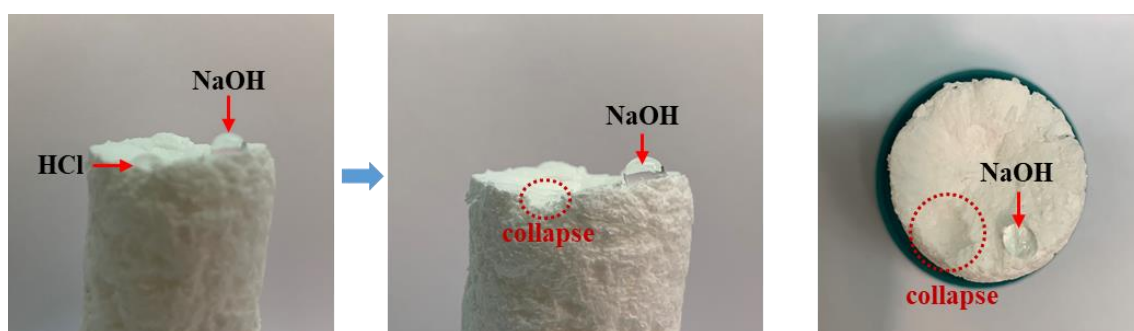


圖 4-31 酸鹼環境下之氣凝膠

(2) 飽和食鹽水

將配置好的飽和食鹽水溶液滴在氣凝膠表面，如圖 4-32 所示，在表面的液珠仍維持球狀，表示本氣凝膠可耐高鹽類的環境。

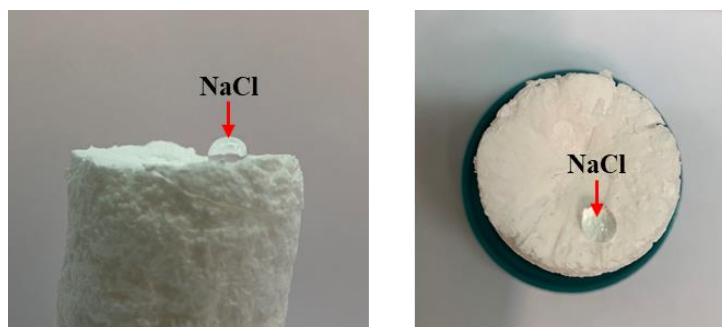


圖 4-32 飽和食鹽水環境之氣凝膠

由上述實驗發現，當強鹼 (1 M NaOH) 和飽和食鹽水滴在氣凝膠上時，在表面上的液珠能維持球形，且氣凝膠仍可以保持完整的形狀。表示所製備的氣凝膠具有耐鹼及耐高鹽度的環境，而海水的 pH 值一般介在 8.0~8.5 之間，因此此氣凝膠在海上油污的吸附應用上具有潛力。

4.4.2 溫度

為了瞭解製作出來的氣凝膠在多少溫度下還能保持其結構而不坍塌，先量測了原材料 S4VP 的 T_g 以便做後續之實驗。由 TGA 和 DSC 的量測結果得知 S4VP 的 T_g 點為 128.88 °C。所以將氣凝膠放入不同溫度的環境中，分別是接近 T_g 附近和超過 T_g 點的溫度，來觀察氣凝膠的結構變化。

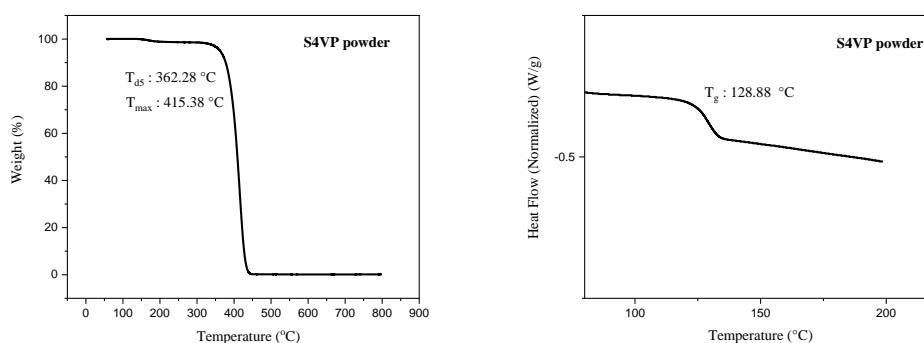


圖 4-33 S4VP 之 T_g

將製備好的氣凝膠 FA(P)-150，分別放入不同溫度：100 °C、120 °C 和 150 °C 下 30 分鐘，其結果如圖 4-34。

當溫度為 100 °C 時氣凝膠的外觀基本沒甚麼變化，從 SEM 圖發現纖維表面結構因為高溫而稍微有被破壞，纖維和纖維接觸的部分有黏在一起，但纖維上的孔洞大部分都還保留著；當溫度上升至 120 °C 非常接近 T_g 時，氣凝膠的外觀就有明顯變小且從 SEM 圖可觀察到有更多纖維溶解而黏在一起，纖維上的孔洞也消失許多；當溫度上升至 150 °C 超過 T_g 時，氣凝膠直接瓦解扁塌萎縮成一個很硬的塊狀，從 SEM 圖可觀察到全部纖維都黏成一塊，且纖維上的孔洞幾乎完全消失。

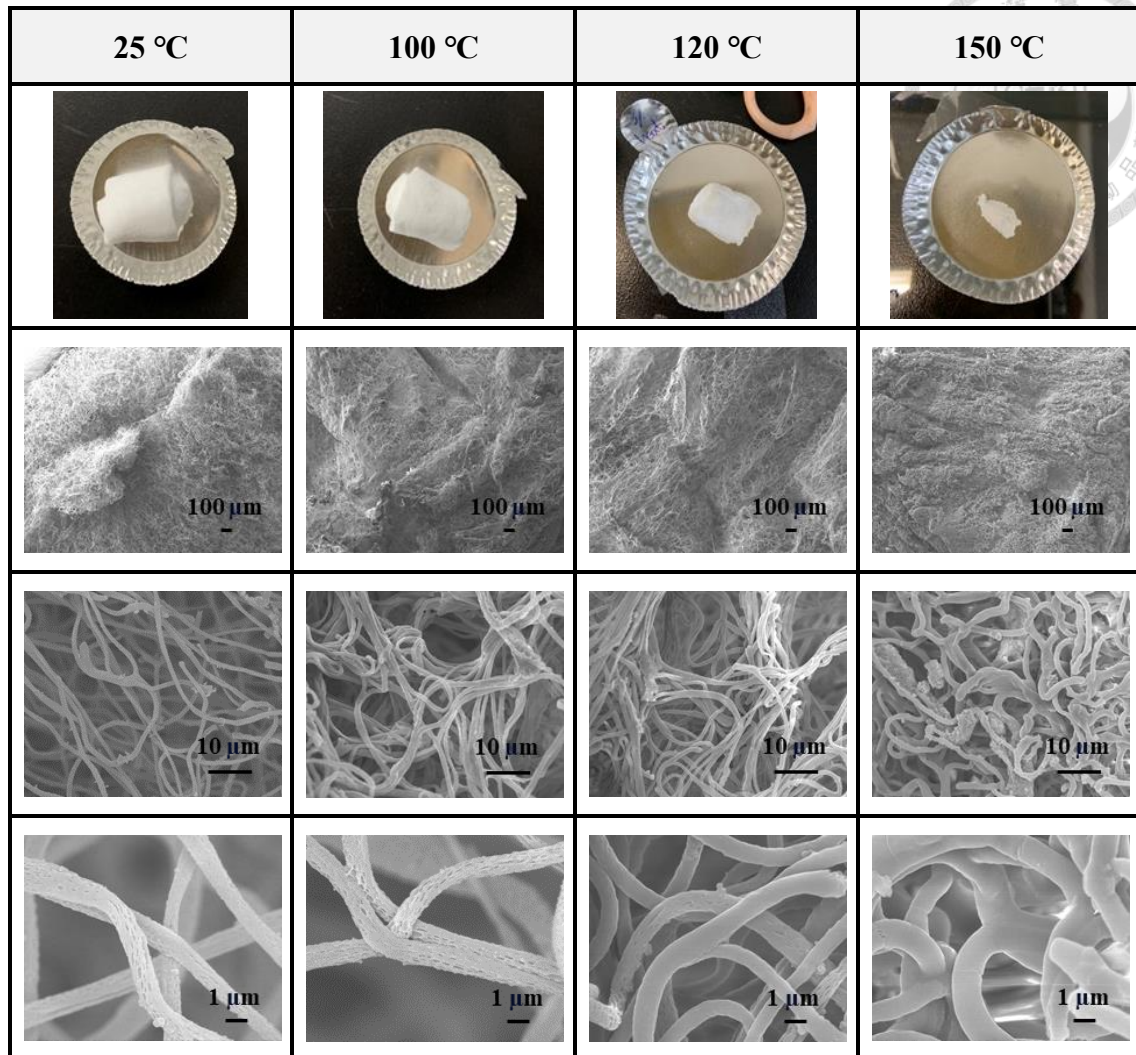


圖 4-34 氣凝膠在不同溫度下之 SEM 圖

由上述實驗得知，氣凝膠可耐熱至 100 °C，在此溫度下除了能繼續穩定地維持結構外，還能保存纖維表面上的孔洞。但當接近 T_g 點，甚至超過 T_g 點時，氣凝膠結構就會瓦解，纖維上的孔洞也會消失不見。



4.5 熱傳導性質

分別量測了 S4VP 起始材料的粉末、電紡收集之纖維薄膜及纖維氣凝膠的熱傳導係數。其中取同樣 150 mg 但不同纖維形貌的電紡纖維薄膜，和用相同濃度不同纖維形貌的纖維氣凝膠。其結果如表 4-14 所示。熱傳導係數越低代表其越不容易導熱，因此有當作隔熱材料的潛力。

4.5.1 原材料 S4VP

S4VP 高分子的熱壓薄片經量測後的熱傳導係數為 170.77 mW/mK。熱會直接藉由固體間的熱傳導路徑來傳遞。

4.5.2 纖維薄膜&纖維氣凝膠

有孔洞纖維薄膜 FM(P)-150 經量測後的熱傳導係數為 64.80 mW/mK，表面平滑纖維薄膜 FM(S)-150 經量測後的熱傳導係數為 66.52 mW/mK。從粉體變成纖維狀薄膜時增加了孔隙度，減少了熱在固體的熱傳導，且纖維之間的縫隙會包覆空氣，也會隔絕熱的傳導，使 S4VP 的纖維薄膜熱傳數值相比粉末狀時還要低許多。

有孔洞纖維氣凝膠 FA(P)-150 經量測後的熱傳導係數為 28.19 mW/mK，表面平滑纖維氣凝膠 FA(S)-150 經量測後的熱傳導係數為 46.71 mW/mK。當中有孔洞纖維氣凝膠比表面平滑纖維的氣凝膠熱傳導係數還要低許多，這是因為有孔洞纖維在形成氣凝膠時其密度較低，體積大部分皆是由空氣所構成，所以熱傳導係數非常低，而平滑纖維的氣凝膠因為密度較大，纖維間的距離較近，熱可藉相鄰的纖維傳遞。但此兩種氣凝膠的數值都還是比纖維薄膜低，因為纖維薄膜僅是纖維間堆疊所形成，堆疊緊密的纖維使容納空氣的空間有限，導致熱會直接藉由緊鄰的纖維互相傳遞。而氣凝膠因為內部存在大量空氣，使熱的傳遞被空氣隔絕，進而降低熱傳導係數。

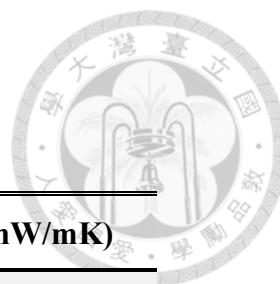


表 4-14 熱傳導係數

Sample name	Thermal conductivity (mW/mK)
Air (300K)	26.19 ⁷⁸
FA(P)-150	28.19 ± 0.37
FA(S)-150	46.71 ± 0.09
FM(P)-150	64.80 ± 1.50
FM(S)-150	66.52 ± 0.57
S4VP	170.77 ± 3.35

由上述結果知道原先材料的熱傳導係數為 170.77 mW/mK，但隨著將其電紡成纖維薄膜後，因為孔隙度的增加及纖維和纖維間堆疊所包覆的空氣，使熱傳導係數降低至 64.80 mW/mK，又隨著製作成纖維氣凝膠後，氣凝膠內高度多孔的結構中包含許多微小的孔洞和通道，形成迂迴的熱傳導路徑，再加上大部分體積都被空氣所佔據，使得熱能在材料中的傳遞受到阻礙，熱傳導係數大幅降低至 28.19 mW/mK，非常接近空氣，使得氣凝膠在隔熱應用有了很大的潛力。

第五章 結論



本研究結合靜電紡絲、相分離法與氣凝膠技術，以高分子 4-乙基吡啶-苯乙烯共聚物 (Poly(4-vinylpyridine-co-styrene), S4VP) 作為材料，使用 DMSO/CB 系統來在纖維上形成巨孔結構，並使用雙溶劑攪拌液（水和酒精）來製成纖維氣凝膠。藉由不斷嘗試及探討了多種參數控制，如攪拌液種類選擇、比例調整、纖維表面有無孔洞及加入攪拌膜重等參數後，最後找到製作極低密度氣凝膠之最佳條件。

若欲製備一低密度的氣凝膠，需先藉由靜電紡絲技術與親水性溶劑輔助之呼吸圖法，將高分子 S4VP 形成表面具有孔洞結構的纖維，因為此纖維上的孔洞結構對於形成氣凝膠有很大的幫助。當纖維表面上有了孔洞，會使攪拌液有更多的空間進入到纖維內部，所以能很快將纖維分散開來，進而使纖維均勻分散在溶液中，使凍乾出來的氣凝膠有更低的密度。

將薄膜製備成氣凝膠的好處有提高油汙的吸附率和大幅降低熱傳導係數。主要原因為氣凝膠獨特的結構，氣凝膠中具有三個不同尺度的孔洞結構，分別是一級孔洞 primary pore（十到數十微米）：由冰晶昇華後被空氣取代之空間、二級孔洞 secondary pore（小於 10 μm ）：纖維和纖維糾纏形成的孔洞、三級孔洞 tertiary pore（小於 1 μm ）：利用電紡在纖維表面上形成的孔洞結構。有了此三重孔洞結構的氣凝膠，不僅提升了其表面粗糙度而大幅提高其疏水性外，也使氣凝膠在油汙吸附上有更多容納油汙的空間，使油汙吸附表現優於薄膜。且這三種不同尺度的孔洞結構會建構出許多不同的通道，形成迂迴的熱傳導路徑，再加上氣凝膠大部分體積都被空氣所佔據，使得熱能在材料中的傳遞受到阻礙，因此大幅降低其熱傳導係數。

實驗結果顯示，成功製備出密度僅有 3.16 mg/cm^3 的極低密度氣凝膠，其油汙吸附率高達 267 g/g ，而熱傳導係數也從原先的 170.77 mW/mK 降低至 28.19 mW/mK ，十分接近空氣。最後測試了本研究製備之氣凝膠的穩定性，發現此氣凝膠在強鹼和高鹽類的環境下，仍能繼續保持其網狀結構，也能耐高溫至 100 $^{\circ}\text{C}$ 而不瓦解，顯

示其在不同領域的應用上有很大的潛力。





第六章 未來研究方向

6.1 改善機械性質

本研究所製備之氣凝膠雖然在油污吸附上有很好的效果，但因為其機械強度仍不足，僅能當作一次性的吸附材料。為了使氣凝膠能重複使用，就必須增加其機械強度，使進入氣凝膠內的油污可藉由壓縮排出後，再重新吸附新的油污。

6.1.1 加入 PDMS

造成氣凝膠機械強度不足的主因是纖維之間僅有物理上的糾纏，並沒有化學鍵的交聯反應，所以當施加外力時，氣凝膠就會扁塌而無法回復至原狀。

若要在纖維接觸點上增加交聯點，可利用 dip-coating 法浸泡在 PDMS 溶液中後再拿出來加熱烘乾就可以得到交聯的氣凝膠⁷⁹，如圖 6-1。上述提到的 PDMS 溶液配置是將少量的 PDMS 和熱固化劑以 10:1 的比例溶在 n-hexane 裡。使用 n-hexane 的原因是氣凝膠對 n-hexane 有很強的吸收能力，並且 n-hexane 不會將纖維溶解掉，所以可藉 n-hexane 來將 PDMS 和熱固化劑一起帶入氣凝膠內部。進入纖維內部的 PDMS/n-hexane 溶液不會直接和纖維起化學反應，其交聯原理為在纖維上沾附 PDMS，再利用加熱將 PDMS 固化，類似膠水來把纖維黏住，以提升整體氣凝膠的機械強度。

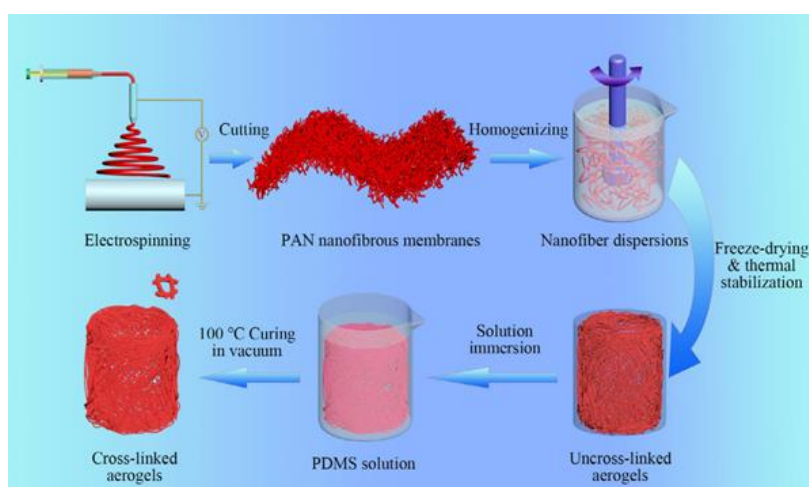


圖 6-1 PDMS 氣凝膠示意圖⁷⁹

將 10% 的 PDMS/n-hexane 溶液滴入製備好的氣凝膠，再放入烘箱內使用 100 °C 加熱 1 小時，利用高溫將 hexane 趕走並使 PDMS 固化。

加熱完後的氣凝膠相較於未加 PDMS 的氣凝膠來說，機械強度及彈性明顯增加許多，面對外界施加的壓力擁有更好的回復能力。未加 PDMS 的氣凝膠，若將其壓扁後就無法再回復，但添加了 PDMS 的氣凝膠其結構明顯增強許多，壓扁後放開，幾乎能回到原先的形狀，如圖 6-3 所示。

從圖 6-4 的 SEM 圖可看出添加 PDMS 的氣凝膠機械性質大幅增加的原因，就是有許多纖維交接處都有互相黏在一起，形成一個具有彈性的交聯結構，如。但其缺點是也把原先纖維上面的小孔給堵塞住。所以要再調整 PDMS 的添加濃度，找到能使機械性質提升又能保存部分孔洞的最佳條件。

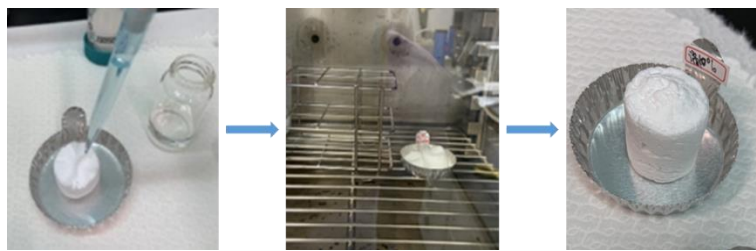


圖 6-2 添加 PDMS 之氣凝膠

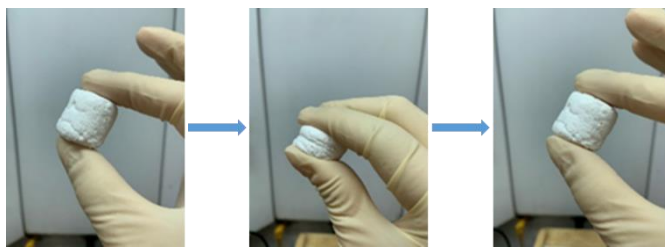


圖 6-3 氣凝膠回復能力

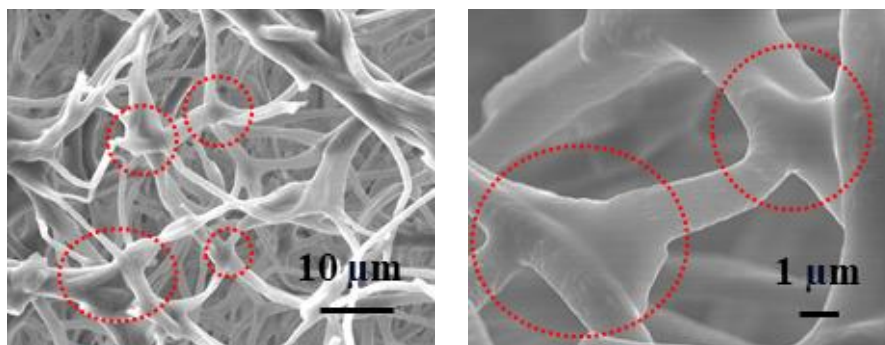


圖 6-4 添加 PDMS 氣凝膠之 SEM 圖



6.1.2 溶劑蒸氣法 (Solvent Vapor Treatment)

第二種增加機械強度的方法，也是想將纖維和纖維的交接處黏在一起，主要使用纖維的良溶劑蒸氣來溶解纖維。

設計一密閉空間，在底部滴入少量氣凝膠的良溶劑，當溶劑揮發會在密閉環境中形成蒸氣，藉此溶劑蒸氣來使纖維和纖維的接點溶解黏住，使氣凝膠之機械性質提升。可嘗試使用不同的良溶劑、改變溫度進而改變溶劑的揮發速率和環境中蒸氣量以及氣凝膠的放置時間，來找出改善氣凝膠機強度之最佳條件。

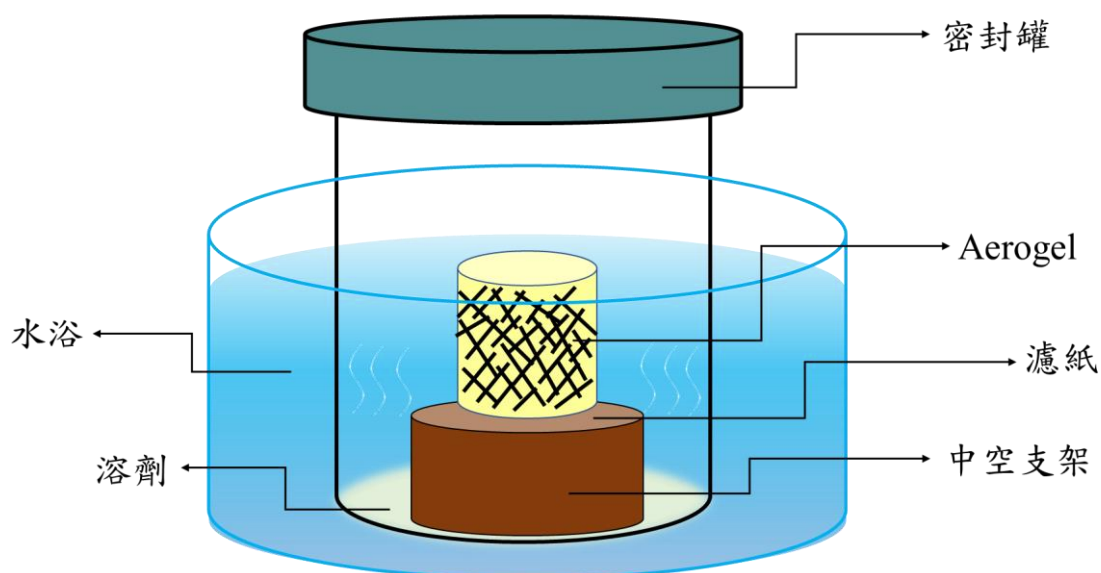


圖 6-5 溶劑蒸氣法裝置示意圖



6.2 空氣吸附應用

空氣中存在許多粒徑小於或等於 2.5 微米的懸浮微粒 (particulate matter, PM) 稱為細懸浮微粒 (PM 2.5)。這些懸浮微粒能夠在大氣中停留很長時間，並隨呼吸進入體內，積聚在氣管或肺中，而影響身體健康，因此衍生出許多淨化空氣的方法及相關的研究。

影響空氣過濾及吸附效率的主因有兩部分，分別是材料的幾何結構以及材料本身的性質。本研究所製備的氣凝膠中因其具有三重孔洞結構，這些不同大小的孔洞除了可以將大顆粒隔絕擋在外部外，也有更多的空間使較小孔徑的微粒進入氣凝膠內部，藉此可大幅提升過濾的效率。Liu 等人⁸⁰發現懸浮微粒的表面具有極性較高的官能基，例如 C-O、C=O 與 C-N，而極性越高的高分子對懸浮微粒吸附過濾的效果更好，因為極性高的高分子能與懸浮微粒表面的官能基產生較大作用力，使被吸附住的微粒不易再回到空氣中，因此對空氣吸附的效果有很大的幫助。本實驗所使用之材料 S4VP 包含高極性的 P4VP，因此對空氣中 PM 2.5 微粒的吸附有很大的應用潛力。

實驗部分可以藉由燃燒線香來模擬充滿 PM 2.5 的環境，再利用 SEM 及熱重分析儀 TGA 來量測纖維吸附前和吸附後的重量變化，以及在不同時間下纖維的吸附速率等。



圖 6-6 空氣懸浮微粒吸附量之實驗裝置⁸¹

參考文獻



- (1) 陳芳庭. 藉由靜電紡絲技術與相分離法製備多孔纖維. 國立臺灣大學, 台北市, 2022. <https://hdl.handle.net/11296/x8k66r>.
- (2) Teo, W. E.; Ramakrishna, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology* **2006**, *17* (14), R89.
- (3) Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chem Rev* **2019**, *119* (8), 5298-5415. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00593 From NLM Medline.
- (4) Tucker, N.; Stanger, J. J.; Staiger, M. P.; Razzaq, H.; Hofman, K. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of engineered fibers and fabrics* **2012**, *7* (2_suppl), 155892501200702S155892501200710.
- (5) Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances* **2010**, *28* (3), 325-347.
- (6) Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of electrostatics* **1995**, *35* (2-3), 151-160.
- (7) Guo, Y.; Qiao, Y.; Cui, T.; Wu, F.; Ji, S.; Yang, Y.; Tian, H.; Ren, T. Electrospun Nanofibers for Integrated Sensing, Storage, and Computing Applications. *Applied Sciences* **2022**, *12* (9), 4370.
- (8) 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.
- (9) Reneker, D. H.; Yarin, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* **2008**, *49* (10), 2387-2425. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.02.002.
- (10) Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chem Rev* **2019**, *119* (8), 5298-5415.
- (11) Shin, Y.; Hohman, M.; Brenner, M.; Rutledge, G. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer* **2001**, *42* (25), 09955-09967. 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. Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H. Bending instability in electrospinning of nanofibers. *Journal of applied physics* **2001**, *89* (5), 3018-3026.
- (12) Chiu, Y. J.; Tseng, H. F.; Lo, Y. C.; Wu, B. H.; Chen, J. T. Plateau-Rayleigh Instability Morphology Evolution (PRIME): From Electrospun Core-Shell Polymer Fibers to Polymer Microbowls. *Macromolecular rapid communications* **2017**, *38* (5), 1600689. Zuo, W.; Zhu, M.; Yang, W.; Yu, H.; Chen, Y.; Zhang, Y. Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning.



Polymer Engineering & Science **2005**, 45 (5), 704-709.

(13) Haefner, S.; Benzaquen, M.; Bäümchen, 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.

(14) Eggers, J. Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Reviews of Modern Physics* **1997**, 69 (3), 865.

(15) 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. 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. Chronakis, I. S. Micro-/nano-fibers by electrospinning technology: processing, properties and applications. *Micromanufacturing Engineering and Technology* **2010**, 2010, 264-286.

(16) 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.

(17) Valizadeh, A.; Mussa Farkhani, S. Electrospinning and electrospun nanofibres. *IET Nanobiotechnology* **2014**, 8 (2), 83-92.

(18) Luo, C.; Stride, E.; Edirisinghe, M. Mapping the influence of solubility and dielectric constant on electrospinning polycaprolactone solutions. *Macromolecules* **2012**, 45 (11), 4669-4680.

(19) 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.

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

(21) 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.

(22) Hu, J.; Wang, X.; Ding, B.; Lin, J.; Yu, J.; Sun, G. One-step Electro-spinning/netting Technique for Controllably Preparing Polyurethane Nano-fiber/net. *Macromolecular rapid communications* **2011**, 32 (21), 1729-1734.

(23) Demir, M. M.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Erman, B. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer* **2002**, 43 (11), 3303-3309.

(24) Matabola, K.; Moutloali, R. The influence of electrospinning parameters on the morphology and diameter of poly (vinyledene fluoride) nanofibers-effect of sodium chloride. *Journal of Materials Science* **2013**, 48 (16), 5475-5482.

(25) 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.

(26) Yang, G.-Z.; Li, H.-P.; Yang, J.-H.; Wan, J.; Yu, D.-G. Influence of working temperature on the formation of electrospun polymer nanofibers. *Nanoscale research letters* **2017**, 12 (1), 1-10.

(27) 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.

(28) Tripatanasuwan, 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.

(29) van de Witte, P.; Dijkstra, P.; Van den Berg, J.; Feijen, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of membrane science* **1996**, 117 (1-2), 1-31.

(30) Gibson, P.; Schreuder-Gibson, H.; Rivin, D. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187, 469-481.

(31) Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, J. H. Nanostructured fibers via electrospinning. *Advanced materials* **2001**, 13 (1), 70-72.

(32) Li, L.; Hashaikeh, R.; Arafat, H. A. Development of eco-efficient micro-porous membranes via electrospinning and annealing of poly (lactic acid). *Journal of membrane science* **2013**, 436, 57-67. Branciforti, M. C.; Custodio, T. A.; Guerrini, L. M.; Avérous, L.; Bretas, R. E. S. Characterization of nano-structured poly (D, L-lactic acid) nonwoven mats obtained from different solutions by electrospinning. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2009**, 48 (6), 1222-1240.

(33) Leong, M. F.; Chian, K. S.; Mhaisalkar, P. S.; Ong, W. F.; Ratner, B. D. Effect of electrospun poly (d, l-lactide) fibrous scaffold with nanoporous surface on attachment of porcine esophageal epithelial cells and protein adsorption. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* **2009**, 89 (4), 1040-1048.

(34) Ma, M.; Gupta, M.; Li, Z.; Zhai, L.; Gleason, K. K.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F.; Rutledge, G. C. Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity. *Advanced Materials* **2007**, 19 (2), 255-259.

(35) 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. Demir, M. M.; Horzum, N.; Taşdemirci, A.; Turan, K.; Güden,

- 
- M. Mechanical interlocking between porous electrospun polystyrene fibers and an epoxy matrix. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, 6 (24), 21901-21905.
- (36) Zheng, J.; Zhang, H.; Zhao, Z.; Han, C. C. Construction of hierarchical structures by electrospinning or electrospraying. *Polymer* **2012**, 53 (2), 546-554.
- (37) 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.
- (38) Huang, C.; Thomas, N. Fabricating porous poly (lactic acid) fibres via electrospinning. *European Polymer Journal* **2018**, 99, 464-476.
- (39) Natarajan, L.; New, J.; Dasari, A.; Yu, S.; Manan, M. A. Surface morphology of electrospun PLA fibers: mechanisms of pore formation. *RSC advances* **2014**, 4 (83), 44082-44088.
- (40) Dong, Y.; Kong, J.; Phua, S. L.; Zhao, C.; Thomas, N. L.; Lu, X. Tailoring surface hydrophilicity of porous electrospun nanofibers to enhance capillary and push-pull effects for moisture wicking. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, 6 (16), 14087-14095.
- (41) 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. DOI: 10.1021/acsapm.1c00855.
- (42) Laity, P.; Glover, P.; Hay, J. Composition and phase changes observed by magnetic resonance imaging during non-solvent induced coagulation of cellulose. *Polymer* **2002**, 43 (22), 5827-5837.
- (43) 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.
- (44) Huang, C.; Thomas, N. L. Fabrication of porous fibers via electrospinning: strategies and applications. *Polymer Reviews* **2020**, 60 (4), 595-647.
- (45) 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.
- (46) Kistler, S. Coherent expanded aerogels. *Rubber Chemistry and Technology* **1932**, 5 (4), 600-603.
- (47) Hüsing, N.; Schubert, U. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37 (1-2), 22-45.
- (48) Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chemical reviews* **2002**, 102 (11), 4243-4266.
- (49) Stergar, J.; Maver, U. Review of aerogel-based materials in biomedical applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2016**, 77, 738-752.
- (50) Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J. A Special Material or a New State of Matter: A

Review and Reconsideration of the Aerogel. *Materials (Basel)* **2013**, 6 (3), 941-968. DOI: 10.3390/ma6030941 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(51) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*; Academic press, 2013.

(52) Deuber, F.; Mousavi, S.; Federer, L.; Adlhart, C. Amphiphilic nanofiber-based aerogels for selective liquid absorption from electrospun biopolymers. *Advanced Materials Interfaces* **2017**, 4 (12), 1700065.

(53) Shen, Y.; Wang, L.; Liu, F.; Liu, H.; Li, D.; Liu, Q.; Deng, B. Solvent vapor strengthened polyimide nanofiber-based aerogels with high resilience and controllable porous structure. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, 12 (47), 53104-53114.

(54) Aegerter, M. A.; Leventis, N.; Koebel, M. M. *Aerogels handbook*; Springer Science & Business Media, 2011.

(55) Prakash, S. S.; Brinker, C. J.; Hurd, A. J. Silica aerogel films at ambient pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 190 (3), 264-275. Prakash, S. S.; Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Rao, S. M. Silica aerogel films prepared at ambient pressure by using surface derivatization to induce reversible drying shrinkage. *Nature* **1995**, 374 (6521), 439-443.

(56) Haereid, S.; Einarsrud, M.-A.; Scherer, G. W. Mechanical strengthening of TMOS-based alcogels by aging in silane solutions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, 3, 199-204. Bhagat, S. D.; Oh, C.-S.; Kim, Y.-H.; Ahn, Y.-S.; Yeo, J.-G. Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying. *Microporous and mesoporous Materials* **2007**, 100 (1-3), 350-355.

(57) Long, L. Y.; Weng, Y. X.; Wang, Y. Z. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. *Polymers (Basel)* **2018**, 10 (6). DOI: 10.3390/polym10060623 From NLM PubMed-not-MEDLINE.

(58) Wang, X.; Zhang, Y.; Jiang, H.; Song, Y.; Zhou, Z.; Zhao, H. Tert-butyl alcohol used to fabricate nano-cellulose aerogels via freeze-drying technology. *Materials research express* **2017**, 4 (6), 065006.

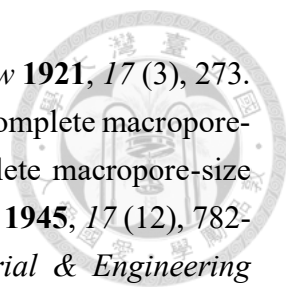
(59) Zhang, X.; Yu, Y.; Jiang, Z.; Wang, H. The effect of freezing speed and hydrogel concentration on the microstructure and compressive performance of bamboo-based cellulose aerogel. *Journal of Wood Science* **2015**, 61 (6), 595-601.

(60) Beaumont, M.; Kondor, A.; Plappert, S.; Mitterer, C.; Opietnik, M.; Potthast, A.; Rosenau, T. Surface properties and porosity of highly porous, nanostructured cellulose II particles. *Cellulose* **2017**, 24, 435-440.

(61) Williams, J. R.; Clifford, A. A.; Al-Saidi, S. H. Supercritical fluids and their applications in biotechnology and related areas. *Molecular biotechnology* **2002**, 22, 263-286.

(62) Błaszczyszki, T.; Ślosarczyk, A.; Morawski, M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method. *Procedia Engineering* **2013**, 57, 200-206.

- (63) García-González, C. A.; Camino-Rey, M.; Alnaief, M.; Zetzl, C.; Smirnova, I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *The Journal of Supercritical Fluids* **2012**, *66*, 297-306.
- (64) Ream, J.; Henry de Frahan, M.; Martin, M.; Yellapantula, S.; Grout, R. W. *Numerical simulations of the supercritical carbon dioxide round turbulent jet*; National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2019.
- (65) 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. 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.
- (66) 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.
- (67) 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.
- (68) 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.
- (69) Batchelor, C. K.; Batchelor, G. K. *An introduction to fluid dynamics*; Cambridge university press, 1967.
- (70) 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.
- (71) Liang, J.-W.; Prasad, G.; Wang, S.-C.; Wu, J.-L.; Lu, S.-G. Enhancement of the oil absorption capacity of poly (lactic acid) nano porous fibrous membranes derived via a facile electrospinning method. *Applied Sciences* **2019**, *9* (5), 1014.
- (72) Āzizik, M. N.; Özışık, M. N.; Özışık, M. N. *Heat conduction*; John Wiley & Sons, 1993.
- (73) Baetens, R.; Jelle, B. P.; Gustavsen, A. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* **2011**, *43* (4), 761-769.
- (74) Zhang, X.; Zhao, X.; Xue, T.; Yang, F.; Fan, W.; Liu, T. Bidirectional anisotropic polyimide/bacterial cellulose aerogels by freeze-drying for super-thermal insulation. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *385*, 123963.
- (75) Mohammed, A.; Abdullah, A. Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania, 2018*; Vol. 2018, pp 7-9.

- 
- (76) Washburn, E. W. The dynamics of capillary flow. *Physical review* **1921**, *17* (3), 273.
- (77) Ritter, H.; Drake, L. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **1945**, *17* (12), 782-786. Drake, L. Pore-size distribution in porous materials. *Industrial & Engineering Chemistry* **1949**, *41* (4), 780-785.
- (78) Stephan, K.; Laesecke, A. The thermal conductivity of fluid air. *Journal of physical and chemical reference data* **1985**, *14* (1), 227-234.
- (79) Ge, J.; Jia, Y.; Cheng, C.; Sun, K.; Peng, Y.; Tu, Y.; Qiang, Y.; Hua, Z.; Zheng, Z.; Ye, X. Polydimethylsiloxane-functionalized polyacrylonitrile nanofibrous aerogels for efficient oil absorption and oil/water separation. *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, *138* (45), 51339.
- (80) Liu, C.; Hsu, P.-C.; Lee, H.-W.; Ye, M.; Zheng, G.; Liu, N.; Li, W.; Cui, Y. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture. *Nature communications* **2015**, *6* (1), 6205.
- (81) 張鎧贇. 4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物孔洞纖維的製備以及其在空氣懸浮微粒吸附之應用. 國立臺灣大學, 台北市, 2021. <https://hdl.handle.net/11296/s4d3d6>.