

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

新型具奈米結構材料之製備 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 97-2221-E-032-005-
執行期間：97年08月01日至98年07月31日
執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

計畫主持人：賴偉淇

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：賴柏翔
碩士班研究生-兼任助理人員：陳莉茹
碩士班研究生-兼任助理人員：林奕
碩士班研究生-兼任助理人員：陳柏瑜
碩士班研究生-兼任助理人員：趙禹昇

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 98年10月21日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

新型具奈米結構材料之製備

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC-97-2221-E-032-005

執行期間：2008年08月1日至2009年7月31日

計畫主持人：賴偉淇

共同主持人：

計畫參與人員：趙禹昇、陳柏瑜、陳莉茹、林奕、賴柏翔

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫
及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

中華民國 98 年 10 月 20 日

摘要:

本研究是利用有機膠奈米模板合成高分子之結構與性質的研究，利用1,3:2,4-Dibenzylidene sorbitol(DBS)作為模板溶於styrene單體中，經由流變性質分析，證實其為一有機膠。隨後加入起始劑Benzoyl peroxide (BPO)及交聯劑Divinyl benzene (DVB)以熱起始聚合反應合成高分子，經由AFM的結構分析鑑定可知，DBS在Polystyrene中是一3D網狀結構之奈米纖維，其平均直徑隨著DBS含量增加而增加；當加入DVB後，DBS自組裝奈米纖維其糾纏現象較未加入DVB時有增加的趨勢；DVB含量的增加對於奈米纖維直徑並無明顯的影響。利用GPC分析可知添加DBS合成後的高分子可些微提升其分子量。由TGA、DSC可得知DVB及DBS濃度的增加亦有助於熱裂解溫度及玻璃轉移溫度的提升。由DMA可知其機械性質亦隨著DVB及DBS濃度的增加而提升。經BET分析可知，當去除有機膠模板後，其比表面積會隨著DBS奈米纖維直徑增加而增加，但上升幅度隨濃度上升而下降；當未加入DVB時DBS分散性會較加入DVB時好，因此比表面積較大；加入DVB後，其比表面積亦會隨DVB含量增加而上升，因低濃度時模板分子較容易自聚，因此在去除模板後所得到之孔洞平均尺寸會較大，而隨著DVB濃度上升，其孔洞平均尺寸隨之下降，因此，其比表面積變化隨DVB濃度上升而上升。

關鍵字: 自組裝、奈米纖維、DBS

Abstract:

We describe the preparation of nanostructured polymeric materials by polymerizing a monomer within a scaffold composed of self-assembled 1,3:2,4-Dibenzylidene sorbitol (DBS) nanofibrils. Here, we induce DBS nanofibrils in styrene and then thermally initiate the free-radical polymerization of the monomer. AFM results show that the DBS network consisted of nanofibrils measuring from 10 nm to 100 nm in diameter. The diameter sizes of DBS nanofibrils are slightly thicker at the higher DBS concentration. However, the sizes of DBS nanofibrils not affected by the addition of DVB. The DBS nanofibrils of PS samples with DVB are much more closely-packed and entangled than those without DVB. By GPC analysis, we found that adding DBS in polystyrene (PS) samples can slightly increase the molecular weights. The thermal and mechanical properties of PS/DVB/DBS are higher than those of the neat PS. The DBS nanofibrils can also be subsequently extracted from the polymer leaving behind a network of nanoscale pores. The porosity of the resulting polymer has been characterized by the BET technique. Without the amounts of DVB, entangled DBS nanofibrils would cause the decrease of the surface areas of samples after washing. The surface areas of PS samples with DBS by adding DVB are found to increase with the increase of DVB contents. It is possible that a higher degree of chemical cross-linking may lead to less interconnected pores and thus gives smaller spaces for the presences of DBS nanofibrils. On the other hand, the higher DBS contents or larger sizes of DBS nanofibrils both could cause the higher surface areas after washing DBS nanofibrils .

Keywords: self-assembled , DBS, nanofibrils

簡介

DBS 的介紹，二苯亞甲基山梨醇(Dibenzylidene sorbitol) [1-22]，簡稱DBS，是一種兩性分子化合物[23]，亦是一種低分子量的有機膠化劑，結構如 Fig 1，類似蝴蝶的結構。疏水端的苯基團使 DBS

容易溶解於有機溶劑，而親水端氫氧基團由於氫鍵作用力的產生，在具有高分子熔融體或有機溶劑的環境中，自我聚集形成奈米纖維(nanofibrils)，其纖維直徑約 10 nm，並且產生三度立體空間的網狀結構，而形成凝膠，稱之為有機膠(organogels)。值得注意的是 DBS 能在許多有機溶劑中加熱後完全溶解，且只要很低的濃度即會產生物理性凝膠，其所形成的有機膠，在加熱時會融化，冷卻時迅速凝膠化，為一熱可逆性凝膠。在凝膠模板技術中，若將膠化劑溶於單體中，假使也能形成有機膠，再將單體聚合成高分子，最後利用溶劑去除其中的有機膠，以製造多孔性高分子材料。本研究的實驗合成方法，選擇凝膠模板技術，原因是微胞模板技術及液晶模板技術其缺點在於聚合成高分子時，通常會有相分離的產生，且所產生的孔洞尺寸較難達到奈米級尺寸。在比較之下，若一分子利用其物理性凝膠的特性，自我聚集形成網狀結構，在聚合過程中，這些分子利用其間的作用力，如氫鍵作用力，分子間引力強，可以維持因自組裝而形成的奈米結構，因此在單體聚合成高分子過程中，有機膠結構不會容易遭到破壞，亦不會有相分離的情況產生。無庸置疑地，凝膠模板技術克服了其他兩種方法所產生的缺點，此外其他合成技術大多都是探討球型多孔材料，然而利用凝膠模板技術，對於圓柱型孔洞材料製備則較容易 [24-29]。

實驗

藥品：

二苯亞甲基山梨醇 (1,3:2,4-Dibenzylidene sorbitol;DBS)、二乙烯苯 (Divinyl benzene;DVB)、苯乙烯 (Styrene)、苯甲醯過氧化物 (Benzoyl peroxide ; BPO)。

實驗流程：

1. DBS 有機膠探討

將不同含量的 DBS 和 2 mL styrene 混合後，放至 100°C 的加熱板上，使 DBS 完全溶解，而後自加熱板移開，置於室溫下，待樣品恢復至室溫，即可獲得 DBS/styrene 有機凝膠。將不同含量之 DBS 溶於 styrene 單體中以形成有機膠，靜置三天後，利用流變儀做頻率掃描，設定角頻率從 100(1/s)掃描至 0.01(1/s)；可得 G' 及 G'' 對角頻率(ω)之關係圖。

2. DBS 有機膠模板合成高分子之結構與性質分析

將不同含量的 DBS 和 styrene 混合後，放至 100°C 及 200rpm 的加熱板上，使 DBS 完全溶解，然後快速加入 DVB 及 1wt% 的熱起始劑 BPO，BPO 會瞬間溶解，而後將樣品自加熱板移開，置於室溫下，待樣品恢復至室溫，最後放入 80°C 的烘箱 24 小時，使樣品進行聚合反應。將樣品利用旋轉塗佈的方式將樣品塗佈於 silicon wafer 上，隨後進行 AFM 分析，樣品利用輕拍式模式進行結構分析。將 5~10 mg 的樣品放入微差掃描熱分析儀中，在氮氣環境下 (氮氣流量：50 mL/min)，以每分鐘 10 °C 升溫速率由常溫升溫至 150 °C (此為 first run) 停留 1 分鐘，然後在以每分鐘 20 °C 下降至 30 °C，最後再以每分鐘 10 °C 升溫至 150 °C (此為 second run)，而 T_g 是以 second run 之曲線利用半高法求得。將樣品製作成 DMA 所需之試片，尺寸為：長 23mm、寬 6mm、厚度 1.5mm，所得樣品置於加熱爐中，利用單懸臂夾具放置樣品，於氮氣環境下測試。以 5 °C /min 速率，1Hz 之頻率，由 40 °C 升至 140 °C 做升溫掃描方式進行實驗，可得儲存模數(E')的變化；利用 $\tan \delta$ 可觀察玻璃轉移溫度的變化。

3. DBS 有機膠模板製備多孔性高分子

將已製備好的樣品，利用行星式球磨機將其磨成粉末，而後再利用乙醇在 70 °C 下，將已磨成粉末之樣品連續洗滌七天，以達到將模板去除的目的。樣品取樣為 0.3~0.5 g，實驗步驟可分為兩階段，

第一階段為除氣(degas)，實驗在 70 °C 下除氣 24 小時，以將吸附於樣品表面的水氣抽離；第二階段為比表面積及氣體吸附性質分析，此實驗採用氮氣在液態氮的溫度下(77K)進行。

結果與討論

1. DBS 有機膠探討

從 Fig 2 可觀察到其彈性模數 G' 大於黏性模數 G'' 。且 G' 與 G'' 亦不會隨著頻率而改變，因此可以確定 DBS/styrene 具有凝膠性質。同時在 Fig 3 中亦可觀察到，當 DBS 濃度增加時，其彈性模數 G' 亦隨之上升，此因當 DBS 濃度增加時，DBS 分子間的碰撞頻率增加，其自組裝行為會優於濃度低時，因此會較堅硬而導致模數上升。DBS 及 DVB 含量對於有機膠形成的影響，當 DBS 添加 0.5 wt% 時會形成有機膠，而其上限濃度在 3.5 wt%，當超過此濃度時即會產生分相。此外，當添加 DBS 3 wt%、DVB 超過 20 wt% 時，可觀察到有分相的情形產生。

2. DBS 有機膠模板合成高分子之結構與性質分析

從 Fig 4 ~ Fig 5 為改變 DBS 含量對於結構的影響，隨著 DBS 成分的增加，可發現自組裝奈米纖維直徑亦隨之增加。Fig 4、Fig 6~ Fig 7 為固定 DBS 含量，觀察 DVB 含量的改變對結構的影響。可以觀察到當加入 DVB 後，DBS 自組裝奈米纖維其糾纏現象相較於未加入 DVB 時有增加的趨勢；隨著 DVB 成分的增加，其自組裝奈米纖維平均直徑依然為 15 nm 左右，因此 DVB 對於纖維直徑並無明顯的影響。

Fig 8 為 DSC 數據圖，由圖中可發現，當交聯劑 DVB 濃度提高，其玻璃轉移溫度也隨之上升，此與交聯程度有關，因當系統交聯程度提高時，分子鏈間阻礙分子運動的交聯點增多，導致分子鏈更難以運動，因此玻璃轉移溫度隨之上升。而 DBS 濃度提高，其玻璃轉移溫度亦有上升的趨勢，原因為當 DBS 濃度增加時亦會增加系統的物理交聯程度，因 DBS 奈米細纖維自組裝所形成之 3D 網狀結構亦會造成分子鏈活動的阻礙，因此玻璃轉移溫度隨之上升。同時從膨潤度的實驗結果亦可知，當 DVB 及 DBS 濃度增加時，其膨潤度皆下降，如此可知 DVB 及 DBS 的增加將會提升交聯密度，因此玻璃轉移溫度隨之上升。

表一為 DMA 分析表，利用 $\tan \delta$ 觀察玻璃轉移溫度的變化，當交聯劑 DVB 濃度提高，其玻璃轉移溫度亦隨之上升，此與 DVB 化學交聯程度有關，因當系統交聯程度提高時，分子鏈間阻礙分子運動的交聯點增多，導致分子鏈更難以運動。當 DBS 濃度提高，其玻璃轉移溫度亦有上升的趨勢，因 DBS 濃度增加時亦會增加系統的物理交聯程度，其自組裝奈米細纖維所形成之 3D 網狀結構亦會造成分子鏈活動的阻礙，因此玻璃轉移溫度隨之上升。由表中可發現儲存模數(E')隨 DVB 含量提高而提高，此與交聯程度有關，當交聯程度提高時，分子鏈間阻礙分子運動的交聯點增多，因此當 DVB 含量增加，其儲存模數(E')亦隨之增加。儲存模數(E')亦隨著 DBS 含量提高而提高，有此現象是因類似加入一奈米複合材料於 PS 中，DBS 奈米纖維做為強化材，因此當 DBS 含量增加，其儲存模數(E')亦隨之增加。

3. DBS 有機膠模板製備多孔性高分子

Fig 9 為 BET 數據圖，當未加入 DBS 時，所製備的 PS 是緻密的，其比表面積值幾乎為零。未加入 DVB 時，其比表面積值皆較加入 DVB 之樣品高，因在 DVB 的環境中，DBS 奈米細纖維間的糾纏現象較高，因此去除 DBS 模板後，所得孔洞平均尺寸較大，此將會使比表面積值低於未加入 DVB 時。當加入 DVB 後，其比表面積變化亦會隨著 DVB 濃度上升而上升，因低濃度時，將會使內部孔洞較易連結，因此去除模板後所得之孔洞平均尺寸亦會較大，而隨著 DVB 濃度的上升，其孔洞平均尺寸隨之下降。因此，其比表面積變化隨著 DVB 濃度上升而上升。隨著 DBS 濃度的上升，其所測得的比表面積亦隨之上升，因奈米纖維直徑當 DBS 濃度增加時隨之上升，因此去除模板後，其孔洞

尺寸亦會隨著 DBS 濃度增加而變大，所以比表面積值隨之增加，示意圖如 Fig 13。當 DVB 濃度增加時，可由結構中觀察其纖維直徑並不會隨之改變，因此對比表面積僅有些微的影響，而主要影響原因還是來自於 DBS 濃度的差異。

結論

綜合以上分析結果與討論可知，當添加 DBS 及 DVB 時，可確實提升材料的熱穩定性及機械性質；而去除有機膠模板後，亦可提升材料吸附性質，進而形成一多孔洞材料。

計畫成果自評部份

本研究內容與原計畫相符並且達成預期的目標，即成功地利用加入 DBS 有機膠於高分子製備出新型的奈米複合材料與多孔性高分子；且改變 DBS 含量與交聯劑(DVB)含量，造成結構的不同，以製備出不同性質的高分子材料。研究之成果即將發表於國際期刊如下：

1. **W. C. Lai*** and S. C. Tseng "Novel Polymeric Nanocomposites and Porous Materials Prepared Using Organogels ", *Nanotechnology*, accepted (2009) (NSC 97-2221-E-032-005)
2. **W. C. Lai*** and Po-Hsiang Lai "Synthesis and Characterization of Polystyrene with DBS Networks", *Macromol. Chem. Phys.*, revision under review (2009). (NSC 97-2221-E-032-005)

參考文獻

1. Yamasaki, S.; Ohashi, Y.; Tsutsumi, H.; Tsujii, K. *Bull Chem Soc Jpn* **1995**, 68, 146.
2. Watase, M.; Nakatami, Y.; Itagaki, H. *J Phys Chem B* **1999**, 102, 2366.
3. Thierry, C.; Straupe, B.; Lotz, J.; Wittmann, C. *Polym. Commun.* **1990**, 31, 299.
4. Watase, M.; Itagaki, H. *Bull Chem Soc Jpn* **1998**, 71, 1457.
5. Sterzynski, T.; Lambla, M.; Crozier, H. *Adv Polym Tech* **1994**, 13, 25.
6. Angyal, S. J.; Lawler, J. V. *J Am Chem Soc* **1944**, 66, 837.
7. Nahir, T. M.; Qiu, Y. J.; Williams, J. L. *Electroanalysis* **1994**, 6, 972.
8. Fernandez, J. A. *United states patent* **1980**, 4187072.
9. Kato, T.; Kondo, G.; Hanabusa, K.; Kutsuna, T.; Ukon, M. *United states patent* **2000**, 6074710.
10. Bhatt, D.; Rizvi, R.; Galleguillos, R. *United states patent* **2000**, 6132704.
11. Isogawa, H.; Anraku, H.; *United states patent* **1996**, 5510237.
12. Ishiwatari, T.; Tsushima, K. *United states patent* **1996**, 5554649.
13. Kasat, R. B.; Lee, W.; McMarthy, D. R.; Telyan, N. G. *United states patent* **1996**, 5490979.
14. Roehl, E. L.; Tan, H. B. *United states patent* **1979**, 4154816.
15. Meunir, M. J.; *An Chim Phys* **1891**, 22, 412.
16. Schamper, T.; Jabloc, M.; Randhawa, M. H.; Senatore, A.; Warren, J. D. *J Am Chem Soc* **1986**, 37, 225.
17. Kobayashi, T.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Hihon Reoraji Gakkaishi* **1989**, 17, 155.
18. Mercurio, D. J.; Khan, S. A.; Spontak, R. J. *Acta* **2001**, 40, 38.
19. Fahrlander, M.; Fuchs, K.; Friedrich, C. *J Rheol* **2000**, 1103.
20. Smith, J. M.; Katsoulis, D. E. *J Mater Chem* **1995**, 5, 1899.
21. Ilzhoefer, J. R.; Broom, B. C.; Nepa, S. M.; Vogler, E. A.; Khan, S. A.; Spontak, R. J. *J Phys Chem* **1995**, 12, 69.
22. Ilzhoefer, J. R.; Spontak, R. J. *Langmuir* **1995**, 11, 3288.
23. Terech, P.; Weiss, R. G. *Chem Rev* **1997**, 97, 3133.
24. Gankema, H.; Hempenius, M. A.; Moller, M. *Recl Trav Pays-Bas* **1994**, 113, 241.
25. Gankema, H.; Hempenius, M. A.; Moller, M.; Johannson, G.; Percrc, V. *Macromol Symp* **1996**, 102,

381.

26. Gu, W.; Lu, L.; Chapman, G. B.; Weiss, R. G. *Chem Commun* **1997**, 21, 543.
27. Aoki, K.; Kudo, M.; Tamaoki, N. *Org Lett* **2004**, 6, 4009.
28. George, M.; Weiss, R. G. *Chem Mater* **2003**, 15, 2879.
29. Tan, G.; Singh, M.; He, J.; John, V. T.; McPherson, G. L. *Langmuir* **2005**, 21, 9322.

Table 1 樣品 DMA 分析表

	E' (MPa) at 40°C	Tan δ (°C)
PS 0-0	7255	113
PS 1-5	13671	118
PS 2-5	15950	121
PS 3-5	19602	124
PS 1-10	16049	120
PS 1-15	18550	122
PS 1-20	20084	125

註：PS DBS (wt%) -DVB (wt%)

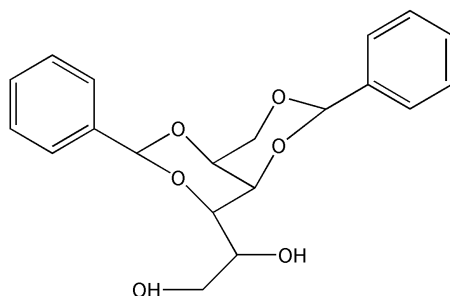


Fig 1 DBS 結構圖

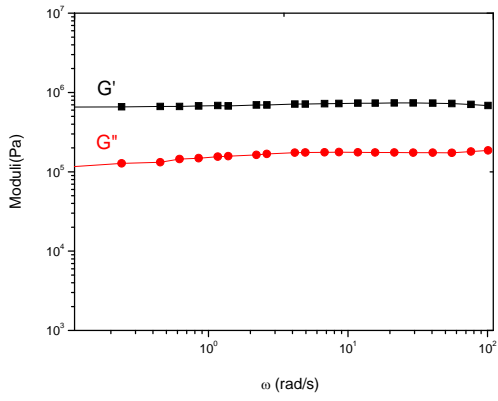


Fig 2 1 wt% DBS/Styrene 有機膠流變性質圖

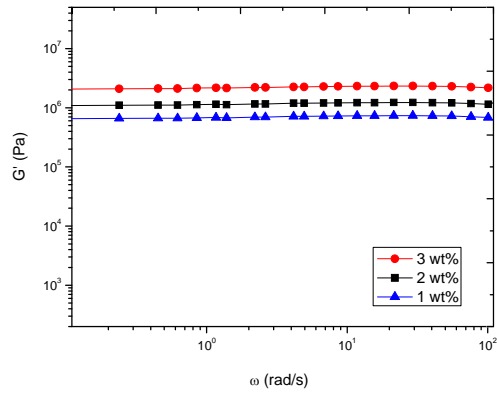


Fig 3 含不同 DBS 之有機膠流變性質圖

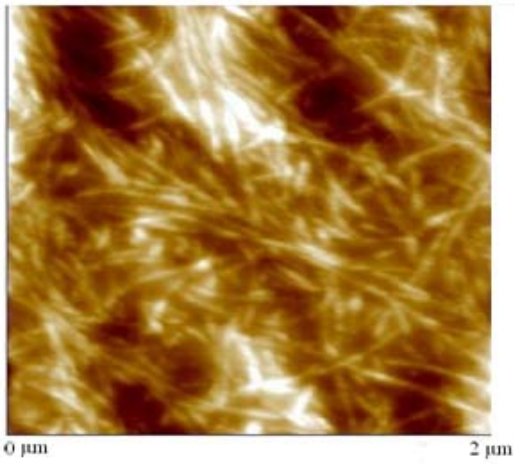


Fig 4 PS 1-0 AFM 結構分析圖

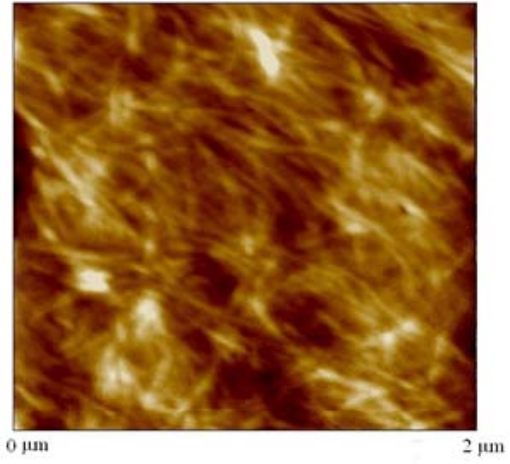


Fig 5 PS 2-0 AFM 結構分析圖

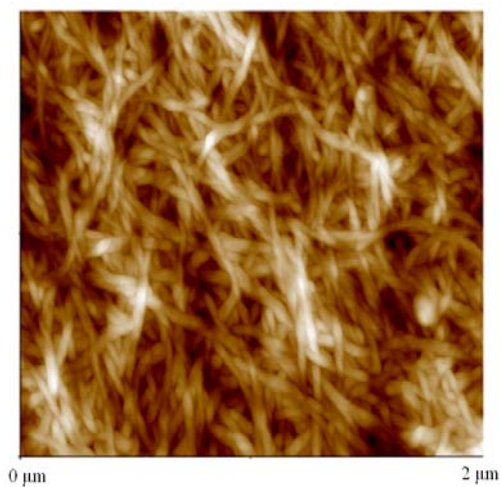


Fig 6 PS 1-5 AFM 結構分析圖

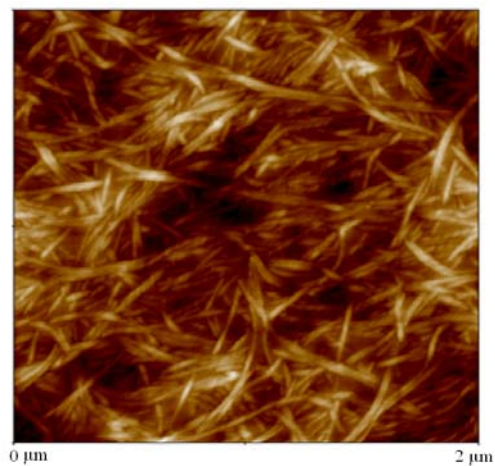


Fig 7 PS1-15 AFM 結構分析圖

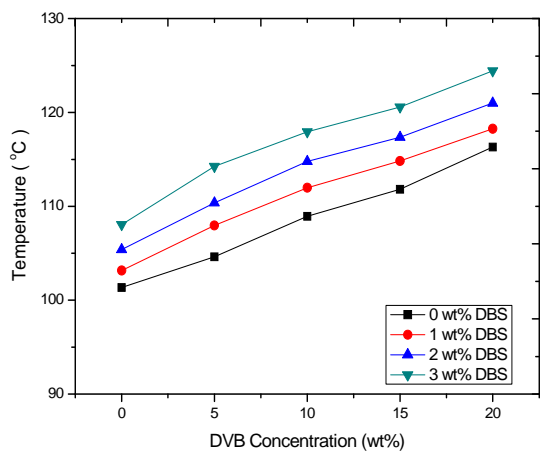


Fig 8 PS/DBS/DVB DSC 數據圖

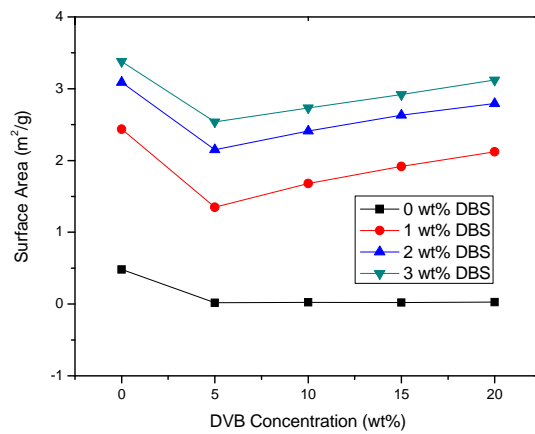


Fig 9 PS/DBS/DVB BET 數據圖

行政院國家科學委員會補助國內專家學者出席國際學術會議報告

98年7月22日

報 告 人 姓 名	賴偉淇	服 務 機 關 及 職 稱	淡江化材系 助理教授
會 議 時 間 地 點	2009.7/12-7/14 日本神戶	本 會 核 定 補 助 文 號	97-2221-E-032-005-
會 議 名 稱	(中文)第五屆亞洲薄膜會議 (英文)The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society (AMS-5)		
發 表 論 文 題 目	(中文)利用聚乙炔醇/聚乳膠高分子摻合物的不同結晶行為來 製備多孔性聚乳膠薄膜 (英文) Porous PLLA membranes prepared from PEG/PLLA blends under different crystallization conditions		

報告內容應包括下列各項：

一、參加會議經過

本次會議是在日本神戶市舉行。會議從7月12日到7月14日，共是3天的議程。本人於12日下午抵達會場並且註冊，晚上參加歡迎會。14日的上午發表壁報論文。

二、與會心得

亞洲薄膜學會（Aseanian Membrane Society）主辦每年舉行一次之國際會議，今年為第五屆，而去年則是在台灣舉辦。本次共有五百多篇的論文投稿，除了 Douglas R. Lloyd 等重要學者在內的五場專題演說，另有近百場的研究報告。

本屆大會主題內容共分成九大領域，分別為薄膜在生化之應用、飲用水與廢水之應用、能源應用、薄膜輸送現象、氣相分離與預蒸發、薄膜製程、無機薄膜、薄膜污垢處理與薄膜材料製備，內容涵蓋範圍極廣。所有投稿中數目最多者是薄膜材料的製備，可見相關研究目前仍相當受到重視，本人發表的部份也屬於此領域，因此受益良多，得到許多研究相關的知識。

我這次會議的論文題目是 Porous PLLA membranes prepared from PEG/PLLA blends under different crystallization conditions，屬於薄膜材料製備之領域。聚乳膠(PLLA)為生物可分解高分子，能適用於環保材料（綠色製程）與生醫材料。近年來，生物可分解高分子因其具有之生物分解能力而備受矚目，引起許多學者們在生產製程、物理性質、改造及利用其生物分解的潛力等方面的研究興趣。由於生物可分解高分子 PLLA 分解速率慢，因此利用親水性強的聚乙二醇(PEG)與 PLLA 進行摻合，探討其相容性、結晶行為與結構繼而控制其分解速率與物性。因此本研究的目的是將 PEG 與 PLLA 以溶劑揮發(solvent casting)的方式進行摻合(blending)，希望藉由控制結構的方式來調節材料的物性。由於 PEG 與 PLLA 皆是屬於結晶性高分子，因此可以利用其不同的結晶方式，如改變 PEG 與 PLLA 的結晶順序，來造成不同的結晶結構與形態學。本實驗的重點在製備多孔性 PLLA 薄膜，由於製成多孔狀結構之薄膜可運用在培養細胞及組織工程上的用途，因此探討利用新型的方式來製備多孔性的 PLLA 薄膜。利用不同結晶方式來製備多孔性 PLLA 薄膜。我們的作法是在 PEG 結晶生成前，控制不同 PLLA 的結晶溫度來造成無定形相排出程度的不同，接著利用溶劑將 PEG 溶解，製備出不同孔洞的薄膜。最後使用掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察薄膜的孔洞大小。本次為壁報形式發表，在解說時段以英語和不同國家的學者交換心得並討論後續可能的研究方向。

參加此次的國際性會議讓我視野更開闊，也了解國際間在學術上的競爭與交流，每一個與會人士都是有備而來，對於有興趣的主題大家都不會輕易讓機會消失，非常踴躍而主動的討論，因此更顯得英文的聽說讀寫都相當重要，演講的技巧也很重要，可以讓台下的聽眾容易有共鳴，親身參與會議更可以直接獲得與研究相關的訊息和交流，以及意見的回饋。最後，由衷感謝國科會提供補助，減輕大部分的經濟負擔。

三、考察參觀活動(無是項活動者省略)

四、建議

我國應多主動的補助、舉辦國際會議，此將促進學術交流與國際合作的機會，對於提昇國際競爭力與國際學術地位亦有助益。

五、攜回資料名稱及內容

AMS-5 會議手冊：大會議程、論文摘要 論文光碟：論文全文及索引

六、其他

Porous PLLA membranes prepared from PEG/PLLA blends under different crystallization conditions

Wei-Chi Lai^{1*} and Wen-Bin Liao²

¹ *Department of Chemical and Materials Engineering, Tamkang University, No. 151, Ying-chuan Road, Tamsui, Taipei County, Taiwan 25137, ROC*

² *Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University, No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei, Taiwan 10617, ROC*

wclai@mail.tku.edu.tw

Abstract—We propose a route to making novel porous poly(L-lactic acid) (PLLA) membranes by different crystallization conditions such as crystallization temperature of PLLA in Poly(ethylene glycol) (PEG)/PLLA blends. The final porous PLLA membranes were prepared by the extraction of PEG. The pore sizes and structures of PLLA membranes were investigated by scanning electron microscopy (SEM). When the crystallization temperature of PLLA was higher, the higher diffusion coefficient D of the amorphous component in the blend and the lower spherulitic growth rate G of PLLA would increase the δ parameter (the ratio between D and G). Thus, if the PEG is extracted by solvent, the following sample could have the larger pore size of PLLA. On the other hand, the lower crystallization temperature of PLLA would cause the smaller pore size of PLLA. Porous structure due to the removal of PEG was found in all PLLA membrane samples. The shape of the porous structure was irregular. The sizes of the pores ranged from 100 nm to 5 μm .

I. INTRODUCTION

Poly(L-lactic acid) (PLLA) is a biodegradable thermoplastic polyester and has paid a lot of attentions due to their potential applications as biomedical and environment-friendly materials. Poly(ethylene glycol) (PEG) shows hydrophilicity, low toxicity and is a biocompatible crystalline polymer. Up to now, the binary blends of a biodegradable polymer, PLLA, with

a biocompatible polymer, PEG, have been reported. From our previous studies [1], the effect of end groups of PEG (2OH, 1OH-1CH₃ and 2CH₃) on the miscibility and crystallization behavior of PEG/PLLA blends was investigated.

II. EXPERIMENTAL SECTION

Poly(L-lactic acid) (PLLA) used in this study was obtained from Polysciences Co., and its weight-average molecular weight was 200000. Poly(ethylene glycol) methyl ether (PEG) obtained from Aldrich Co. had a weight-average molecular weight 2000.

Preparation of PEG and PLLA blends was carried out by solvent-casting method. The blending components were dissolved in chloroform yielding a 2% (0.4 gram polymer blends / 20 ml solvent) solution. The solution was subsequently poured onto a glass dish. A film was obtained after evaporating most chloroform solvent very slowly under ambient condition at room temperature. The membrane was then further dried in vacuum at 80 °C for 24 hours.

The surface microstructure of PEG/PLLA blends was observed by JEOL JSM-6300 scanning electron microscope (SEM). PEG and PLLA were dissolved in chloroform solution according to the desired composition. Then the solution was dropped on the glass. When the solvent evaporated, the thin film would be obtained. The samples were first melted on a Linkam THMS 600 hot stage at 180 °C for 3 min. The samples were quickly cooled to their crystallization temperature until the PLLA crystals formed completely.

Then the samples were quickly quenched to 25 °C till the PEG crystals formed completely.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Our method to make porous PLLA membranes is using the different crystallization conditions of PEG/PLLA blends. Different crystallization conditions would result in the change of morphology and structure of PEG/PLLA blends. From our previous work [1], only PLLA crystallizes and PEG acts as a non-crystallizable component at crystallization temperature from 100 to 130°C for PEG/PLLA blends. The variation of PLLA spherulite radius with time is linear between these temperatures, which mean that the crystallization environment at the growth front is same during the crystallization process. This result suggests that PEG and un-crystallized PLLA could be trapped in the intra-spherulitic regions. In this work, we choose two different crystallization conditions. One is PEG/PLLA blends crystallized at 100°C, and the other is those crystallized at 130°C (only PLLA can crystallize at these temperatures). After the PLLA crystals form completely at 100 and 130°C, both samples are quickly quenched to 25°C until the PEG crystals form completely. Actually, amorphous or crystalline PEG is not so important in this system because either PEG would be extracted by the solvent. Thus, the crystallization conditions of PEG for all PEG/PLLA blends were at the same crystallization temperature (25°C) in this system.

The kinetics of spherulitic growth in crystalline polymers was developed by Keith and Padden[2]. According to Keith and Padden, a parameter of major significance is the quantity:

$$\delta = \frac{D}{G} \quad (1)$$

where D is the diffusion coefficient for impurity in the melt and G represents the radial growth rate of a spherulite. The quantity δ , whose dimension is that of length, determines the lateral dimensions of the lamellae. For the semicrystalline polymer blend systems, δ defined the scale of segregation down to the lamellar

dimension. If δ is of the order of magnitude of the interlamellar distance of the pure crystalline polymer, interlamellar segregation will be expected. For δ of the order of fibril thickness ($\sim 0.1 \mu\text{m}$), interfibrillar segregation would occur ; larger δ s correspond to interspherulitic segregation. The higher D or lower G would cause the increase of the δ parameter, and the non-crystallized components could be excluded much. In this study, the non-crystallized components are the melted PEG (totally amorphous) and the non-crystallized PLLA at 100 and 130°C, and it could be trapped in the intra-spherulitic regions. [1] At higher crystallization temperature (130°C), the higher temperature and the correspondingly large values of D generally increase the values of δ . On the other hand, the spherulitic growth rate of PLLA at 130°C was smaller than those at 100°C [1]. The lower G also enhances the values of δ . Therefore, the goal of this study is to develop a new class of porous structure of PLLA using a simple approach. The higher crystallization temperature of PLLA could cause the larger values of δ . If the melted PEG is extracted by solvent, the following samples could have larger pore size of PLLA. On the contrary, as the crystallization temperature is lowered and the values of δ decreases, the samples which are washed by solvent could induce the smaller pore size of PLLA.

Figures 1-2 present the SEM micrographs of extracted PEG from PEG/PLLA 30/70 and 50/50 blends isothermally crystallized at (a) 100°C and (b) 130°C until PLLA crystals completely formed. Then the samples were quickly quenched to 25 °C till the PEG crystals formed completely. All the samples have found the porous structure due to the removal of PEG. The shape of the porous structure seems like a irregular shape. It is different from the Reference [3] and [4]. Mostly observed is the circle-like shape. From these Figures, the width of the porous structure is around 100 nm~5 μm . The pore size of all samples crystallizes at 130°C is larger than that of samples crystallizes at 100°C. The reason is that the higher D and lower G would increase the values of δ , and therefore the more

PEG could be excluded. The final samples would have a larger size of porous structure by the extraction of PEG.

REFERENCES

- [1] Lai, W.C., Liao, W.B. and Lin, T.T. *Polymer*, 45, 3073 (2004).
- [2] Keith, H.D. and Padden Jr, F.J. *J. Appl. Phys.*, 35, 1270 (1964).
- [3] Nakane, K., Hata, Y., Morita, K., Ogihara, T. and Ogata, N. *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 965 (2004).
- [4] Tsuji, H., Smith, R., Bonfield, W. and Ikada, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 75, 629 (2000).

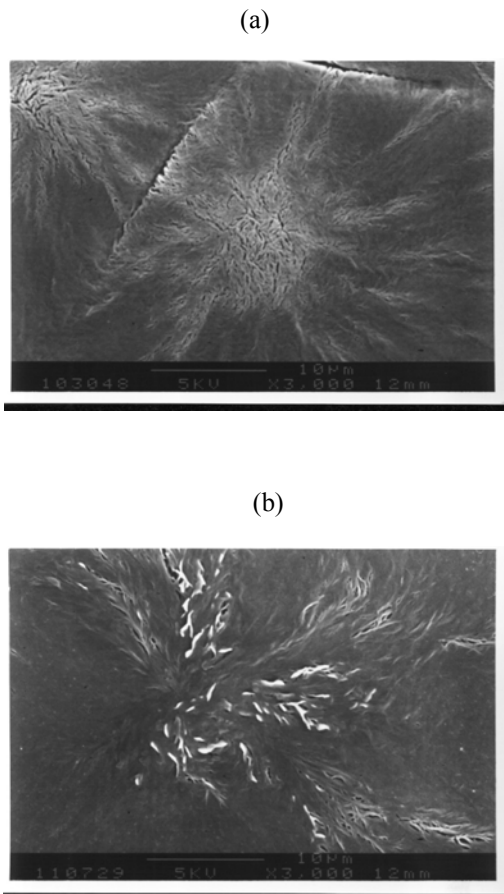


Fig. 1. SEM micrographs of extracted PEG from PEG/PLLA 30/70 blend isothermally crystallized at different crystallization temperature of PLLA (a) 100°C and (b) 130°C.

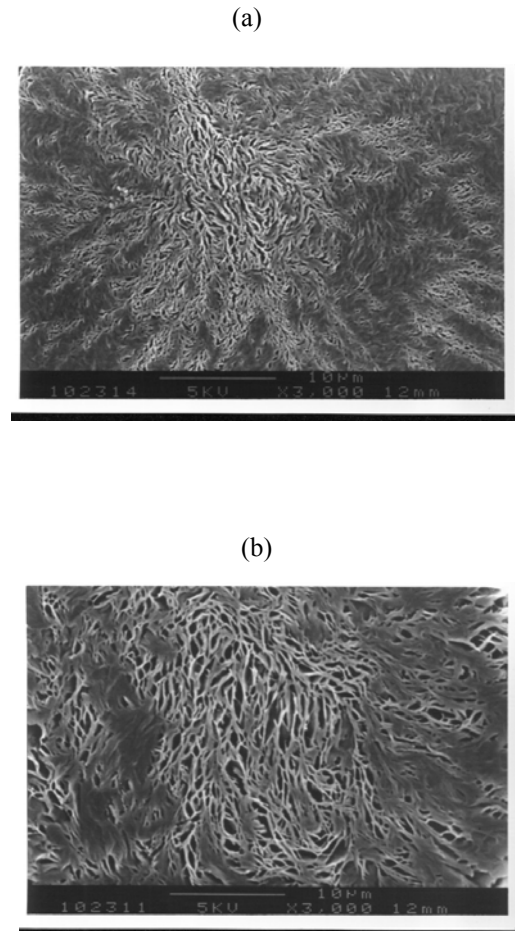


Fig. 2. SEM micrographs of extracted PEG from PEG/PLLA 50/50 blend isothermally crystallized at different crystallization temperature of PLLA (a) 100°C and (b) 130°C.

行政院國家科學委員會補助國內專家學者出席國際學術會議報告

98年7月22日

報 告 人 姓 名	賴偉淇	服 務 機 關 及 職 稱	淡江化材系 助理教授
會 議 時 間 地 點	2009.7/12-7/14 日本神戶	本 會 核 定 補 助 文 號	97-2221-E-032-005-
會 議 名 稱	(中文)第五屆亞洲薄膜會議 (英文)The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society (AMS-5)		
發 表 論 文 題 目	(中文)利用聚乙烯醇/聚乳膠高分子摻合物的不同結晶行為來 製備多孔性聚乳膠薄膜 (英文) Porous PLLA membranes prepared from PEG/PLLA blends under different crystallization conditions		

報告內容應包括下列各項：

一、參加會議經過

本次會議是在日本神戶市舉行。會議從7月12日到7月14日，共是3天的議程。本人於12日下午抵達會場並且註冊，晚上參加歡迎會。14日的上午發表壁報論文。

二、與會心得

亞洲薄膜學會 (Aseanian Membrane Society) 主辦每年舉行一次之國際會議，今年為第五屆，而去年則是在台灣舉辦。本次共有五百多篇的論文投稿，除了 Douglas R. Lloyd 等重要學者在內的五場專題演說，另有近百場的研究報告。

本屆大會主題內容共分成九大領域，分別為薄膜在生化之應用、飲用水與廢水之應用、能源應用、薄膜輸送現象、氣相分離與預蒸發、薄膜製程、無機薄膜、薄膜污垢處理與薄膜材料製備，內容涵蓋範圍極廣。所有投稿中數目最多者是薄膜材料的製備，可見相關研究目前仍相當受到重視，本人發表的部份也屬於此領域，因此受益良多，得到許多研究相關的知識。

我這次會議的論文題目是 Porous PLLA membranes prepared from PEG/PLLA blends under different crystallization conditions，屬於薄膜材料製備之領域。聚乳膠(PLLA)為生物可分解高分子，能適用於環保材料(綠色製程)與生醫材料。近年來，生物可分解高分子因其具有之生物分解能力而備受矚目，引起許多學者們在生產製程、物理性質、改造及利用其生物分解的潛力等方面的研究興趣。由於生物可分解高分子 PLLA 分解速率慢，因此利用親水性強的聚乙二醇(PEG)與 PLLA 進行摻合，探討其相容性、結晶行為與結構繼而控制其分解速率與物性。因此本研究的目的是將 PEG 與 PLLA 以溶劑揮發(solvent casting)的方式進行摻合(blending)，希望藉由控制結構的方式來調節材料的物性。由於 PEG 與 PLLA 皆是屬於結晶性高分子，因此可以利用其不同的結晶方式，如改變 PEG 與 PLLA 的結晶順序，來造成不同的結晶結構與形態學。本實驗的重點在製備多孔性 PLLA 薄膜，由於製成多孔狀結構之薄膜可運用在培養細胞及組織工程上的用途，因此探討利用新型的方式來製備多孔性的 PLLA 薄膜。利用不同結晶方式來製備多孔性 PLLA 薄膜。我們的作法是在 PEG 結晶生成前，控制不同 PLLA 的結晶溫度來造成無定形相排出程度的不同，接著利用溶劑將 PEG 溶解，製備出不同孔洞的薄膜。最後使用掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀察薄膜的孔洞大小。本次為壁報形式發表，在解說時段以英語和不同國家的學者交換心得並討論後續可能的研究方向。

參加此次的國際性會議讓我視野更開闊，也了解國際間在學術上的競爭與交流，每一個與會人士都是有備而來，對於有興趣的主題大家都不會輕易讓機會消失，非常踴躍而主動的討論，因此更顯得英文的聽說讀寫都相當重要，演講的技巧也很重要，可以讓台下的聽眾容易有共鳴，親身參與會議更可以直接獲得與研究相關的訊息和交流，以及意見的回饋。最後，由衷感謝國科會提供補助，減輕大部分的經濟負擔。

三、考察參觀活動(無是項活動者省略)

四、建議

我國應多主動的補助、舉辦國際會議，此將促進學術交流與國際合作的機會，對於提昇國際競爭力與國際學術地位亦有助益。

五、攜回資料名稱及內容

AMS-5 會議手冊：大會議程、論文摘要

論文光碟：論文全文及索引

六、其他