

申請日期： 92.1.17	IPC分類	C08L 75/04 (2006.01) 公告本
申請案號： 92101026		

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	一種高分子相分離的奈米結構與其應用
	英文	
二、 發明人 (共2人)	姓名 (中文)	1. 陳登科
	姓名 (英文)	1. Teng-Ko Chen
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	1. 桃園縣中壢市中大路300號國立中央大學化工與材料學系
	住居所 (英文)	1. Department of Chemical and Material Engineering, National Central University, No. 300, Junda Rd., Jungli City, Taoyuan, Taiwan 320, R.O.C.
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 國立中央大學
	名稱或姓名 (英文)	1. National Central University
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中文)	1. 桃園縣中壢市中大路300號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. No. 300, Junda Rd., Jungli City, Taoyuan, Taiwan 320, R.O.C.
	代表人 (中文)	1. 劉兆漢
	代表人 (英文)	1.



申請日期：	IPC分類
申請案號： 92101026	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共2人)	姓名 (中文)	2. 黃世敏
	姓名 (英文)	2. Shin-Min Hwang
	國籍 (中英文)	2. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	2. 桃園縣中壢市中大路300號化工與材料學系
	住居所 (英文)	2. Department of Chemical and Material Engineering, National Central University, No. 300, Junda Rd., Jungli City, Taoyuan, Taiwan 320, R.O.C.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



## 一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
------------	------	----	------------------

無

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。

## 五、發明說明 (1)

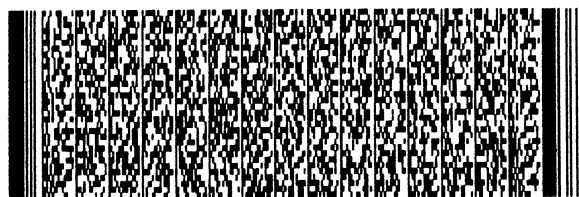
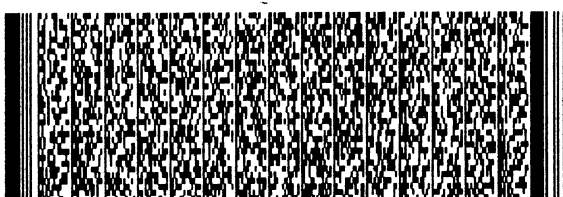
## 發明所屬之技術領域

本發明係有關於一種高分子相分離的奈米結構。其係由一高分子鏈段呈平行排列的網狀連續相，及由同一團聯高分子上之另一高分子鏈段為非平行排列的網狀連續相，兩相相互交叉所構成。以此奈米結構所構成之材料，具有透明、堅韌且易於加工等特性。

## 先前技術

在類似的高分子多鍊段團聯共聚物的合成與應用方面，嵌段式聚胺基甲酸酯(polyurethane, PU)及水性聚胺基甲酸酯的領域是相關性最大的領域。儘管文獻上對此二種聚胺基甲酸酯的合成方法、成膜性質、分散液安定度及機械性質等方面已有相當程度的瞭解，但在軟、硬質兩相之奈米自我組裝的相結構變化與物理性質之間的關係上卻沒有深入的探討。

由於商業上有應用價值之嵌段式聚胺基甲酸酯及水性聚胺基甲酸酯，均以極性式聚醇(polyol)所構成，例如聚醚及聚酯，在顯微鏡下均無法觀察其奈米結構，只能以示差掃描熱卡計(DSC)、動態機械分析儀(DMA)、小角X光散射(SAXS)及廣角X光繞射(WAXD)做部分的結構分析。但這些只能對其兩相結構做一模糊的猜測，且廣角X光繞射的研究也僅能指出其微域結構是否為低結晶性或不定形態。因無法看到真正的兩相結構。因此均無法合理的解釋其機械性質，更無法發展出更多不同領域之功能性。



## 五、發明說明 (2)

## 發明內容

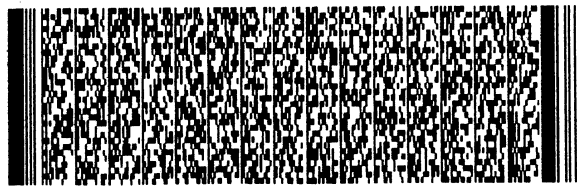
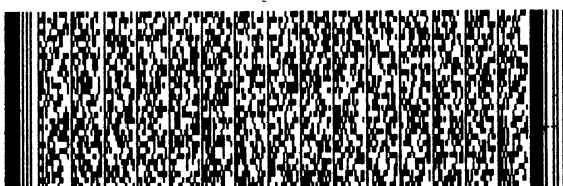
本發明之目的，係提供一種透明、堅韌且易於加工之高分子相分離的奈米結構。

本發明之另一目的，係藉由此高分子相分離的奈米結構，製備一具有高導電性之高分子材料。

本發明之又一目的，係提供一種藉由此高分子相分離的奈米結構來製備一具有0.3~10奈米大小孔洞之奈米穿孔材。

高分子團聯共聚物為習知被使用廣泛之材料，其中又以聚胺基甲酸酯為最主要被廣泛應用於各種應用上的材料之一。儘管文獻上對此一種聚胺基甲酸酯的合成方法、成膜性質、分散液安定度及機械性質等方面已有相當程度的瞭解，但在軟、硬質兩相之奈米自我組裝的相結構變化與物理性質之間的關係上卻沒有深入的探討。

發明人經潛心研究，於奈米等級的尺度下，研究分析此高分子團聯共聚物在軟、硬質兩相之奈米自我組裝的相結構變化與物理性質的關係，探討不同硬質段之單體種類、含量或離子基含量之變化，合成出數種系列具有不同分子量的疏水性羥基端聚丁二烯(hydrophobic hydroxyl terminated polybutadiene, HTPB)和硬質段組成與離子基含量的嵌段式聚胺基甲酸酯及水性聚胺基甲酸酯；再利用熱重分析儀(TGA)，穿透式電子顯微鏡(TEM)與動態機械分析儀的深入探討，研究由硬質段分子鏈經由自我組裝後



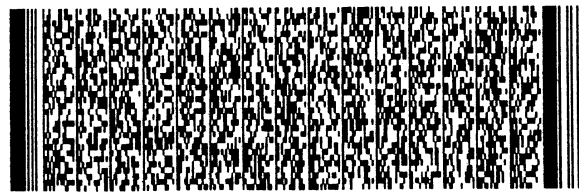
## 五、發明說明 (3)

所形成之奈米結構變化模式及其分子鏈在奈米結構內的排列情形，發明了一種高分子相分離的奈米結構。

本發明所指出的高分子相分離的奈米結構，此奈米結構具有網狀雙連續且相互交叉之分離相，兩相的寬度各在0.3~10奈米之間。構成此奈米結構的兩分離相的其中之一，係由一高分子鏈段以平行排列形式所構成，而另一相則由同一團聯高分子之另一高分子鏈段以非平行排列形式所構成。利用此奈米級網狀雙連續相所製成之薄膜為一具有透明性、堅韌性且易於加工之新材料，其可於縱向拉伸方向具有玻璃態之剛性，但同時於橫向曲折時又可具有可對摺之曲柔性。

上述結構中，若將呈網狀連續相的非平行排列高分子鏈利用化學處理方法分解後可形成孔徑為0.3~10奈米大小的奈米穿孔材。此外，本發明所述的結構中，其平行之高分子鏈段與非平行之高分子鏈段，可以選用不同化學結構、性質的高分子鏈段來取代，而依本發明的製造方法製造以上團聯高分子網狀雙連續相奈米材料，便可在光電高分子、薄膜高分子、吸附高分子、生醫高分子等領域發展出透明、易於加工且具有更佳機械性能及更佳功能性能的新材料。

本發明將藉由下述的實施方式的詳細說明及實施例做進一步的說明，這些實施例並不限制本發明前面所揭示之內容。熟習本發明之技藝者，可做些許之改良與修飾，但仍不脫離本發明之範疇。

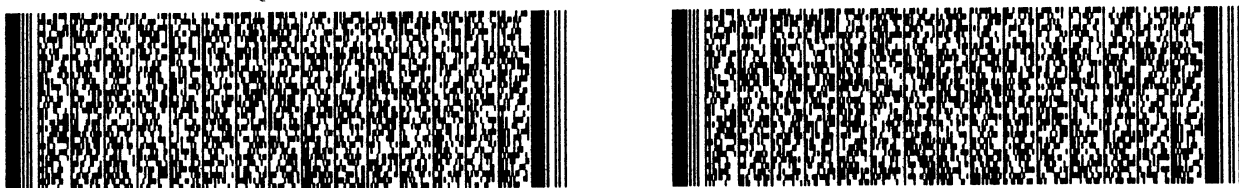


## 五、發明說明 (4)

## 實施方式

參閱第一圖，為根據本發明所述之高分子相分離之奈米結構實施例的穿透式電子顯微鏡照相圖。圖中白色束狀部分為呈平行排列的高分子鏈段相；圖中黑色部分為非呈平行排列的高分子鏈段相；圖中白色膨大部分為體積較大之中性基團或帶有離子之基團所在處。此高分子相分離的奈米結構具有網狀雙連續且相互交叉之分離相，兩相的寬度各在0.3~10奈米之間，較佳為0.4~5.0奈米。構成此奈米結構的兩分離相的其中之一，係由一高分子鏈段(圖中白色部分)以平行排列形式所構成，而另一相則由同一團聯高分子之另一高分子鏈段(圖中黑色部分)以非平行排列形式所構成。圖中平行排列之高分子鏈段束，係由2~100條，較佳為3~20條，的高分子鏈段呈平行排列所組成，該平行的高分子鏈段束會因鏈段中所含有的體積較大之中性基團或帶有離子之基團而有助於分岔成較細之鏈段束，分岔後的高分子鏈段束會再與鄰近的高分子鏈段再結合成平行之高分子鏈段束。由此種分岔，結合的平行高分子鏈段束會構成一具有三度空間立體網狀結構。

上述所指出的高分子鏈段，其基本化學結構為團聯共聚物，此團聯共聚物包含雙團聯、三團聯、多團聯及接支共聚物，這些聚合物，均可藉由逐步(step-)或鏈鎖(chain-)聚合(polymerization)的方式行團聯聚合反應而得。其可以如下之分子結構表示：



## 五、發明說明 (5)

( ~~~~~~++++B++++B++++B++ )n

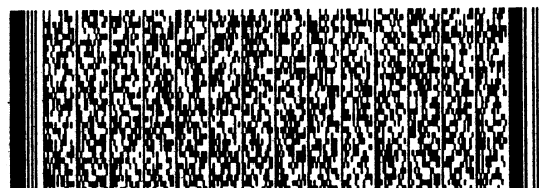
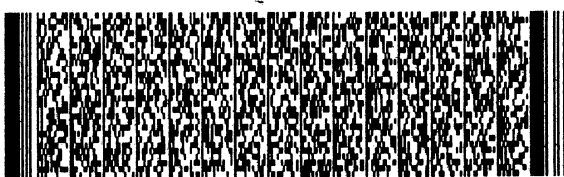
其中，"++++++" 表具有可平行排列之高分子鏈段，其可為逐步聚合的共聚物(step polymer)或鏈鎖聚合的共聚物(chain polymer)之鏈段，其鏈段分子量為50~20,000，較佳為200~8,000。

"B"，表可以為與"+"相同之重複單位，此情況等於沒有"B"。"B"的種類在此並沒有特別的限制，只要能與"+"共聚合即可。因此，"B"可為帶有較大的分子側基或長鏈分支的共單體，其分子側基或分支之長鏈又可以為中性基團或帶有離子之基團。若B為較長鏈之高分子鏈，則亦可取代"~~~~~"，此情況即為接支共聚物，但亦可同時保留原"~~~~~"鏈段。

"~~~~~"，表與"++B++"在製備溫度及條件下，具不兼容性之高分子鏈段。其於聚合形成本發明的奈米結構後，係構成結構中非平行排列的分子鏈段。

"n"，可為0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、…。n之數值理論上可至無窮大，在本發明中最佳為1~50。若n為0.5時，則其結構中將不具"~~~~~"，只有

"++++B++++B++++B++"。此情況下，"B"須為一帶有長分子鏈段之共單體，以形成接支共聚物並填滿第一圖中標示為黑色的部分。





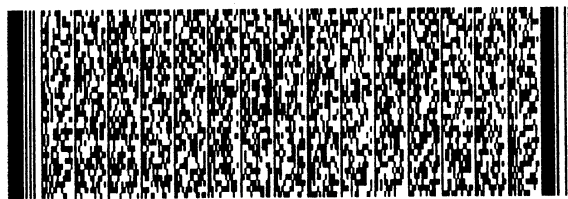
## 五、發明說明 (6)

由上述所指出的高分子鏈段所構成的奈米結構，因其中一相內高分子鏈段間呈平行排列，且相與相之間的距離在0.3~10奈米之間，此距離極小於光波的波長，因此根據本發明的奈米結構具有高度的透光性。此外，因分子間自我緊密的結合，使本發明所述之奈米結構為具有不錯的堅韌性且易於加工之新材料。

另外，習知導電高分子中會影響其導電度的高分子結構應有以下之特質：

- a. 高分子主鏈上具展開的共軛雙鍵；
- b. 需加入能提供電子或接收電子之摻雜物(dopant)，且摻雜物的濃度越高會有越佳之導電度。且摻雜物加入後的均勻性越高，導電度亦越好；
- c. 高分子應有平行排列之結構。導電高分子鏈排列在同一方向對導電度的提升有很巨大的作用。

由以上會影響導電度的高分子結構應有的特性可以了解，根據本發明所指出的奈米結構材料，若將其中呈平行排列之高分子鏈由具有展開的共軛雙鍵單體取代，再依習知的合成導電高分子之縮合聚合(Condensation polymerization)或加成聚合(Addition polymerization)反應來合成此團聯高分子。如此一來，在穿孔材方面，則其摻雜物可以存在於相鄰之約1奈米區間的奈米空孔內；在非穿孔材方面，則其摻雜物亦可設計為與低玻璃轉化溫度(Tg)之非平行排列高分子鏈段共存。由於其分散區間可小到約1奈米以下，此近距離將可賦予摻雜物一個高濃度



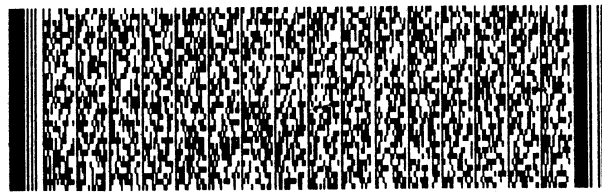
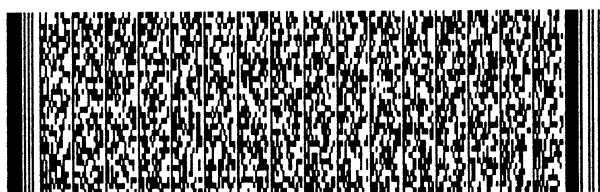
## 五、發明說明 (7)

且極為均勻的分散特性，這是目前文獻上導電高分子領域未能解決且急待克服的問題之一。依本奈米材料之奈米結構，應可輕易解決此一問題。

另外，這樣一種高分子鏈平行排列的結構，將使得電子更能夠在不同高分子鏈間傳遞，先前已公開之資料上亦證明了此種傳遞對導電度有極大的提昇作用。聚乙炔 (polyacetylene) 之高的導電度，乃歸因於其分子鏈平行排列之結果。另外，在聚苯胺 (polyaniline) 的研究上，只要對其材料略作拉伸，其導電度即有十倍以上之改進。因此，本發明所指出之具平行排列的高分子鏈段之奈米結構，當此高分子鏈段以具有展開的共軛雙鍵單體來製備時，應可預期對其高分子材料的導電度有極大的提昇作用。

另外，若其平行排列高分子之分支鏈上帶有發色基團 (chromophore) 存在於高分子鏈非平行排列之連續相中時，只要控制此非平行排列高分子鏈之連續相的玻璃轉移溫度，使足以在光學元件之操作溫度下維持住此發色基團之排列，則此奈米材料，將具有非線性光學性質，其將可應用於做為資料或影像之儲存。

目前導電高分子之所以尚未廣為應用，主要是受限於兩個因素：a. 若其具有高導電度，則大多不易加工且機械性質太脆；b. 若其易於加工，則其導電性又太低。以本發明所製備之奈米結構不但可望大幅提高其導電性，亦可具有可噴塗之優良加工性，且其機械性質又極為堅韌。理論



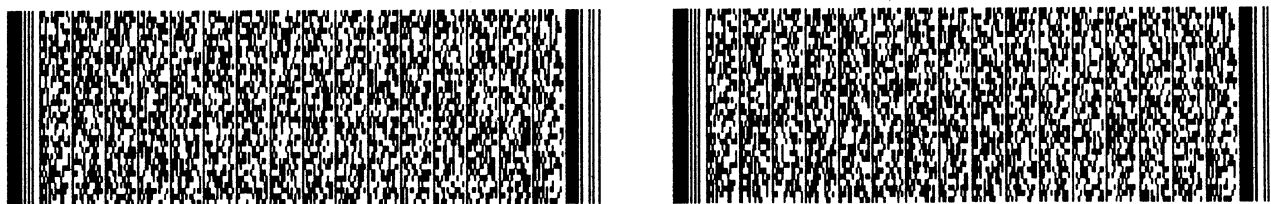
## 五、發明說明 (8)

上幾乎可解決導電高分子在應用上所有之困境，並使導電高分子推廣到更多的應用領域。

導電高分子的應用領域極為廣泛，一搬來說包括：電池、發光二極體、感測器、光電及光學裝置、微波及傳導基質技術(microwave-and conductivity-based technology)、電變色裝置(electrochromic devices)、電化學機械(electrochemomechanical)及化學機械裝置(chemomechanical devices)，腐蝕保護、半導體、平版印刷及電學相關的應用、催化劑及藥/化學載體。

若選擇適當的高分子化學結構做成高分子鏈平行排列之網狀連續相，以此鋪成薄膜後，再藉由習知使高分子分解的方法，將高分子鏈中非平行排列的另一相分解移除，即可製成奈米穿孔膜。例如，非平行排列的高分子鏈所構成分離相為可藉由臭氧輕易分解之聚丁二烯(cis-polybutadiene)團聯時，由於臭氧與聚丁二烯之反應速率常數大於 $10^6$ 每摩爾每秒，因此應可藉此輕易製備成奈米穿孔膜。

以此方式製得之膜具有極小之孔洞，其孔洞大小約在0.3~10奈米之間。其中，若當此奈米穿孔膜之孔洞在0.3~2奈米時，將可使薄膜技術氣液分離領域中分離最小分子的超微過濾(hyperfiltration)技術領域，由習知需藉由高壓、慢速、高成本的溶液擴散步驟，改由快速之穿流步驟來達成。除了可做為超微過濾使用之優點外，此材料又能以習知的溶液鑄造法(solution casting)做成更薄

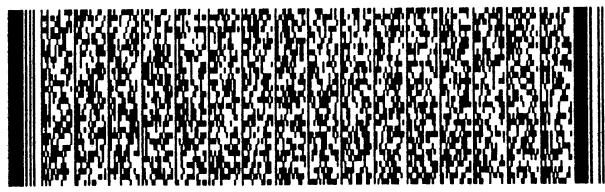


## 五、發明說明 (9)

(約10奈米厚度)且更有效率的薄膜。此一技術實際應用上，可用做於海水淡化系統。海水淡化可用略斥水性之平行排列高分子來做成奈米穿孔膜，再利用其節點上分支出來之支鏈使其每個支鏈上帶有至少一個離子基，則此奈米穿孔膜便可成為高效率之離子交換膜以分離海水中之鹽類。另外，若此奈米穿孔膜之孔洞在2~10奈米時，則可作成超過濾之分離膜；當孔洞在2~5奈米時，則可用於分離酵素；當孔洞在2~10奈米時，則可用於分離蛋白質，或應用於分離病毒。

因根據本發明奈米結構所構成之穿孔膜，其孔洞邊可進一步包含一網狀連續相上分支出來之支鏈，其可進一步做薄膜性質上之改質，一方面可控制孔洞之大小，另一方面則亦可使其薄膜上帶有特殊化學結構或離子基以作分離或傳導特殊分子之用。而由此所構成之奈米穿孔膜，可做為離子交換膜或離子導電膜。因此分支出之高分子鏈其玻璃轉移溫度或結晶之熔融溫度都低於此材料的使用溫度之下時，且其亦具有特殊之化學結構時，則在此奈米穿孔材料中，此高分子鏈將呈高度活動狀態，此不但有助於縮小孔洞，同時亦可使親和此分支高分子鏈之特殊之小分子快速通過，以做薄膜之用途。

此外，在吸附的領域裡，大部份均以具規則性孔洞之無機材料來製造吸附材料。根據本發明中所指出的奈米穿孔材則為形狀不規則之孔洞，然而孔洞大小之分佈亦只在1~2倍之內。因此，在應用上對分子大小相差較大的混合

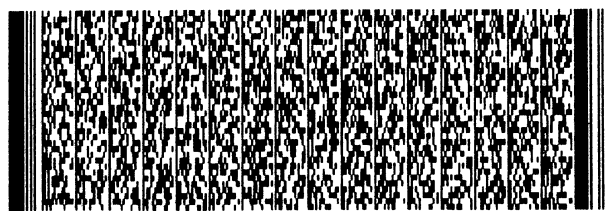
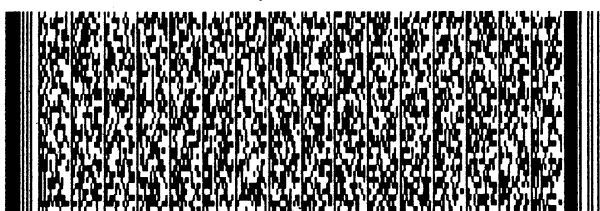


## 五、發明說明 (10)

物亦應可對其小分子有吸附作用。

另外，目前最熱門之吸附題材為氫氣之吸附。氫分子的體積很小，在適當的條件下會鑽入固體合金(如鈹、鈦)的晶格中，形成氫化物。但氫化物要再放出氫氣出來則須在攝氏二、三百度之高溫，且這些金屬不但重，而且貴。自從新加坡有位華人學者嘗試用奈米碳管來吸附氫氣，最近的氫氣吸附的專利發表都集中在應用具有微細空孔之活性碳、石墨，奈米碳籤及奈米碳管等對氫氣之吸附上。如根據本發明所述的奈米結構乳膠粒，先以冷凍乾燥或噴霧乾燥去除分散液再製成粉粒狀奈米穿孔材，此奈米穿孔材，若是以導電型具共軛雙鍵之分子做成分子鏈間會呈平行排列之連續相，因其分子結構亦具有活性碳、碳黑、石墨及奈米碳管等共同具有之共軛雙鍵，又因其孔洞可較一般奈米碳管小，其單位重量之表面積也可能較大。因此，奈米碳管所具有之性質，除了其理論拉伸強度外，其他如吸收電磁輻射、場發射(field emission)、熱傳導及氫吸附等之性質，亦應皆能具備，且應會更佳。但目前之奈米碳管每公克約150美元，且必須做許多後處理才能應用。

在吸附氫的作用上，離應用階段，尚有一大段距離。本文之導電奈米穿孔材不但造價可遠低於奈米碳管，且又可利用各類習知的共軛高分子來改質，應可開發出更有效率的氫吸附材料。以其廉價且易於加工之特性，將很快可使燃料電池目前最關鍵之氫燃料輸配問題獲得解決。此將



## 五、發明說明 (11)

使二十一世紀，於汽車交通運輸、電子產品能量儲存及環保等問題上，獲得重大突破性的發展。另外如做成導電之奈米穿孔薄膜，不但加工性極優，亦可在薄膜之領域開發很多用途，此應為奈米碳管不易達成之領域。

## 實施例一~五

## 溶液型嵌段式聚胺基甲酸酯的製備

A、樣品組成與莫耳比，依表一所列之比例配製。

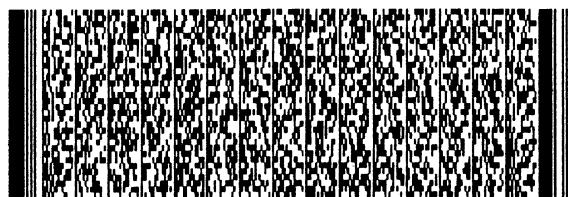
B、合成步驟：

將四頸燒瓶(瓶口以血清塞密封)、攪拌器裝配好，在氮氣環境下置於60~70℃油浴中，取如表一中所示之適量的二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)、共溶劑(co-solvent)(THF/DMAc = 1/1之重量比混合)先倒入反應瓶，逐滴加入含0.3wt%(對總固體量)二丁基二月桂酸錫(DBTDL)的疏水性羥基端聚丁二烯/共溶劑(HTPB/co-solvent)溶液進行預聚合反應，反應1.5小時。

將鏈延長劑緩緩滴入，進行鏈延長反應，反應4.5小時。待聚合反應結束，以大量去離子水沈澱聚胺基甲酸酯產物，再以50℃的真空烘箱乾燥。此時所得之固含量為10wt%，反應從開始到結束，溶液均保持透明。

C、成膜條件

取固體9倍量的二甲基乙醯胺(DMAc)溶解乾燥過的聚胺基甲酸酯固體，完全溶解後，以抽氣過濾取得乾淨且透明的濾液。



## 五、發明說明 (12)

進一步將濾液倒入鐵氟隆模具中，先在 $50^{\circ}\text{C}$ 循環式烘箱中乾燥，再放入真空烘箱中乾燥3天的透明試片(厚度 $0.3\text{mm}$ )，最後將試片放置於乾燥箱中，於室溫下靜置7天後做各項測試。

## D、穿透式電子顯微鏡試片製備

將聚胺基甲酸酯試片膜裁成數小片，以AB膠黏合形成柱狀試片，置於 $50^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中，抽真空( $10^{-3}\text{torr}$ ) 1天。

將上述柱狀試片，置於切片機夾具上，於 $-125^{\circ}\text{C}$ 的環境下，以刀鋒為 $35^{\circ}$ 之鑽石刀切出超薄試片，再將超薄試片置於 $300\text{ mesh}$ -銅網上。

超薄試片以 $4\text{wt}\%$ 的 $\text{OsO}_4$ 進行染色，染色時間為24小時；做穿透式電子顯微鏡觀察前，將染色過的超薄試片置於真空烘箱中，在室溫下，抽24小時除水。

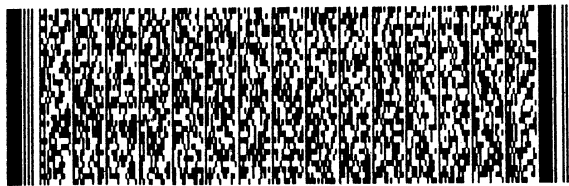
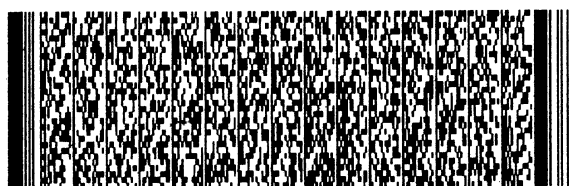
## 實施例六~十

## 水性嵌段式聚胺基甲酸酯(WPU)的製備

## A、樣品組成與莫耳比

## B、合成步驟：

- (1). 將四頸燒瓶(瓶口以血清塞密封)、攪拌器裝配好，在氮氣環境下置於 $80^{\circ}\text{C}$ 油浴中，取如上表所示之適量的疏水性羥基端聚丁二烯、DMPA、二丁基二月桂酸錫(對總固體量為 $0.3\text{wt}\%$ )、N-甲基吡咯(NMP)(總固體量的 $50\text{wt}\%$ )倒入反應瓶，於 $100\text{rpm}$ 下均勻混合20分



## 五、發明說明 (13)

鐘。

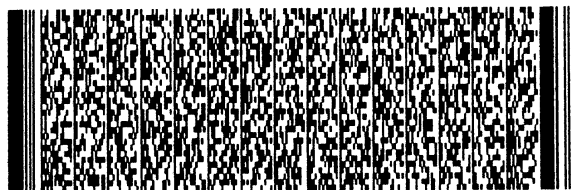
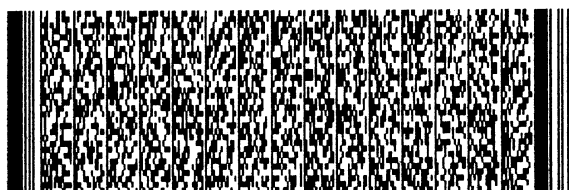
- (2). 將H<sub>12</sub>MDI緩緩滴入，於80℃油浴中，反應4.5小時。
- (3). 將油浴降溫至50℃，隨即添加N-甲基吡咯(總固體量的50wt%)調整黏度。
- (4). 反應系統達50℃後，加入三乙醇胺(TEA)進行中和反應，中和30分鐘。
- (5). 移去50℃油浴，換上20℃水浴，關掉氮氣，並提高轉速到500rpm，平衡3分鐘，將去離子水(總固體量的300wt%)加入等壓滴管中，逐滴加入反應瓶中，進行相轉移。
- (6). 相轉移結束後，將鏈延長劑(EDA)加入，並換回50℃油浴及降低攪拌速度為100rpm，進行鏈延長反應，反應4小時後，將生成物倒入樣品瓶中收集，即得水性嵌段式聚胺基甲酸酯分散液，固含量為20wt%。

## C、成膜條件

- (1). 取適量水性嵌段式聚胺基甲酸酯分散液倒入鐵氟隆模具中，移至40℃循環式烘箱中靜置3天，除去大部分溶劑，再調高烘箱溫度到50℃，烘乾4天後脫模。
- (2). 進一步將試片擺置於70℃真空烘箱中，抽真空(10<sup>-3</sup> torr) 7天，得膜厚0.3~0.5mm之乾燥試片。

## D、穿透式電子顯微鏡試片製備

- (1). 將水性嵌段式聚胺基甲酸酯膜裁成數小片，以AB膠黏合形成柱狀試片，置於50℃真空烘箱中，抽真空(10<sup>-3</sup> torr)1天。
- (2). 將上述柱狀試片，置於切片機夾具上，於-125℃的環





## 五、發明說明 (14)

境下，以刀鋒為 $35^\circ$ 之鑽石刀切出超薄試片，再將超薄試片置於300mesh-銅網上。

(3). 超薄試片以4wt%的 $OsO_4$ 進行染色，染色時間為24小時；做穿透式電子顯微鏡觀察前，將染色過的超薄試片置於真空烘箱中，在室溫下，抽24小時除水。

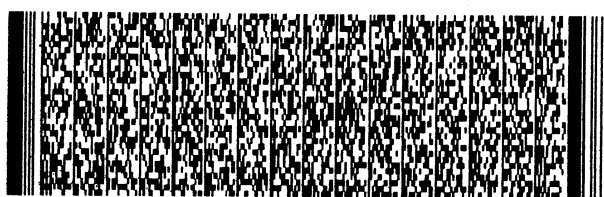
上述實施例一~十所製作出的樣品均為透明態，且易於鋪膜。

水性水性嵌段式聚胺基甲酸酯鋪膜之最後階段，其聚胺基甲酸酯是在N-甲基吡咯溶劑內，因此亦可以僅以油性方法製備。

當團聯共聚物之一種及/或兩種高分子鏈段，其分子量在較小的情況下時，手感上的機械性質雖較差。然而此類團聯共聚物，常不須導入具有側基之B單體即易於使平行排列之高分子鏈分支成網狀結構。

白色連續相內之所有高分子鏈都順著連續方向平行排列。此結論是由許多穿透式電子顯微鏡照片，連續對比出來。但一個簡單的判定方式是，一個 $H_{12}$ MDI分子的長度已比以上許多實施例中的白色連續相之寬度要大。

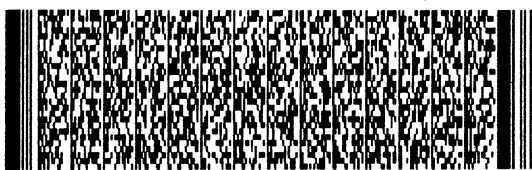
動態機械分析儀圖譜的結果判斷方式：上面那條線是對應左邊縱座標，下面那條線是對應右邊縱座標。左邊越高代表剛性越高，尺寸安定性越好；右邊越向右代表耐高溫性越佳，直到突然向上揚，則代表該物已熔化。動態機械分析儀圖中數值好壞，應依實際應用而定，且由不同化



## 五、發明說明 (15)

學分子構成的高分子結構型態，其展現之數值亦將有所不同。在 高分子化學的領域裡，是有許多方式可以控制，以得到所需要之性質。

一般來說，越耐高溫，拉伸剛性越高，若還能曲柔則是最好。例如實施例十之3400-70-2.0，文獻上除了細纖維(直徑在0.02mm以下)外，尚未見其他物質在此0.3mm厚度以上，於拉伸方向具有近似玻璃態剛性之下，而能同時兼具可彎曲之曲柔性，且亦有材料透明性與可鋪膜之加工性者。實施例十之3400-70-2.0樣品，依計算平均有3.8條 $H_{12}$ MDI / EDA高分子鏈平行排列在其連續的方向上。此樣品經測得拉力值為41.9 MPa，楊氏模數：523.5 MPa，Yield strain：8%，拉斷伸長率(Elongation at break)：40%。測試條件為室溫下以50 mm/min速度拉伸。



## 五、發明說明 (16)

表一 實施例一～五中樣品組成與 F 比

實施例	樣品代號	鏈延長劑種類	HTPB 分子量	HC (wt%)	組成的莫爾比率		
					MDI	HTPB	鏈延長劑
實施例一	700-50-EG	乙二醇(EG)	700	50	1	0.409	0.591
實施例二	700-50-HD	乙二醇(HD)	700	50	1	0.45	0.55
實施例三	1000-35-BD	丁二醇(BD)	1000	35	1	0.541	0.459
實施例四	1100-50-EG	乙二醇(EG)	1100	50	1	0.269	0.731
實施例五	3400-50-BD	丁二醇(BD)	3400	50	1	0.097	0.903

註：1. HC：硬質相之重量%。

2. HTPB：疏水性羥基端聚丁二烯

3. MDI：二苯甲烷二異氰酸酯

發明說明 (17)

表二 實施例六～十中樣品組成與組成莫耳比

實施例	樣品代號	HTPB 分子量	HC (wt%)	COOH (wt%)	組成的莫爾比率				
					H <sub>12</sub> MDI	HTPB	DMPA	TEA	EDA
實施例六	2050-55(3.0)	2047	55	3.0	1	0.159	0.481	0.481	0.36
實施例七	2050-70(2.0)	2047	70	2.0	1	0.075	0.227	0.227	0.698
實施例八	3400-45(2.0)	3409	45	2.0	1	0.136	0.375	0.375	0.489
實施例九	3400-55(3.0)	3409	55	3.0	1	0.096	0.487	0.487	0.417
實施例十	3400-70(2.0)	3409	70	2.0	1	0.045	0.228	0.228	0.727

註：1. HC：硬質相之重量%。

2. HTPB：疏水性羥基端聚丁二烯

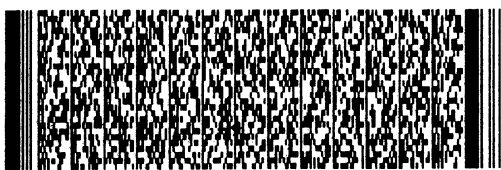
3. MDI：二苯甲烷二異氰酸酯

4. TEA：三乙醇胺

5. EDA：鏈延長劑

## 圖式簡單說明

- 第一圖 根據本發明所述之高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖。
- 第二圖 根據本發明第一實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。
- 第三圖 根據本發明第二實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。
- 第四圖 根據本發明第三實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。
- 第五圖 根據本發明第四實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。
- 第六圖 根據本發明第五實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。
- 第七圖 根據本發明第六實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。
- 第八圖 根據本發明第七實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。
- 第九圖 根據本發明第八實施例所製備的高分子相分離之



## 圖式簡單說明

奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。

第十圖 根據本發明第九實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。

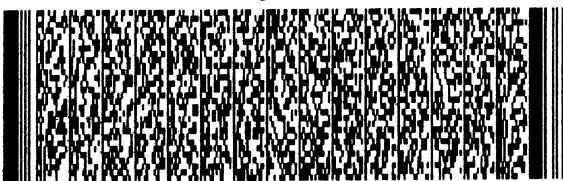
第十一圖 根據本發明第十實施例所製備的高分子相分離之奈米結構的穿透式顯微鏡照相圖(A)及動態機械分析儀數據分析圖(B)。



## 四、中文發明摘要 (發明名稱：一種高分子相分離的奈米結構與其應用)

本發明係提供有關於一種高分子相分離的奈米結構。此奈米結構具有網狀雙連續且相互交叉之分離相，兩相的寬度各在0.3~10奈米之間。構成此奈米結構的兩分離相的其中之一係由一高分子鏈段以平行排列形式所構成，而另一相則由同一團聯高分子之另一高分子鏈段以非平行排列形式所構成。利用此奈米級網狀雙連續相所製成之薄膜為一具有透明性、堅韌性且易於加工之新材料。其可於導電高分子、薄膜高分子、吸附高分子及生醫高分子等領域發展其應用價值。

## 五、英文發明摘要 (發明名稱：)



## 六、申請專利範圍

1. 一種高分子相分離的奈米結構，其係由一團聯高分子的高分子鏈段經相分離自我組裝所形成之雙網狀相互交叉的雙連續相所構成，其中一分離相係由呈非平行排列的該高分子鏈段所構成，另一分離相則由同一該團聯高分子中呈平行排列且包含至少一個具有大型分子基團之單體的高分子鏈段所構成，以形成一平行排列的高分子鏈段束，且具有大型分子基團之該單體有助於使平行排列之該高分子鏈段束分開，該團聯高分子可由如下所示之化學結構式表示：

( ~~~~~~++++B++++B++++B+++ )n

其中，"++++"係表呈平行排列、由直線型高分子所構成之該高分子鏈段，其分子量範圍在50~20,000之間；

"B"，表具有大型分子基團之該單體，其係為具有較大的分子側基或長鏈分支的共單體；

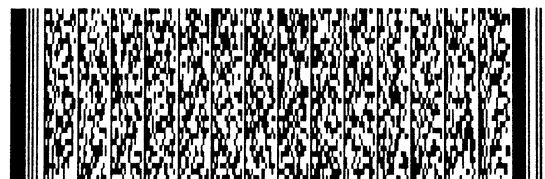
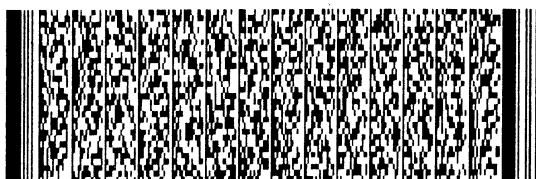
"~~~~~"，表與"+++B++"在製備溫度及條件下，具有不相容性之該高分子鏈段，並於所屬奈米連續相中呈非平行排列，其分子量範圍在200~20,000之間；

"n"，為0.5的整數倍，其範圍在0.5~50之間；

且兩該分離相的寬度均在0.3~10奈米之間。

2. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中平行排列之該高分子鏈段束，係由2~100條呈平行排列的該高分子鏈段呈平行排列所組成。

3. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中該團聯高

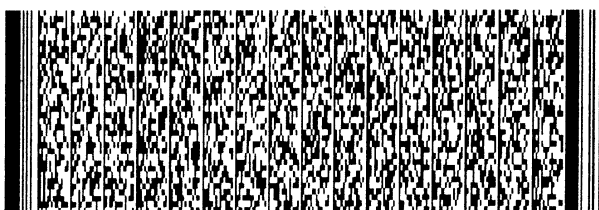




## 六、申請專利範圍

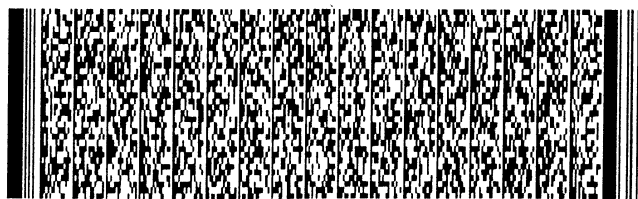
分子係為雙團聯、三團聯、多團聯或接支共聚物。

4. 如申請專利範圍第3項所述之奈米結構，其中該團聯高分子係藉由逐步或鏈鎖聚合的方式行團聯聚合反應而得。
5. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中該具有大型分子基團之單體係為中性基團。
6. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中該具有大型分子基團之單體係為中性高分子鏈。
7. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中該具有大型分子基團之單體係為帶有正或負離子之基團。
8. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中該具有大型分子基團之單體係為帶有正或負離子之高分子支鏈。
9. 如申請專利範圍第5、6、7或8項所述之奈米結構，其中該具有大型分子基團之單體分子量為50~20,000。
10. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中呈非平行排列的該高分子鏈段係為可分解的高分子鏈段。
11. 如申請專利範圍第10項所述之奈米結構，其中呈非平行排列的該高分子鏈段經分解後，該團聯高分子能形成連續孔洞的奈米網狀穿孔材。
12. 如申請專利範圍第11項所述之奈米結構，其中該孔洞的大小為0.3~10奈米。
13. 如申請專利範圍第10項所述之奈米結構，其中該團聯高分子能進一步藉由溶劑鑄造法製成具雙網狀相互交叉的雙連續相結構之薄膜。



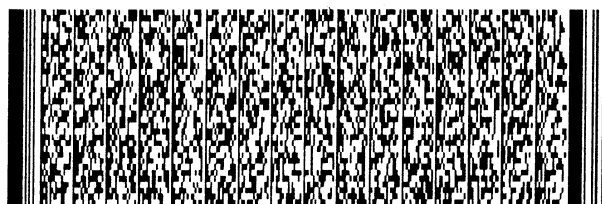
## 六、申請專利範圍

14. 如申請專利範圍第13項所述之奈米結構，其中呈非平行排列的該高分子鏈段，經直接分解去除後能形成一奈米穿孔膜。
15. 如申請專利範圍第14項所述之奈米結構，其中該奈米穿孔膜的孔洞大小為0.3~10奈米。
16. 如申請專利範圍第10項所述之奈米結構，其中該團聯高分子合成後係為乳膠。
17. 如申請專利範圍第16項所述之奈米結構，其中該乳膠為粒徑大小在10~1000奈米的高分子水性乳膠。
18. 如申請專利範圍第17項所述之奈米結構，其中呈非平行排列之該高分子鏈段係為能藉由酸或鹼分解之高分子鏈段。
19. 如申請專利範圍第18項所述之奈米結構，其中呈非平行排列之該高分子鏈段可進一步直接於水分散相中將其藉由分解及透析(dialysis)去除，再經乾燥後能製得一具奈米穿孔的粉粒。
20. 如申請專利範圍第19項所述之奈米結構，其中該乾燥法係為噴霧乾燥或冷凍真空乾燥。
21. 如申請專利範圍第19項所述之奈米結構，其中呈平行排列之該高分子鏈段係為具有共軛雙鍵之高分子單體。
22. 如申請專利範圍第13項所述之奈米結構，其中呈非平行排列之該高分子鏈段係為帶有可由臭氧分解之二烯(diene)官能基。



## 六、申請專利範圍

23. 如申請專利範圍第22項所述之奈米結構，其中呈非平行排列之該高分子鏈段可進一步藉由臭氧通氣分解及真空抽除裂解物等步驟重複處理，以製得一具奈米穿孔的薄膜。
24. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中呈平行排列的該高分子鏈段係為具有共軛雙鍵之導電型高分子單體。
25. 如申請專利範圍第24項所述之奈米結構，其中該團聯高分子具有導電能力。
26. 如申請專利範圍第25項所述之奈米結構，其中由呈平行排列之該高分子鏈段所構成的奈米結構相呈不完全網狀連續相。
27. 如申請專利範圍第26項所述之奈米結構，其中該奈米結構係藉由隧道效應而導電。
28. 如申請專利範圍第25項所述之奈米結構，其中該團聯高分子能進一步藉由溶劑鑄造法製成具雙網狀相互交叉的雙連續相結構之薄膜。
29. 如申請專利範圍第28項所述之奈米結構，其中呈非平行排列之該高分子鏈段係為能藉由酸或鹼分解之高分子鏈段。
30. 如申請專利範圍第29項所述之奈米結構，其中呈非平行排列之該高分子鏈段相能藉由酸或鹼分解而成奈米穿孔膜。
31. 如申請專利範圍第25項所述之奈米結構，其中呈平行



## 六、申請專利範圍

排列之該高分子鏈段上的側基係為具有摻雜物 (dopant) 作用之官能基。

32. 如申請專利範圍第1項所述之奈米結構，其中呈平行排列之該高分子鏈段上的側基係為具有高極性之發光基團。



六、指定代表圖

(一)、本案代表圖為：第\_\_\_\_\_圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

