

投稿類別:

化學類

篇名:

投影魔術-3D 印象派立體「凸」型

作者:

黃冠瑋。松山工農。化工科三年智班

洪源璟。松山工農。化工科三年智班

指導老師:

邱慧珊老師

壹●前言

一、光蝕刻技術

微立體光刻術(microsereolithography)已為人所熟知，最初均用於形成二維結構，例如將感光劑塗在相片的基板上，並曝光以發生聚合反應，呈現圖案。學術研究裡，使用一般光源或電子束，調整光強度和照光時間等反應條件，對各種類型的光聚合反應，探討其反應機制及速率關係。近幾年發展成熟，可利用電腦設計模型，並使用雷射光，控制噴頭與能量強弱，輔以精密的平面控制系統，先印刷好單層結構，再調整垂直軸，生成另一層結構，逐層累積產生立體元件。此作法需要良好的三維控制系統。

二、研究動機

某次機會於科學教育網站上看到三維印刷(3D printing)實驗，發現其操作原理即「微立體光蝕刻術」，可利用光入射來控制模型的成長，十分有趣。本專題即利用實驗室中常備的儀器和玻璃器材，組裝一個簡易系統，來研究這個高分子模型的成長過程，並探討最佳的反應條件。

三、研究目的

利用教學現場即能取得的投影機，加上簡單的光學器械及化學材料，建構光聚合反應產生裝置，研究各變因對產物生成的影響。

貳•正文

一、研究設備及器材

(一) 實驗器材

1、光徑架設、單槍投影機、電腦、聚焦透鏡、平面反射鏡、鏡子固定支架、垂直升降台、步進裝置、紫外光燈、鐵架、三向夾、瓦楞板。

2、電腦軟體

Microsoft Office、Open Office Draw。

3、聚合反應系統

100 mL 燒杯、蒸發皿、培養皿、玻棒、塑膠基板、橡皮基板、銅質基板、鋁箔紙、十元硬幣、砂紙、銅線、挫刀、加熱板。

4、產物分析

濾紙、烘箱、分光光度計、玻片、尺規、精秤天平、溫度計、具有微距拍攝功能的數位相機。

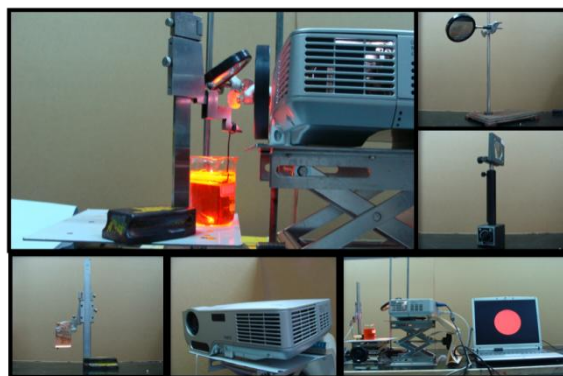


圖 1、實驗裝置

(二)實驗藥品

- 1、光增感劑：苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化磷
phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide，EP 級，購自 ALORICH。
- 2、單體：二丙烯酸-1,6-己二醇酯 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)，工業級，購自 ALORICH。
- 3、染料：1 苯基偶氮-2-萘酚 1-phenylazo-2-naphthol Sudan I (Sudan I，蘇丹一號)，工業級，購自 SIGMA-ALORICH。
- 4、其他：硝酸、丙酮、乙醇。



圖 2、實驗藥品

二、研究過程和方法

(一)感光性高分子的反應原理

本實驗所使用的化學反應種類，屬於光聚合反應(photopolymerization)，透過光的照射，使光聚合系中產生聚合種，再由此行聚合反應，稱為光聚合反應。此反應又可分為直接光聚合與增感光聚合，本實驗則使用增感光聚合，由增感光劑(光聚合起始劑，photoinitiator)吸收單體的吸收波長域以外的光後，直接生成自由基，而開始聚合反應。(註一)

增感光聚合反應如圖 3 所示，光起始劑經由照光產生自由基($R\cdot$)，這些自由基將開始與單體(M)鍵結產生新的自由基，以此模式繼續連結單體，最終可以形成高分子化合物。

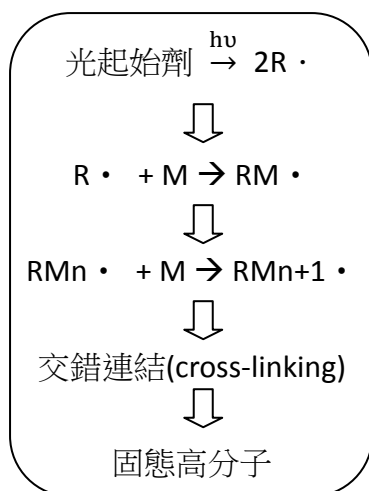


圖 3、增感光聚合反應過程

本實驗所使用的光起始劑為 Phenylbis phosphine oxide，如圖 4 所示，起始劑分子吸收紫外光後，碳原子與磷原子間的單鍵斷裂，產生自由基，並攻擊單體 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)末端的碳碳雙鍵，起始劑與碳原子鍵結後，電子轉移至另一端的末端碳上，形成新的自由基，可再攻擊下一個單體，並產生連結，形成高分子鏈。(註二)

當兩條含有自由基的鏈互相作用時，鏈反應終止，高分子停止生長。HDDA 單體不只含有一個雙鍵，結構的其他雙鍵也可能與自由基產生鏈結，產生額外的反應，使結構產生大量的交錯連結(cross-linking)，形成巨大的分子(高分子)。因為高分子分子量遠大於單體，溶解度變小，因此形成之後以固體形式存在於反應

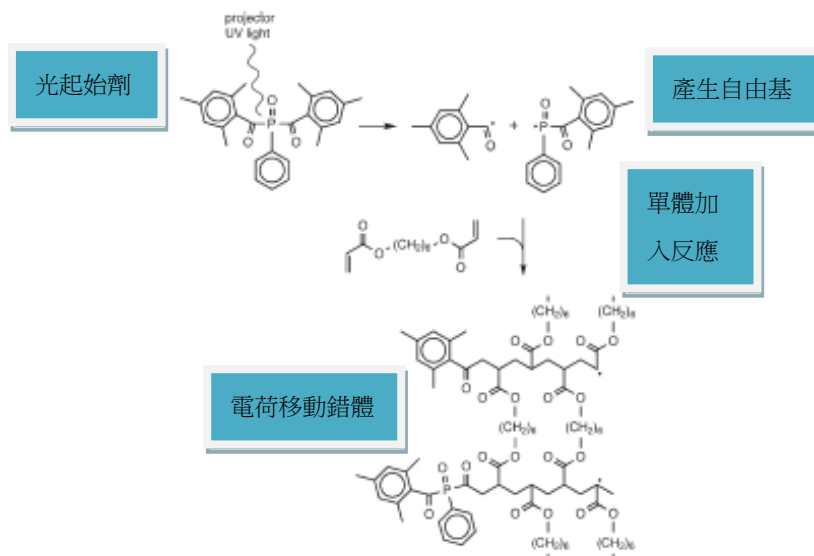


圖 4、由 HDDA 聚合成為高分子的反應流程

本實驗使用投影機光源，由於其中包含足夠的紫外光，可以使光起始劑分解，並與單體反應。投影機中的白色光，包含較多紫外光，反應效率最佳，可用來發生反應；紅色光則不易起始反應，可以用來設計光路，進行光線對焦與定位。黑色光用於投影片背景。

(二)、光源設計

1、投影機光源

投影機的光源波長範圍涵括部份紫外光，足以激發光起始劑的電子使其脫離原子而產生自由基，開始聚合反應。

2、投影片的製作

使用軟體 Microsoft Office PowerPoint 製作投影片，設計投影片時，白色光用於起始反應，紅色光用於光徑的校準，黑色光則當背景使用。投影片設計以立體結構為依據(見圖 5)，將立體設計圖水平切割成為多個 2D 平面結構，第一張投影片為最底層圖案(黑底白色圖案)，第二張投影片為次底層圖案，以此類推，將所有 2D 圖形繪製成投影片，每個圖形大小約板面的三分之一，經由聚焦後可以得到比較適當的反應面積(容許投射於 100 mL 燒杯中)。

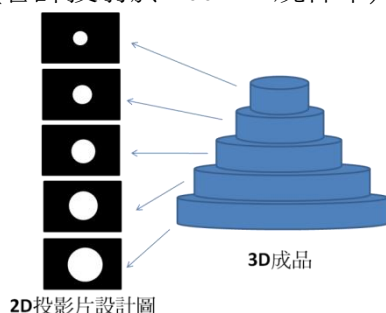


圖 5、3D 成品與 2D 平面圖形之設計對照圖

每張投影片中間需要安插一張完全黑色的投影片，利用撥放黑色投影片的空檔，可以調整基板的高度，以空出新的生成範圍，若沒有冷卻系統時，可利用此空檔散熱，避免熱影響。另外，需要設計一張紅色圖案的投影片，用來校正光徑，因為紅色光未包含紫外光，在校正時可預防反應發生。

(三)、光的路徑規劃

投影機出光屬於發散光源，短距離內發散程度極大，本實驗於投影機出光口加裝 15 cm 的雙凸聚焦鏡(參見圖 6)，光線匯聚以後利用一道平面鏡將光徑反射向下，使其進入燒杯，投射在基板上。

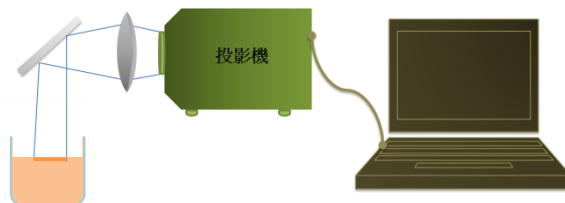


圖 6、合成感光高分子的光徑設計圖

(四)、步進裝置

將光線導入溶液後，從表面開始，聚合反應逐漸發生(參見圖 7)。將一個玻璃基板裝置於溶液中靠近液面處，則固化的高分子將承載於玻璃基板上；待照光完成後，將基板高度降低，以騰出溶液表面的空間，進行再次照光，則新長出第二層薄膜將會累積在第一層薄膜上。依此類推，次序照光並調降基板高度，可完成立體的高分子物件。

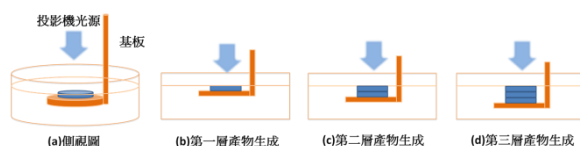


圖 7、基板垂直操作示意圖

(五)、實驗步驟

- 1、配置光聚合反應混合溶液：參考過去文獻，取 100 mL 的燒杯，將 2.00g 的 Phenylbis phosphine oxide(光起始劑)溶解在 98 mL 的 HDDA(單體)中，因為溶解速率慢，至少在使用前一天配好溶液備用。此藥品具有揮發性，須於通風良好的地方操作。
- 2、溶解少許蘇丹一號粉末於前述 HDDA 溶液中，以控制光線穿透的深度，決定高分子薄膜成長的厚度，添加量約 0.005 g 到 0.040 g 之間。
- 3、準備 2D 圖形的投影片。
- 4、準備一組步進裝置，將基板固定於裝置上並放進步驟 1 的混合溶液中，調整基板高度，使其距離液面約 0.1 cm。
- 5、將電腦連結投影機，撥放第一張投影片，以紅色圖形校準光徑，於投影機出光口設置雙凸透鏡與反射鏡(見圖 1)，當紅色光束收斂後，經由反射鏡打在基板上，利用投影機手動對焦功能，調整透鏡位置與角度，在基板上得到正確大小且清晰的圖形。
- 6、將第一張白色圖形投影於基板上(見圖 8)，紀錄照光時間，到達預定時間後，切換至全黑影片。此時基板上已長出固體高分子，調降基板高度約 0.1 cm，以騰出新的生成空間。
- 7、切換第二張白色圖形投影片，亦紀錄照光時間，並於預定時間到達後，切換至全黑投影片。
- 8、依照方式步驟 6 與 7 的方式，將其餘投影片撥放完畢，得到高分子產物。
- 9、將產物從基板夾起，置於放有濾紙的布氏漏斗中，以丙酮洗掉未反應的單體溶液，再以乙醇洗去附著在聚合物上的蘇丹一號染料，烘乾秤重。
- 10、照光完畢的高分子產物中，含有未反應的單體溶液，如果不以步驟 9 去除溶液的話，可照射紫外光燈，讓溶液反應完全，或置於陽光下一至二天，即可得到乾燥且完全硬化的產物。

投影魔術-3D 印象派立體「凸」型

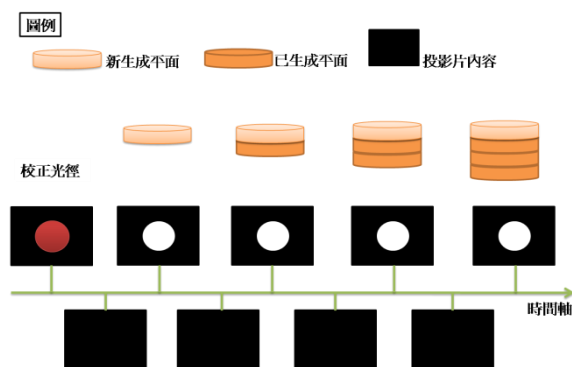


圖 8、投影片與產品生成的對照圖

三、實驗數據

(一)、文獻結果

編號	基板	每次照光時間	照光次數	光源種類(RGB)	品質描述	蘇丹 I 號添加量
1-1	塑膠	30	2	投(255 白)	圓，不平整	約 0.04
1-2	瓶塞	30	1	投(255 白)	圓，平整(但粗糙面)	約 0.04

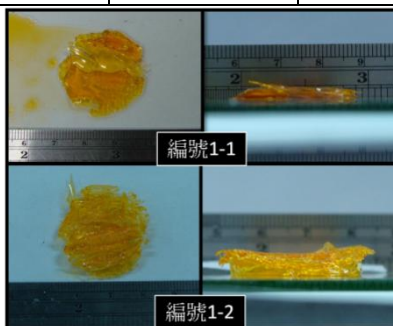


圖 9、文獻值測試

(二)、照光時間分配

編號	基板	每次照光時間	照光次數	光源種類(RGB)	重量	品質描述	蘇丹 I 號添加量
2-1	瓶塞	10	3	投(255 白)	0.2154	不圓，平滑，凹凸不平	約 0.04
2-2	瓶塞	20	3	投(255 白)	0.5478	圓，稍微平整一點	約 0.04
2-3	瓶塞	40	3	投(255 白)	0.6899	厚，圓，不平整	約 0.04

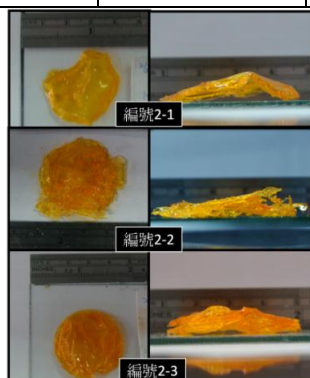


圖 10、照光時間對產物的影像

投影魔術-3D 印象派立體「凸」型

編號	基板	每次照光時間	照光次數	光源種類(RGB)	重量	品質描述	蘇丹 I 號添加量
2-4	銅片	1	1	投(255 白)	0.2329	快捲成一團	0.0166
2-5	銅片	3	1	投(255 白)	0.4158	一圓，平滑無凹凸且薄	0.0166
2-6	銅片	5	1	投(255 白)	0.2823	塊捲成一團	0.0166

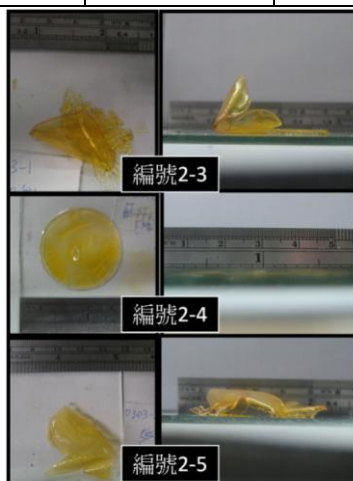


圖 11、照光時間對產物的影響

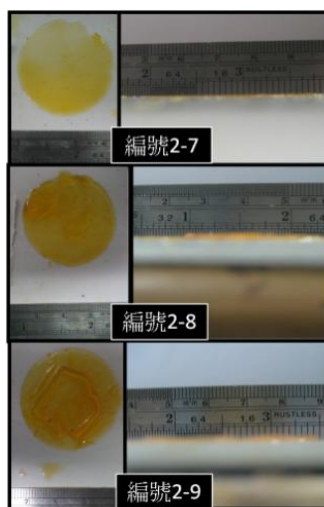


圖 12、照光次數對產物的影響

(三)、蘇丹一號濃度對產品品質的影響

編號	基板	每次照光時間	照光次數	光源種類(RGB)	重量	品質描述	蘇丹 I 號添加量
3-1	銅片	3	2	投(255 白)	0.2853	凹凸不平	0.0166
3-2	銅片	3	2	投(255 白)	0.1600	圓，平	0.0350
3-3	銅片	3	2	投(255 白)	0.1370	圓，平滑，薄	0.0412

投影魔術-3D 印象派立體「凸」型

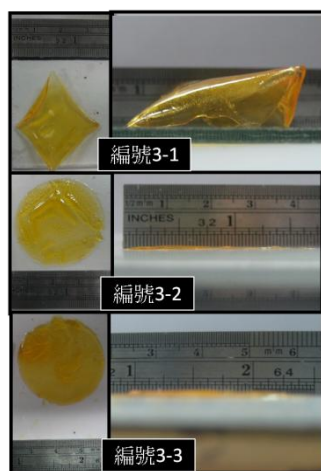


圖 13、染料添加量對產物的影響

(四)、光源能量強度的影響

編號	基板	每次照光時間	照光次數	光源種類(RGB)	重量	蘇丹 I 號添加量
4-1	瓶塞	20	3	投(255 白)	0.5478	約 0.04
4-2	瓶塞	20	3	投(234)	0.3591	約 0.04
4-3	瓶塞	20	3	投(212)	0.1576	約 0.04

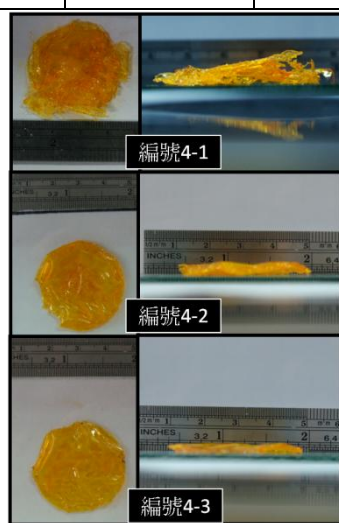


圖 14、光源強度對產物的影響

(五)、基板材質的影響

編號	基板	每次照光時間	照光次數	光源種類(RGB)	重量	品質描述
6-1	瓶塞	10	3	投(255 白)	0.4215	圓，平整不平滑
6-2	銅片(砂紙)	10	1	投(255 白)	0.1883	凹凸不平
6-3	銅片(酸洗)	10	1	投(255 白)	0.1927	凹凸不平
6-4	銅片(挫刀)	10	1	投(255 白)	0.2086	凹凸不平
6-5	橡皮塞	10	1	投(255 白)	0.1887	更凹凸

6-6	橡皮塞(挫刀)	10	1	投(255 白)	0.3122	凹凸不平
6-7	鋁箔	10	1	投(255 白)	0.1842	凹凸不平
6-8	十元硬幣	10	1	投(255 白)	0.1788	凹凸不平

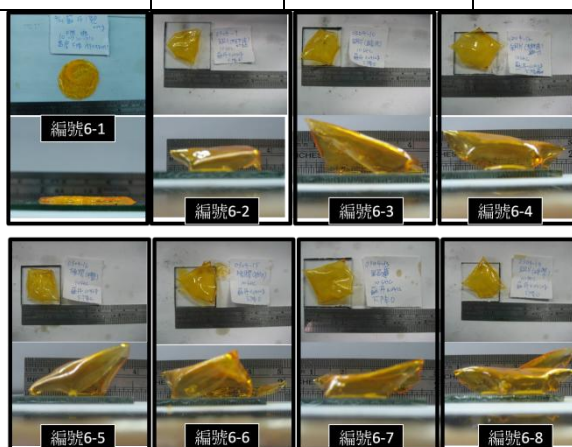


圖 15、基板種類對產物的影響

參●結論

一、討論

過去文獻值研究中(註二)，亦有使用投影機做為光源，照射高分子以起始反應。其所使用的溶液添加物濃度、照光時間與光徑布置，無法適用於本次實驗的設備及設定，故須加以改良，以找出最適合本校設備的生成條件。

照光時間以秒為單位，秒數的增加，會生成內層的高分子，使膜厚提高，對於想要製作較大的物件來說，可以減少分次照光所需的時間花費。但是，根據實驗結果，膜厚增大的同時，內外層膜容易密度不一，產生捲曲。捲曲後，大多形成中間突起的山丘狀，無法成為平坦的二維圖層，不利於下一層的堆積與黏著。

蘇丹一號色素的油溶特性，可以和單體溶液充分混合，其吸收波長與起始單體反應所需吸收的波長有所重疊，因此可以降低入射光的能量大小，減少反應散熱或成膜太快所造成的不均勻現象，使薄膜厚度適中。本實驗因使用工業級的蘇丹一號，雜質使吸收波長分布廣泛，無法有效找出對應的線性關係。

透過電腦軟體中的 RGB 數值，可調整光源強度，本實驗以白至黑色的能量階層為準找出適合的 RGB 讀值。唯 RGB 無法線性對應光源強度，須做 Gamma 校正，方能研究強度與成品之間的關係，然此處所需使用的數學技巧已超出高中數學能力範圍，固不在此討論。

本實驗使用的溶液量大，吸熱效果良好，加上照光時間較文獻值短，室溫也低，故散熱現象對系統影響不大，溫度上升不明顯。若需要長時間照光，可於溶液外圍裝上冷卻迴流系統，帶走熱能。(註三)

圖層凸起原因眾多，其一為基板與薄膜的附著強度，實驗結果顯示，塑膠基板對薄膜的附著度良好，尤其是經過砂紙處理過的塑膠基板。但是，黏著度過好會造成產物難以取下，或是取下產物時將會破壞其形狀。未經砂紙處理的塑膠基板效果最好。金屬基板則無論有沒有經過砂紙處理，均難以產生良好黏著，中間突起的狀況較嚴重。橡皮塞基板的結果和金屬相似，因表面平滑，無法有效抓住薄膜。

膜捲曲原因探討，上層下層生長速度不一，造成高分子聚合度不一，產生張力而捲曲。光聚合反應隨時間增長而降低光吸收，伴隨膜厚增加，下層膜後來長出而聚合度較小。

二、感想

本實驗透過簡易的組裝來架設光徑，製備高分子薄膜，並利用光投影蝕刻術的概念，嘗試建立三維立體模型。雖然只累積了三層二維圖層，薄膜高度無法順利堆積，但在產生薄膜的過程，了解光能強度、染料添加、基板、照光時間以及反應放熱等因素都會對薄膜形成造成很大的影響，雖成品無法相當完美，但在實驗中不斷的嘗試和老師辛勤的指導下，確實收穫不少寶貴的經驗。

肆●引註資料

註一、劉瑞祥(2002)。感光性高分子。台南復文。

註二、Joseph Muskin, & Matthew Ragusa(2010).*Journal of Chemical Education*.

註三、薛敬和、廖德章、薛慈剛、葉志榮(2001)。高分子化學實驗法。高立出版社。