

國立陽明交通大學
應用化學系分子科學博士班
博士論文

Ph.D., Graduate Program of Molecular Science, Department of Applied
Chemistry

National Yang Ming Chiao Tung University

Doctoral Dissertation

功能性聚硫脲高分子材料之設計、合成及其自修復與刺激
響應性質研究

Design and Synthesis of Polythiourea-Based Polymeric
Materials for Self-Healing and Stimuli-Responsive Properties

研 究 生：駱則瑜 (Lo, Tse-Yu)

指導教授：陳俊太 (Chen, Jiun-Tai)

中華民國一一五年十月

October 2026

功能性聚硫脲高分子材料之設計、合成及其自修復與刺激
響應性質研究

Design and Synthesis of Polythiourea-Based Polymeric
Materials for Self-Healing and Stimuli-Responsive Properties

研 究 生：駱則瑜

Student: Lo, Tse-Yu

指導教授：陳俊太 博士

Advisor: Dr. Chen, Jiun-Tai

國立陽明交通大學

應用化學系分子科學博士班

博士論文

A Dissertation

Submitted to Ph.D. Graduate Program of Molecular Science, Department of
Applied Chemistry
College of Science

National Yang Ming Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Doctor of Philosophy
in
Applied Chemistry

October 2026

Taiwan, Republic of China

中華民國一一五年十月

謝誌

白駒過隙，時光荏苒，不知不覺間數載光陰已然流逝，我也已經在交大度過了九年的時光。高三時第一次踏入交大校園的畫面至今仍依稀可見，轉眼間卻已到了即將畢業的時刻。

首先，最想感謝的是家人。在這段漫長的求學過程中始終給予我支持，讓我能夠無後顧之憂地投入學業。即使隨著課業與研究越來越忙，待在家的時間越來越少，但每次回家依然讓我感到熟悉與安心，也讓我知道身後始終有一個避風港。謝謝你們一直以來尊重並支持我的每一個決定，能夠一路走到今天，家人的陪伴與付出功不可沒。我也十分感謝從專題到博士階段一路指導我的陳俊太教授。從大一第一次聽老師介紹研究內容開始，我便對老師的研究產生興趣，也很幸運後來能夠加入實驗室，並在這裡度過七年的研究時光。老師給予大家自由發揮的空間，也會適時提供不同的想法與建議，讓我在研究過程中獲得許多成長。除此之外，老師也在未來規劃、獎學金、研討會及博士後研究等方面給予我許多幫助，十分感謝老師一路以來的指導與栽培。也很感謝博士論文口試委員許千樹老師、彭之皓老師、廖尉斯老師、張佳智老師和王富生老師，提供許多研究上的建議，也指出我仍可精進與改善之處，讓我有一場難忘且紮實的博士論文口試。

特別感謝「財團法人國防工業發展基金會」提供「國防工業獎學金」的支持，讓我在博士班期間能更專心投入研究，並順利完成博士學位。這份獎學金對我而言，不只是實質上的幫助，更是一份重要的肯定與鼓勵。也很感謝基金會願意投入資源，培育並支持臺灣學子，讓年輕研究者能更有信心地走在研究的道路上。

在實驗室夥伴方面，我最先想感謝的是帶我做專題，同時也是我 29 家直屬的許勳豪，aka 蒿兒。第一次認識你的時候我才大一，只覺得你是直屬中最怪的人，沒想到後來竟然又在實驗室遇上。感謝你一開始幫我建立許多研究上的好習慣與觀念，以及豐富又紮實的 paper 閱讀與實驗訓練，這些經驗一路讓我受益到博士畢業，甚至有一部分還被我拿來訓練我的徒弟們（辛苦他們了）。如果他們有意見，我會記得叫他們去找你！另

外也很感謝你的美感訓練，從簡報排版、3D 圖繪製、數據呈現到樣品製備都幫助我很多，雖然最後還是沒能青出於藍。祝你未來工作與生活都順利，再創事業高峰！有機會還要再一起吃大家！再來是在新生訓練就認識的好朋友、實驗室夥伴、手作社麻吉、系友助教以及正副經理組合的夥伴（頭銜好多 XDD）夢茹，這一路上有太多地方可以感謝妳了，很開心可以一起共事，妳是超級棒的同事和朋友，不只在工作上很可靠，還聽了我不少煩惱。希望妳之後在工作上也要好好保持愉快的心情，也要記得相信自己，妳真的是很有實力的人！另外也很期待參加妳的婚禮！下一位抵達戰場的是頭銜更多（以下省略）的超強台積 33 帥哥幸福工程師家維。很開心有你陪我一起經歷幾乎整段在交大的時光，從宿舍生活一路到實驗室，都有你的陪伴。遇到困難或煩惱時總是可以找你討論，而每次聊完之後都會被你的樂觀感染，覺得問題其實也沒有那麼難。這種樂觀又正向的能力真的是我一直很佩服你的地方。雖然未來「暫時」不會當同事了，但看到你現在生活幸福美滿也很替你開心！希望你未來也可以繼續保持下去，好好享受生活。我們兩個要繼續負擔起朋友圈中的 E 人角色，努力維持各個群組的聚會邀約。未來也還請繼續多多指教！聯名感謝筠玉時常在我們去叨擾時的招待與我們遇到煩惱時提供不同的看法跟見解，之後有機會換我來招待你們！另外也感謝畢典上的花束點綴了我開心的心情~

提起實驗室學長，就不得不說到馬克。感謝你在建立實驗室高標準的同時，也總是願意幫助遇到困難的學弟妹。你對研究的深入程度一直讓我嘆為觀止，也成為我想努力看齊的目標。感謝明輝在我還是專題生時帶我認識實驗室並讓我快速融入這裡。即使工作忙碌，在我實習期間還是會找我閒聊、約吃晚（ㄊ一么）餐（一廿`）。也感謝冠廷各種有趣的幹話，讓我剛加入實驗室時的生活增添了不少色彩。同時也非常感謝實驗室顧問林叡，你的回歸也讓我們變得更熟。無論實驗或各種申請，你總是不吝於分享經驗、幫助學弟妹，也讓我更加體會到實驗室彼此幫助的重要性。後來我們訂下的「每季一聚」更成為固定的大型情報交流會，除了交換各種有用資訊，也總有很多有趣的事情可以分享。你的極簡生活更是一直讓我印象深刻 XDD。希望未來的每季一約可以繼續不中斷！另一位固定聚會成員托尼哥，通稱于鈞帥哥，感謝你擔任我實驗室生活尾端的兩大代表

帥哥之一，在實驗上，特別是合成的部分也給了我許多幫助，我們也一起申請各種獎學金、擔任助教以及處理實驗室事務。最重要的還是老人擔當，有你在我才不會被覺得是上世紀二戰時代的產物。未來 reels 友誼還要繼續下去！Mani, thank you for sharing so many valuable insights into my research and for helping me prepare my research proposal and funding application. I really appreciate your support!感謝 A 組火鍋博士凱捷常約大家吃飯，還擔任我們健身團的車頭，除了帶我們運動外，還整理新竹火鍋排名供我參考。也感謝追追的加入，讓實驗室多了更多歡樂，每次見面都會被妳的歡樂感染，心情也跟著變好～特別感謝實驗室最有親和力的偶宜，在我剛進碩班、實驗撞牆又常加班的時候，總是會關心我。也常約大家出去露營，而且每次都規劃得很好，讓我們可以無腦出席。還有那美術班等級的繪圖技術，讓我既欣賞又完全跟不上 QQ。感謝被我接(ㄌㄢˊ)收(ㄉㄧˊ)位置的渝佳，各種諧音梗笑話讓實驗室充滿了快活的空氣。Gautam, I am really glad that I had the chance to meet you during my Ph.D. journey. Thank you for checking in on me from time to time and asking how my experiments were going. You were always patient and willing to help us identify what might have gone wrong. I truly appreciate your kindness and support. I hope life in the Netherlands is everything you imagined it would be!感謝外冷內熱的高冷純愛戰士帥哥治浩，在擔任經理期間把實驗室的事情處理得很好。從在休息室打手遊被老師抓到，到一起在實驗室加班討論研究，我都從你身上獲益良多。也感謝你在我踏上博士班前的猶豫期推了我一把，直到現在還會關心我的近況與研究。去美國時還帶我跟家維一起玩，一起在東南街度過的時光一直是很寶貴的回憶。很開心你不再是沒沒的不知道自己是什麼心態而是變成很有的人了！要跟 YC 繼續幸福下去，開創屬於你們的未來，回台灣記得來找我們，讓我們招待你們去玩！感謝 Tiger 作為 A 組學長都會變出一些我沒想過的裝置跟小巧思讓實驗更加順利，而艾伶擔任我的休息室鄰居及合成導師也在我實驗初期提供很多幫助，太感謝了!!大大感謝休息室另一個也是最長久的鄰居羿帆，在研究跟各種申請上受到妳幫了太多的忙了，再加上妳也是我博士之路的推手之一，現在回想起來超級感謝妳!在美國旅遊期間也受妳照顧了，希望妳未來的研究一切順利，職涯發展也都可以精彩且快樂!有機會的話要繼續當同事!感謝社團兼實驗室夥伴

Jerry，有你巡邏的實驗室整潔程度大幅提升，祝你未來工作可以輕鬆一點！感謝同期確診的病友、遊戲夥伴和健身夥伴 Up，有你的實驗生活連周末都不會無聊，一起運動喝酒打遊戲做實驗的時光直到現在我還常常會懷念，祝你工作加薪不斷且輕鬆。大大大感謝給黑暗可愛小精靈 Huan，A 組的好隊友，沒有妳一起扛的 meeting 多少有點寂寞了，一起緊張英文口頭報告與小精靈專屬電風扇的風涼都讓我歷歷在目，妳拉高實驗室的打扮與生活精緻程度讓我很佩服（還有點跟不上了），必須跟上！祝妳可以繼續巡迴迪士尼以及定期放小鄧人設出來放風一下，CEO 也是需要休息的！未來再來東京找我玩！感謝下一位小精靈吉米，除了擔任 Subway 夥伴以及擔任另外我實驗室生活尾端的另一位兩大代表帥哥，我遇到的煩惱也都可以跟你討論並從你那裡得到很實用的建議，希望下次我問你的時候你可以記得女友的工作而不是背稿 XDD 未來也要繼續幸福&持續跟小精靈群聚會，定食 8 我會記得多吃幾次看看能不能跟得上你的品味，也要拜託你接任戰地記者了，實驗室的未來也要交給你了~還有走非常規路線的維佑，祝你的事業蒸蒸日上！感謝實驗室長期夥伴以及寶可夢大師銘軒開創防偽盛世，希望你的發表可以繼續創造頂尖高峰，也祝你未來找工作順利！在感謝桓緯、柏嘉師徒給 A 組帶來了新的高峰，有你們的加入 A 組的產出品質大幅提升，未來還要繼續保持並挑起組內大樑。感謝最有禮貌（鞠躬）的 29 家直屬佳諦，傳承了 B 組的優秀並持續協助引入 29 家的學弟繼續進入實驗室一起成長，祝你未來可以換到自己滿意的工作！感謝每季一約的夥伴宗宏擔任我的合成顧問，看到你在實驗室最後做出好成果真是替你開心，未來還要維持每季一約來更新近況~同樣也是大大感謝封我為實驗室第二好友的育君，妳是我非常重要的朋友。妳認真又願意傾聽的態度，讓我很願意跟妳討論各種煩惱和遇到的問題。祝妳早日工作上手，可以好好享受自己的生活，有什麼需要幫忙或只是想抒發情緒，也都歡迎來找我！感謝我實驗室後期才變比較熟的霄哥，你憂國憂民的精神我真是佩服到五體投地，另外我也覺得你做事的態度跟模式是我的榜樣，你已經有自己獨到的優點與能力，切莫小看了，我覺得你未來肯定可以有一番大事業，祝你前往北海道順利，走上自己想走的路且不用過度煩惱了，我對你很有信心！！感謝同為 PTU 組的夥伴兼大弟子姁瑄，陪我一起度過那段我還不太會教人，甚至連實驗本身都還在不斷試錯的時光，也是經過妳之後我才變得

比較會教人。一直覺得妳是一個很有趣的人(沒有要戲謔妳的意思)，跟妳一起做實驗、聽妳分享各種趣事，也讓原本漫長的實驗時間變得輕鬆許多。希望這段時間妳跟我學習的時光最後都有覺得值得，我也很開心能夠參與妳這段研究旅程的一部分。祝妳未來在前往自己想要的生活的路上都能暢行無阻，也別忘了好好享受沿途的風光！感謝年終大咪被我抽到的柏辰，希望你不要太在意我給你亂介紹，真是太難了 QQ 從你的研究就可以看出你兼顧到不少細節，祝你早日上岸第一篇 paper 以及未來可以成為高產的人！感謝 29 家傳承者、黃金世代之首彥紳在實驗室的活躍以及重視實驗室未來的發展，希望你之後可以繼續帶著大家一起前進，也希望大家都能在開心的氛圍下做研究，少一點衝突、多一點互相幫助。希望實驗上合成與紡絲已經是大佬的你也要繼續多多提攜後進，開枝散葉把經驗繼續傳承下去。最後 Pazo 相關的題目也要靠你繼續發揚光大了，希望之後可以從你手上繼續發展出更多有趣的成果！未來你就是 29 家最大的大學長了，也要記得多多關心直屬們的狀況。有空的話我還是會回來找你們一起吃大家！接下一棒的鈞安也該好好準備了，感謝你繼續擴充 29 家在 JTC Lab 的勢力，希望你可以跟著小紳一路做出屬於自己的一番大事業。另外也要記得多聽一點八卦，之後大家聚餐的時候才有東西可以跟我們分享。也很感謝實驗室新大佬峻齊，從你接下歡哥的位置之後，就發現你真的把很多事情都處理得很好，未來實驗室還要靠你再扛一陣子了。同時感謝你成為我的托福&千里馬夥伴，讓我在準備申請的時候有人可以一起討論，多少也比較不會那麼慌。你肯定是會上的，我就先預祝你未來在美國的研究生生活一切順利了～感謝笑口常開(X)的妍安，總是在實驗室為大家帶來輕鬆愉快的氛圍，也成功發展出防偽的新方向。祝妳未來這個新方向可以順利傳承下去，在工作上也能繼續保持這份活力，為自己和身邊的人帶來更多愉快的氣息！特別謝謝凱全之前在儀器測量上的協助，工作之餘還幫我送樣真的是幫大忙了！感謝漂亮學姐可軒之前對還很菜的我很友善，以及後來協助我送回樣品，祝福妳回來讀博班一路上也都可以研究順利～感謝前 A 組夥伴建霖，之前在實驗室一起努力，現在聽說你簽博了就祝你未來研究之路發表不可限量！感謝美少女郁婷，之前一起約吃飯的時光很開心，之後有機會還要續上！感謝 PTU 組成員書帆，你也參與到一部分我還不是很會教人的時光，最後我們的題目能有不錯的發表真的太好了。希望

你在這裡累積的經驗與時光，未來都能帶給你幫助，也祝你工作一切順利~也感謝 PTU 組下一代領軍人物兼我的關門弟子 Gary，你自動學習與動手開始做實驗的能力讓我很佩服。我的爛攤子就要交給你了，希望你接下來在這裡的研究路途扶搖直上，可以兼顧自己跟我的題目 XDD 未來還得多麻煩你了!感謝香水達人 Jeffrey，這也是另一個我完全跟不上的領域。我一直覺得你的品味很不錯，未來有機會還得多跟你請教!也祝你研究早日上岸、順利收尾，之後可以繼續成為香水大戶!同時也要感謝我遇到的最後一任經理，同時也是實驗室未來大佬的鍾博。從前期短暫的 Subway 夥伴、聽妳說要發博，到後來終於被我一路見證到了~感覺妳以後肯定會成為多工超人，到處都需要妳的幫助，但這又何嘗不是大家（包含我）對妳能力的肯定呢。總之，希望妳可以好好享受在這裡做研究與忙碌的時光，也不要讓自己太累了（不管主動還是被動都是），以及早日順利發表!感謝健身&遊戲夥伴柏新，你對事情都很有自己一套方法去分析跟理解讓我覺得很值得參考，也很喜歡跟你聊天，未來繼續在壯哥的路上前進之餘別忘了繼續把古堡的部分都探索完!還要感謝我的固定乘客班底 Arnie 和 Rose，跟妳們同一車真的是太有趣了，只可惜沒辦法多來幾次，祝妳們未來也可以繼續造福下一位司機，也先預祝 Arnie 的推甄順利，早點正式登入這裡（雖然在我心裡已經幫你登入了）有甚麼我幫得上忙的都可以來找我;Rose 的部分就希望妳之前提到的防止內卷計畫進展順利，給大家一個良好的工作環境!感謝另一位 A 組接班人宸億，雖然我還是不太確定你這算接我的班還是我大弟子的班，或者是都有哈哈。總之未來應該還有不少是要請你幫忙了，這邊就先感謝了。同樣地，如果有什麼我可以幫上忙的地方，也都可以來找我!感謝實驗室新新生代大佬承曄，看你做事認真、注重細節且有主見的做事態度，儼然就是一位正在成長中的大佬，之後還得要麻煩你當好一陣子的支柱了。祝你作為我們新方向的開路先鋒一切順利，讓後面的人有大腿可抱。之前聽你講八卦覺得很有趣，未來這邊也別落下了~另一位八卦大師又云，還請多多跟前一位聯動，實驗室八卦來源就要靠妳們了!感謝妳麼常出現在實驗室並豐富了一些我做實驗的時光~還有我們 AB 組一家親的知霖&瑾樺，先預祝妳們推甄順利，加入這裡接過學姐們的衣鉢並可以有開心的研究所生活!最新的專生們靚宣、秉歡、宸葦和靖哲，雖然我們重疊時間並不長，但還是很開心你們可以加入要好好享受大

學與專題生活，祝你們學業和研究都順利~還有 29 家 JTC 分部最新的泰源，有眾多直屬的實驗室是很不錯的環境（自己講），從最開始到現在對你的印象改很多 XDD 希望你未來可以繼續在實驗室好好發揮並一切順利，有問題都可以去找直屬大軍們！也特別感謝幫我喬時間讓我可以再多吃一次家聚，未來有機會也要繼續約吃家聚！感謝對實驗很認真的梓銘，討論實驗之餘還一直誇獎我的題目真的是讓我愧不敢當，祝你未來繼續保有對實驗的熱情及可以順利走上你想走的學術之路！感謝遠在隔壁棟的羿寧，雖然說是帶著妳做實驗，但其實我有很多不懂的地方哈哈，但妳還是很強地完成了我覺得實驗最艱難的部分。最後順利做完以及及時口試很替妳開心！妳真的是超棒的合作夥伴，祝妳未來在外也一切順利，順便祝我們後續投稿也都一切安好~這裡也要特別感謝我在交大期間認識最久的大學室友團另外兩位上棋&汪濤，大學期間不管是實驗還是修課都受到兩位大神不少照顧，感謝諸位大佬提攜。數個聊到深夜的日子回想起來也讓我很懷念。祝汪大佬在工作上繼續承襲以往的超高實力，冷靜解決所有問題；至於簡博的爬工六一圈的約定我還時刻記著，恨不得跑到東京去提醒你有這件事。期待你畢業時的場景，到時候一定會很精采！最後壓軸的是 PTU 組副組長，也是我最親愛的美麗。非常幸運這幾年有妳陪我一起走過，不論是實驗順利還是卡關、一起加班，或是慶祝 paper 發表等等，幾乎都有妳的參與。也很感謝妳在這些研究時光裡一直陪著我，讓辛苦又漫長的實驗過程變得沒有那麼疲勞與枯燥。實驗上更是受到妳不少幫忙，我自己手不巧的問題直到畢業還是沒有解決，還好一路上有妳幫了不少忙！研究內容與想法上也受到妳許多啟發，而妳的美感更是有許多值得我學習的地方。最後也很開心能夠參與到妳的題目，一起完成厲害的 paper，替 PTU 組拿出很好的成績~除了研究之外，更重要的是很開心這幾年的生活中一直都有妳。從實驗室裡大大小小的事情，到研究之外那些看似平凡的日常，因為有妳在身邊，讓這段博士班生活留下了不少對我而言很珍貴的片段。現在看到妳順利找到工作，我也真的很替妳開心，接下來就是優秀的工程師了！回頭看這幾年，能夠在彼此都還忙著研究、摸索未來的階段一起走過，對我來說是一段很珍貴的經歷。這段一起做研究、一起成長，也一起度過許多平凡與不平凡日子的時光，都會是我博士生涯中很重要的一部分。謝謝妳這些年來的陪伴與幫助，也祝福妳接下來的工作與生活都能

順利，慢慢走向自己真正喜歡的樣子。壓軸中的壓軸給則瑜。首先，要恭喜你終於畢業！無數個努力的日夜，從一開始實驗卡關到有明確的目標並完善自己的研究，明顯的有十足的進步，特別感謝不屈不撓，沒因為一時失敗以及沒有顯著且快速的成果就放棄的自己。好消息是即將脫離苦海第一站，但壞消息是苦海或許無窮無盡 XDD 但相信你一定可以享受其中的生活！每當向較熟的朋友提及我的研究所生活，我給自己的標籤總是「不夠勇敢」。患得患失之餘，很多事情都沒有好好把握，反而失去了更多，這或許也是我應該學習的課題之一。每段旅途都有其終點，但總會有新的旅途。祝福自己未來可以繼續保持學習的心態，不焦躁、不高傲，以謙虛及樂觀的態度迎接每一天。或許日後回頭來看，沿途不曾虛度，也已留下許多值得回憶的足跡，如此方不負此行。願下一站的我可以一帆風順，也可以幫自己換上一個新的標籤！



功能性聚硫脲高分子材料之設計、合成及其自修復與刺激響應性質研究

研究生：駱則瑜

指導教授：陳俊太 博士

國立陽明交通大學 應用化學系博士班

摘要

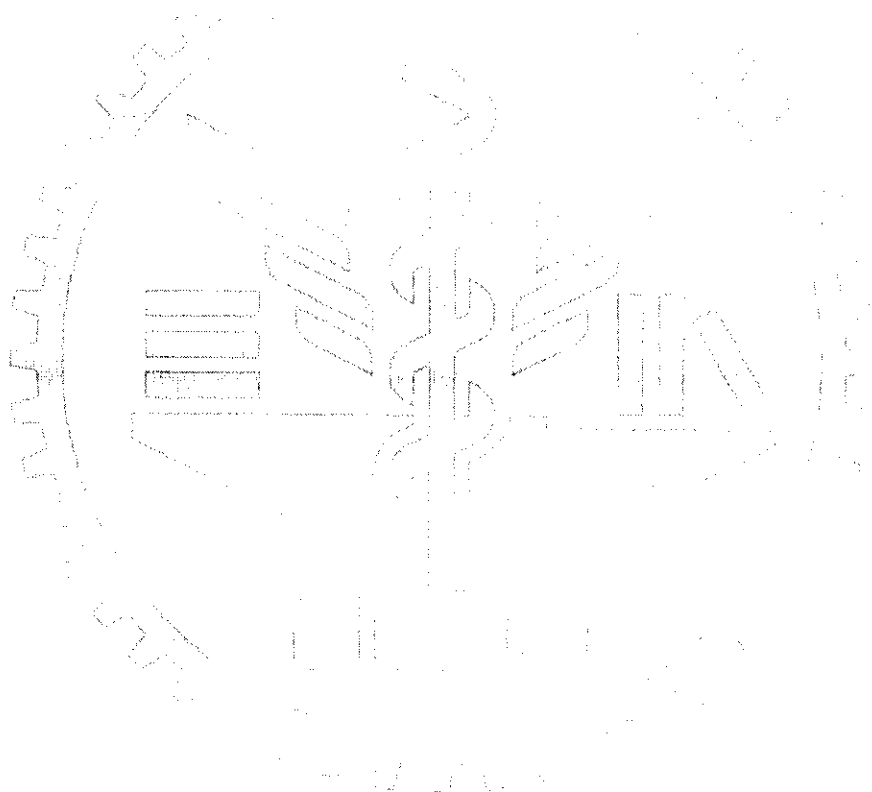
高分子材料具備良好的可設計性與加工性，已廣泛應用於紡織、包裝、電子元件及黏著材料等領域。然而，材料在長期使用過程中容易受到機械作用與環境因素影響而產生不可逆損傷，不僅限制其服役壽命，也增加材料替換與廢棄處理所造成的資源消耗。具備自我修復能力的高分子可藉由可逆鍵結與鏈段重組恢復受損結構，若進一步導入光、熱及酸鹼等刺激響應功能，則可賦予材料依外部環境調整其光學、熱學與界面性質的能力。本研究以具有多重動態氫鍵作用之聚醚型聚硫脲 (PTUEG₃) 為核心，分別透過高分子混摻、主鏈共聚及側鏈官能化策略，發展兼具自我修復、刺激響應與黏著性質之功能性高分子材料，並探討其分子結構、鏈段動態與巨觀性質間的關聯。第一部分中，合成具多重氫鍵作用的聚醚型聚硫脲 (PTUEG₃)，並與熱塑性聚氨酯 (TPU) 進行混摻，經靜電紡絲製備具微米孔洞結構之柔性纖維。此纖維可於加熱或施壓條件下完成斷裂修復，機械性能得以恢復，並於保有原有形貌與透氣性的同時展現穩定的自癒效果與良好耐久性，展現其於穿戴式紡織與感測載體上的應用潛力。第二部分則進一步透過分子設計導入具可逆異構化能力之偶氮苯單元，成功合成主鏈型刺激響應共聚物 PTUEG₃-co-Azo。該材料展現明確的酸鹼誘導變色與熱致構型轉換能力，並能藉由分子構型調控實現可調控界面黏著與視覺化功能，適用於智慧封裝與可控制黏著系統。

第三部分進一步將偶氮苯基團透過柔性間隔鏈導入聚硫脲側鏈，相較於主鏈型設計，側鏈偶氮苯可在維持柔性聚硫脲骨架的同時，提供較充足的構型轉換空間。所得薄膜除具備可逆酸鹼誘導變色行為外，亦可在紫外光與可見光交替照射下進行穩定的 *trans-cis* 光異構化循環。紫外光照射使偶氮苯側鏈轉變為 *cis-rich* 狀態，改變分子排列並提高鏈

段活動性，促進受損界面處之鏈段接觸、擴散與重排。剪切黏著結果進一步顯示，紫外光與可見光依序處理可顯著提升材料之界面承載能力，顯示側鏈偶氮苯光異構化所伴隨的鏈段動態變化，可有效轉化為光輔助自我修復與光增強黏著行為。

本研究自分子層級設計出發，整合自我修復性、柔性加工性與外部刺激響應能力，提出具高度應用潛力之聚硫脲系統，為智慧材料與永續高分子發展提供新穎且可行的設計策略。

關鍵字：聚硫脲、自修復、靜電紡絲、柔性纖維、刺激響應、偶氮苯、黏著



Design and Synthesis of Polythiourea-Based Polymeric Materials for Self-Healing and Stimuli-Responsive Properties

Student: Tse-Yu Lo

Advisor: Dr. Jiun-Tai Chen

Ph. D. Program, Department of Applied Chemistry
National Yang Ming Chiao Tung University

ABSTRACT

Polymeric materials possess excellent structural tunability and processability and are widely used in textiles, packaging, electronic components, and adhesive materials. However, prolonged exposure to mechanical loading and environmental factors can cause irreversible damage, thereby limiting service life and increasing resource consumption for material replacement and waste disposal. Self-healing polymers can restore damaged structures through reversible bonding and polymer-chain reorganization. The further incorporation of light-, thermal-, and acid-base-responsive functions enables these materials to regulate their optical, thermal, and interfacial properties in response to external stimuli.

In this study, a polyether-based polythiourea (PTUEG₃) containing multiple dynamic hydrogen-bonding sites serves as the central molecular framework. Polymer blending, main-chain copolymerization, and side-chain functionalization are employed to develop functional polymeric materials that integrate self-healing, stimuli-responsive, and adhesive properties, while the relationships among molecular structure, segmental dynamics, and macroscopic performance are systematically investigated.

In the first part, polyether-based polythiourea (PTUEG₃), which contains multiple hydrogen-bonding sites, is synthesized and blended with thermoplastic polyurethane (TPU). Flexible fibrous membranes with microscale porous structures are subsequently fabricated through electrospinning. The damaged fibers can be repaired under thermal or compressive

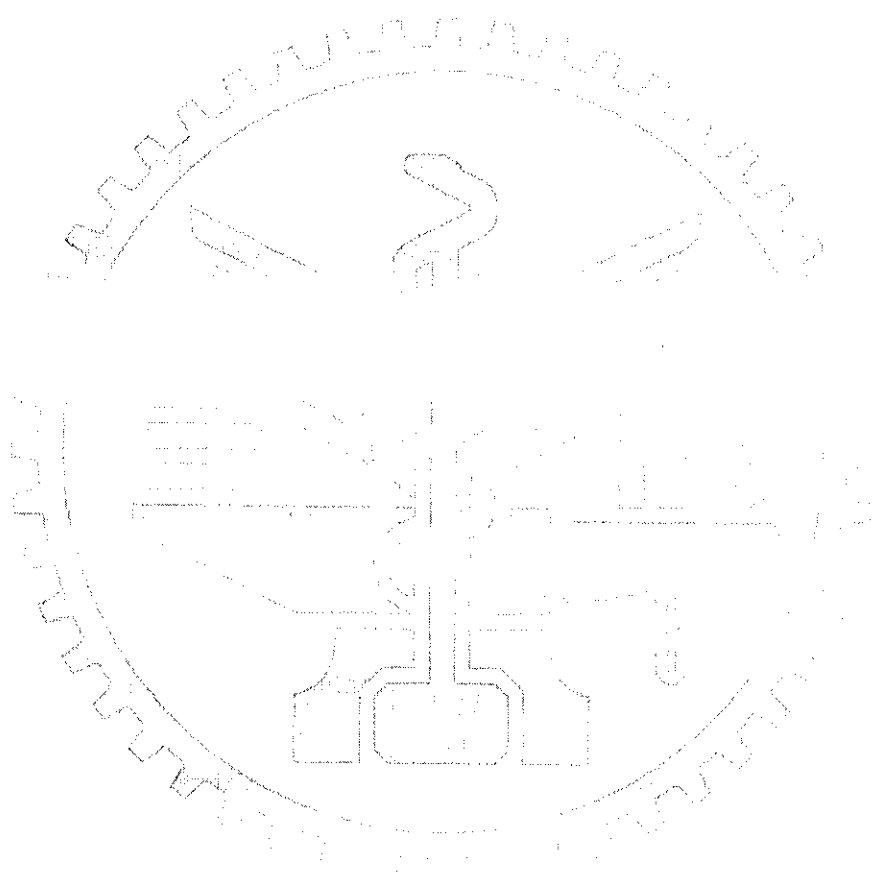
conditions, thereby recovering their mechanical properties. The fibrous membranes exhibit stable self-healing performance and favorable durability while retaining their original morphology and breathability, demonstrating their potential for use in wearable textiles and sensing substrates.

In the second part, azobenzene units capable of reversible isomerization are introduced through molecular design to synthesize a main-chain stimuli-responsive copolymer, PTUEG₃-*co*-Azo. The resulting material exhibits distinct acid–base-induced color changes and thermally induced conformational transitions. Moreover, modulation of its molecular configuration enables tunable interfacial adhesion and visual indication, suggesting potential applications in smart packaging and controllable adhesive systems.

In the third part, azobenzene groups are incorporated into the polythiourea side chains through flexible spacers. Compared with the main-chain configuration, the side-chain azobenzene design provides greater conformational freedom while preserving the backbone flexibility of the polythiourea. The resulting films exhibit reversible acid–base-induced color changes and stable *trans*–*cis* photoisomerization under alternating ultraviolet and visible-light irradiation. Ultraviolet irradiation converts the azobenzene side chains into a *cis*-rich state, altering molecular packing and increasing segmental mobility, thereby promoting chain contact, diffusion, and rearrangement at damaged interfaces. Lap-shear testing further demonstrates that sequential ultraviolet and visible-light treatments significantly enhance the interfacial load-bearing capacity of the material. These results indicate that photoisomerization-induced changes in segmental dynamics can be effectively translated into light-assisted self-healing and photoenhanced adhesion.

This study integrates self-healing capability, flexible processability, and responsiveness to external stimuli through molecular-level design of polythiourea-based polymer systems. The resulting materials exhibit substantial potential for advanced functional applications and offer a novel, feasible design strategy for developing smart materials and sustainable polymers.

Keywords: Polythiourea, Self-healing, Electrospinning, Flexible fiber, Stimuli-responsive, Azobenzene, Adhesion



目錄

謝誌.....	
摘要.....	i
ABSTRACT	iii
目錄.....	vi
圖目錄.....	xi
表目錄.....	xvii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 論文概要.....	3
1.3 自修復材料.....	4
1.3.1 非本質性自修復材料.....	5
1.3.2 本質性自修復材料.....	6
1.3.2.1 動態共價鍵.....	7
1.3.2.2 非共價作用力.....	7
1.4 電紡絲技術.....	8
1.4.1 電紡絲的操作原理.....	10
1.4.2 電紡絲製程參數.....	11
1.4.3 纖維應用概述.....	14
1.5 環境刺激響應材料.....	14
1.6 研究動機.....	19
第二章 實驗藥品、器材與儀器原理.....	21
2.1 實驗藥品、器材與儀器.....	21
2.2 實驗儀器原理介紹.....	27

2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)	27
2.2.2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM).....	28
2.2.3 高解析 X 光光電子能譜儀 (High Resolution X-ray Photoelectron Spectrometer, HRXPS).....	29
2.2.4 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)	29
2.2.5 示差掃描熱分析儀 (Differential Scanning Calorimetry, DSC).....	30
2.2.6 萬能試驗機 (Universal Testing Machine, UTM)	30
2.2.7 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)	31
2.2.8 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transfer Infrared Spectroscopy, FTIR).....	31
2.2.9 紫外光/可見光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis)	32
2.2.10 接觸角量測儀 (Contact Angle Meter).....	32
2.2.11 X 光繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD).....	33
2.2.12 小角度 X 光散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)	34
2.2.13 同步輻射傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀 (Synchrotron Radiation Fourier-Transform Infrared Microspectrometer, SR-FTIR)	35
2.2.14 混合式流變儀 (Hybrid Rheometer).....	36
第三章 利用非共價交聯之功能性聚硫脲製備拉伸性自修復電紡絲纖維	38
3.1 背景概述及文獻回顧	38
3.2 研究動機	39
3.3 實驗方法	39
3.3.1 聚醚硫脲 (Poly(thiourea triethylene glycol), PTUEG ₃)的合成	39
3.3.2 製備熱塑性聚氨酯/聚醚硫脲 (TPU/PTUEG ₃)混合溶液	40
3.3.3 以電紡絲法製備具拉伸性之自修復纖維	41
3.3.4 電紡絲纖維形貌鑑定	41
3.3.5 纖維機械性質之量測	42
3.3.6 自修復性質鑑定	42

3.4 實驗結果與討論.....	42
3.4.1 材料分析與鑑定.....	42
3.4.2 靜電紡絲製程與纖維形貌.....	47
3.4.2.1 溶液組成與靜電紡絲條件.....	48
3.4.2.2 高分子濃度對電紡纖維形成之影響.....	48
3.4.2.3 混摻比例對纖維形貌之影響.....	50
3.4.3 靜電紡絲纖維之性質分析.....	52
3.4.3.1 化學結構與官能基分析 (FTIR).....	52
3.4.3.2 熱轉變行為分析 (DSC).....	54
3.4.3.3 結晶性分析 (XRD).....	56
3.4.3.4 元素組成與鍵結分析 (XPS/EDS).....	57
3.4.3.5 機械性質與自修復性質探討.....	63
3.5 結論.....	68
第四章 以主鏈型偶氮苯共聚物開發酸鹼感測與黏著功能材料.....	70
4.1 背景概述及文獻回顧.....	70
4.2 研究動機.....	71
4.3 實驗方法.....	72
4.3.1 聚醚硫脲-偶氮苯共聚物合成流程.....	72
4.3.2 聚醚硫脲與共聚物薄膜之製備.....	73
4.3.3 PTUEG ₃ -co-Azo 薄膜之酸鹼刺激變色實驗.....	73
4.3.4 PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物之黏著性能測試.....	73
4.4 實驗結果與討論.....	74
4.4.1 材料分析與鑑定.....	74
4.4.2 利用液滴沉積法製備響應性共聚物薄膜.....	82
4.4.3 響應性薄膜之酸鹼誘導變色行為與可逆性.....	84
4.4.4 熱誘導異構化行為與玻璃轉移溫度分析.....	87

4.4.5 黏著行為與表現之比較分析	89
4.5 結論	92
第五章 側鏈型偶氮苯聚硫脲之光調控鏈段動態、自修復與黏著性質	94
5.1 背景概述及文獻回顧	94
5.2 研究動機	97
5.3 實驗方法	98
5.3.1 偶氮苯羧酸衍生物之合成	98
5.3.2 1,4-二胺基-2-丁烯二鹽酸鹽之合成	100
5.3.3 含丁烯雙鍵之聚醚硫脲共聚物 (PTUEG ₃ -co-Butene)之合成	101
5.3.4 羥基官能化聚醚硫脲共聚物 (PTUEG ₃ -co-βME) 之合成	102
5.3.5 側鏈型偶氮苯聚醚硫脲共聚物 (PTUEG ₃ -co-sAzo)之合成	103
5.3.6 聚醚硫脲共聚物薄膜之製備	104
5.3.7 PTUEG ₃ -co-sAzo 薄膜之酸鹼刺激響應測試	105
5.3.8 PTUEG ₃ -co-sAzo 共聚物之振盪流變試片製備	106
5.3.9 PTUEG ₃ -co-sAzo 共聚物之黏著性能測試	106
5.3.10 PTUEG ₃ -co-sAzo 共聚物之自修復測試	107
5.4 實驗結果與討論	107
5.4.1 材料分析與鑑定	107
5.4.2 酸鹼誘導之薄膜變色行為與可逆光學響應	131
5.4.3 側鏈偶氮苯之光異構化行為與可逆循環穩定性	134
5.4.4 光異構化對鏈段動態與黏彈性行為之影響	138
5.4.5 光誘導之自修復與黏著性能測試	144
5.5 結論	149
第六章 總結及未來方向	152
6.1 總結	152
6.2 未來研究方向	154

6.2.1 熱塑性聚醚酯彈性體 (TPEE)於自修復纖維系統中的應用潛力	154
6.2.2 光異構化調控多價鹽橋組裝、去鹽相分離與可解離超分子材料	155
第七章 參考文獻	160



圖目錄

圖 1 全球塑膠廢棄物之累積產量與處置方式預估 (1950-2050 年) ³ 。.....	1
圖 2 自修復材料之設計策略與應用示意圖 ¹⁸ 。.....	4
圖 3 非本質性自修復材料系統之示意圖 ¹⁹ 。.....	5
圖 4 非本質性與本質性自修復材料機制之比較示意圖 ²² 。.....	6
圖 5 電紡絲裝置示意圖 ⁴⁰ 。.....	9
圖 6 高速攝影影像顯示電紡絲過程中射流的形成演進 ³⁹ 。.....	10
圖 7 靜電紡絲射流之典型空間結構區域 ^{40,43} 。.....	11
圖 8 靜電紡絲中射流路徑彎曲與不穩定行為之理論示意圖 ^{39,40} 。.....	11
圖 9 (左)溶液濃度 (低到高) 與 (右) 電場條件 (低到高)對靜電紡絲纖維形貌之影響 ⁴⁵ 。	12
圖 10 不同類型之電紡絲噴頭與收集器設計示意圖。(a) 旋轉收集器、(b) 多射流靜電紡 絲系統、(c) 磁場輔助導引系統、(d) 同軸雙溶液針頭、(e) 偏軸雙溶液針頭、(f) 氣體外 套式針頭，以及 (g) 傾斜式收集板之設計 ⁴⁷ 。.....	13
圖 11 響應性材料之概念圖 ⁵⁶ 。.....	15
圖 12 螺吡喃及部花青分子之異構化反應 ⁶⁹ 。.....	16
圖 13 二芳基乙烯光致異構化與吸收性質變化示意圖 ⁷⁴ 。.....	17
圖 14 偶氮苯基高分子於光照條件下的固-液轉換示意圖 ⁷⁵ 。.....	18
圖 15 偶氮苯構型變化對液晶排列之擾動與相行為影響示意圖 ⁷⁶ 。.....	19
圖 16 靜電紡絲纖維於自我修復過程中形貌變化之示意圖 ⁷⁷ 。.....	38
圖 17 聚醚硫脲 (PTUEG ₃) 的合成步驟圖 ^{79,80} 。.....	40
圖 18 本實驗所用材料之化學結構 (a) 聚醚硫脲 (PTUEG ₃)；(b) 熱塑性聚氨酯 (TPU)； (c) PTUEG ₃ -PTUEG ₃ 與 PTUEG ₃ -TPU 間氫鍵作用示意圖 ⁸⁰ 。.....	43
圖 19 聚醚硫脲 (PTUEG ₃) 的核磁共振光譜 (a) ¹ H 光譜圖；(b) ¹³ C 光譜圖 ⁸⁰ 。.....	44
圖 20 熱塑性聚氨酯 (TPU) 的 GPC 分析曲線 ⁸⁰ 。.....	45

圖 21 不同反應條件下聚醚硫脲 (PTUEG ₃)樣品之 GPC 分析曲線: (a) Entry 1; (b) Entry 2; (c) Entry 3 ⁸⁰ 。	46
圖 22 聚醚硫脲 (PTUEG ₃)的 TGA 分析曲線 ⁸⁰ 。	47
圖 23 靜電紡絲製程示意圖 ⁸⁰ 。	48
圖 24 不同高分子濃度之電紡絲掃描式電子顯微鏡圖。(a) 15 wt% (b) 30 wt% ⁸⁰ 。	49
圖 25 不同 PTUEG ₃ 比例下電紡纖維之 SEM 影像圖與直徑統計: (a-d) 0%、50%、70%、100% PTUEG ₃ 的 SEM 影像; (e-h)為對應的纖維直徑分布 ⁸⁰ 。	51
圖 26 TPU/PTUEG ₃ 靜電紡絲纖維於不同混摻比例下之 FTIR 光譜圖: (a) 0% (b) 50% (c) 70%與(d) 100% PTUEG ₃ ⁸⁰ 。	53
圖 27 TPU/PTUEG ₃ 靜電紡絲纖維於不同混摻比例下之 DSC 圖: (a) 0% (b) 50% (c) 70%與(d) 100% PTUEG ₃ ⁸⁰ 。	55
圖 28 TPU/PTUEG ₃ 靜電紡絲纖維於不同組成下之 X 射線繞射分析 ⁸⁰ 。	56
圖 29 TPU/PTUEG ₃ 靜電紡絲纖維於不同組成下之 XPS 全譜圖 ⁸⁰ 。	57
圖 30 高解析 C 1s 細掃與分峰擬合圖, 對應不同混摻比例 TPU/PTUEG ₃ 纖維之表面碳元素鍵結狀態: (a) 50%、(b) 70%、與(c) 100% PTUEG ₃ ⁸⁰ 。	58
圖 31 高解析 N 1s 細掃與分峰擬合圖, 對應不同混摻比例 TPU/PTUEG ₃ 纖維之表面氮元素鍵結狀態: (a) 50%、(b) 70%、與(c) 100% PTUEG ₃ ⁸⁰ 。	59
圖 32 高解析 O 1s 細掃與分峰擬合圖, 對應不同混摻比例 TPU/PTUEG ₃ 纖維之表面氧元素鍵結狀態: (a) 50%、(b) 70%、與(c) 100% PTUEG ₃ ⁸⁰ 。	60
圖 33 高解析 S 2p 細掃與分峰擬合圖, 對應不同混摻比例 TPU/PTUEG ₃ 纖維之表面硫元素鍵結狀態: (a) 50%、(b) 70%、與(c) 100% PTUEG ₃ ⁸⁰ 。	61
圖 34 50%與 70% PTUEG ₃ 電紡纖維樣品之元素分佈 EDS 映像分析圖: (a) 50% (f) 70% PTUEG ₃ SEM 影像 (b-e) 50% (g-j) 70% PTUEG ₃ 對應之 C、O、N、與 S 元素能譜映射圖 ⁸⁰ 。	62
圖 35 (a) 搭接修復織物和修復後拉伸織物的示意圖及相應照片 (b) 拉伸試驗分析中織物拉伸前和拉伸過程中的照片 ⁸⁰ 。	63

圖 36 TPU/PTUEG ₃ 靜電紡絲纖維樣品於不同修復時間下之拉伸性能分析: (a) 50% (c) 70% PTUEG ₃ 之應力-應變曲線; (b) 50% (d) 70% PTUEG ₃ 拉伸強度與斷裂伸長率隨修復時間變化之趨勢圖 ⁸⁰ 。	64
圖 37 不同修復時間下, TPU/PTUEG ₃ 靜電紡絲纖維樣品之修復效率比較 ⁸⁰ 。	65
圖 38 70% PTUEG ₃ 靜電紡絲纖維樣品修復區域之 SEM 橫截面影像 ⁸⁰ 。	68
圖 39 混摻螺吡喃之高分子薄膜在光與酸鹼刺激下之構型轉換行為與形變示意圖 ⁸² 。	70
圖 40 聚醚硫脲-偶氮苯共聚物 (PTUEG ₃ -co-Azo) 的合成步驟圖 ⁸⁴ 。	72
圖 41 本研究所合成之 PTUEG ₃ -co-Azo 分子結構示意圖 ⁸⁴ 。	74
圖 42 PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物之功能性概念圖 ⁸⁴ 。	75
圖 43 PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物於不同 EG ₃ -DA:Azo-DA 比例下之 GPC 圖譜 ⁸⁴ 。	77
圖 44 PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物之 ¹ H NMR 光譜圖 (DMSO-d ₆ , 400 MHz) (a) 純 PTUEG ₃ 圖 (b) 2:1 (c) 3:1 (d) 4:1 ⁸⁴ 。	78
圖 45 PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物於不同單體比例下之 X 射線光電子能譜 (XPS) 圖 ⁸⁴ 。	79
圖 46 PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物於不同單體比例下之小角度 X 光散射 (SAXS) 圖譜 ⁸⁴ 。	80
圖 47 PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物於不同單體比例下之熱重分析 (TGA) 曲線 ⁸⁴ 。	81
圖 48 PTUEG ₃ -co-Azo 薄膜的製備流程示意圖 ⁸⁴ 。	82
圖 49 不同比例 PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物薄膜之水接觸角測試結果 ⁸⁴ 。	83
圖 50 酸鹼誘導下 PTUEG ₃ -co-Azo 薄膜中偶氮苯結構之可逆轉換機制示意圖 ⁸⁴ 。	84
圖 51 (a)-(c) PTUEG ₃ -co-Azo 薄膜分別暴露於鹽酸與氨水蒸氣下之 UV-Vis 吸收光譜圖 (d)-(f) 上述薄膜於酸鹼循環處理過程中在 540 nm 處的吸收強度變化圖 ⁸⁴ 。	85
圖 52 (a) PTUEG ₃ -co-Azo 共聚物中偶氮苯基團之異構化示意圖 (b)-(e) 不同比例 (1:1、2:1、3:1、4:1) PTUEG ₃ -co-Azo 薄膜之 DSC 圖 ⁸⁴ 。	87
圖 53 黏著性測試設計示意圖 (a) 黏著樣品製備示意圖 (b) 剪切拉伸測試之實驗照片與示意圖 ⁸⁴ 。	89

圖 54 剪切拉伸性能分析與不同溫度下之黏著強度變化比較 (a) PTUEG ₃ (c) PTUEG ₃ -co-Azo (4:1)之應力-位移曲線(b) PTUEG ₃ (d) PTUEG ₃ -co-Azo (4:1)之剪切強度與黏合溫度之關係 ⁸⁴ 。	90
圖 55 PTUEG ₃ 與 PTUEG ₃ -co-Azo (4:1)於不同熱黏合溫度下之剪切強度比較 ⁸⁴ 。	92
圖 56 本質性自修復高分子之力學強度與修復速率關係 ⁸⁷ 。	94
圖 57 不同 spacer 長度之側鏈型偶氮苯高分子結構與光誘導固-液轉換行為 ⁸⁹ 。	96
圖 58 化合物 5-[4-(苯基偶氮)苯氧基]戊酸之合成路徑：(a) 重氮化與偶氮偶合反應 (b) 與 5-溴戊酸乙酯進行 O-烷基化反應 (c) 酯基水解反應。	99
圖 59 含雙鍵單體 1,4-二胺基-2-丁烯二鹽酸鹽之合成路徑	100
圖 60 含丁烯雙鍵之聚醚硫脲共聚物 PTUEG ₃ -co-Butene 之合成路徑	101
圖 61 羥基官能化聚醚硫脲共聚物 PTUEG ₃ -co-βME 之合成路徑	103
圖 62 側鏈型偶氮苯聚醚硫脲共聚物 PTUEG ₃ -co-sAzo 之合成路徑	104
圖 63 側鏈型偶氮苯聚醚硫脲共聚物 PTUEG ₃ -co-sAzo 之分子結構設計	108
圖 64 側鏈型偶氮苯聚醚硫脲共聚物之製備流程	109
圖 65 (a) 4-(苯基偶氮)苯酚 (4-(phenyldiazenyl)phenol)之 ¹ H NMR 光譜 (400 MHz, DMSO-d ₆)；(b) 對應之質譜圖。	110
圖 66 (a) 5-[4-(苯基偶氮)苯氧基]戊酸乙酯之 ¹ H NMR 光譜 (400 MHz, CDCl ₃) (b) 對應之質譜圖。	111
圖 67 (a) 5-[4-(苯基偶氮)苯氧基]戊酸之 ¹ H NMR 光譜 (400 MHz, DMSO-d ₆) (b) 對應之質譜圖。	113
圖 68 含雙鍵單體 1,4-二胺基-2-丁烯二鹽酸鹽之 ¹ H NMR 光譜 (400 MHz, D ₂ O)	114
圖 69 PTUEG ₃ -co-Butene、PTUEG ₃ -co-βME 與 PTUEG ₃ -co-sAzo (50%系列)之 ¹ H NMR 光譜比較。	116
圖 70 PTUEG ₃ -co-Butene、PTUEG ₃ -co-βME 與 PTUEG ₃ -co-sAzo (75%系列)之 ¹ H NMR 光譜比較。	119

圖 71 PTUEG ₃ -co-Butene、PTUEG ₃ -co-βME 與 PTUEG ₃ -co-sAzo 之 GPC 曲線比較 (a) 50%系列共聚物 (b) 75%系列共聚物 (c) 參考均聚物：PTUEG ₃ 與 PTUBUT。.....	120
圖 72 不同比例 (50%與 75%)之共聚物 But、βME 與 sAzo 之 FTIR 光譜比較。.....	122
圖 73 PTUEG ₃ -co-sAzo 於不同光照條件下之 FTIR 光譜比較.....	124
圖 74 共聚物 (75%) 系列樣品之 IR mapping 分析。.....	125
圖 75 PTUEG ₃ -co-βME (50%)之高解析度 XPS 光譜 (a) C 1s、(b) N 1s 及(c) O 1s.....	126
圖 76 PTUEG ₃ -co-sAzo (50%)之高解析度 XPS 光譜 (a) C 1s、(b) N 1s 及(c) O 1s.....	127
圖 77 PTUEG ₃ -co-βME (75%)之高解析度 XPS 光譜 (a) C 1s、(b) N 1s 及(c) O 1s.....	128
圖 78 PTUEG ₃ -co-sAzo (75%)之高解析度 XPS 光譜 (a) C 1s、(b) N 1s 及(c) O 1s.....	129
圖 79 不同比例 (50%與 75%)之共聚物 But、βME 與 sAzo 之 XRD 圖譜比較。.....	130
圖 80 PTUEG ₃ -co-sAzo 薄膜於酸鹼刺激下之 azo form/azonium form 可逆轉換示意圖。	132
圖 81 (a) 50% sAzo 薄膜分別暴露於 TFA 與 NH ₄ OH 蒸氣下之 UV-Vis 吸收光譜圖 (b)薄膜於酸鹼循環處理過程中在 460 nm 處的吸收強度變化圖。.....	132
圖 82 (a) 75% sAzo 薄膜分別暴露於 TFA 與 NH ₄ OH 蒸氣下之 UV-Vis 吸收光譜圖 (b)薄膜於酸鹼循環處理過程中在 460 nm 處的吸收強度變化圖。.....	133
圖 83 sAzo 薄膜 (50%)於 365 nm UV 照射不同時間下之 UV-Vis 吸收光譜，並以 50%βME 之高分子薄膜作為對照組。.....	135
圖 84 sAzo 薄膜 (75%)於 365 nm UV 照射不同時間下 UV-Vis 吸收光譜，並以 75%βME 之高分子薄膜作為對照組。.....	136
圖 85 sAzo 薄膜 (50%)之可逆光異構化與循環穩定性分析：(a) pristine、UV 照射 60 s 及可見光照射 60 s 後之 UV-Vis 吸收光譜 (b) UV/Vis 交替照射循環中，薄膜在 440 nm 處之吸收強度變化。.....	137
圖 86 sAzo 薄膜 (75%)之可逆光異構化與循環穩定性分析：(a) pristine、UV 照射 60 s 及可見光照射 60 s 後之 UV-Vis 吸收光譜 (b) UV/Vis 交替照射循環中，薄膜在 440 nm 處之吸收強度變化。.....	138

圖 87 (a) 50% 系列共聚物之 DSC 熱分析圖，包含 50% But、50%-βME 以及 50% sAzo 之第一升溫掃描 (H1)與第二升溫掃描 (H2) (b) 75% 系列共聚物之 DSC 熱分析圖，包含 75% But、75%-βME 以及 75% sAzo 之第一升溫掃描 (H1)與第二升溫掃描.....	139
圖 88 sAzo 薄膜 (50%)於不同光處理狀態下之 oscillatory strain sweep 分析：(a) pristine 狀態下之 G'與 G''變化 (b) UV 照射 2 min 後之 G'與 G''變化。	142
圖 89 sAzo 薄膜 (75%)於不同光處理狀態下之 oscillatory strain sweep 分析：(a) pristine 狀態下之 G'與 G''變化；(b) UV 照射 2 min 後之 G'與 G''變化。	143
圖 90 不同比例 sAzo 薄膜於室溫下靜置 20 分鐘之光誘導自修復行為 SEM 影像 (a) 50% sAzo 未照射 UV 光 (b) 50% sAzo 經 UV 光照射 (c) 75% sAzo 未照射 UV 光 (d) 75% sAzo 經 UV 光照射。	146
圖 91 不同 sAzo 組成於未照光及 UV/Vis 依序處理後之搭接剪切測試，(a) 50% sAzo 及 (b) 75% sAzo 之剪切應力-位移曲線，(c) 剪切強度比較。	146
圖 92 (a) 75% sAzo 於不同修復時間下之應力-應變曲線 (b) 拉伸強度與斷裂伸長率 (c) 基於拉伸強度與斷裂伸長率之修復效率。	148
圖 93 升級再造 TPEE 之製備與電紡絲流程示意圖 ⁹² 。	155
圖 94 SHMP 與 alkylGu ₂ 透過超分子交聯誘發自發性液-液相分離 (LLPS)形成凝聚體	156
圖 95 <i>trans</i> -azoTAB 與 dsDNA 的光控可逆液-液相分離示意圖與顯微鏡影像。(a) UV 與藍光控制 azoTAB 異構化進而驅動 coacervate 液滴解離與重組之機制。系統在(b)黑暗、(c) UV 光照 (d) 及藍光復原下的光學顯微影像與巨觀懸浮液狀態。	157
圖 96 分子馬達驅動超分子組裝體之多階段液-液相分離 (LLPS)	157
圖 97 偶氮苯雙胍衍生物 (AzoDiGua)與 ATP 之自組裝及多重刺激響應行為。(A) ATP 與 AzoDiGua 之分子結構與特性 (B) 兩者自組裝形成微米級聚集體及其多重刺激響應機制示意圖 (C) ATP 與 AzoDiGua 溶液混合前 (上) 與混合 10 分鐘後 (下) 之樣品照片及對應之透射光學顯微鏡影像。	158

表目錄

表 1 藥品列表	21
表 2 耗材列表	23
表 3 儀器列表	24
表 4 聚醚硫脲 (PTUEG ₃) 的合成條件 ⁸⁰	45
表 5 不同 PTUEG ₃ 比例之電紡絲溶液配製條件 ⁸⁰	50
表 6 50%與 70% PTUEG ₃ 電紡纖維樣品之重量、厚度與計算密度統計表 ⁸⁰	52
表 7 TPU/PTUEG ₃ 靜電紡絲纖維樣品於不同修復時間下之機械性質總覽 ⁸⁰	66
表 8 不同共聚比例 PTUEG ₃ -co-Azo 高分子之反應條件與結果彙整 ⁸⁴	76

