

碩士論文

指導教授：張有義 博士

添加木粉對聚乙烯醇縮甲醛泡棉物性影響之研究

The effect of adding wood powders on the physical properties of
PVF foam

研究生：張靖毓 撰

中華民國 一零五年十一月

中文摘要

本論文使用生物可降解的高親水性聚乙烯醇(PVA)做為反應物，與甲醛進行縮醛化的交聯反應，來製備多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVA Foam)：以硫酸為催化劑，使用木粉及澱粉為造孔劑，成品在濕潤的環境下呈現柔軟且彈性良好的材料，其結構甚密、孔洞小，可謂高密度泡棉，工業上可應用於晶圓和玻璃面板的清潔等；由於環保意識抬頭，工作環境上因應各方所需而改變，本論文研究方向為以純木粉代替澱粉做為造孔劑及同時添加木粉和澱粉做為造孔劑兩種方法來製作 PVA 泡棉。

本論文針對縮醛泡棉的分析方法有：

1. 透過場發射電子顯微鏡儀觀察縮醛泡棉的孔洞大小與內部結構。
2. 使用拉伸試驗儀測量縮醛泡棉的機械性質。
3. 使用熱重分析儀對縮醛泡棉進行含水率與脫水速率的測試。
4. 利用比色分析法分析孔隙率。

由實驗結果發現，單純加入木粉做為造孔劑的縮醛泡棉會產生泡棉整體些微下塌問題，從 SEM 圖看內部結構，孔洞也較分布不一；從孔隙率來看，木粉及澱粉同時加的越多孔隙率越高；由機械性質分析的結果得知，木粉上限加到 5g 時，伸長量及楊氏係數較沒有規律。

Abstract

Through the hybrid reaction between PVA (Poly(vinyl alcohol)) and formaldehyde in aqueous medium by using sulfuric acid as catalyst, and with the use of the wood powders as the pore-forming agent, the main goal of this thesis is to use the biodegradable hydrophilic polymer PVA as the reactant, then acetalizes with formaldehyde to prepare the porous PVF Foam (Poly(vinyl formal)foam). The PVF Foam is a soft material with good flexibility in the humid environment. The structure of PVF foam belongs to the high density porous media with pore size in 40-80 micron meters. It can be used for cleaning the glass surfaces in manufacturing panel monitor and the semiconductor wafers in the post-CMP process. In order to minimize the environment pollution problem, this study used the wood powders and wheat starches simultaneously as the pore-forming agent.

This study adopted the following methods to analyze the physical properties of PVF foams :

1. Used SEM to observe the foam's pore size and its internal structure.
2. Used INSTRON to test the mechanical properties of PVF foams.
3. Used TGA to analyze the moisture contents and the water desorption rates of PVF foams.
4. Used the colorimetric analysis method to analyze the foam's porosity.

From the results of the above analyzes, it can be found that the foam's structure becomes collapse when only the wood powders served as the pore-forming agent; i.e. through the images of SEM pictures, the distributions of their pores were discordant. Through the foam's porosity analysis, it is found that the higher the contents of the wood powders and wheat starches, the higher porosities and the stronger the physical

strengths of PVF foams, until their contents arrive at 5 grams in a 300 mL reactant solution in volume. Beyond which, the volume shrinkage phenomena (syneresis) of foams will happen.

誌謝

首先，要感謝我的指導老師，張有義教授，在我讀研究所這段時間細心教導我並給予我許多專業領域的知識及建議，使我的專業知識更為精長，也順利完成碩士學位；除了課業上的事情，老師也經常分享生活上的事情，讓我們能夠吸取更多各方面的知識。另外，也要感謝恭勤化工公司的王萬玉先生，提供了我們學術上所需要的化學品，也提供了許多的知識及幫助我們解決實驗上的困難；感謝偉佑學長及依縈學姐，再忙碌的工作之餘，在我遇到困難時給予幫助以及提供一些建議。

感謝我的口試委員：徐治平教授及徐武軍教授，百忙之中前往，並在口試的時候給予我專業的建議，使我的論文更為完整。感謝在東海的期間教導我們並提供我們實驗儀器的老師們：王曄老師、楊怡寬老師、李國禎老師、謝樹木老師、顏宏偉老師、林其昌老師、程學恆老師、何志松老師、喬緒明老師、顧野松老師、楊芳鏘老師、林月華助教以及韓怡娟助教，謝謝你們的教導及幫助。

感謝實驗室學長姐：草草、宜婷、芝妘，在我一開始懵懵懂懂還什麼都不太懂的時候，細心教導我做實驗、給予我許多建議及幫助；感謝實驗室的夥伴新鋒、詒恩在實驗過程中互相討論給予建議，還有之後加入的博翔、婉儒、朕綱、曼郁、宇翔、鈺植、柏均，讓實驗室有了更多的歡樂；也特別感謝其他實驗室的學長姐及同學：宣宇、沅芷、儀庭、庭甄、庭漢、施施學長、亭遙學姊，感謝你們教導我使用各種儀器。

也謝謝我的家人、朋友在我低落的時候，給我鼓勵、陪伴我；謝謝所有幫助過我的人，讓我能夠順利完成此論文。

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XIV
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究目的.....	1
第二章 文獻回顧與原理.....	3
2-1 聚乙烯醇(PVA).....	3
2-1-1 物理性質.....	7
2-1-1-1 結晶性.....	7
2-1-1-2 熔點與玻璃轉移溫度.....	8
2-1-1-3 溶解度.....	8
2-1-1-4 溶液黏度.....	11
2-2 多孔性的聚乙烯醇縮甲醛聚合物(PVA Foam).....	16
2-2-1 聚乙烯醇縮甲醛反應.....	17
2-2-2 添加造孔劑製備多孔型聚乙烯醇縮醛物.....	19
第三章 實驗方法.....	23
3-1 實驗流程圖.....	23
3-1-1 實驗反應流程圖(實驗方法一).....	23
3-1-2 實驗反應流程圖(實驗方法二).....	24
3-2 實驗儀器.....	25
3-3 實驗藥品.....	26
3-4 多孔性 PVF Foam 的製備.....	27
3-4-1 配置硫酸.....	27
3-4-2 利用實驗方法(一)製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉.....	27
3-4-2 利用實驗方法(二)製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉.....	29
3-5 物性測試.....	30
3-5-1 試片製備.....	30
3-5-2 表面結構及孔隙率分析-Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM).....	31
3-5-3 機械強度分析-Instron.....	31
3-5-4 含水率與脫水率分析-Thermogravimetric Analysis (TGA).....	32

3-5-4-1 含水率分析.....	32
3-5-4-2 脫水速率分析.....	32
3-5-5 硬度分析-Durometer Hardness.....	33
第四章 結果與討論.....	34
4-1 多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉的表面結構與孔隙率分析	35
4-1-1 空白聚乙烯醇縮醛泡綿樣品	35
4-1-2 實驗方法(一)：造孔劑為木粉.....	37
4-1-3 實驗方法(二)：以木粉及小麥澱粉作為造孔劑.....	43
4-2 機械性質	59
4-3 含水率與脫水速率的分析.....	64
4-3-1 含水率分析	64
4-3-2 脫水速率	67
4-4 硬度分析	74
第五章 結論與建議.....	77
參考文獻.....	79
附錄.....	81
附錄 A. 聚乙烯醇產品的規格表(長春企業集團).....	81
附錄 B. 實驗方法(二)PVF Foam 的孔洞分佈	84
附錄 C. 木粉的粒徑分析.....	89

圖目錄

圖 2-1 聚乙烯醇與聚醋酸乙烯結構示意圖	3
圖 2-2 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖(聚乙烯醇:DP = 1700)	9
圖 2-3 不同型號聚乙烯醇的溶解度與溫度關係圖(聚乙烯醇:DP=500~2400; DH=80、88 和 98%).....	10
圖 2-4 完全水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時,溶液黏度的變化情形(聚 乙烯醇:DP = 500; DH = 98.5 - 99.2%)	11
圖 2-5 完全水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時,溶液黏度的變化情形(聚 乙烯醇:DP = 1700; DH = 98.5 - 99.2%)	12
圖 2-6 部分水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時,溶液黏度的變化情形(聚 乙烯醇:DP = 500; DH = 86 - 89%)	12
圖 2-7 部分水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時,溶液黏度的變化情形(聚 乙烯醇:DP = 1700; DH = 86 - 89%)	13
圖 2-8 聚乙烯醇溶液恆溫下隨靜置時間增加,溶液黏度的變化情況(聚乙烯醇: DP = 1700 - 1800; DH = 98 - 99%).....	13
圖 2-9 聚乙烯醇溶液在不同靜置時間與水解程度的條件下,溶液黏度的變化情形 (其中,溶液溫度為 5°C).....	14
圖 2-10 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解度的關係,及聚乙烯醇對於水的溶解度 與水解度之間關係的示意圖.....	15
圖 2-11 澱粉顆粒組織的結構示意圖	21
圖 2-12 一般常見的澱粉顆粒懸浮液,在不同溫度與操作條件下,溶液黏度的變 化情形.....	22
圖 3-1 多孔性 PVA 聚乙烯醇縮醛泡綿的製備流程圖(造孔劑為德國木粉+澱粉)	23
圖 3-2 多孔性 PVA 聚乙烯醇縮醛泡綿的製備流程圖(造孔劑為木粉).....	24
圖 4-1 以 2.0wt%的小麥澱粉作為造孔劑,並且經由完全糊化的製程來製備多孔 性的 PVA Foam,利用 SEM 觀察多孔性 PVA Foam 的表面結構(聚乙烯醇: $C_{PVA}=6wt\%$; DP=1700; $T_{rxn}=60^{\circ}C$)	35
圖 4-2 以 2.5wt%的小麥澱粉作為造孔劑,並且經由完全糊化的製程來製備多孔 性的 PVA Foam,利用 SEM 觀察多孔性 PVA Foam 的表面結構(聚乙烯醇: $C_{PVA}=6wt\%$; DP=1700; $T_{rxn}=60^{\circ}C$)	36
圖 4-3 以 3.0wt%的小麥澱粉作為造孔劑,並且經由完全糊化的製程來製備多孔 性的 PVA Foam,利用 SEM 觀察多孔性 PVA Foam 的表面結構(聚乙烯醇: $C_{PVA}=6wt\%$; DP=1700; $T_{rxn}=60^{\circ}C$)	36
圖 4-4 以 3g 的木粉作為造孔劑,來製備多孔性的 PVF Foam,利用 SEM 觀察多	

孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$).....	37
圖 4-5 以 4g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$).....	38
圖 4-6 以 5g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$).....	38
圖 4-7 以 3g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)..	39
圖 4-8 以 4g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)..	39
圖 4-9 以 5g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)..	40
圖 4-10 以 3g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)	40
.....	40
圖 4-11 以 4g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)	41
.....	41
圖 4-12 以 5g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)	41
.....	41
圖 4-13 加入不同比例的木粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ 、木粉=3g-5g).....	42
圖 4-14 加入不同比例的木粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ 、木粉=3g-5g).....	42
圖 4-15 以 3g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$).....	44
圖 4-16 以 4g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$).....	44
圖 4-17 以 5g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$).....	45
圖 4-18 以 3g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$).....	45
圖 4-19 以 4g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ；	

$T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	46
圖 4-20 以 5g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	46
圖 4-21 以 3g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	47
圖 4-22 以 4g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	47
圖 4-23 以 5g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	48
圖 4-24 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	48
圖 4-25 以 3g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	49
圖 4-26 以 4g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	49
圖 4-27 以 5g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	50
圖 4-28 以 3g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	50
圖 4-29 以 4g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	51
圖 4-30 以 5g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	51
圖 4-31 以 3g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	52
圖 4-32 以 4g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ；	

$T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	52
圖 4-33 以 5g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	53
圖 4-34 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	53
圖 4-35 以 3g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	54
圖 4-36 以 4g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	54
圖 4-37 以 5g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	55
圖 4-38 以 3g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	55
圖 4-39 以 4g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	56
圖 4-40 以 5g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	56
圖 4-41 以 3g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	57
圖 4-42 以 4g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	57
圖 4-43 以 5g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	58
圖 4-44 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	58
圖 4-45 利用不同比例的木粉及聚乙烯醇所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量伸長量(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%-7wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	60
圖 4-46 利用不同比例的木粉及聚乙烯醇所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸	

試驗機測量楊氏係數(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%-7wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)..	60
圖 4-47 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量伸長量(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	61
圖 4-48 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量楊氏係數(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	61
圖 4-49 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量伸長量(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	62
圖 4-50 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量楊氏係數(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	62
圖 4-51 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量伸長量(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	63
圖 4-52 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量楊氏係數(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	63
圖 4-53 加入不同比例的木粉及聚乙烯醇來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇： $DP=1700$)	65
圖 4-54 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$)	65
圖 4-55 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$)	66
圖 4-56 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$)	66
圖 4-57 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$)	68
圖 4-58 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$)	68
圖 4-59 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$)	69
圖 4-60 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2wt\%$).....	69
圖 4-61 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2.5wt\%$).....	70
圖 4-62 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $3wt\%$).....	70
圖 4-63 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2wt\%$).....	71
圖 4-64 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2.5wt\%$).....	71
圖 4-65 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水	

速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $3wt\%$).....	72
圖 4-66 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2wt\%$).....	72
圖 4-67 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2.5wt\%$).....	73
圖 4-68 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $3wt\%$).....	73
圖 4-69 改變木粉及 PVA 的比例所製得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%-7\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$ ；木粉： $3g-5g$).....	75
圖 4-70 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	75
圖 4-71 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	76
圖 4-72 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$).....	76
圖 B-1 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉= $3g$ 、澱粉 $2\%-3\%$).....	84
圖 B-2 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉= $4g$ 、澱粉 $2\%-3\%$).....	85
圖 B-3 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉= $5g$ 、澱粉 $2\%-3\%$).....	85
圖 B-4 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉= $3g$ 、澱粉 $2\%-3\%$).....	86
圖 B-5 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉= $4g$ 、澱粉 $2\%-3\%$).....	86
圖 B-6 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉= $5g$ 、澱粉 $2\%-3\%$).....	87
圖 B-7 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉= $3g$ 、澱粉 $2\%-3\%$).....	87
圖 B-8 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔	

洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ 、木粉=4g、澱粉
2%-3%).....88

圖 B-9 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔
洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ 、木粉=5g、澱粉
2%-3%).....88

表目錄

表 2-1 直鏈澱粉與支鏈澱粉的性質	20
表 3-1 實驗儀器清單.....	25
表 3-2 實驗藥品清單.....	26
表 A-1 Standard Grades of PVA.	81
表 A-2 Low Foaming Grades of PVA.	82
表 A-3 Tackified Grades of PVA.	82
表 A-4 Fine Particle ⁽⁵⁾ Grades and S-grades of PVA.	82

第一章 緒論

1-1 前言

在現今科技發達的社會中，人們的環保意識抬頭，大家盡可能開發綠色能源，使得環境能永續發展；本實驗主要的反應物為聚乙烯醇，是一種水溶性且不具有毒性的高分子聚合物，主鏈上以碳-碳型式組成，是生物可降解的高分子，屬於對環境友好的材料，非常符合現今高分子研究上的主流；其又具備優異的吸水性，因此在各產業上使用廣泛。

傳統製備聚乙烯醇縮醛 PVA 泡棉的方法，主要是使用甲醛作為交聯劑，澱粉做為造孔劑，澱粉的添加會在聚乙烯醇占有一定體積的空間，之後在酸性的環境下逐漸被破壞成葡萄糖分子，完成成品後再將剩餘的澱粉洗淨，形成孔洞結構，即為三維的 PVF(Polyvinyl formal)網狀物理結構。而本實驗室，則嘗試以木粉取代澱粉作為造孔劑，以開發綠色能源方向為目標，進而探討其物理性質的差異。

1-2 研究目的

本研究中，使用高水解型聚合度為 1700 的聚乙烯醇作為反應物，經由縮醛反應來製備泡棉，其中又加入木粉及小麥澱粉為造孔劑，來探討其多孔性 PVF 高分子的物理性質。本實驗方法分為兩個部分：

1. 木粉取代澱粉

由於環保意識抬頭，本研究希望能降低澱粉的使用量，以降低廢水的 COD 值，用木粉來替代，並加入不同比例的木粉，且探討其對 PVF 泡綿物性與結構上所造成的改變。木粉的量為：3G(

2. 木粉跟澱粉一起加入作為造孔劑

由於只加入木粉，所形成的 PVF 泡棉容易塌陷，所以再加入澱粉，調整木粉及澱粉的比例，找出適合的比例，使泡棉不再塌陷，且探討其物理性質。

本研究最後將上述兩種不同實驗方法相互比較，找出最適當的操作方法與反應條件，希望能夠有效的達成前述的實驗目的，且操作所需成本也最為適當。

第二章 文獻回顧與原理

2-1 聚乙烯醇(PVA)

聚乙烯醇，又稱 Poly(vinyl alcohol)，PVA、PVOH，化學結構式為 $[-CH_2CH(OH)-]_n$ 。聚乙烯醇並不是由乙烯醇(Ethenol)單體聚合而來，其原因在於乙烯醇的單體並不是很穩定，所以乙烯醇很容易透過變旋異構化(Tautomerism)分子重排轉換成已醛〔Acetaldehyde，分子式 CH_3CHO 〕的形式存在。

聚乙烯醇的製備方法早在西元 1924 年，德國科學家 W.O.Hermann 和 H.Haehnel 將聚醋酸乙烯酯(Polyvinyl Acetate)溶於乙醇(Ethanol)中，再加入氫氧化鈉溶液(Sodium Hydroxide)進行轉酯化反應，來製得聚乙烯醇白色粉末，此方法亦可稱為皂化反應(Saponification)，至今仍應用於製造聚乙烯醇相關的商業化產品。約在 1931 年，研製出聚乙烯醇纖維。在 1939 年，日本纖維家和助手利用熱處理和加入甲醛之縮醛化方法，使纖維耐熱性提高。

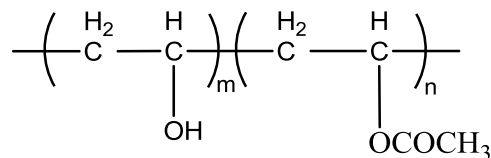


圖 2-1 聚乙烯醇與聚醋酸乙烯結構示意圖

聚乙烯醇本身具有大量羥基，屬於一種親水性的高分子聚合物；是目前世界上產量最大的水溶性樹脂，具結晶性高、成膜性、耐衝擊性、抗鹼性、耐腐蝕及生物可降解性(Biodegradable)，屬於環保性的材料。

對於聚乙烯醇的性質有兩個主要的決定因素：

1. 聚合度(Degree of Polymerization, DP)

聚合度即高分子終結構單元重複的數目，當聚乙烯醇的聚合度和分子量增加

時，聚乙烯醇的黏度、伸長率(Elongation)、撕裂強度(Tear Strength)、拉伸強度和保護膠體(Colloid)的特性，會隨之增加；反之，聚乙烯醇的柔軟性與成模之後的透水性會大幅下降。通常可將聚乙烯醇的聚合度分為三類：聚合度 800 以下屬於低聚合度，聚合度 800~1400 屬於中聚合度，聚合度 1400 以上屬於高聚合度。而目前商業化產品的聚合度範圍大約為 300 至 2600 之間。

2. 水解度(Degree of Hydrolysis, DH)

水解度是表示聚醋酸乙烯酯的醋酸基在轉酯化過程中被親水性的羥基取代的程度，又稱鹼化度，可由下列定義來表示：

$$\text{Degree of Hydrolysis} = \frac{x}{x+y} \times 100\% \quad (2-1)$$

其中，x 和 y 個別表示羥基與醋酸基在聚合物鏈中的莫耳分率。

而水解程度可以歸類為：

1. 完全水解型，水解度範圍大約在 95~99.5%

完全水解型的聚乙烯醇因為被取代的羥基(-OH)高達 95%以上，比部分水解型與超低水解型高上許多，所以容易與親水性纖維結合，所以常常應用在紙表面的上膠(Paper coating)、紡織物的經紗上漿(Textile Warp Sizing)增加紗的服貼性與平滑性、安全玻璃中的複合薄層(Laminating Film)和生醫材料(Biomedical Material)等用途

2. 部分水解型，水解度範圍大約在 85~89%

部分水解型的聚乙烯醇因為易溶解並且有部分疏水基殘留之特性，可應用在再濕性黏著劑(Remoistenable Adhesive)、螺縲絲(Rayon Filament)和聚酯纖維的紡織經紗上漿、包裝材料(Package Film)和食品防潮保護等用途；可用作乳膠懸濁的安定劑，具透明度佳、光澤度高和黏度適中等優點。

3. 超低水解型，水解度範圍大約在 70~82%

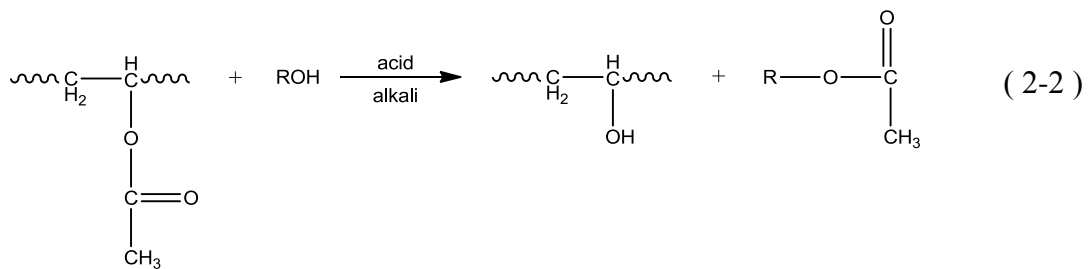
超低水解型比起其它兩者具有最高的表面活性，造粒性佳且具有多孔性，單體殘存容易脫除，特別對於可塑劑吸收性良好，可以應用於聚氯乙烯和聚苯

乙烯懸浮聚合的安定劑(Stabilizer)和紙品再濕的黏著。

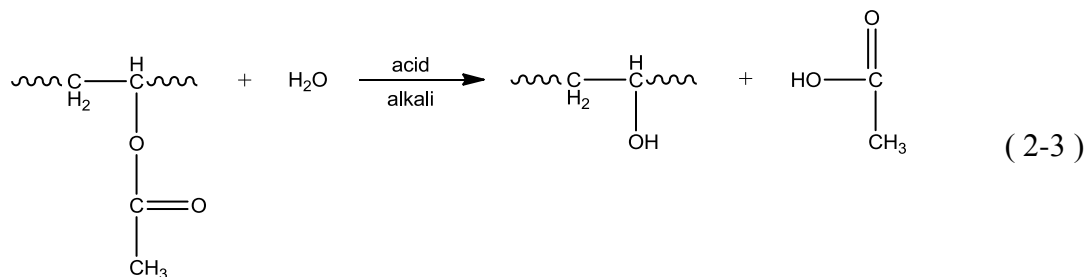
在製作泡棉過程中，為了降低造孔劑的沉降速度我們希望反應液具有較高黏度與較高轉化率，本研究大多使用完全水解型的聚乙烯醇作為反應物。

由前述得知，乙烯的單體不穩定，故聚乙烯醇經由聚醋酸乙烯酯轉化而成，通常以聚醋酸乙烯酯製備聚乙烯醇的分法有下列三種：轉酯化反應(Transesterification)、水解反應(Hydrolysis)和胺解反應(Aminolysis)，其化學反應機構如下：

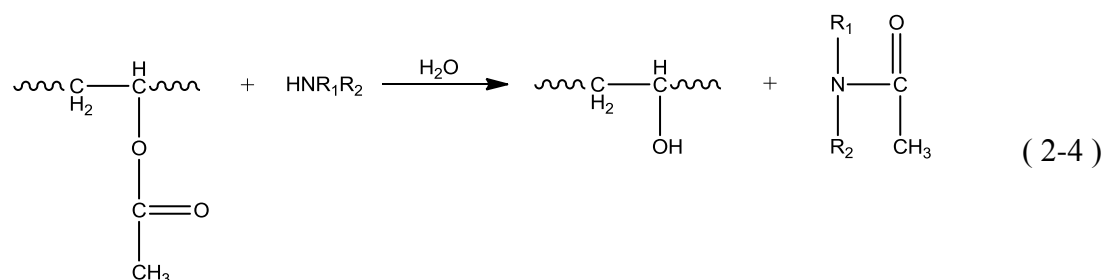
1. 轉酯化反應



2. 水解反應：



3. 胺解反應



而現今工業化的製程，主要是將聚醋酸乙烯酯溶於甲醇(Methanol，分子式 CH_3OH)中，再添加觸媒(Catalyst)催化進行轉酯化反應來製備聚乙烯醇。在反應過程中，隨乙酸甲酯(Methyl Acetate)濃度上升，高分子鏈中的醋酸基會以部分區塊式的型態被羥基取代，導致分子鏈段中的物理和化學性質產生不均一的現象，這是除了聚合度和水解度之外，造成聚乙烯醇性質改變的原因。

在聚醋酸乙烯酯和甲醇的混和溶液中，水分含量的多寡會影響其水解度(羥基取代醋酸基的程度)的高低，若是溶液中水分含量不足 1%時，可以得到高水解度和高純度的聚乙烯醇並擁有減少觸媒的使用量、副反應所產生的醋酸鈉(Sodium Acetate，分子式 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$)較少和減少純化所需要的成本等優點。以甲醇來酯化聚醋酸乙烯酯所製備的聚乙烯醇，其水解速率較慢，而且會受到氫鍵交互作用力(Interaction Force)和立體空間排列的規則性(Stereoregularity)的影響，得到排列為鋸齒型(Zigzag)的緻密結構，使得到聚乙烯醇不易與醋酸鈉分離；若溶液中水分含量為 1~2%時，即可得到部分水解型的聚乙烯醇，其水解速度較快且產率較高，但是會造成產品純度較低、副反應多，也會提高純化所需的成本及灰分(Ash Content)偏高的缺點。

2-1-1 物理性質

2-1-1-1 結晶性

由聚乙烯醇高分子結構中的立體規正性(Tacticity)，包含了間列型聚合(Syndiotactic)、全同型聚合(Isotactic)與無規則型聚合(Atactic)的立體化學結構，其中：

間列型聚合(Syndiotactic)：聚乙烯醇中的羥基排列在主鏈兩側並且交換排列。

全同型聚合(Isotactic)：聚乙烯醇中的羥基排列在主鏈同側。

無規則型聚合(Atactic)：聚乙烯醇中的羥基無規律的排列。

而聚乙烯醇大部分的排列是屬於無規則性的排列，在大部分無規則性排列的高分子很難形成結晶結構(如聚醋酸乙烯)，但是聚醋酸乙烯具有大量羥基，經由水解的過程後，可以得到立體空間較小的羥基結構，因此官能基(Functional Group)並不會干擾晶格的排列，仍會形成結晶性的高分子結構。所以反應製備得來的聚乙烯醇，其內殘餘的醋酸基高低，是影響聚乙烯醇結晶性的主因。一般完全水解型的聚乙烯醇，結晶度為 40~50%；部分水解型的結晶度，因為具有較大的側鏈基團，導致結晶度較低，大約為 30~40%。而結晶性會影響聚乙烯醇的溶解度，對水的敏感性、拉伸強度和熱塑性(Thermoplastic)。

由於聚乙烯醇富含大量羥基，所以水分子溶液會與聚乙烯醇鏈中的羥基形成氫鍵，使得在乾燥時分子間堆疊緊密的聚乙烯醇得以放鬆，使其減少結晶性的結構，所以水分子有如聚乙烯醇的可塑劑(Plasticizer)，相對濕度較低時，聚乙烯醇分子鏈上的氫鍵會互相結合，呈現硬而脆的特性；而相對濕度較高時，則呈現較柔軟的性質。所以說，在聚乙烯醇縮醛泡棉除了具有多孔性質，有高緩衝特性之外，聚乙烯醇本身性質也是影響了聚乙烯醇縮醛泡棉的種種特性。

2-1-1-2 熔點與玻璃轉移溫度

聚乙烯醇的熔點(Melting Point, T_m), 和水解程度有關, 其範圍在 180~240 $^{\circ}\text{C}$ 之間, 部分水解型的熔點約在 180 $^{\circ}\text{C}$, 而完全水解型的結晶度較高, 所以具有較高的熔點, 大約在 220~240 $^{\circ}\text{C}$ 。

若直接將聚乙烯醇粉末進行加熱, 溫度高於 100 $^{\circ}\text{C}$ 時, 會開始產生變色(Discoloration)的現象; 溫度高於 150 $^{\circ}\text{C}$ 時, 顏色會先進入黃化(Yellowing)階段; 加熱至 180 $^{\circ}\text{C}$ 時, 聚乙烯醇開始產生裂解, 然後顏色會持續地加深, 主要原因是化學結構中側鏈的羥基和醋酸基, 因分子內殘留水分遭移除, 而開始產生分離的現象, 釋放出來的醋酸基轉變為醋酸(Acetic Acid, 分子式 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), 會更加速催化裂解反應的進行, 所以水解程度越低的聚乙烯醇, 因為具有較多殘餘醋酸基, 其裂解的情形會更嚴重; 當溫度高於 300 $^{\circ}\text{C}$ 時, 則會完全的分解。

完全水解型的玻璃轉移溫度(Glass-transition Temperature, T_g)約為 85 $^{\circ}\text{C}$; 部分水解型的聚乙烯醇則較低, 約在 58 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

2-1-1-3 溶解度

聚乙烯醇可以溶解於高極性和高親水性的溶劑, 而聚乙烯醇主要是以水溶液的方式來應用, 以實用的觀點而言, 水是最有效也是最便宜的溶劑。

聚乙烯醇的溶解度, 主要與聚合度(Degree of Polymerization, DP)和水解度(Degree of Hydrolysis, DH)有關, 因為聚乙烯醇富含大量的羥基官能基, 所以具有易於溶解在水中的特性, 但是當達到完全水解的程度時, 羥基的立體障礙較小, 所以會在分子間形成很強的氫鍵, 導致高結晶性, 會阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度, 因此若殘留少許的疏水性醋酸基存在分子鏈中時, 具有較大側鏈, 可以減少結晶性與氫鍵的形成, 水分子也較容易滲入分子間, 而增加水中的溶解度; 部分水解型的聚乙烯醇, 其中的醋酸基屬於疏水性的官能基, 可以降低鄰近分子的氫

鍵，所以部分水解型的聚乙烯醇，可以於常溫之下溶解在水中，此時溶解度會隨著醋酸基的含量增加而提高；但是當水解度低於 85%時，反而會阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度，甚至當水解度達到 65%時，其性質近似於聚醋酸乙烯酯而不溶於水中。

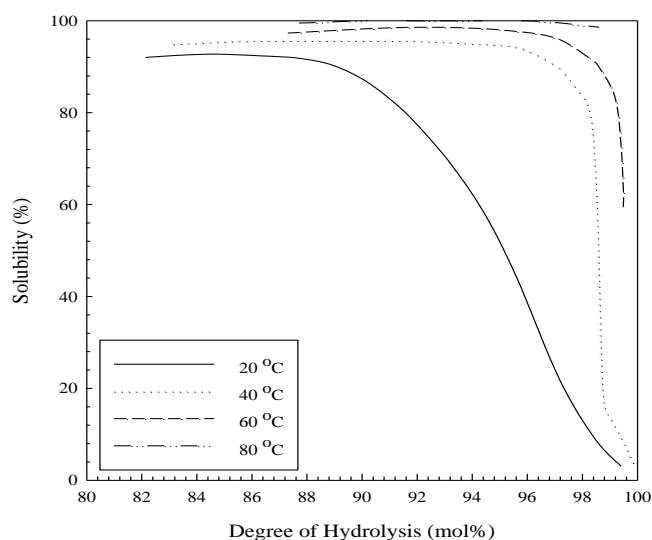


圖 2-2 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖(聚乙烯醇:DP = 1700)

聚合度 1700 的聚乙烯醇，如圖(2-2)。在 20°C 的曲線中，聚乙烯醇溶解性在水解度 88% 開始，溶解度隨著水解度的增加而迅速下降；由 40°C 的曲線中發現，在接近水解度 99% 時，溶解曲線急速驟降；由此可以發現，水解度越高聚乙烯醇分子間與分子內的結晶性排列愈為明顯，導致低溫下水分子難以滲入分子之間；而完全水解型的聚乙烯醇必須要在溫度大於 80°C 的情形下，才会有較為明顯的溶解現象，若只是在低溫下，聚乙烯醇只會產生膨潤 (Swelling) 的情形；而部分水解型的聚乙烯醇，在水溫 20°C 時，幾乎可以完全溶解於水中。

在實際的溶解過程中，建議將溫度加熱到沸騰的程度，才能夠確保提供足夠的熱能，干擾分子間所產生的氫鍵以及分子間結晶性的排列，讓較高水解程度和結晶度的聚乙烯醇溶解於水中。

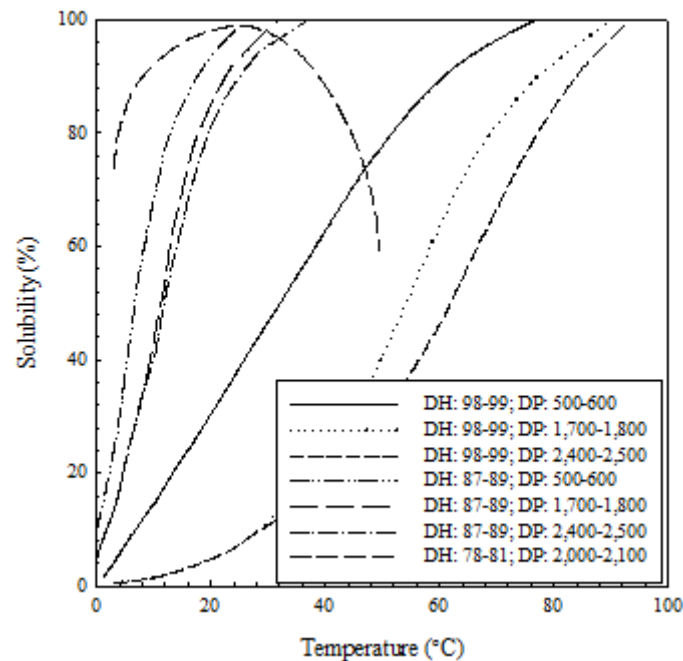


圖 2-3 不同型號聚乙稀醇的溶解度與溫度關係圖(聚乙稀醇：DP=500~2400；DH=80、88 和 98%)

圖 2-3 中，代表不同型號的聚乙稀醇在溫度與溶解度上的關係，其中 D.P.(Degree of Polymerization)代表聚合度，而 D.H.(Degree of Hydrolysis)代表水解度，當聚合度增加時，會使得分子與分子間的交互作用力提高，對於溶解度會隨著聚合度的上升而降低；部份水解型的聚乙稀醇，水中的溶解度與聚合度的關係較小；而水解程度為 80%部分水解型的聚乙稀醇，在低溫的條件下，因其含有較多的疏水性醋酸基，可以減少分子鏈的氫鍵形成，所以溶解度較部分水解型高，但當溫度提高時，水會隨著溫度的增加而造成氫鍵的解離、降低極性，以及較高比例的疏水性醋酸基，會降低聚乙稀醇與水之間的親合性，而產生脫水的情形，讓溶解性下降，因此發生相分離(Phase Separation)的現象，而降低其於水中的溶解度，此現象即為水溶性高分子常見的濁點(Cloud Point)現象。

2-1-1-4 溶液黏度

聚乙烯醇的黏度與本身的聚合度、濃度、水解度和溫度有關，如圖(2-4)至圖(2-7)所示。在相同的操作條件下，水解度提高會增加分子間羥基含量，也會增加聚乙烯醇與水分子間氫鍵的形成，而提高溶液的黏度；聚合度和濃度的增加會增加聚乙烯醇溶液分子與分子間的交互作用力、分子間相互纏繞的現象，使得整體溶液的黏度提高；溫度上升則會降低分子與分子間的交互作用力，使高分子與水分子之間的形成氫鍵，導致降低溶液的黏度。聚乙烯醇加熱後所提供的熱能，可以降低分子間和分子內的氫鍵，而增加在水中的溶解度，但當其冷卻後，氫鍵會再次形成，使得分子間和分子內的交互最用力增加，且凝膠化的情形也會變得嚴重，如圖(2-8)所示，此效應和靜置時間、水解度及氫鍵的強度有關。

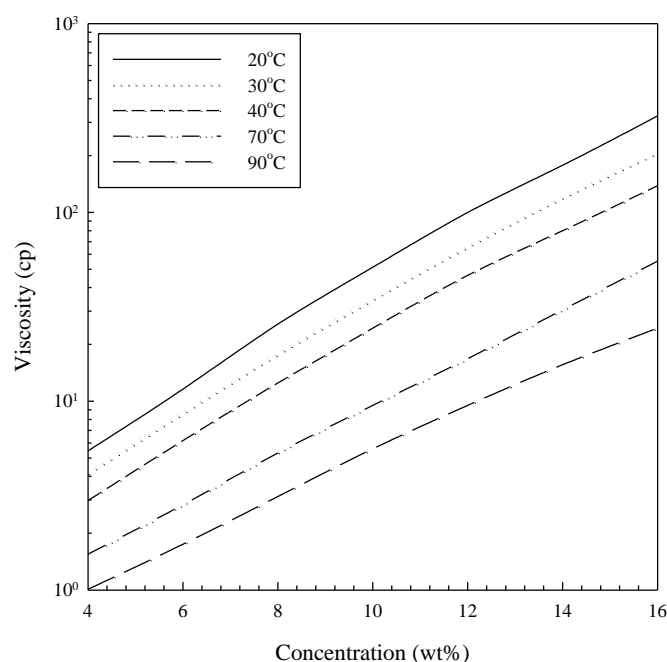


圖 2-4 完全水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化情形（聚乙烯醇：DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%）

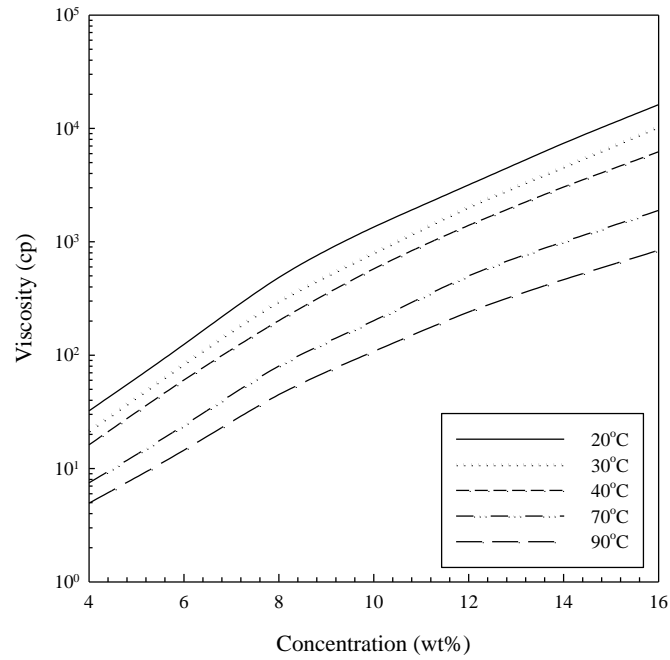


圖 2-5 完全水解型聚乙烷醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化情形 (聚乙烷醇：DP = 1700；DH = 98.5 - 99.2%)

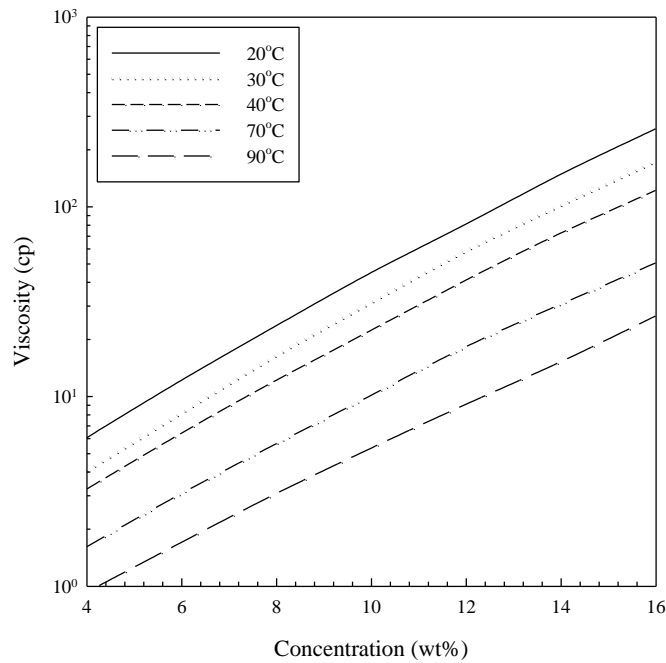


圖 2-6 部分水解型聚乙烷醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化情形 (聚乙烷醇：DP = 500；DH = 86 - 89%)

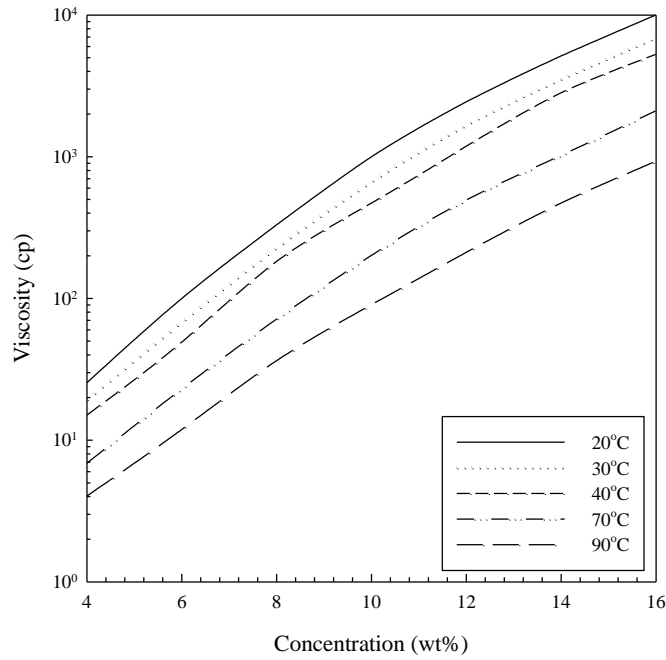


圖 2-7 部分水解型聚乙稀醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化情形 (聚乙稀醇：DP = 1700；DH = 86 - 89%)

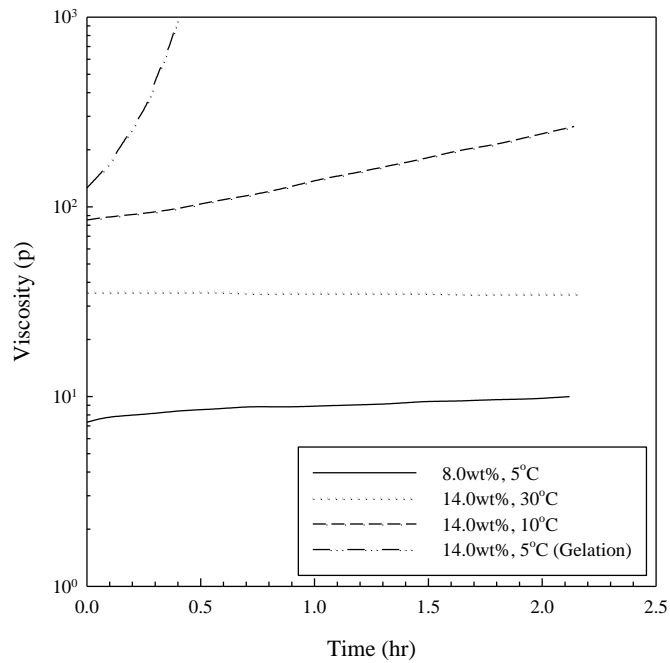


圖 2-8 聚乙稀醇溶液恆溫下隨靜置時間增加，溶液黏度的變化情況 (聚乙稀醇：DP = 1700 - 1800；DH = 98 - 99%)

如圖 2-9 所示，當水解程度低時，部分水解型的聚乙烯醇溶液黏度較為穩定，因為分子鏈中含有少量的疏水性醋酸基，可以降低分子間和分子內與水分子之間的氫鍵再次形成，導致水解度較低的部分水解型的聚乙烯醇，其黏度較完全水解型來得穩定。

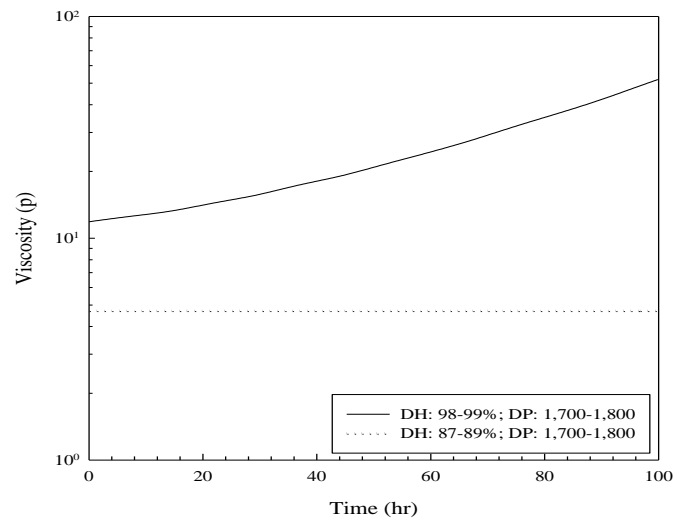


圖 2-9 聚乙烯醇溶液在不同靜置時間與水解程度的條件下，溶液黏度的變化情形（其中，溶液溫度為 5°C）

圖 2-10 表示在不同水解度的情況下，聚乙烯醇黏度與溶解度的關係圖；實線部分為溶解度，在水解度接近 70% 時，因為含有較多的醋酸基所以溶解性較差；在水解度 85% 左右，聚乙烯醇沒有過多的結晶排列，具有較佳的溶解性；而當水解度持續增加趨進 100% 時，因為羥基取代醋酸基比例很高，聚乙烯醇形成高密度結晶排列，溶解性受到影響。虛線部分代表黏度性質；在水解度接近 70% 時因為含有較多的醋酸基，所以性質較偏向聚醋酸乙烯酯；在水解度 85% 左右，因為有部分比例的醋酸基，可以降低溶質與溶劑之間的交互作用力，具有較低的黏度；在水解度接近 100% 時，因為羥基間的氫鍵作用力，導致黏度提升。

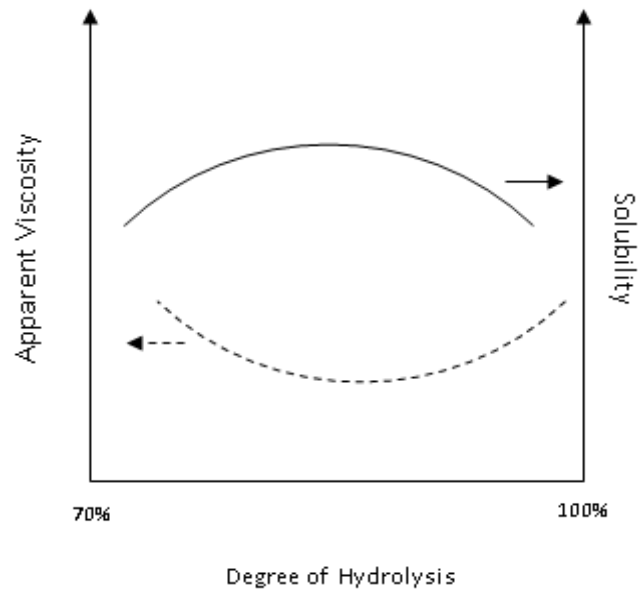


圖 2-10 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解度的關係，及聚乙烯醇對於水的溶解度與水解度之間關係的示意圖

2-2 多孔性的聚乙烯醇縮甲醛聚合物(PVA Foam)

聚乙烯醇與其他低碳數的多元醇有相似的化學反應機制，但是遇到水或其他溶劑會產生溶解或膨潤的現象，最能解決的方法就是加入交聯劑，增加聚乙烯醇的性質；而目前商業化最主要的化學反應方法是加入醛類進行縮醛化反應，如聚乙烯醇縮甲醛〔Poly(vinyl formal)，PVF〕。

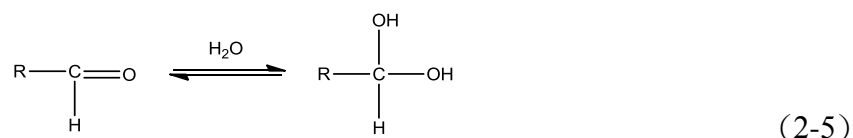
在傳統製備 PVA Foam 的方法中，將聚乙烯醇與甲醛交聯反應來製備高縮醛度的聚乙烯醇縮甲醛泡棉；然而在傳統製備方法中又會混入不參與反應得造孔劑或發泡劑，隨著縮醛反應的增加而形成縮醛結構，之後將不參與反應的物質去除，即得到多孔性的聚乙烯醇縮醛聚合物。

在本研究中選擇小麥澱粉〔Wheat Starch，分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 〕以及木粉作為造孔劑，在交聯過程中聚乙烯醇與醛類因交聯度上升，造成聚乙烯醇泡綿與水之間親合性降低，產生相轉移現象，之後澱粉在酸性環境下慢慢破裂、分解成葡萄糖水溶液態，經由清洗將殘留的澱粉、木粉洗淨、清除後形成孔洞，可得到高孔隙率的三維網狀物理結構，與未混入造孔劑的相分離比較，更具吸水性與含水量。造孔劑必須與聚乙烯醇縮醛物達到同步生成的作用，其原因是在聚乙烯醇尚未完全固化時失去造孔作用，可能會導致孔壁塌陷或孔徑分布不均的現象；所以造孔劑與溶液的密度差和反應物成行速度，都有可能影響產品結構的問題。

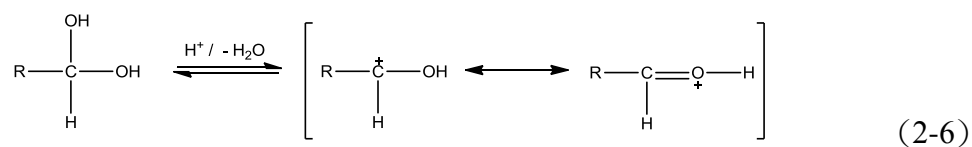
聚乙烯醇縮甲醛的多孔性材料，具有高孔隙率的三維網狀物理結構，在乾燥時，形成耐衝擊性和高拉伸強度的硬質多孔性材料；在濕潤的情形下，因聚乙烯醇具有親水性的官能基，所以可以利用水分子來降低分子間及分子內的氫鍵，並且減少結晶性的結構形成，會呈現柔軟、富有彈性且堅韌的吸水泡棉。

2-2-1 聚乙醇縮甲醛反應

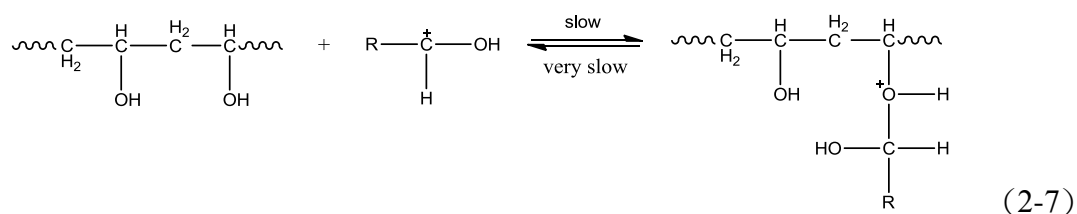
當甲醛溶於水中時，會與水分子形成甲醛水合物，稱之醛類的水合狀態，化學反應式如下：



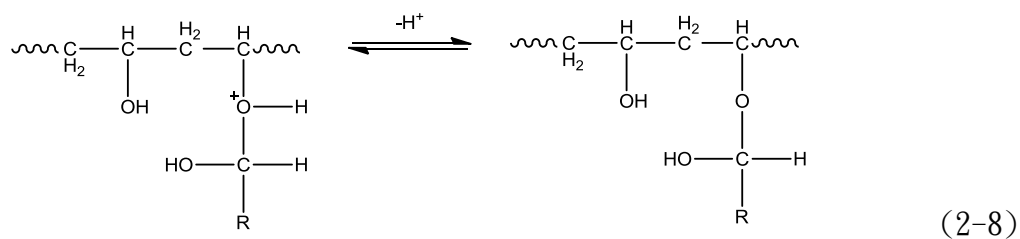
在加入酸之後，強酸會在水中解離出帶正電的質子（Proton），經由質子的攻擊以及脫水的步驟，可以產生醛類的共軛酸（Conjugate acid），化學反應方程式如下：



甲醛的共軛酸與聚乙醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛（Hemiacetal），化學反應方程式如下：

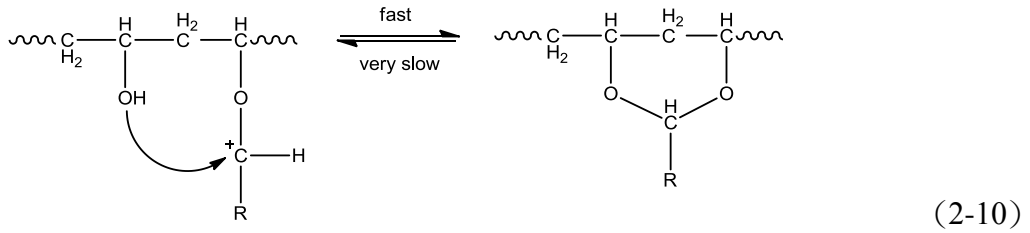
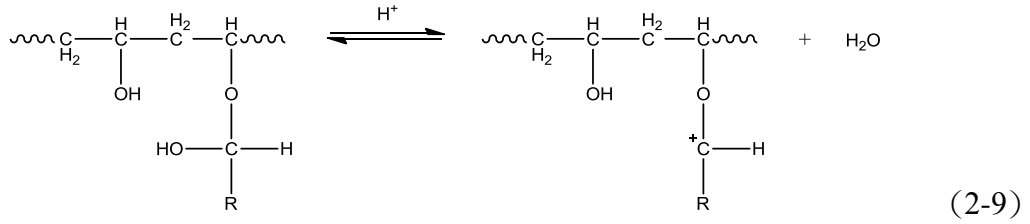


半縮醛中的質子也會因為帶正電的氧而離開，每一個步驟都是可逆的。

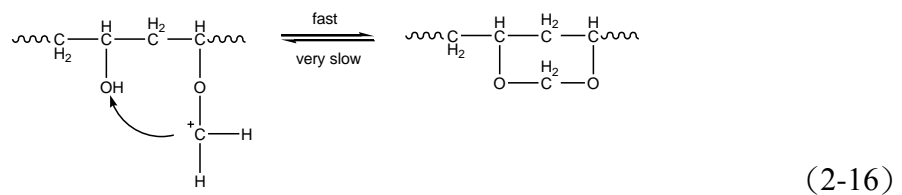
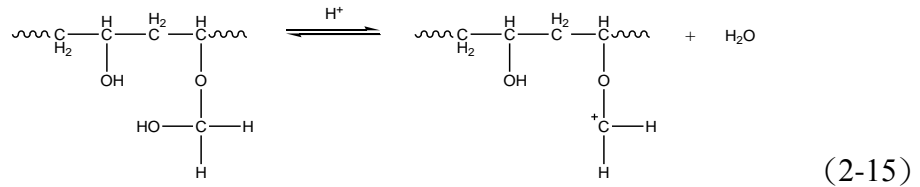
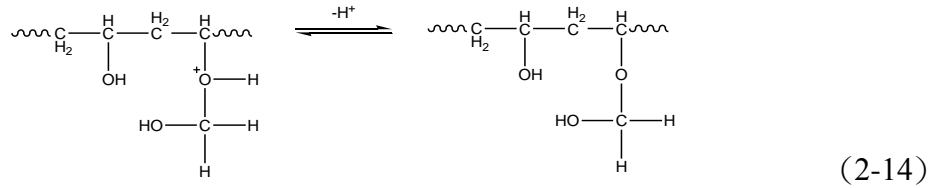
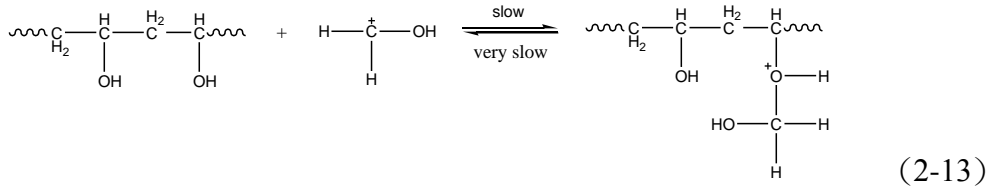
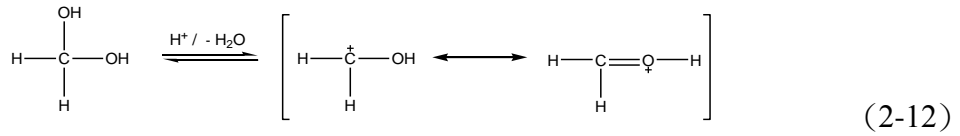
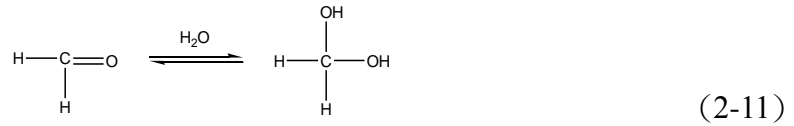


由質子攻擊半縮醛的羥基之後，因為半縮醛的脫水而使得碳原子帶正電，所

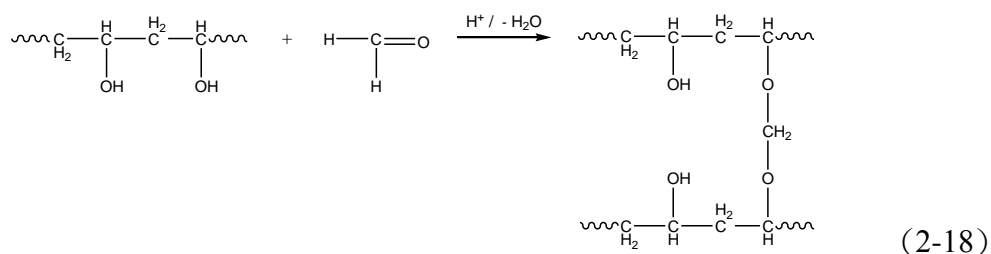
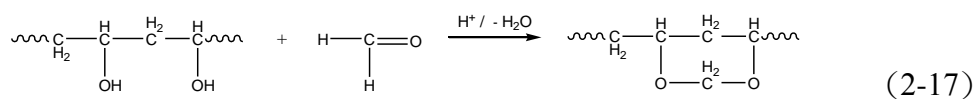
以會攻擊聚乙烯醇中鄰近的羥基，並且在脫氫之後形成環狀的縮醛結構，化學反應方程式如下：



本研究聚乙烯醇縮甲醛的反應機制，將選用完全水解型的聚乙烯醇與甲醛作為反應物和硫酸作為催化劑，整體的化學反應方程式如下：

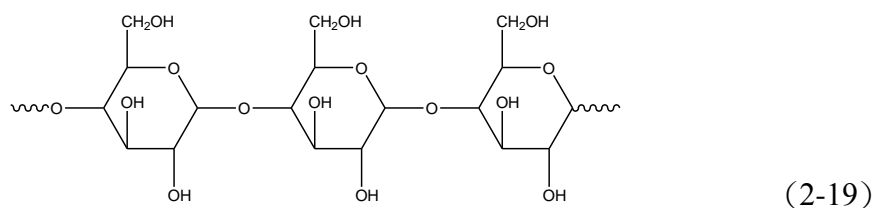


其中聚乙烯醇縮甲醛的反應機制中，因為聚乙烯醇溶液分子間纏繞現象，使得縮醛的方式有分子內的縮醛及分子間的縮醛兩種，化學反應方程式如下：

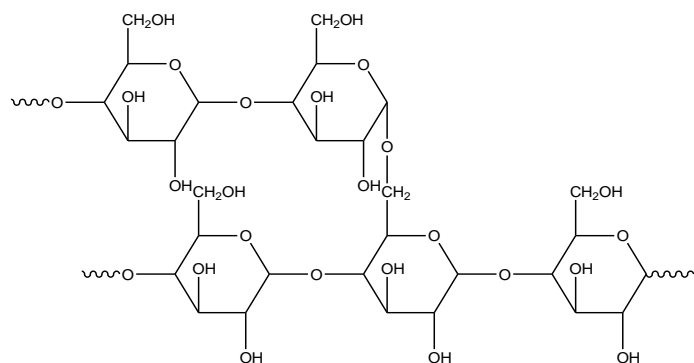


2-2-2 添加造孔劑製備多孔型聚乙烯醇縮醛物

本研究使用澱粉及木粉為造孔劑，成本低、無毒，且不會參與 PVA 與甲醛的縮醛反應，除了澱粉及木粉外，矽酸鹽、氫氧化鈉……等，也可作為造孔劑。澱粉特殊的物理幾何結構和化學反應特性，可以應用於食品加工以及其他的工業用途，澱粉顆粒一般是由兩種類型的分子結構所組成：直鏈澱粉(Amylose)和支鏈澱粉(Amylopectin)。直鏈澱粉為右旋聚葡萄糖(Glucan)的 $\alpha-1,4$ 鍵所組成的直鏈分子，化學結構如下所示：



支鏈澱粉則具有分支的結構，為右旋聚葡萄糖組成 $\alpha-1,4$ 鍵的直鏈分子與小部分 $\alpha-1,6$ 鍵的分支點結構，化學結構如下所示：



(2-20)

支鏈澱粉較直鏈澱粉具有更大的分子量，如表(2-1)所示。由分子量的大小、直鏈澱粉與支鏈澱粉的比例含量以及澱粉粒子的粒狀結構，使得不同類型的澱粉具有其獨特的性質，其幾何結構如圖(2-11)所示。

澱粉顆粒不溶於冷水中，在冷水中只會產生些微的膨脹，但若將其加熱至特定溫度時，能夠提供澱粉顆粒足夠的能量，使分子鏈段產生劇烈的震盪，使得分子內的交互作用被破壞，澱粉鏈段分子與溶液中的水分子受到氫鍵的作用力而相互親合，當水分滲透至澱粉顆粒中，澱粉顆粒內分子鏈段的交互作用粒更為降低、排列規則性下降與結晶性減少，當溫度持續提高時，澱粉分子的結晶性會完全的消失，而產生此現象的溫度區間即為糊化溫度範圍(Gelatinization Temperature Range)。

表 2-1 直鏈澱粉與支鏈澱粉的性質

性質	直鏈澱粉	支鏈澱粉
分子量	5000 - 200000	可能到數百萬
糖苷	主要為(1, 4)- α	(1, 4)- α 、(1, 6)- α
回凝現象	高	低
β -amylase 作用產物	maltose	maltose, β -limit dextrin
葡萄糖澱粉酶產物	D-glucose	D-glucose
分子形狀	基本上是線性	網袋狀

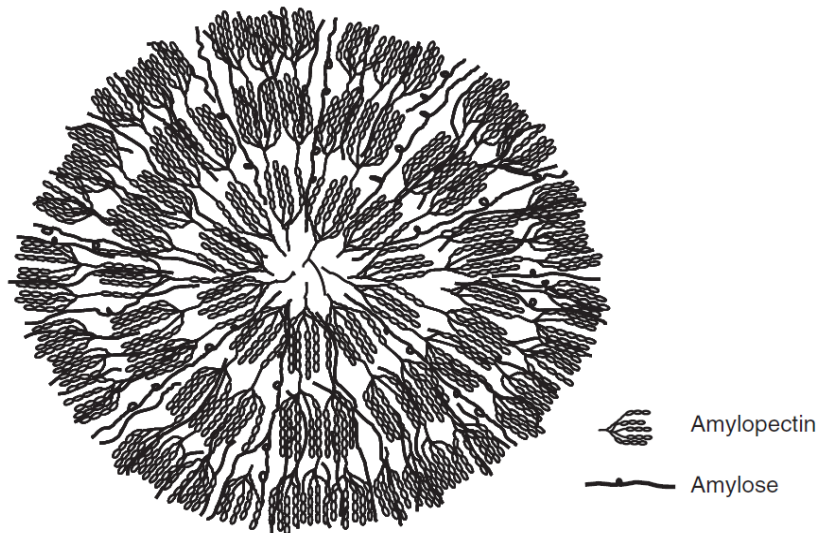


圖 2-11 澱粉顆粒組織的結構示意圖

從圖(2-11)可以看出，直鏈澱粉和支鏈澱粉之間存在相當多的空隙，當溫度達到糊化溫度時，因為水分滲透且分子間交互作用力下降，使得澱粉顆粒膨潤 (Swelling)，此時溶液中的水分會被吸入而大量減少，澱粉顆粒因水分喪失而相互靠近、失去流動性，導致溶液黏度大幅提升，所以當溶液中澱粉含量越高時，糊化後澱粉溶液的黏度也會越高。

隨著糊化現象發生，直鏈澱粉和支鏈澱粉間的氫鍵作用力逐漸降低，使得直鏈澱粉易游離至澱粉顆粒之外，而澱粉顆粒膨潤的現象也會越明顯，甚至發生過度膨潤情形，若此時施於澱粉剪切作用力 (shear stress)，使得澱粉顆粒多層次網袋結構遭受破壞，造成水分從澱粉顆粒中被釋放出來，導致溶液黏度下降，所以當澱粉溶液在糊化作用後，整體溶液在溫度越高和剪切作用力越強時，溶液的黏度也會越低。不同種類的澱粉顆粒，因為直鏈澱粉和支鏈澱粉的莫耳含量以及聚合度的高低差異，對於溫度的高低與剪切作用力的強弱有不同敏感度，整體溶液黏度的變化情形如圖(2-12)。所示

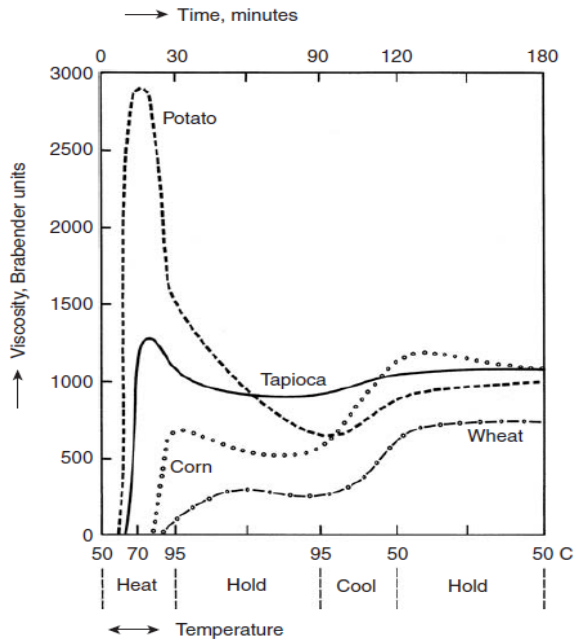
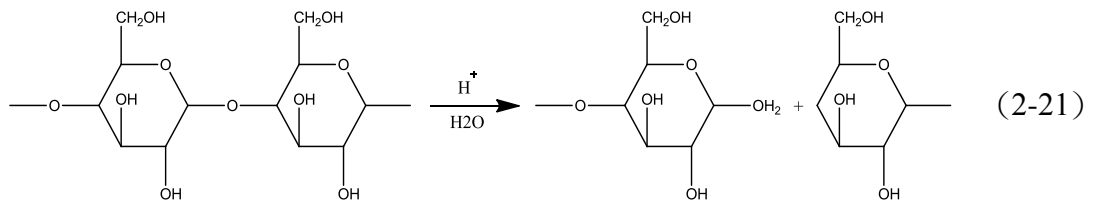


圖 2-12 一般常見的澱粉顆粒懸浮液，在不同溫度與操作條件下，溶液黏度的變化情形

本實驗選擇粒徑較小、溶液黏度低、抗剪切作用力較強和降解速率較慢等特性的小麥澱粉作為造孔劑，隨著交聯反應的進行，聚乙烯醇會與甲醛進行縮醛反應，同時間在此強酸性溶液與加熱反應條件中的澱粉顆粒，會逐漸地由顆粒表面至內部被水解為葡萄糖（Glucose）和水，化學方程式如下所示^[12]：



第三章 實驗方法

3-1 實驗流程圖

3-1-1 實驗反應流程圖(實驗方法一)

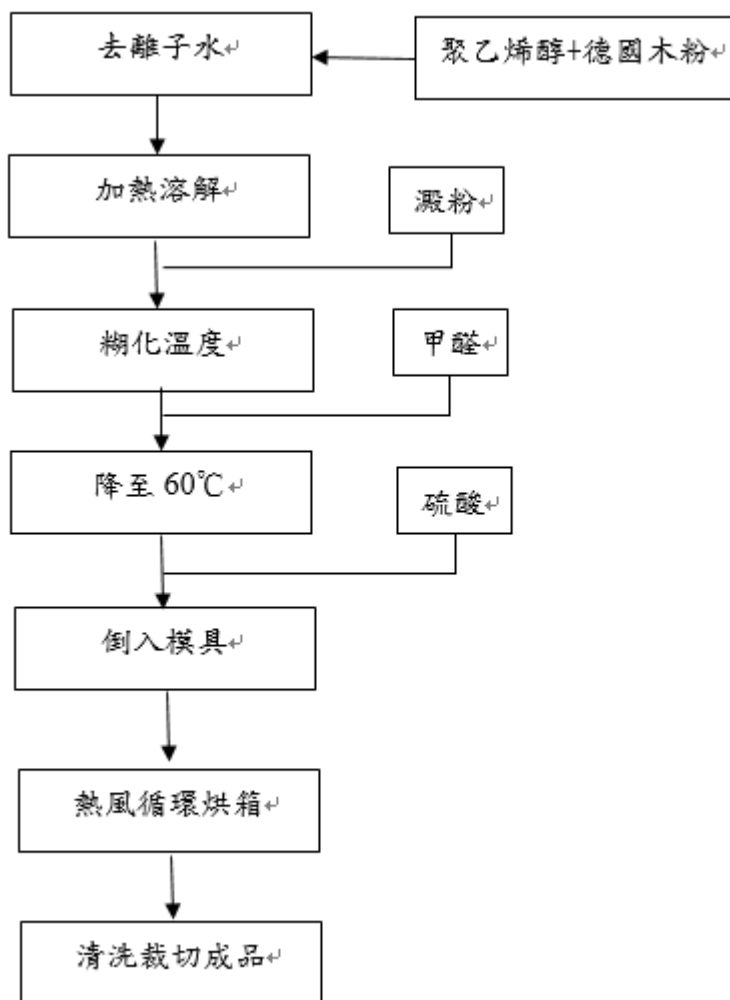


圖 3-1 多孔性 PVA 聚乙烯醇縮醛泡綿的製備流程圖(造孔劑為德國木粉+澱粉)

3-1-2 實驗反應流程圖(實驗方法二)

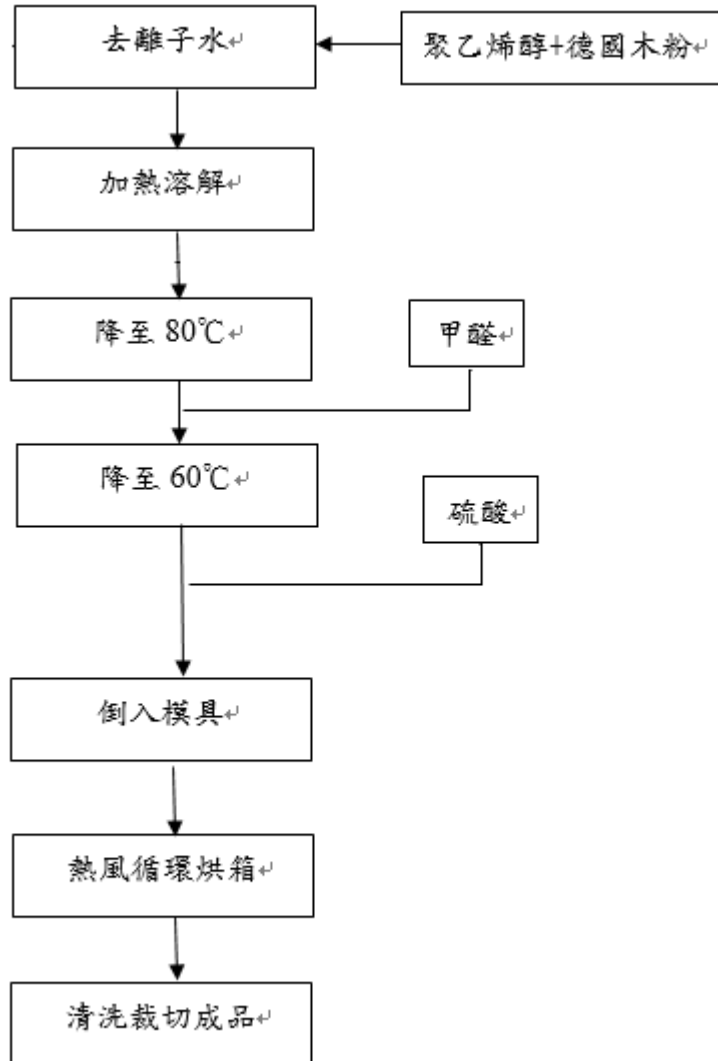


圖 3-2 多孔性 PVA 聚乙稀醇縮醛泡綿的製備流程圖(造孔劑為木粉)

- 木粉的量為：3G(1wt%)、4G(1.33wt%)、5G(1.67wt%)

3-2 實驗儀器

本研究所使用到的儀器清單如下所示：

表 3-1 實驗儀器清單

儀器名稱	生產公司	型號
磁石攪拌器	CORNING (USA)	PC - 420D
數位式電動攪拌機	IKA (Germany)	RW 20 digital
雙層真空玻璃反應槽	CHEMIST (Taiwan)	5L
電子天平	AND (Japan)	HF - 300
微量電子天平	PRECISA (Switzerland)	XB - 120A
超音波洗淨器	DELTA (Taiwan)	D80H
加熱平台	PHILIPS (Netherlands)	HD4412
熱風循環烘箱	Cheng Sang (Taiwan)	DO - 8
油式真空泵浦	ULVAC (Japan)	G - 100D
去離子水製造機	Barnstead (USA)	D11901
桌上型酸鹼度計	SUNTEX (Taiwan)	SP - 701
邵氏硬度計	PTC(USA)	302SL
真空濺鍍鍍金機	JEOL (Japan)	JFC - 1600
場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL (Japan)	JSM - 7000F
拉力試驗機	INSTRON (USA)	4467
熱重分析儀	DuPont (USA)	TA Q50
熱示差掃描卡量計	PerkinElmer (USA)	Pyris 1 DSC

3-3 實驗藥品

本研究所使用到的藥品清單如下所示：

表 3-2 實驗藥品清單

藥品名稱	生產公司	型號
聚乙烯醇 Poly(vinyl alcohol)	CCP (Taiwan)	BF17, 99.3wt%, DP: 1700; DH: 98.5 - 99.2mol% CAS No.: 9002 - 89 - 5
甲醛 Formaldehyde	UCW (Taiwan)	88723, 24wt% CAS No.: 50 - 00 - 0
木粉	恭勤化學工業股份有限 公司	40 目
硫酸 Sulfuric Acid	SIGMA - ALDRICH (USA)	30743, 95 - 97% CAS No.: 7664 - 93 - 9
小麥澱粉 Wheat Starch	SIGMA - ALDRICH (USA)	S5127, Unmodified CAS No.: 9005 - 25 - 8

3-4 多孔性 PVF Foam 的製備

3-4-1 配置硫酸

在本研究中所使用的硫酸濃度則為 50wt%，但購得的硫酸濃度為 95-97%，因此需要將濃硫酸預先行稀釋，而配製的方法如下：

1. 準備一冰水浴槽。
2. 使用 1000ml 量筒，量取 502.9ml 的去離子水，置於 1000ml 血清瓶中，並將血清瓶放入步驟 1 的冰水浴槽中。
3. 使用 500ml 量筒，量取 297.1ml 濃度為 95-97% 的濃硫酸，置於 500ml 燒杯中。
4. 緩慢的將步驟 3 的濃硫酸倒入步驟 2 的血清瓶中，並持續攪拌。
5. 當步驟 4 完成後，將血清瓶自然冷卻至室溫，並靜置一天。
6. 當步驟 5 完成後，即可得到濃度為 50wt% 的硫酸。

3-4-2 利用實驗方法(一)製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉

使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，添加木粉及澱粉做為造孔劑，PVA 在整體溶液中所佔的體積為 6wt%-7wt%，混合甲醛及硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性 PVA Foam。以聚乙烯醇為 6wt%、木粉 4g 及澱粉為 2% 為例，實驗方法如下所示：

1. 開起熱風循環烘箱，溫度控制在 60°C，並將模具預熱。
2. 使用電子天平，秤取 27g 聚乙烯醇粉末及 4g 木粉，置於 500ml 的燒杯中。
3. 使用量筒，量取 190ml 的去離子水，並加入至步驟 2 燒杯中。
4. 使用數位式電動攪拌器與加熱平台，將步驟 3 燒杯中的反應物，由常溫加熱攪拌至沸騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 150rpm，加熱平台的加熱

功率為 900W，加熱至沸騰且加熱時間為 40 分鐘。

5. 使用電子天平，量取 6g 小麥澱粉，置於 50ml 燒杯中。
6. 使用 50ml 量筒，量取 20ml 的去離子水，加入至步驟 5 燒杯中，並利用磁石攪拌器混合均勻。
7. 使用 50ml 量筒，量取 27ml 的甲醛溶液，置於 50ml 燒杯中備用。
8. 當步驟 4 燒杯內的聚乙烯醇完全溶解後，關閉加熱平台，並使用數位式電動攪拌器持續攪拌，使其自然降溫至 85°C。
9. 當步驟 8 完成後，將步驟 6 的澱粉水溶液緩慢倒入步驟 8 的燒杯中，並且均勻混合。
10. 當步驟 9 完成時，持續使用數位式電動攪拌器，使其自然降溫至 75°C。
11. 當步驟 10 完成後，將步驟 7 的甲醛溶液倒入步驟 10 的燒杯中，並均勻混合，再利用去離子水將整體溶液定為在 280ml。
12. 當步驟 11 完成時，持續使用數位式電動攪拌器，轉速為 200-250rpm，使其自然降溫至 60°C。
13. 使用 25ml 量筒，量取 15ml 50wt%的硫酸溶液並加入 5ml 的去離子水，至於燒杯中備用。
14. 當步驟 12 完成時，將步驟 13 的硫酸溶液倒入步驟 12 的燒杯中，將數位式電動攪拌器轉速設定為 300rpm，溶液混合時間為 2 分鐘。
15. 當步驟 14 完成後，將反應液置於事先遇熱的模具中，置於熱風循環烘箱內，溫度控制在 60°C，反應時間為 8 小時。
16. 當步驟 15 完成後，將樣品靜置於室溫，直到溫度降置常溫後，使用超音波洗淨器，以去離子水重複清洗樣品，直到 Ph 值為 6.0 到 7.0 間。
17. 當步驟 16 完成後，將各個樣品在濕潤的情況下，密封於夾鏈袋中，即可得到多孔性 PVF 聚乙烯醇縮醛泡綿。

3-4-2 利用實驗方法(二)製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉

使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，添加木粉做為造孔劑，PVA 在整體溶液中所佔的體積為 6wt%-7wt%，混合甲醛及硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性 PVA Foam。以聚乙烯醇為 6wt%、木粉 4g 為例，實驗方法如下所示：

1. 開起熱風循環烘箱，溫度控制在 60°C，並將模具預熱。
2. 使用電子天平，秤取 27g 聚乙烯醇粉末及 4g 木粉，置於 500ml 的燒杯中。
3. 使用量筒，量取 190ml 的去離子水，並加入至步驟 2 燒杯中。
4. 使用數位式電動攪拌器與加熱平台，將步驟 3 燒杯中的反應物，由常溫加熱攪拌至沸騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 150rpm，加熱平台的加熱功率為 900W，加熱至沸騰且加熱時間為 40 分鐘。
5. 使用 50ml 量筒，量取 27ml 的甲醛溶液，置於 50ml 燒杯中備用。
6. 當步驟 4 燒杯內的聚乙烯醇完全溶解後，關閉加熱平台，並使用數位式電動攪拌器持續攪拌，使其自然降溫至 80°C。
7. 當步驟 6 完成後，將步驟 5 的甲醛溶液倒入步驟 6 的燒杯中，並均勻混合，再利用去離子水將整體溶液定為在 280ml。
8. 當步驟 7 完成時，持續使用數位式電動攪拌器，轉速為 200-250rpm，使其自然降溫至 60°C。
9. 使用 25ml 量筒，量取 15ml 50wt%的硫酸溶液並加入 5ml 的去離子水，至於燒杯中備用。
10. 當步驟 8 完成時，將步驟 9 的硫酸溶液倒入步驟 8 的燒杯中，將數位式電動攪拌器轉速設定為 300rpm，溶液混合時間為 2 分鐘。
11. 當步驟 10 完成後，將反應液置於事先遇熱的模具中，置於熱風循環烘箱內，溫度控制在 60°C，反應時間為 8 小時。

12. 當步驟 11 完成後，將樣品靜置於室溫，直到溫度降置常溫後，使用超音波洗淨器，以去離子水重複清洗樣品，直到 Ph 值為 6.0 到 7.0 間。
13. 當步驟 12 完成後，將各個樣品在濕潤的情況下，密封於夾鏈袋中，即可得到多孔性 PVF 聚乙烯醇縮醛泡綿。

3-5 物性測試

3-5-1 試片製備

在本研究中，多孔性聚乙烯醇縮醛泡綿，乾式樣品皆是以真空乾燥的方式進行製備，此乾燥方式如下：

1. 開啟真空乾燥機，溫度為 60°C，預熱時間為 1 小時。
2. 將多孔性聚乙烯醇縮醛泡綿，裁切成適當的尺寸，使用液態氮將樣品置於低溫的環境下迅速冷凍，冷凍時間為 1 分鐘。
3. 當步驟 1 和步驟 2 完成後，將樣品放入真空乾燥機中，利用油式真空泵浦抽真空，真空度維持在 65~76 psi，乾燥時間為 8 小時。
4. 當步驟 3 完成後，使用夾鏈袋將乾燥完成的樣品封存，並置於常壓乾燥箱中，避免水分再次吸附在其表面上，即可進行其他物理性質的測試。

3-5-2 表面結構及孔隙率分析-Field Emission-Scanning Electron Microscope

(FE-SEM)

1. 利用 3-4-2 及 3-4-3 節的方法，製備多孔性的聚乙烯醇縮醛泡棉後，將此泡棉樣品經由冷凍乾燥的方式進行乾燥。
2. 當步驟 1 完成後，使用真空濺鍍鍍金機，真空度控制在 5.0Pa 以下，濺鍍電壓為 20mA，濺鍍時間為 80 秒，即可得到各個聚乙烯醇縮醛泡棉樣品。
3. 當步驟 2 完成後，使用場發射掃描式電子顯微鏡，將電壓設定為 5 至 15Kv，真空度維持在 9.6×10^{-5} 至 9.7×10^{-5} Pa 之間，進行聚乙烯醇縮醛泡棉的照片拍攝，而拍攝倍率為 50X、100X、300X 和 500X 倍。
4. 當步驟 3 完成後，使用 Image-Pro Plus 的影像分析軟體，將 SEM 照片的結果進行色階差異分析，而來估算各個多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉的孔隙率。

3-5-3 機械強度分析-Instron

1. 利用 3-4-2 及 3-4-3 節的方法，製備多孔性的聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品。
2. 當步驟 1 完成後，將樣品維持在濕潤的狀態下，利用材料試驗機裁切出啞鈴型的標準試片，截面積的寬度維持在 10.5mm，厚度範圍控制在 2.0 至 3.5mm 之間。
3. 當步驟 2 完成後，使用拉力試驗機，利用 100N 的荷重元，拉伸速度設定為 20mm/min，紀錄應力與應變的關係，即可得到各個樣品的拉伸試驗結果。

3-5-4 含水率與脫水率分析-Thermogravimetric Analysis (TGA)

3-5-4-1 含水率分析

1. 利用 3-4-2 及 3-4-3 節的方法，製備多孔性的聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品。
2. 當步驟 1 完成後，將聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品裁切為 20.0mg 至 25.0mg 之間的正方體，至於 50ml 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成後，使用 50ml 的量筒，量取約 20ml 的去離子水倒入步驟 2 的燒杯中，以超音波洗淨器進行震盪，震盪時間為 30 分鐘。
4. 當步驟 3 完成後，將此吸飽水分的聚乙烯醇縮醛泡棉樣品，利用 TGA 進行熱重變化的分析。其中聚乙烯醇縮醛泡棉樣品的升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 500°C，紀錄聚乙烯醇縮醛泡棉的重量隨著溫度上升的變化情形。
5. 當步驟 4 完成後，由 TGA 所測量的結果來計算聚乙烯醇縮醛泡棉樣品在水分蒸發前後的重量變化，即可得到泡棉的含水率多寡。

3-5-4-2 脫水速率分析

1. 利用 3-4-2 及 3-4-3 節的方法，製備多孔性的聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品。
2. 當步驟 1 完成後，將聚乙烯醇縮醛泡棉樣品，將聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品裁切為 20.0mg 至 25.0mg 之間的正方體，至於 50ml 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成後，使用 50ml 的量筒，量取約 20ml 的去離子水倒入步驟 2 的燒杯中，以超音波洗淨器進行震盪，震盪時間為 30 分鐘。
4. 當步驟 3 完成後，將此吸飽水分的聚乙烯醇縮醛泡棉樣品，利用 TGA 進行熱重變化分析。其中，PVA Foam 樣品的升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 50°C，並恆溫在 50°C 持續 50 分鐘，紀錄聚乙烯醇縮醛泡棉的重量隨著時間增加的變化情形。

5. 當步驟4完成後，由TGA所測量的結果比較各個配方下樣品的水分脫附速率，來判斷聚乙烯醇縮醛泡棉樣品的保水性。

3-5-5 硬度分析-Durometer Hardness

1. 利用 3-4-2 及 3-4-3 節的方法，製備多孔性的聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品。
2. 當步驟 1 完成後，將聚乙烯醇縮醛泡棉樣品裁切為 7 至 10mm 厚度的塊狀。
3. 當步驟 2 完成後，將聚乙烯醇縮醛泡棉樣品維持含水率在 20 至 25wt%之間。
4. 當步驟 3 完成後，利用手持式硬度計測量硬度，並記錄數值。

第四章 結果與討論

本研究使用聚合度為 1700、完全水解型的 BF17 聚乙烯醇，與甲醛進行交聯反應，來製備多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉。聚乙烯醇的濃度由 6% 至 7%，甲醛加入的比例為聚乙烯醇的 1.5 倍，以木粉及小麥澱粉作為造孔劑，分別加入不同比例的木粉及小麥澱粉，比較在各個不同反應條件下對聚乙烯醇縮醛泡棉物性的影響，本研究以硫酸作為催化劑，並控制反應溫度為 60°C，反應時間為 8 小時。

本研究探討的相關內容如下：

1. 將聚乙烯醇縮醛泡棉樣品先進行冷凍乾燥，再利用場發射掃描電子顯微鏡觀察樣品的表面結構；並且以影像分析軟體來估算各個樣品的孔隙率及孔隙分佈。
2. 將聚乙烯醇縮醛泡棉樣品裁切成待測量的尺寸，利用熱重分析儀來比較各個樣品在恆溫 50°C 下的脫水速率，與在完全烘乾的條件下，樣品的總吸水量。
3. 將聚乙烯醇縮醛泡棉樣品裁切成啞鈴型，再利用材料試驗機來測試各個樣品的機械性質，比較在不同比例的木粉及澱粉下，聚乙烯醇縮醛泡棉的伸長量及楊氏係數。
4. 將聚乙烯醇縮醛泡棉樣品裁切成待測量的尺寸，再利用海棉硬度計來比較在不同比例的木粉及澱粉下，聚乙烯醇縮醛泡棉的硬度。

4-1 多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉的表面結構與孔隙率分析

4-1-1 空白聚乙烯醇縮醛泡綿樣品

使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇，固定溶液中 PVA 濃度為 6wt%、6.5wt%、7%wt，添加含量為 2wt%至 3wt%的小麥澱粉，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛及硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性縮醛泡棉。圖 4-1 至圖 4-3 為未加入木粉的 PVA 泡棉空白對照組。

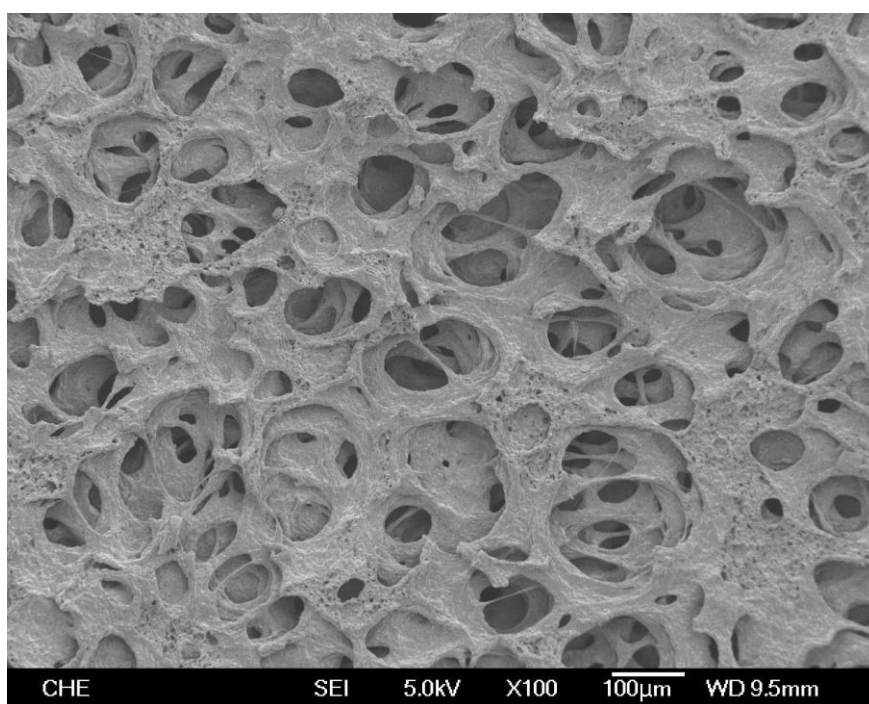


圖 4-1 以 2.0wt%的小麥澱粉作為造孔劑，並且經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVA Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

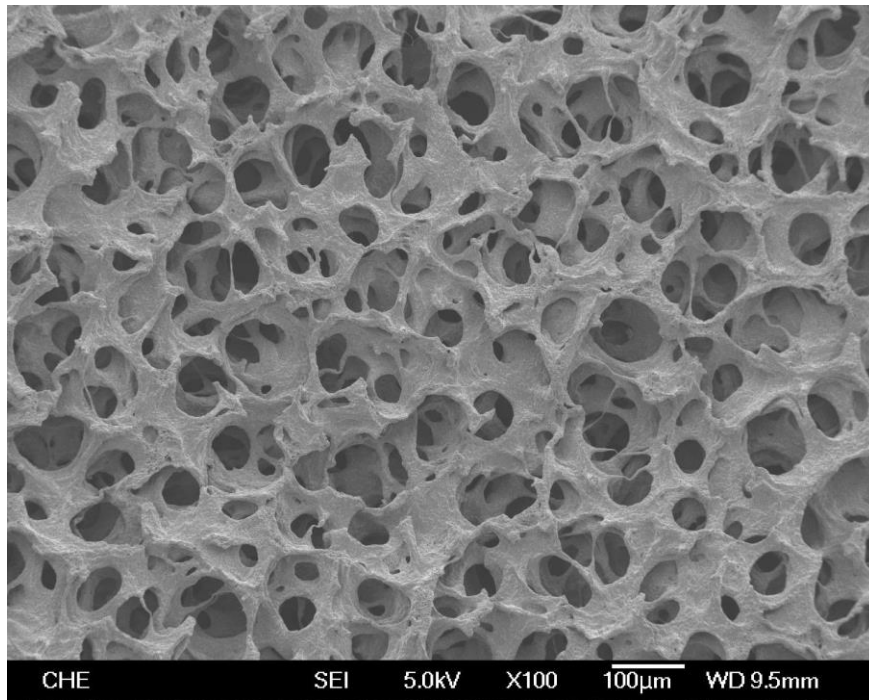


圖 4-2 以 2.5wt%的小麥澱粉作為造孔劑，並且經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVA Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

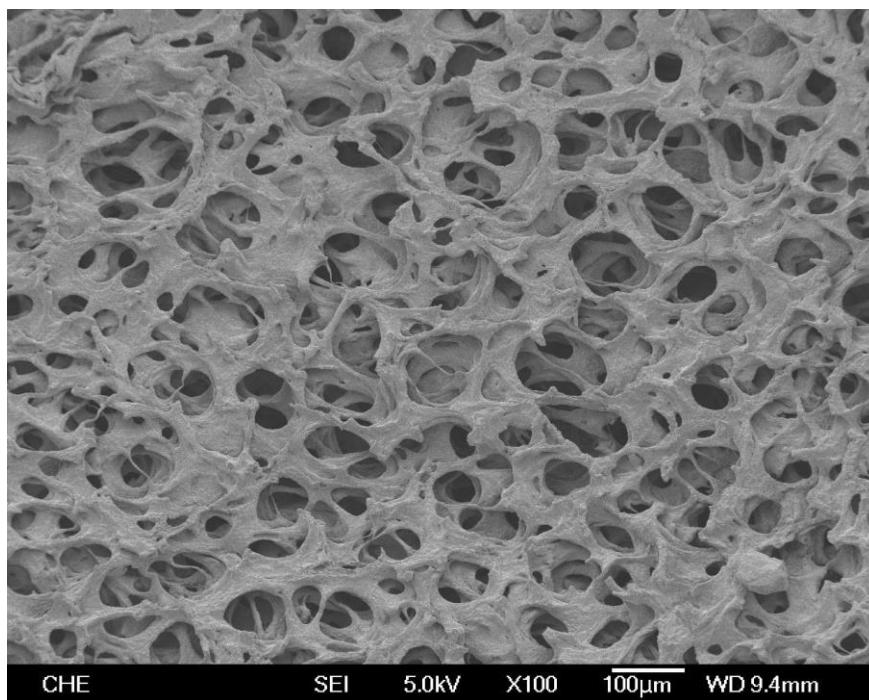


圖 4-3 以 3.0wt%的小麥澱粉作為造孔劑，並且經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVA Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

4-1-2 實驗方法(一)：造孔劑為木粉

使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，固定溶液中 PVA 濃度為 6wt%、6.5wt%、7wt%，木粉作為造孔劑，占整體溶液含量分別為 3g、4g、5g(總體積為 300ml)，添加比例為聚乙烯醇 1.5 倍的甲醛溶液，最後加入催化劑促使其進行反應，並控制反應溫度為 60°C，反應時間為 8 小時，來製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。

由圖 4-4 至圖 4-12 中可得知，木粉添加越多孔洞就越多，但聚乙烯醇為 7wt% 時，因為整體黏度過高，使木粉無法分佈均勻，而在 PVA 結構上形成部分凝膠狀，沒有孔洞的形成，使得水分被包覆在內形成 gel 凝膠狀。PVA 濃度為 6wt%、木粉為 3g 時的孔隙率較高是因為溶液黏度不夠，使得結構成形不完整，孔洞破裂，由圖 4-4 可看出。而加入木粉的孔隙率誤差值較大是因為木粉造孔的孔洞大小較分佈不均勻，造成誤差值大。

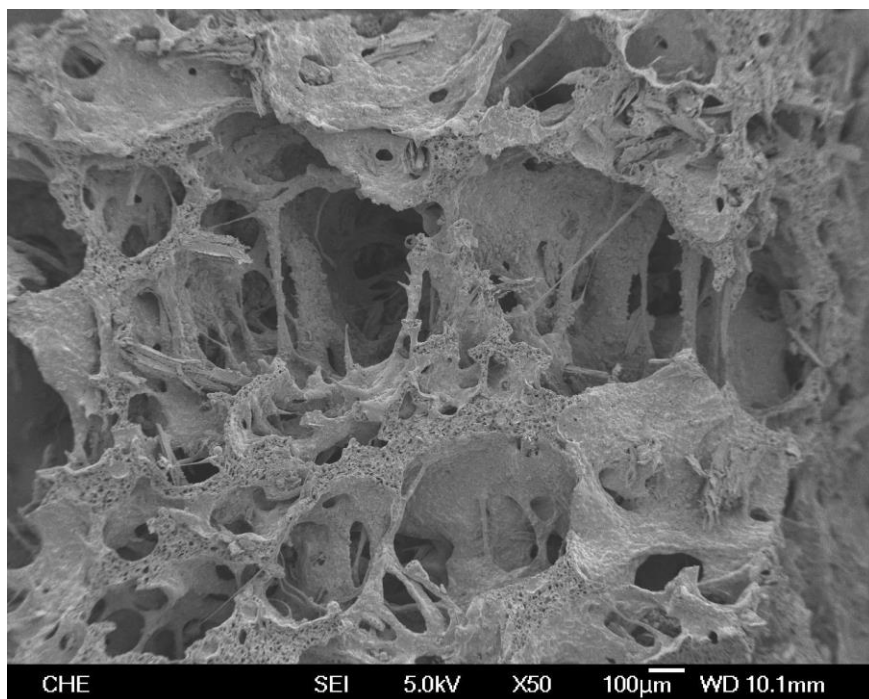


圖 4-4 以 3g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

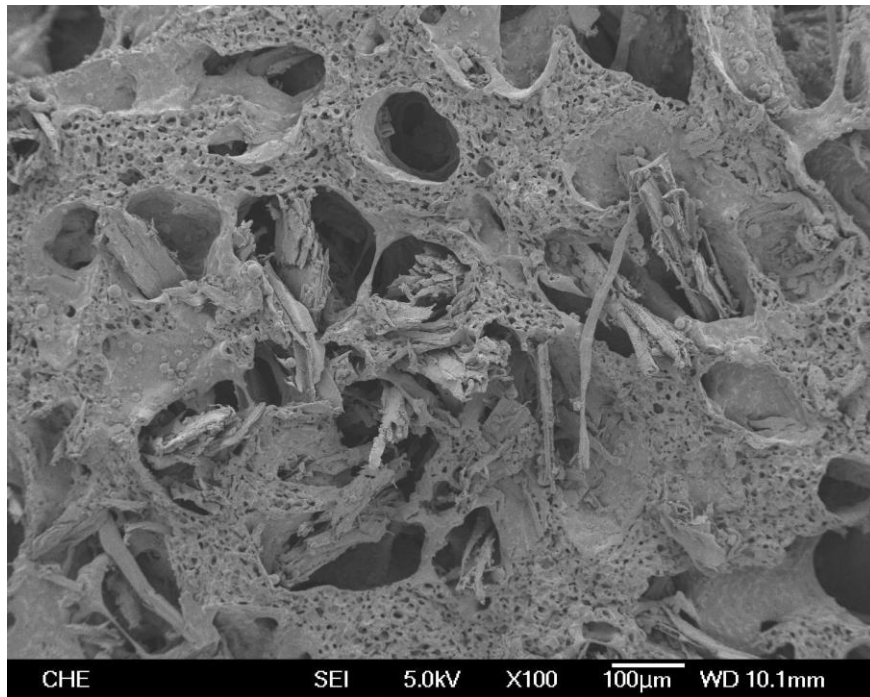


圖 4-5 以 4g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)

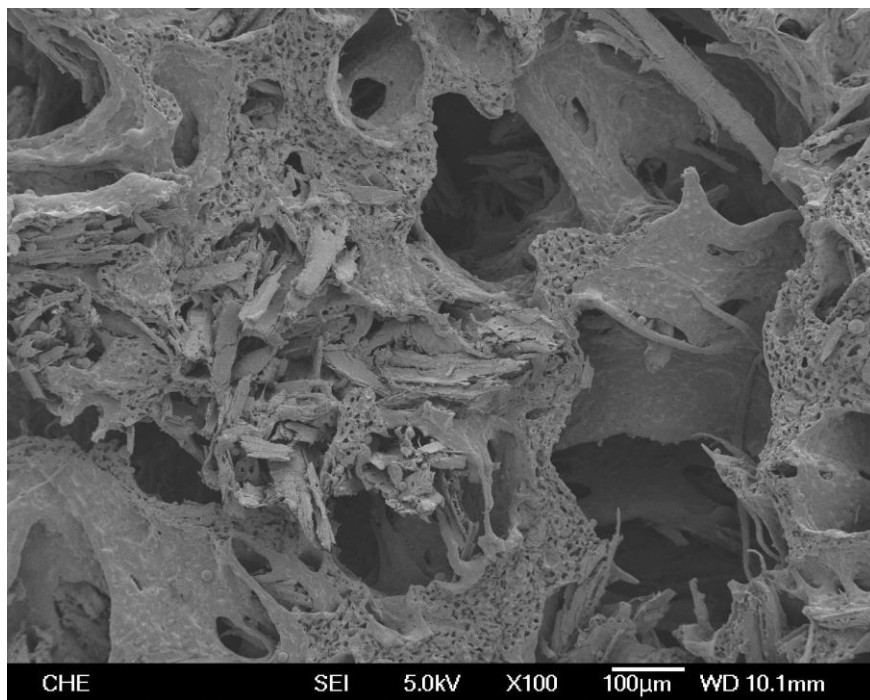


圖 4-6 以 5g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)

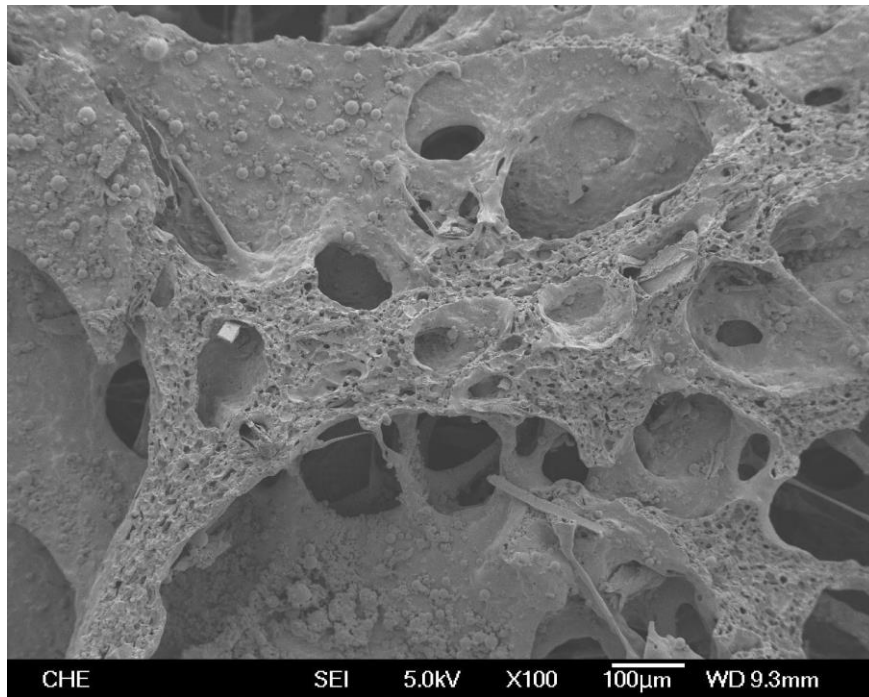


圖 4-7 以 3g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

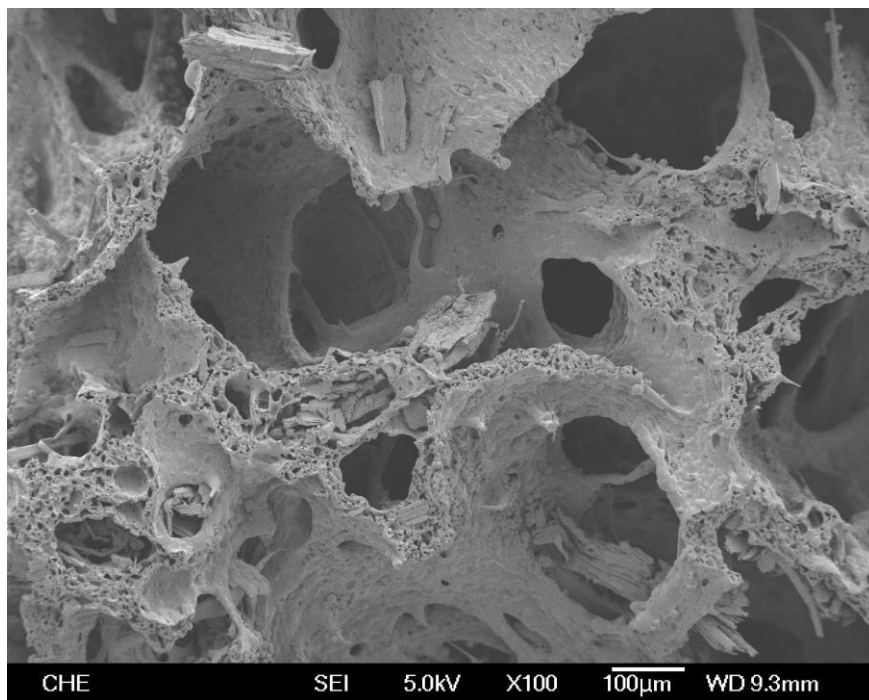


圖 4-8 以 4g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

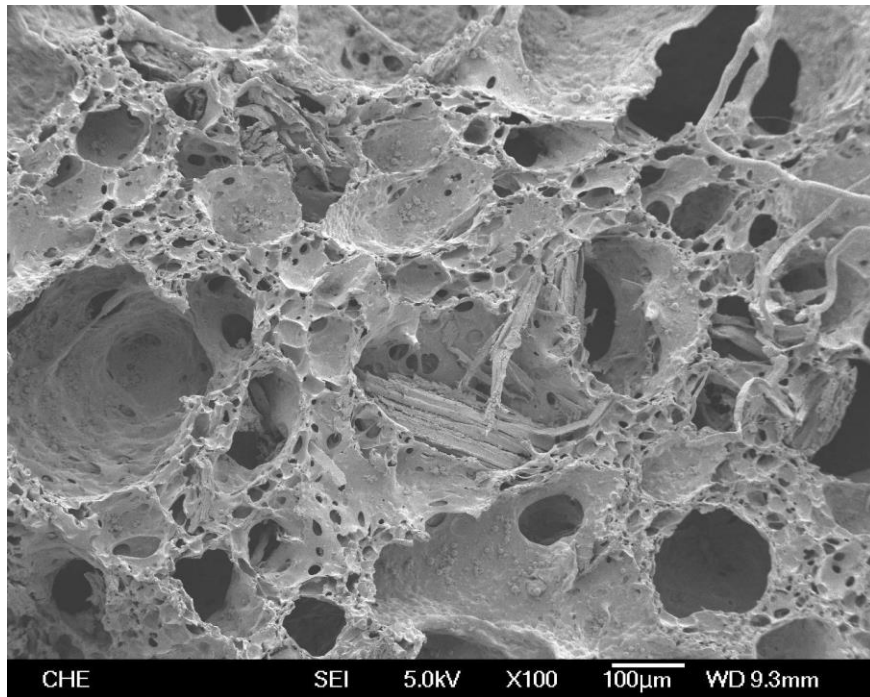


圖 4-9 以 5g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)

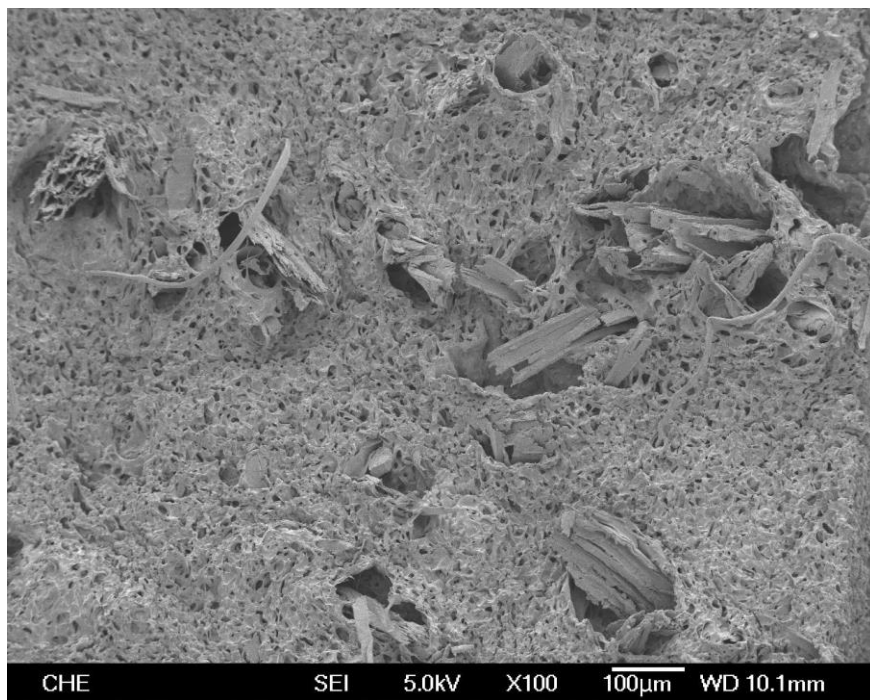


圖 4-10 以 3g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)



圖 4-11 以 4g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$)



圖 4-12 以 5g 的木粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$)

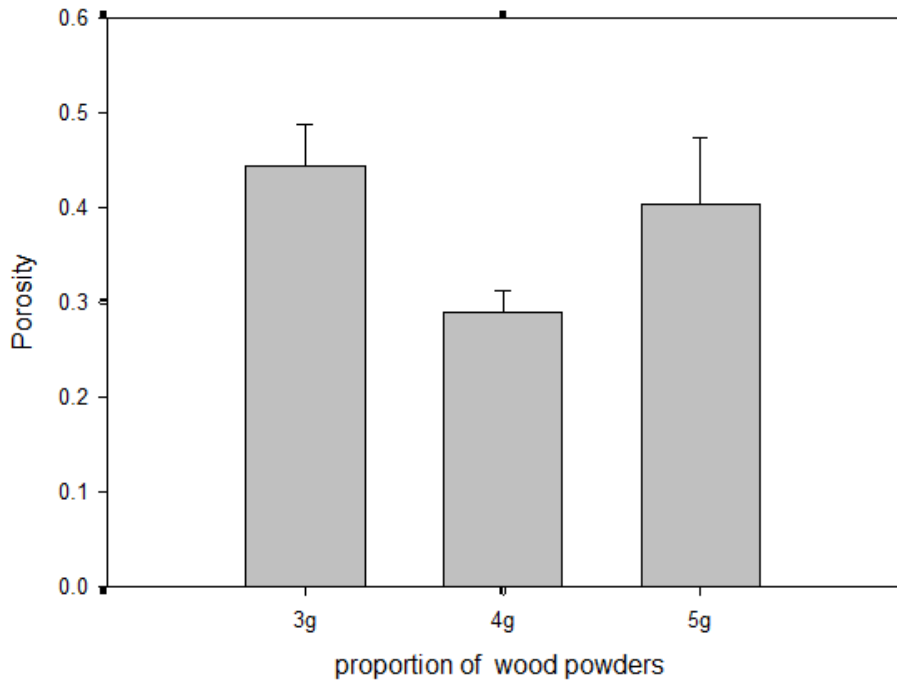


圖 4-13 加入不同比例的木粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉=3g-5g)

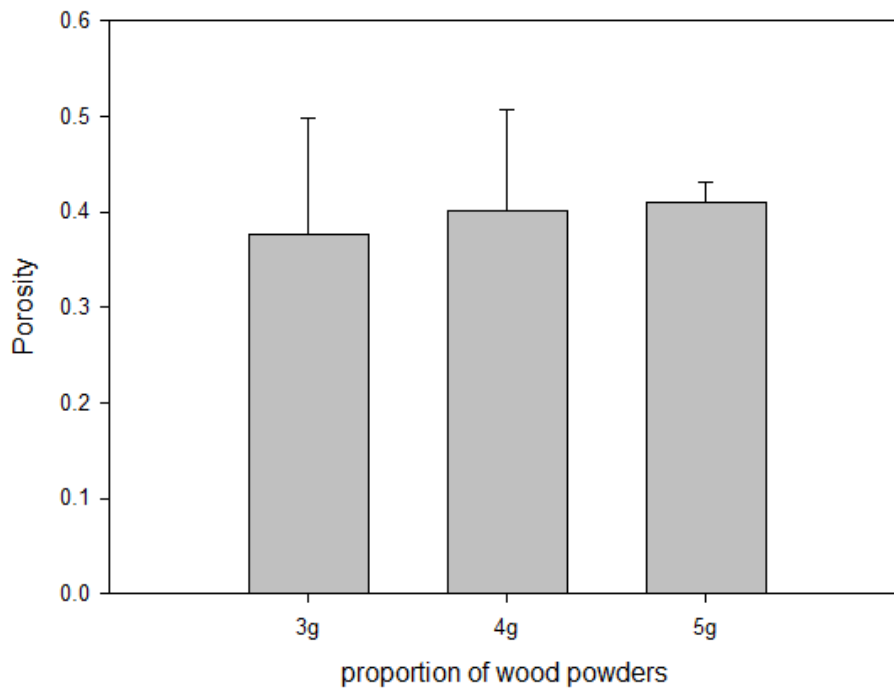


圖 4-14 加入不同比例的木粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉=3g-5g)

4-1-3 實驗方法(二)：以木粉及小麥澱粉作為造孔劑

使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，固定溶液中 PVA 濃度為 6wt%、6.5wt%、7wt%，以木粉及澱粉作為造孔劑，木粉占整體溶液含量分別為 3g、4g、5g(總體積為 300ml)，澱粉占整體溶液含量分別為 2wt%、2.5wt%、3wt%，再添加比例為聚乙烯醇 1.5 倍的甲醛溶液，最後加入催化劑促使其進行反應，並控制反應溫度為 60°C，反應時間為 8 小時，來製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。再將 SEM 圖利用 Image-Pro Plus 影像分析軟體，進行比色分析，以顏色較深的部分(孔洞)計算其表面積，再得出此 PVA 縮醛泡棉的孔隙率。

由圖 4-19 至圖 4-44 中可得知，木粉添加含量越高時，孔洞形成的比例也越高，由孔隙率也可得證，但木粉加到 5g 時，木粉殘留在海棉中較多、分佈在孔洞上比較不均勻；由圖 4-19 至圖 4-44 中也可得知，PVA 固成分的量 6.5wt% 比 6wt% 的孔洞形成更完整更漂亮，比較沒有斷壁的現象，但固成分加到 7wt%、澱粉為 2%、木粉為 3g 及 4g 時，由於造孔劑的量不足，孔洞形成不完整，有閉孔的現象，如圖 4-35、圖 4-36 所示。

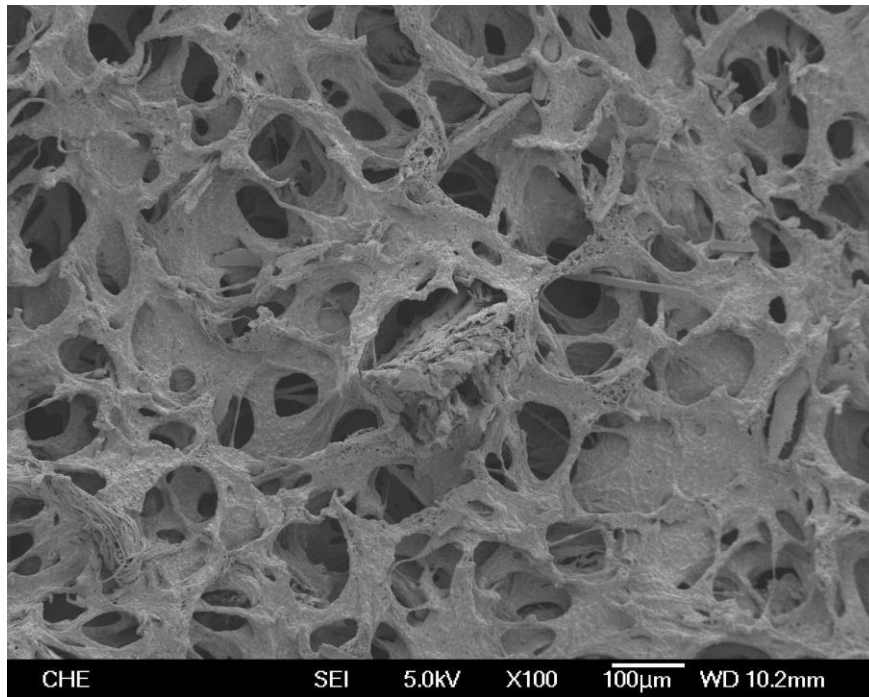


圖 4-15 以 3g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

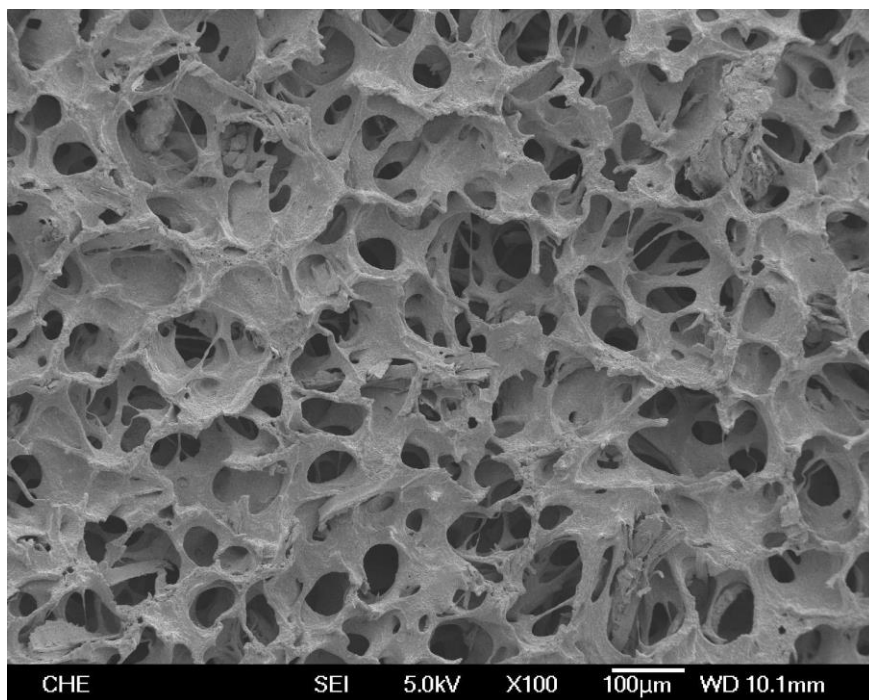


圖 4-16 以 4g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

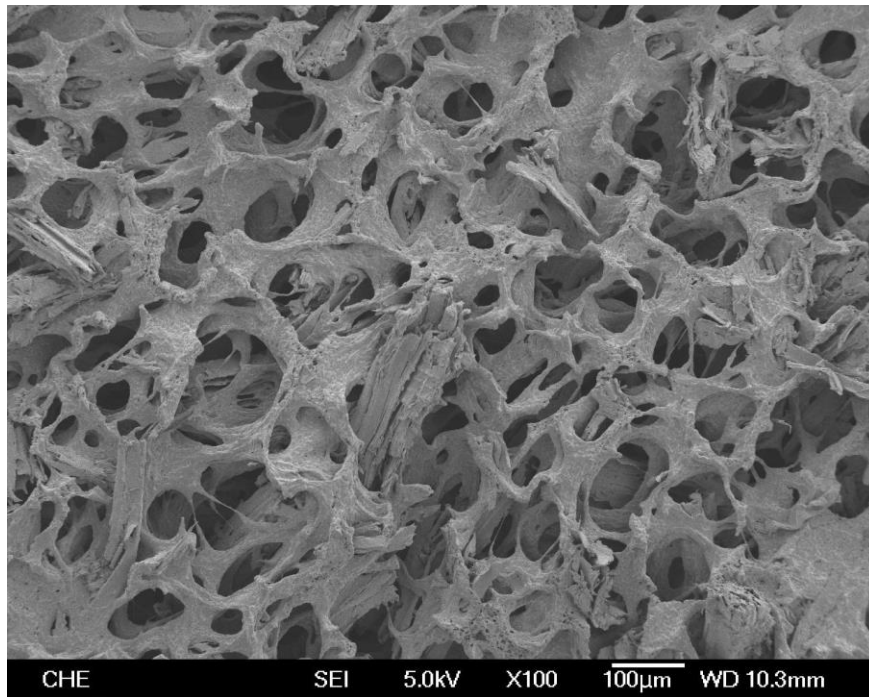


圖 4-17 以 5g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

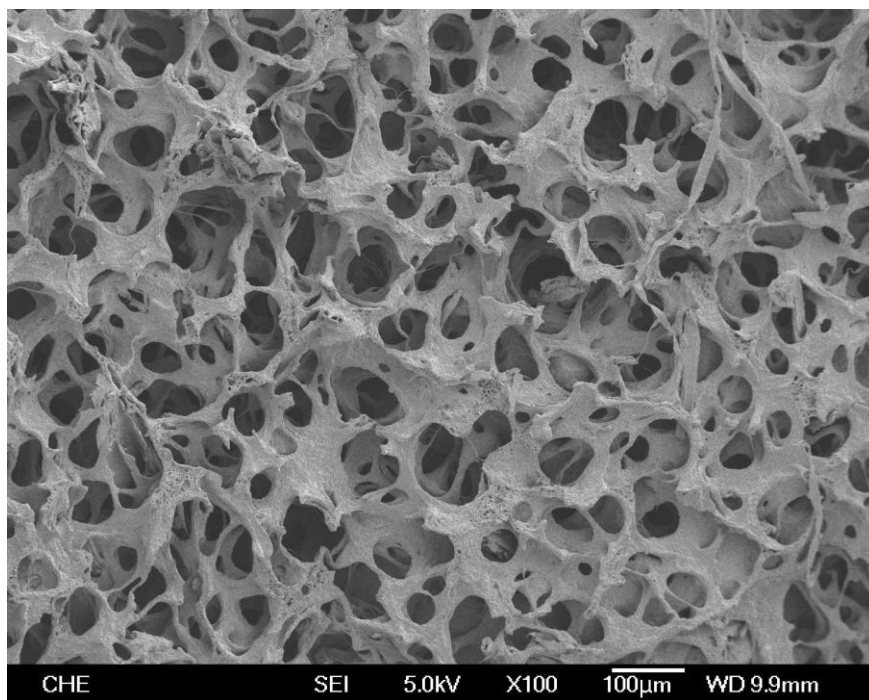


圖 4-18 以 3g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

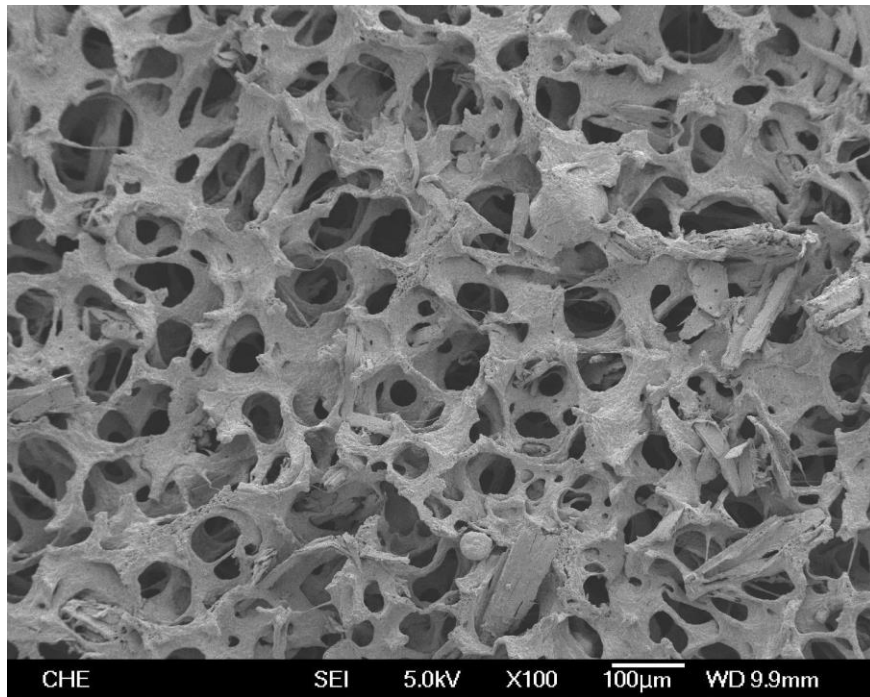


圖 4-19 以 4g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

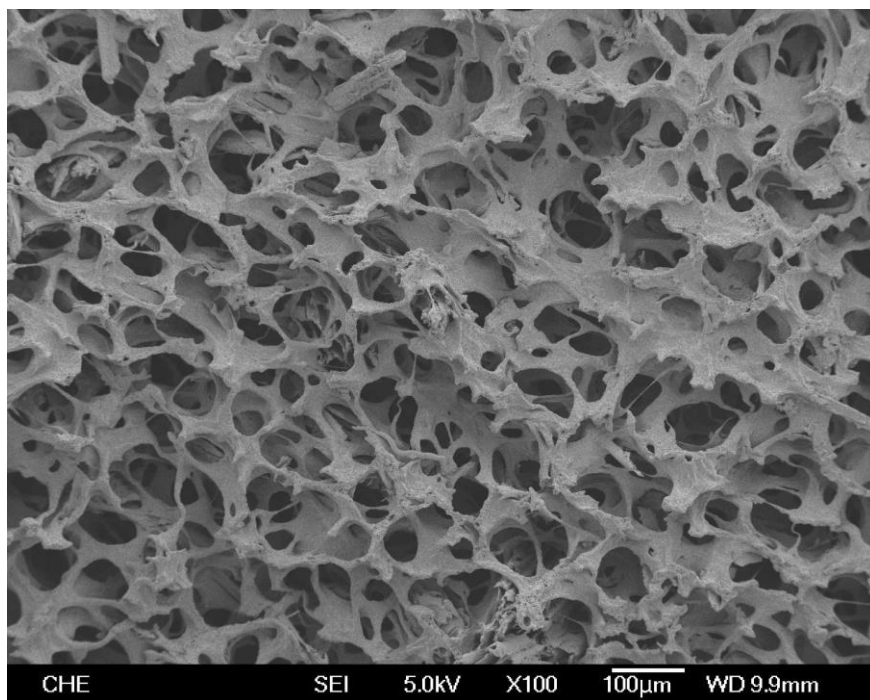


圖 4-20 以 5g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

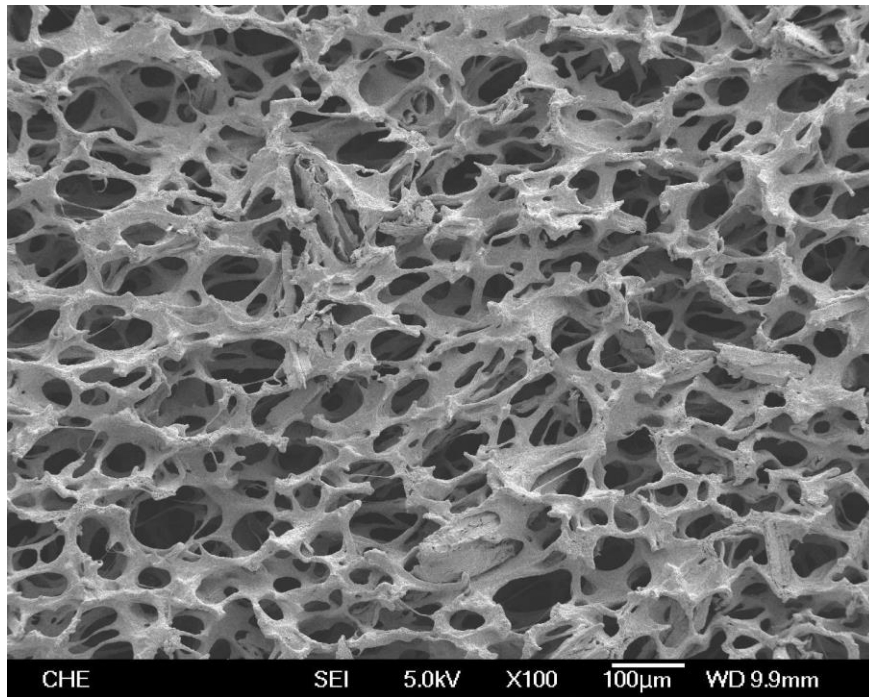


圖 4-21 以 3g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

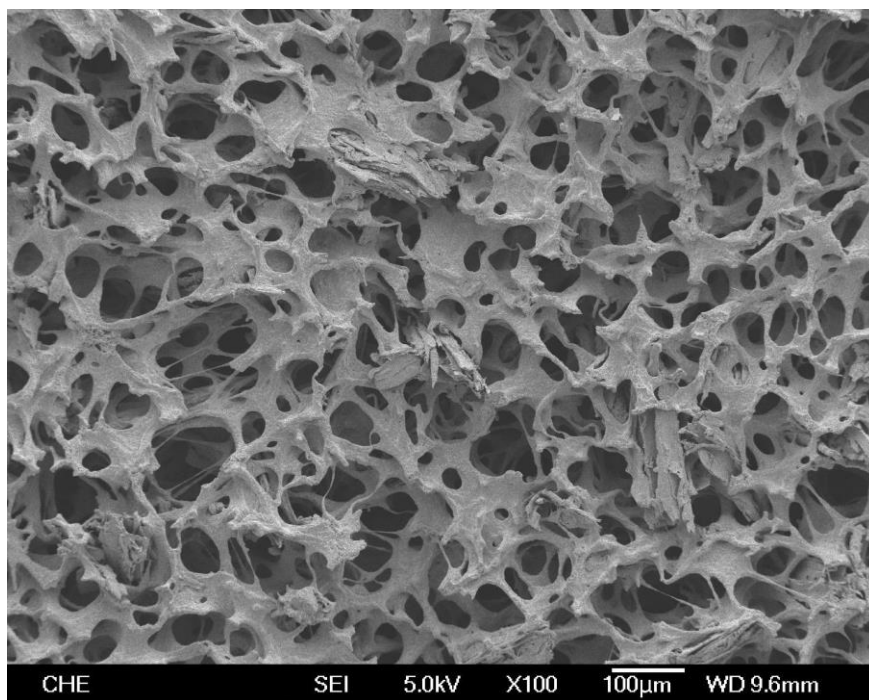


圖 4-22 以 4g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

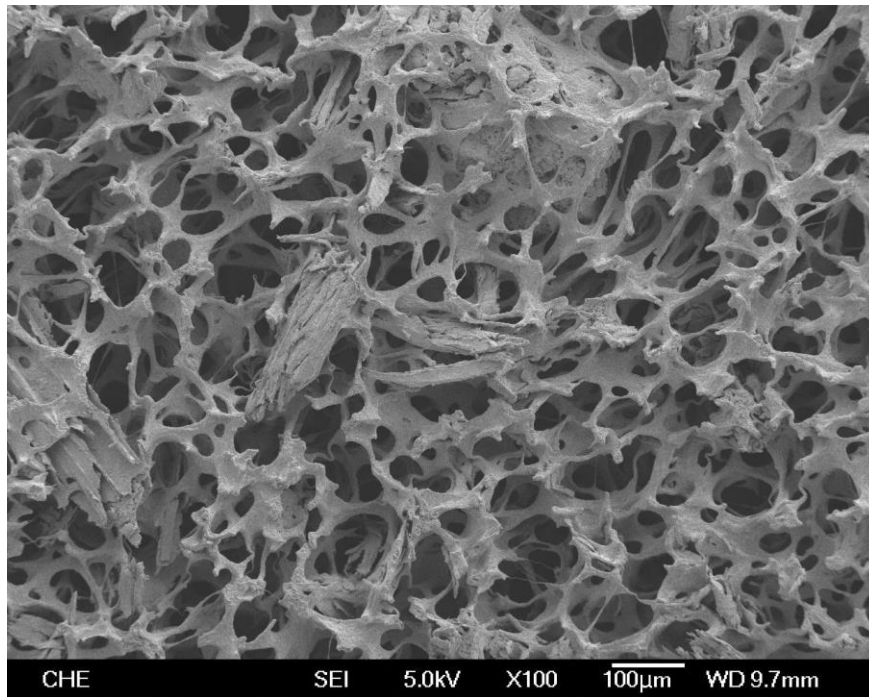


圖 4-23 以 5g 的木粉及 3% 小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

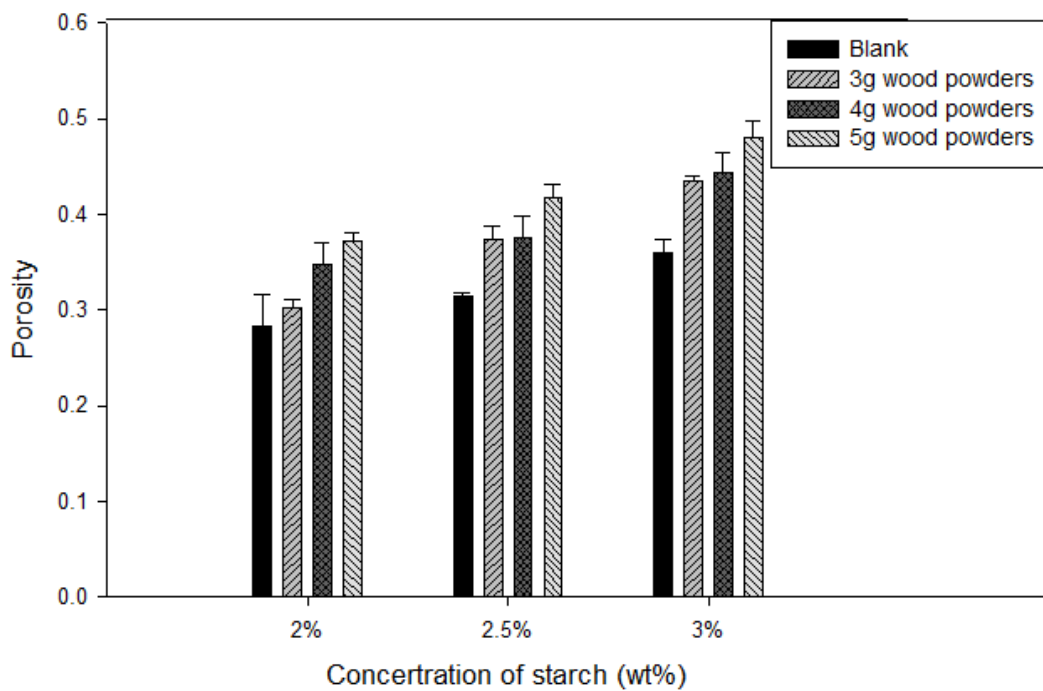


圖 4-24 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

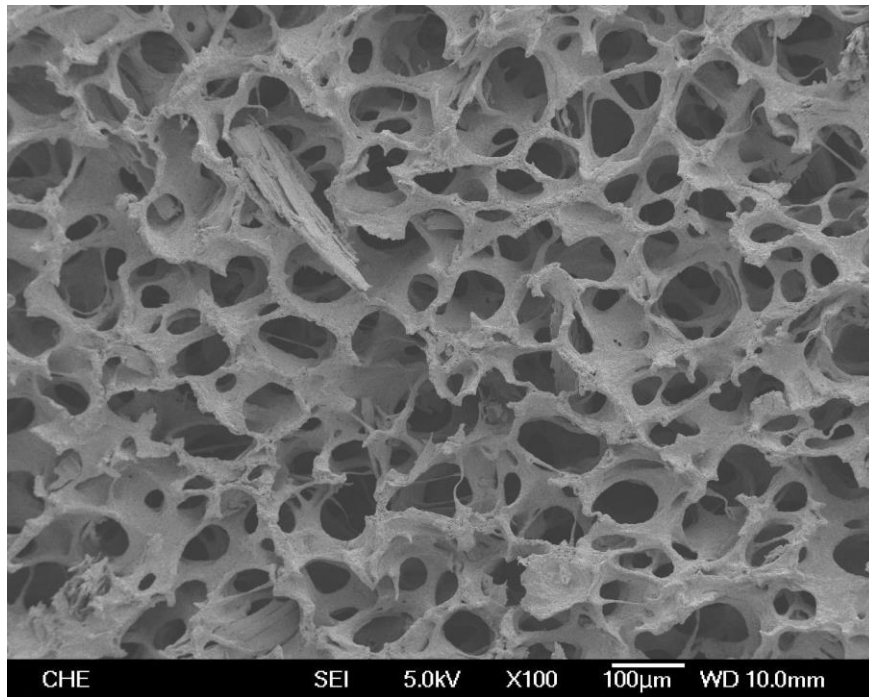


圖 4-25 以 3g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

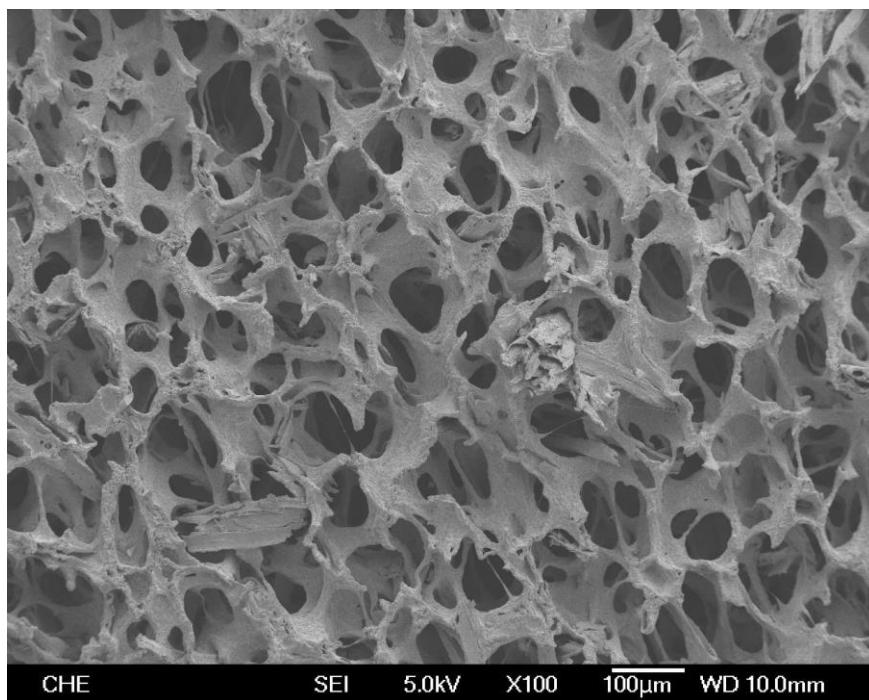


圖 4-26 以 4g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

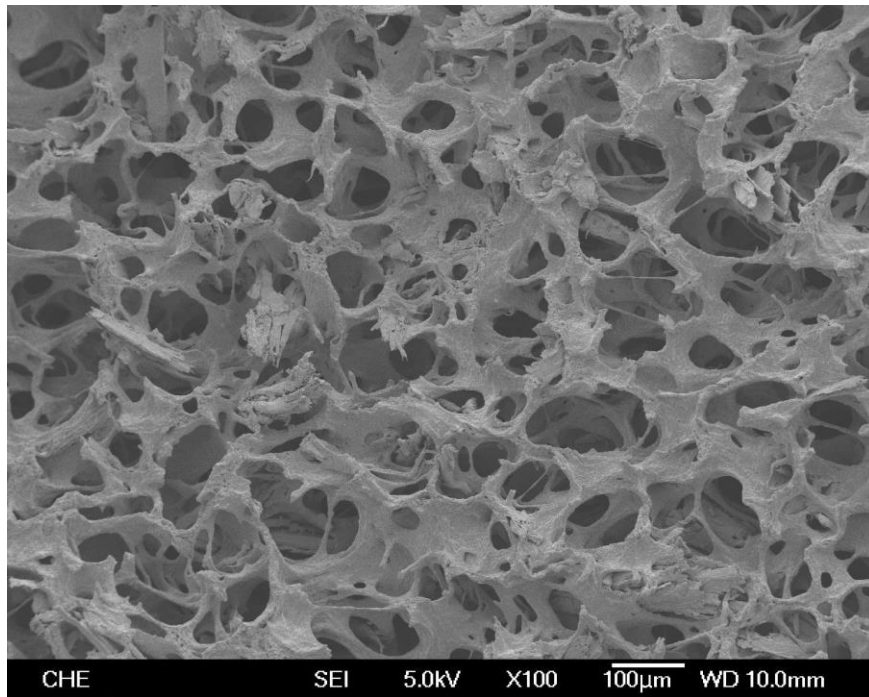


圖 4-27 以 5g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

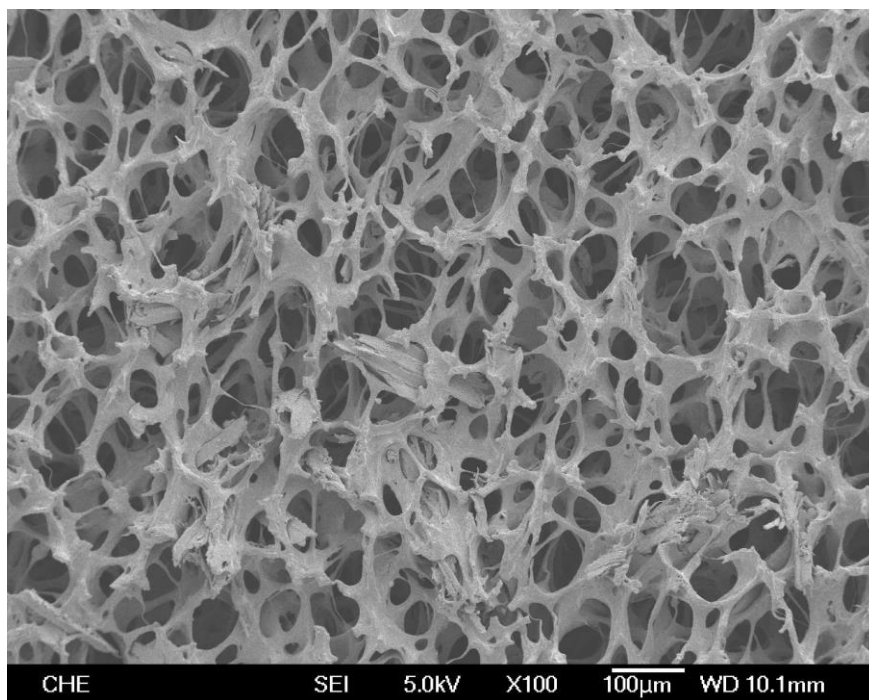


圖 4-28 以 3g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

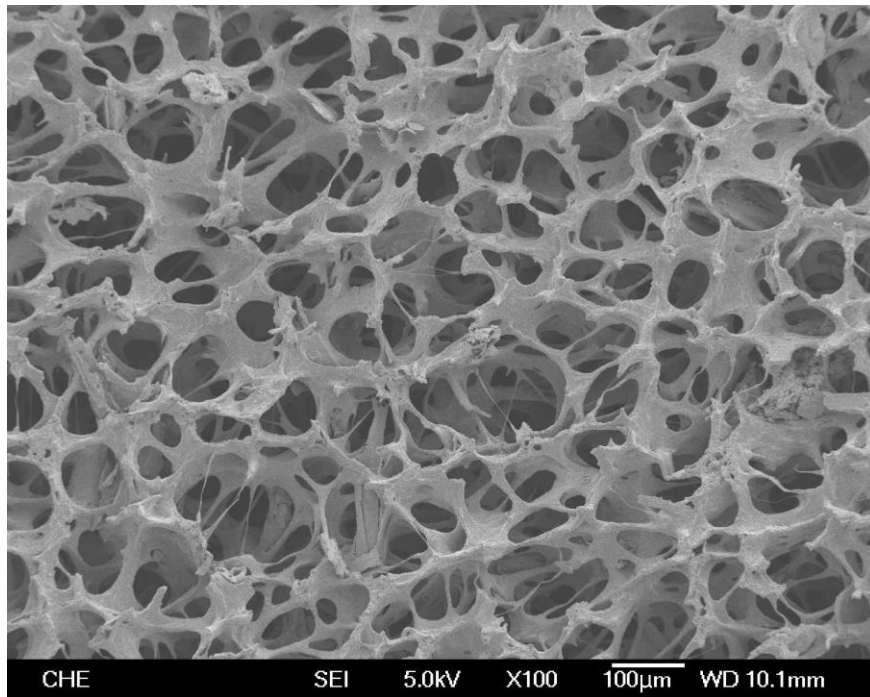


圖 4-29 以 4g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

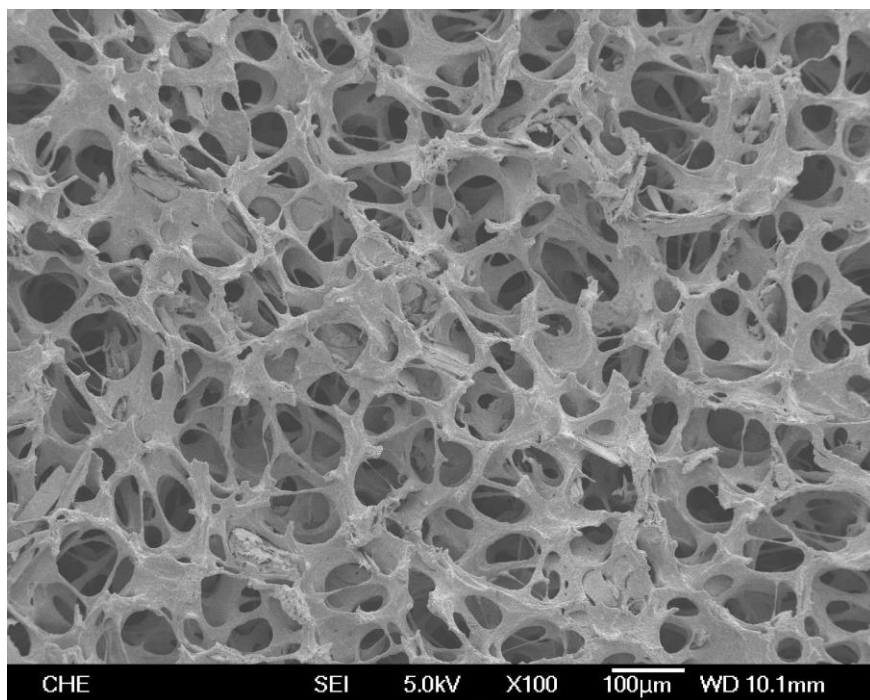


圖 4-30 以 5g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

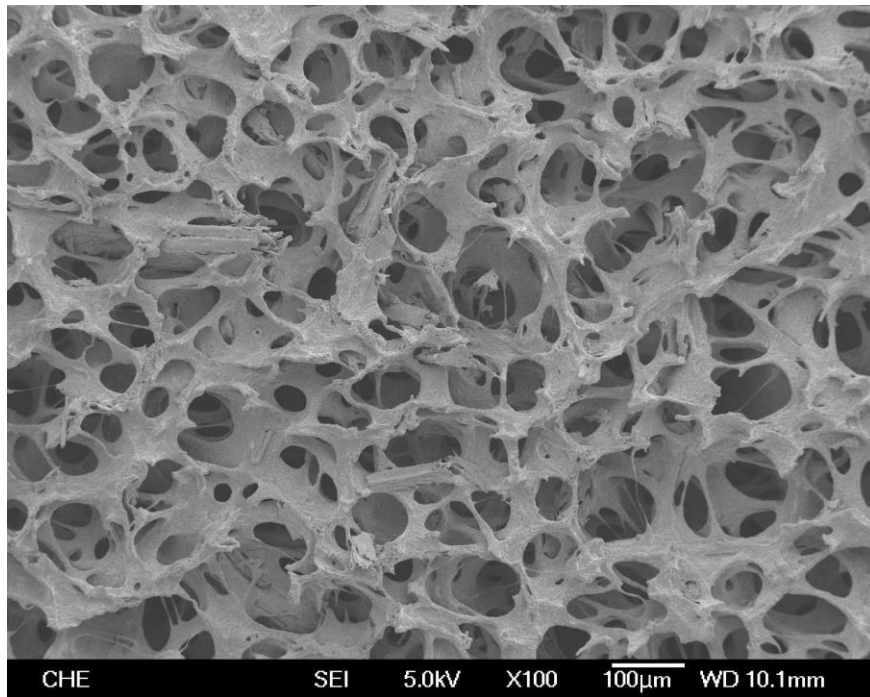


圖 4-31 以 3g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

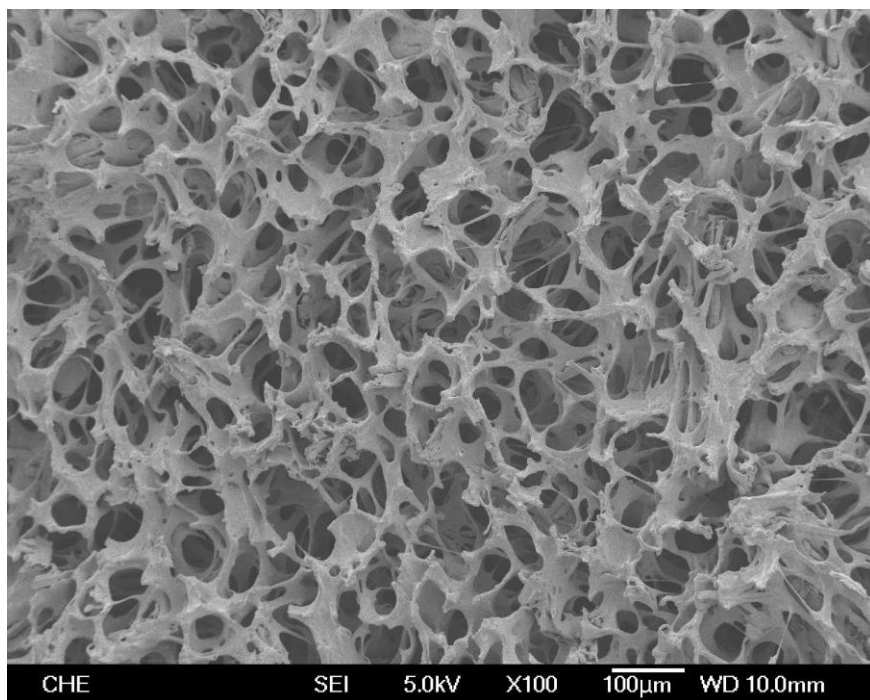


圖 4-32 以 4g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

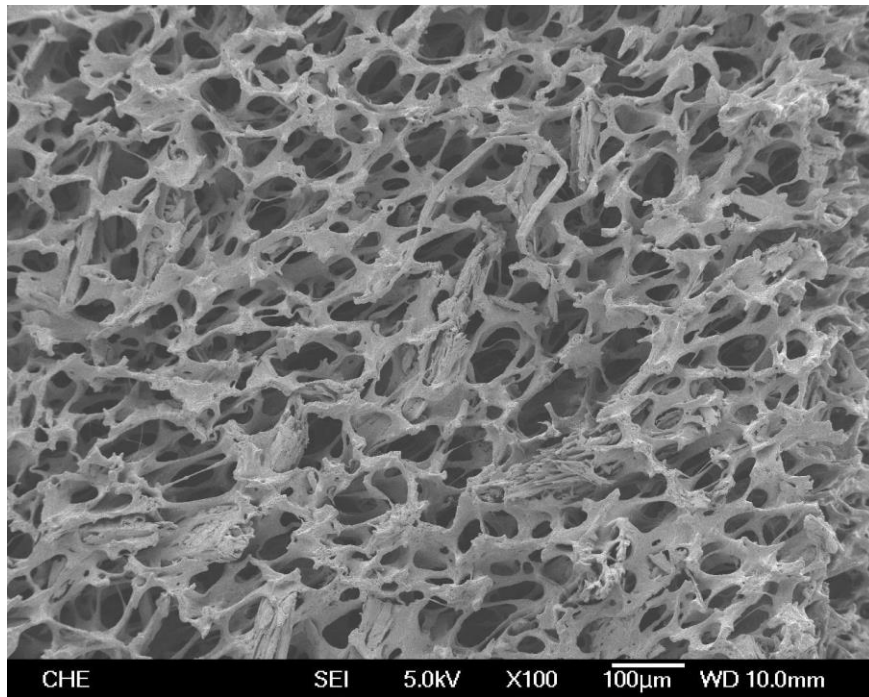


圖 4-33 以 5g 的木粉及 3% 小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

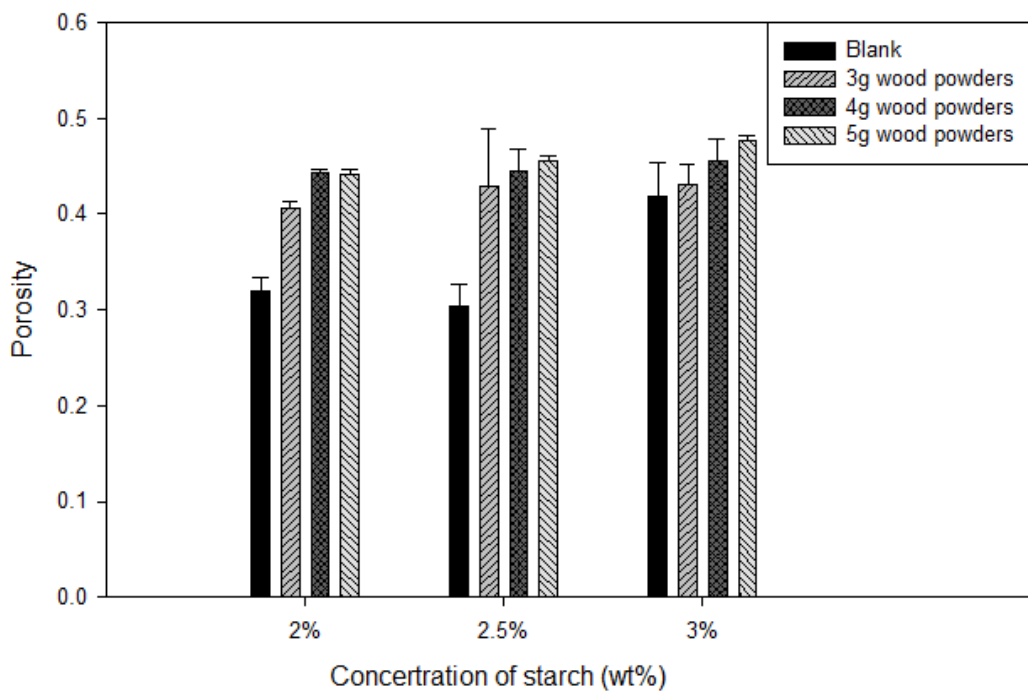


圖 4-34 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

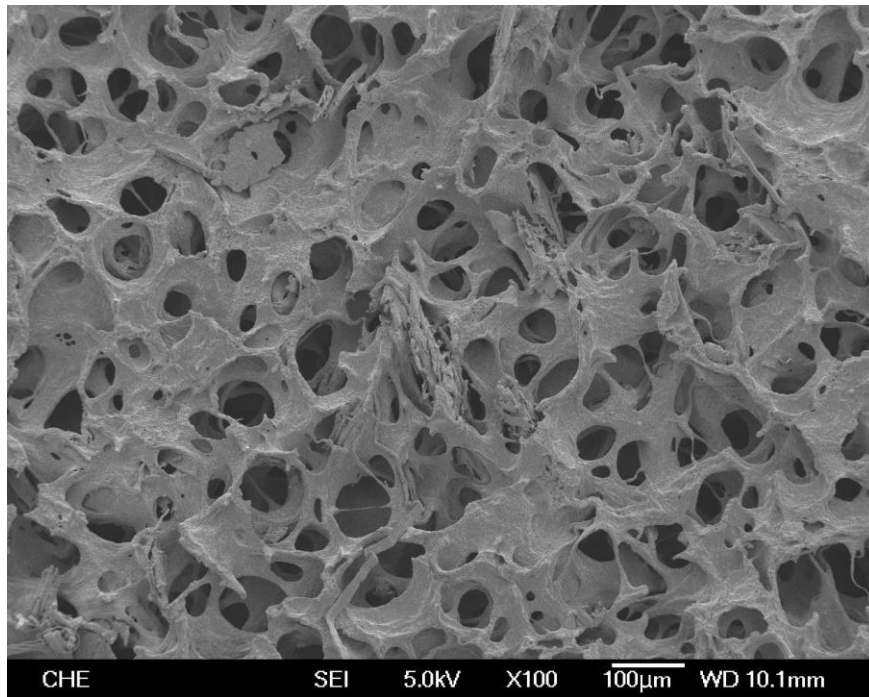


圖 4-35 以 3g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

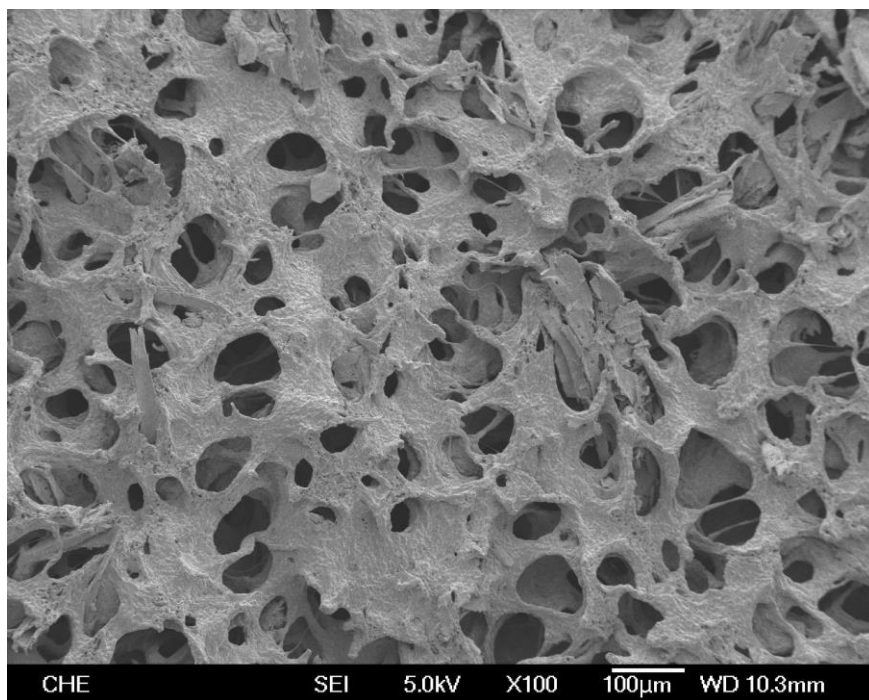


圖 4-36 以 4g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

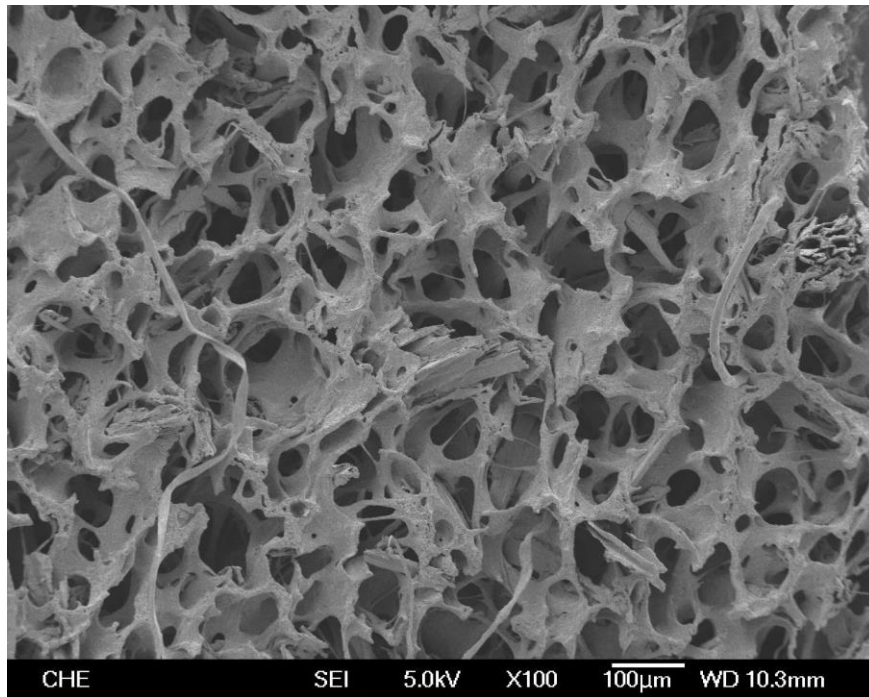


圖 4-37 以 5g 的木粉及 2%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

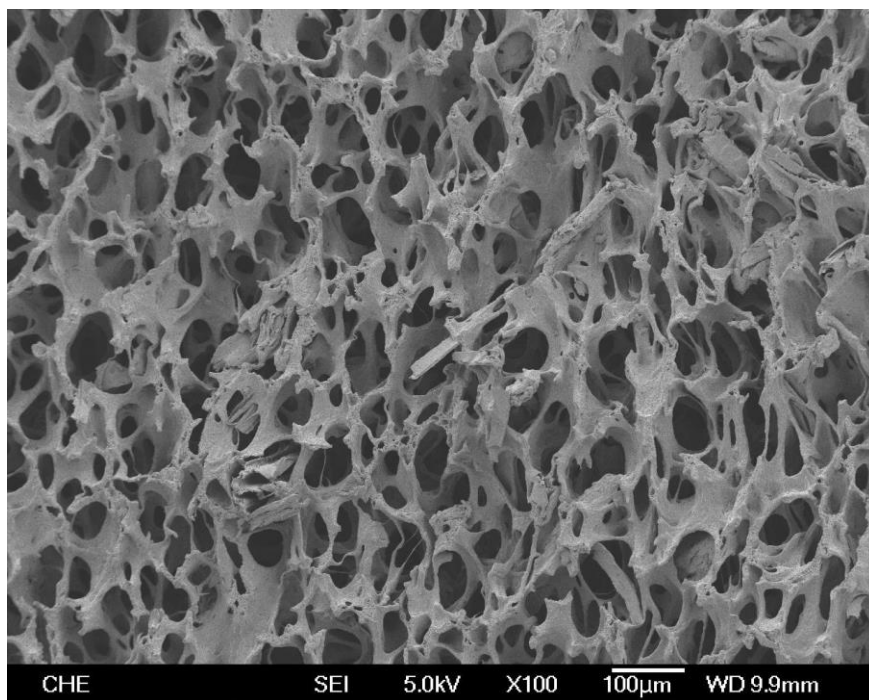


圖 4-38 以 3g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

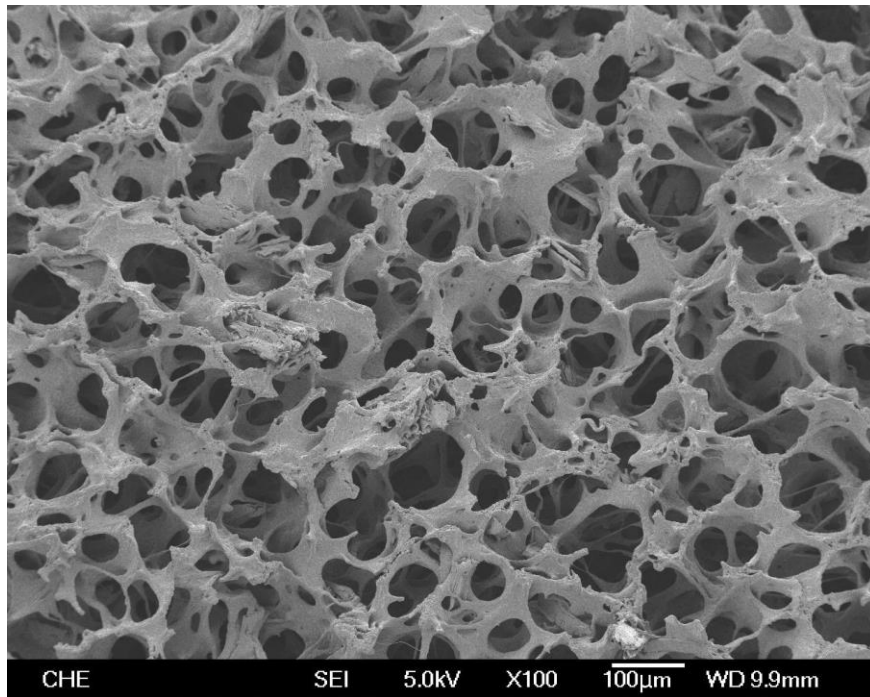


圖 4-39 以 4g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$)

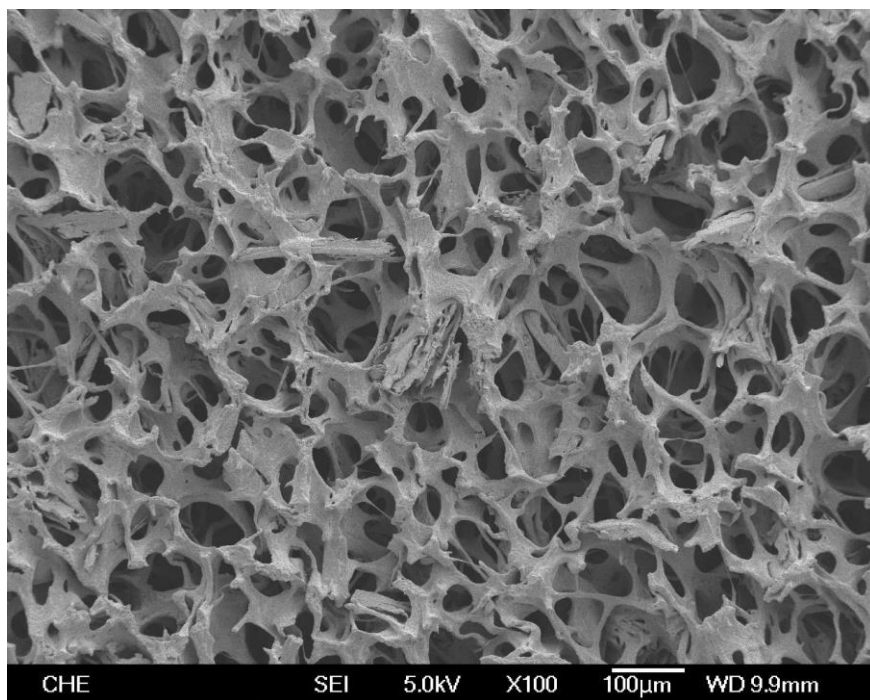


圖 4-40 以 5g 的木粉及 2.5%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$)

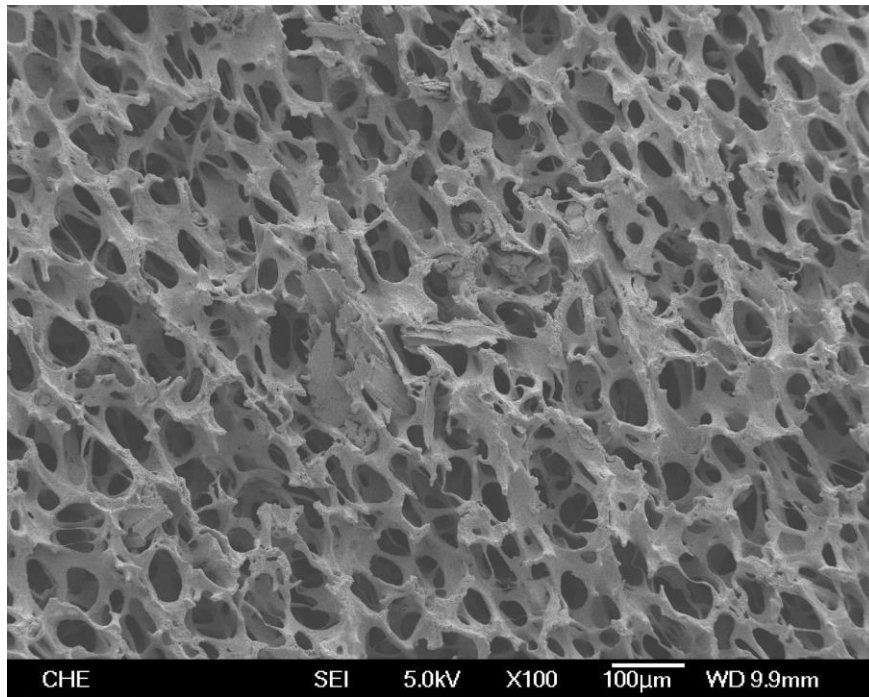


圖 4-41 以 3g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$)

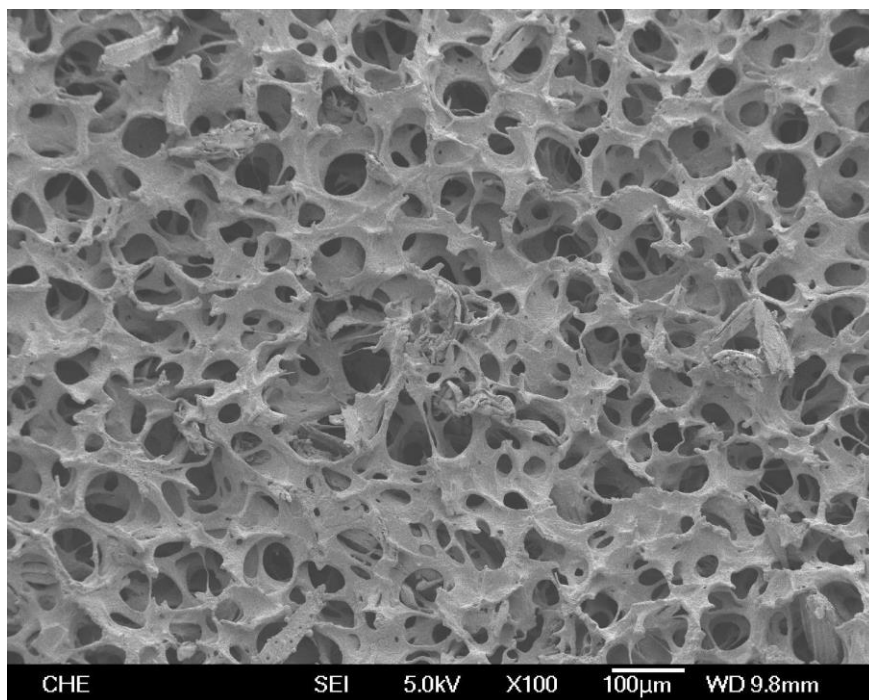


圖 4-42 以 4g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$)

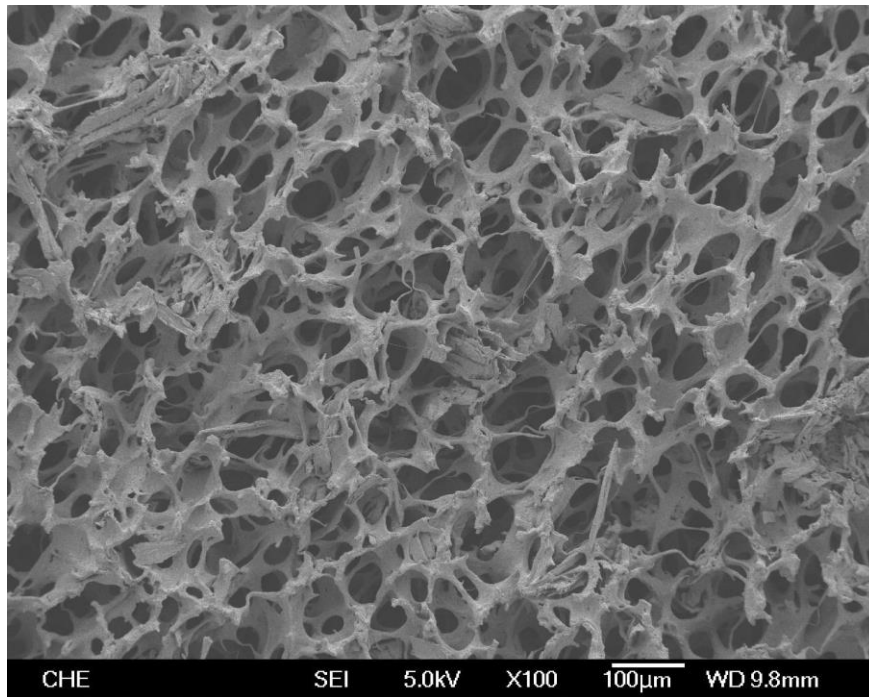


圖 4-43 以 5g 的木粉及 3%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$)

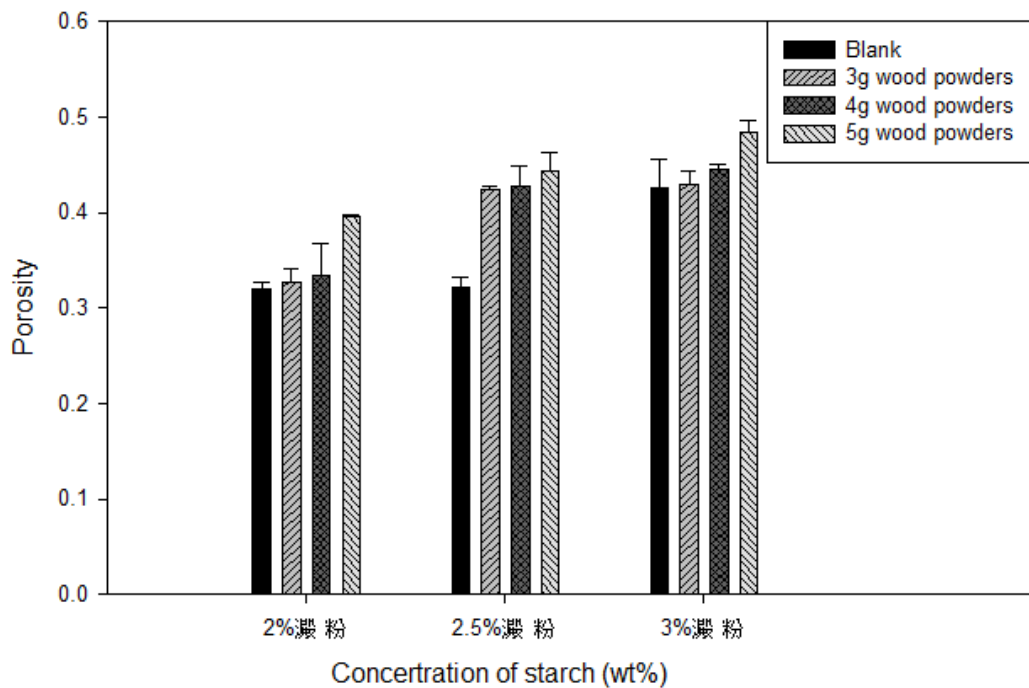


圖 4-44 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，以比色法分析孔隙度的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7\text{wt}\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$)

4-2 機械性質

本實驗使用聚合度 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，並加入不同比例的木粉及澱粉，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，來製備多孔性縮醛泡棉，在泡棉為濕潤狀態下以拉伸試驗機量測各泡棉的機械強度與觀察特性。

加入木粉能使海棉造孔較多也更加柔軟，從圖 4-45 至圖 4-52 可以看出加入 4g 木粉的楊氏係數會比加入 3g 木粉的楊氏係數低；相對的，伸長量也比較高。但加入 5g 木粉後，有些楊氏係數會比加入 4g 的還要高是因為加入木粉的量過多，使得在海棉中分散不均，從 SEM 圖上也可看出，造成結構上的缺陷及有些塌陷，導致應力施加於海棉上時較不均勻，所以較容易破裂，因此其變化呈現不規則性，如圖 4-50 所示。

聚乙烯醇濃度為 7wt%，只有加入木粉時，由於形成凝膠狀，所以 modulus 大幅降低，伸長量也增加，如圖 4-45、圖 4-46 所示，因此無法與其他的 PVF Foam 做比較。

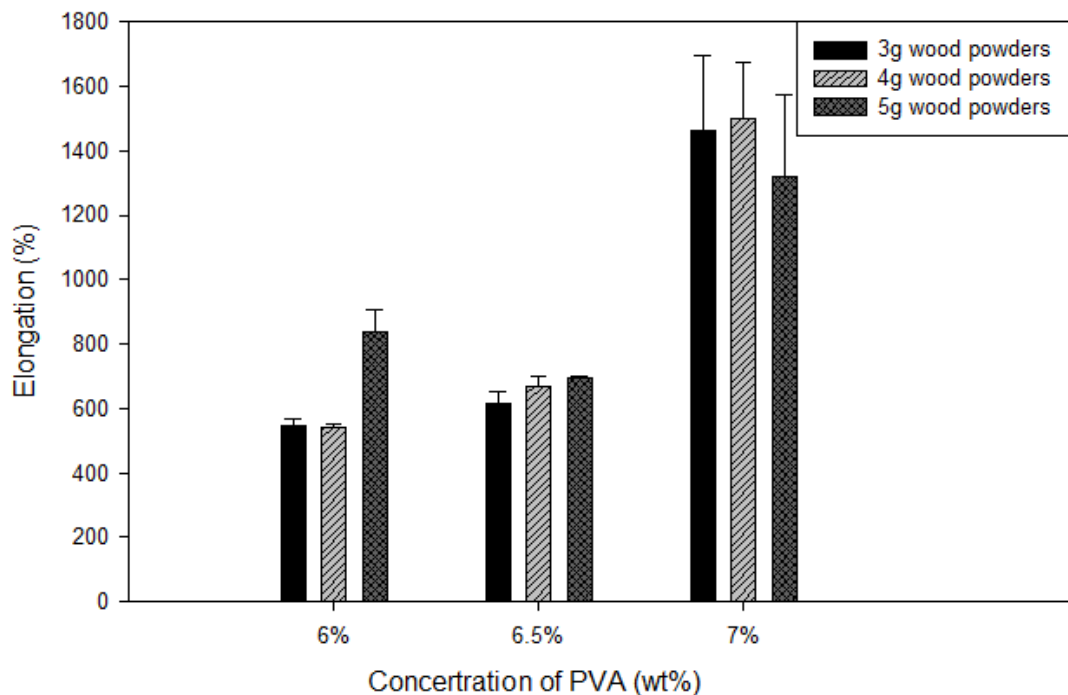


圖 4-45 利用不同比例的木粉及聚乙烯醇所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量伸長量(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0\text{wt}\%-7\text{wt}\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)

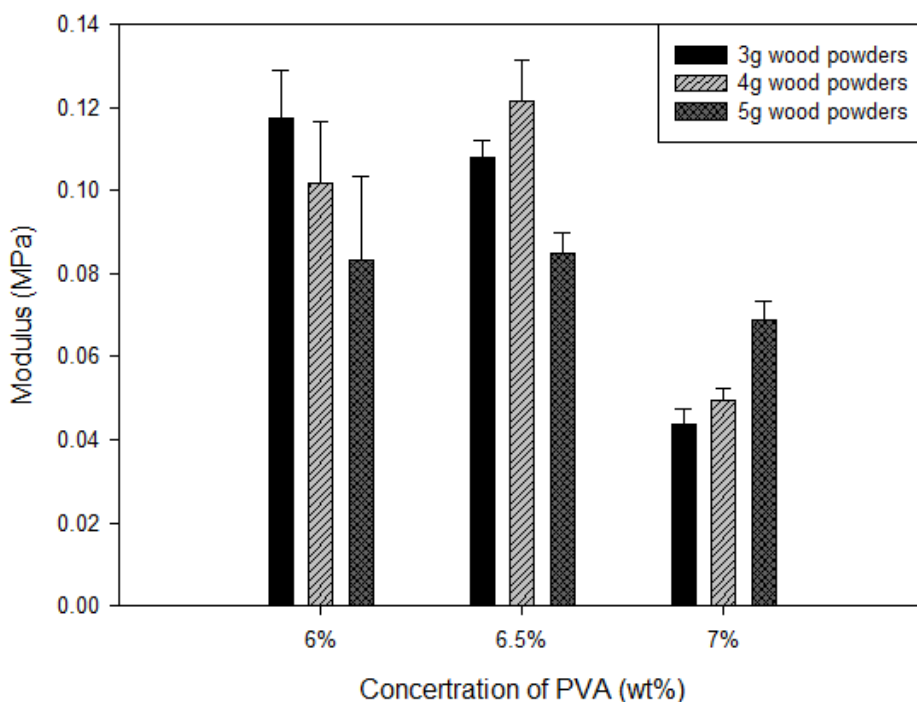


圖 4-46 利用不同比例的木粉及聚乙烯醇所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量楊氏係數(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0\text{wt}\%-7\text{wt}\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$)

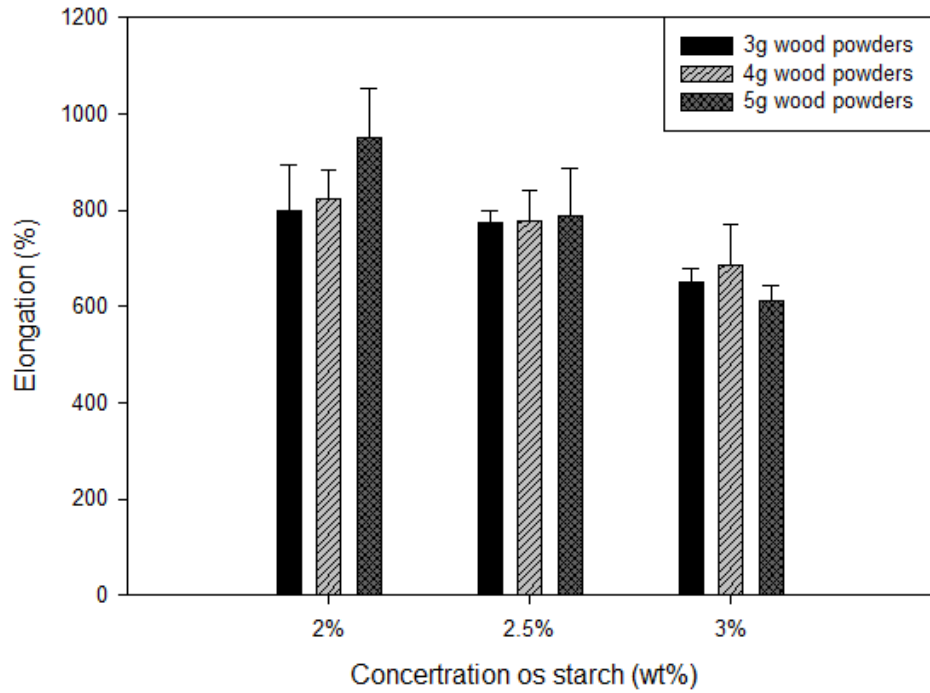


圖 4-47 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量伸長量(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

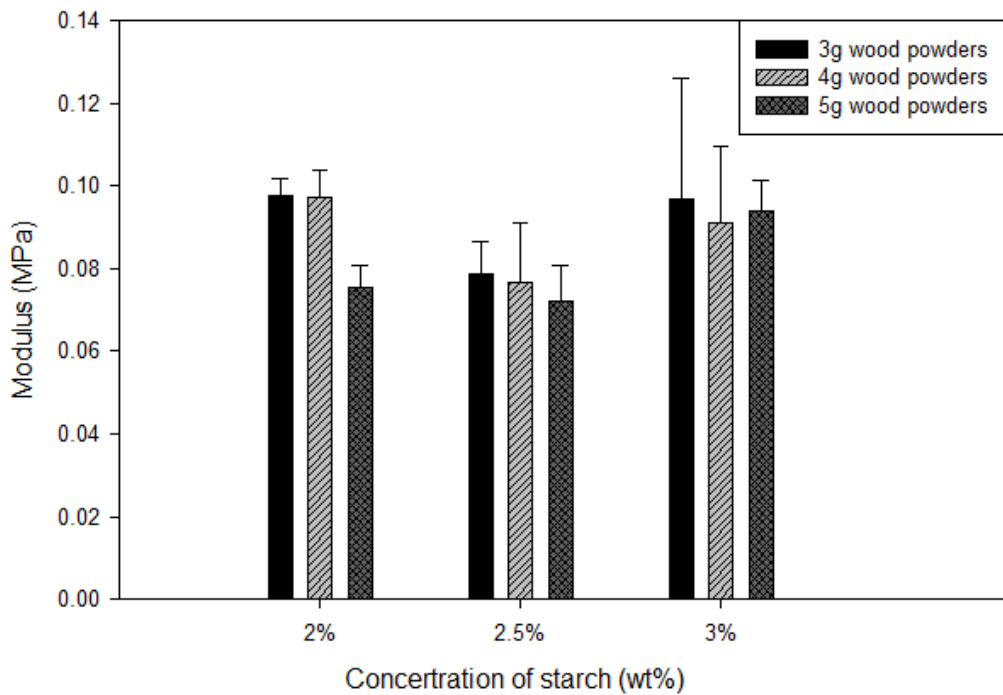


圖 4-48 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量楊氏係數(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

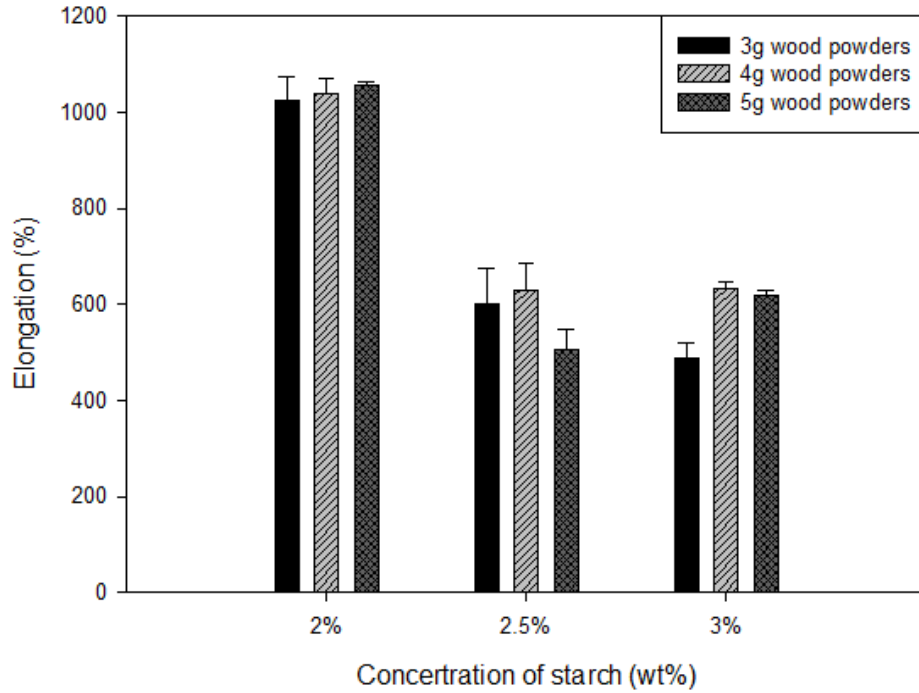


圖 4-49 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量伸長量(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

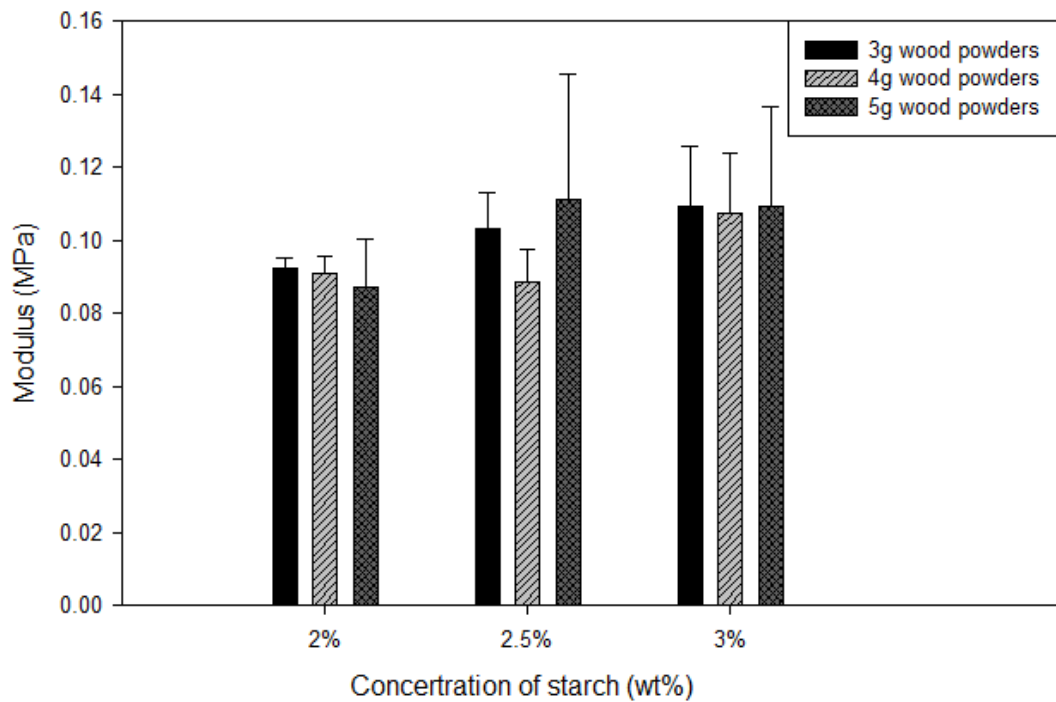


圖 4-50 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量楊氏係數(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

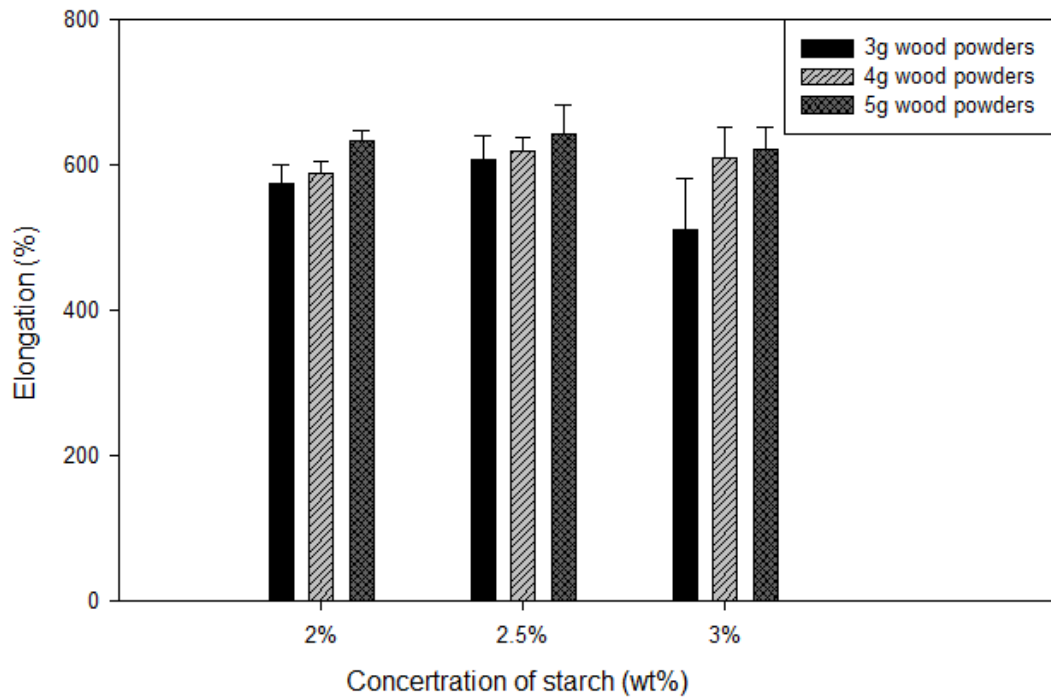


圖 4-51 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量伸長量(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

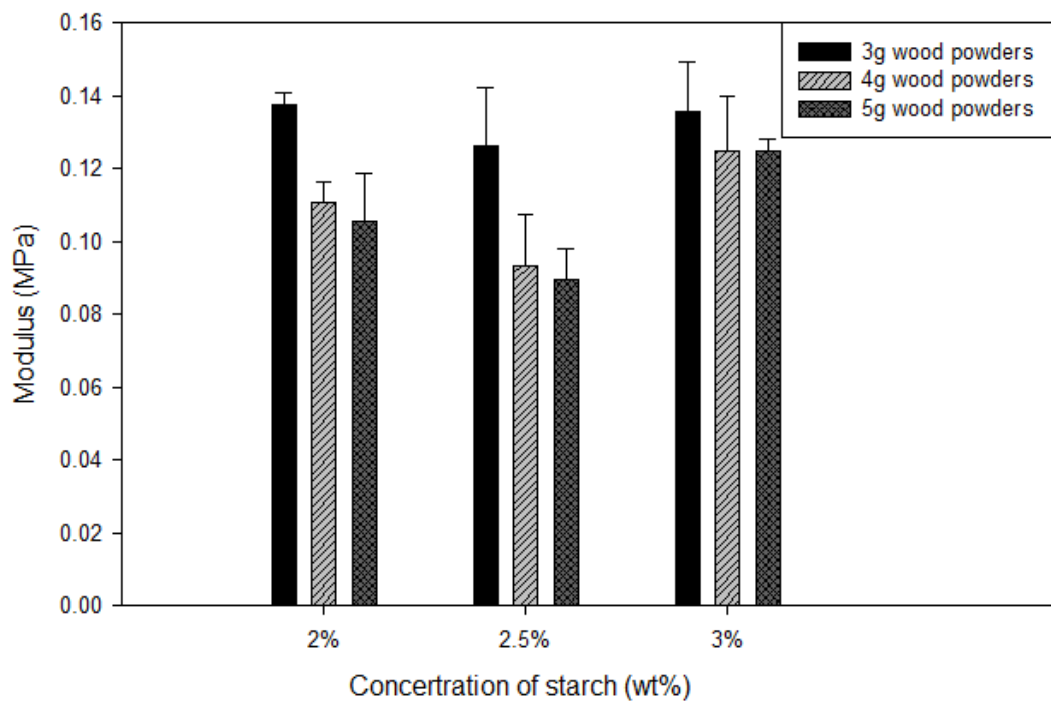


圖 4-52 利用不同比例的木粉及澱粉所製得的聚乙烯醇縮醛泡棉，利用拉伸試驗機測量楊氏係數(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

4-3 含水率與脫水速率的分析.

4-3-1 含水率分析

使用聚合度 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，聚乙烯醇含量固定在 6wt%至 7wt%，添加木粉及澱粉作為造孔劑，再混合甲醛及硫酸進行縮醛化反應，甲醛添加比例為聚乙烯醇的 1.5 倍，控制反應溫度為 60°C、反應時間為 8 小時，製備得多孔性 PVF 聚乙烯醇縮醛泡棉。將所製得的 PVF 泡棉樣品完全洗淨後，浸泡在去離子水中，經由超音波震盪持續半小時，其後將樣品裁切，再將裁切完成的樣品浸泡去離子水中，利用鑷子將樣品擠壓，使得空氣跑出、水分完全吸入，此時吸飽水分後樣品的重量約為 20.0mg 至 25.0mg 之間。完成後利用熱重分析儀(TGA)進行含水率分析。

由圖 4-53 至圖 4-56 可以得知，含水率最高的比例為： $C_{PVA}=6.5wt\%$ 、木粉=4g、澱粉=2.5t%，由於木粉本身吸水，所以在 PVF 泡棉樣品不產生過度收縮的前提下，木粉的量越多，含水率也跟著上升，但由圖 4-55 和圖 4-56 會發現木粉加入 5g 時，含水率有下降的趨勢，這是因為加入 5g 木粉後泡棉當中的孔洞太多以及不均勻，導致泡棉結構強度不足產生塌陷的現象，以至於含水率下降。但以巨觀來說，加入木粉的多寡在含水率的分析上無明顯的差異。

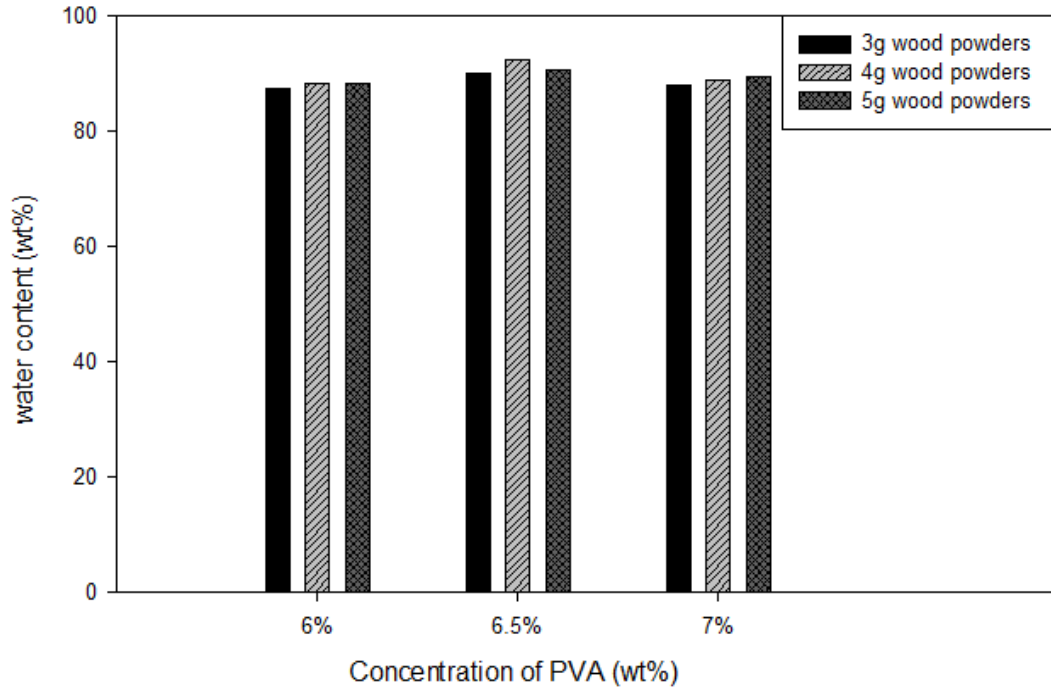


圖 4-53 加入不同比例的木粉及聚乙烯醇來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇：DP=1700)

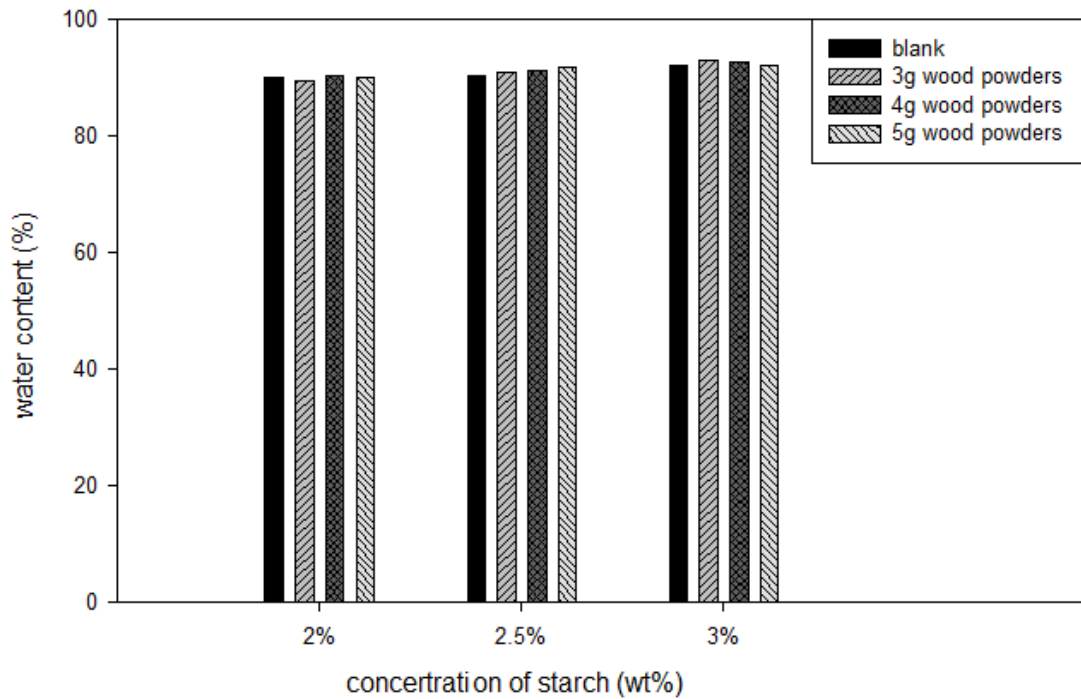


圖 4-54 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、DP=1700)

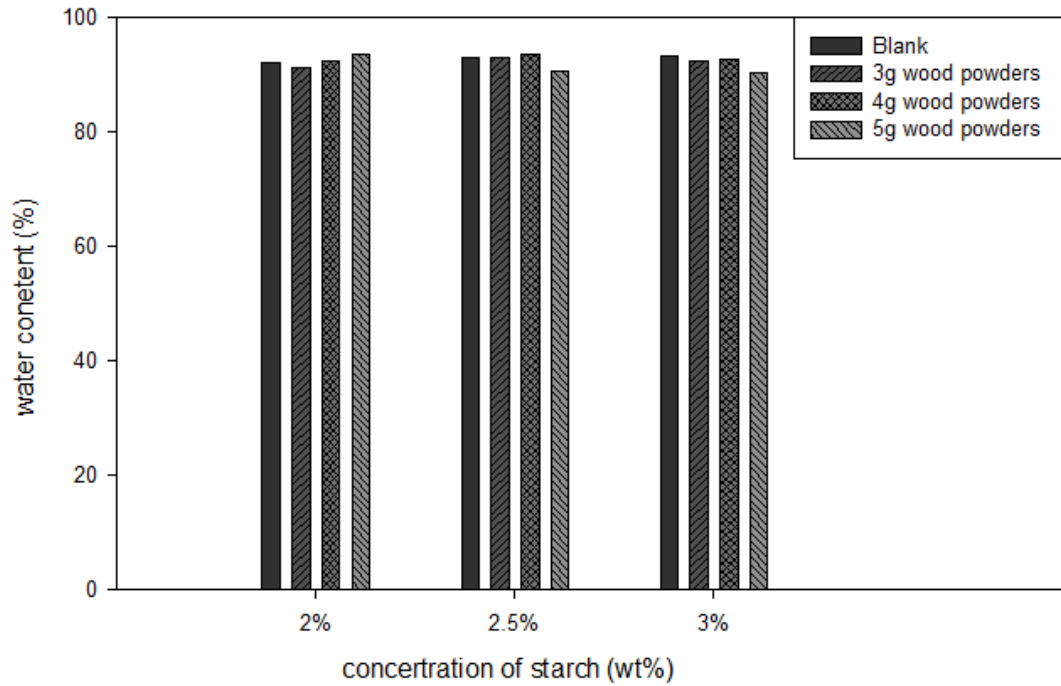


圖 4-55 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$)

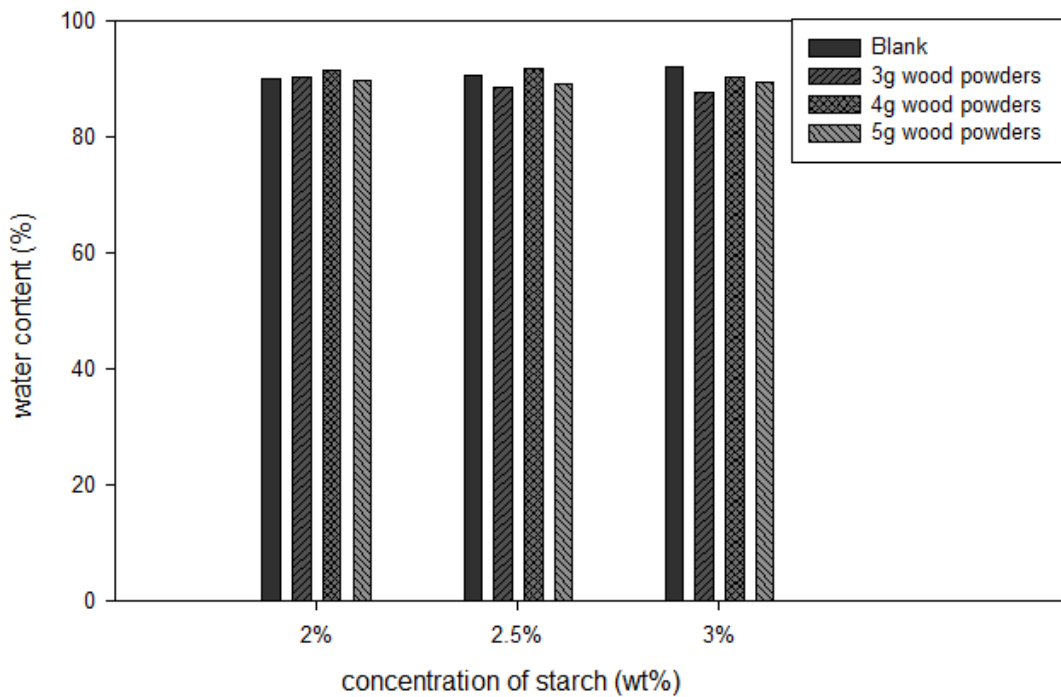


圖 4-56 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$)

4-3-2 脫水速率

使用聚合度 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，聚乙烯醇含量固定在 6wt%至 7wt%，添加木粉及澱粉作為造孔劑，再混合甲醛及硫酸進行縮醛化反應，甲醛添加比例為聚乙烯醇的 1.5 倍，控制反應溫度為 60°C、反應時間為 8 小時，製備得多孔性 PVF 聚乙烯醇縮甲醛泡棉。

實驗方法為將樣品浸泡在去離子水中，經由超音波震盪持續半小時，其後將樣品裁切，再將裁切完成的樣品浸泡去離子水中，利用鑷子將樣品中的空氣排出，使其吸飽水分，裁切並吸飽水分的樣品中量約為 20.0mg 至 25.0mg 間，使用熱重分析儀(TGA)進行分析，儀器條件為升溫速率 10°C/min 並恆溫在 50°C 維持 50 分鐘來進行脫水速率的分析。

由圖 4-24、圖 4-34、圖 4-44 可看出，當小麥澱粉及木粉含量越高時，得到較高的孔隙率。當利用含水率與乾燥時間作圖時，斜率越大表示水分脫附速率越快，由圖 4-57 至圖 4-68 可得知，木粉含量越高，斜率越大，表示脫附速率越快，是因為木粉含量高時，孔隙率較高，所以脫附水分也越快。

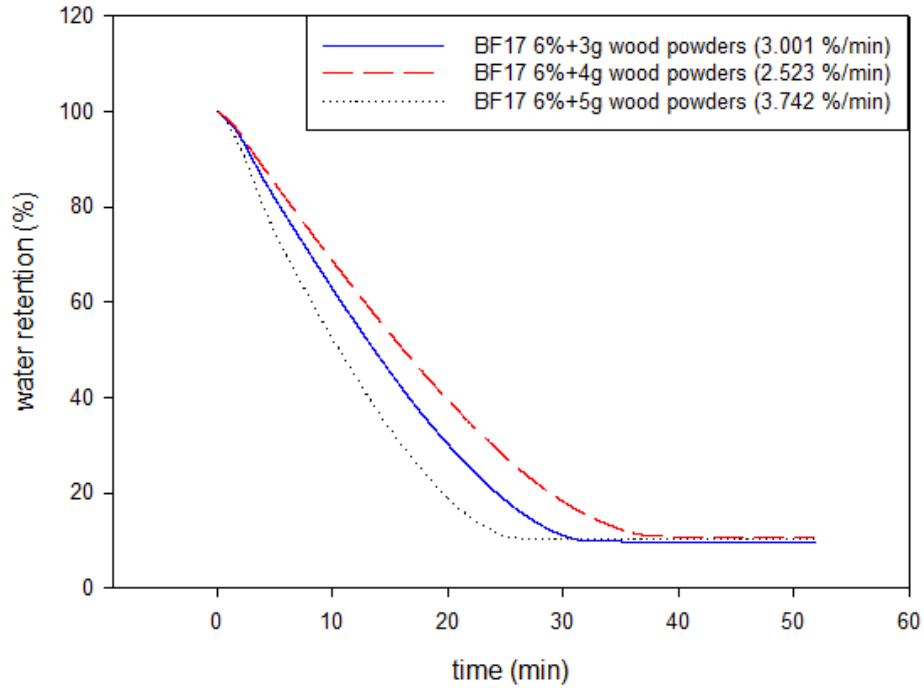


圖 4-57 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$)

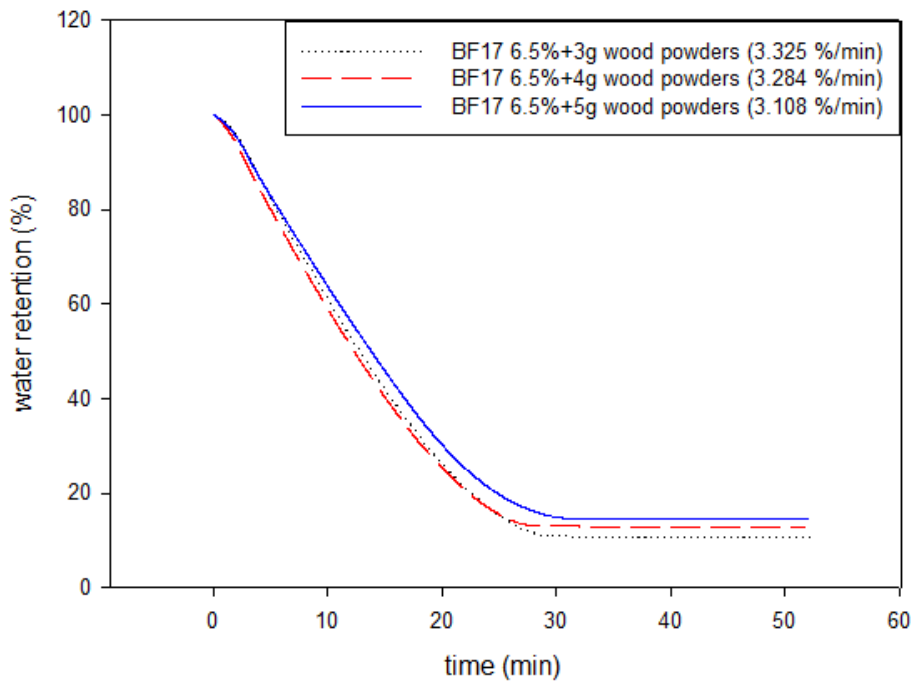


圖 4-58 加入不同比例的木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$)

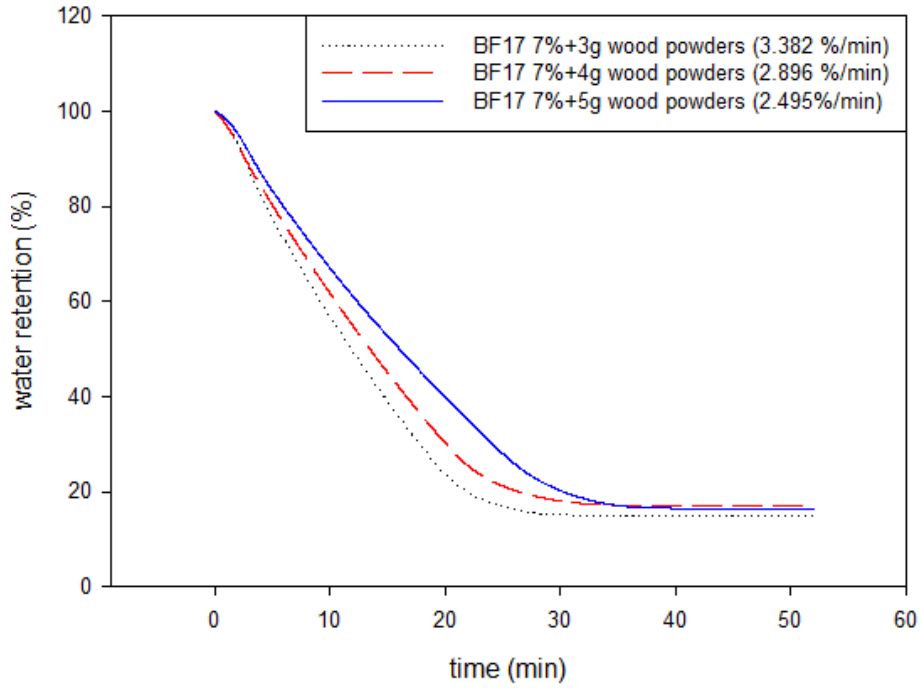


圖 4-59 加入不同比例的木粉來製備得聚乙炔醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙炔醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$)

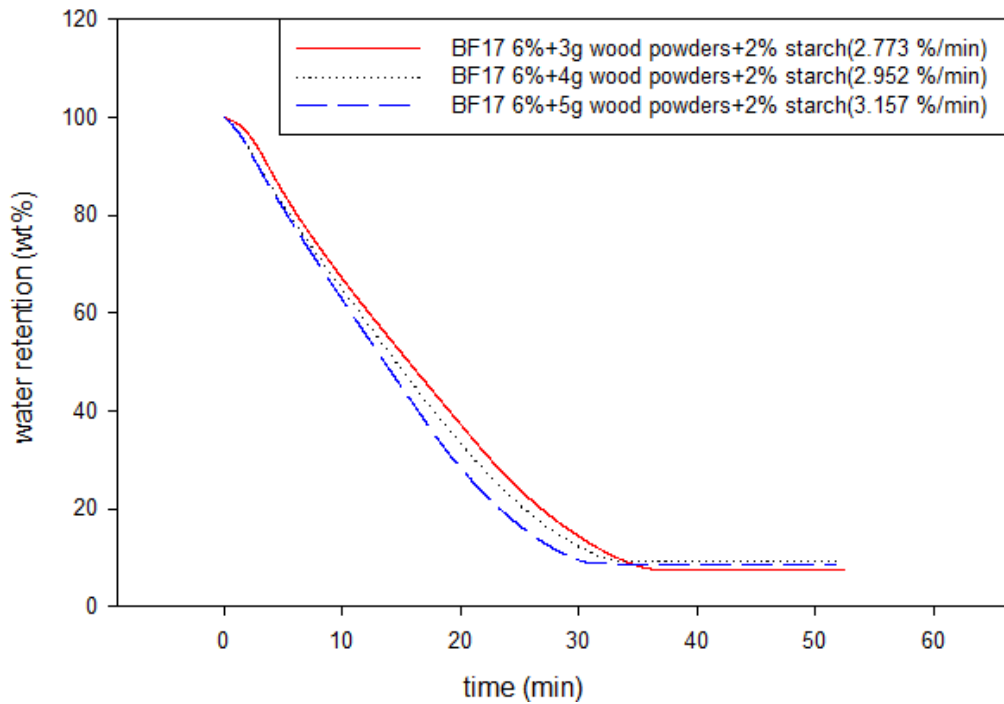


圖 4-60 加入不同比例的木粉來製備得聚乙炔醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙炔醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2wt\%$)

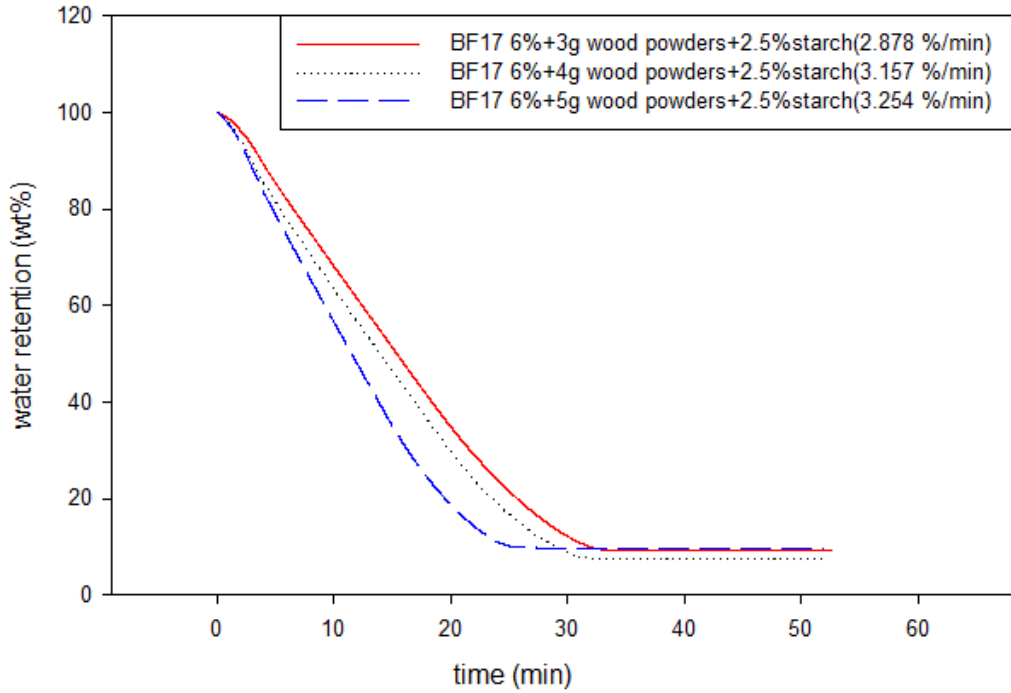


圖 4-61 加入不同比例的木粉來製備得聚乙炔醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙炔醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2.5wt\%$)

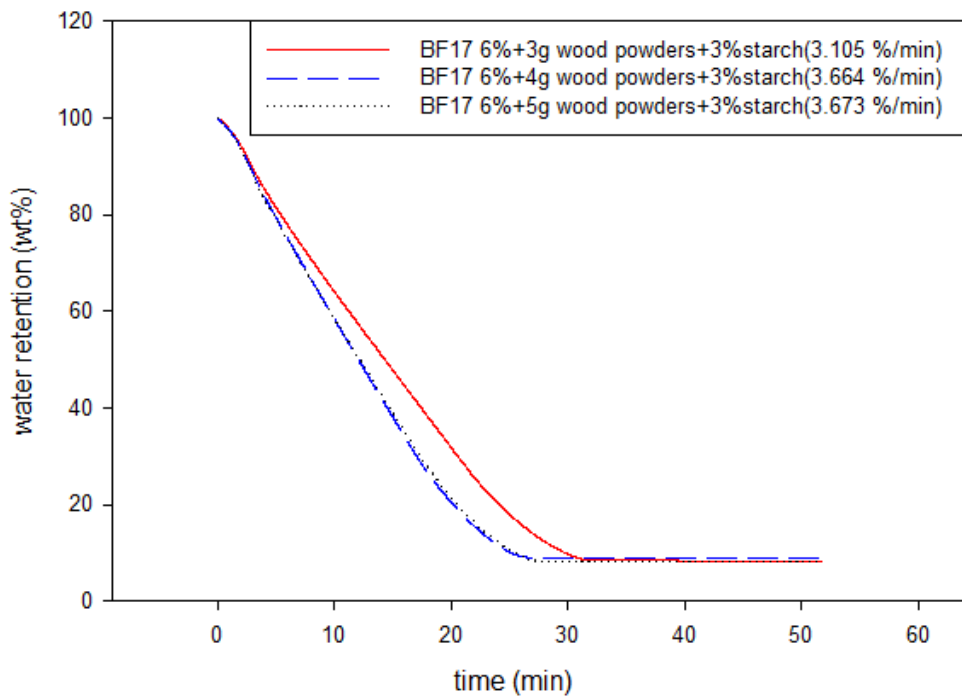


圖 4-62 加入不同比例的木粉來製備得聚乙炔醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙炔醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $3wt\%$)

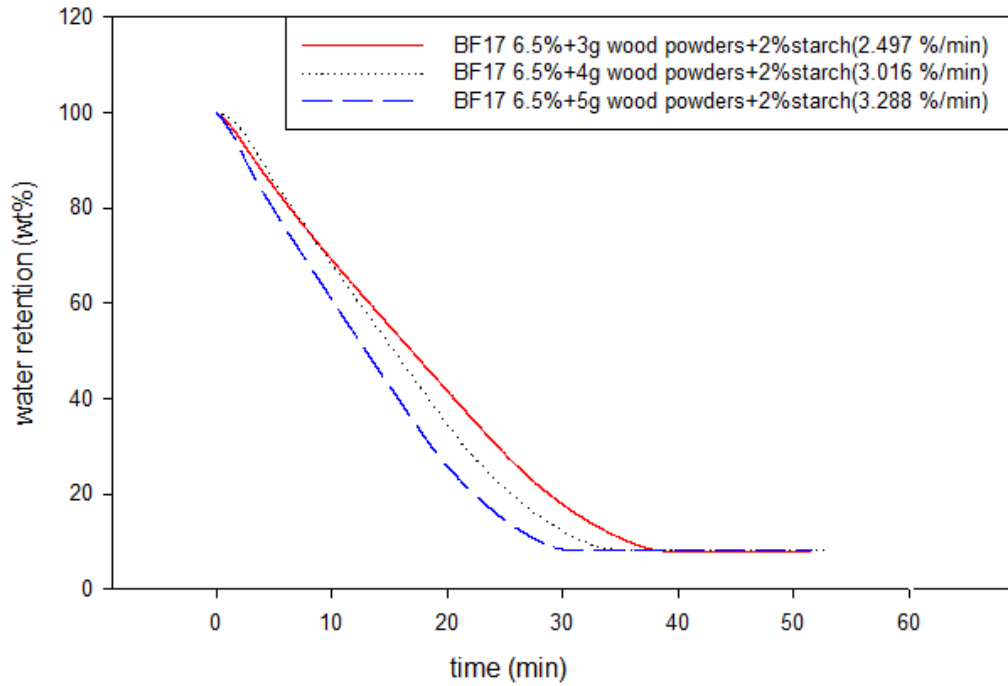


圖 4-63 加入不同比例の木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉=2wt%)

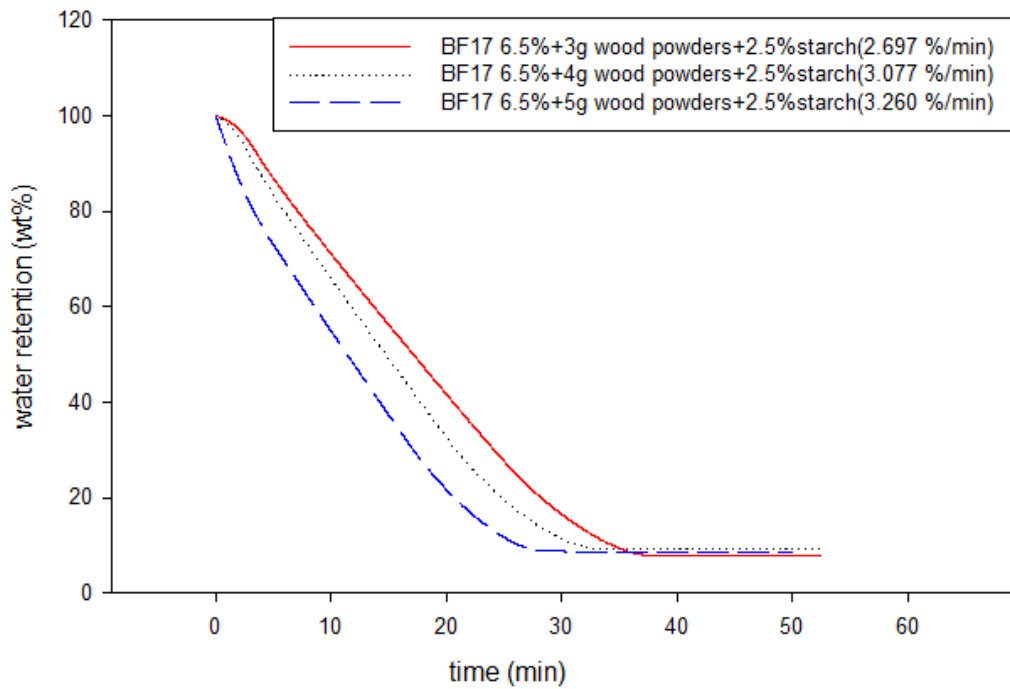


圖 4-64 加入不同比例の木粉來製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉=2.5wt%)

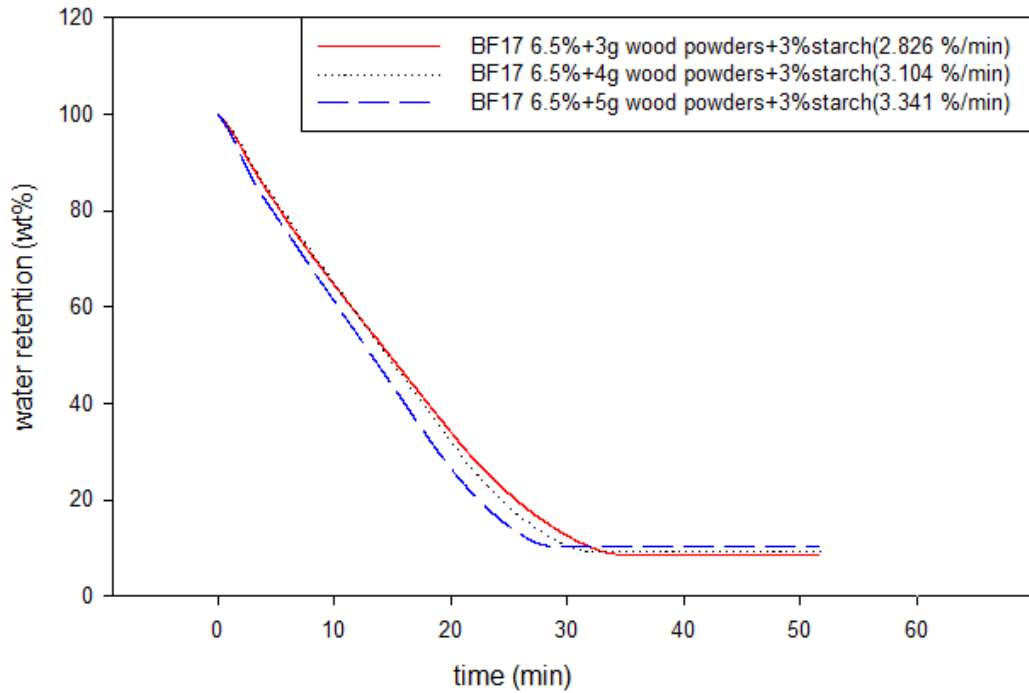


圖 4-65 加入不同比例の木粉來製備得聚乙稀醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=6.5\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉=3wt%)

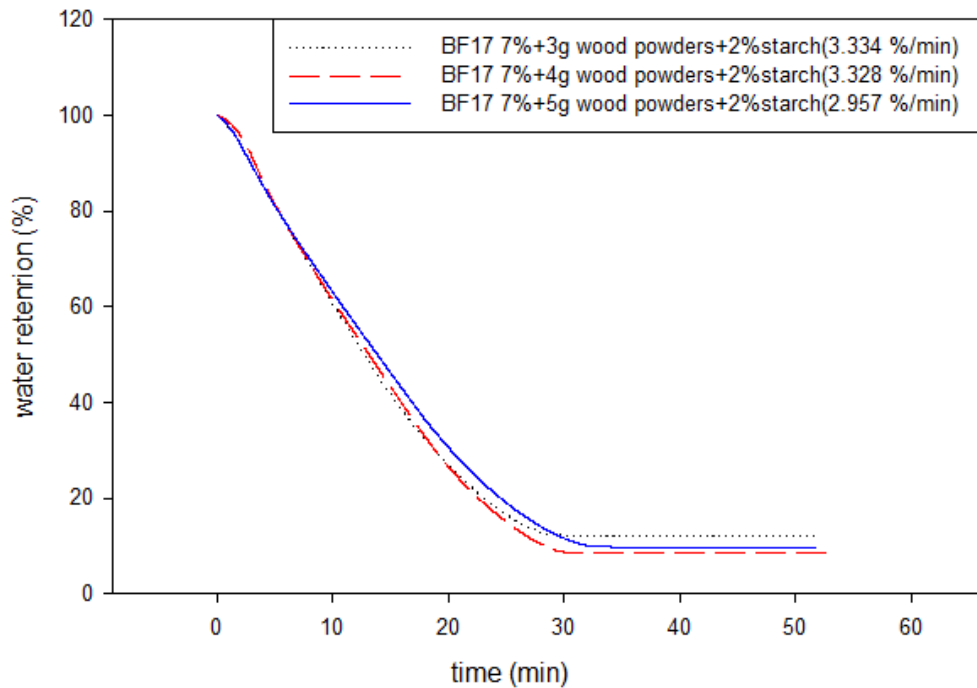


圖 4-66 加入不同比例の木粉來製備得聚乙稀醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉=2wt%)

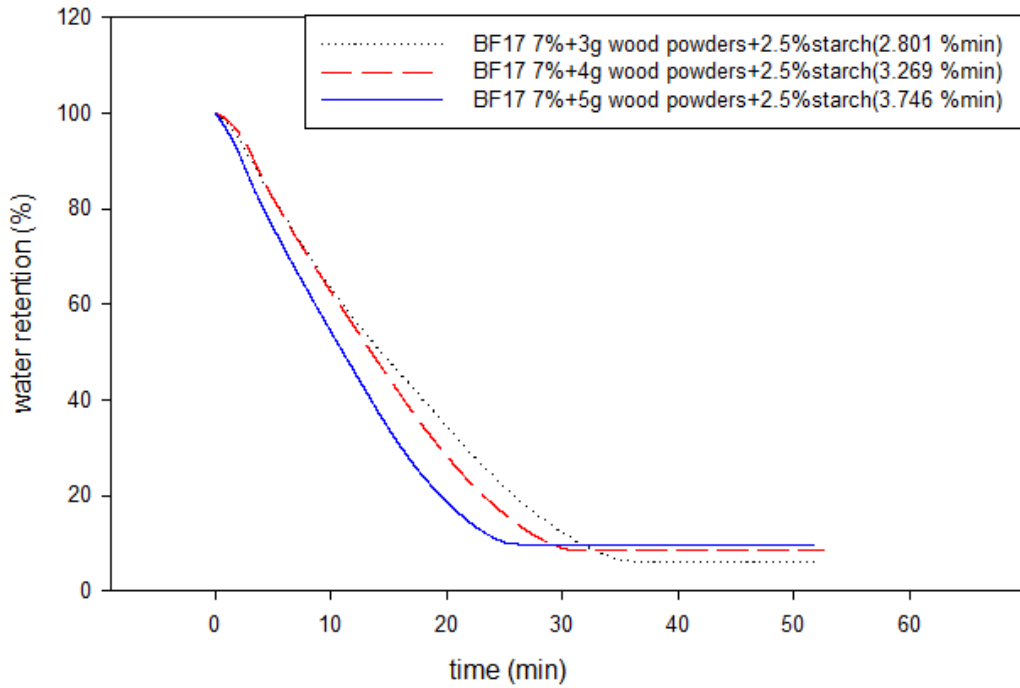


圖 4-67 加入不同比例の木粉來製備得聚乙炔醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙炔醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $2.5wt\%$)

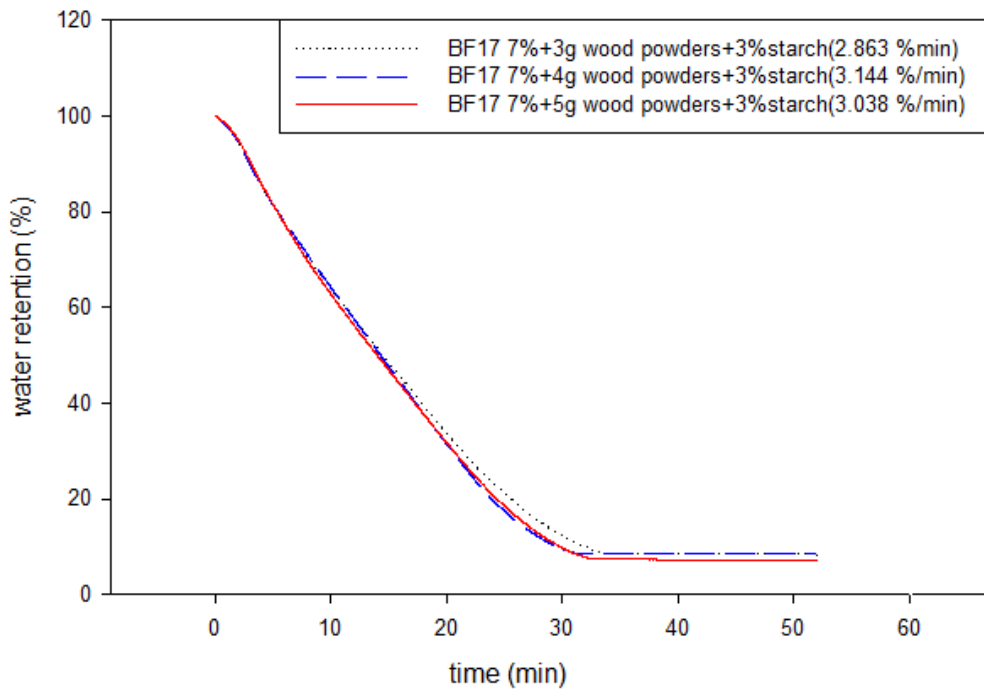


圖 4-68 加入不同比例の木粉來製備得聚乙炔醇縮醛泡棉，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙炔醇： $C_{PVA}=7\%$ 、 $DP=1700$ ，澱粉= $3wt\%$)

4-4 硬度分析

本實驗使用聚合度 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，分別改變溶液中 PVA 濃度與造孔劑(澱粉、木粉)濃度，再混合甲醛和硫酸進行縮醛化反應，控制反應溫度為 60°C，所製備的多孔性 PVF Foam。實驗方法(二)造孔劑為木粉，含量為 3g、4g、5g；實驗方法(一)造孔劑為木粉及澱粉，木粉含量為 3g、4g、5g，澱粉含量為 2%、2.5%、3%。再使用硬度計分別測量，並進行比較。

由圖 4-69 至圖 4-72 的結果可得知，使用聚合度為 1700 的聚乙烯醇所製成的多孔性 PVF Foam，當固定聚乙烯醇濃度時，隨著木粉含量增加，PVF 泡棉經由硬度計所測量的硬度值也會隨之下降，這是因為當木粉添加的含量越高時，孔隙率也越高，泡棉較柔軟，所以造成 PVF Foam 的硬度下降。有加入木粉作為造孔劑的海棉硬度值也比未加入木粉的海棉還低。

當聚乙烯醇濃度為 7wt%，造孔劑只有木粉時，由於海棉形成凝膠狀，所以硬度值偏高，如圖 4-69，因此無法與其它的 PVF Foam 做比較。

但有些海棉加入 5g 木粉後，會造成海棉塌陷，因此硬度值會大於加入 4g 木粉的海棉，如圖 4-70、圖 4-71、圖 4-72 所示。

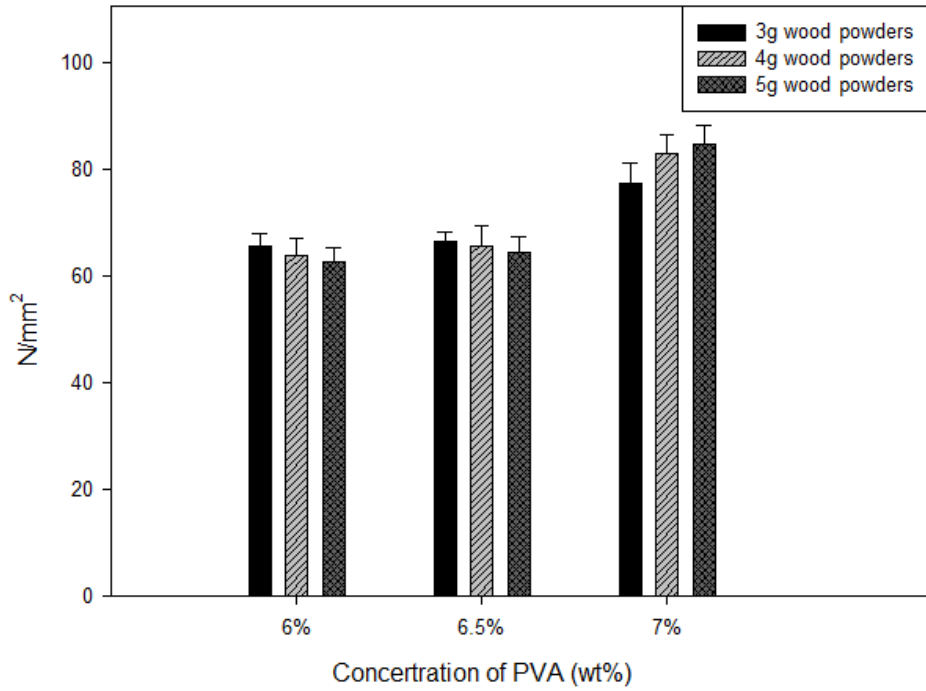


圖 4-69 改變木粉及 PVA 的比例所製得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ - 7% 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$ ；木粉：3g-5g)

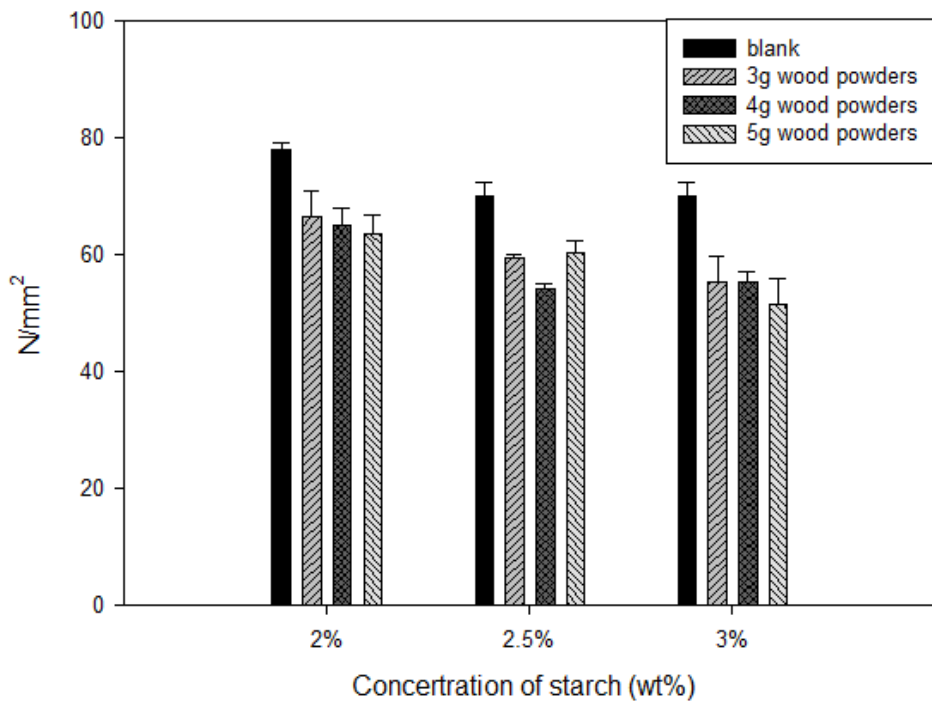


圖 4-70 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6\%$ 、 $DP=1700$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}C$)

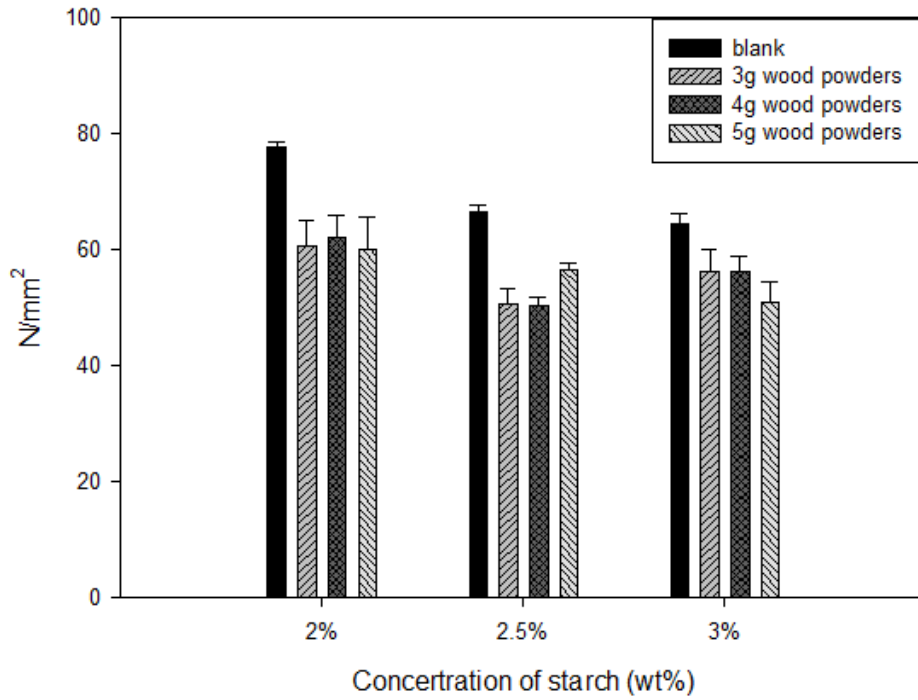


圖 4-71 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度(聚乙烯醇：C_{PVA}=6.5%、DP=1700、T_{rxn}=60°C)

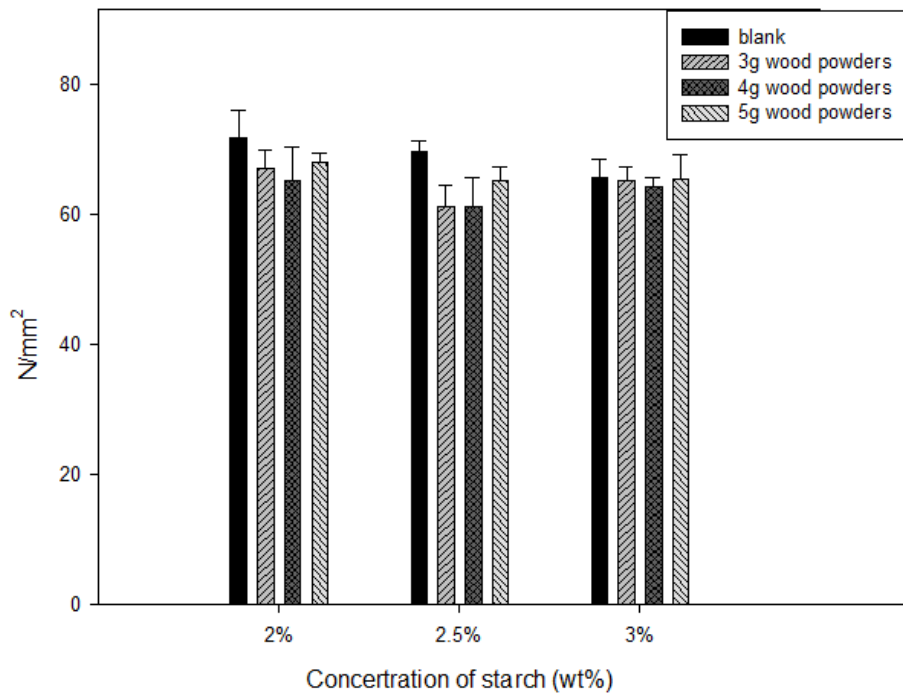


圖 4-72 加入不同比例的木粉及澱粉製備得聚乙烯醇縮醛泡棉，利用硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度(聚乙烯醇：C_{PVA}=7%、DP=1700、T_{rxn}=60°C)

第五章 結論與建議

本研究使用聚合度 1700 的聚乙烯醇作為反應物，經由縮醛反應來製備縮醛泡棉，實驗方法分別為：(一) 以木粉及澱粉同時加入作為造孔劑；(二) 以木粉取代澱粉作為造孔劑，並加入不同比例的木粉。由實驗結果發現：

1. 表面結構與孔隙率分析結果：由圖 4-1-2 及圖 4-1-3 可得知，只加入木粉的海綿孔洞分佈較不一，當 PVA 含量為 7wt%，木粉加到 5g 時會呈現表面無孔、水分被包覆在內的凝膠狀泡棉。由 4-1-3 節可得知，PVA 含量為 7wt%、澱粉為 2%、木粉為 3g 及 4g 時，由於造孔劑的量不足，孔洞形成不完整，有閉孔的現象，由圖 4-19 至圖 4-44 中也可得知，PVA 固成分的量 6.5wt% 比 6wt% 的孔洞形成更完整更漂亮，比較沒有斷壁的現象。從孔隙率來看，可得知木粉及澱粉含量越高，孔隙率也越高。
2. 機械性質分析：由 4-2 節結果顯示，加入 4g 木粉的楊氏係數會比加入 3g 木粉的楊氏係數低。但加入 5g 木粉後，有些楊氏係數會比加入 4g 的還要高是因為加入木粉的量過多，使得在海棉中分散不均，從 SEM 圖上也可看出，造成結構上的缺陷及有些塌陷，導致應力施加於海棉上時較不均勻，所以較容易破裂，因此其變化呈現不規則性。而聚乙烯醇濃度為 7wt%，造孔劑為木粉時，由於海棉形成凝膠狀，因此無法與其他的 PVF Foam 做比較。
3. 含水率分析：由於木粉本身吸水，所以木粉量越多的海棉，含水率也跟著上升，但當木粉加入 5g 時，含水率有下降的趨勢，這是因為加入 5g 木粉後泡棉當中的孔洞太多以及不均勻，導致泡棉結構強度不足產生塌陷的現象，以至於含水率下降。以巨觀來說，加入木粉的多寡對含水率的多寡上較無明顯的影響。

4. 脫水率分析：由實驗結果可得知，木粉及澱粉含量越多時，海棉的脫水率越快，是因為木粉和澱粉為造孔劑，所以含量多時，孔洞越多；孔洞越多，脫水也就越快。
5. 硬度分析：由實驗結果可得知，隨著木粉含量增加，PVF 泡棉經由硬度計所測量的硬度值也會隨之下降，這是因為當木粉添加的含量越高時，孔隙率也越高，泡棉較柔軟，所以會造成 PVF Foam 硬度的下降。當聚乙烯醇濃度為 7wt%時，造孔劑只有木粉時，由於海棉形成凝膠狀，因此無法與其他的 PVF Foam 做比較。但當海棉加入 5g 木粉後，由於會造成海棉緊繃塌陷，因此硬度值會較大。

綜合上述研究所得結果，實驗方法(二)，造孔劑只有木粉時，雖然成本降低以及降低廢水的 COD 值，但比較容易造成海棉整體的塌陷，泡棉內的孔度大小較分佈不均。PVA 濃度 6%、6.5%、7%的互相比較，以 6.5%的成型最為漂亮，6%的塌陷較嚴重，7%的會形成凝膠化，而木粉的量以 4g 最為適中。實驗方法(一)，當造孔劑為木粉及澱粉時，有加入澱粉的海棉結構較穩定，從 SEM 圖也可以看出孔洞分佈較平均，但成本較高，對環境也較不友善，統整實驗方法(一)的海棉，以 PVA 濃度為 6.5%，木粉 4g，澱粉 2.5%結構成型最為漂亮，而當木粉加到 5g 時，泡棉整體結構上的變化則較不穩定。

參考文獻

1. Herrmannm,W.O.,&Haehnel,W. (1924).*DE-OS*.
2. L.Chang Chun PetroChemical Co. (2003). *Manual of Polyvinyl Alcohol*.
3. Bricoe, B., Luckham, P.,& Zhu, S. (2000).*The Effects of Hydrogen Bonding upon the Viscosity of Aqueous Poly(vinyl alcohol)Solutions*.
4. Chang-Chun Petrochemical Co. (2002). *Directory of Polyvinyl Alcohol*.
5. Noro, K.. (1970). *Emulsion Polymerization of Polyvinyl Acetate in Relation to the Chemical Structure of Polyvinyl Alcohol*.
6. Hu, D. . (1999). *Polymer Physics and Mechanical Properties*.
7. Hallensleben , M.L.(2003). *Polyvinyl Compounds*.
8. Goodship, V., Jacobs, D. (2005) .*Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications*.
9. Wei Yu Cheng. (2011).*Preparation and Study of Porous Polyvinyl formal Foam*.
10. Okaya ,T. (1992). *General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to Its Applications*.
11. Marten,F.L., Kroschwitz, J.I., Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Eds. John Wiley & Sons, Inc.:(1989). *Vinyl Alcohol Polymers. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed.*
12. Komatsu, M., Inoue, T., Miyasaka, K. (1995). *Light-scattering Studies on the Sol-gel Transition in Aqueous Solutions of Poly(vinyl alcohol)Solution*.
13. Finch,C.A., John Wiley & Sons Ltd:(1992). *Chemical Reactions and Stereochemistry of Polyvinyl Alcohol. 2nd ed.*
14. Blomstrom ,T.P.(1989). "Vinyl Acetal Polymers.,"*Encycloprdia of Polymer Science and Engineering., no.17*.

15. Jane, J.L.(2009). *Structural Features of Starch Granules II. Starch: Chemistry and Technology* .
16. 徐武軍(2004)。 *高分子材料導論*。五南圖書出版股份有限公司。
17. 郭弘毅(2013)。 *加入不同比例澱粉對多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVF)物性影響的研究*。碩士論文，東海大學。
18. 姜睿緒(2014)。 *利用甲醛、丙醛和乙二醛製備聚乙烯醇縮醛泡棉的研究*。碩士論文，東海大學。
19. 劉宜婷(2015)。 *添加戊二醛對聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVF)物性影響的研究*。碩士論文，東海大學。
20. 郭芝妘(2015)。 *完全鹼化度和部分鹼化度的混摻與廢液的再利用對PVF泡棉的物性影響*。碩士論文，東海大學。
21. William O.S. Doherty, Payam Mousavioun, Christopher M. Fellows . (2011). *Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers* .
22. Heiko Lange, Silvia Decina, & Claudia Crestini. (2013). *Oxidative upgrade of lignin-Recent routes reviewed* .

附錄

附錄 A. 聚乙烯醇產品的規格表(長春企業集團)

表 A- 1 Standard Grades of PVA.

Grade	Viscosity ⁽¹⁾ (cps)	Hydrolysis (mole%)	Volatile (wt%)	Ash ⁽²⁾ (wt%)	pH ⁽³⁾
Fully Hydrolyzed					
BF - 26	70 - 80	98.5 - 99.2	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 24H	58 - 68	99.4 - 99.8	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 24	58 - 68	98.5 - 99.2	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 24E	58 - 66	97.0 - 98.5	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 20	35 - 43	98.5 - 99.4	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 17H	25 - 30	99.4 - 99.8	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 17	25 - 30	98.5 - 99.2	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 17E	25 - 30	97.0 - 98.5	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 14	13 - 16	98.5 - 99.2	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 08	8 - 10	98.5 - 99.2	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 05	5 - 6	98.5 - 99.2	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 04	4 - 5	98.0 - 98.8	< 5	< 1.0	5 - 7
BF - 03	3 - 4	98.0 - 98.8	< 5	< 1.0	5 - 7
BF - 17W	25 - 30	95.0 - 97.0	< 5	< 0.7	5 - 7
BF - 14W	13 - 16	95.0 - 97.0	< 5	< 0.7	5 - 7
Partially Hydrolyzed					
BP - 26	50 - 58	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 24	44 - 50	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 20	27 - 33	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 20H	27 - 33	90 - 93	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 17	21 - 26	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 14	11 - 14	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 08	8 - 10	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 05	5 - 6	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 04	4 - 5	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7
BP - 03	3 - 4	86 - 89	< 5	< 0.5	5 - 7

Sub – Partially Hydrolyzed (* For PVC)					
BC - 24	44 - 52	78.5 - 81.5	< 5	< 0.3	5 - 7
BC - 24P*	38 - 44	75.5 - 77.5	< 5	< 0.3	5 - 7
BC - 20	36 - 42	78.5 - 81.5	< 5	< 0.3	5 - 7
BC - 20P*	28 - 33	74 - 76	< 5	< 0.3	5 - 7
TC - 07H*	5.5 - 6.5	76 - 79	< 5	< 1.0	5 - 7
TC - 07P*	5.5 - 6.5	69 - 72	< 5	< 1.0	5 - 7
BC - 05	5 - 6	72 - 76	< 5	< 0.5	5 - 7
Low Ash					
BP - 17G	21 - 26	86 - 89	< 5	< 0.3	5 - 7
BP - 05G	5 - 6	86 - 89	< 5	< 0.3	5 - 7

表 A-2 Low Foaming Grades of PVA.

BP - 24A	Specification is same as BP - 24, and with better defoaming property.
BP - 20A	Specification is same as BP - 20, and with better defoaming property.
BP - 17A	Specification is same as BP - 17, and with better defoaming property.
BP - 14A	Specification is same as BP - 14, and with better defoaming property.
BP - 05A	Specification is same as BP - 05, and with better defoaming property.

表 A-3 Tackified Grades of PVA.

Grade	Viscosity ⁽⁴⁾ (cps)	pH
AW - 401	4,200 - 6,000	4.0 - 4.8
AW - 201	1,200 - 2,000	4.0 - 4.8

表 A-4 Fine Particle⁽⁵⁾ Grades and S-grades of PVA.

BF - 17S	Specification is same as BF - 17, and with particle pass 80 mech screen
BP - 24S	Specification is same as BF - 24, and with particle pass 80 mech screen
BP - 20S	Specification is same as BF - 20, and with particle pass 80 mech screen
BP - 17S	Specification is same as BF - 17, and with particle pass 80 mech screen
BP - 05S	Specification is same as BF - 05, and with particle pass 80 mech screen

Remark:

- (1) Viscosity of a 4.0 wt% standard grade PVA solution at 20°C which is determined by Brookfield Viscometer LVF mode with UL adapter.
- (2) Calculated as Na₂O.
- (3) pH is determined by pH meter at 20°C.
- (4) Viscosity of a 1.0 wt% tackified grade PVA solution which is determined by Brookfield Viscometer at 25°C.

Particle size of standard grades is all passes through 10-mech screen.

附錄 B. 實驗方法(二)PVF Foam 的孔洞分佈

本實驗使用聚合度 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，固定聚乙烯醇成分為 6%至 7%，改變造孔劑(木粉及澱粉)的含量，使用甲醛與硫酸進行縮醛化反應，控制反應溫度為 60°C，反應時間為 8 小時，製備多孔性 PVF 聚乙烯醇縮甲醛泡棉。圖 B-1 至圖 B-9 為海棉的孔洞分佈。

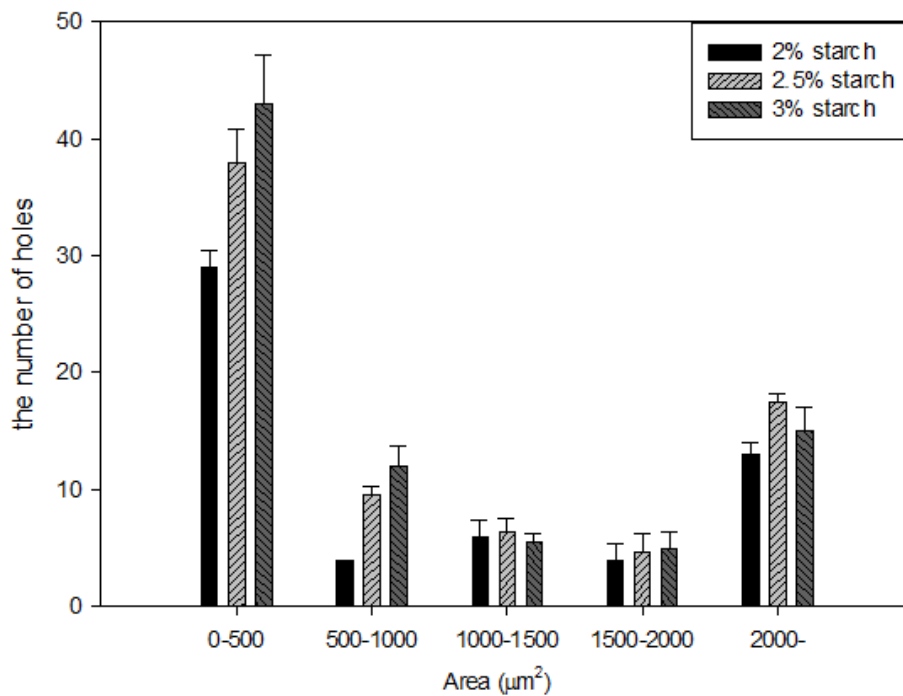


圖 B-1 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}}=6.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ 、木粉=3g、澱粉 2%-3%)

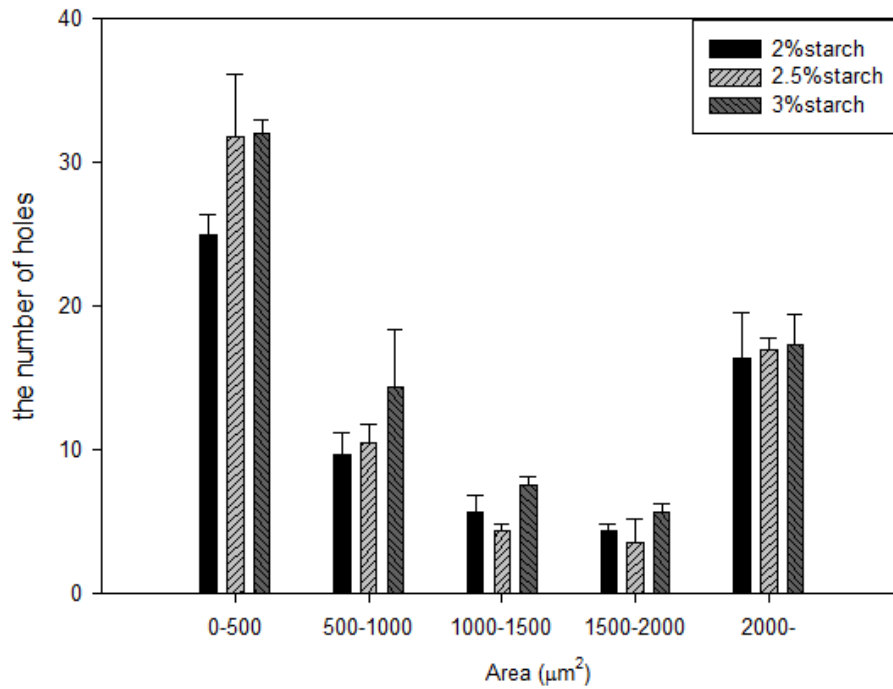


圖 B-2 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉=4g、澱粉 2%-3%)

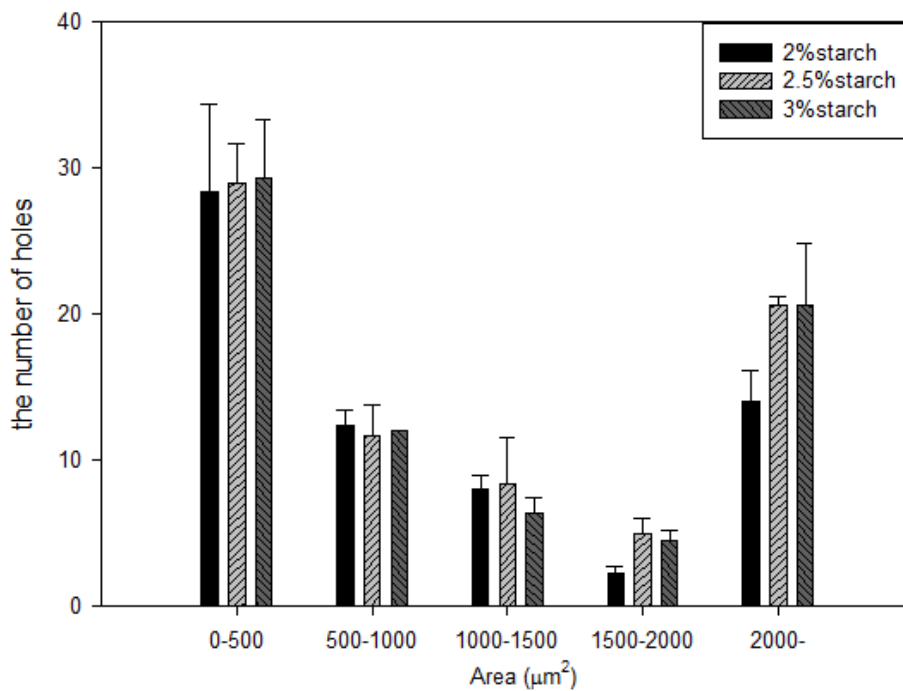


圖 B-3 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉=5g、澱粉 2%-3%)

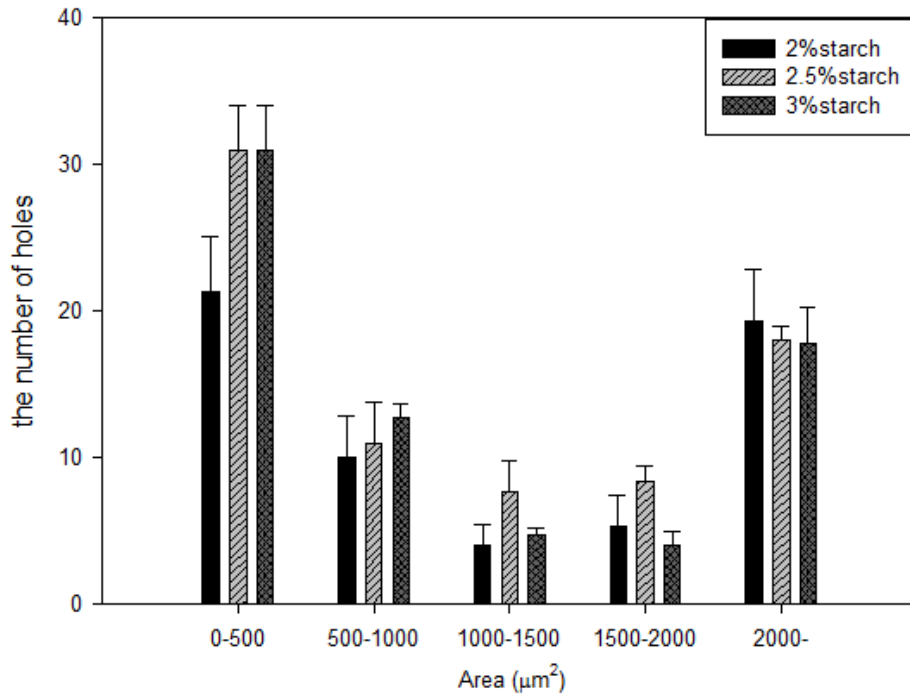


圖 B-4 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉=3g、澱粉 2%-3%)

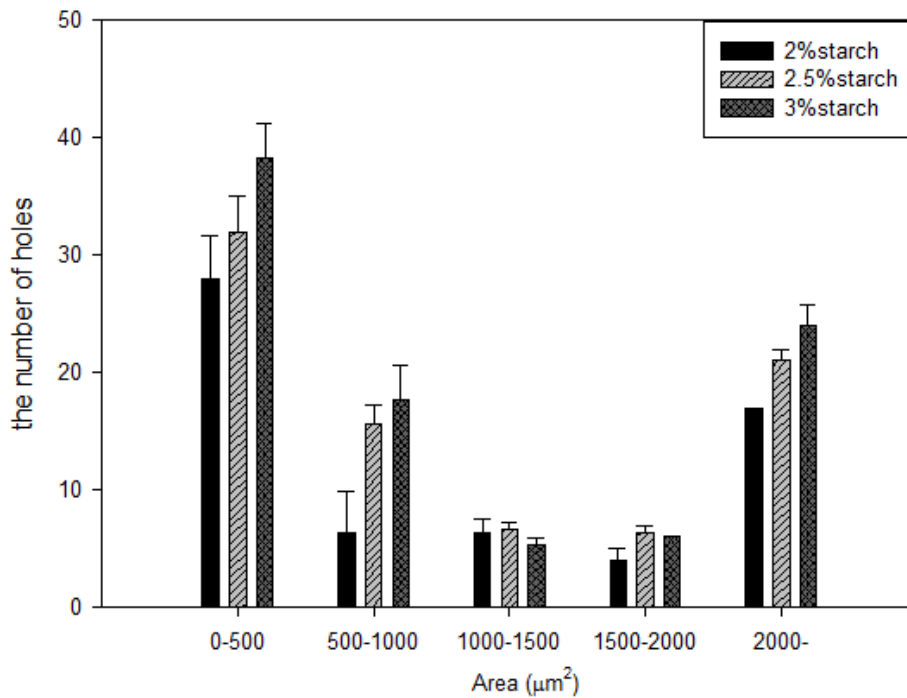


圖 B-5 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉=4g、澱粉 2%-3%)

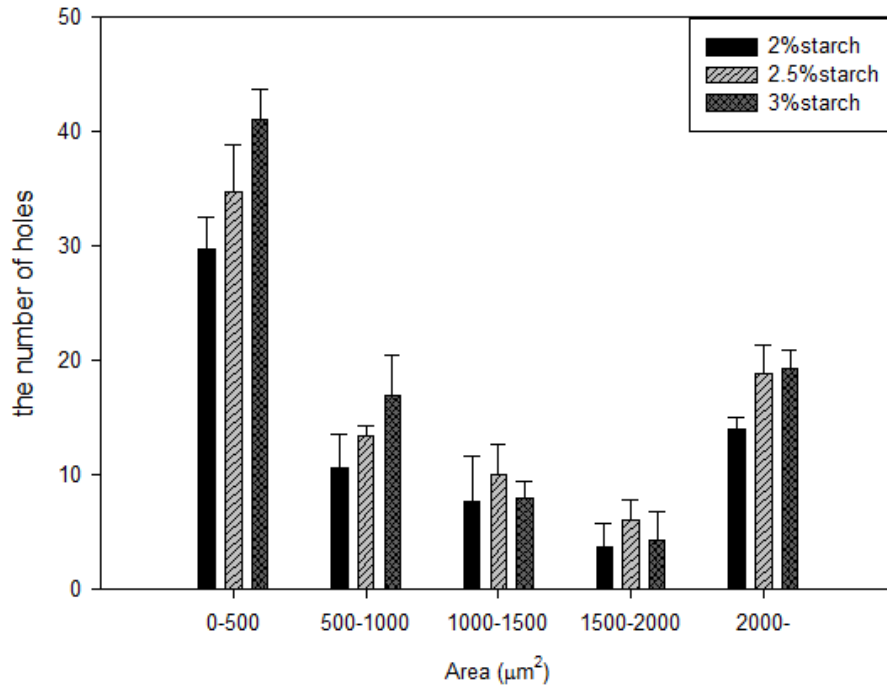


圖 B-6 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=6.5wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉=5g、澱粉 2%-3%)

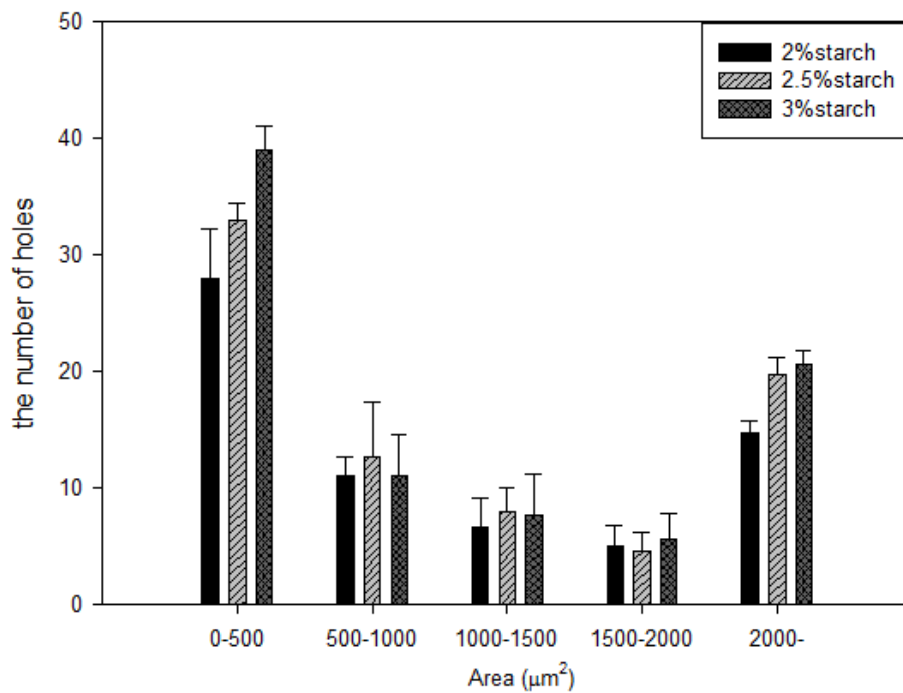


圖 B-7 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0wt\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}C$ 、木粉=3g、澱粉 2%-3%)

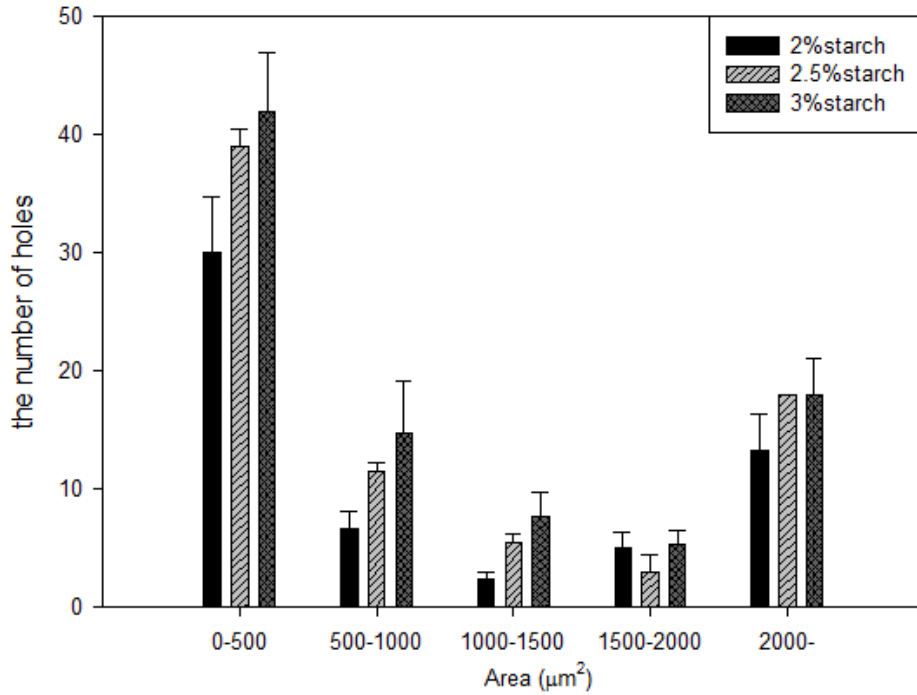


圖 B-8 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ 、木粉=4g、澱粉 2%-3%)

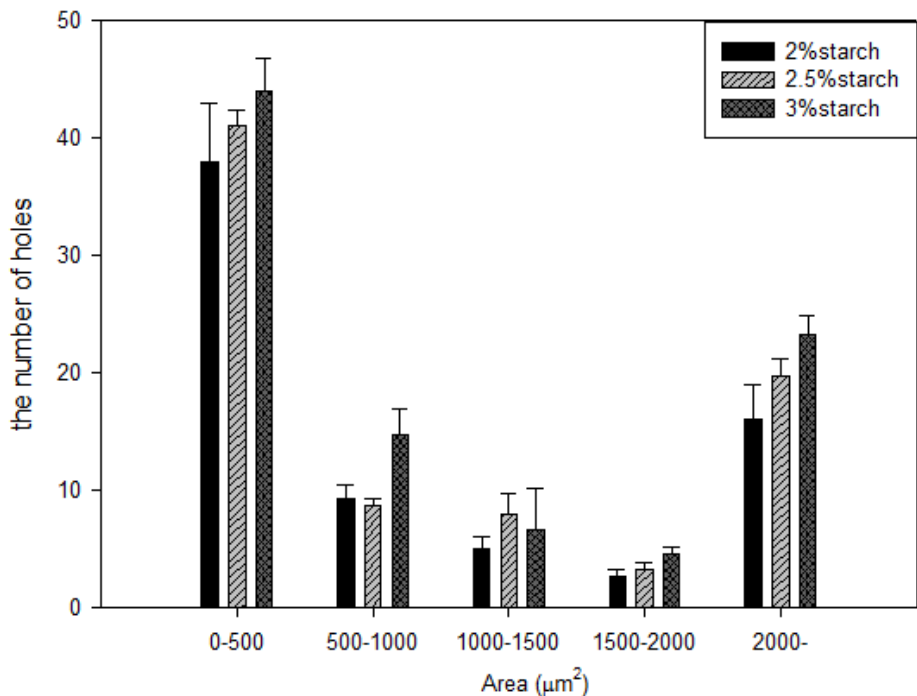


圖 B-9 以木粉及澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，以比色法分析孔洞分佈的結果(聚乙烯醇： $C_{PVA}=7.0\text{wt}\%$ ； $DP=1700$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ 、木粉=5g、澱粉 2%-3%)

附錄 C.木粉的粒徑分析

