

私立東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：張有義 博士

以酸酐改性 PVA 泡棉物性的探討

Analysis the Physical Properties of Poly (vinyl alcohol) Foam
grafted by Maleic Anhydride

研究生：許曼郁 撰

中華民國 一零七年 六月

中文摘要

本研究主要目的為改善乾式聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVF Foam)的柔軟性質，使用生物可降解性的水溶性高分子聚乙烯醇(PVA)為反應物，藉由聚乙烯醇高分子鏈上的羥基和馬來酸酐上的碳-碳雙鍵易發生自由基反應的特性，利用氧化引發劑過硫酸鉀在溶劑二甲基亞砷中，使馬來酸酐氧化產生自由基開環接枝(grafting)在聚乙烯醇高分子鏈上後，進行交聯改性。

本研究所使用之 PVA 為平均聚合度為 500 的完全水解型，因此在 PVA 經過接枝反應之後，微量的馬來酸酐官能基僅取代部分羥基，在整體高分子結構中羥基仍然維持大部分數量，因此後端實驗以選擇水為溶劑，固定小麥澱粉比例為造孔劑，再利用硫酸催化甲醛進行縮醛反應製成聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮甲醛泡棉(PVA-MA Foam)。

由於微量的馬來酸酐接枝上聚乙烯醇後，高分子支鏈結構中除了含有羥基也含有能結合的酯鍵官能基，這些微量長鏈的會使高分子排列較無序，使得製成 PVA-MA Foam 之後整體的高分子結構中鏈與鏈的交互作用力較 PVF Foam 有序排列的短鏈的交互作用力小，使得接枝過後的聚乙烯醇縮甲醛泡棉結晶性較低，而本研究不僅探討 PVA 與 MA 的交聯定性分析，也將探討其整體結構與機械性質變化、保水率以及玻璃轉換溫度分析。

本研究實驗結果摘要如下：

1. 在比對 FTIR PVF Foam 和 PVA-MA Foam 的吸收值峰，證實 PVA 和 MA 之間確實有酯鍵的產生，使得高分子鏈結構改變。FTIR 也證實添加過硫酸鉀的確有提升接枝反應的效果。NMR 氫原子吸收電波頻率位移明顯變化，證實其確實受到馬來酸酐官能基的影響。
2. PVA 經 MA 接枝後大幅提升柔軟度與伸長量。在 SEM 分析中證實添加馬來酸酐會影響 PVA-MA Foam 其表面結構以及孔壁結構，壁上的細孔明顯增加，較空白 PVF Foam 的壁來得細；但不會影響孔洞大小與數量，對其良好的保水程度也影響不大。
3. 藉由玻璃轉換溫度的變化說明添加微量的 MA 確實影響到其高分子鏈的運動，PVA-MA Foam 由於擁有 MA 官能基接枝在聚乙烯醇分子鏈上，因此在與比較 PVF Foam 時，其高分子鏈與鏈之間的凡德爾力相互作用力較小，導致結晶性下降，玻璃轉換溫度也隨之降低。

Abstract

The main purpose of this thesis is to graft Maleic Anhydride (MA) on the chains of Polyvinyl Alcohol (PVA) (which is biodegradable and water soluble as a major reactant in making PVF foams) to improve the soft properties of the corresponded foams in dry condition. In order to let the ring-opened MA molecules graft onto the hydroxyl groups existing on the polyvinyl alcohol polymer chains, since the carbon-carbon double bonds of the maleic anhydride (MA) have the characteristics of being prone to radical reaction by adding peroxides such as potassium persulfate (KPS), so it will be adopted as the initiator of the present experiment of using dimethyl sulfoxide (DMSO) served as the solvent.

After grafting and extracting out by acetone, we find that maleic anhydride groups can partially replace the hydroxyl groups of PVA in the present experiment. Those modified PVA-MA molecules are then capable of acetalizing with formaldehyde to produce PVA-MA foam when wheat starches are served as the pore-forming agent.

Due to the grafting of maleic anhydride grafted on polyvinyl alcohol based on the formation of ester bonds, which will arise the disordered arrangement happened within the PVF bonds after condensation, and therefore weakening the interactions between the polymer chains. As a result, the crystallinity of the present PVF-MA modified Foam becomes decrease consequently. In the present study, in addition to qualitative analysis of grafting MA on PVA, the changes of the corresponded PVF foam's mechanical properties, water retention and glass transition temperature will be also investigated.

This experimental results of this study are summarized as follows:

1. The oxidative grafting of MA onto PVA was verified by FTIR and NMR. In FTIR spectrum, when comparing their absorption peaks of PVA-MA foams, we confirm that the ester bond between PVA and MA do occur. Besides, we also confirm that potassium persulfate (KPS) does improve the grafting reaction. The significant shift in the frequency of the NMR hydrogen-absorbed radio waves also proves the influence of MA grafted on PVA.
2. The grafting of MA on PVA significantly increases the softness and elongation. SEM analysis proves that the addition of maleic anhydride does affect the pore wall structure of PVA-MA Foam. The number of pores existing on the pore walls of PVA-MA foam is significantly increased and pore size is smaller than that of the blank PVF Foam. PVA-MA foam still keep good level of water retention.
3. The decrease of the glass transition temperature T_g shows that the grafting of MA on PVA does affect the movement of its polymer chains, which is caused by the lower Van der Waals interaction force interacted between PVF chains, and therefore resulting in a decrease in crystallinity and a decrease in the glass transition temperature of the PVA-MA modified foam.

誌謝

非常感激自己在研究所這兩年內，不論是遇到學術上的問題還是公務上的問題，甚至是挫折的時候，都要謝謝指導教授張有義老師為我指點迷津，謝謝老師總是鼓勵著我，不僅時常分享學術上的專業知識和建議，也分享了許多現今化工產業還有個人寶貴的經驗，讓我不僅在學術學習上受益良多。

另外感謝恭勤化工的王萬玉總經理，不僅讓我有機會在工廠的學習經驗知識，且在每一次實驗會議中都願意分享其寶貴的經驗，以及專業的建議，使我對高分子相關知識更加鞏固；感謝偉佑學長，在百忙中不忘關心我們並給予我實質的建議，常常在我實驗挫敗時，又有了許多方向可以努力前進；也謝謝依瑩學姐協助我實驗上的事務。

很幸運能夠加入奈米材料與模擬實驗室，在張有義教授和實驗室的夥伴們的幫助下，讓原本對高分子領域一竅不通的我，漸漸地越來越熟悉材料科學，也在學習研究中找到了興趣。在這兩年中，了解到如何發現自己的缺失，並想辦法努力填補；也學習到如何把握機會，表達以及說服他人自己的論點。

在實驗室中有郭新鋒學長、黃詒恩學姐、張靖毓學姐教導我、給予我意見以及幫助，還有學弟妹們：柏均、玉質、宇翔、翊丞和茵茵，互相幫忙、一起探討實驗還有加油打氣、聊趣事。另外，也非常感謝化材系上的王燁教授、楊怡寬教授、顧野松教授以及李國楨教授除了提供實驗分析儀器，也願意提供相關知識，使我能夠更加理解並應用在論文數據分析上面；還有韓怡娟學姐、林月華學姐總是抽空給予我實驗上的協助，幫助我研究更加順利，也感謝英昭學姐和瑞秀學姐幫忙我處理公務，讓我有機會在處理其他事情方面有所學習。

最後感謝我的家人，願意支持我、幫助我攻讀研究所，不論在我實驗成功與失敗都在一旁鼓勵包容我、關心我，讓我心無旁騖專心唸書。這兩年學習到的各方面的知識與經驗不計其數，要感謝的人也是不可勝數。能夠順利完成這項論文研究，都功歸於我親愛的家人、教導我的師長們與一路上陪伴我、幫助我的人們。

目錄

中文摘要	IV
Abstract	V
誌謝	VII
目錄	VIII
圖目錄	XI
表目錄	XVI
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	2
2-1 聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)	2
2-1-1 物理性質	5
2-1-1-1 結晶性	5
2-1-1-2 熔點和玻璃轉移溫度	5
2-1-1-3 溶解度	6
2-1-1-4 溶液黏度	10
2-1-2 化學性質	15
2-1-2-1 酯化反應	15
2-1-2-2 縮醛化反應	16
2-2 多孔性的聚乙烯醇縮甲醛聚合物(PVF Foam)	18
2-2-1 添加造孔劑製備多孔型聚乙烯醇縮甲醛聚合物	20
2-3 馬來酸酐	24
2-3-1 化學性質	25
第三章 實驗方法	26
3-1 聚乙烯醇接枝馬來酸酐製備	26
3-2 製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉	28
3-2-1 製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉	29
3-2-2 製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉	30

3-2-3 配置硫酸.....	31
3-3 實驗儀器.....	32
3-4 實驗藥品.....	33
3-5 反應率分析- UV-Visible Spectrophotometer.....	34
3-5-1 標準檢量線的製作.....	34
3-5-2 甲醛濃度的測量.....	35
3-5-3 馬來酸酐與聚乙烯醇反應率分析.....	36
3-5-3-1 不同時間之下聚乙烯醇吸收值分析：.....	36
3-5-3-2 不同時間之下馬來酸酐與聚乙烯醇吸收值分析：.....	37
3-6 定性分析.....	38
3-6-1 霍氏轉換紅外光譜分析- FTIR.....	38
3-6-2 核磁共振分析- NMR.....	38
3-7 物性測試.....	39
3-7-1 機械性質分析- Instron.....	39
3-7-2 表面結構與孔隙率分析- FE-SEM.....	39
3-7-3 含水率與保水率分析- TGA.....	40
3-7-3-1 含水率分析.....	40
3-7-3-2 保水率分析.....	40
3-7-4 玻璃轉移溫度分析- DSC.....	41
3-7-5 動態機械性質分析- DMA.....	41
第四章 結果與討論.....	42
4-1 反應率分析.....	43
4-1-1 標準檢量線與甲醛濃度的測量.....	43
4-1-2 馬來酸酐與聚乙烯醇反應率分析.....	45
4-2 霍氏轉換紅外光譜分析- FTIR.....	47
4-3 核磁共振分析- NMR.....	51
4-4 機械性質分析- Instron.....	53
4-5 聚乙烯醇縮醛泡棉的結構與孔隙率分析- FE-SEM.....	57
4-5-1 空白聚乙烯醇縮醛泡棉樣品.....	57
4-5-2 聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉.....	60

4-5-2-1 聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉：固成分濃度 10wt% ...	60
4-5-2-2 聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉：固成分濃度 11wt% ...	64
4-6 含水率與保水率分析- TGA	70
4-6-1 含水率分析.....	70
4-6-2 保水率分析.....	71
4-7 玻璃轉換溫度分析- DSC	72
4-8 動態機械性質分析- DMA.....	73
第五章 結論與建議	76
參考文獻	79
附錄	83
附錄一 PVA 的聚合度與規格表（長春集團）	83

圖目錄

Figure 2-1 聚乙烯醇在水中的溶解度與水解程度之關係圖(聚乙烯醇:DP=1700) ^[37]	8
Figure 2-2 不同類型聚乙烯醇的溶解度與溫度關係圖 ^{[33][37]}	9
Figure 2-3 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形 (其中，聚乙烯醇：DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%) ^[26]	10
Figure 2-4 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形 (其中，聚乙烯醇：DP = 1,700；DH = 98.5 - 99.2%) ^[26]	11
Figure 2-5 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形 (其中，聚乙烯醇：DP = 500；DH = 86 - 89%) ^[26]	11
Figure 2-6 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形 (其中，聚乙烯醇：DP = 1,700；DH = 86 - 89%) ^[26]	12
Figure 2-7 聚乙烯醇溶液隨著靜置時間的增加，整體溶液黏度的變化情形(其 中，聚乙烯醇：DP = 1,700 - 1,800; DH = 98 - 99%) ^[37]	12
Figure 2-8 聚乙烯醇溶液在不同靜置時間與水解程度的條件下，整體溶液黏度的 變化情形(其中溶液溫度為 5°C) ^[37]	13
Figure 2-9 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解程度的相互關係，以及聚乙烯醇於水 中的溶解度與水解程度之間關係的示意圖 ^[27]	14
Figure 2-10 澱粉顆粒組織的結構示意圖 ^[43]	22
Figure 2-11 一般常見的澱粉顆粒懸浮液，在不同溫度與操作條件下，整體溶液 黏度的變化情形 ^[43]	23
Figure 2-12 馬來酸酐化學結構式.....	24
Figure 3-1 聚乙烯醇接枝馬來酸酐改性製備流程圖.....	26
Figure 3-2 多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐製備縮醛泡棉流程圖.....	28
Figure 4-1 利用 UV-Vis 固定在波長為 412nm 時，對不同濃度的甲醛溶液作標準 檢量線圖.....	44
Figure 4-2 在添加不同濃度馬來酸酐的條件下，聚乙烯醇與甲醛反應成聚乙烯醇 縮甲醛的反應率關係圖(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% - 11wt%；DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%).....	44

Figure 4-3 隨著反應時間增加，聚乙烯醇的 UV-Vis 吸收值分析.....	45
Figure 4-4 隨著反應時間增加，聚乙烯醇接枝馬來酸酐的 UV-Vis 吸收值分析.....	46
Figure 4-5 添加不同比例的馬來酸酐的 PVF Foam 利用 FTIR 分析官能基變化， 範圍 500 – 4000 cm^{-1} (聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} = 10\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； $\text{DH} =$ $98.5 - 99.2\%$ ； $\text{Trxn} = 60^\circ\text{C}$).....	48
Figure 4-6 添加不同比例的馬來酸酐的 PVF Foam，利用 FTIR 分析官能基變 化，範圍 1000 – 1800 cm^{-1} (聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} = 10\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； $\text{DH} = 98.5 - 99.2\%$ ； $\text{Trxn} = 60^\circ\text{C}$).....	48
Figure 4-7 添加不同比例的馬來酸酐的 PVF Foam，利用 FTIR 分析官能基變 化，範圍 500 – 4000 cm^{-1} (聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} = 11\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； DH $= 98.5 - 99.2\%$ ； $\text{Trxn} = 60^\circ\text{C}$).....	49
Figure 4-8 添加不同比例的馬來酸酐的 PVF Foam，利用 FTIR 分析官能基變 化，範圍 1000 – 1800 cm^{-1} (聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} = 11\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； $\text{DH} = 98.5 - 99.2\%$ ； $\text{Trxn} = 60^\circ\text{C}$).....	49
Figure 4-9 加入過硫酸鉀與未加入過硫酸鉀比對照，FTIR 分析官能基變化，範 圍 1000 – 1800 cm^{-1} (聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} = 10\text{wt}\%$ ；馬來酸酐： $C_{\text{MA}} =$ $5\text{wt}\%$).....	50
Figure 4-10 過硫酸鉀與馬來酸酐比較 PVA-MA Foam，利用 FTIR 分析官能基變 化，範圍 1200 – 1800 cm^{-1} (聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} = 10\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； $\text{DH} = 98.5 - 99.2\%$ ； $\text{Trxn} = 60^\circ\text{C}$).....	50
Figure 4-11 預測聚乙烯醇與馬來酸酐接枝反應後的 NMR 之 ^1H 譜圖.....	51
Figure 4-12 PVF Foam 與 PVA-MA Foam 經 NMR 分析之 ^1H 譜圖.....	52
Figure 4-13 PVF Foam 與 PVA-MA Foam 經 NMR 分析之 ^1H 譜疊圖.....	52
Figure 4-14 利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Modulus(聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} =$ $10\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； $\text{DH} = 98.5 - 99.2\%$).....	54
Figure 4-15 利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Elongation(聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} =$ $10\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； $\text{DH} = 98.5 - 99.2\%$).....	54
Figure 4-16 利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Modulus(聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} =$ $11\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； $\text{DH} = 98.5 - 99.2\%$).....	55
Figure 4-17 利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Elongation(聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} =$	

11wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2%)	55
Figure 4-18 不同濃度下的聚乙烯醇與馬來酸酐，利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Modulus(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% - 11wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2%)	56
Figure 4-19 不同濃度下的聚乙烯醇與馬來酸酐，利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Elongation(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% - 11wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2%)	56
Figure 4-20 利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C).....	58
Figure 4-21 利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C).....	58
Figure 4-22 利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 11wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C).....	59
Figure 4-23 利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 11wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C).....	59
Figure 4-24 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C ; 馬來酸酐 = 1wt%).....	61
Figure 4-25 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C ; 馬來酸酐 = 1wt%).....	61
Figure 4-26 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C ; 馬來酸酐 = 3wt%).....	62
Figure 4-27 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C ; 馬來酸酐 = 3wt%).....	62
Figure 4-28 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇：C _{PVA} = 10wt% ; DP = 500 ; DH = 98.5 - 99.2% ; T _{rxn} = 60°C ; 馬來酸酐 = 5wt%).....	63

Figure 4-29 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $5\text{wt}\%$).....	63
Figure 4-30 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $1\text{wt}\%$).....	65
Figure 4-31 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $1\text{wt}\%$).....	65
Figure 4-32 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $3\text{wt}\%$).....	66
Figure 4-33 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $3\text{wt}\%$).....	66
Figure 4-34 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $5\text{wt}\%$).....	67
Figure 4-35 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $5\text{wt}\%$).....	67
Figure 4-36 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用影像分析軟體，觀察多孔性 PVF Foam 的表面孔隙率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$).....	68
Figure 4-37 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用影像分析軟體，觀察多孔性 PVF Foam 的表面孔隙率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$).....	68
Figure 4-38 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用影像分析軟體，觀察多孔性 PVF Foam 的孔洞分布圖(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$).....	69

Figure 4-39 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用影像分析軟體，觀察多孔性 PVF Foam 的孔洞分布圖(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$).....	69
Figure 4-40 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用 TGA 測量含水率(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)的相互比較圖	70
Figure 4-41 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用 TGA 測量脫水速率(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)相互比較圖	71
Figure 4-42 聚乙烯醇在 10wt%和 11wt%在添加不同含量下的馬來酸酐製備成 PVA-MA Foam 以 DSC 分析玻璃轉換溫度(T_g)的相互比較圖	72
Figure 4-43 利用 DMA 測量多孔性 PVF Foam 的儲存模量(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$).....	74
Figure 4-44 利用 DMA 測量多孔性 PVF Foam 的損失模量(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$).....	74
Figure 4-45 利用 DMA 測量多孔性 PVF Foam 的儲存模量(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$).....	75
Figure 4-46 利用 DMA 測量多孔性 PVF Foam 的損失模量(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$).....	75

表目錄

Table 2-1 可溶解與不可溶解完全水解型聚乙烯醇的溶劑 ^[36]	6
Table 2-2 可溶解與不可溶解部分水解型聚乙烯醇的溶劑 ^[36]	7
Table 2-3 可溶解與不可溶解 PVF Foam 以及其他聚乙烯醇縮醛類的溶劑 ^[36]	18
Table 2-4 直鏈澱粉和支鏈澱粉的物理化學性質 ^[42]	21
Table 3-1 實驗儀器清單	32
Table 3-2 實驗藥品清單	33
Table 4-1 紅外光譜吸收波長與官能基對照表	47

第一章 緒論

1-1 前言

現代科技除了提倡環保，也講究材料的特性與成本，本研究選擇以聚乙烯醇(PVA)為主要反應物，其含高分子鏈結構中帶有羥基，具有良好的水溶性以及生物可降解的特性，也是現今許多產業常使用的材料。

一般聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVF Foam)製備方法以聚乙烯醇為反應物，澱粉作為造孔劑，經硫酸催化與甲醛進行縮醛反應，製備成 PVF Foam，型成一種多孔性三維的立體結構，具有良好的彈性和保水性。為了加強其柔軟度與機械性質，在本研究將利用氧化接枝法，使用馬來酸酐進行聚乙烯醇交聯改性，藉此增加高分子鏈與鏈之間的鏈長，探討不同濃度的馬來酸酐和聚乙烯醇對 PVF Foam 物理性質影響。

1-2 研究目的

本研究目的為改善聚乙烯醇縮甲醛泡棉的機械性質，利用馬來酸酐的碳-碳雙鍵，且易經氧化劑發生自由基反應的特性，藉由過硫酸鉀使其氧化產生自由基開環，形成馬來酸酐開環接枝在聚乙烯醇上，再進行縮醛反應製成 PVF Foam。利用 PVA-MA 的馬來酸酐長鏈官能基，干擾高分子鏈運動，使得整體的高分子結構中鏈與鏈的交互作用力下降。

本實驗探討提高聚乙烯醇的固成分濃度，為總溶液的 10wt%與 11wt%，以及添加馬來酸酐的濃度為總溶液的 1wt%、3wt%和 5wt%各別對其物理性質影響。前端實驗將利用溶液聚合法藉氧化引發劑行接枝反應；再進行後端實驗，縮醛反應製備成未改性的 PVF Foam 和改性後的 PVA-MA Foam，分別進行定性分析與物性分析探討。

第二章 文獻回顧與原理

2-1 聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)，是一種水溶性高分子聚合物，其化學結構式為 $[-CH_2CH(OH)-]_n$ ，分子鏈上的-OH易促成官能基團間的化學反應，使得聚乙烯醇具備不同功能，如 PVA 具有較佳的黏性、柔韌性、耐油性、耐溶劑性、膠體保護性(Colloid)、氣體隔阻性、耐磨性等良好的物理性質，經過其它處理後還可具備一定的耐水性。此外 PVA 具有生物可降解性(Biodegradable)和生物相容性(Biocompatible)的特點，是唯一以碳-碳鏈形式所組成的高分子中，可經由生物降解的高分子；加上聚乙烯醇為產量最大的水溶性合成樹脂，使得聚乙烯醇在日常生活應用日益廣泛。

聚乙烯醇是在西元 1924 年由德國化學家 W. O. Herrmann 和 W. W. Hachnel 博士，將聚醋酸乙烯酯溶於乙醇(Ethanol, C_2H_5OH)中，隨後加入氫氧化鈉溶液(Sodium Hydroxide, NaOH)進行轉酯化反應製備而成聚乙烯醇，轉酯化反應又稱為皂化反應，經由醇解(Alcoholysis)產生之聚乙烯醇，因不溶於醇類的溶劑而析出。此反應原理，仍然廣泛應用在聚乙烯醇商業生產上^{[24][25]}。

聚醋酸乙烯酯本身的化學結構和聚合度影響著聚乙烯醇的分子結構和物理性質；聚醋酸乙烯酯溶液的黏度(Viscosity)，會隨著轉化的過程中迅速增加。

對聚乙烯醇(PVA)的性質有兩個主要的決定因素：

1. 聚合度(Degree of polymerization, DP)：

表示高分子鏈中，所含重複結構單元的數目，由於高分子的分子量大多不相同，故一般稱為平均聚合度。當聚合度和分子量增加時，聚乙烯醇的黏度、拉伸強度(Tensile Strength)、伸長率(Elongation)和保護膠體(Colloid)的特性，會隨之增加；相反地，聚乙烯醇的溶解度和製成薄膜的柔軟性與滲透性(Permeability)將隨之降低。一般商業產品常用聚合度範圍大約在 300 至 2600 之間。

2. 水解度(Degree of Hydrosis, DH)或稱為鹼化度：

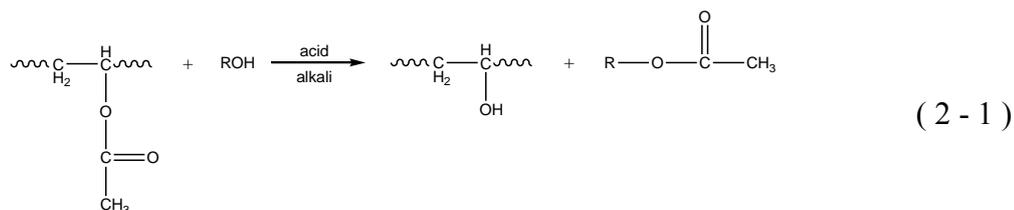
表示聚醋酸乙烯酯轉化為聚乙烯醇時，疏水性(Lipophilic)的醋酸基(Acetate Group, R-OCOCH₃)被親水性的羥基(Hydroxyl Group, R-OH)取代的程度，可以下列的定義來表示^[26]：

$$\text{Degree of Hydrosis} = \frac{x}{x+y} \times 100\%$$

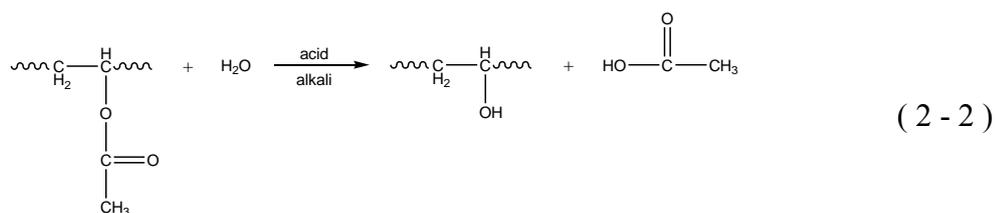
其中， x 和 y 各代表羥基和醋酸基在分子鏈中的莫耳分率(Molar Fraction)，而水解程度大於70%以上的產品才被定義為聚乙烯醇^[27]。依照水解程度的不同可以分為三大類，一為完全水解型(Fully Hydrolyzed Grade)，水解程度大約在95~99.5%之間，常應於紙表面上的膠(Paper Coating)、水溶性黏著劑(Water Soluble Adhesive)、親水性維尼綸纖維(Vinylon Fiber)、安全玻璃中的複合薄層(Laminating Film)以及生醫材料(Biomedical Materials)等用途；而另一類為部份水解型(Partially Hydrolyzed Grade)，水解程度大約在85~89%，可以應用於乳液製造時作為保護膠體之用、可再濕性黏著劑(Remoistenable Adhesive)、縲縈絲(Rayon Filament)和聚酯纖維的紡織物經紗上漿、包裝膜(Package Film)、印刷版(Printing Plate)、和避免食品防潮^[28]等用途；而水解程度範圍大約在70~82%為低水解型，可用於聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC, [-CH₂CH(Cl)-]_n)和聚苯乙烯(Polystyrene, PS, [-CH₂CH(C₆H₅)-]_n)懸浮聚合的安定劑(Stabilizer)和紙品再濕的黏著劑^{[25][29]}。

本研究為需要較高黏度的聚乙烯醇溶液並得到良好的縮醛反應率，因此選擇完全水解型聚合度為 500 的聚乙烯醇作為反應原料。由先前敘述聚乙烯醇是由聚醋酸乙烯酯製備而成，並未是由直接由乙烯醇單體聚合而成，而常見製備聚乙烯醇的方法有下列三種化學反應^[24]：

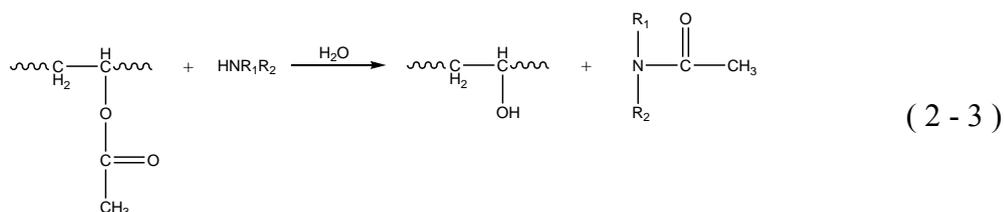
1. 轉酯化反應：



2. 水解反應：



3. 胺解反應：



而現今工業上製程聚乙烯醇的方式，大都使用聚醋酸乙烯酯溶解於甲醇 (Methanol)，並加入觸媒進行轉酯化反應製備聚乙烯醇。反應期間，乙酸甲酯會隨著反應慢慢提高，且在高分子鏈上的醋酸基不會均勻的被羥基取代，而是羥基以區域性的方式取代醋酸基，造成高分子鏈中化學性質與物理性質產生不均的現象發生。這也是除了主要的聚合度與水解度，影響聚乙烯醇性質的因素之一。

在反應過程中，聚醋酸乙烯酯和甲醇的混合溶液含水量高低，也會影響到聚乙烯醇的水解度高低，若混合溶液中含水量在 1% 以下，將得到較高水解度和純度的聚乙烯醇，此外也可減少反應所需之觸媒以及副反應產生的醋酸鈉 (Sodium Acetate, CH₃CO₂Na)，進而減少純化的成本；若混合溶液含水量在 1 至 2% 之間，則可以得到部分水解型的聚乙烯醇，其水解速率不僅較快，產率也較高，但所得到的產品純度會較低，副產物會較多，所以純化成本相對較高。

2-1-1 物理性質

2-1-1-1 結晶性

聚乙烯醇從醋酸乙烯酯反應製備而成，其中結構分為全同型聚合(Isotactic)、無規則型聚合(Atactic)以及羥基交換排列主鏈兩側的間列型聚合(Syndiotactic)的立體化學結構，其中各別比例為：全同型聚合 44%、無規則型聚合 24%和間列型聚合 32%^[29]，由此可推測聚乙烯醇大部分的側鏈結構多為無規則性排列。一般高分子排列如果是無規則性，是無法構成結晶性的結構(如聚醋酸乙烯酯)，但是經過水解過後，可以得到立體空間較小的羥基結構，所以官能基(Functional Group)不會干擾到晶格排列，還是會形成結晶性的高分子結構。所以聚乙烯醇內殘留的醋酸基多寡是主要影響聚乙烯醇的結晶性的原因。完全水解型的結晶性在 40%到 50%之間；部分水解型結晶性較低為 30%到 40%之間^[34]，而結晶性多寡會影響聚乙烯醇的溶解度、拉伸強度和熱塑性。

根據聚乙烯醇的結構，一般降低分子間的氫鍵，即減少結晶性結構產生，在相對溼度(Humidity)較低的時候，會呈現硬而脆的性質；在相對溼度較高時，則會呈現柔軟的特性，此種現象可以解釋本研究所製備的聚乙烯醇縮甲醛多孔性泡棉，在乾燥時會呈耐衝擊性和高拉伸強度的硬質材料，在濕潤時卻是柔軟且彈性的泡棉。

2-1-1-2 熔點和玻璃轉移溫度

聚乙烯醇的熔點(Melting Point, T_m)範圍在 180~240°C，與水解程度有密切的關係，此外熔點會隨著結晶度增加而增高，如部分水解型的熔點為 180°C；而完全水解型的熔點為 220~240°C。

若直接將聚乙烯醇加熱高於 100°C 時，會慢慢開始變色(Discoloration)的現象；溫度高於 150°C 時，顏色會迅速地加深，加熱高於 180°C 時，聚乙烯醇開始裂解，主要是因為在化學結構中，分子間殘留的水分會被移除掉，甚至側鏈的羥基和醋酸基也開始產生分離的現象，經由釋放出來的醋酸機會轉變為醋酸(Acetic Acid, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)，會更加催化裂解反應的進行，所以水解程度越低的聚乙烯醇，其裂解的情形越嚴重；當溫度高於 300°C，則完全分解。

完全水解型的玻璃轉移溫度(Glass-transition Temperatur, T_g)為 85°C；部分水解型的聚乙烯醇，玻璃轉移溫度為 58°C。

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，Table 2-1^[35]和 Table 2-2^[35]分別列出有關於可溶解聚乙烯醇的溶劑，除了能夠溶於水之外，聚乙烯醇也能夠溶於二甲基亞砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)、其他多元醇等有機溶劑，本研究利用此特性，利用二甲基亞砜(DMSO)作為接枝反應的溶劑。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，水是最為有效的溶劑。

Table 2-1 可溶解與不可溶解完全水解型聚乙烯醇的溶劑^[35]

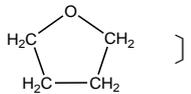
Structure	Solvents	
Atactic	Water	
	甲醯胺 [Formamide, 分子式 HCONH ₂]	
	乙醯胺 [Acetamide, 分子式 CH ₃ CONH ₂]	
	二甲基甲醯胺 [Dimethylformamide, DMF, 分子式 HCON(CH ₃) ₂]	
	二甲基亞砜 [Dimethyl Sulfoxide, DMSO, 分子式 CH ₃ SOCH ₃]	
	丙三醇 [Glycerol, 分子式(CH ₂ OH) ₂ CHOH] (hot)	
	乙二醇 [Glycol, 分子式 CH ₂ OHCH ₂ OH] (hot)	
	Nonsolvents	
	羧酸類 [Carboxylic Acids, 分子式 R-CO ₂ H, 如醋酸]	
	酯類 [Esters, 分子式 R-CO ₂ -R']	
	碳氫化合物類 [Hydrocarbons]	
	經氯化的碳氫化合物類 [Chlorinated Hydrocarbons]	
	酮類 [Ketones, 分子式 R-CO-R']	
	四氫呋喃 [Tetrahydrofuran, THF 分子式 ]	
Syndiotactic	Solvents	
	1, 3 - 丙二醇 [1, 3 - Propanediol, 分子式 CH ₂ (OH)CH ₂ CH ₂ OH] (above 160□)	
	Water (above 160°C)	
	Nonsolvents	
	與 Atactic 相同	

Table 2-2 可溶解與不可溶解部分水解型聚乙烯醇的溶劑^[35]

Structure	Solvents
12% Acetate	Water (cold)
	Nonsolvents
	Water (hot)
	羧酸類 [Carboxylic Acid, 分子式 $R-CO_2H$]
	酯類 [Esters, 分子式 $R-CO_2-R'$]
	碳氫化合物類 [Hydrocarbons]
	經鹵化的碳氫化合物類 [Halogenated Hydrocarbons]
35% Acetate	酮類 [Ketones, 分子式 $R-CO-R'$]
	Solvents
	醇類 [Alcohol, 分子式 $R-OH$]
	溴化四氫基銨的水溶液 [Tetraalkylammonium Bromide, 分子式 $(C_nH_{2n+1})_4NBr$, n 大多以 2 表示]
	碘化四氫基銨的水溶液 [Tetraalkylammonium Iodide, 分子式 $(C_nH_{2n+1})_4NI$, n 大多以 2 表示]
	Nonsolvents
	與 12% Acetate 相同；且不溶於水

聚乙烯醇是具有大量的親水基—OH的聚合物，具有良好的親水特性，其對水的溶解度由聚合度與水解度所決定。由於大量的羥基存在使得聚乙烯醇分子內與分子間作用力存在較強的氫鍵，阻礙了聚乙烯醇在水的溶解性，使其溶解度降低，因此水解度過高，聚乙烯醇的水溶性反而降低。此外，部分水解型的聚乙烯醇上有殘餘少量的醋酸基，反而可以減弱鄰近分子內與分子間的氫鍵，所以適量的醋酸基反而可以提高聚乙烯醇的水溶解性。因此在常溫下，部分水解型的聚乙烯醇才可溶解於水中，當水解度低於 85%，隨著水解度降低聚乙烯醇的溶解度；當水解度低於 65%時，性質接近聚醋酸乙烯酯不溶於水。

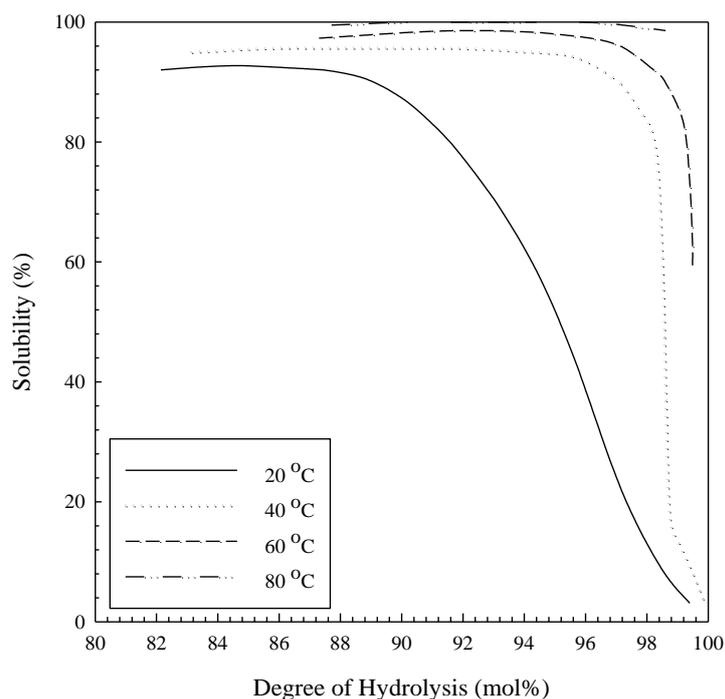


Figure 2-1 聚乙烯醇在水中的溶解度與水解程度之關係圖(聚乙烯醇:DP=1700)^[36]

Figure 2-1^[36]表示聚合度 1700 的聚乙烯醇的水解度與溶解度之間的關係。在溫度低(20°C)時，由水解度 88%開始溶解，其溶解度會隨著水解度增加而明顯下降；含量僅為 2.0~3.0 mol% 的殘餘醋酸基造成溫度 40°C~60°C 溶解度的差異。完全水解的聚乙烯醇溶解度很小，但是水解度 97%的聚乙烯醇基本上可以完全溶解。而完全水解的聚乙烯醇必須加熱到 80°C 才有明顯溶解現象，否則只會產生膨潤現象(Swelling)。在實際溶解過程中，建議將溫度加熱至 96°C 以上，以確保提供足夠的能量，干擾分子內與分子間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高的聚乙烯醇溶解於水中；而水溫在 20°C 時，部分水解型的聚乙烯醇，幾乎可以完全的溶解於水中，但是溶解度會隨著水解程度的增加而迅速的下降。

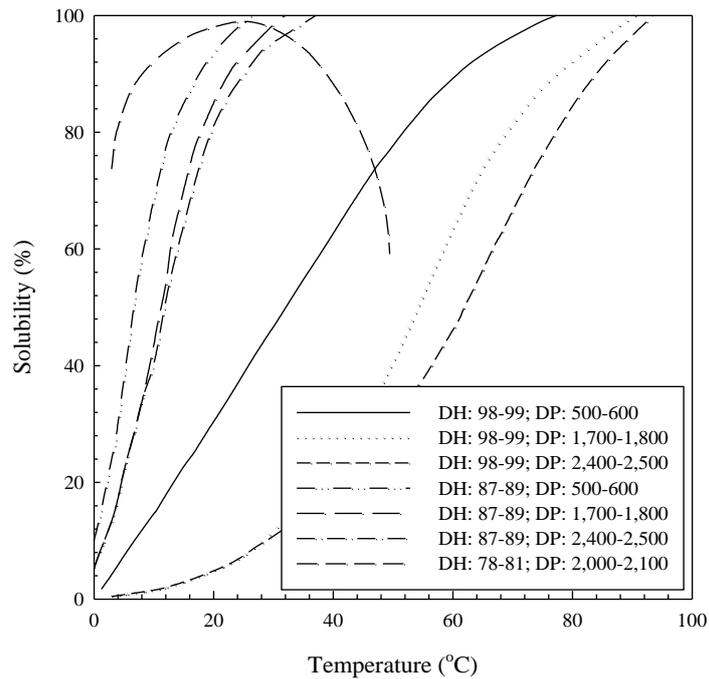


Figure 2-2 不同類型聚乙醇醇的溶解度與溫度關係圖^{[32][36]}

Figure 2-2^{[32][36]}為不同類型聚乙醇醇的溶解度與溫度關係。完全水解型的聚乙醇醇，水解度 98~99%，當聚合度增加時，分子間和分子內的交互作用力提高，因此隨著聚合度的減小溶解度越好；部分水解型聚乙醇醇，水解度溶解度與聚合度關係較小，水解度為 80%的聚乙醇醇在低溫下的溶解度，因含有較多醋酸基存在，大幅減少分子內與分子間的氫鍵，所以在低溫下，溶解度較部分水解型聚乙醇醇高，但是水隨著溫度升高，造成氫鍵的解離降低極性，加上較高比例的疏水性醋酸基，會減少聚乙醇醇與水之間的親和性，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，而降低其在水中的溶解度，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

聚乙烯純水溶液的黏度，主要與聚合度、水解度、濃度以及溫度變化有關。由 Figure 2-3 到 Figure 2-7^[25]，隨著濃度提高黏度增高；溫度升高黏度下降。在相同操作條件下，水解程度越高分子間與分子內的羥基數量越多，隨著羥基數量增加，聚乙烯醇和水分子間氫鍵作用力也會增加而提高了溶液黏度；聚合度與濃度的增加會提高分子間與分子內的交互作用力，增加高分子纏繞現象，提高了溶液黏度；溫度的增加不僅降低分子間和分子內的交互作用力、氫鍵降低，也造成高分子和水分子之間的氫鍵降低，使溶液的黏度下降，若溫度開始下降，氫鍵將再次產生，使分子間與分子內的作用力增加，產生凝膠化反應，如 Figure 2-7^[36]所示，此效應與靜置溫度、水解度和氫鍵的強度有關。

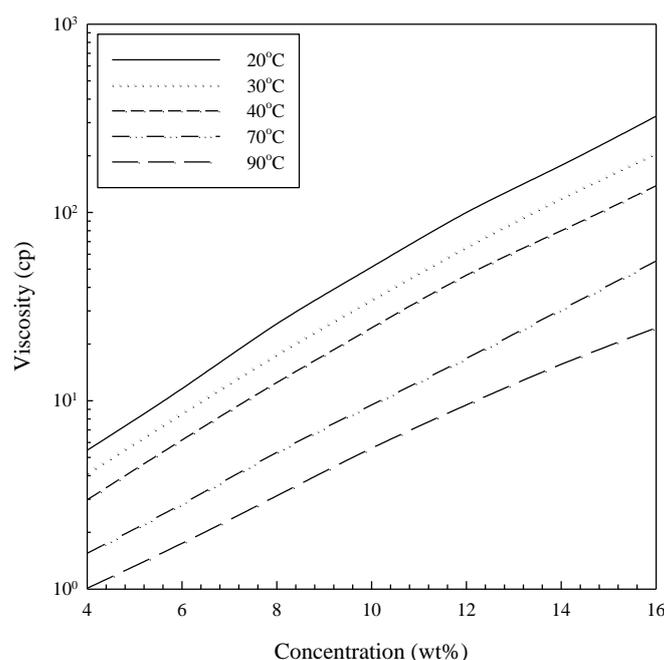


Figure 2-3 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形(其中，聚乙烯醇：DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%)^[25]

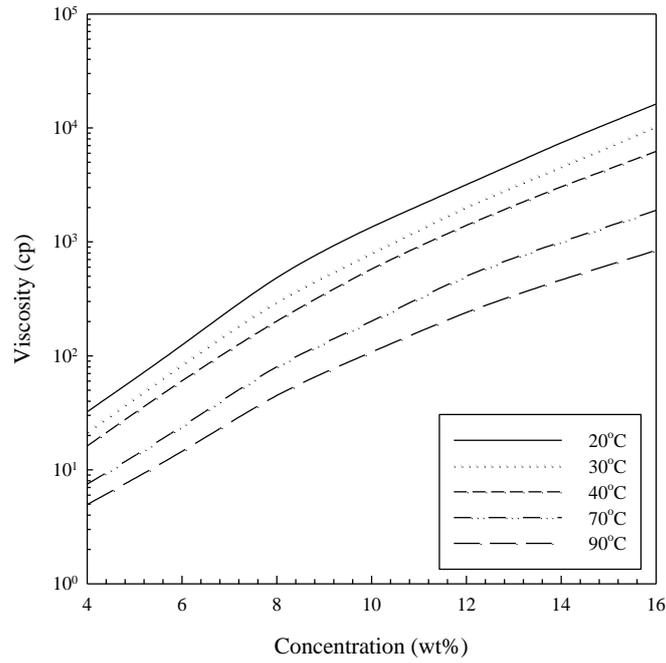


Figure 2-4 聚乙炔醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形(其中，聚乙炔醇：DP = 1,700；DH = 98.5 - 99.2%)^[25]

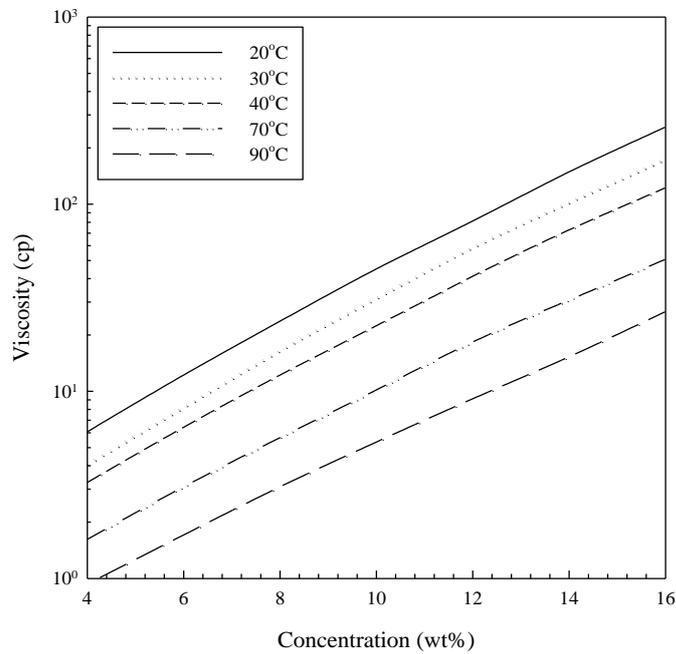


Figure 2-5 聚乙炔醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形(其中，聚乙炔醇：DP = 500；DH = 86 - 89%)^[25]

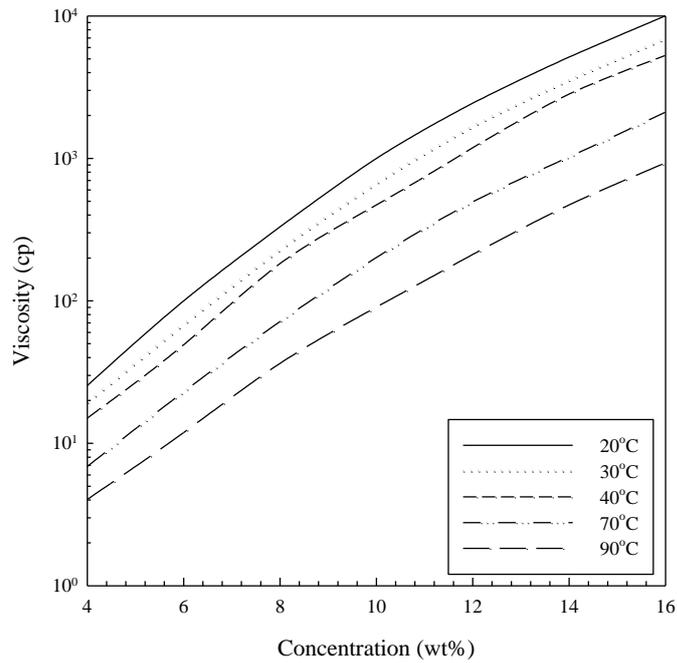


Figure 2-6 聚乙炔醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形(其中，聚乙炔醇：DP = 1,700；DH = 86 - 89%)^[25]

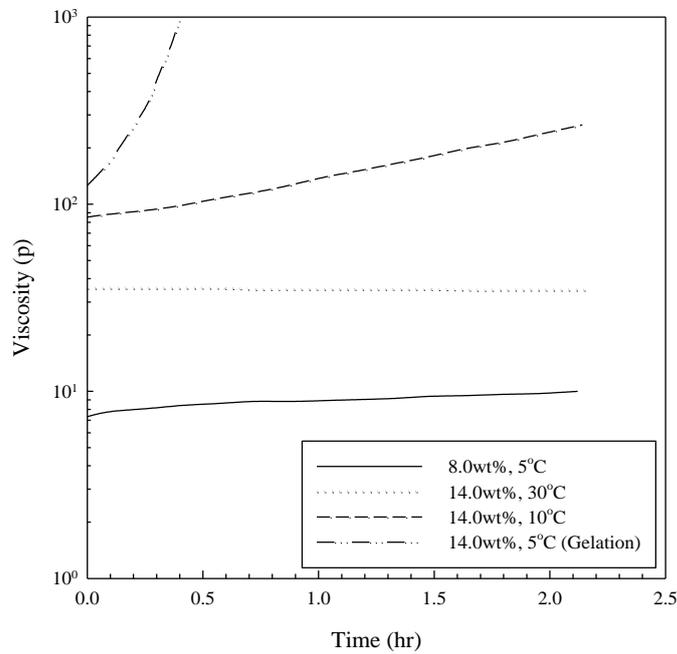


Figure 2-7 聚乙炔醇溶液隨著靜置時間的增加，整體溶液黏度的變化情形(其中，聚乙炔醇：DP = 1,700 - 1,800; DH = 98 - 99%)^[36]

當水解程度較低時，部分水解型的聚乙烯醇溶液的黏度較完全水解型穩定，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形成，如 Figure 2-8^[36]所示。

總結前述可得，在相同的操作條件下，當聚乙烯醇的水解程度降低時，可以減少分子間與分子內的氫鍵形成與產生結晶性的結構，因此聚乙烯醇於水中的溶解度較高；但是當水解程度持續降低時，會呈現出聚醋酸乙烯酯的特性，反而不利於在水中的溶解。藉由增加分子鏈段的醋酸基比例，雖然可以降低溶質與溶劑之間的交互作用力，而使得溶液的黏度下降，但是當醋酸基的含量持續提高時，會呈現出聚醋酸乙烯酯的特性，讓聚乙烯醇高分子產生膠凝化的現象，反而使得溶液的黏度增加，此高分子溶液的性質可以 Figure 2-9^[26]表示。

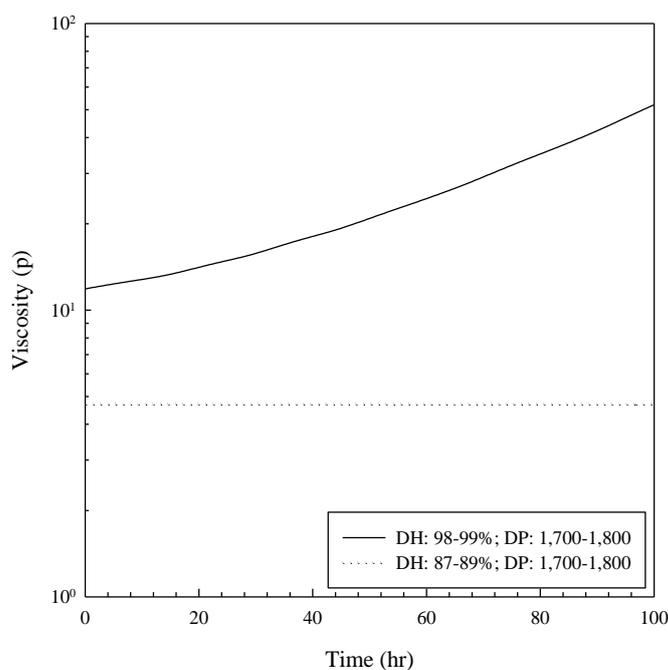


Figure 2-8 聚乙烯醇溶液在不同靜置時間與水解程度的條件下，整體溶液黏度的變化情形(其中溶液溫度為 5°C)^[36]

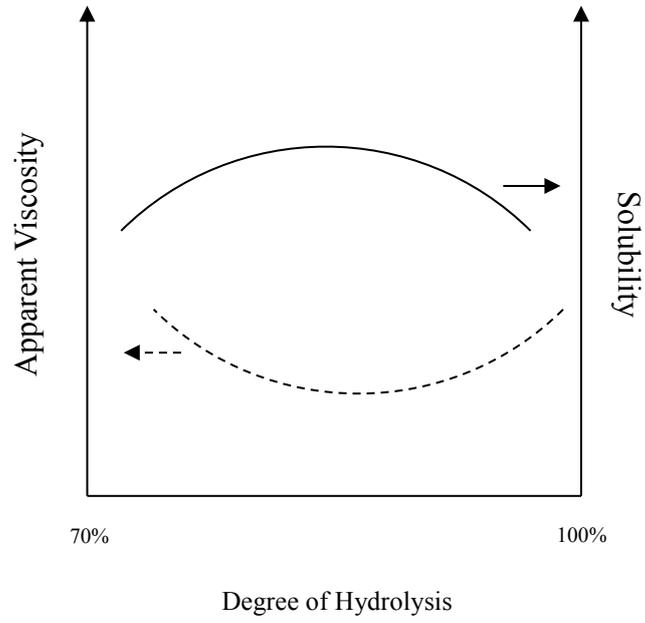


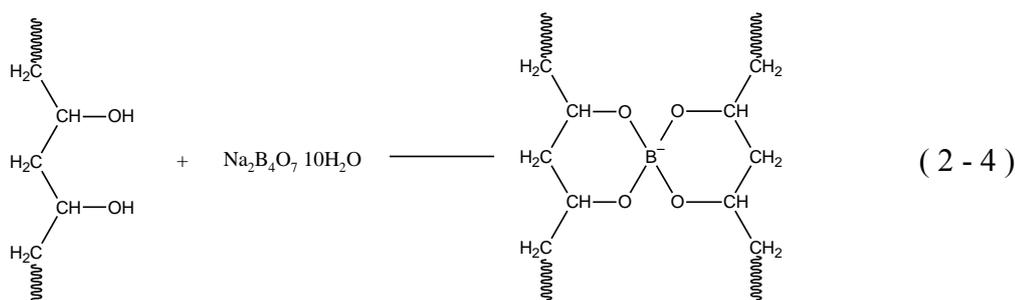
Figure 2-9 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解程度的相互關係，以及聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間關係的示意圖^[26]

2-1-2 化學性質

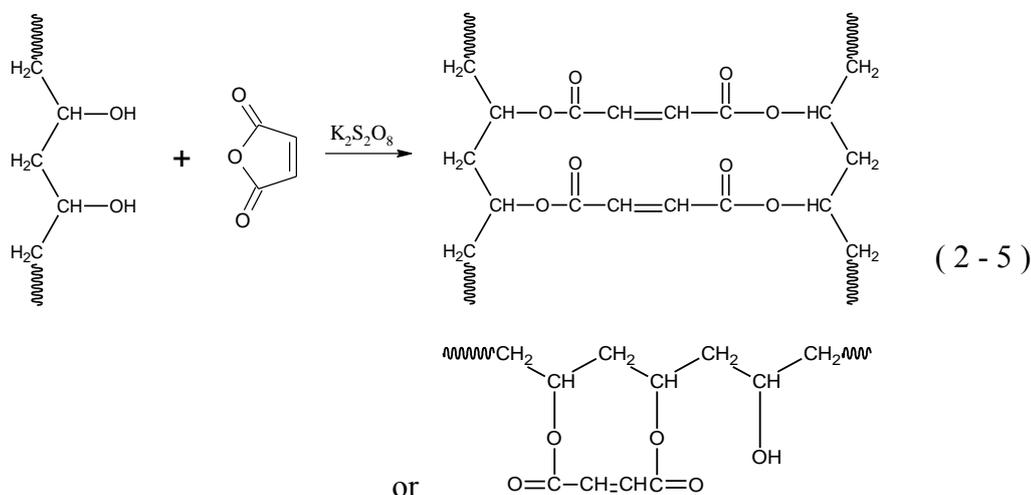
聚乙烯醇的化學結構上可以看作多元醇類(Polyhydric Alcohol, Polyol 分子式 $C_nH_{2n+1}(OH)_n$ ，其中 $n \geq 2$)，因此化學反應大多為典型的多元醇反應，如酯化反應、醚化反應以及縮醛化反應等。現今商業主要的化學反應為加入醛類進行縮醛化反應，如製備聚乙烯醇縮甲醛(Poly(vinyl formal), PVF)。

2-1-2-1 酯化反應

聚乙烯醇可以與有機酸反應製備成有機酸酯，也可以與硼酸、硫酸、硝酸等無機酸反應成無機酸酯，如硼酸(Boric Acid，分子式 H_3BO_3)或硼砂(Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)會與聚乙烯醇進行酯化反應(Esterification)為環酯類的聚合物，pH 值的變化對此反應機制相當敏感。當 pH 值高於 4.5~5.0 時，會反應生成非溶解性的凝膠，化學反應方程式如下^{[32], [39], [40]}：

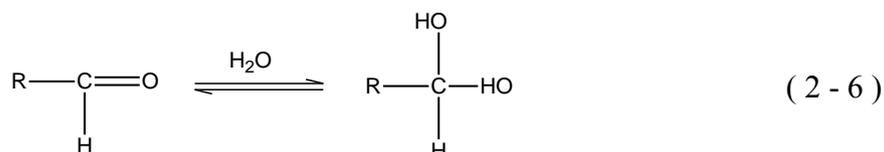


同理，在本研究中利用主鏈上的羥基，將順丁烯二酸酐(Maleic anhydride, MA 分子式 $C_4H_2O_3$)，經由過硫酸鉀(Potassium Perdisulfate, KPS 分子式 $K_2S_2O_8$)為氧化引發劑^{[45], [47], [49]}，進行化學接枝反應改性與聚乙烯醇產生酯鍵，如下：

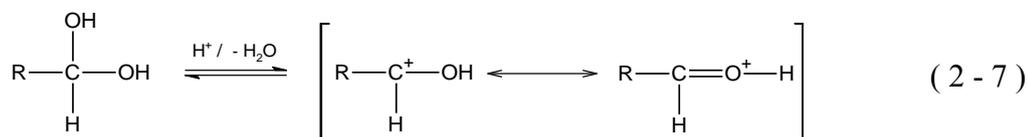


2-1-2-2 縮醛化反應

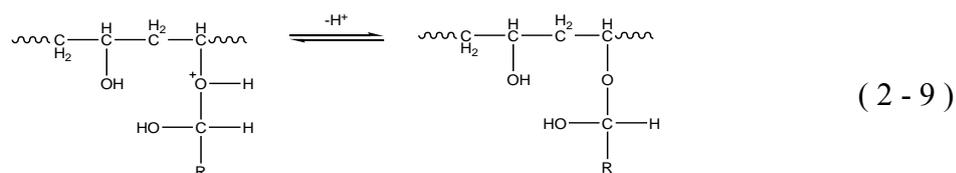
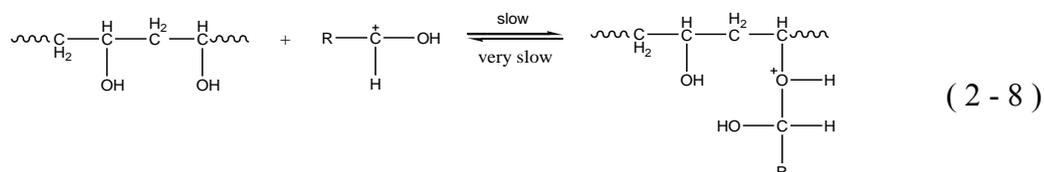
聚乙烯醇在酸性的條件之下可以和醛類產生縮醛化反應，並廣泛用於商業應用中。工業中常用的醛類為甲醛(Formaldehyde，分子式 HCHO)，也是本研究選擇之縮醛劑，硫酸為催化劑。化學反應方程式如下^{[37][38]}：



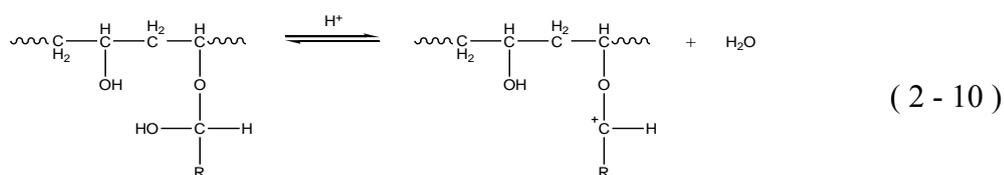
加入強酸之後，強酸會在水中解離出帶正電的質子(Proton)，經由質子的攻擊以及脫水的步驟，可以產生醛類的共軛酸(Conjugate acid)，化學反應方程式如下：



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



經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：



2-2 多孔性的聚乙烯醇縮甲醛聚合物(PVF Foam)

聚乙烯醇縮甲醛反應如 2-1-2-2 所敘述。在傳統製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的方法，利用添加造孔劑(Pore-forming Agent)或是發泡劑(Blowing Agent)：在聚乙烯醇與甲醛進行交聯反應的過程中，混合入不參與交聯反應的氣體、液體或是固體，於聚乙烯醇溶液中佔有一定體積的空缺，隨著時間變化，經縮醛反應漸漸形成聚乙烯醇縮甲醛的交聯結構，反應結束後將不參與反應的物質移除，即可獲得多孔性的聚乙烯醇縮甲醛聚合物。

Table 2-3 可溶解與不可溶解 PVF Foam 以及其他聚乙烯醇縮醛類的溶劑^[35]

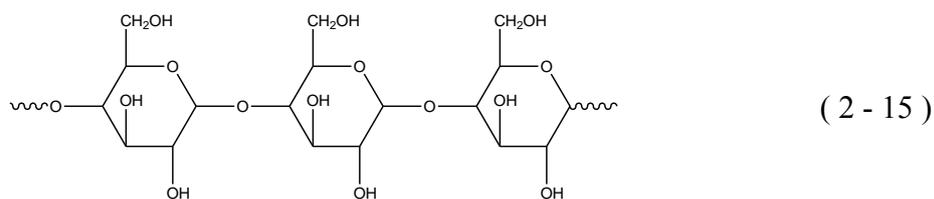
Polymer	Solvents	
Poly(vinyl formal)	醋酸	
	二甲基甲醯胺	
	四氫呋喃	
	甲苯 [Toluene, 分子式 $C_6H_5CH_3$]	
	苯甲醇 [Benzyl Alcohol, 分子式 $C_6H_5CH_2OH$]	
	苯 [Benzene, 分子式 C_6H_6] / 乙醇混合液 (70/30)	
	四氯化碳 [Carbon Tetrachloride, 分子式 CCl_4] / 乙醇混合液 (70/30)	
	2 - 氯乙醇 [2 - Chloroethanol, 分子式 $CH_3CH(Cl)OH$]	
	氯仿 [Chloroform, 分子式 $CHCl_3$]	
	環己酮 [Cyclohexanone, 分子式 $(CH_2)_5CO$]	
	二氧六環 [Dioxane, 分子式 $C_4H_8O_2$]	
	二氯乙烯 [Dichloroethylene, 分子式 $CHClCHCl$] / 二丙酮醇 [Diacetone Alcohol, 分子式 $CH_3COCH_2C(CH_3)_2OH$] 混合液 (50/50)	
	糠醛 [Furfural, 分子式 $C_4H_3O \cdot CHO$]	
	Nonsolvents	
	丙酮 [Acetone, 分子式 CH_3COCH_3] (Swelling)	
脂肪族烴類 [Aliphatic Hydrocarbon]		
芳香烴 [Aromatic Hydrocarbons] (Swelling)		
稀釋酸類 [Dilute Acids]		

	吡啶 [Pyridine, 分子式 C_5H_5N] (Swelling)
	酯類
	甲醇
	乙醇
	Water
	Solvents
	丙酮
	苯
	乙酸苄酯 [Benzyl Acetate, 分子式 $H_3CCO_2CH_2C_6H_5$]
	苯/乙醇混合液 (50/50)
	丁醇 [Butanol, 分子式 $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$]
	乙酸乙酯 [Ethyl Acetate, 分子式 $CH_3CO_2C_2H_5$]
	四氯化碳
	2 - 氯乙醇
	氯仿
	氯仿/甲醇混合液 (90/10)
Poly(vinyl acetal)	環己酮
	二氧六環
	乙醇
	乙二醇
	四氫呋喃
	Nonsolvents
	稀釋酸類
	脂肪族烴類
	吡啶 (Swelling)
	乙醚 [Diethyl Ether, 分子式 $C_2H_5OC_2H_5$] (Swelling)
	Water

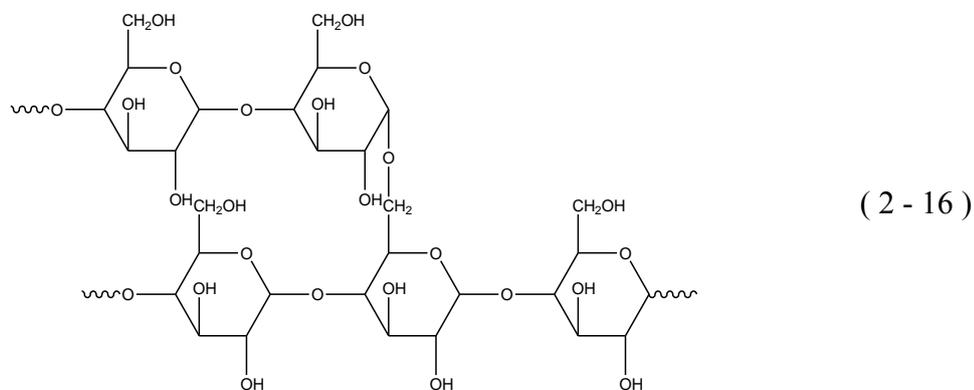
2-2-1 添加造孔劑製備多孔型聚乙烯醇縮甲醛聚合物

造孔劑選擇有矽酸鹽、碳酸鈣、木粉等，而本研究選擇小麥澱粉(Wheat Starch，分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$)作為造孔劑，無毒且成本低。

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：



支鏈澱粉較直鏈澱粉具有更大的分子量，如 Table 2-4^[41]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，其幾何結構如所 Figure 2-10^[42]示。

Table 2-4 直鏈澱粉和支鏈澱粉的物理化學性質^[41]

Property	Amylose	Amylopectin
Molecular mass	5,000 - 200,000	one to several million
Glycosidic linkages	mainly (1, 4)- α	(1, 4)- α and (1, 6)- α
Susceptibility to retrogradation	high	low
Products of action of β -amylase	maltose	maltose, β -limit dextrin
Products of action of glucoamylase	D-glucose	D-glucose
Molecular shape	essentially linear	bush-shaped

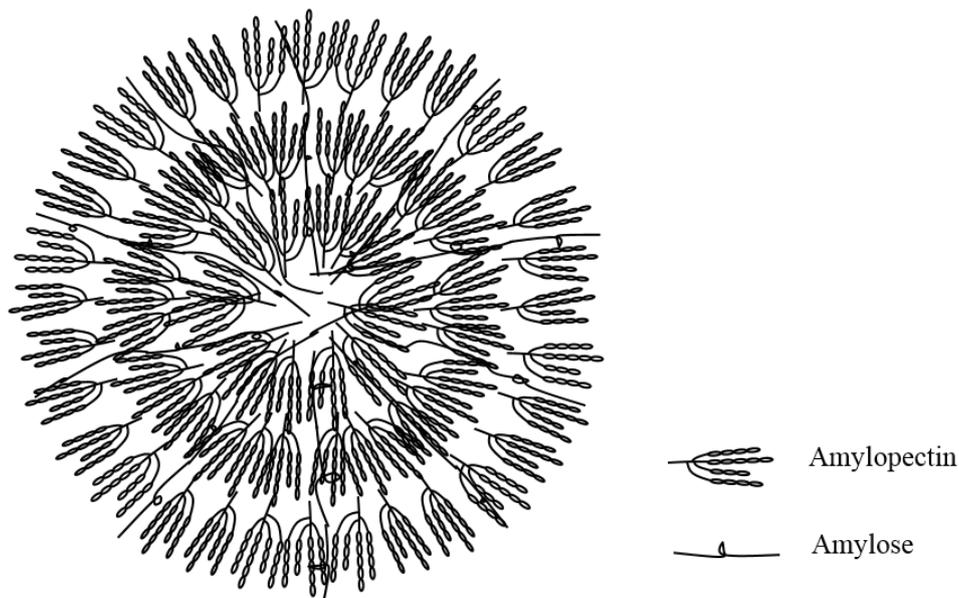


Figure 2-10 澱粉顆粒組織的結構示意圖^[42]

水溶液的溫度增加至特定溫度時，可以提供足夠的能量讓澱粉顆粒內的分
子鏈段產生劇烈震盪，使得分子內的交互作用力被破壞，發生澱粉分子鏈段與
溶液中的水分子受到氫鍵的作用力而相互親合，隨著水份滲透至澱粉顆粒中，
澱粉顆粒內分子鏈段的交互作用力更為降低、排列規則性下降與結晶性減少，
當持續提高溫度時，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)

直鏈澱粉和支鏈澱粉交互排列的結構如 Figure 2-10 所描述，其間存在相當
多的空隙，當澱粉溶液加熱至糊化溫度時，分子間交互作用力降低加上水份滲
透，會使得澱粉逐漸產生膨潤現象(Swelling)，此時高分子溶液中剩餘的水份會
大量的減少，而澱粉顆粒將失去流動性並互相接近，造成溶液的黏度大幅度提
升，因此若澱粉含量愈高，經糊化後溶液黏度也會愈高；隨著糊化現象的發
生，直鏈澱粉和支鏈澱粉之間彼此相互箝制的氫鍵作用力會逐漸的降低，使得
直鏈澱粉容易游離至澱粉顆粒之外，此時澱粉顆粒膨潤的情形會愈趨明顯，甚
至會發生過度膨潤的情形，若此時伴隨著持續施予的剪切作用力(Shear Stress)，
會造成澱粉顆粒多層次網袋結構的崩解，使得水份重新由澱粉顆粒中釋放
出來，造成溶液黏度明顯的下降，所以當澱粉溶液在糊化作用之後，整體溶液在
溫度愈高和剪切作用力愈強時，溶液的黏度也會愈低。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的敏感度，如 Figure 2-11^[42]所示。

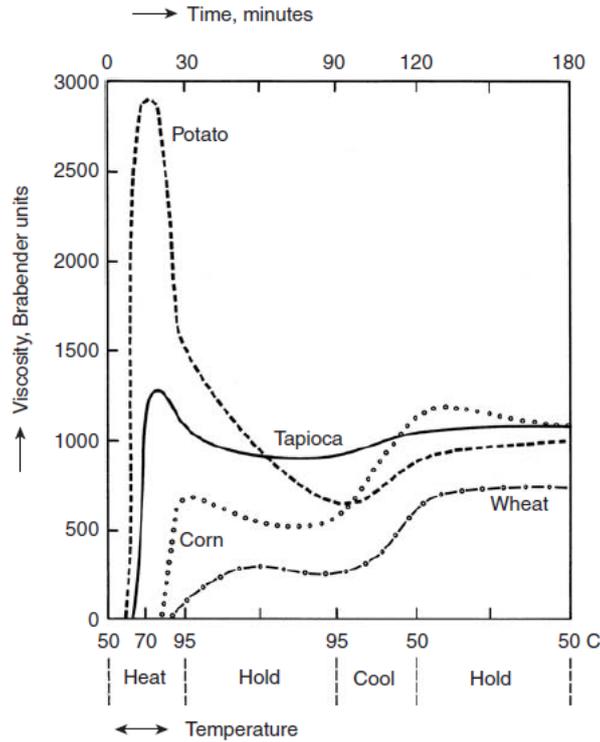
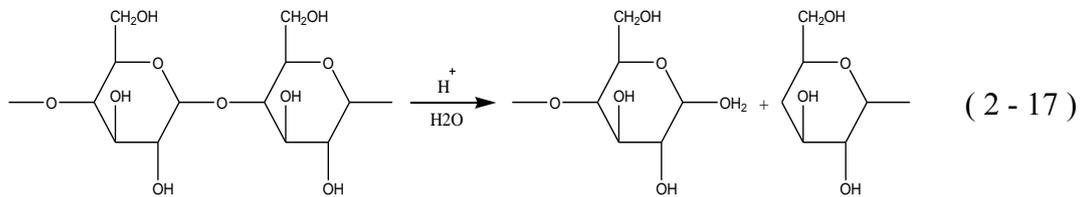


Figure 2-11一般常見的澱粉顆粒懸浮液，在不同溫度與操作條件下，整體溶液黏度的變化情形^[42]

本研究所選擇的小麥澱粉，不僅單價便宜且粒徑小、溶液黏度較其他類型澱粉低，以及有抗剪切作用力較強和降解速率較慢的特點。本研究利用澱粉特殊的物理結構以及化學特性，經由加熱使其至完全糊化狀態，同時聚乙烯醇會與甲醛進行縮醛反應，在強酸與加熱反應條件下的澱粉顆粒，會逐漸地由顆粒表面至內部被水解為葡萄糖，澱粉水解之化學方程式如下所示：



此時聚乙烯醇縮甲醛的交聯結構已然成型，再經由清水將未反應完全的反應物和催化劑清除，即可得到高孔隙率的三維網狀聚乙烯醇縮甲醛泡棉。

2-3 馬來酸酐

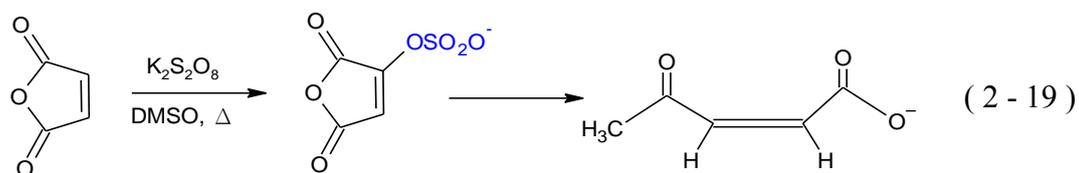
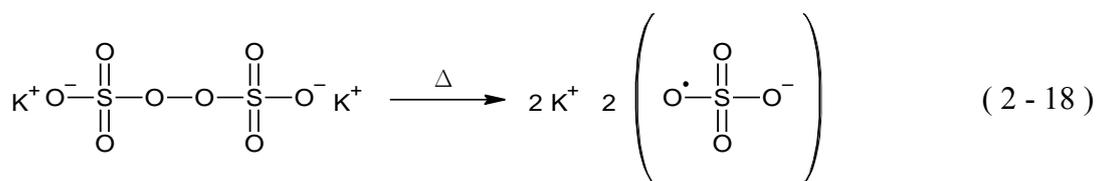
順丁烯二酸酐(Maleic anhydride, MA)簡稱為順酐，又稱為馬來酸酐，其化學式為 $C_4H_2O_3$ ，常溫下為無色結晶固體，有強烈刺激氣味，其凝固點為 $52.8^\circ C$ ，沸點 $202^\circ C$ ，易溶於水形成順丁烯二酸也易昇華。一般由苯的催化氧化或正丁烷或丁烯氧化製備而成，為常見生產不飽和聚酯及有機合成的原料。

馬來酸酐的主要用來生產熱固性樹脂以及不飽和聚酯，亦或生產反丁烯二酸、酒石酸及蘋果酸，作為農藥、殺蟲劑等常見原料；也應用於生產醇酸樹脂、油漆、增塑劑和防腐劑等的原料。

馬來酸酐含碳—碳雙鍵結構，具有易發生自由基反應以及光化學反應的特性；其酸酐官能基團易和含有活潑氫(Active Hydrogen)的分子反應，如醯胺反應、酯化反應等。其中馬來酸酐中的碳—碳雙鍵易發生自由基反應^{[57], [58]}，本研究將利用此特點使用過氧化物為催化劑，使馬來酸酐藉由自由基反應接枝在聚合物鏈上，化學反應方程式如下所示。其中文獻提到，經馬來酸酐接枝化的聚合物，不僅能增加原本聚合物的極性也增加了官能度^[23]，此外，馬來酸酐接枝聚合物也具有提高聚烯烴的染色特性。因此馬來酸酐化聚合物常應用於耐腐蝕性的塗料和金屬保護材料，如光澤紙塗料、包裝紙盒、拋光劑等，亦可來製作環氧樹脂塗料、交聯劑、黏合劑。



Figure 2-12 馬來酸酐化學結構式



2-3-1 化學性質

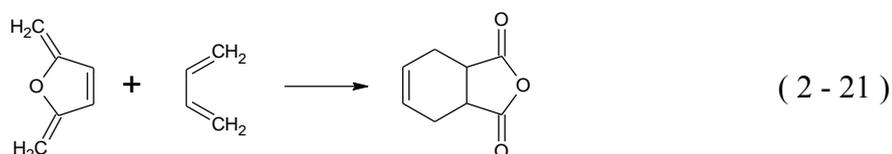
1. 自由基反應：

馬來酸酐的自由基反應在聚合和單體合成中扮演很重要的角色。極性以及空間因素對馬來酸酐及其衍生物的自由基反應速率有相當的影響。反應性順序為馬來酸酐>富馬酸酯>馬來酸酯。如環己烷的親核基團會提供氫電子，在馬來酸酐中形成雙鍵，生成環己基琥珀酸酐其化學結構如下所示^[58]。在本研究中即是利用過硫酸鉀為氧化引發劑促使馬來酸酐產生自由基與聚乙烯醇反應。



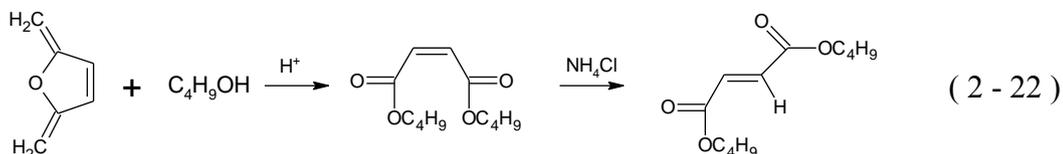
2. 狄爾斯－阿德耳反應：

狄爾斯－阿德耳反應為一種環加成反應，是親二烯試劑(dienophile)對一個共軛雙烯(conjugated diene)的 1,4 環化加成反應，當共軛雙烯類(diene)上含有推電子基如烷基、烷氧基等；以及親二烯物上有拉電子基如羰基、酯基等，則反應速率增快。此反應為協同反應，亦即鍵的斷裂與生成同時發生，與一般離子型或自由基型的化學反應不同^[58]。

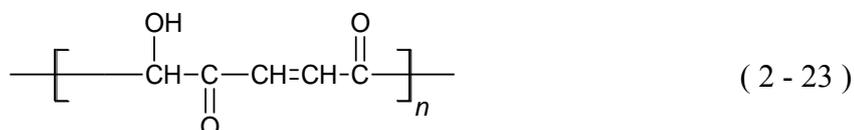


3. 酯化反應：

馬來酸酐和醇類或烷氧基化合物酯化反應形成馬來酸單丁酯、馬來酸二乙酯和反丁烯二酸^[58]。



工業上產生聚酯樹脂常利用到馬來酸酐酯化反應如二元醇和環氧化物與馬來酸酐反應生成線性不飽和聚酯。乙二醇和馬來酸酐結合形成以下重複單元。



第三章 實驗方法

3-1 聚乙烯醇接枝馬來酸酐製備

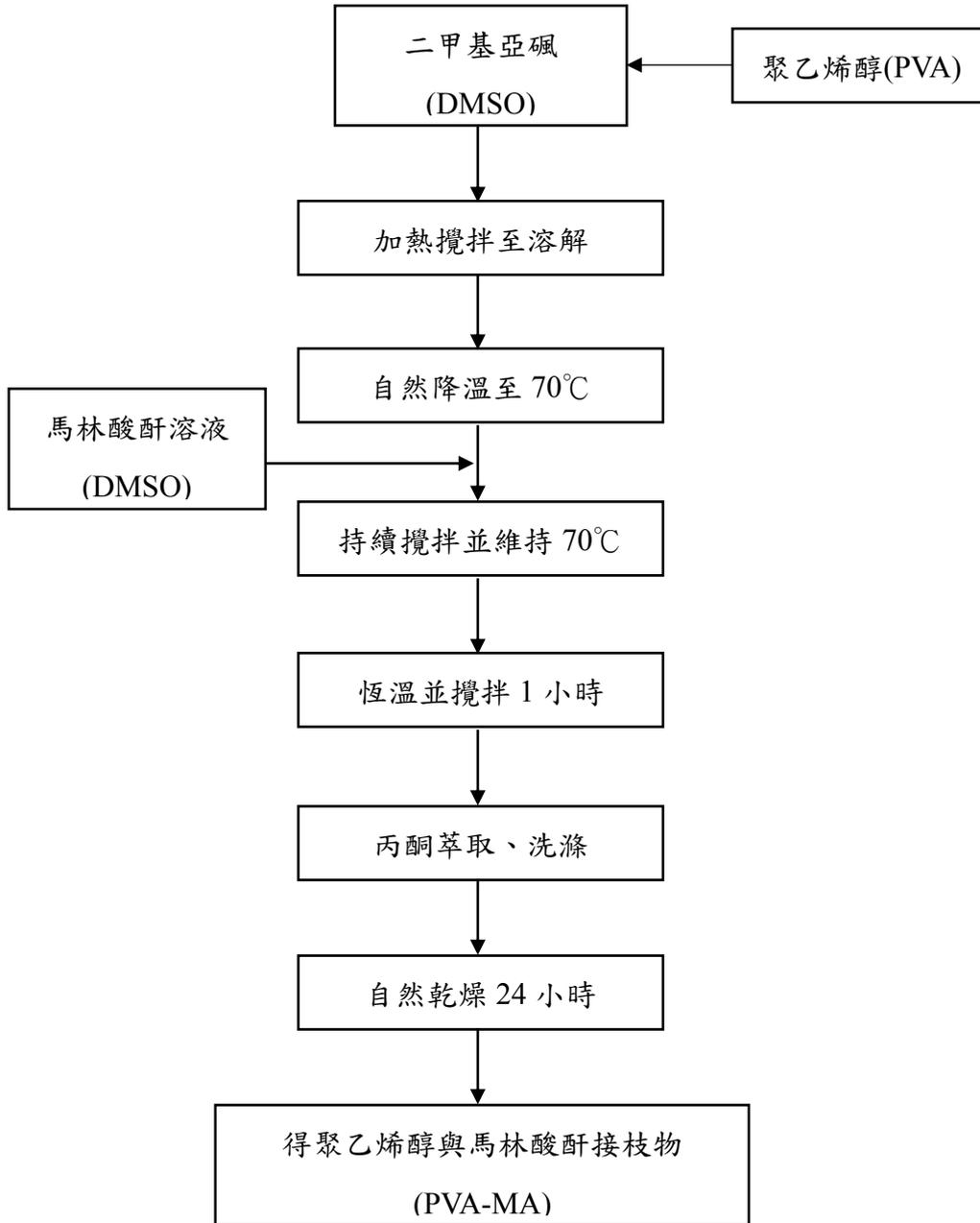


Figure 3-1 聚乙烯醇接枝馬來酸酐改性製備流程圖

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，添加澱粉作為造孔劑，PVA 成分佔整體溶液 10wt%-11wt%，並在相同操作條件下添加不同比例的馬來酸酐，在過硫酸鉀的催化下使兩者進行接枝反應，再利用 PVA-MA 不溶於丙酮的特性，將其萃取出並將未反應之反應物清洗掉，實驗方法如下：

1. 使用電子天平，秤取 10g 聚乙烯醇粉末，置於 250mL 燒杯之中。
2. 使用量筒，量取 60mL 二甲基亞砒，並加入至步驟 1 之燒杯中。
3. 使用電子天平，秤取 1g 馬來酸酐至於 25mL 燒杯之中。
4. 使用量筒，量取 15mL 二甲基亞砒，並加入至步驟 3 之燒杯中，放置到磁石攪拌機上攪拌溶解。
5. 使用電子天平，秤取 0.3g 過硫酸鉀至於 25mL 燒杯之中。
6. 使用量筒，量取 25mL 二甲基亞砒，並加入至步驟 3 之燒杯中，放置到磁石攪拌機上攪拌溶解。
7. 使用數位式電動攪拌器與加熱平台，將步驟 2 燒杯中的反應物由常溫加熱攪拌至溶解，數位式電動攪拌器的轉速設定為 150rpm，加熱平台的加熱功率為 900W，且須維持溫度不超過 100°C，加熱至溶解時間為 40 分鐘。
8. 關閉加熱平台，持續使用數位式電動攪拌器，使其自然降溫至 60°C。
9. 持續使用數位式電動攪拌器，當溫度達 70°C 時，緩慢滴入步驟 4 配製的馬來酸酐溶液。
10. 持續使用數位式電動攪拌器，當溫度達 60°C 時，緩慢滴入步驟 4 配製的過硫酸鉀溶液。
11. 持續使用數位式電動攪拌器轉速設定為 200rpm，開啟加熱平台，讓溫度維持 60°C，反應時間為 1 小時後，關閉加熱平台。
12. 使用量筒，量取 200mL 丙酮，置入 250mL 燒杯之中。
13. 將步驟 12 燒杯使用數位式電動攪拌器轉速設定為 150rpm，將步驟 11 反應液緩慢倒入。
14. 重複利用丙酮洗滌 2-3 次，將未反應物清洗掉，萃取出聚乙烯醇接枝馬來酸酐，自然風乾。

3-2 製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉

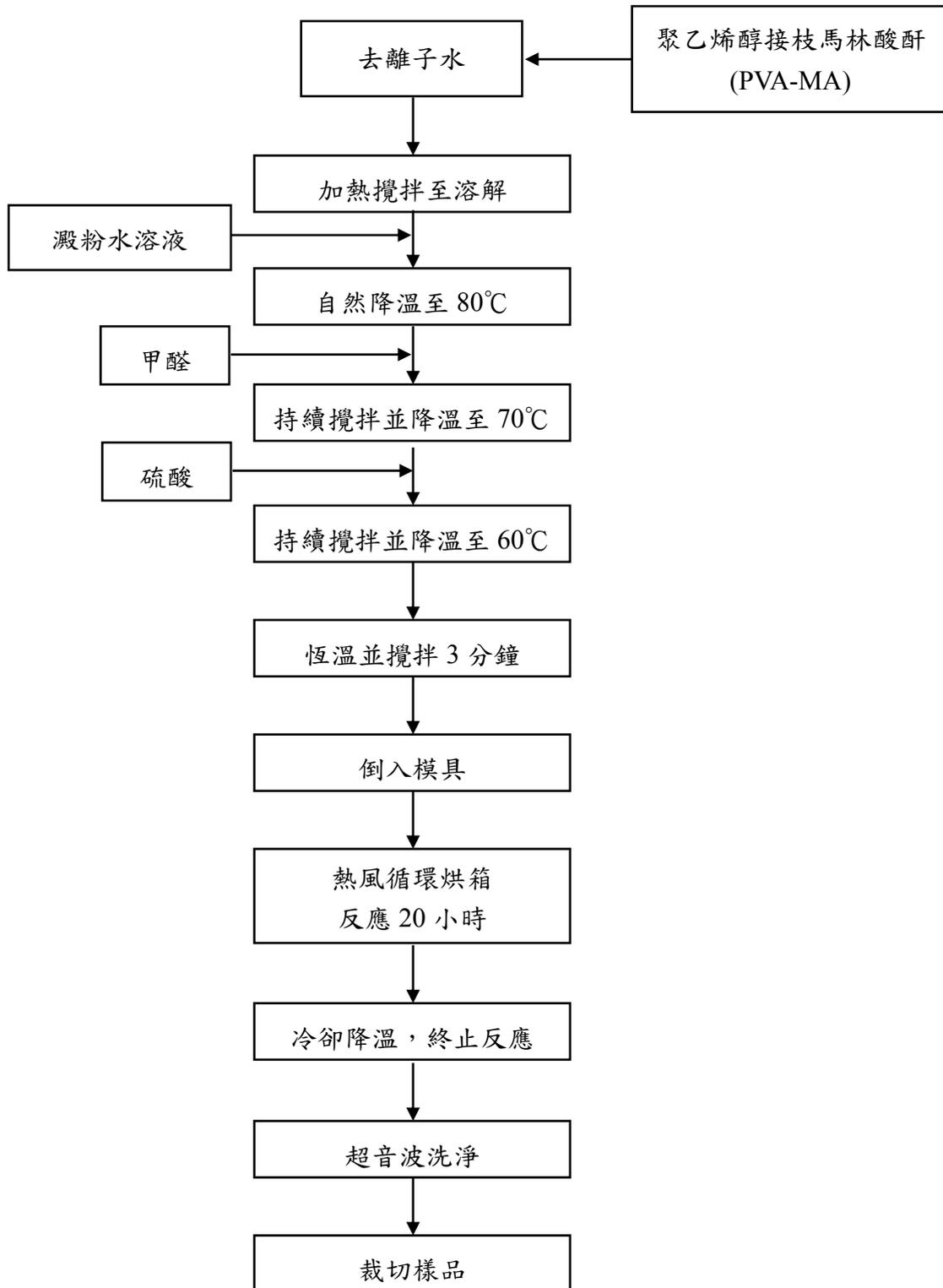


Figure 3-2 多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐製備縮醛泡棉流程圖

3-2-1 製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉

本研究使用聚合度 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，藉由添加小麥澱粉作為造孔劑，PVA 在整體溶液中所佔的濃度為 10wt%和 11wt%，並使用硫酸催化甲醛以及 PVA 進行縮醛反應，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。以聚乙烯醇為 10wt%和小麥澱粉含量為 3wt%為例，實驗步驟如下所示：

1. 開啟熱風循環烘箱，溫度設定在 60°C，並將模具預熱。
2. 開啟恆溫水槽，溫度設定在 50°C。
3. 使用電子天平，秤取 10g 聚乙烯醇粉末置於 250mL 燒杯中。
4. 使用電子天平，秤取 3g 小麥澱粉，置於 25mL 燒杯中。
5. 使用量筒，量取 60mL 的去離子水，並加入至步驟 3 燒杯中。
6. 使用量筒，量取 10mL 的去離子水，並加入至步驟 4 燒杯中，並利用磁石攪拌機混合均勻。
7. 使用數位式電動攪拌器與加熱平台，將步驟 5 燒杯中的反應物由常溫加熱攪拌至沸騰溶解，數位式電動攪拌器的轉速設定為 150rpm，加熱平台的加熱功率為 900W，加熱至完全溶解時間為 40 分鐘。
8. 使用量筒，量取 25mL 的甲醛溶液，置於 50mL 燒杯中並置入恆溫水槽預熱。
9. 使用量筒，量取 5mL 的 50wt%硫酸溶液，置於 25mL 燒杯中，並置於恆溫水槽預熱。
10. 等到步驟 7 的聚乙烯醇完全溶解後，關閉加熱平台並自然降溫至 80°C。
11. 步驟 10 完成時，將步驟 6 備用之小麥澱粉溶液延玻璃棒緩慢加入，讓溶液充分混合 5 分鐘。
12. 步驟 11 完成時，待溫度降至 70°C 將步驟 8 備用之甲醛溶液延玻璃棒緩慢加入，並使用數位式電動攪拌器轉速設定為 180rpm，再用去離子水將整體溶液定位在 195mL 並讓溶液充分混合。
13. 步驟 12 完成時，待溫度降至 60°C，將步驟 9 備用之硫酸溶液延玻璃棒緩慢加入，轉速設定為 200rpm，溶液混合時間為 2 分鐘。
14. 步驟 13 完成後，將反應倒入步驟 1 預熱之模具之中，靜置於熱風循環烘箱內，溫度控制在 60°C，反應時間 20 小時。

15. 反應後，將樣品靜置於室溫，待溫度降至常溫將樣品取出，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 之間
16. 清洗完畢後，將各個樣品在濕潤的情況下，密封於夾鏈袋中，即可得到多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉。

3-2-2 製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉

使用 3-1 得到之聚乙烯醇接枝馬來酸酐作為反應物，藉由添加小麥澱粉作為造孔劑，PVA-MA 在整體溶液中所佔的濃度為 10wt%和 11wt%，並使用硫酸催化甲醛以及 PVA 進行縮醛反應，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。以聚乙烯醇接枝馬來酸酐為 10wt%和小麥澱粉含量為 3wt%為例，實驗步驟如下所示：

17. 開啟熱風循環烘箱，溫度設定在 60°C，並將模具預熱。
18. 開啟恆溫水槽，溫度設定在 50°C。
19. 將 3-4-1 得到之聚乙烯醇接枝馬來酸酐置於 250mL 燒杯中。
20. 使用電子天平，秤取 3g 小麥澱粉，置於 25mL 燒杯中。
21. 使用量筒，量取 60mL 的去離子水，並加入至步驟 3 燒杯中。
22. 使用量筒，量取 10mL 的去離子水，並加入至步驟 4 燒杯中，並利用磁石攪拌機混合均勻。
23. 使用數位式電動攪拌器與加熱平台，將步驟 5 燒杯中的反應物由常溫加熱攪拌至沸騰溶解，數位式電動攪拌器的轉速設定為 150rpm，加熱平台的加熱功率為 900W，加熱至完全溶解時間為 45 分鐘。
24. 使用量筒，量取 25mL 的甲醛溶液置於 50mL 燒杯中，並置入恆溫水槽預熱。
25. 使用量筒，量取 5mL 的 50wt%硫酸溶液，置於 25mL 燒杯中，並置於恆溫水槽預熱。
26. 等到步驟 7 的聚乙烯醇完全溶解後，關閉加熱平台並自然降溫至 80°C。
27. 步驟 10 完成時，將步驟 6 備用之小麥澱粉溶液延玻璃棒緩慢加入，讓溶液充分混合 5 分鐘。
28. 步驟 11 完成時，待溫度降至 70°C將步驟 8 備用之甲醛溶液延玻璃棒緩慢加入，並使用數位式電動攪拌器轉速設定為 180rpm，再用去離子水將整體溶液定位在 195mL 並讓溶液充分混合。

29. 步驟 12 完成時，待溫度降至 60°C，將步驟 9 備用之硫酸溶液延玻璃棒緩慢加入，轉速設定為 200rpm，溶液混合時間為 2 分鐘。
30. 步驟 13 完成後，將反應倒入步驟 1 預熱之模具之中，靜置於熱風循環烘箱內，溫度控制在 60°C，反應時間 20 小時。
31. 反應後，將樣品靜置於室溫，待溫度降至常溫將樣品取出，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 之間
32. 清洗完畢後，將各個樣品在濕潤的情況下，密封於夾鏈袋中，即可得到多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮甲醛泡棉。

3-2-3 配置硫酸

本研究使用之硫酸濃度為 50wt%，因此須將購得之 95-97%濃硫酸稀釋，而稀釋方法如下：

1. 開啟抽風櫃，並在抽風櫃中準備一冰水浴槽。
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 之冰水浴槽。
3. 使用 500mL 量筒，量取 297.1mL 濃度 95-97%的濃硫酸置於 500mL 燒杯中。
4. 緩慢的將步驟 3 的濃硫酸延著玻璃棒倒入步驟 2 的血清瓶中，並持續攪拌。
5. 當步驟 4 完成之後，關閉抽風櫃，將血清瓶自然冷卻至室溫，並靜置一天。
6. 當步驟 5 完成之後，將血清瓶置於超音波震盪器中震盪 30min，即可得到濃度為 50wt%的硫酸。

3-3 實驗儀器

本研究所使用到的儀器清單如下所示：

Table 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
電子天平	AND (Japan)	HF - 300
微量電子天平	PRECISA (Switzerland)	XB - 120A
可調式真空泵浦	ROCKER (Taiwan)	Chemker 411
冷卻循環水槽	HCS (Taiwan)	HCS - 806
超音波洗淨器	DELTA (Taiwan)	D80H
加熱平台	PHILIPS (Netherlands)	HD4412
充電式吸管輔助器	DRUMMOND (USA)	Dm4 - 040 - 100NC
熱風循環烘箱	Cheng Sang (Taiwan)	DO - 8
直立式超低溫冷凍櫃	Thermo Scientific Forma (USA)	Forma 705
油式真空泵浦	ULVAC (Japan)	G - 100D
去離子水製造機	Barnstead (USA)	D11901
試管振盪器	Scientific Industries (USA)	SIG - 560
泡棉直切機	FTD (Taiwan)	03BL
桌上型酸鹼度計	SUNTEX (Taiwan)	SP - 701
多功能控溫高速離心機	eppendorf (Japan)	5804R
紫外光/可見光分光光譜 儀	SHIMADZU (Japan)	UVmini - 1240
場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL (Japan)	JSM - 7000F
霍氏轉換紅外光譜儀	BOMEM (Canada)	DA8.3
霍氏轉換紅外光譜儀	Bruker(Germany)	Tensor 27
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
動態機械性質分析儀	PerkinElmer (USA)	7e
特高磁場核磁共振儀	VARIAN(USA)	VNMRS-700

3-4 實驗藥品

本研究所使用到的藥品清單如下所示：

Table 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)	BF05, 99.3wt%, DP: 500; DH: 98.5 - 99.2mol% CAS No.: 9002 - 89 - 5
甲醛 Formaldehyde	UCW (Taiwan)	88723, 14wt% CAS No.: 50 - 00 - 0
硫酸 Sulfuric Acid	SIGMA - ALDRICH (USA)	30743, 95 - 97% CAS No.: 7664 - 93 - 9
二甲基亞砜 Dimethyl Sulfoxide	SIGMA - ALDRICH (USA)	506008, 99% CAS No.: 67 - 68 - 5
順丁烯二酸酐 Maleic Anhydride	TASCO (Taiwan)	UN2215, 99% CAS No.: 108 - 31 - 6
丙酮 Acetone	UNION CHEMICAL WORKS (Taiwan)	80343, $\geq 95.0\%$ CAS No.: 64 - 19 - 7
小麥澱粉 Wheat Starch	SIGMA - ALDRICH (USA)	S5127, Unmodified CAS No.: 9005 - 25 - 8
過硫酸鉀 Potassium Persulfate		CAS No.: 7727 - 21 - 1

3-5 反應率分析- UV-Visible Spectrophotometer

本研究利用甲醛作為過量反應物，使用紫外光/可見光分光光譜儀測量甲醛濃度的變化，來計算聚乙烯醇與甲醛反應成為聚乙烯醇縮甲醛泡棉的反應率。

3-5-1 標準檢量線的製作

1. 開啟冷卻循環水槽，溫度控制在 40°C。
2. 使用 100 μ L 微量吸管 10mL 的定量瓶和去離子水，將 14wt% 甲醛溶液進行稀釋，稀釋至濃度 0.14wt% 並置於 10mL 的樣品瓶中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，使用 100 μ L 微量吸管、10mL 的定量瓶和去離子水，將 0.14wt% 的甲醛溶液稀釋 100 倍，置於 10mL 的樣品瓶中備用。
4. 當步驟 3 完成之後，使用 100 μ L 微量吸管、10mL 的定量瓶和去離子水，將 0.14wt% 的甲醛溶液分別稀釋為 1.4×10^{-7} wt%、 4.2×10^{-7} wt%、 7.0×10^{-7} wt%、 9.8×10^{-7} wt%、 1.26×10^{-6} wt%，置於 10mL 的樣品瓶中備用。
5. 使用電子天平，秤取 15g 的醋酸銨粉末，置於 250mL 的燒杯中備用。
6. 當步驟 5 完成之後，使用 100mL 的量筒，量取 80mL 的去離子水，加入步驟 5 的燒杯中，使用磁石攪拌器攪拌溶解，轉速設定為 100rpm，溶解時間為 1hr。
7. 當步驟 6 完成之後，在步驟 6 的溶液中加入 0.3mL 的醋酸和 0.2mL 的 2, 4 - 戊二酮，並且以 100mL 的定量瓶將溶液定位至 100mL，將此溶液作為指示液使用，置於 250mL 的燒杯中備用。
8. 使用 10mL 吸量管和充電式吸管輔助器，分別量取步驟三的甲醛標準溶液和步驟六的指示液各 5mL，各置於 15mL 的離心管中，使用試管振盪器混合均勻，置入 40°C 恆溫水浴槽，反應時間為 1hr。
9. 當步驟 8 完成之後，使用紫外光/可見光分光光譜儀進行測試，波長設為 412nm，使用去離子水作為背景值，取用步驟 8 中不同甲醛反應溶液的濃度，對應在此波長下的吸收值，即可得到標準檢量線。

3-5-2 甲醛濃度的測量

1. 在不同反應時間與反應溫度下，於聚乙烯醇縮甲醛的反應物中，利用多功能控溫高速離心機，轉速設定為 6,000rpm，將固體反應物和反應溶液分離，取出其中的溶液部分，使用 1mL 吸量管、充電式吸管輔助器、100mL 的定量瓶和去離子水，將各個濃度的甲醛溶液分別稀釋 10,000 倍，作為甲醛待測溶液使用，置於 20mL 的樣品瓶中備用。
2. 使用電子天平，秤取 15g 的醋酸銨粉末，置於 250mL 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，使用 100mL 的量筒，量取 80mL 的去離子水後，加入步驟 2 的燒杯中，使用磁石攪拌器攪拌溶解，轉速設定為 100rpm，溶解時間為 1hr。
4. 當步驟 3 完成之後，在步驟五的溶液中加入 0.3mL 的醋酸和 0.2mL 的 2, 4 - 戊二酮，並且以 100mL 的定量瓶將溶液定位至 100mL，將此溶液作為指示液使用，置於 250mL 的燒杯中備用。
5. 使用 10mL 吸量管和充電式吸管輔助器，分別量取步驟 1 的甲醛待測溶液和步驟 4 的指示液各 5mL，各置於 15mL 的離心管中，使用試管振盪器混合均勻，置入 40°C 恆溫水浴槽，反應時間為 1hr。
6. 當步驟五完成之後，使用紫外光/可見光分光光譜儀進行測試，波長設為 412nm，使用去離子水作為背景值，取用步驟 5 中不同甲醛反應溶液的濃度，對應在此波長下的吸收值，並且與標準檢量線的線性方程式進行比較，即可得到各個待測溶液的甲醛濃度。

3-5-3 馬來酸酐與聚乙烯醇反應率分析

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，澱粉作為造孔劑，PVA 成分佔整體溶液 10wt% - 11wt%，並在相同操作條件下添加固定濃度的馬來酸酐，在微量過硫酸鉀的催化下使兩者進行接枝反應，根據反應時間的增加，取樣到紫外光/可見光分光光譜儀測量不同時間下，馬來酸酐與聚乙烯醇反應過程的吸收值變化再與相同條件下純聚乙烯醇之吸收值比較。

3-5-3-1 不同時間之下聚乙烯醇吸收值分析：

1. 使用電子天平，稱取 10g 聚乙烯醇粉末，置於 250mL 燒杯之中。
2. 使用量筒，量取 60mL 二甲基亞砷，並加入至步驟 1 之燒杯中。
3. 使用數位式電動攪拌器與加熱平台，將步驟 2 燒杯中的反應物由常溫加熱攪拌至溶解，數位式電動攪拌器的轉速設定為 150rpm，加熱平台的加熱功率為 900W，且須維持溫度不超過 100°C，加熱至溶解時間為 40 分鐘。
4. 關閉加熱平台，持續使用數位式電動攪拌器，使其自然降溫至 60°C。
5. 持續使用數位式電動攪拌器轉速設定為 200rpm，開啟加熱平台，讓溫度維持 60°C。
6. 完成步驟 5 後，攪拌均勻後開始使用滴管在分別間隔時間內取樣，立即至紫外光/可見光分光光譜儀分析。

3-5-3-2 不同時間之下馬來酸酐與聚乙烯醇吸收值分析：

7. 使用電子天平，秤取 10g 聚乙烯醇粉末，置於 250mL 燒杯之中。
8. 使用量筒，量取 60mL 二甲基亞碲，並加入至步驟 1 之燒杯中。
9. 使用電子天平，秤取 1g 馬來酸酐至於 25mL 燒杯之中。
10. 使用量筒，量取 15mL 二甲基亞碲，並加入至步驟 3 之燒杯中，放置到磁石攪拌機上攪拌溶解。
11. 使用電子天平，秤取 0.3g 過硫酸鉀至於 25mL 燒杯之中。
12. 使用量筒，量取 25mL 二甲基亞碲，並加入至步驟 3 之燒杯中，放置到磁石攪拌機上攪拌溶解。
13. 使用數位式電動攪拌器與加熱平台，將步驟 2 燒杯中的反應物由常溫加熱攪拌至溶解，數位式電動攪拌器的轉速設定為 150rpm，加熱平台的加熱功率為 900W，且須維持溫度不超過 100°C，加熱至溶解時間為 40 分鐘。
14. 關閉加熱平台，持續使用數位式電動攪拌器，使其自然降溫至 60°C。
15. 持續使用數位式電動攪拌器，當溫度達 70°C 時，緩慢滴入步驟 4 配製的馬來酸酐溶液。
16. 持續使用數位式電動攪拌器，當溫度達 60°C 時，緩慢滴入步驟 4 配製的過硫酸鉀溶液。
17. 持續使用數位式電動攪拌器轉速設定為 200rpm，開啟加熱平台，讓溫度維持 60°C。
18. 完成步驟 11 後，攪拌均勻後開始使用滴管在分別間隔時間內取樣，立即至紫外光/可見光分光光譜儀分析。

3-6 定性分析

3-6-1 霍氏轉換紅外光譜分析- FTIR

1. 利用 3-2-1 以及 3-2-2 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉以及多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉，將預測樣品經由熱風循環烘箱乾燥的方式進行乾燥。
2. 當步驟 1 完成，將樣品裁切為 1cm×1cm 厚度為 0.5~1cm 的大小後，使用反射式的霍氏轉換紅外光譜儀進行測試，利用各個官能基在不同波長下所產生的吸收峰特色，可以獲得 PVA Foam 與 PVA-MA Foam 樣品的 FTIR 圖譜。
3. 當步驟 2 完成之後，利用 FTIR 圖譜比較兩者在反應前後的差異性，來判斷反應發生的機制。

3-6-2 核磁共振分析- NMR

1. 利用 3-2-1 以及 3-2-2 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉以及多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉，將預測樣品經由熱風循環烘箱乾燥的方式進行乾燥。
2. 當步驟 1 完成，將樣品裁切成細小狀，再利用溶劑進行溶解，使用特高磁場核磁共振儀，其氫核子共振頻率為 700 MHz 進行 ^1H 譜頻率測試。
3. 完成步驟 2 後，利用圖譜分析，判斷 PVA 與 MA 接枝前後 H 原子頻率位移變化。

3-7 物性測試

3-7-1 機械性質分析- Instron

1. 利用 3-2-1 以及 3-2-2 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉以及多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。
2. 步驟 1 完成後，將樣品維持含水率在 20 - 25wt%之間，利用材料試驗機裁切出啞鈴型的標準試片，截面積寬度為 10.5mm，厚度範圍控制在 3.0 - 4.5mm 之間。
3. 當步驟 2 完成之後，使用拉力試驗機，利用 100N 的荷重元，拉伸速度設定為 20mm/min，記錄應力與應變的關係，即可得到各個樣品的拉伸試驗結果。

3-7-2 表面結構與孔隙率分析- FE-SEM

1. 利用 3-2-1 以及 3-2-2 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉以及多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉，將預測樣品經熱風循環烘箱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 80sec，即可得到各個泡棉樣品試片。
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 - 15kV，真空度維持在 9.6×10^{-5} - 9.7×10^{-5} Pa 之間，進行樣品的照片拍攝，而拍攝倍率為 50、100、300 和 500 倍。
4. 當步驟 3 完成之後，使用 Image-Pro Plus 的影像分析軟體⁹²，將 SEM 照片的結果進行色階差異分析，而來估算各個多孔性縮醛泡棉的孔隙率。

3-7-3 含水率與保水率分析-TGA

3-7-3-1 含水率分析

1. 利用 3-2-1 以及 3-2-2 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉以及多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。
2. 當步驟 1 完成之後，將各個多孔性縮醛泡棉的樣品裁切為 20.0 - 25.0mg 左右的大小，置於 250mL 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，使用 150mL 的量筒，量取 100mL 的去離子水，加入步驟 2 的燒杯中，以超音波洗淨器進行震盪，震盪時間為 30min。
4. 當步驟 3 完成之後，將此吸飽水分的多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉樣品，利用 TGA 進行熱重變化的分析。其中樣品的升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 600°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 完成之後，由 TGA 所測量的結果來計算 PVF Foam 樣品在水份蒸發前後的重量變化，即可得到 PVF Foam 的含水率多寡。

3-7-3-2 保水率分析

1. 利用 3-2-1 以及 3-2-2 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉以及多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。
2. 當步驟 1 完成之後，將各個多孔性縮醛泡棉的樣品裁切為 20.0 - 25.0mg 左右的大小，置於 250mL 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，使用 150mL 的量筒，量取 100mL 的去離子水，加入步驟 2 的燒杯中，以超音波洗淨器進行震盪，震盪時間為 30min。
4. 當步驟 3 完成之後，將此吸飽水分的多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉樣品，利用 TGA 進行熱重變化的分析。其中樣品的升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 50°C 之後持溫 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 完成之後，由 TGA 所測量的結果比較各個樣品的水份脫附速度之快慢，來判斷不同 PVF Foam 樣品的保水性。

3-7-4 玻璃轉移溫度分析-DSC

1. 利用 3-2-1 以及 3-2-2 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉以及多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。
2. 當步驟 1 完成之後，將 PVF Foam 的樣品裁切為 5.0mg 左右的大小，將預測樣品經由熱風循環烘箱乾燥的方式進行乾燥。
3. 當步驟 2 完成之後，秤重紀錄並將樣品壓定至樣品盤內。
4. 利用 DSC 進行玻璃轉移溫度的測定。其中，將 PVF Foam 的樣品置於 DSC 儀器中起始溫度維 0°C 持溫 1min 之後，以 10°C/min 的升溫速度提供能量，讓 PVF Foam 的樣品由 0°C 上升至 120°C，紀錄隨著溫度上升時放熱的變化情形。
5. 當步驟 4 完成之後，由其中的斜率變化結果，即可測得各個 PVF Foam 樣品的玻璃轉移溫度。

3-7-5 動態機械性質分析-DMA

1. 利用 3-2-1 以及 3-2-2 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉以及多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉，將預測樣品經熱風循環烘箱乾燥的方式進行乾燥。
2. 當步驟 1 完成之後，將各個多孔性縮醛泡棉的樣品裁切為矩形試片 1.5×5×12 的大小備用。
3. 當步驟 2 完成之後，多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉樣品，利 DMA 進行動態機械性質分析。其中樣品的升溫條件為 5°C/min，由常溫上升至 85°C，本分析採用長錐形探針的三點撓曲試驗(3-Point Bending)，設定測試頻率為 1 Hz，振幅為 5 μ m 以及靜態作用力控制 Tension 110%，測量聚乙烯醇縮醛泡棉的儲存模量(彈性模數)與損失模量，隨著溫度上升的變化情形。
4. 當步驟 3 完成之後，由 DMA 所測量的結果分析比對 PVF Foam 與 PVA-MA Foam 樣品各別模量的變化，分析利用三點撓曲試驗(3-Point Bending)方式 PVF Foam 與 PVA-MA Foam 機械性質的變化。

第四章 結果與討論

本研究目的改善聚乙烯醇縮甲醛泡棉的機械性質，利用聚乙烯醇的羥基結構與馬來酸酐的碳-碳雙鍵具有易發生自由基反應的特性，藉由氧化引發劑過硫酸鉀使其氧化產生自由基開環，形成官能基交聯改性聚乙烯醇，再進行縮醛反應製成泡棉。由於馬來酸酐長鏈官能基接枝上聚乙烯醇後，使整體的高分子結構中鏈與鏈的交互作用力降低，使其楊氏模量下降以及伸長量大幅提升，有效改善其機械性質，且不影響其原良好的吸水率、孔洞大小以及反應率。

並探討聚乙烯醇 10wt%與 11wt%作為固定成分，添加不同馬來酸酐濃度分別為 1wt%、3wt%和 5wt%，製備成未改性的 PVF Foam 和改性後的 PVA-MA Foam。實驗分析為 UV-Vis 確認其縮醛反應率，再經由 FTIR、NMR 定性分析其官能基化學特性，證明馬來酸酐確實有接枝在聚乙烯醇上。SEM、TGA、拉伸試驗、DMA、DSC 分析其機械性質的提升以及保有原先聚乙烯醇縮甲醛的吸水特性等，驗證改質成功、有效改善聚乙烯醇縮甲醛泡棉物理性質。

本研究實驗探討內容如下：

1. 反應率分析：藉由 UV-vis 測量吸收光值測量反應後的甲醛含量，探討加入馬來酸酐是否有影響後續縮醛反應的反應率。
2. 反應機制：利用 FTIR 測試對比 PVF Foam 和 PVA-MA Foam 吸收值峰的變化和位移，藉由官能基伸縮振動現象判斷馬來酸酐是否有接枝上；利用 NMR 檢測氫譜對比 PVF Foam 和 PVA-MA Foam 氫原子的吸收值峰的變化和位移，判斷馬來酸酐是否有接枝上。
3. 機械性質分析：利用材料試驗機測試添加馬來酸酐是否有改善其機械性質，楊氏模量與伸長率的變化；利用 DMA 動態機械分析觀察儲存模量以及損失模量的變化改變。
4. 結構與孔隙率分析：利用 SEM 觀察樣品的表皮結構與內部結構，並進行孔隙率分析，探討添加馬來酸酐是否會影響其結構與孔洞。
5. 含水率與保水率分析：利用 TGA 等速升溫判定其含水率和固定溫度測量其脫水速率是否有改變。
6. 玻璃轉換溫度分析：利用 DSC 檢測看 T_g 變化，添加馬來酸酐是否有影響聚乙烯醇的結晶性。

4-1 反應率分析

4-1-1 標準檢量線與甲醛濃度的測量

使用 3-5-1 節的測試方法，經由 UV-Visible Spectrophotometer 而測定甲醛的濃度變化，可得到如 Figure 4-1 的標準檢量線。

由於聚乙烯醇縮甲醛泡棉反應完成時，持續增加反應時間，對於反應率的提升並無太大的助益，反而樣品的強度則會隨之提高，但是增加的幅度趨於緩和，以空白聚乙烯醇縮甲醛泡棉來解釋此現象發生：當反應時間達 8 小時，聚乙烯醇會因為側鏈官能基與甲醛產生縮醛反應而形成交聯結構，使得高分子鏈段彼此會相互箝制，所以剩餘的羥基與甲醛相互碰撞發生反應的機率降低，因此反應率會趨於穩定值；然而在高分子鏈中，仍含有大量未反應完全的羥基，當反應時間持續增加時，會受到分子內和分子間氫鍵與凡德瓦爾吸引力的影響，使得高分子間交聯結構產生向內收縮的情況，而造成整體的固體表觀密度增加^[5]。

本研究在考量添加馬來酸酐情況下，可以干擾聚乙烯醇縮醛反應形成交聯結構的速度以及降低內縮合反應的發生，因此將反應時間固定為 20 小時和反應溫度固定 60°C，比對添加不同濃度馬來酸酐與聚乙烯醇的條件下，由甲醛濃度的實際變化量，來計算聚乙烯醇與甲醛反應成為聚乙烯醇縮甲醛的轉化率。由實驗結果 Figure 4-2，由於在相同體積與時間之下聚乙烯醇固成分濃度提升，造成羥基與甲醛相互碰撞發生反應的機率升高，造成增加聚乙烯醇固成分濃度反應率有微量提升的現象；同理可知隨著添加的馬來酸酐濃度提升、黏度升高，反應率也有微量提升的趨勢，由此可知馬來酸酐存在雖干擾其高分子鏈運動但不影響形成泡棉的反應率。

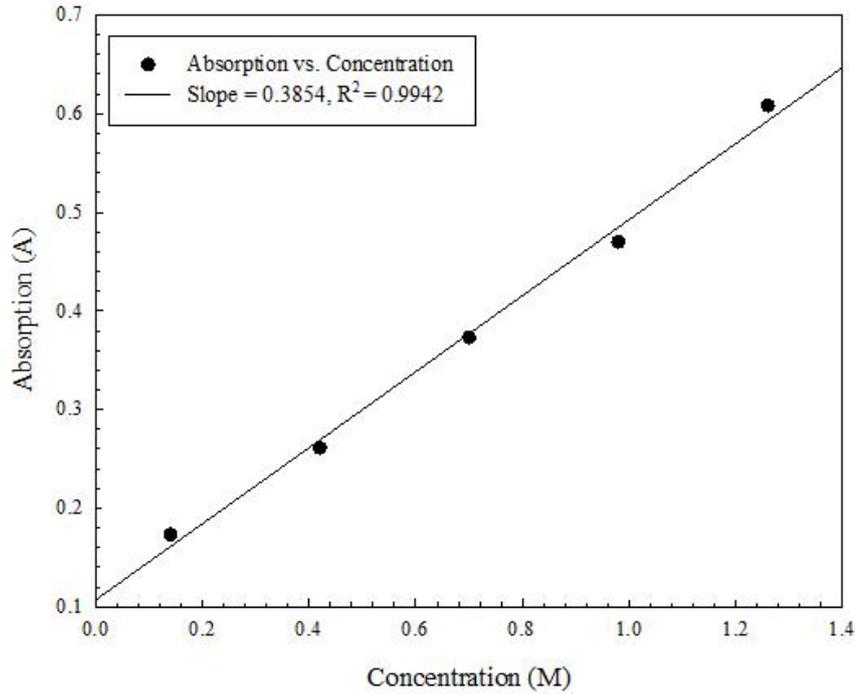


Figure 4-1 利用 UV-Vis 固定在波長為 412nm 時，對不同濃度的甲醛溶液作標準檢量線圖

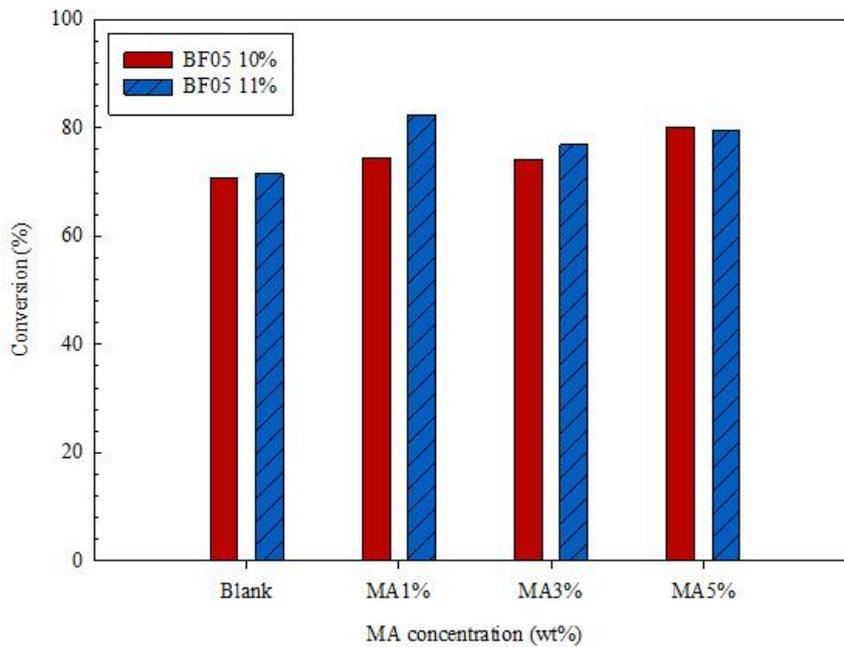


Figure 4-2 在添加不同濃度馬來酸酐的條件下，聚乙稀醇與甲醛反應成聚乙稀醇縮甲醛的反應率關係圖(聚乙稀醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\% - 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

4-1-2 馬來酸酐與聚乙烯醇反應率分析

由於馬來酸酐和聚乙烯醇氧化接枝的程度和反應速率有關係，因此本實驗分析使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇(PVA)作為反應物，PVA 成分佔整體溶液 10wt% - 11wt%，並在相同操作條件下添加固定濃度的馬來酸酐，在微量過硫酸鉀的催化下使兩者進行接枝反應，根據反應時間的增加，取樣到紫外光/可見光分光光譜儀測量，在不同時間下，探討馬來酸酐與聚乙烯醇反應過程的吸收值變化^[13]，再與相同條件下純聚乙烯醇之吸收值來比較。

根據 Figure 4-3 至 Figure 4-4 所示，UV-Vis 結果在 PVA 中加入馬來酸酐後的改變，的確會在波長 290 nm⁻¹ 明顯增加吸光值，但是在 Figure 4-4 中，發現吸光值大於 1，代表紫外光波已完全被 PVA-MA 吸收，因此在此可見光譜分析法只能證實馬來酸酐和聚乙烯醇經氧化接枝過程會有新鍵結產生的現象。

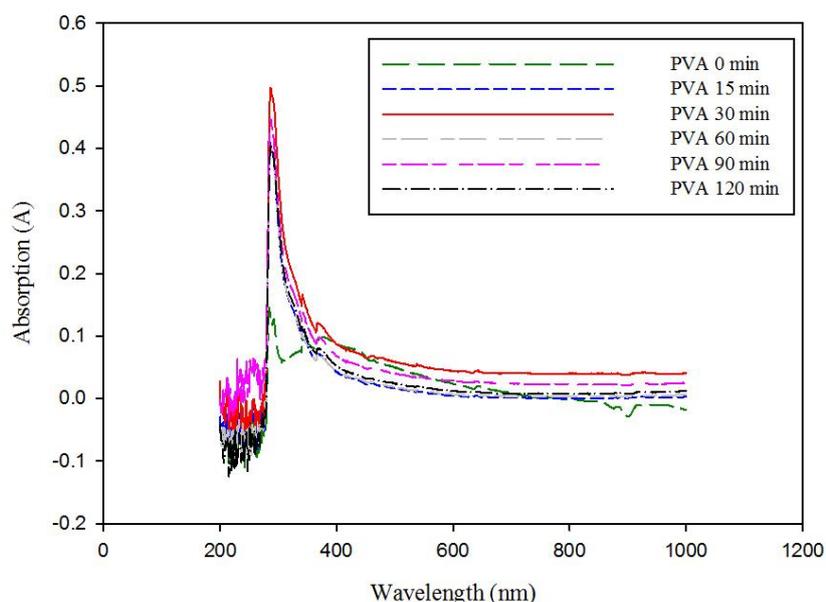


Figure 4-3 隨著反應時間增加，聚乙烯醇的 UV-Vis 吸收值分析

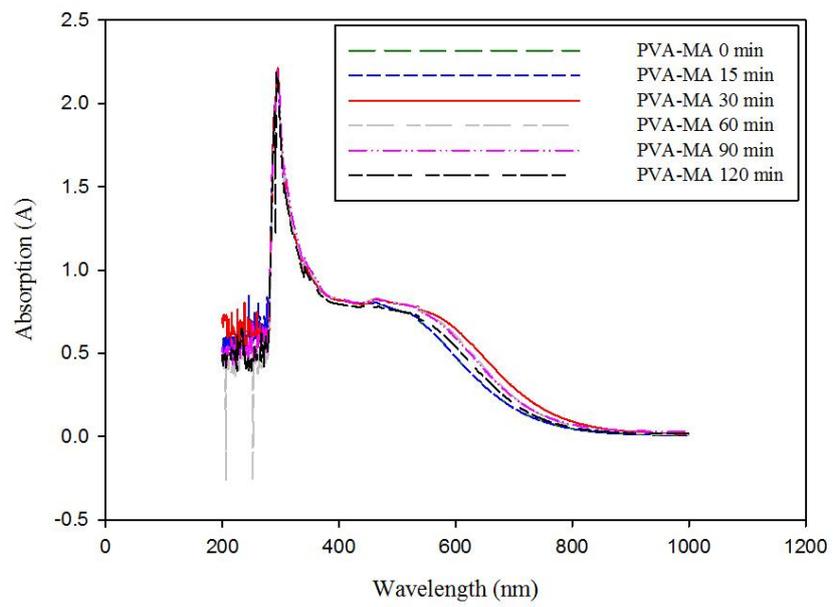


Figure 4-4 隨著反應時間增加，聚乙醇醇接枝馬來酸酐的 UV-Vis 吸收值分析

4-2 霍氏轉換紅外光譜分析- FTIR

經由 FTIR 測試的結果判斷，Figure 4-5 到 Figure 4-8 所示，參考 Table 4-1 吸收值位於 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 為羥基官能基 (O-H) 訊號峰，吸收值於 $2300\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 為二氧化碳 (CO_2) 訊號峰。再對比聚乙烯醇縮甲醛泡棉 (PVF Foam) 與添加不同濃度的馬來酸酐交聯改性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉 (PVA-MA Foam)，發現在原來 PVF Foam 官能基的 C-O 伸縮振動在 $1050\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ ，經改性後其官能基轉變為酯鍵伸縮振動 (Ester C-O Stretching)，如 Figure 4-6 和 Figure 4-8 所示，在位於吸收值 1011 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} 以及 1131 cm^{-1} 有明顯的位移和強度改變。此外，在吸收值 1240 cm^{-1} 為 C-O-C 為酯類伸縮振動也有明顯的位移和強度改變；而位於 1174 cm^{-1} 為 C-O-H 伸縮振動的吸收值減少，可間接證明馬來酸酐的交聯改性減少了一OH 使 C-O-H 官能基的特徵減弱。本研究其中最為明顯新增的吸收值峰位於 1720 cm^{-1} 為 C=O 酯類伸縮振動，由此雙鍵特徵可以證實為 PVA 和 MA 之間確實有連接產生酯鍵結^{[44],[49],[51],[54],[56]}。

根據 Figure 4-9 可以證實加入過硫酸鉀對馬來酸酐接枝反應有相當的影響，文獻指出若無加入過硫酸鉀，依然會發生反應但是接枝的效果較差，若 C=C 共軛雙鍵較多時，則會導致頻率較低；在 Figure 4-9 證實加入過硫酸鉀的 FTIR 吸收峰值在 1715 cm^{-1} 與未加入過硫酸鉀吸收峰值在 1730 cm^{-1} 。Figure 4-10 為馬來酸酐接枝聚乙烯醇縮甲醛對照過硫酸鉀以及馬來酸酐原來的 FTIR 光譜圖，證實馬來酸酐確實為反應到聚乙烯醇上^[47]。

Table 4-1 紅外光譜吸收波長與官能基對照表

Wavenumber(cm^{-1})	Stretching
3000-3500	O-H
2930	C-H
2300-2400	CO_2
1720	C=O Ester
1075-1150	C-O
1240	C-O-C
1174	C-O-H

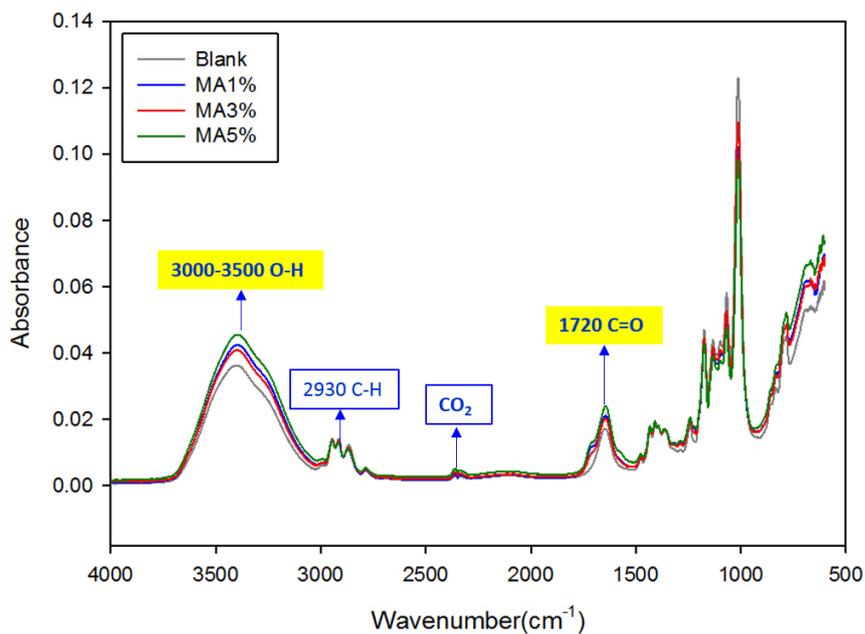


Figure 4-5 添加不同比例的馬來酸酐的 PVF Foam 利用 FTIR 分析官能基變化，
 範圍 $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；
 $Trxn = 60^\circ\text{C}$)

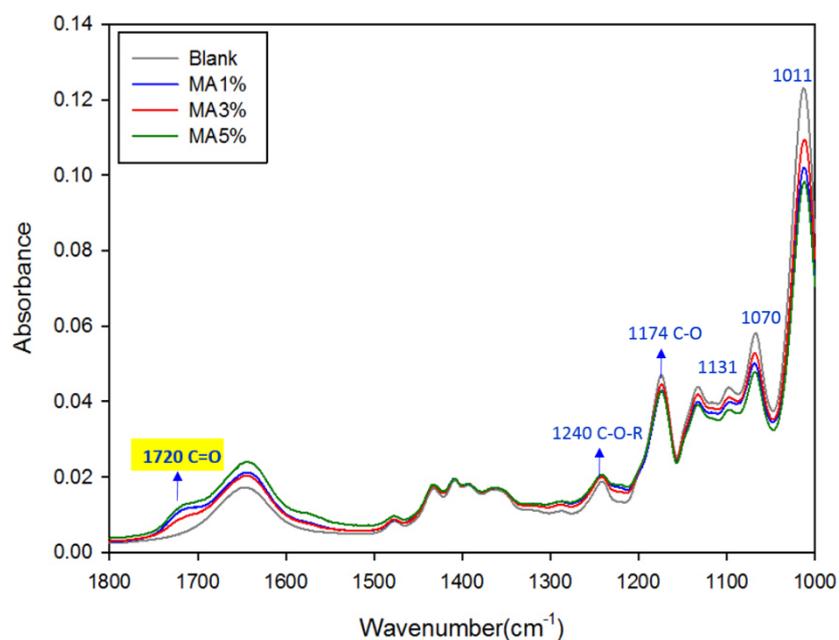


Figure 4-6 添加不同比例的馬來酸酐的 PVF Foam，利用 FTIR 分析官能基變
 化，範圍 $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ (聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 -$
 99.2% ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)

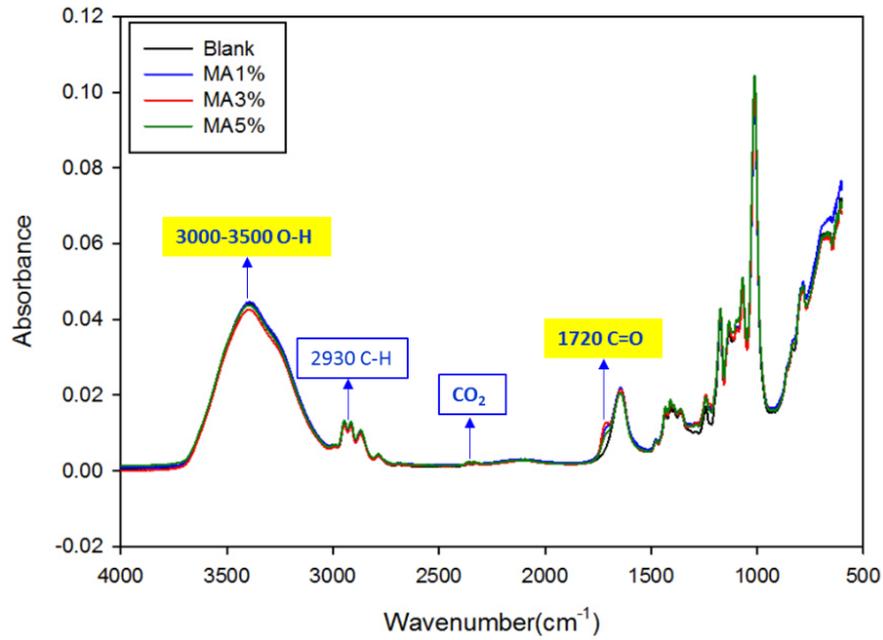


Figure 4-7 添加不同比例的馬來酸酐的 PVF Foam，利用 FTIR 分析官能基變化，範圍 $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)

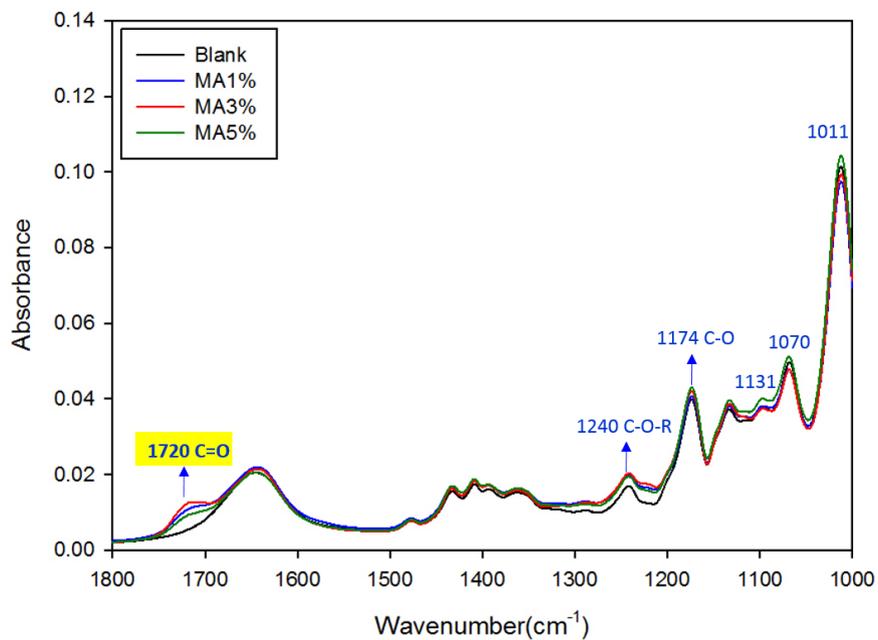


Figure 4-8 添加不同比例的馬來酸酐的 PVF Foam，利用 FTIR 分析官能基變化，範圍 $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ (聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)

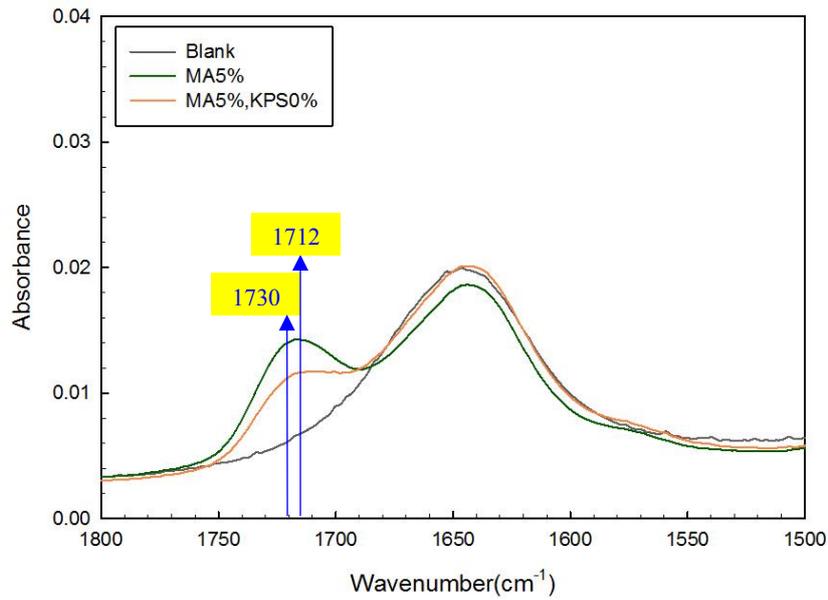


Figure 4-9 加入過硫酸鉀與未加入過硫酸鉀比對照，FTIR 分析官能基變化，範圍 $1000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ (聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} = 10\text{wt}\%$ ；馬來酸酐： $C_{\text{MA}} = 5\text{wt}\%$)

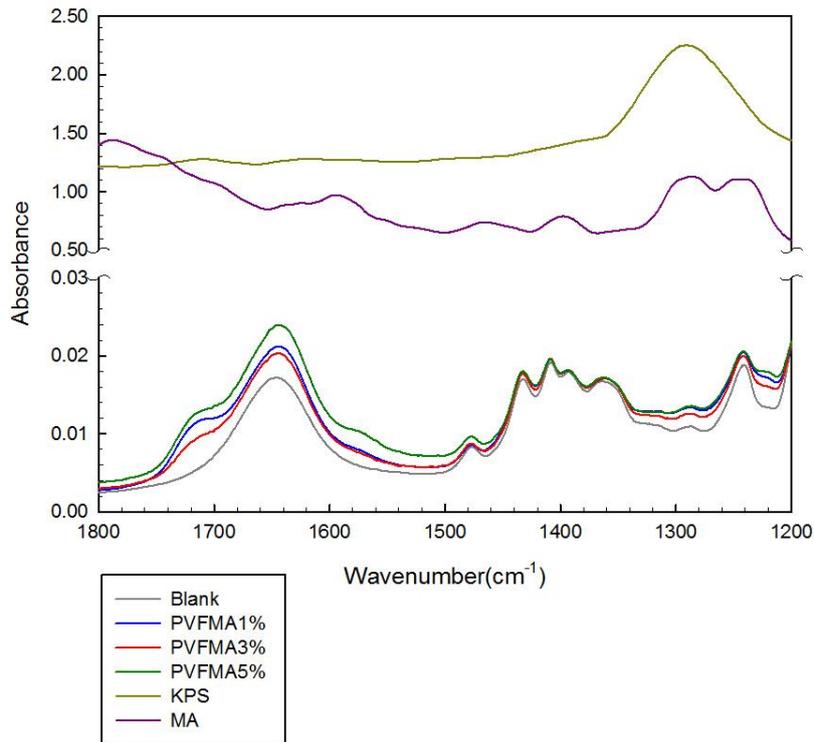


Figure 4-10 過硫酸鉀與馬來酸酐比較 PVA-MA Foam，利用 FTIR 分析官能基變化，範圍 $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ (聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}} = 10\text{wt}\%$ ； $\text{DP} = 500$ ； $\text{DH} = 98.5 - 99.2\%$ ； $\text{Trxn} = 60^\circ\text{C}$)

4-3 核磁共振分析- NMR

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)指在磁場中的原子核會沿磁場方向呈平行或反平行方向的有序排列，施加特定頻率的無線電波會使原子核的自旋會發生翻轉。物質中的原子核，在某些狀況下，會以角動量運動，即自旋的方式，而變得有磁性。核磁共振光譜法是在探討物質與電磁波作用時的光譜分析方法。將分子置入強大的外磁場中，核磁距與外加磁場相互作用，就會吸收無線電波。在測量同一種原子，會因為原子在分子中所處的位置的不同而吸收不同的無線電波頻率，因此運用此種現象測量，可以推斷相鄰同種類原子間的距離或是原子在分子中的位置，有助於分析分子的結構。

根據 Figure 4-11^{[59], [60], [61]}與實驗結果 Figure 4-12 和 Figure 4-13 判斷，NMR 圖譜顯示氫原子吸收電波頻率確實有產生位移改變；而峰寬增大的原因推測為樣品因為馬來酸酐接枝後，使訊號在 3ppm 以上的 H 原子數目增加^[54]，亦或是隨著馬來酸酐的濃度增加，黏度也增加導致濃度不均勻，影響均場效果等原因所致。

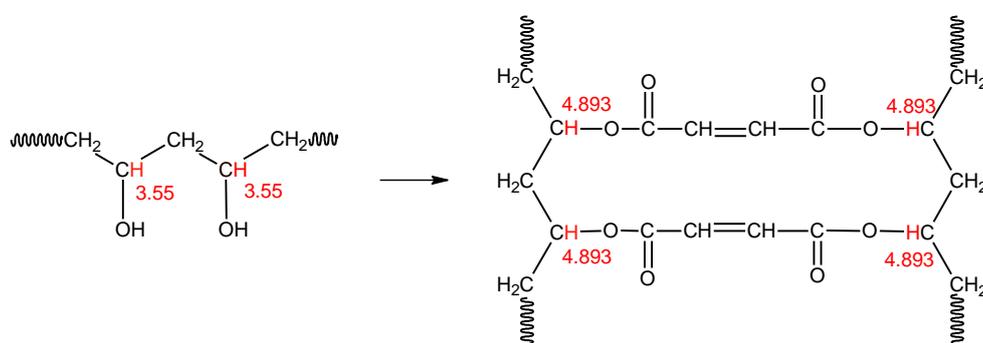


Figure 4-11 預測聚乙醇醇與馬來酸酐接枝反應後的 NMR 之 ^1H 譜圖

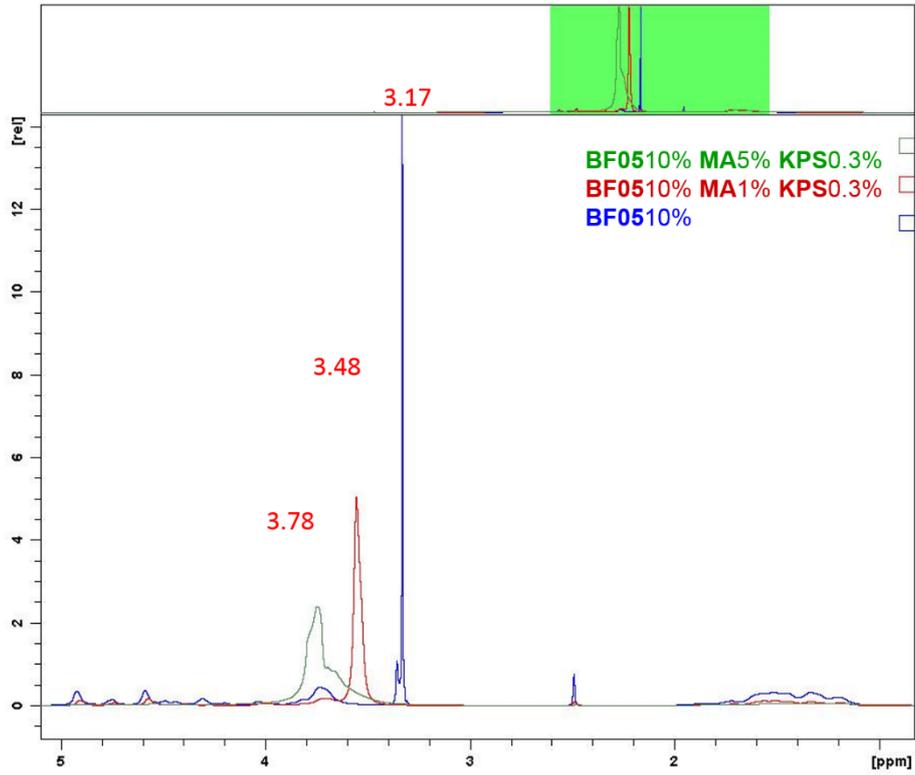


Figure 4-12 PVF Foam 與 PVA-MA Foam 經 NMR 分析之 ^1H 譜圖

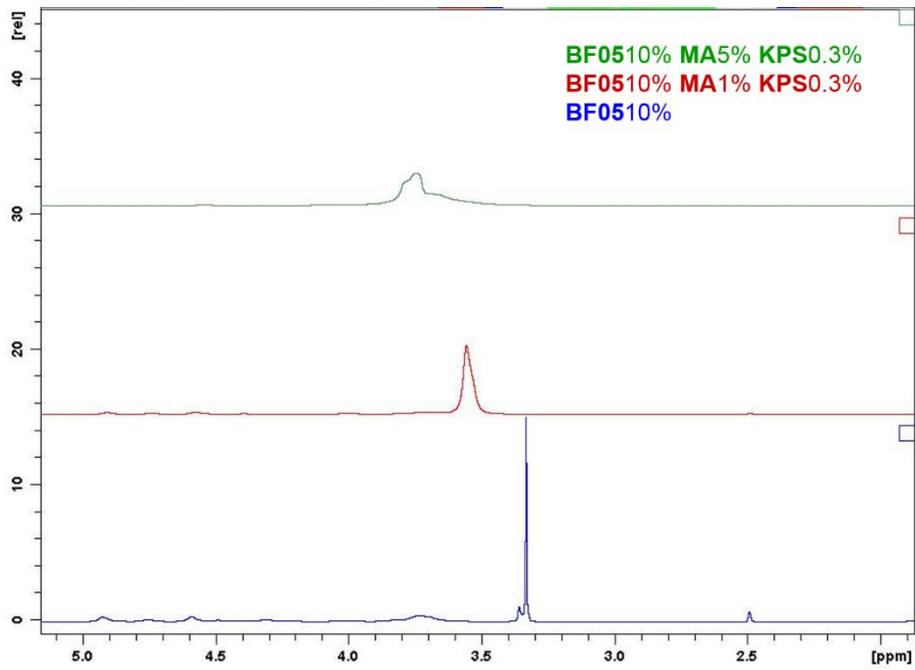


Figure 4-13 PVF Foam 與 PVA-MA Foam 經 NMR 分析之 ^1H 譜疊圖

4-4 機械性質分析- Instron

依照 3-6-3 節的測試方法，使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為主要反應物，固定聚乙烯醇成份為 10wt%至 11wt%後，並添加不同濃度的馬來酸酐，再以甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 60°C 製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉和聚乙烯醇縮醛泡棉後，將樣品保持濕潤並且利用材料試驗機裁切出啞鈴型的標準試片，最後以拉力試驗機測量各個樣品的機械強度和伸長量。

由於添加馬來酸酐交聯改性，降低後續的聚乙烯醇縮醛反應以及內收縮反應的機率，使其交聯結構密度較未改性的聚乙烯醇縮醛泡棉低；其高分子鏈鏈與鏈之間的結構較長，有助於降低硬度，提高柔軟度，此情況可藉由 Figure 4-14 至 Figure 4-19 皆可看出添加馬來酸酐有效低楊氏模量，高延性的趨勢，如聚乙烯醇固成份為 10wt%以及馬來酸酐濃度為 1%時，其模量可以降低 75%，伸長量增加至原來 80%，大幅提升聚乙烯醇縮醛泡棉的柔軟性。但是隨著馬來酸酐濃度增加，取代了多數聚乙烯醇本身高分子鏈中的羥基，加上後續與甲醛的縮醛反應，使整體黏度大幅上升，產生凝膠化現象使其交聯結構較不完全，造成其伸長量明顯下降。

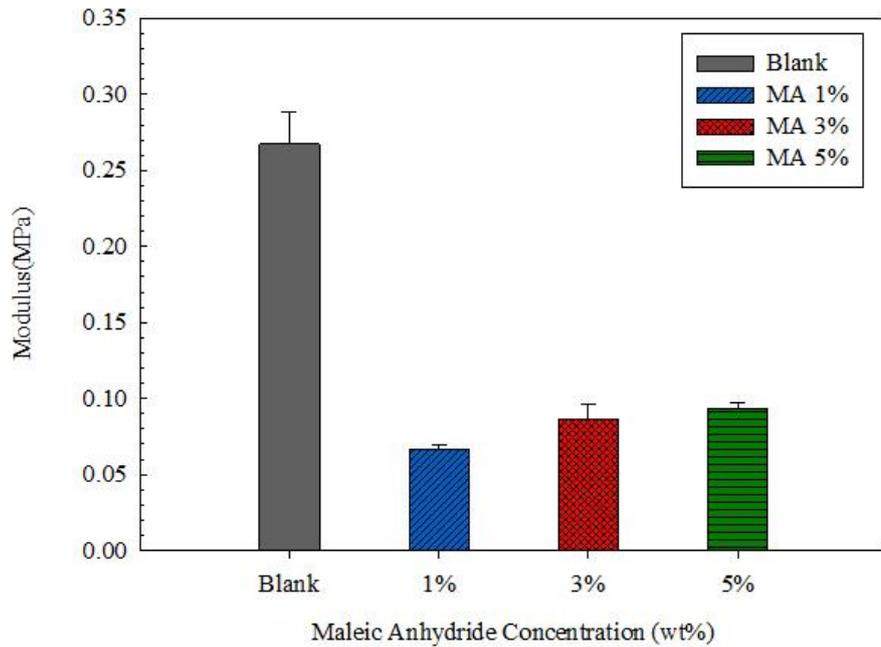


Figure 4-14 利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Modulus(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

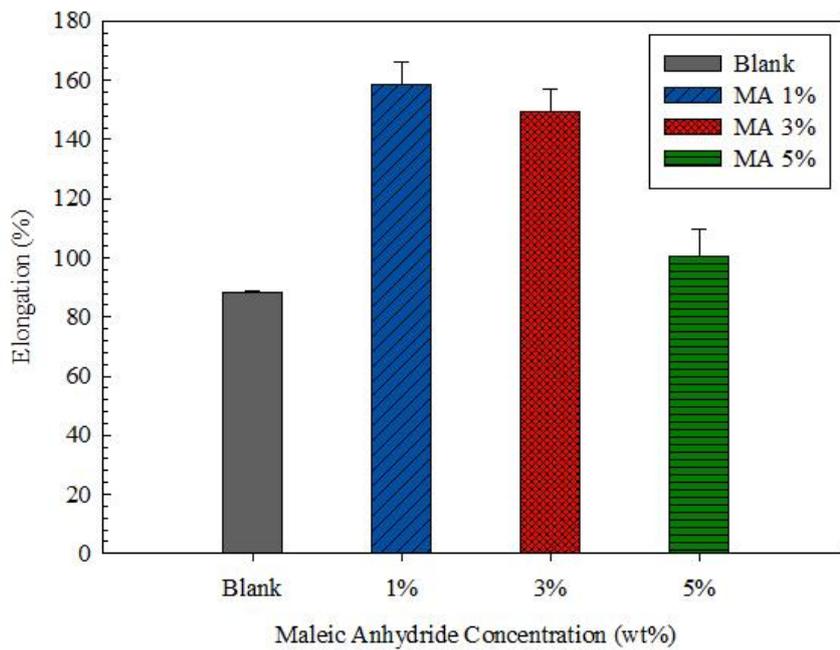


Figure 4-15 利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Elongation(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

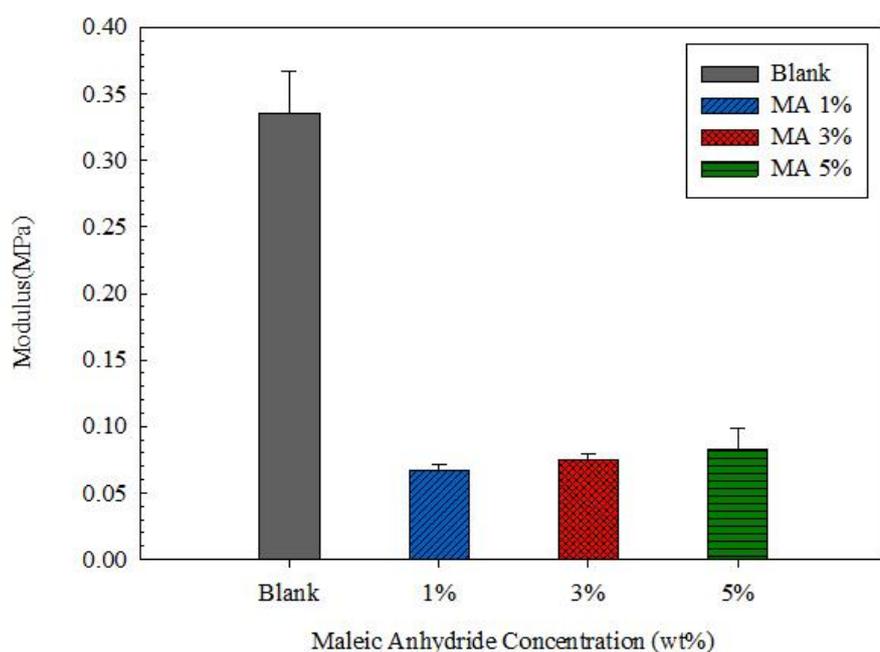


Figure 4-16 利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Modulus(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

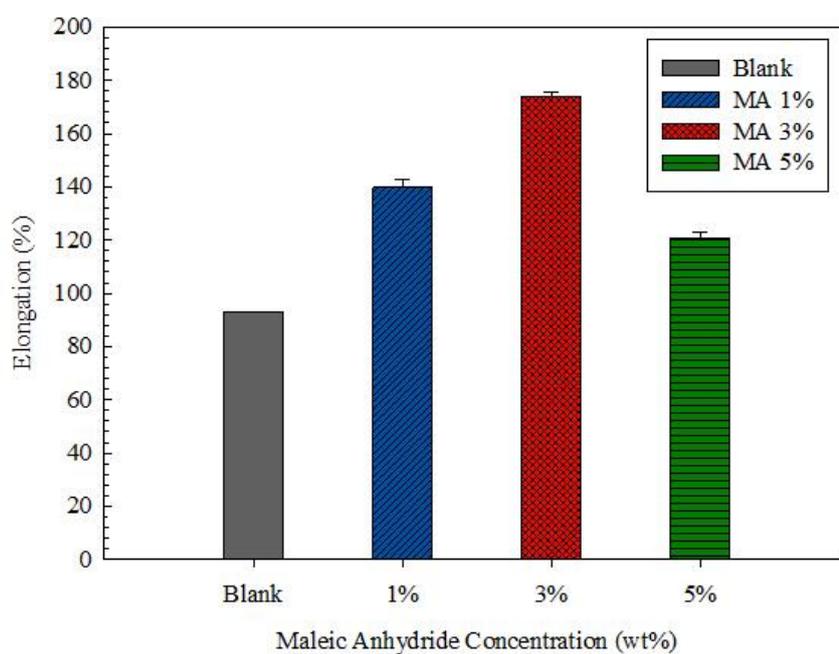


Figure 4-17 利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Elongation(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

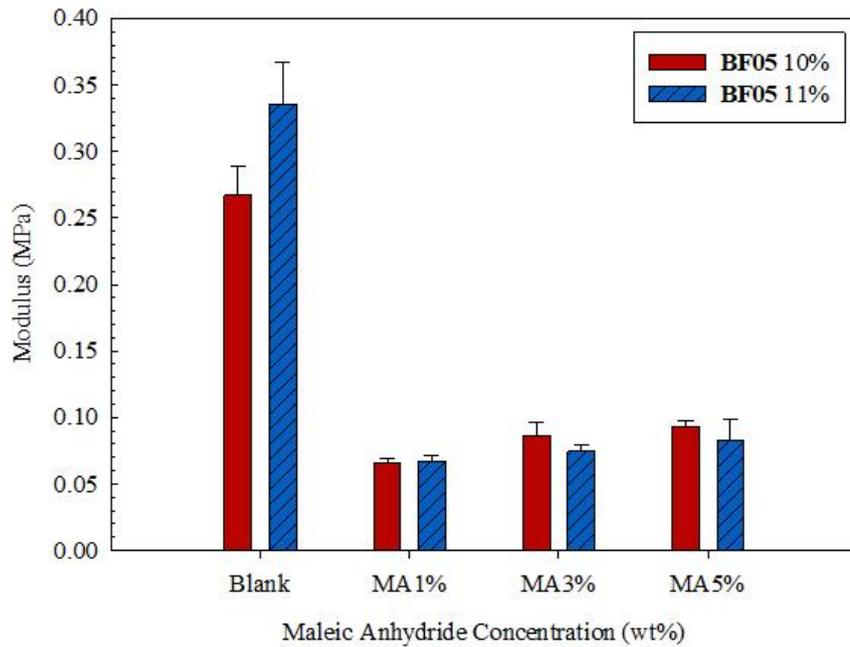


Figure 4-18 不同濃度下的聚乙烯醇與馬來酸酐，利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Modulus(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\% - 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

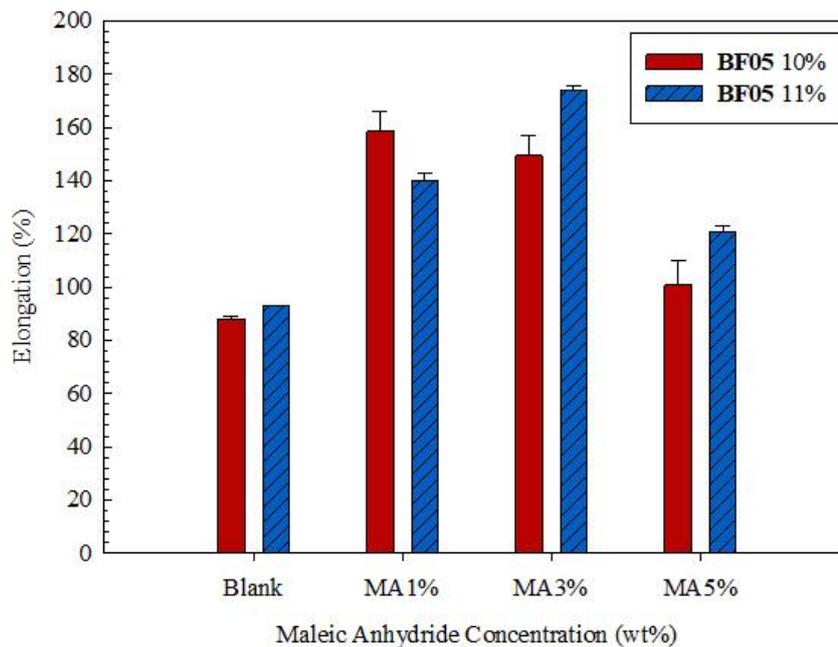


Figure 4-19 不同濃度下的聚乙烯醇與馬來酸酐，利用 Instron 測量多孔性 PVF Foam 的 Elongation(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\% - 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

4-5 聚乙烯醇縮醛泡棉的結構與孔隙率分析- FE-SEM

4-5-1 空白聚乙烯醇縮醛泡棉樣品

本研究使用聚合度 500 完全水解型的聚乙烯醇為主要反應物，聚乙烯醇佔總溶液濃度為 10wt%以及 11wt%，並添加小麥澱粉為造孔劑，佔總溶液濃度為 3wt%，經過完全糊化反應後，再加入甲醛進行縮醛反應以及硫酸作為催化劑，並控制反應溫度為 60°C，製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。樣品完成後，將樣品利用 3-6-2 方法分析 PVF Foam 其結構以及孔隙率。Figure 4-20 至 Figure 4-23 為不同固成分以及放大倍率下的空白 PVF Foam。

由於聚乙烯醇與甲醛的縮醛反應進行時，此時整體溶液的黏度會提升，交聯結構與水份產生相分離現象，在反應過程所生成的微量水份，因為泡孔較小具有較高的表面活性，較易擴散至泡孔較大的區域；造成兩泡孔間交聯結構孔壁膜流失的排泄現象(Drainage)，導致產生併泡的現象，因此藉由增加聚乙烯醇的濃度，使整體溶液的黏度較高，使得泡孔間交聯結構孔壁膜的排泄現象降低^{[4],[5]}。探討其影響泡孔穩定度，利用孔隙率分析使用 Image-Pro Plus 的影像分析軟體，將 PVF Foam 樣品的 SEM 照片進行色階差異分析，來估算 PVF Foam 的孔隙率，結果如 Figure 4-36 至 Figure 4-39 所示。

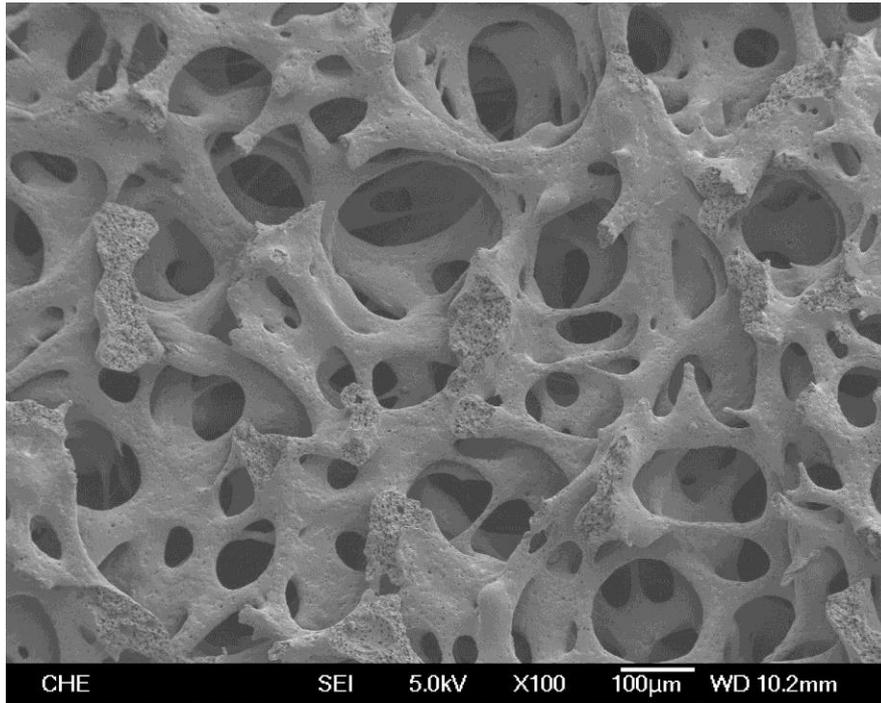


Figure 4-20 利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^\circ\text{C}$)

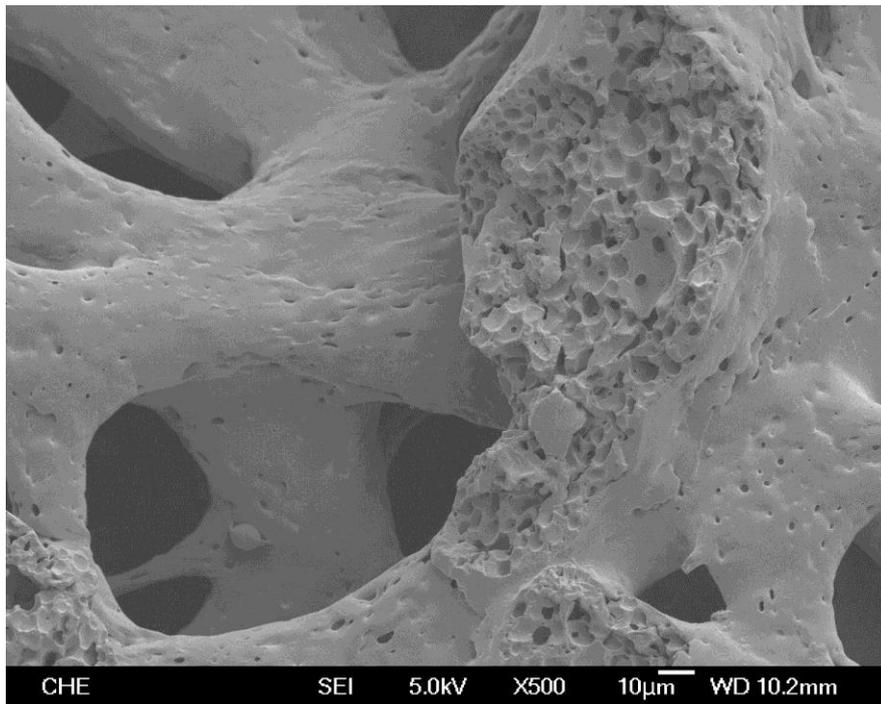


Figure 4-21 利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^\circ\text{C}$)

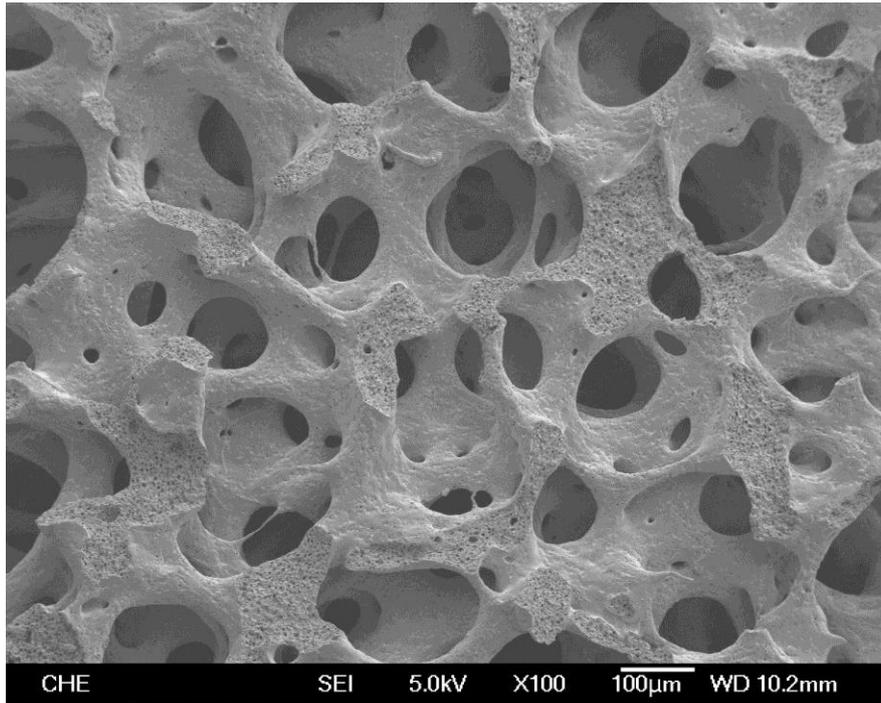


Figure 4-22 利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^\circ\text{C}$)

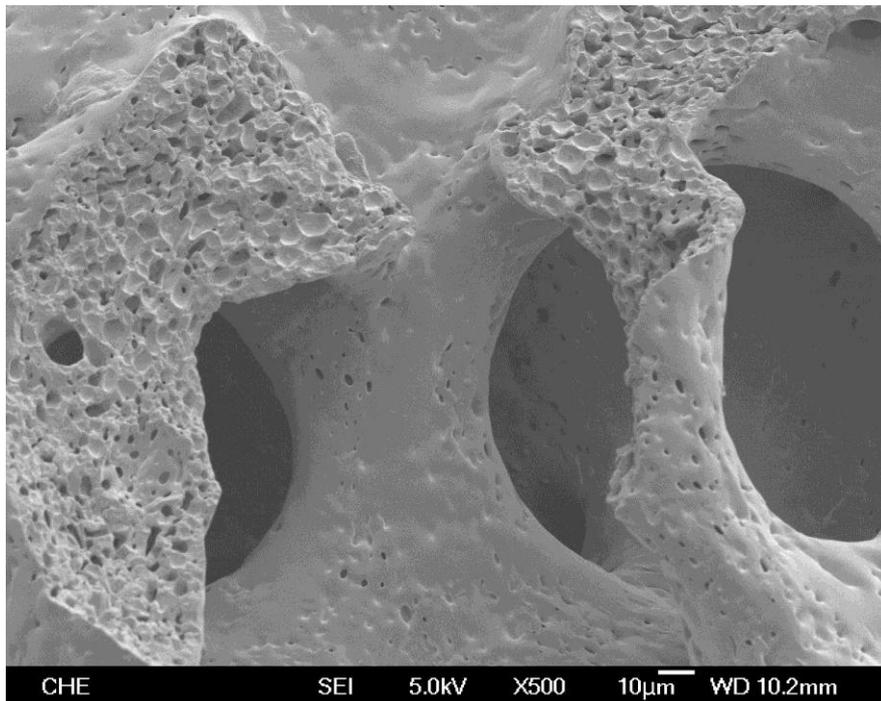


Figure 4-23 利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^\circ\text{C}$)

4-5-2 聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉

使用聚合度 500 完全水解型的聚乙烯醇為主要反應物，添加馬來酸酐交聯改性聚乙烯醇，而其中聚乙烯醇佔總溶液濃度為 10wt%以及 11wt%，馬來酸酐佔總溶液濃度為 1%、3%和 5%，接枝完成後並添加小麥澱粉為造孔劑，佔總溶液濃度為 3wt%，經過完全糊化反應後，再加入甲醛進行縮醛反應以及硫酸作為催化劑，並控制反應溫度為 60°C 製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。樣品完成後，將樣品利用 3-6-2 方法分析 PVF Foam 其結構以及孔隙率。

Figure 4-24 至 Figure 4-35 為不同固成分以及放大倍率下的 PVA-MA Foam 的 SEM 照片。利用孔隙率分析使用 Image-Pro Plus 的影像分析軟體，將 PVA-MA Foam 樣品的 SEM 照片進行色階差異分析，來估算 PVA-MA Foam 的孔隙率，結果如 Figure 4-36 至 Figure 4-39 所示。

4-5-2-1 聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉：固成分濃度 10wt%

Figure 4-24 至 Figure 4-29 在聚乙烯醇固成分為 10wt%時其表面結構以及孔壁結構，會因為添加馬來酸酐而造成 PVA-MA Foam 的壁上的細孔明顯增加，以及較空白 PVF Foam 的壁來得細；在馬來酸酐濃度增加到 5wt%的時候，反而使溶液黏度過高、流動慢，不但造成泡棉壁增厚，也使得造孔劑無法均勻分散於溶液中，包覆空氣形成更大的泡孔，造成膠凝化現象，因此孔洞分布較不均，因此必須考量到黏度影響到後續的縮醛反應，所以馬來酸酐的濃度不能夠過高。由此判斷在聚乙烯醇 10wt%時，馬來酸酐 3wt%為最佳配方。

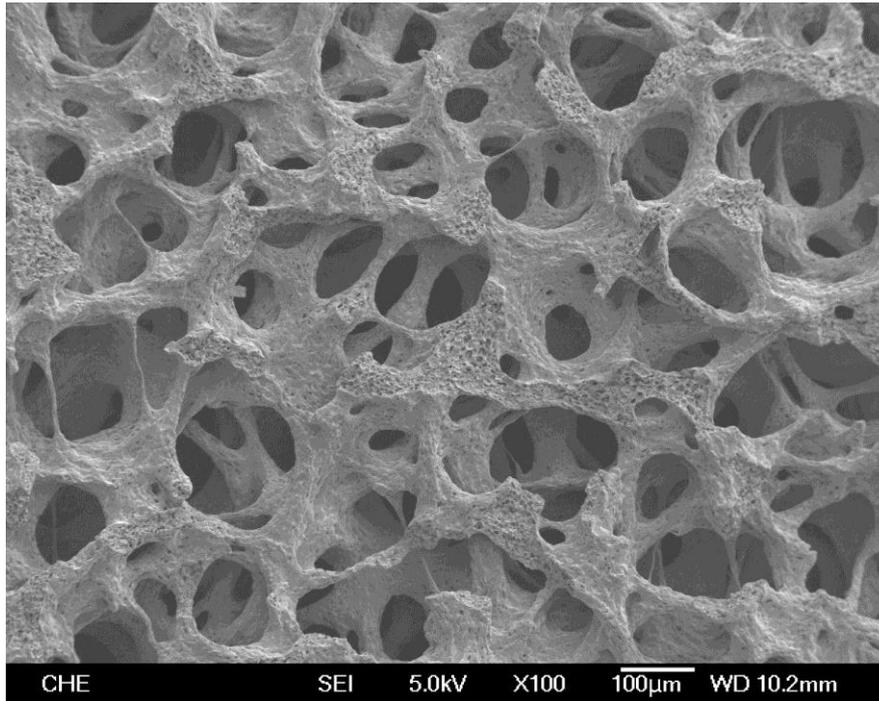


Figure 4-24 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $1\text{wt}\%$)

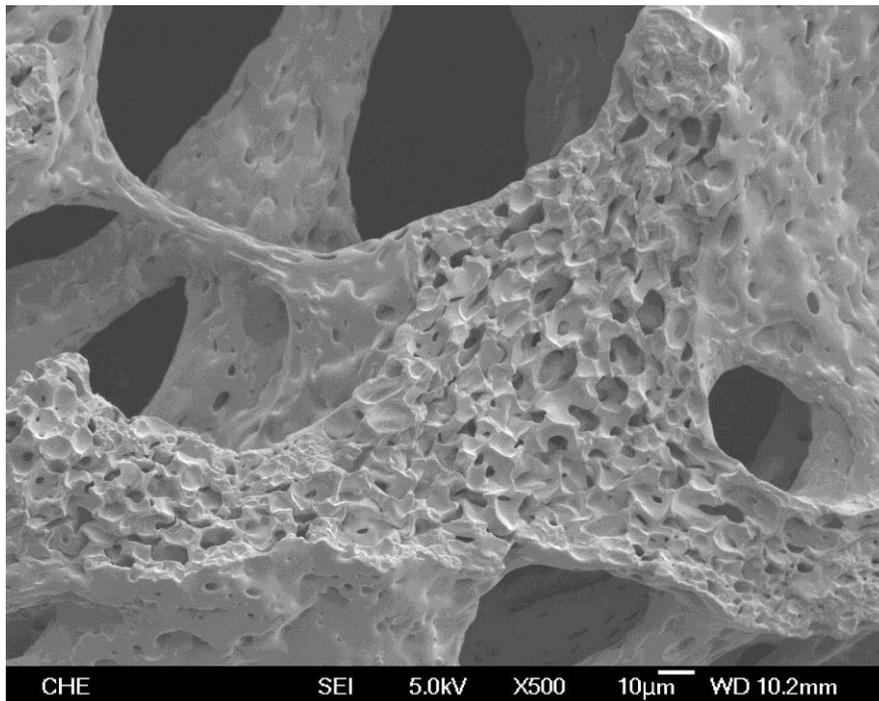


Figure 4-25 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $1\text{wt}\%$)

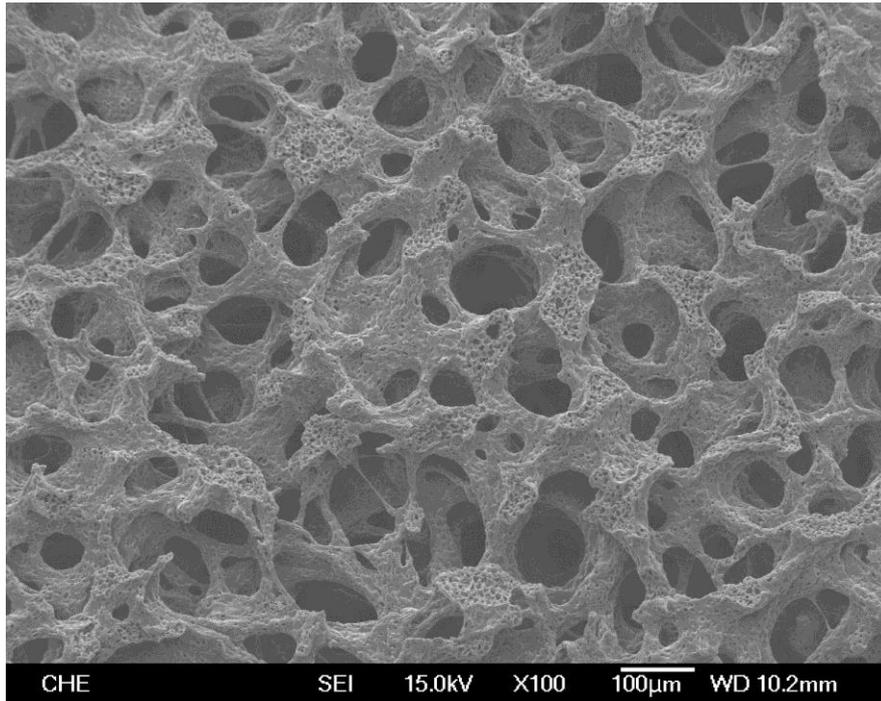


Figure 4-26 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $3\text{wt}\%$)

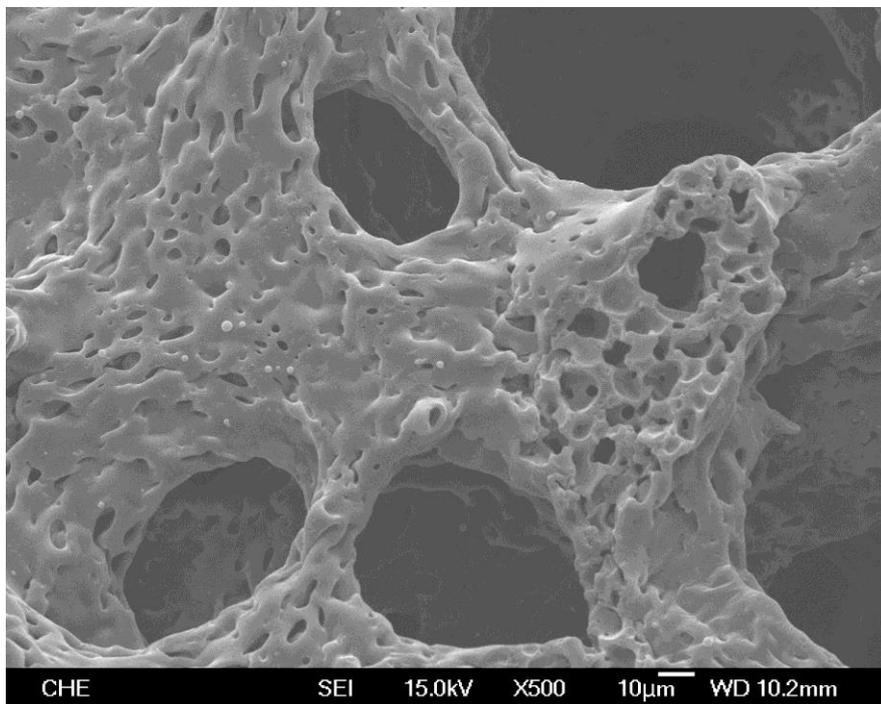


Figure 4-27 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $3\text{wt}\%$)

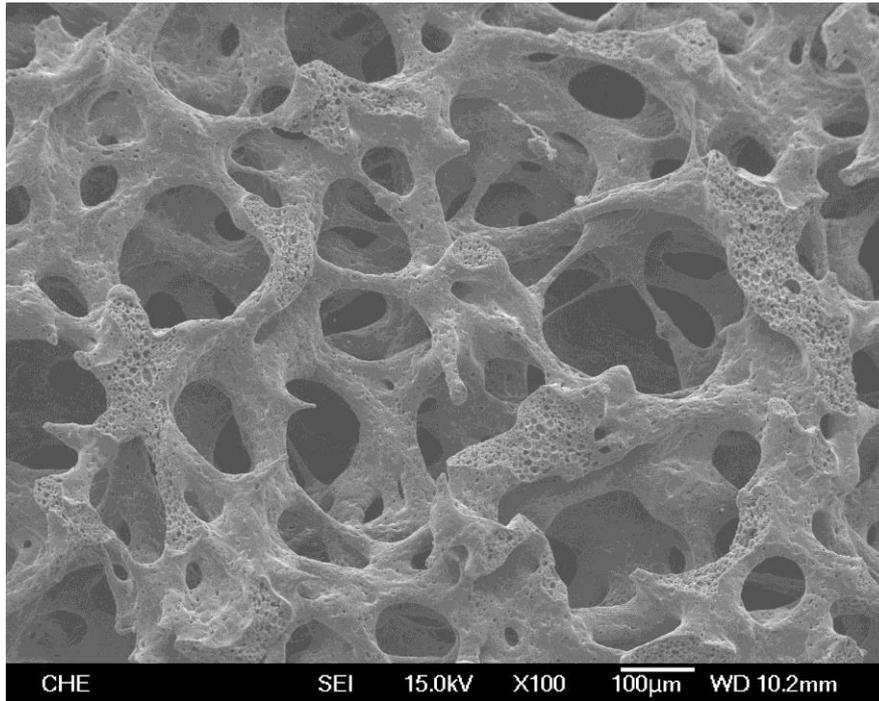


Figure 4-28 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $5\text{wt}\%$)

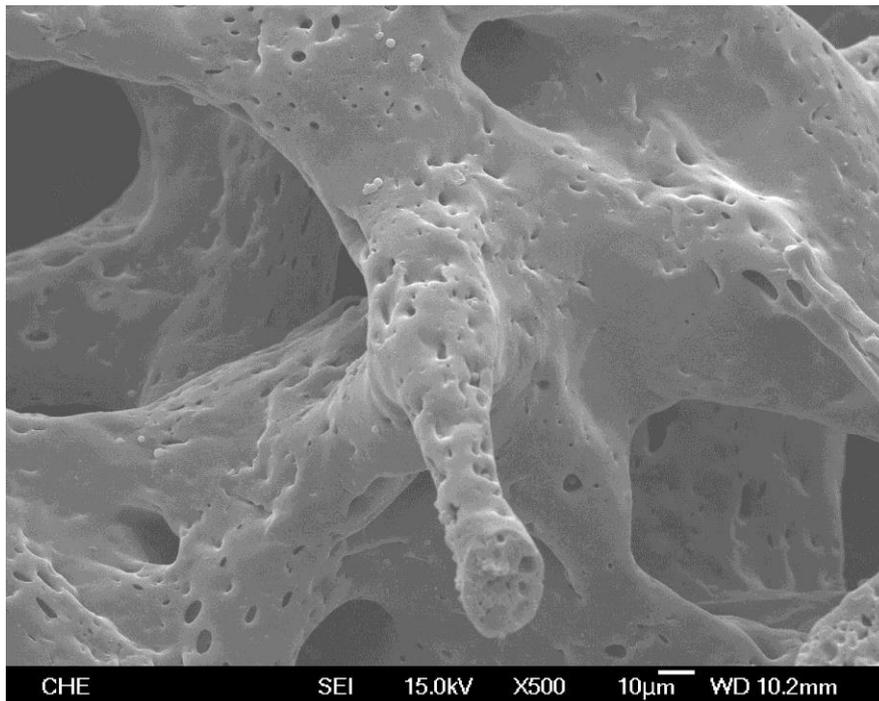


Figure 4-29 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $5\text{wt}\%$)

4-5-2-2 聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉：固成分濃度 11wt%

Figure 4-30 至 Figure 4-35 在聚乙烯醇固成分為 11wt%時其表面結構以及孔壁結構，會因為添加馬來酸酐而造成 PVA-MA Foam 的壁上的細孔明顯增加，以及較空白 PVF Foam 的壁來得細；尤其在固成分提高到 11wt%時，隨著馬來酸酐濃增加，使溶液黏度升高、流動速度慢，不但造成泡棉壁增厚，也使得造孔劑無法均勻分散於溶液中，由 SEM 照片中明顯看出澱粉顆粒，團聚在孔壁結構中。此外也易造成膠凝化現象，包覆空氣形成更大的泡孔，導致孔洞分布較不均，因此必須考量到黏度影響到後續的縮醛反應，所以馬來酸酐的濃度不能夠過高。由此判斷在聚乙烯醇 10wt%時，馬來酸酐 3wt%為最佳配方。

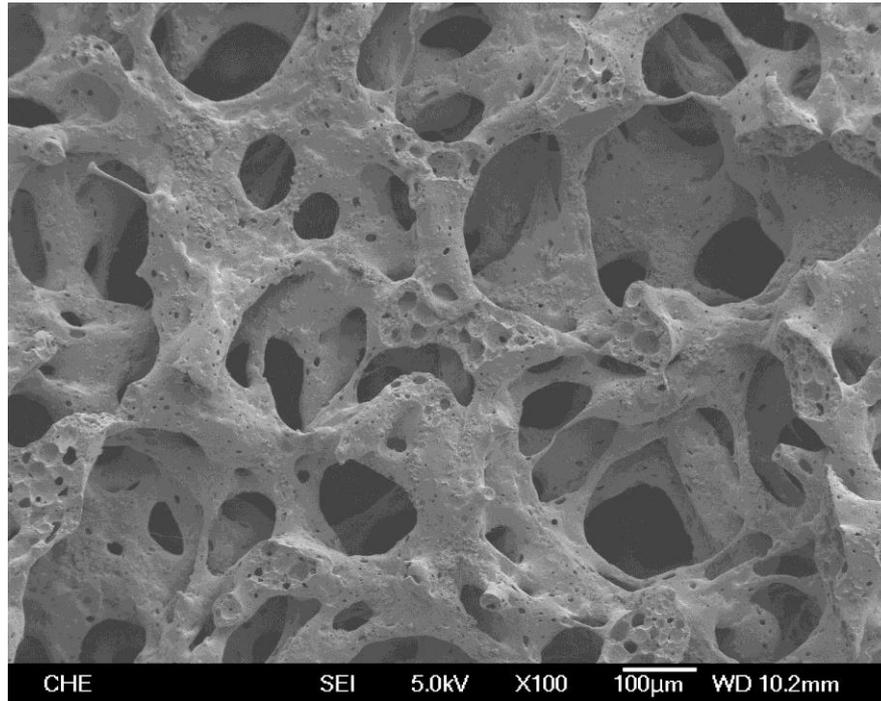


Figure 4-30 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $1\text{wt}\%$)

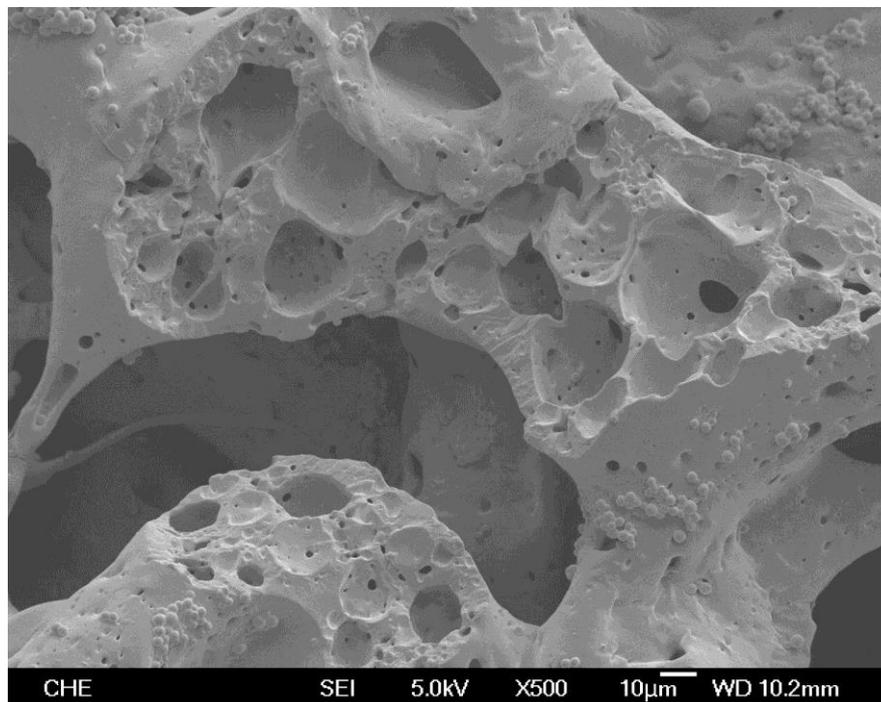


Figure 4-31 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $1\text{wt}\%$)

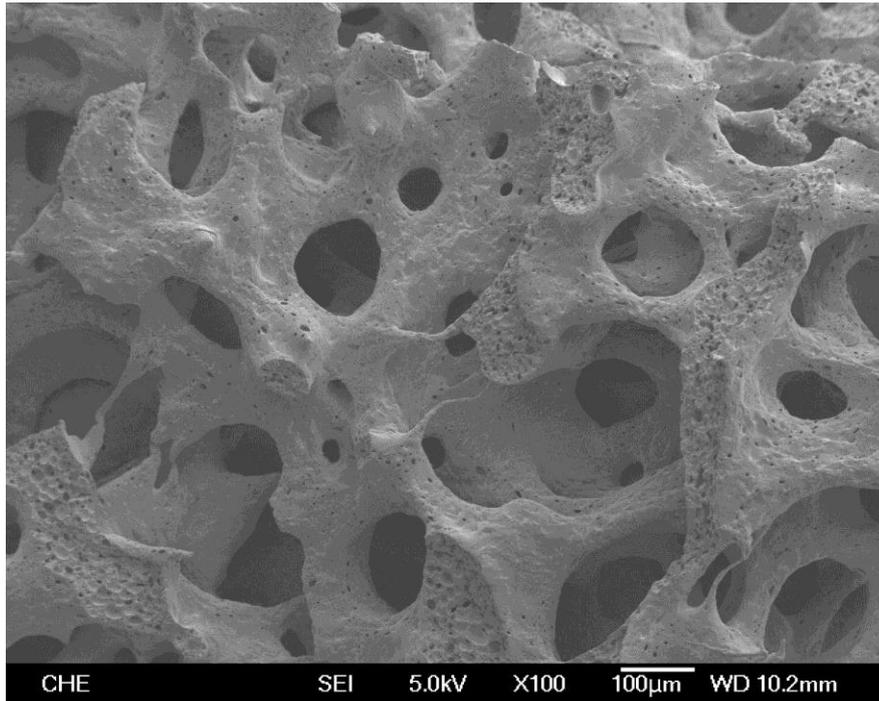


Figure 4-32 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $3\text{wt}\%$)

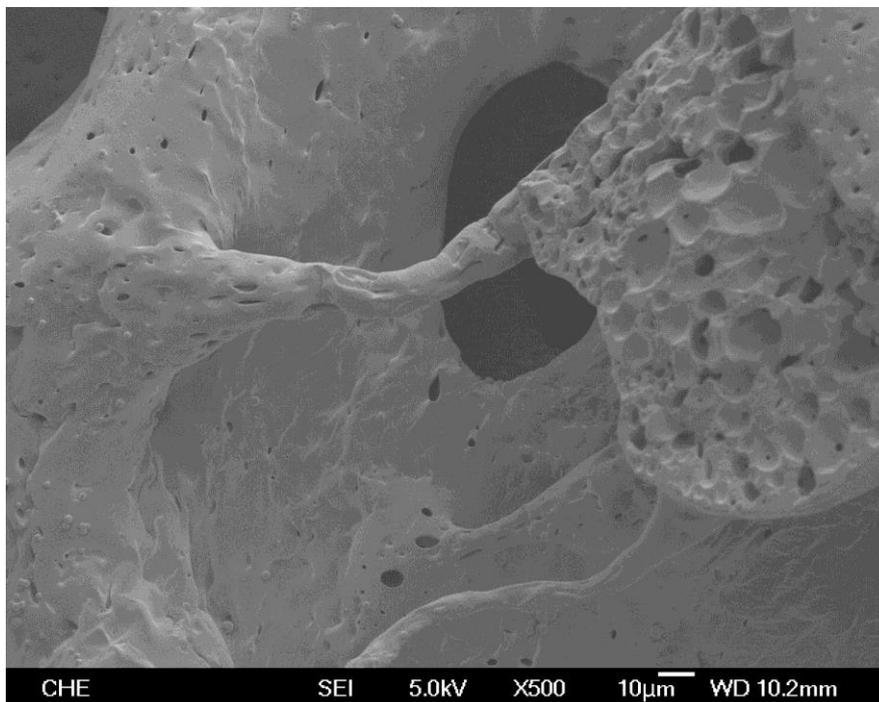


Figure 4-33 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $3\text{wt}\%$)

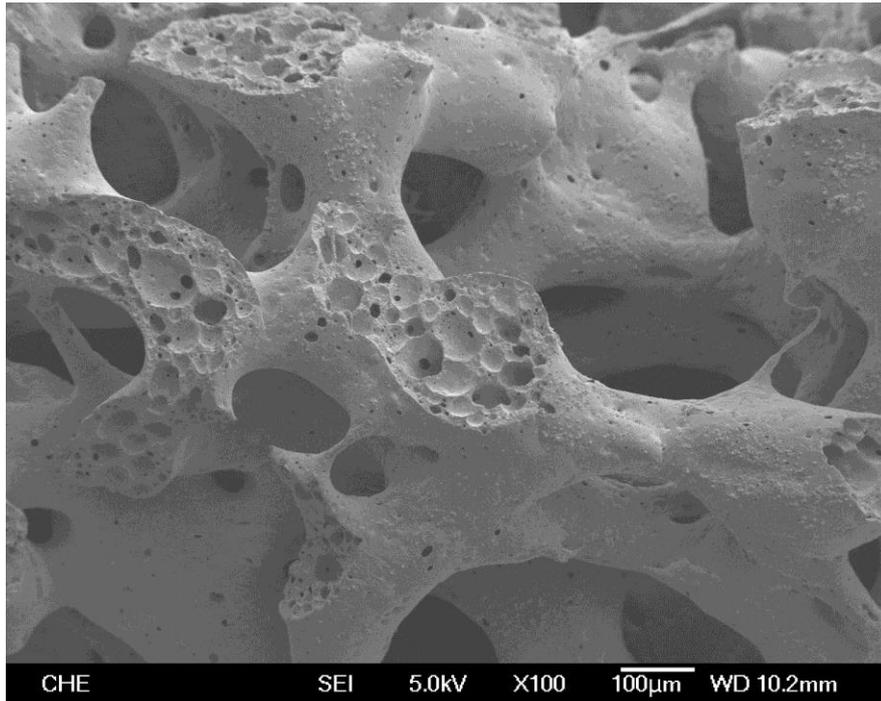


Figure 4-34 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的表面結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $5\text{wt}\%$)

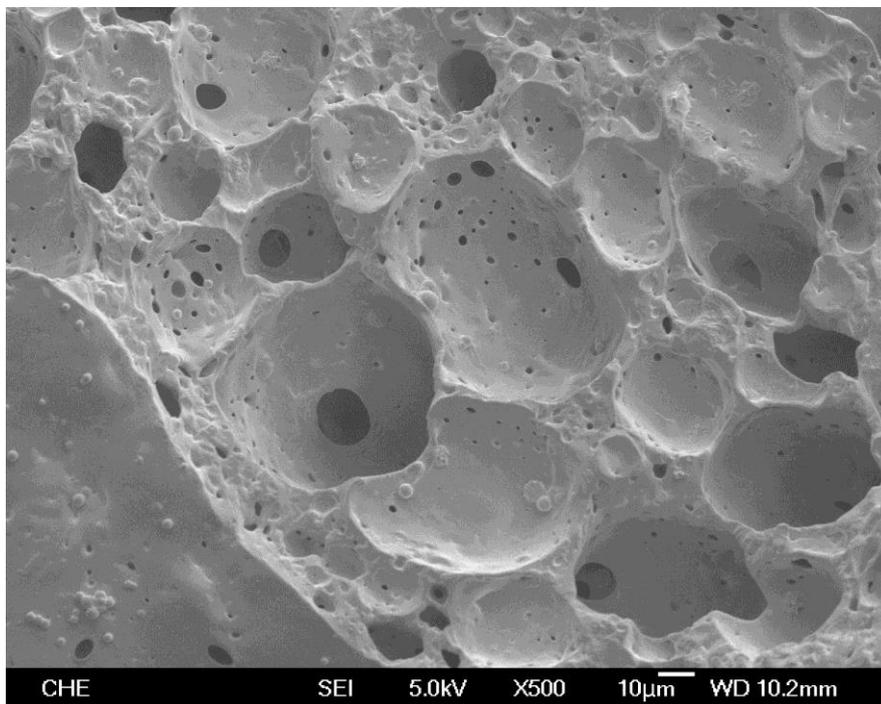


Figure 4-35 利用 SEM 觀察多孔性 PVA-MA Foam 的孔壁結構(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ；馬來酸酐 = $5\text{wt}\%$)

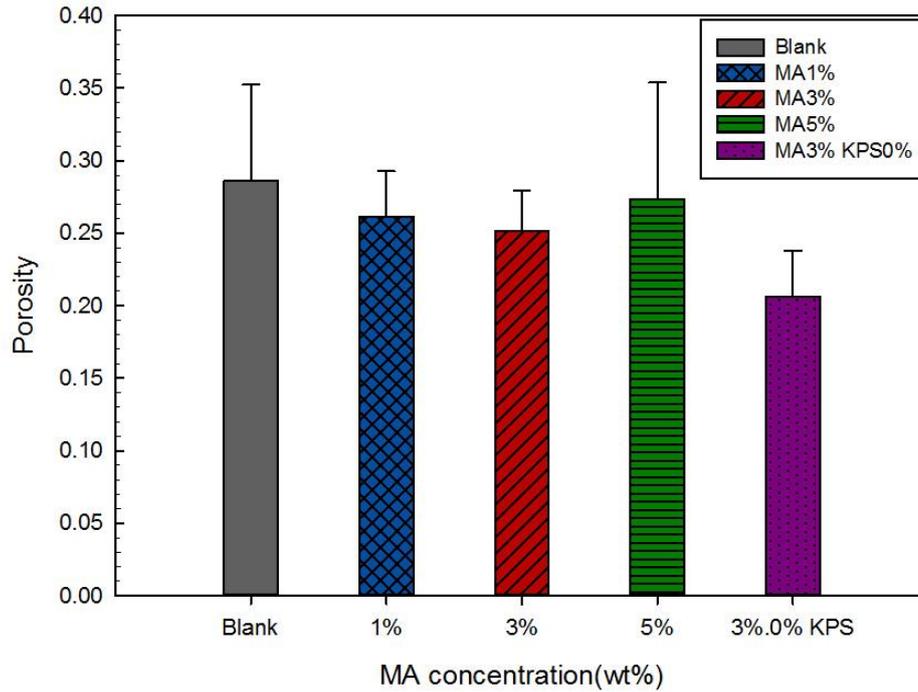


Figure 4-36 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用影像分析軟體，觀察多孔性 PVF Foam 的表面孔隙率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)

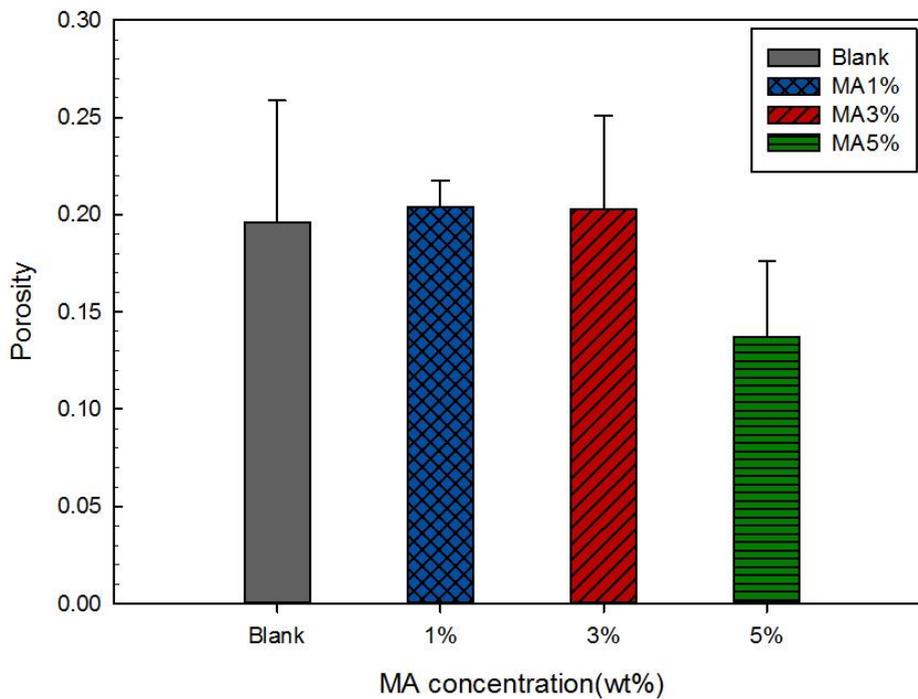


Figure 4-37 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用影像分析軟體，觀察多孔性 PVF Foam 的表面孔隙率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)

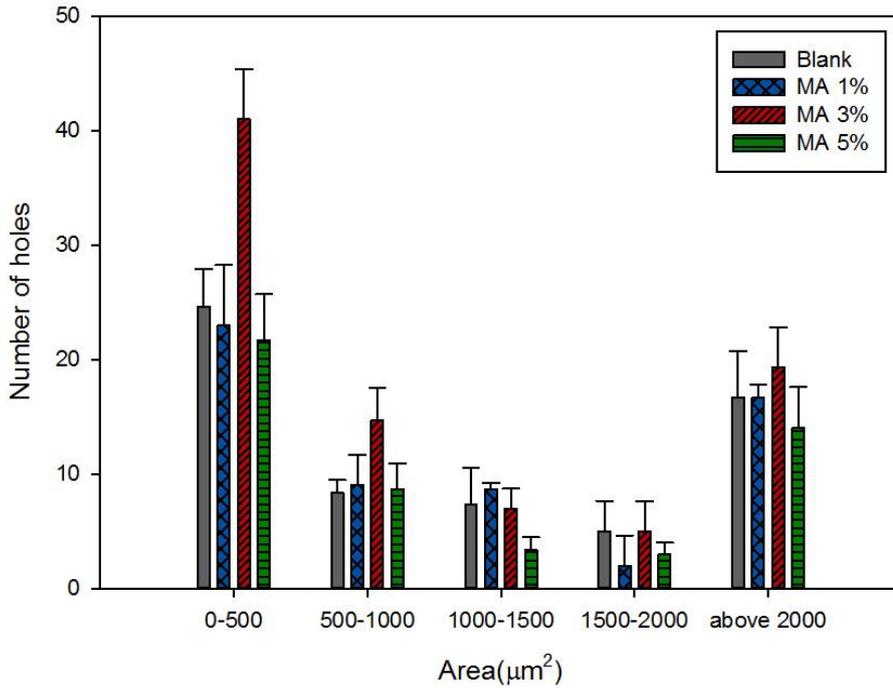


Figure 4-38 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用影像分析軟體，觀察多孔性 PVF Foam 的孔洞分布圖(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)

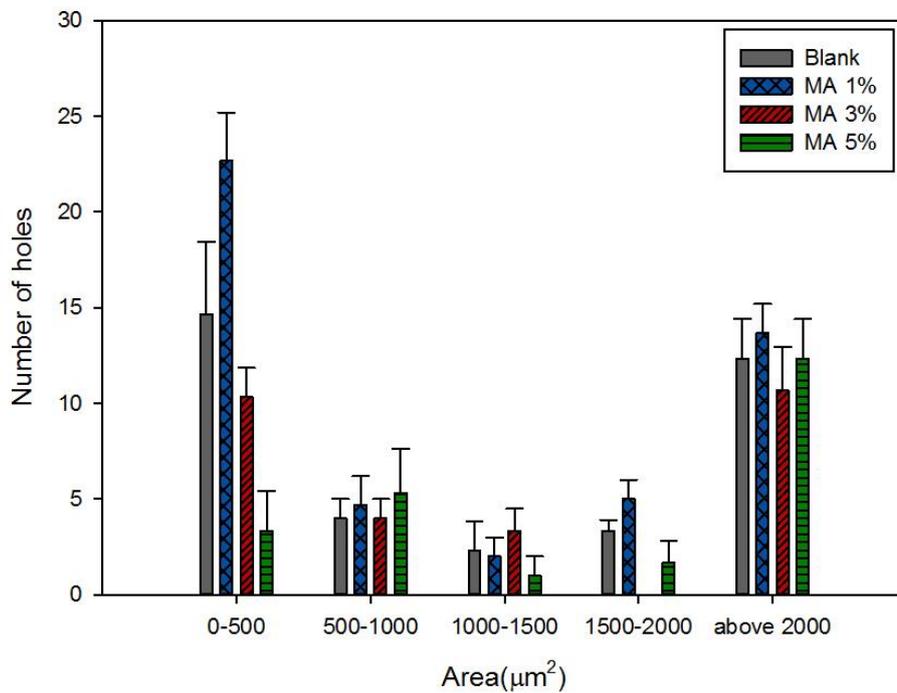


Figure 4-39 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用影像分析軟體，觀察多孔性 PVF Foam 的孔洞分布圖(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $Trxn = 60^\circ\text{C}$)

4-6 含水率與保水率分析-TGA

4-6-1 含水率分析

依照 3-7-3-1 節的測試方法，將製備好的 PVF Foam 以及 PVA-MA Foam 樣品裁切為 20.0 - 25.0mg 左右的重量，將樣品浸泡在去離子水當中，經超音波震盪使樣品充飽水份的狀態下，利用 TGA 進行熱重變化的分析。其中樣品的升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 600°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。

含水量跟孔洞數量以及孔洞大小有相當的關係，泡棉孔洞數目愈多，表面積愈大使吸收水份的機率增大；而孔洞數目愈少，則吸收水份的機率愈小，另一方面，水分流失的機率和孔洞大小有極大的關係，當孔洞較大，水份則會比孔洞小的較易流失。

經過 TGA 檢測含水量後可以和孔隙率分析以及孔洞分布圖相互驗證。實驗結果發現，添加馬來酸酐後含水率標準依然達到 80%以上，並且有些微的增加，證實馬來酸酐不影響聚乙烯醇縮甲醚泡棉良好的保水程度。如下所示

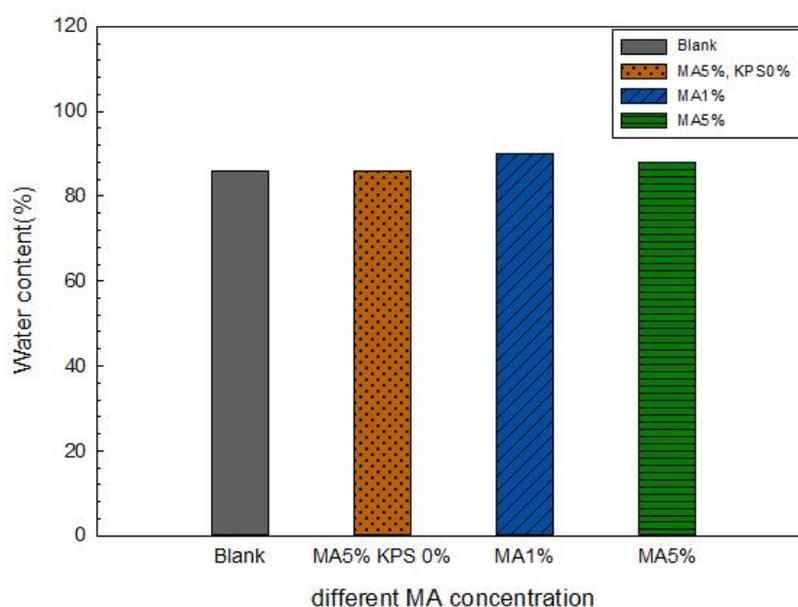


Figure 4-40 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用 TGA 測量含水率(聚乙烯醇：C_{PVA} = 10wt%；DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%；Trxn = 60°C)的相互比較圖

4-6-2 保水率分析

依照 3-7-3-2 節的測試方法，將製備好的 PVF Foam 以及 PVA-MA Foam 樣品裁切為 20.0 - 25.0mg 左右的重量，將樣品浸泡在去離子水當中，經超音波震盪使樣品充飽水份的狀態下，使用 TGA 升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 50°C 之後持溫 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，來檢測聚乙烯醇縮醛泡棉脫水速率。

如 Figure 4-41 所示，在添加馬來酸酐 1wt% 以及 5wt% 皆和空白 PVF Foam 的脫水速率接近，由實驗結果可以證實添加馬來酸酐並不影響其孔洞變大，並且能維持在一定的保水率。

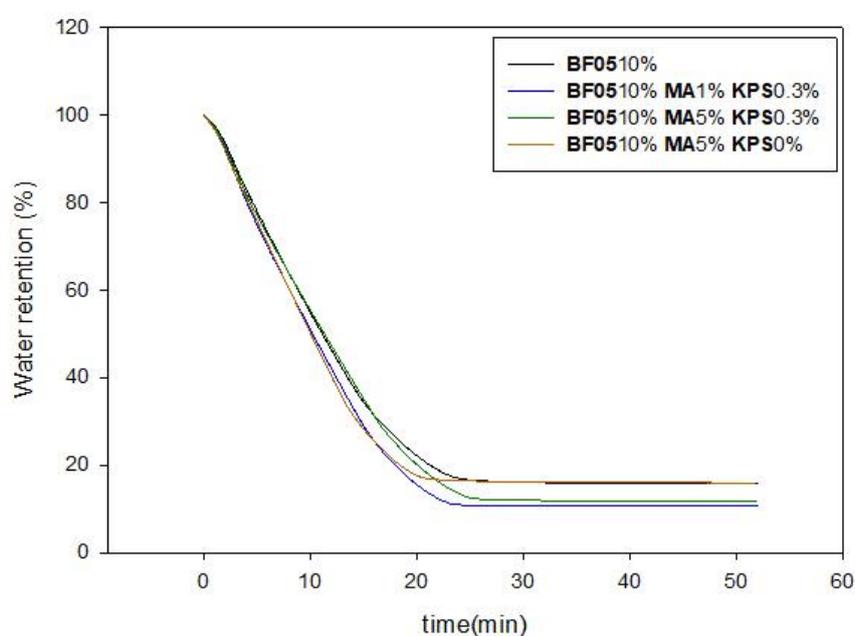


Figure 4-41 添加不同比例的馬來酸酐，製備多孔性的 PVF Foam 利用 TGA 測量脫水速率(聚乙烯醇：C_{PVA} = 10wt%；DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%；Trxn = 60°C)相互比較圖

4-7 玻璃轉換溫度分析-DSC

本研究使用完全水解型的聚乙烯醇固成分 10wt%~11wt%，添加馬來酸酐 1wt%、3wt%以及 5wt%，利用溶液聚合法在 DMSO 內交聯改性。目的為透過氧化引發劑將微量馬來酸酐開環，接枝在聚乙烯醇上，以改善在利用甲醛進行縮醛反應而成的聚乙烯醇縮甲醛泡棉，其高分子鏈長較短的現象。而馬來酸酐為一大取代基，接枝在聚乙烯醇鏈與鏈之間，增長其高分子鏈，並阻礙高分子的纏繞，使其結晶性降低(如 2-1-2-1 的(2-24)式)，因此玻璃轉換溫度會有隨之降低的現象。

此外高分子鏈與鏈之間的距離長短，和凡德瓦爾作用力有極大關聯，鏈越短，彼此之間相互作用力越大；反之鏈越長，相互作用力就越小，此種現象和力學性質和熱性質也有密切關係，因此可以藉由 DSC 檢測隨著添加馬來酸酐量增加，玻璃轉換溫度的變化，以證明加入馬來酸酐確實可降低其玻璃轉換溫度，因而間接證明高分子鏈長確實有增長以及力學性質會有所改變的現象，實驗結果如 Figure 4-42 所示。

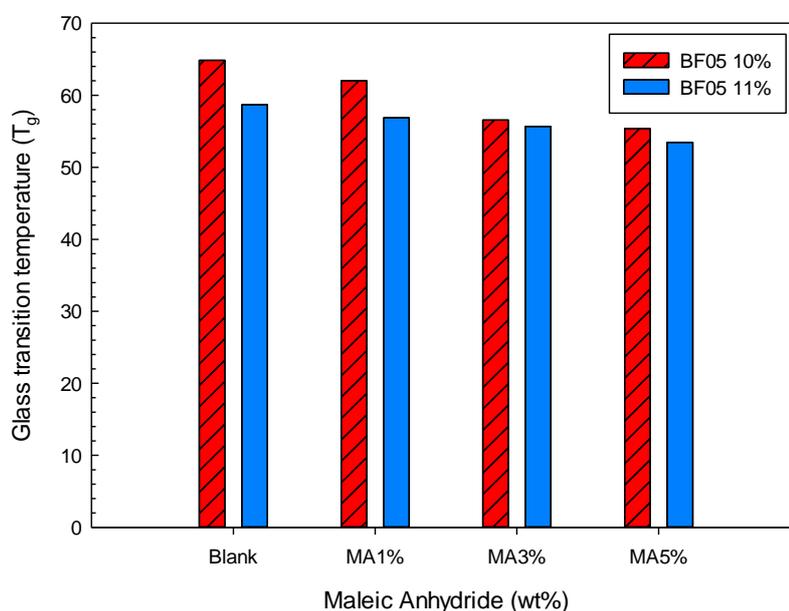


Figure 4-42 聚乙烯醇在 10wt%和 11wt%在添加不同含量下的馬來酸酐製備成 PVA-MA Foam 以 DSC 分析玻璃轉換溫度(T_g)的相互比較圖

4-8 動態機械性質分析-DMA

經過 3-2-1 以及 16 節方法，製備多孔性聚乙烯醇接枝馬來酸酐縮醛泡棉後，利用動態機械性質分析儀(DMA)來測量其彈性性質，其中樣品的升溫條件為 5°C/min，由常溫上升至 85°C，本實驗分析採用長錐形探針的三點撓曲試驗(3-Point Bending)，設定測試頻率為 1 Hz，振幅為 5 μ m 以及靜態作用力控制為 Tension 110%，測量聚乙烯醇縮醛泡棉的儲存模量(彈性模量)與損失模量，隨著溫度上升的變化情形。

由 Figure 4-43 至 Figure 4-46 實驗結果發現，當聚乙烯醇固成份分別為 10wt%和 11wt%時，當溫度超過 70°C 時，儲存模量與損失模量都有很大的起伏變化，因此本研究將探討 70°C 以下的趨勢。實驗結果顯示，聚乙烯醇為 10wt% 和 11wt%的 PVF Foam 與 PVA-MA Foam，它們的儲存模量與損失模量皆和理論趨勢相符，儲存模量會隨著溫度升高而減少；而損失模量會隨著溫度升高而增加。此外，空白的 PVF Foam 與添加馬來酸酐 1wt%、3wt%、5wt%的 PVA-MA Foam 的儲存模量與損失模量並沒有明顯差別的趨勢產生，這是由於長錐形探針的三點撓曲試驗，係利用探針測量溫度變化的形變性質，而 PVF Foam 與 PVA-MA Foam 的屬於硬度低的多孔性材料，在試驗過程探針有機率偵測到孔洞的表面，以致於應力的不平衡導致所測得的儲存模量與損失模量有誤差的現象。

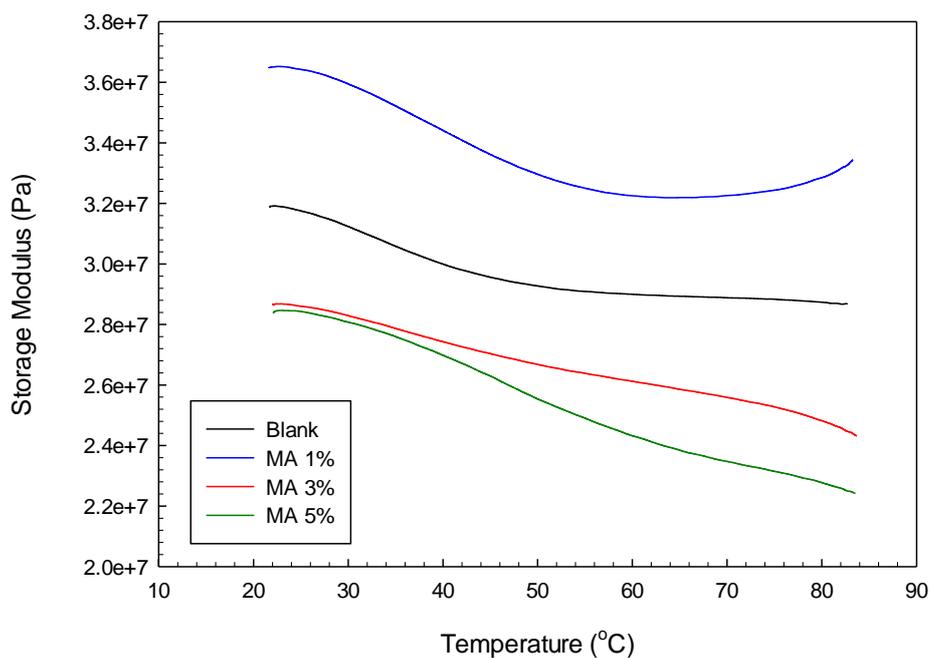


Figure 4-43 利用 DMA 測量多孔性 PVF Foam 的儲存模量(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

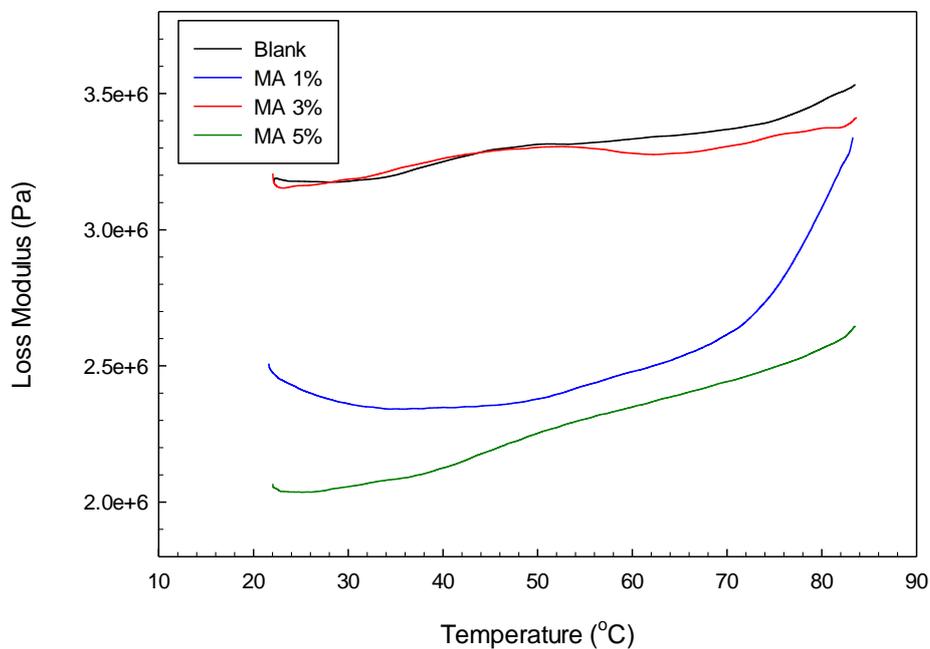


Figure 4-44 利用 DMA 測量多孔性 PVF Foam 的損失模量(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

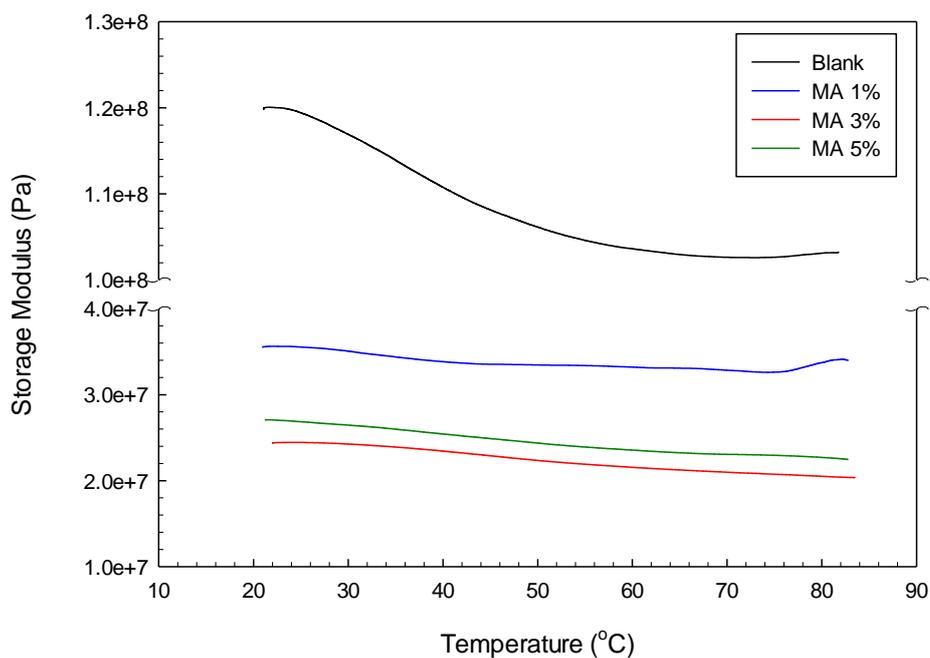


Figure 4-45 利用 DMA 測量多孔性 PVF Foam 的儲存模量(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

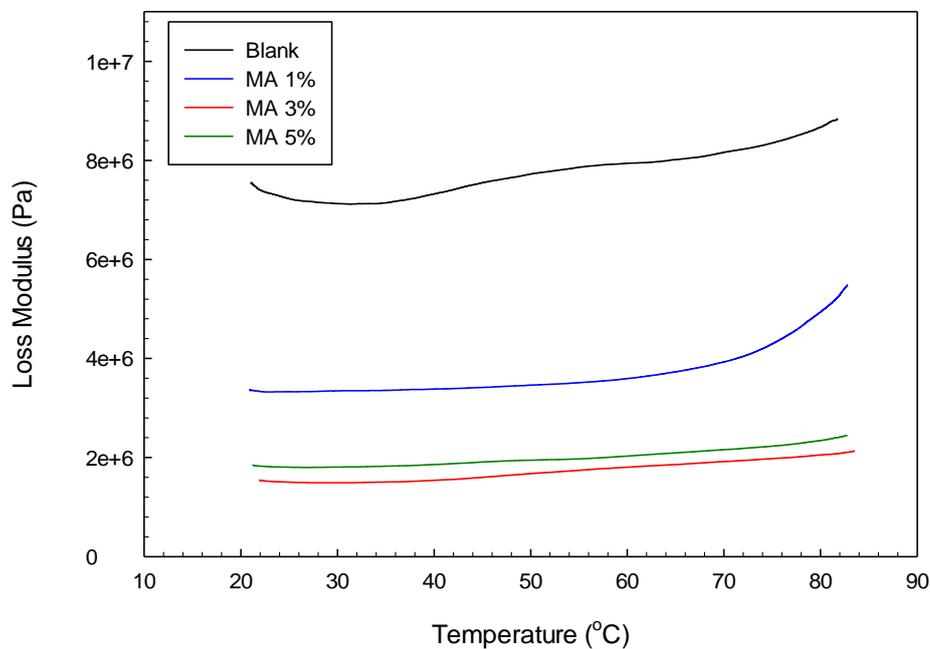


Figure 4-46 利用 DMA 測量多孔性 PVF Foam 的損失模量(聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 500$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$)

第五章 結論與建議

本研究以添加微量馬來酸酐，由氧化引發劑產生自由基在溶劑中與聚乙烯醇產生接枝反應，改變其高分子鏈結構，再以硫酸催化甲醛進行縮醛反應製備成聚乙烯醇縮甲醛泡棉，使整體的高分子結構中鏈與鏈的交互作用力降低，達到改善 PVF Foam 機械性質的目的。

根據實驗結果與分析，使用聚乙烯醇 10wt%與 11wt%作為固成分，分別探討添加馬來酸酐濃度為 1wt%、3wt%和 5wt%時，進行各項物性測試，以比較未改性的 PVF Foam 和改性後的 PVA-MA Foam 物性上的不同。UV-Vis 確認其縮醛反應率維持在 70%以上；FTIR、NMR 分析藉由吸收峰的變化與位移，來判斷官能基的變化，證明馬來酸酐確實可接枝在聚乙烯醇上。SEM、TGA、拉伸試驗、DMA、DSC 分析其孔洞大小與其分布，以及楊氏模量的降低 75%、伸長量增加至 80%等，證明 MA 的接枝不僅可提升機械性質以及降低玻璃轉換溫度，且保有原先聚乙烯醇縮甲醛的吸水特性等，成功驗證馬來酸酐與聚乙烯醇確實有產生鍵結，成功有效的改善乾式聚乙烯醇縮甲醛泡棉的柔軟性。

本研究實驗結果所得的主要結論如下：

1. 反應率分析：藉由 UV-vis 測量吸收光值測量反應後的甲醛含量。在相同體積與反應時間之下，發現聚乙烯醇固成分濃度的提升，會促使羥基與甲醛相互碰撞發生反應的機率升高，造成反應率有微量提升的現象；同理隨著添加的馬來酸酐濃度提升、黏度升高，反應率也有微量提升的趨勢。整體來看，微量馬來酸酐的存在雖然會干擾其高分子鏈運動但不影響進行縮醛反應的反應率。
2. 馬來酸酐與聚乙烯醇反應率分析：藉由馬來酸酐和聚乙烯醇氧化接枝過程中會產生顏色轉變的特性，利用 UV-vis 測量在固定波長 290 nm^{-1} 下的吸光值，實驗結果發現，在添加馬來酸酐後，吸收光值皆大於 1，代表紫外光波已完全被 PVA-MA 吸收，因此在此實驗證實馬來酸酐和聚乙烯醇經氧化接枝過程會有顏色轉變的現象。
3. 反應機制分析：利用 FTIR 對比 PVF Foam 和 PVA-MA Foam 的吸收值峰，發現有明顯的新的吸收峰值和位移轉變，主要原因為原來 PVF Foam 官能基的 C—O 伸縮振動在 $1050\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ ，經改性後，其官能

基轉變為酯鍵類的伸縮振動 (Ester C—O Stretching) 發現在 1011 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} 和 1131 cm^{-1} , 均有吸收波峰以及新出現的吸收值 1720 cm^{-1} 為 C=O 酯類伸縮振動的雙鍵特徵, 皆證實 PVA 和 MA 之間確實有酯鍵的產生, 會改變其高分子鏈的結構。另一方面在 FTIR 的光譜分析也證實過硫酸鉀的確有提升接枝反應的效果。此外, 由 NMR 氫譜分析, 藉由氫原子的氫原子吸收電波頻率的位移變化, 證實氫原子會受到馬來酸酐官能基的影響, 合理推斷 MA 會接枝在 PVA 上。FTIR 與 NMR 的光譜均驗證 PVA 與 MA 的氧化接枝反應。

4. 機械性質分析：經拉伸試驗，再次證明添加微量的馬來酸酐可改善高分子鏈結構，使其結晶性降低，鏈與鏈之間增長，有降低其硬度，提升機械性質的效果。其中楊氏模量降低 75%，伸長量增加至原來的 80%，大幅提升聚乙烯醇縮醛泡棉的柔軟性。但是當馬來酸酐濃度過多時，會取代了多數聚乙烯醇本身高分子鏈中的羥基，加上後續與甲醛的縮醛反應，使整體黏度大幅上升，產生凝膠化現象，造成交聯結構較不完全，造成其伸長量會明顯下降。另一方面，動態機械性質 DMA 分析，雖因為孔洞的存在導致測試結果不佳，不過依舊可以看出儲存模量隨著溫度上升而下降與損失模量隨著溫度上升而上升的趨勢。
5. 結構與孔隙率分析：添加馬來酸酐不直接影響孔洞大小與數量，但會影響 PVA-MA Foam 其表面結構以及孔壁結構，壁上的細孔明顯增加，較空白 PVF Foam 的壁厚來得細；在馬來酸酐濃度增加到 5wt% 的時候，反而使溶液黏度過高、流動變慢，不但造成泡棉壁增厚，也使得造孔劑無法均勻分散於溶液中，包覆空氣形成更大的泡孔，造成膠凝化現象，以及孔洞分布較不均，因此必須考量到黏度影響到後續的縮醛反應，所以馬來酸酐的濃度不能夠過高。判斷在聚乙烯醇固成分為 10wt% 時，馬來酸酐 3wt% 為最佳配方。
6. 含水率與保水率分析：和結構與孔隙率分析相互驗證。添加馬來酸酐後的 PVA-MA Foam 含水率依然達到 80% 以上，且有些微的增加。其中 PVF Foam 與 PVA-MA Foam 的脫水速率非常相近，也間接證實添加馬來酸酐不會直接影響孔洞大小與數量，也證明馬來酸酐接枝在聚乙烯醇上後，將不影響聚乙烯醇縮醛泡棉的良好含水率。

7. 玻璃轉換溫度分析：藉由 DSC 分析發現玻璃轉換溫度的降低的趨勢，說明添加微量的馬來酸酐，確實可接枝反應在聚乙烯醇上，因而影響到其高分子鏈的運動。PVA-MA Foam 由於擁有 MA 官能基長鏈接枝在聚乙烯醇上，因此比較 PVF Foam，其高分子鏈與鏈之間的凡德爾力相互作用力較小，導致結晶性下降，玻璃轉換溫度也隨之降低。

參考文獻

- [1] 張有義,郭蘭生.膠體和界面化學入門.高立圖書有限公司,1997
- [2] 項愛民,田華峰,康智勇.水溶性聚乙烯醇的製造與應用技術.化學工業出版社,2015
- [3] 高重輝,唐聞群,徐玲.高分子化學.中國石化出版社,1997
- [4] 郭新鋒.添加碳酸鹽類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,2016
- [5] 鄭偉佑.多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備與探討.博士論文.東海大學,2010
- [6] 劉宜婷.添加戊二醛對聚乙烯醇縮甲醛泡棉物性研究.碩士論文.東海大學,2014
- [7] 方瑞娜,姚新鼎,崔鵬,王宗舞,劉國際.馬來酸酐改性 PVB 水性接枝物的製備及其性能[J].熱固性樹脂,2014,29(01):37-41.
- [8] 王國建,金吉瓊.聚乙烯/馬來酸酐接枝聚合物修飾多壁碳納米管[J].新型炭材料,2012,27(01):19-26.
- [9] 吳文倩,賈青青,高倫巴根,項愛民.塑化聚乙烯醇的流變性能及發泡行為研究[J].中國塑膠,2011,25(08):69-74.
- [10] 鄒娜,杜海燕,張軍華.聚乙烯醇接枝聚異丁烯馬來酸酐的合成及自組裝[J].高分子材料科學與工程,2011,27(03):23-26+30.
- [11] 卓堅銳,黃靜,包建軍,吳永忠.聚乙烯醇的固相加成反應醯胺化改性[J].高分子材料科學與工程,2010,26(11):90-92+96.
- [12] 朱春山,孫保帥.聚乙烯醇縮甲乙醛改性酚醛樹脂的熱穩定性研究[J].熱固性樹脂,2010,25(01):23-25.
- [13] 楊正根,劉蓮英,于猛,楊萬泰.PVA 活化改性馬來酸酐共聚物的機理研究[J].北京化工大學學報(自然科學版),2009,36(06):72-76.
- [14] 趙波. 聚乙烯醇酯的固相力化學無溶劑合成[A]. 中國化學會高分子學科委員會.2007 年全國高分子學術論文報告會論文摘要集(下冊)[C].中國化學會高分子學科委員會:,2007:1.
- [15] 劉川文,黃紅軍,李志廣,王建江.聚乙烯醇-丙烯醯胺接枝共聚物的製備及其性能研究[J].化工新型材料,2007(01):56-58.

- [16] 羅榮,劉白玲,張惠珍,雷德松,黎園,吳永忠.聚乙烯醇氧化改性對其生物降解的影響[J].紡織學報,2006(12):37-40+51.
- [17] 張惠珍,劉白玲,羅榮,吳永忠,黎園.聚乙烯醇縮醛產品的生物降解性[J].紡織學報,2006(07):1-3+7.
- [18] 韓燕藍,扈蓉,鄧敏,王群,何培新.兩親性接枝共聚物 PVA-g-PBA 的合成與表征[J].膠體與聚合物,2005(01):20-22.
- [19] 張蓓,吳張永,陸沖,程樹軍,周達飛.改性澱粉/PVA 生物降解材料性能的研究[J].功能高分子學報,2004(02):272-276.
- [20] 聞荻江,張研.改性聚乙烯醇及其紡絲原液流變性能研究[J].紡織學報,2004(01):23-25+4.
- [21] 王俊卿,陳嵐,蘇致興.接枝聚合物 PVA-g-PNIPA 的合成[J].蘭州大學學報,2001(02):95-99.
- [22] 葉麗梅,莊祥英,李曼孚.聚乙烯醇與順丁烯二酸酐酯化反應的研究[J].中山大學學報(自然科學版),1991(01):149-151.
- [23] 唐濤,黃葆同.馬來酸酐化在聚合物材料設計中的應用[J].材料導報,1995(01):53-57
- [24] Marten, F. L.; Zvanut, C. W., Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol. 2nd ed.; *John Wiley & Sons Ltd*: 1992.
- [25] Chang Chun PetroChemical Co., L. Manual of polyvinyl alcohol; 2003.
- [26] B.Briscoe, P.Luckham, and S.Zhu, "The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions," *Polymer (Guildf)*., vol. 41, pp. 3851–3860, 2000.
- [27] Plastics. Poly(vinyl alcohol) (PVAl) materials. Designation system and basis for specifications. 2006.
- [28] Saxena, S. K., Chemical and Technical Assessment - Polyvinyl alcohol. In 61st Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 2004.
- [29] Hallensleben, M. L., Polyvinyl Compounds, Others. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth ed.; Wiley-VCH: 2003; pp 1-18.
- [30] Noro, K., Emulsion polymerization of vinyl acetate in relation to the chemical structure of polyvinyl alcohol. *British Polymer Journal* 1970, 2, (2), pp128-134.
- [31] Yu Fang, L.; Li, M., Production technology and market analysis of polyvinyl alcohol worldwide. *Chemical Industry*, 2010, 28, (4), 32-35.
- [32] Marten, F. L., Vinyl Alcohol Polymers. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed.; Kroschwitz, J. I.; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger,

- C. G.; Menges, G., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: 1989; Vol. 17, pp 167-198.
- [33] Asahina, K., *Developments in the Production and Applications of Polyvinyl Butyral and Other Polyvinyl Acetals*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
- [34] Goodship, V.; Jacobs, D. *Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications*; 191; Smithers Rapra Press 2005.
- [35] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., *Polymer Handbook*. 4th ed.; Wiley-Interscience: 2003.
- [36] Okaya, T., *General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to Its Applications*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
- [37] Finch, C. A., *Chemical Reactions and Stereochemistry of Polyvinyl Alcohol*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
- [38] Blomstrom, T. P., Vinyl Acetal Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Kroschwitz, J. I.; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: 1989; Vol. 17, pp 136-167.
- [39] Robb, I. D.; Smeulders, J. B. A. F., The rheological properties of weak gels of poly(vinyl alcohol) and sodium borate. *Polymer* 1997, 38, (9), 2165-2169.
- [40] Shibayama, M.; Sato, M.; Kimura, Y.; Fujiwara, H.; Nomura, S., 11B n. m. r. study on the reaction of poly(vinyl alcohol) with boric acid. *Polymer* 1988, 29, (2), 336-340.
- [41] Daniel, J. R.; Whistler, R. L.; Röper, H.; Elvers, B., Starch. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth ed.; Wiley-VCH: 2003; pp 1-25
- [42] Jane, J. L., *Structural Features of Starch Granules II*. 3rd ed.; Academic Press: 2009.
- [43] Biliaderis, C. G., *Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch*. 3rd ed.; Academic Press: 2009.
- [44] A. M. Atta and K. F. Arndt, "Characterization of strong polyelectrolyte hydrogels based on poly(vinyl alcohol)," *Polym. Int.*, vol. 54, no. 2, pp. 448-455, 2005.
- [45] A. M. Atta and R. A. M. El-Ghazawy, "Effect of chemical crosslinking on swelling parameters of modified poly(vinyl alcohol) hydrogel," *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 52, no. 7, pp. 623-636, 2003.
- [46] F. Becquart, M. Taha, A. Zerroukhi, J. Kaczun, and M. F. Llauro, "Microstructure and properties of poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate)-g- ϵ -caprolactone," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 4, pp. 1549-1556, 2007.
- [47] W. -Y. Chiang and C. -M. Hu, "Studies of reactions with polymers. II. The reaction of maleic anhydride with acrylonitrile onto PVA and the properties of the resultant," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 10, pp. 4045-4056, 1985.
- [48] V. Gimenez, A. Mantecon, J. C. Ronda, and V. Cadiz, "Poly (vinyl alcohol)

- Modified with Carboxylic Acid Anhydrides: Crosslinking Through Carboxylic Groups,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, no. 8, pp. 1643–1651, 1997.
- [49] J. M.Gohil, A.Bhattacharya, and P.Ray, “Studies on the cross-linking of poly (vinyl alcohol),” *J. Polym. Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 161–169, 2006.
- [50] C.Guo, L.Zhou, and J.Lv, “Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2013.
- [51] S. K.Rai and P.Basak, “Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol hydrogel,” *Int. Conf. Syst. Med. Biol. ICSMB 2010 - Proc.*, no. December, pp. 360–364, 2010.
- [52] L. U. O.Rong, L. I. U.Bai, and Z.Hui, “Effects of biodegradation of polyvinyl alcohol by oxidation of the hydroxyl groups with hydrogen peroxide,” 2006.
- [53] A. J.Siddiqa, K.Chaudhury, and B.Adhikari, “Letrozole dispersed on poly (vinyl alcohol) anchored maleic anhydride grafted low density polyethylene: A controlled drug delivery system for treatment of breast cancer,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 116, pp. 169–175, 2014.
- [54] W.Sukhlaaied and S.-A.Riyajan, “Green Synthesis and Physical Properties of poly(Vinyl Alcohol) Maleated in an Aqueous Solutions,” *J. Polym. Environ.*, vol. 22, no. 3, pp. 350–358, 2014.
- [55] H. Z.Zhang, B. L.Liu, R.Luo, Y.Wu, and D.Lei, “The negative biodegradation of poly(vinyl alcohol) modified by aldehydes,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 8, pp. 1740–1746, 2006.
- [56] B.Zhao, C. H.Lu, and M.Liang, “Solvent-free esterification of poly(vinyl alcohol) and maleic anhydride through mechanochemical reaction,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 18, no. 11, pp. 1353–1356, 2007.
- [57] J. R.Daniel, R. L.Whistler, H.Röper, and B.Elvers, “Review on Poly(maleic Anhydride)” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
- [58] N. G.Gaylord, “Poly(maleic Anhydride),” *J. Macromol. Sci. Part C*, vol. 13, no. 2, pp. 235–261, 1975.
- [59] Banfi, D.; Patiny, L. www.nmrdb.org: Resurrecting and processing NMR spectra on-line, *Chimia*, 2008, 62(4), pp. 280-281.
- [60] Andrés M. Castillo, Luc Patiny and Julien Wist. Fast and Accurate Algorithm for the Simulation of NMR spectra of Large Spin Systems. *Journal of Magnetic Resonance*, 2011.
- [61] Aires-de-Sousa, M. Hemmer, J. Gasteiger, “ Prediction of ¹H NMR Chemical Shifts Using Neural Networks”, *Analytical Chemistry*, 2002, 74(1), 80-90.

附錄

附錄一 PVA 的聚合度與規格表 (長春集團)

Standard Grades of PVA¹¹³.

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

Low Foaming Grades of PVA¹¹³.

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.

Tackified Grades of PVA¹¹³.

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

Table B - 1 Fine Particle⁽⁵⁾ Grades and S-grades of PVA¹¹³.

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