

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

添加經過 Silane 改質後的  $Al_2O_3$  製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿

(PVF Foam)探討

Study on using Silane to Modify Aluminium oxide

adopted in making PVF Foam

研究生：張博翔 撰

中華民國 一零七年 六月

## 中文摘要

本論文主要探討使用對環境友好的高親水性聚乙烯醇(PVA)作為反應物，而聚乙烯醇的聚合度為 500，在反應過程中加入不參與反應的小麥澱粉當作造孔劑，經過全糊化過程，再加入甲醛進行縮醛化交聯反應，最後加入催化劑硫酸加速反應，來製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVF Foam)。

在本研究中，額外添加使用矽烷耦合劑改質過後的奈米級  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增加其研磨效果，而分析中主要探討添加與否對聚乙烯醇縮甲醛的影響，並觀察比較其對於物性與結構上造成的差異。

由分析化性實驗結果發現，經由矽烷耦合劑改質過後的氧化鋁在 PVF Foam 首先透過 XRD 進行分子結構的分析，但因晶格破壞的關係僅能依照特殊繞射峰來確定氧化鋁的存在性，便利用 FTIR 進行其官能基的分析，而後利用 S-NMR 驗證其鋁離子在不同 pH 值下的型態，而後利用 SEM 觀察其結構表面，再利用 EDS、ICP-MS 及 EDTA 反滴定法來量測其 PVF Foam 氧化鋁的含量。進行元素分析後發現 Al 與 Si 的存在的相對含量發現極為稀少，經由文獻可以歸納出以下關鍵點：氧化鋁的粉末大小為奈米級，容易自我團聚導致分散不均勻。

透過物性分析實驗結果發現，氧化鋁的混摻跟含水量、脫水速率並不影響，而對於 Instron 的結果可以發現，氧化鋁的混摻會使 PVF Foam 的 Modulus 略微提升與 Elogation 的下降。

## 誌謝

這一天終究到來，四年的大學、兩年的研究所生涯即將結束，意味著人生準備進入下一個階段，一邊書寫著誌謝一邊顫抖著，一方面害怕下一個人生階段，另一方面對這熟悉的環境感到不捨，想當初踏入校園時的憧憬，告訴自己要玩得夠瘋狂，作過許多荒誕不經的事情，但隨著年紀增長卻一點一點的流失了。

在此感謝指導老師 張有義教授在這些年給予的指導和建議，老師經常不厭其煩的講解我犯的一些錯，不管是在學業上亦或是人生道路上。欣賞老師的教學方式給予我們自行發揮創意和想法的空間。在大三的時候就跟了有義老師，從那時候就以它為目標，要如何才能叱吒風雲的在兩岸之間走跳，漸漸的稍微只懂了一點皮毛，不過那已經在很多思維上解決了我不少問題。

在此感謝系上的教授，楊怡寬、何志松，在專題討論簡報時給予我實驗上的突破，讓我有不同方向的思維；王擘、李國禎在儀器使用上給予全力的支援；化學系的張原杰教授教導的有機化學。系上的韓怡娟、林月華助教，在使用 SEM 的時候一直飽受我不合理的要求，真的非常謝謝他們的耐心。

特別感謝恭勤化學工業股份有限公司的王萬玉董事長，他參與了每一個禮拜的開會，無私的將頭腦的知識傳授給我們，他是少數我看到年長的前輩還一直思考的老闆，使我們受益良多，並且提供研究經費讓我在求學期間不用在特地間差。感謝恭勤化學工業股份有限公司的鄭偉佑學長，學長與我們畢業於同一師門下，不管在技術上、學業上，學術研究以外的實務經驗都給予我最大的幫助，尤其是在研究的思維上，時常跳脫不同的空間教導我。

最後感謝在這個實驗室中的所有成員，是你們給我帶來歡樂，帶我進來的郭新峰、劉宜婷、郭芝芸，曾經一起奮鬥的張靖毓、黃詒恩都在求學過程中砥礪我；研究好夥伴曼郁、朕岡；學弟妹鈺植、宇翔、柏鈞、蘑菇、豬豬在寂寞的研究過程中互相扶持，讓我體會到在困境中如何修身養性。

# 目錄

中文摘要.....	III
誌謝.....	IV
Abstract.....	VIII
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XXII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究目的.....	1
第二章 理論基礎與文獻回顧.....	2
2-1 聚乙烯醇(PVA).....	2
2-1-1 物理性質.....	5
2-1-2 化學性質.....	15
2-2 多孔性聚乙烯醇縮醛聚合物 (PVF Foam).....	18
2-2-1 添加造孔劑製備多孔型聚乙烯醇縮醛物.....	20
2-2-2 聚乙烯醇縮甲醛反應.....	24
2-3 矽烷耦合劑.....	26
2-3-1 矽烷的用途.....	26
2-3-2 矽烷的結構.....	27
2-4 影響矽烷之各項因素探討.....	28
2-4-1 pH 值對於水解的影響.....	28
2-4-2 水解時間的影響.....	30
2-4-3 水量對於 APS 水解的影響.....	33



2-4-4	FTIR 的相關研究.....	35
2-5	鋁簡介.....	39
2-5-1	鋁的水化學特性.....	39
2-5-2	鋁離子的水解特性.....	39
2-5-3	鋁的聚合特性.....	41
2-6	氧化鋁簡介.....	43
2-7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 與矽烷耦合劑反應原理 .....	44
第三章	實驗方法與步驟.....	49
3-1	實驗流程圖.....	49
3-1-1	實驗前處理配置流程圖.....	49
3-1-2	實驗反應流程圖.....	50
3-1-3	實驗測試流程圖.....	54
3-2	實驗儀器.....	63
3-3	實驗藥品.....	66
第四章	結果與討論.....	67
4-1	化性測試.....	69
4-1-1	X 射線繞射分析(XRD).....	69
4-1-2	PVF Foam 表面結構與孔隙率分析 .....	72
4-1-3	EDS(能量色散 X-ray 光譜儀).....	92
4-1-4	固態核磁共振光譜儀(S-NMR) .....	95
4-1-5	霍式紅外線光譜分析(FTIR) .....	98
4-1-1	感應耦合電漿質譜分析儀(ICP-MS).....	105
4-2	物性測試.....	106
4-2-1	機械性質分析.....	106
4-2-2	含水率與脫水速率的分析.....	109

4-2-3 玻璃轉移溫度分析.....	114
第五章 結論與建議.....	116
參考文獻.....	122
附錄 A.....	125
附錄 B.....	132
附錄 C.....	141
附錄 D.....	151

## **Abstract**

In this thesis, Poly (vinyl formal) foam (PVF foam) is made by hydrophilic polymer poly(vinyl alcohol) (PVA) reacted with formaldehyde via acetalization reaction, at which wheat starch was served as the pore forming agent, and the sulfuric acid served as the catalyst.

The PVF Foam is a kind of soft and good flexibility material in the humid environment. The structure of PVF Foam belongs to high density and its pores are very small, and also called as the high density foam. According to customer requirement, these porous products are always cut into different sizes. It can be adopted to clean semi-conductor wafer in the post-CMP process, or used as the cleaning sponge on the car and kitchen market.

In order to make the PVF Foam to be more wear-resistant, the nano-sized aluminum oxide is intended to bridge into the PVA matrix in the present research, at which silane is also added to serve as the coupling agent. The present research focuses on the change of the hydrolysis structure of the aluminum oxide which pH dependent. The coupling effect performed by the silane to bridge PVA with aluminum oxide is confirmed by the analyses of NMR, FTIR, XRD, EDS and ICP-MS. The physical properties of the present PVF products are also verified by SEM, TGA, DSC and Instron. The present results prove that the aluminum oxide can be bonded with PVA efficiently through the help of the added silane.

## 圖目錄

Figure 2-1-1 聚乙烯醇與聚醋酸乙烯結構示意圖 .....	2
Figure 2-1-2 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖 .....	7
Figure 2-1-3 不同型號聚乙烯醇的溶解度與溫度關係圖 .....	8
Figure 2-1-4 聚乙烯醇經由不同溫度的熱處理過程之後，於 40°C 水溶液中的溶解度關係圖（其中，聚乙烯醇：DP = 1,700 - 1,800; DH = 98 - 99%）9	
Figure 2-1-5 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	11
Figure 2-1-6 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	12
Figure 2-1-7 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	12
Figure 2-1-8 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	13
Figure 2-1-9 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 .....	13
Figure 2-1-10 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.....	14
Figure 2-2-1 澱粉顆粒組織的結構示意圖 .....	21
Figure 2-2-2 一般常見的澱粉顆粒懸浮液，在不同溫度與操作條件下， .....	22
Figure 2-4-1 pH 對於厚度成長的關係圖 <sup>[2]</sup> .....	29
Figure 2-4-2 根據FTIR 強度顯示pH 值對吸附量之關係 <sup>[2]</sup> .....	29
Figure 2-4-3 時間對於各種矽烷的水解量之關係圖 <sup>[5]</sup> .....	31
Figure 2-4-4 FTIR 強度與水解時間的分析 <sup>[6]</sup> .....	32
Figure 2-4-5 不同水量及pH 值之FTIR <sup>[7]</sup> .....	34
Figure 2-4-6 經水解反應ADMS 之FTIR 圖譜 <sup>[12]</sup> .....	36
Figure 2-4-7 氧化鋁經矽烷耦合劑改質後 FTIR 官能基圖 .....	37
Figure 2-5-1 鋁離子水解後在不同 pH 值下的各種型態分佈 <sup>[17]</sup> .....	40
Figure 2-5-2 氫氧化鋁在不同 pH 值下主要的形態分布 <sup>[18]</sup> .....	41

Figure 2-5-3 $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ 形態結構圖 <sup>[19]</sup> .....	42
Figure 2-5-4 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 型態結構圖 .....	42
Figure 2-7-1 利用 S-NMR 檢測矽醇基的縮合種類 .....	44
Figure 2-7-2 矽烷耦合劑水解的結構示意圖 .....	45
Figure 2-7-3 矽烷耦合劑自縮合的結構示意圖 .....	45
Figure 2-7-4 矽烷耦合劑與氧化鋁縮合的結構示意圖 .....	45
Figure 2-7-5 氨基以物理吸附方式與氧化鋁表面結合 .....	46
Figure 2-7-6 氨基以化學吸附方式與氧化鋁表面結合 .....	46
Figure 2-7-7 矽烷耦合劑在 高分子 PVA 與 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之間架橋示意圖(酸性條件下) .....	47
Figure 2-7-8 矽烷耦合劑在 高分子 PVA 與 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之間架橋示意圖(鹼性條件下) .....	48
Figure 4-1-1 添加經 Silane 改質過後 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 分析圖(pH=11&Blank 05) ...	70
Figure 4-1-2 添加經 Silane 改質過後 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 分析圖 .....	70
Figure 4-1-3 添加經 Silane 改質過後 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 分析圖 .....	71
Figure 4-1-4 添加經 Silane 改質過後 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 分析圖 .....	71
Figure 4-1-5 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， (聚乙烯醇:CPVA=10wt%； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，Blank 05) .....	74
Figure 4-1-6 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， (聚乙烯醇:CPVA=10wt%； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質環境為未添加任何 Silane) .....	75
Figure 4-1-7 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， (聚乙烯醇:CPVA=10wt%； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，只添加 Silane) .....	76

Figure 4-1-8 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=1$ )，  
放大倍率 100。..... 77

Figure 4-1-9 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=1$ )，  
放大倍率 500。..... 77

Figure 4-1-10 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=11$ )，  
放大倍率 100。..... 78

Figure 4-1-11 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=11$ )，  
放大倍率 500。..... 78

Figure 4-1-12 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質環境為未添加任何 Silane、  
放大倍率為 10000)..... 80

Figure 4-1-13 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，只添加 Silane、放大倍率為 10000)..... 81

Figure 4-1-14 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=1$ 、  
放大倍率為 10000) .....82

Figure 4-1-15 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=1$ 、  
放大倍率為 30000) .....82

Figure 4-1-16 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=3$ 、  
放大倍率為 10000) .....83

Figure 4-1-17 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=3$ 、  
放大倍率為 30000) .....83

Figure 4-1-18 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=4$ 、  
放大倍率為 10000) .....84

Figure 4-1-19 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=4$ 、  
放大倍率為 30000) .....84

Figure 4-1-20 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=5$ 、  
放大倍率為 10000) .....85

Figure 4-1-21 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=5$ 、  
放大倍率為 30000) .....85

Figure 4-1-22 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=6$ 、  
放大倍率為 10000) .....86

Figure 4-1-23 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=6$ 、  
放大倍率為 30000) .....86

Figure 4-1-24 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=7$ 、  
放大倍率為 10000) .....87

Figure 4-1-25 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=7$ 、  
放大倍率為 30000) .....87



Figure 4-1-26 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=8$ 、  
放大倍率為 10000) .....88

Figure 4-1-27 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=8$ 、  
放大倍率為 30000) .....88

Figure 4-1-28 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=9$ 、  
放大倍率為 10000) .....89

Figure 4-1-29 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=9$ 、  
放大倍率為 30000) .....89

Figure 4-1-30 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=10$ 、  
放大倍率為 10000) .....90

Figure 4-1-31 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，  
(聚乙烯醇:  $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=10$ 、  
放大倍率為 30000) .....90

Figure 4-1-32 以 4%的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， (聚乙烯醇:C <sub>PVA</sub> =10wt%；T <sub>rxn</sub> =60°C，改質氧化鋁環境為 pH=11、 放大倍率為 10000) .....	91
Figure 4-1-33 以 4%的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， (聚乙烯醇:C <sub>PVA</sub> =10wt%；T <sub>rxn</sub> =60°C，改質氧化鋁環境為 pH=11、 放大倍率為 30000) .....	91
Figure 4-1-34 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=1) .....	93
Figure 4-1-35 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=1) .....	93
Figure 4-1-36 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素含量圖 .....	94
Figure 4-1-37 添加改質後的氧化鋁在 PVF Foam 中的 NMR 分析圖 (pH=1.3.5.7.9.11&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si).....	96
Figure 4-1-38 添加改質後的氧化鋁在 PVF Foam 中的 NMR 分析圖 (pH=1.3.5.7.9.11).....	97
Figure 4-1-39 添加改質後的氧化鋁在 PVF Foam 中的 NMR 分析圖 (pH=11&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si).....	97
Figure 4-1-40 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=11&Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si)-波長為 4000-580cm <sup>-1</sup> 。 .....	100
Figure 4-1-41 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=11&Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si)-波長為 1300-580cm <sup>-1</sup> 。 .....	100
Figure 4-1-42 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=1.2.3&Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si)-波長為 4000-580cm <sup>-1</sup> 。 .....	101
Figure 4-1-43 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=1.2.3&Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si)-波長為 1300-580cm <sup>-1</sup> 。 .....	101

Figure 4-1-44 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=4.5. & Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si) -波長為 4000-580cm <sup>-1</sup> 。 .....	102
Figure 4-1-45 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=4.5. & Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si) -波長為 1300-580m cm <sup>-1</sup> 。 .....	102
Figure 4-1-46 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=6.7.8 & Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si) -波長為 4000-580cm <sup>-1</sup> 。 .....	103
Figure 4-1-47 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=6.7.8lank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si) -波長為 1300-580m cm <sup>-1</sup> 。 .....	103
Figure 4-1-48 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=9.10.11& Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si) -波長為 4000-580cm <sup>-1</sup> 。 .....	104
Figure 4-1-49 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=9.10.1& Blank&Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> &Si) -波長為 1300-580m cm <sup>-1</sup> 。 .....	104
Figure 4-1-50 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 ICP-MS 元素含量圖.....	105
Figure 4-2-1 以 3%、4%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 Instron 測量其 modulus 值(其中聚乙炔醇:CPVA=10wt%，Trxn=60°C) .....	107
Figure 4-2-2 以 3%、4%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 Instron 測量其 Elogation 值(其中聚乙炔醇:CPVA=10wt%，T <sub>rxn</sub> =60°C) .....	107
Figure 4-2-3 以小麥澱粉作造孔劑，添加不同 pH 值的氧化鋁粉末，來製備多孔性 的 PVF Foam，利用 Instron 測量其 modulus(其中聚乙炔 醇:CPVA=10wt%，T <sub>rxn</sub> =60°C)。 .....	108
Figure 4-2-4 以小麥澱粉作造孔劑，添加不同 pH 值的氧化鋁粉末，來製備多孔性 的 PVF Foam，利用 Instron 測量其 Elogation(其中聚乙炔 醇:CPVA=10wt%，T <sub>rxn</sub> =60°C)。 .....	108

Figure 4-2-5 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿， 利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙烯醇:C <sub>PVA</sub> =10wt%、T <sub>rxn</sub> =60°C)	110
Figure 4-2-6 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿， 利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇:C <sub>PVA</sub> =10wt%、T <sub>rxn</sub> =60°C)	112
Figure 4-2-7 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿， 利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇:C <sub>PVA</sub> =10wt%、T <sub>rxn</sub> =60°C)	112
Figure 4-2-8 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿， 利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇:C <sub>PVA</sub> =10wt%、T <sub>rxn</sub> =60°C)	113
Figure 4-2-9 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿， 利用 DSC 測量玻璃轉移溫度(其中，聚乙烯醇:C <sub>PVA</sub> =10wt%、 T <sub>rxn</sub> =60°C)。	115
Figure 4-2-1 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=1)	125
Figure 4-2-2 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=2)	126
Figure 4-2-3 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=3)	126
Figure 4-2-4 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=4)	126
Figure 4-2-5 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=5)	127
Figure 4-2-6 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=6)	127
Figure 4-2-7 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=7)	128
Figure 4-2-8 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=8)	128
Figure 4-2-9 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=9)	129
Figure 4-2-10 添加經 Silane 改質過後 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(pH=10)	129

Figure 4-2-11 添加經 Silane 改質過後 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 繞射分析圖(pH=11).....	130
Figure 4-2-12 添加經 Silane 改質過後 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 繞射分析圖(Blank05).....	130
Figure 4-2-13 添加經 Silane 改質過後 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 繞射分析圖( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	131
Figure 4-2-14 添加經 Silane 改質過後 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 繞射分析圖(Si).....	131
Figure 4-2-15 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， 聚乙醇醇： $C_{\text{PVA}}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為 $\text{pH}=2$ ）， 放大倍率 500。.....	132
Figure 4-2-16 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， 聚乙醇醇： $C_{\text{PVA}}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為 $\text{pH}=2$ ）， 放大倍率 500。.....	132
Figure 4-2-17 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， 聚乙醇醇： $C_{\text{PVA}}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為 $\text{pH}=3$ ）， 放大倍率 100。.....	133
Figure 4-2-18 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， 聚乙醇醇： $C_{\text{PVA}}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為 $\text{pH}=3$ ）， 放大倍率 500。.....	133
Figure 4-2-19 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中， 聚乙醇醇： $C_{\text{PVA}}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為 $\text{pH}=4$ ）， 放大倍率 100。.....	134

Figure 4-2-20 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=4$ ，放大倍率 500。..... 134

Figure 4-2-21 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=5$ ，放大倍率 100。..... 135

Figure 4-2-22 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=5$ ，放大倍率 500。..... 135

Figure 4-2-23 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=6$ ，放大倍率 100。..... 136

Figure 4-2-24 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=6$ ，放大倍率 500。..... 136

Figure 4-2-25 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=7$ ，放大倍率 100。..... 137

Figure 4-2-26 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=7$ ，放大倍率 500。..... 137

Figure 4-2-27 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=8$ ，放大倍率 100。..... 138

Figure 4-2-28 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=8$ ，放大倍率 500。..... 138

Figure 4-2-29 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=9$ ，放大倍率 100。..... 139

Figure 4-2-30 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=9$ ，放大倍率 500。..... 139

Figure 4-2-31 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=10$ ，放大倍率 100。..... 140

Figure 4-2-32 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙稀醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=10$ ），放大倍率 500。..... 140

Figure 4-2-1 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=2$ ) ..... 141

Figure 4-2-2 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖 ( $\text{PH}=2$ ) ..... 141

Figure 4-2-3 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=3$ ) ..... 142

Figure 4-2-4 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖 ( $\text{PH}=3$ ) ..... 142

Figure 4-2-5 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=4$ ) ..... 143

Figure 4-2-6 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖( $\text{PH}=4$ ) ..... 143

Figure 4-2-7 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=5$ ) ..... 144

Figure 4-2-8 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖 ( $\text{PH}=5$ ) ..... 144

Figure 4-2-9 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=6$ ) ..... 145

Figure 4-2-10 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖( $\text{PH}=6$ ) ..... 145

Figure 4-2-11 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=7$ )..... 146

Figure 4-2-12 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖( $\text{PH}=7$ ) ..... 146

Figure 4-2-13 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=8$ ) ..... 147

Figure 4-2-14 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖( $\text{PH}=8$ ) ..... 147

Figure 4-2-15 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=9$ ) ..... 148

Figure 4-2-16 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖( $\text{PH}=9$ ) ..... 148

Figure 4-2-17 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=10$ ) ... 149

Figure 4-2-18 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖( $\text{PH}=10$ ) ..... 149

Figure 4-2-19 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖( $\text{PH}=11$ ).... 150

Figure 4-2-20 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖( $\text{PH}=11$ )..... 150



## 表目錄

Table 2-1 直鏈澱粉與支鏈澱粉的性質 .....	21
Table 2-2 APS、TAS 以及 MPS 矽烷結構 <sup>[5]</sup> .....	31
Table 2-3 不同水量及pH 值的實驗代號 <sup>[7]</sup> .....	34
Table 2-4 ADMS 中各鍵結對應之波數 <sup>[12]</sup> .....	36
Table 2-5 紅外線波數與鍵結模式對應 .....	38
Table 3-1 實驗儀器清單 .....	63
Table 3-2 測試儀器清單 .....	65
Table 3-3 實驗藥品清單 .....	66
Table 4-1 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素含 .....	94
(pH1-11.Blank.Al2O3.Si) .....	94
Table 4-2 水溶液中鋁離子的各種水解 <sup>27</sup> Al 化學位移 .....	96
Table 4-3 霍式紅外線光譜儀的官能基對照表 .....	99

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

在科技發達的社會中，人們環保意識抬頭，然而有許多塑膠製品無法被生物可分解，大家希望盡可能的使用綠色能源，若要改善必須使用生物可分解的高分子。

本論文研究的高分子基材為聚乙烯醇(PVA)，為一種水溶性且不具有毒性的高分子聚合物，是一種主鏈上以碳-碳形式所組成的高分子聚合物，是一種可生物降解對環境友好的高分子材料。傳統製備 PVF 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；而在這之中添加不參與反應的澱粉作為造孔劑，來形成三維網狀物理結構的高分子聚合物。

由於 PVA 具有優異的物理性質、生物可降解性和生物相容性，在日常生活中被廣泛的應用，像是膠水、清潔用品、棉巾.....等；而本論文中額外添加奈米級的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末以及利用矽烷耦合劑(Silane)來改質  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，目的是為了增加其研磨效果。

## 1-2 研究目的

在本論文中，使用聚合度 500 且完全水解型的聚乙烯醇(PVA)作為反應物，與甲醛進行縮醛化的交聯反應，來製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVF Foam)，在反應的過程中加入不參與聚合反應的澱粉作為造孔劑。而本實驗的主軸為加入經過矽烷耦合劑改質過後的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，並改變其混參環境的 pH 值，進而探討其之間物性測試、化性測試的差別。

## 第二章 理論基礎與文獻回顧

### 2-1 聚乙烯醇(PVA)

聚乙烯醇 [Poly(vinyl alcohol), PVA、PVAL 或是 PVOH]，其結構式為  $[-CH_2CH(OH)-]_n$ ，在自然界中，乙烯醇的單體並不穩定，因為羥基的活性較碳碳雙鍵高，所以乙烯醇很容易透過變旋異構化(Tautomerism)分子重排轉換成乙醛 (Acetaldehyde) 的形式。然而乙烯醇單體無法從高濃度中獲得或分離，所以聚乙烯醇是一種無法由相同單體經由聚合製備的。擁有羥基(-OH)的聚乙烯醇是屬於親水性高的高分子聚合物，具有優異的耐化學性質(Chemical Resistance)、物理性質、生物可降解性(Biodegradable)和生物相容性(Compatible)的特點，在主鏈(Backbone)上以碳-碳形式所組成的高分子中是屬於對環境友好的材料，基於以上的優點使得聚乙烯醇在日常生活的應用非常廣泛，例如民生用品、生醫材料..等。

西元 1924 年，德國科學家 W.O.Herrmann 與 H.Haehnel 將氫氧化鈉溶液(Sodium Hydroxide)加入溶於乙醇的醋酸乙烯酯(Polyvinyl Acetate)中，經鹼化作用後製得之白色粉末聚乙烯醇，至 1931 年聚乙烯醇製成纖維。1939 年日本 Sakurada 氏和助手利用濕式紡絲法製得聚乙烯醇纖維，經熱處理以及加入甲醛交聯，使纖維耐熱性提高。在二戰後日本日紡、三菱螺縈、鐘紡、日本合成纖維、東洋紡織等，陸續開始設廠。而一般商業化製造的方式，是由乙炔反應成醋酸乙烯單體，再利用醋酸乙烯單體(Vinyl acetate)經聚合之後得到聚醋酸乙烯酯，再經酯化或水解而成聚乙烯醇。

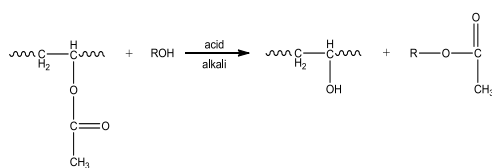
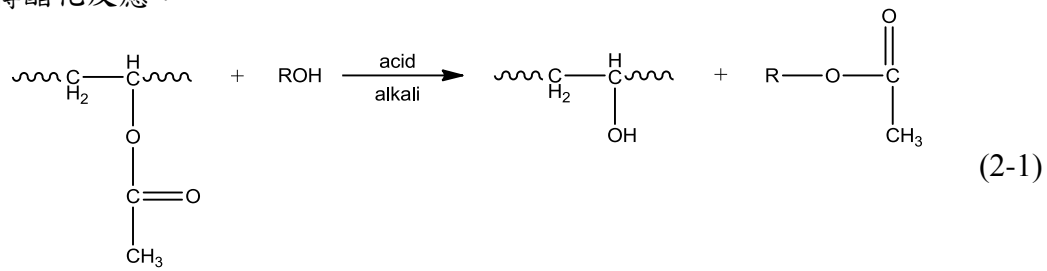


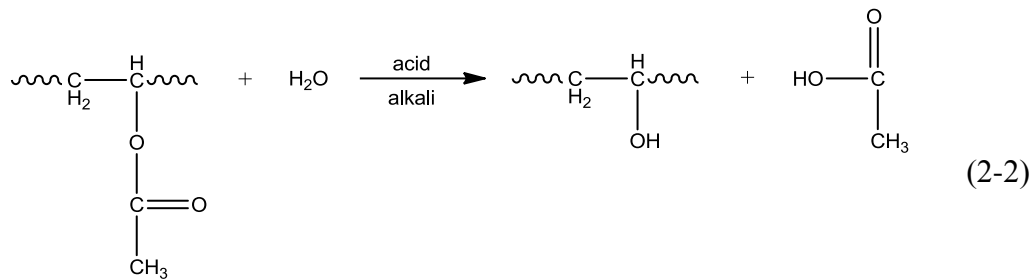
Figure 2-1-1 聚乙烯醇與聚醋酸乙烯結構示意圖

由上述得知乙烯醇單體並不穩定，故聚乙烯醇只能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方法有以下三種：轉酯化反應、水解反應 (Hydrolysis) 和胺解反應 (Aminolysis)，其化學反應方程式如下：

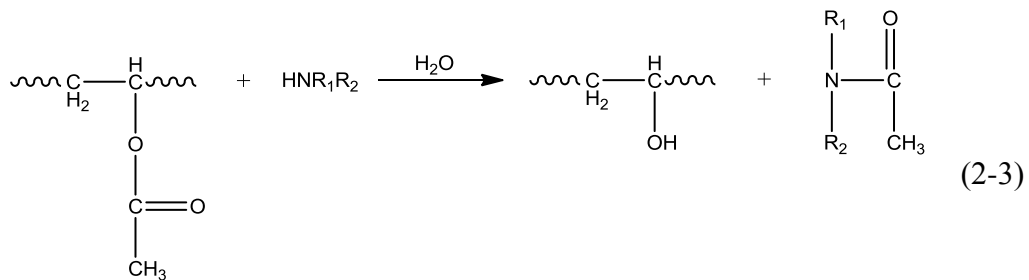
1. 轉酯化反應：



2. 水解反應：



3. 胺解反應：



而目前工業化的製程中，以甲醇(Methanol)為溶劑來溶解聚醋酸乙烯酯，並以轉酯化反應來製備聚乙烯醇，再加入觸媒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，而不是以均勻且分散的方式被羥基取代，因此除了聚合度和水解度之外，這是造成影響聚乙烯醇性質的另一種變因。

在酯化反應中，聚醋酸乙烯酯與甲醇的混合時，溶液中水份含量是影響聚乙烯醇水解度的主因，若是溶液中水份含量不足 1%時，最終得到的聚乙烯醇具有較高的水解度與純度，並同時具有減少觸媒的使用量，副反應所產的醋酸鈉(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

醋酸乙烯酯所得到的聚乙烯醇產物，具有較高的氫鍵作用力與較慢的水解速率，也因為水解度較高，側鏈基團一致，所以分子排列呈獻為鋸齒狀（Zigzag）的結構；相反之，若溶液中水份含量為 1 至 2%時，即可得到部分水解型的聚乙烯醇，其水解速率較快和產率較高，所得到的聚乙烯醇純度會較低，副產物會較多，純化成本高和灰分(Ash Content)偏高的缺點。

然而有兩大主因決定聚乙烯醇的性質：

#### 1. 聚合度(Degree of Polymerization , DP) :

聚合度意即高分子中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、拉伸強度、撕裂強度、伸長率，會隨之增加；相反的聚乙烯醇的柔軟性與成膜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幾類：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。而目前常見的聚乙烯醇產品的聚合度大約在 300~2600 之間。

#### 2. 水解度(Degree of hydrolysis , DH) :

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，可由下列定義來表示：

$$\text{Degree of Hydrolysis} = \frac{x}{x + y} \times 100\% \quad (2-4)$$

其中， $x$  和  $y$  個別表示羥基與醋酸基在分子鏈中的莫耳分率

## 2-1-1 物理性質

### 2-1-1-1 結晶性

經由聚醋酸乙烯所得到的聚乙烯醇高分子結構中的立體規正性(Tacticity)，包含了間規聚合物(Syndiotactic)、無規聚合物(Atactic)、等規聚合物(Isotactic)的立體化學結構，其中：

等規聚合物 (Isotactic)：聚乙烯醇中的羥基排列在主鏈同側。

無規聚合物 (Atactic)：聚乙烯醇中的羥基無規律的排列。

間規聚合物 (Syndiotactic)：聚乙烯醇中的羥基排列在主鏈兩側且交換排列。

其比例分別為 44%、32%、24%，由此可知聚乙烯醇大部分的排列是屬於無規則形排列，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)並不會干擾晶格排列，而形成結晶性的高分子結構。所以聚醋酸乙烯經由水解過程之後，所剩餘的醋酸基比例高低會影響聚乙烯醇的結晶性。完全水解型的聚乙烯醇結晶度大約為 40~50%，而部分水解型的聚乙烯醇，因為具有較大的側鏈基團，導致結晶度下降約為 30~40%；也因為具有較大側鏈基團，致使部分水解型的聚乙烯醇具有較佳的水溶解性。而結晶性的多寡，會影響聚乙烯醇溶解度、水的敏感性、拉伸強度、熱塑性(Thermoplastic)等。

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型成氫鍵，使得在乾燥時分子間堆疊緊密的聚乙烯醇得以放鬆，使其降低結晶性，所以水分子有如聚乙烯醇的可塑劑。所以聚乙烯醇在相對濕度較低時，呈現硬而脆的特性；而在相對濕度較高時呈現較為柔軟的性質。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,  $T_m$ )範圍約在 180~240°C，其水解度的高低影響了聚乙烯醇本身的結晶性，熔點會隨著結晶性增加而增加，部分水解型熔點約為 180°C，而完全水解型的結晶度較高，所以具有較高的熔點大約 220~240°C。

若將聚乙烯醇原料進行加熱，當溫度高於 100°C，聚乙烯醇的顆粒會逐漸變色(Discoloration)，溫度高於 150°C 時，顏色會持續延伸至咖啡色；加熱至 180°C 時聚乙烯醇開始產生裂解，主要是因為在化學結構中，分子內和分子間的水分會被移除，而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基會轉變為醋酸(Acetic Acid,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ )，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，因為具有較多殘餘的醋酸基，其裂解的情形會愈嚴重；當溫度高於 300°C 時，則會完全的分解。

完全水解型的聚乙烯醇，玻璃轉移溫度(Glass-transition Temperature,  $T_g$ )為 85°C；部分水解型的聚乙烯醇，玻璃轉移溫度為 58°C，而且玻璃轉移溫度與聚合度(DP)的關係式為：

$$T_g = 58 - (2.0 \times 10^{-3}/\text{DP}) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2-5)$$

### 2-1-1-3 溶解度

聚乙烯醇的溶解度，主要與聚合度(Degree of Polymerization, DP)和水解(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，因為羥基的立體障礙較小，反而會在分子間與分子內形成很強的氫鍵，會阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度，因此若分子鏈中殘留有少許的疏水性醋酸基，因為具有較大的側鏈，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，因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，可以降低鄰近分子間與分子內的氫鍵，所以部分水解型的聚乙烯醇，可以於常溫之下溶解在水中，會隨著醋酸基的含量增加而提高，但是當水解度低於 85% 時，反而會降低聚乙烯醇於水中的溶解度，甚至當水解度達到 65% 時，則近似於聚醋酸乙烯的性質，而不溶於水中。

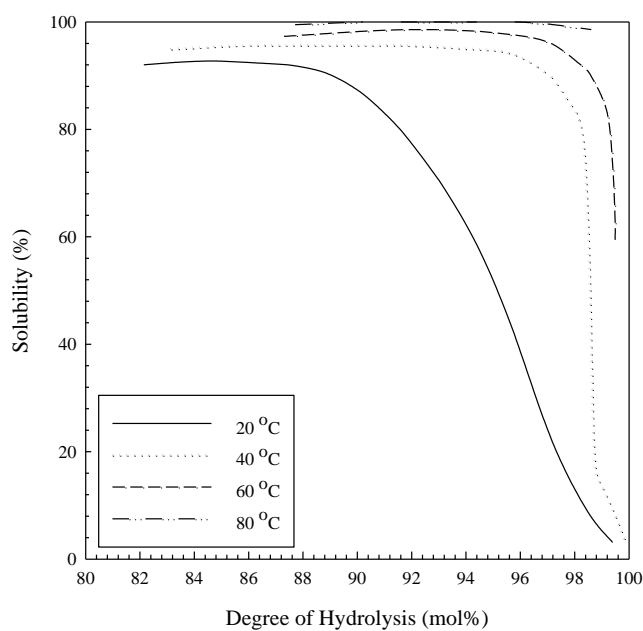


Figure 2-1-2 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖

(聚乙烯醇：DP = 1700、DH = 80%)



如 Figure 2-1-2 所示，是聚合度 1700 的聚乙烯醇，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，才會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

所以在實際條件下至少要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，讓較高水解程度和捷精度的聚乙烯醇溶解於水中。

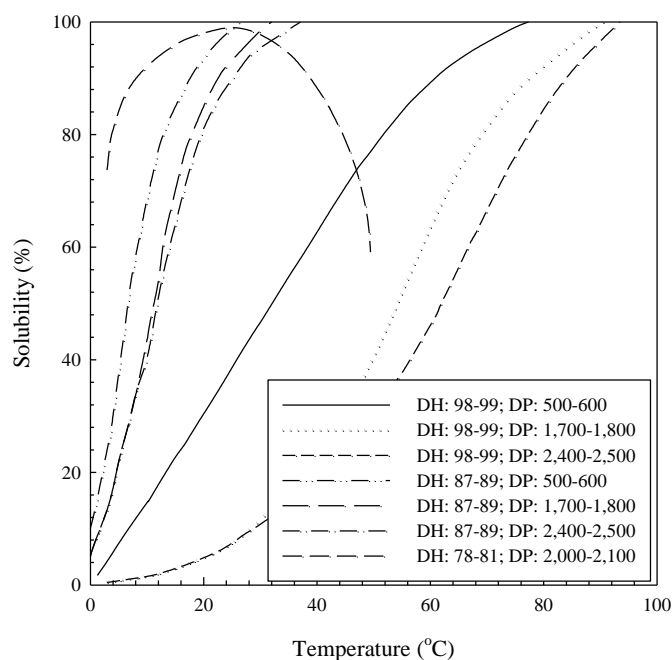


Figure 2-1-3 不同型號聚乙烯醇的溶解度與溫度關係圖  
(聚乙烯醇：DP = 500 - 2400；DH = 80、88 和 98%)

Figure 2-1-3，代表不同型號的聚乙烯醇，於水中的溫度與溶解度的關係，DH98-99 代表完全水解型的聚乙烯醇，DH87-89 則為部分水解型的聚乙烯醇。由圖得知完全水解型的聚乙烯醇，當聚合度(DP)增加，會使得分子與分子間的交互作用力提高，在水中的溶解度則會隨著聚合度的提高而降低；部分水解型的聚乙烯醇，於水中的聚合度與水解度關係較小；而水解程度低於 81%的聚乙烯醇，在低溫的條件下，因為含有較多的疏水性醋酸基，可以減少分子間的氫鍵形成，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、降低及性，以及它含有更高的疏水性醋酸基，會降低聚乙烯醇與水間的親和性，而產生脫水的情形，使得溶解度下降。

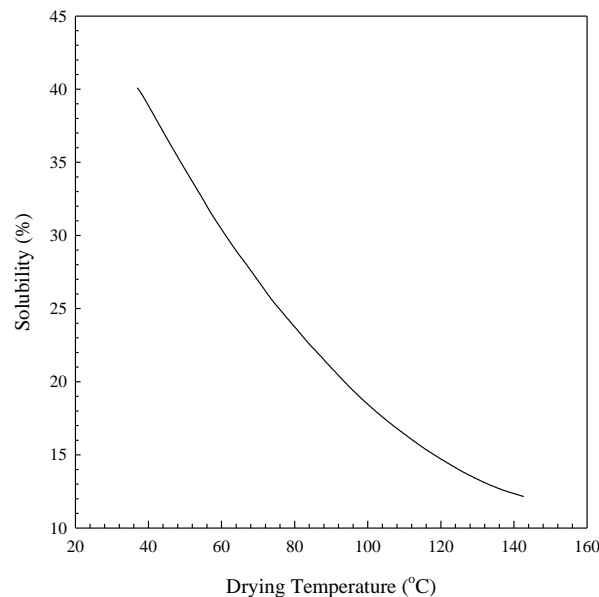


Figure 2-1-4 聚乙烯醇經由不同溫度的熱處理過程之後，於 40°C 水溶液中的溶解度關係圖（其中，聚乙烯醇：DP = 1,700 - 1,800; DH = 98 - 99%）

Figure 2-1-4，表示經由數分鐘的熱處理(Heat Treatment)，可以移除分子間和分子內多餘的水份，以增加聚乙烯醇的結晶性，而降低於水中的溶解性(如前面的章節所敘述)，而增加熱處理的時間並不會無限制的提高其結晶度。在熱處理的過程中，會熔解小區域的不規則結構，再經由擴散與重新排列的過程，可以增加高分子的結晶度，但是此方法是無法有效的提高部分水解型聚乙烯醇的結晶度。使用熱處理的方式，可以改善其在黏著劑上的應用，而增加對水的耐水性，但是對於親水性的紡織物經紗上漿，在乾燥的過程中則會產生不利於溶解的缺點，因此在乾燥之前，必須先將聚乙烯醇移除。

## 2-1-1-4 溶液黏度

在相同聚乙烯醇濃度下，其黏度影響因素主要與本身的聚合度(DP)、水解度(DH)和溶液溫度有關，如 Figure 2-1-5 至 Figure 2-1-9 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，進而提升整體容易黏度；聚合度和濃度的提高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，而提高溶液的黏度；溫度上升會降低分子與分子間的交互作用力，以及高分子與水分子之間的氫鍵形成，而降低溶液的黏度。聚乙烯醇經由加熱過程所提供的熱能，可以降低分子間和分子內的氫鍵，而增加其於水中的溶解度，但是經過冷卻的之後，聚乙烯醇分子間和分子內與水分子之間的氫鍵會再次形成，而交互作用力與膠凝化的現象也會逐漸的增加，此效應與靜置溫度、水解度和氫鍵的強度有關，如 Figure 2-1-8 所示。

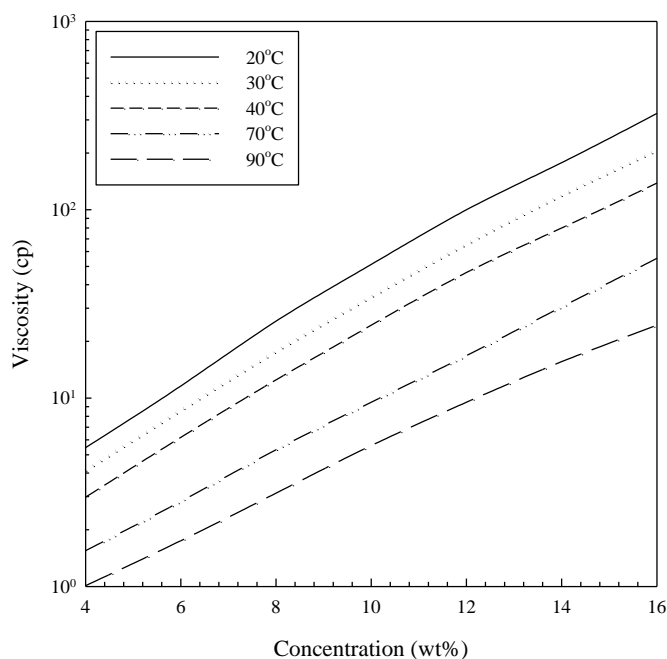


Figure 2-1-5 完全水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化  
(聚乙烯醇：DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%)

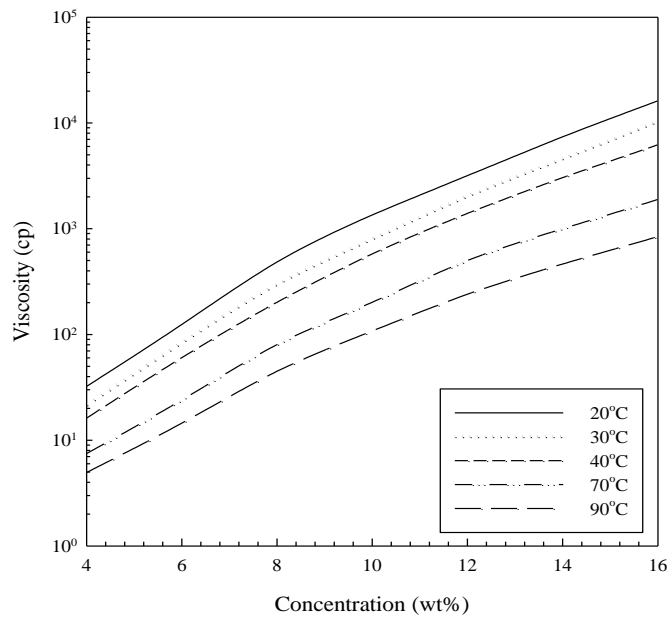


Figure 2-1-6 完全水解型聚乙醇醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化  
 (聚乙醇醇：DP = 1700；DH = 98.5 - 99.2%)

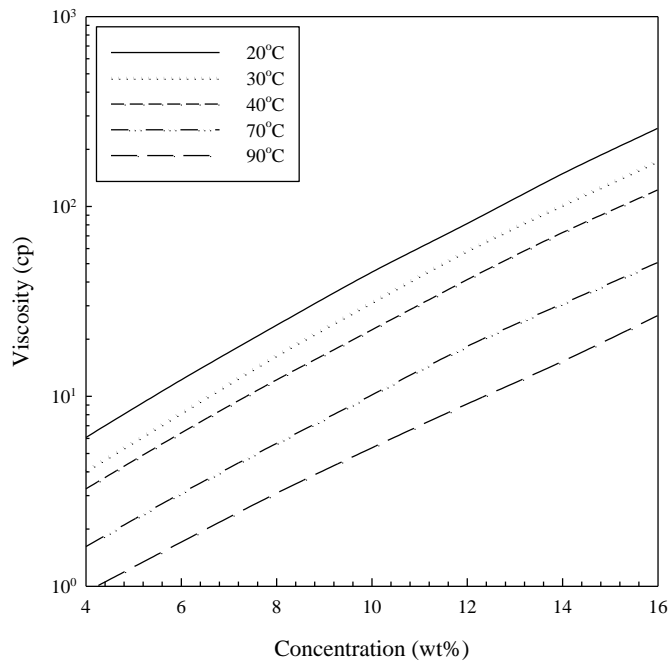


Figure 2-1-7 部分水解型聚乙醇醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化  
 (聚乙醇醇：DP = 500；DH = 86 - 89%)

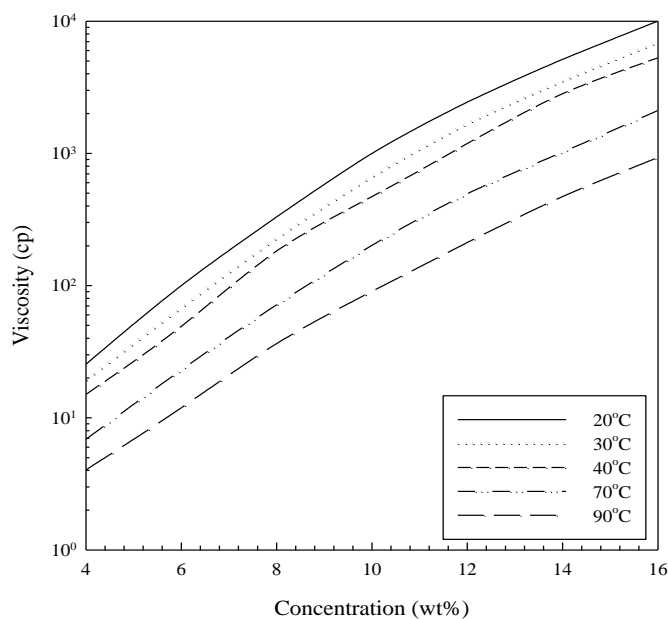


Figure 2-1-8 部分水解型聚乙稀醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化  
 (聚乙稀醇：DP = 1700；DH = 86 - 89%)

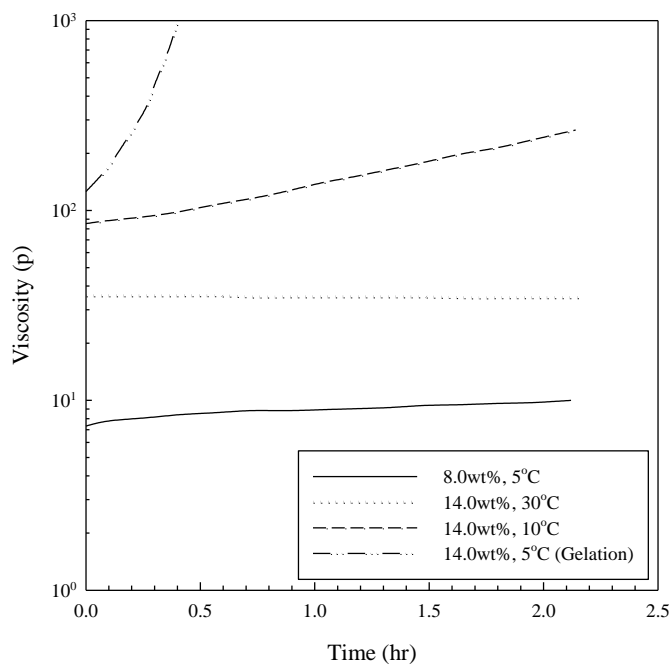


Figure 2-1-9 聚乙稀醇溶液恆溫下隨靜置時間增加，溶液黏度的變化情況  
 (聚乙稀醇：DP = 1700 - 1800; DH = 98 - 99%)

由 Figure 2-1-9 發現，在恆溫 30°C 下，因為持續提供熱能，可以降低分子與分子間的氫鍵作用力，所以黏度變化不大；而當溫度降低時(14wt% 10°C)黏度隨時間的增加而增加，因為聚乙烯醇分子間與水分子之間的氫鍵會再次形成，而交互作用力與膠凝化的現象也會逐漸的增加；而在恆溫 5°C 下 14% 濃度下的聚乙烯醇溶液，因為濃度過高，在低溫時迅速產生凝膠化現象，所以黏度急速上升。由此可知凝膠化 (Gelation) 現象與溶液溫度、聚乙烯醇水解度有關。

Figure 2-1-10 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，因為含有較多的疏水基所以溶解性較差；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，因為羥基取代疏水基比例很高，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% 時因為含有較多的疏水基，所以性質較偏向聚醋酸乙烯酯；在水解度 85% 左右，因為有部分比例的疏水基，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。

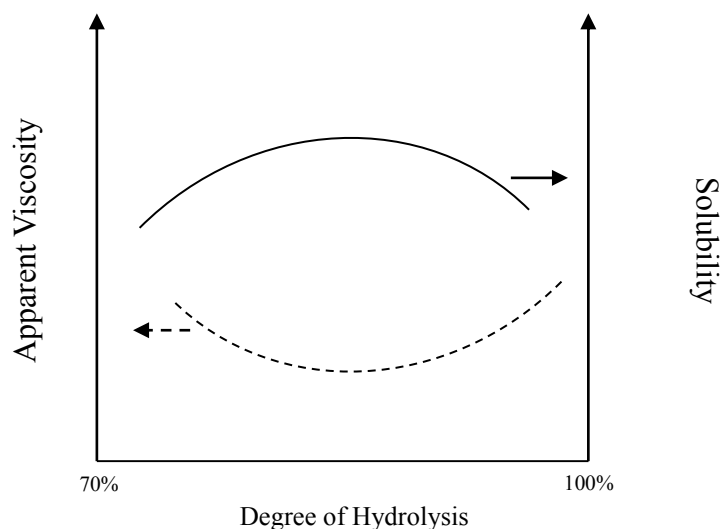


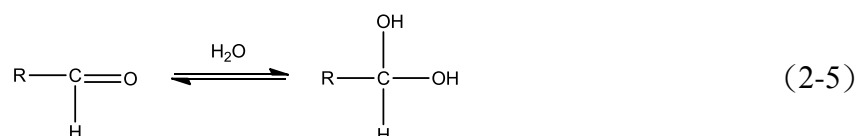
Figure 2-1-10 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解度的關係，及聚乙烯醇對於水的溶解度與水解度之間關係的示意圖

## 2-1-2 化學性質

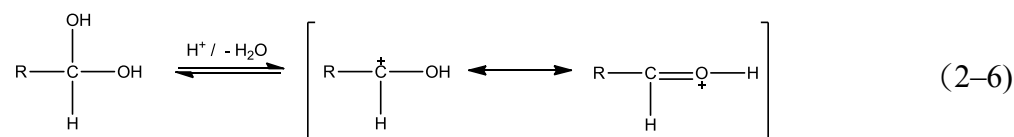
聚乙烯醇與低分子量的多元醇很相似，而可與酸或酸酐反應生成酯，也可乙和醛或酮反應生成縮醛物，與環氧乙烷等反應生成醚，與二羥甲基素、二異氰酸鹽等發生交聯作用。然而商業化最主要的交聯方式為加入醛類(Aldehyde)，進行縮醛化(Acetalization)的反應，如聚乙烯醇縮甲醛(Polyvinyl formal, PVF)與聚乙烯醇縮丁醛(Polyvinyl butyral, PVB)等產品。

### 2-1-2-1 縮醛化反應

當醛類溶於水中時，會與水分子形成水合物(Hydrate)，稱之為醛類的水合狀態，化學反應方程式如下：

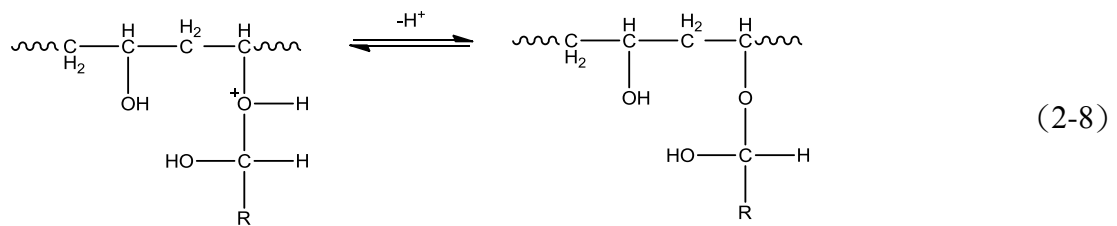
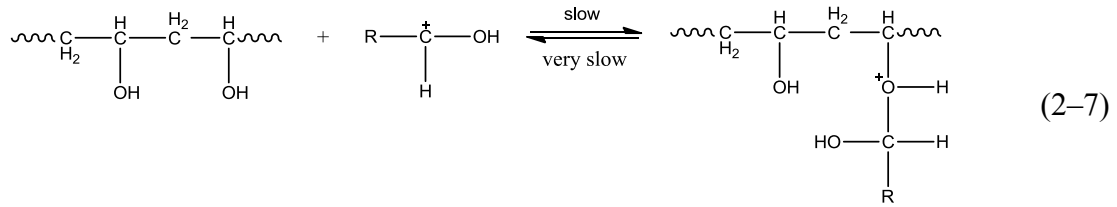


在加入酸之後，強酸會在水中解離出帶正電的質子(Proton)，經由質子的攻擊以及脫水的步驟，可以產生醛類的共軛酸(Conjugate acid)，化學反應方程式如下：

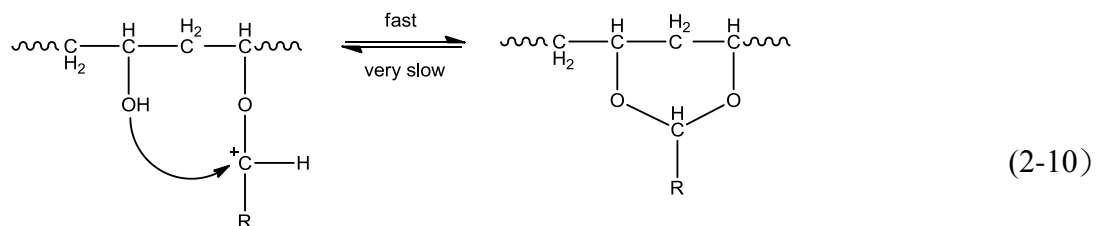
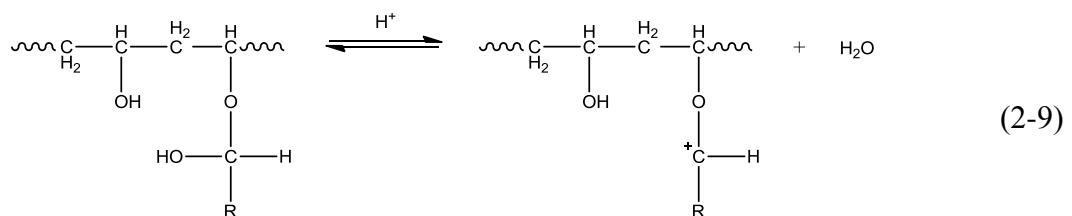




醛類的共軛酸與聚乙烯醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛（Hemiacetal），  
化學反應方程式如下：



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：



## 2-1-2-2 其他

### 1. 氫摘取反應(Hydrogen Abstraction)：

聚乙烯醇可以經由電離射線 (Ionizing Radiation) 所產生的放射性射線而進行交聯反應，使得聚乙烯醇產生膠凝化而且與水分子發生相分離的現象，此具有堅硬外殼的聚乙烯醇凝膠，高溫耐水性佳；即使浸泡於稀硫酸或是氫氧化鈉溶液，也不會產生形變的現象。也可以利用高能量的電子進行相似的反應，使用 2 MeV 電壓和  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> 電流密度的電子束，照射含有硫酸和硫酸鈉(Sodium Sulfate)的聚乙烯醇水溶液，也會有交聯的作用。

## 2-2 多孔性聚乙烯醇縮醛聚合物 (PVF 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，然而聚乙烯醇雖然有相當的物理性質，但是遇到水或其他溶劑都還是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；其中商業化最主要的化學反應方式為加入醛類，以酸為催化劑，進行縮醛反應(Acetalization)，形成聚乙烯醇縮醛聚合物(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醛泡棉；而在傳統製備方法中又會混入不參與反應的造孔劑 (Pore-forming Agent) 或發泡劑(Blowing Agent)，在聚乙烯醇與甲醛進行交聯的反應過程中，混合入不參與交聯反應的氣體、液體或是固體，於高分子混合溶液中佔有一特定體積的空缺，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，即獲得多孔性的聚乙烯醇縮醛聚合物。

本研究中選擇小麥澱粉(Wheat Starch)作為造孔劑 [Wheat Starch，分子式  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ]，在交聯過程中聚乙烯醇與醛類因交聯度上升，造成聚乙烯醇泡棉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、分解成水溶液態；在聚乙烯醇泡棉與澱粉之間形成孔壁；再經過清洗，將殘餘澱粉、水份清除後形成孔洞；此高孔隙率的三維網狀物理結構，相較於傳統未混入造孔劑的 PVA Foam，更具吸水性與含水量。

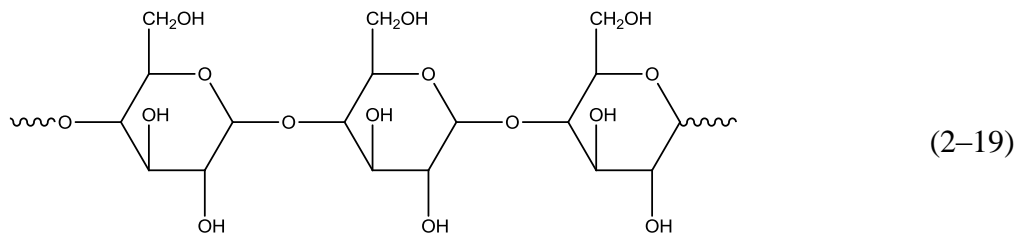
造孔劑必須與聚乙烯醇縮醛物達到同步生成的作用，其原因是在聚乙烯醇尚未完全固化時失去造孔作用，可能會導致孔壁塌陷或孔徑分佈不均勻的現象；所以造孔劑與溶液的密度差，和反應物成形速度，都有可能影響產品結構的問題。

此聚乙烯醇縮醛聚合物，具有高開孔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，因為聚乙烯醇具有親水性的官能基，所以可利用水分子來降低分子與分子間的作用力，並且減少結晶性的結構形成，則會呈現柔軟、富有彈性且堅韌的吸水泡棉。

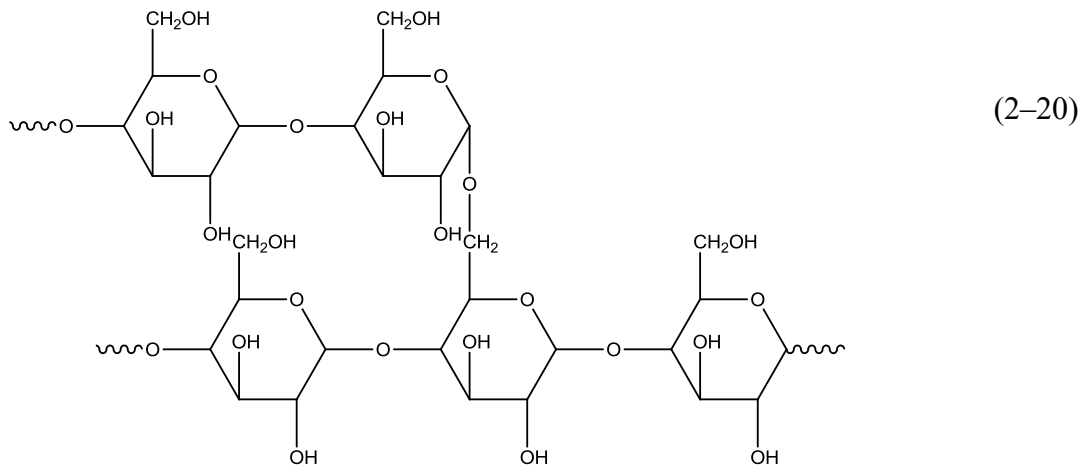
傳統的縮醛泡棉是以甲醛作為交聯劑，甲醛的優點包括取得容易、成本低、交聯度高等；但也包含了許多缺點，由於分子量較低導致較高的蒸氣壓，雖然對於人體器官不會有直接致癌風險，但是可能導致皮膚炎、結腸癌、鼻咽癌，美國環保署更直接提出甲醛分子在生物體內會迅速與蛋白質 RNA 與 DNA 接合，可能導致不孕、流產及畸胎等副作用；而甲醛其實是環境中最常見的汙染之一，主要原因是廣用於建築用材塑料，包括氨基樹脂、酚醛樹脂、紙張、地毯紡、織品、木合板等等。

### 2-2-1 添加造孔劑製備多孔型聚乙烯醇縮醛物

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：



支鏈澱粉較直鏈澱粉具有更大的分子量，如 Table2-1 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 Figure 2-2-1 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，但是當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）。

Table 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)- $\alpha$	(1, 4)- $\alpha$ 、 (1, 6)- $\alpha$
回凝現象	高	低
$\beta$ -amylase 作用產物	maltose	maltose, $\beta$ -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

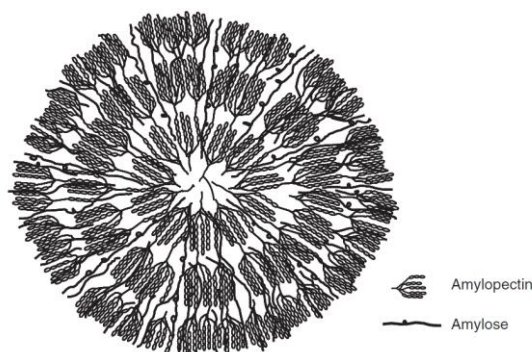


Figure 2-2-1 澱粉顆粒組織的結構示意圖

當澱粉溶液加熱至糊化溫度時，因為水分的滲透，會使得澱粉顆粒逐漸膨潤而形成網袋狀的結構，此時整體溶液中的水份會大量的被吸入，使得澱粉顆粒間相互的靠近而失去流動性，造成黏度迅速上升，所以當溶液中澱粉含量愈高時，糊化之後的溶液黏度也會愈高。

隨著糊化現象的發生，直鏈澱粉和支鏈澱粉之間的氫鍵作用力會逐漸的降低，澱粉顆粒膨潤的情形會愈趨明顯，若此時伴隨著持續施予的剪切作用力（Shear Stress），會造成澱粉顆粒網袋結構的破壞，使得水份重新由網袋狀結構中釋出，造成溶液黏度下降，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。

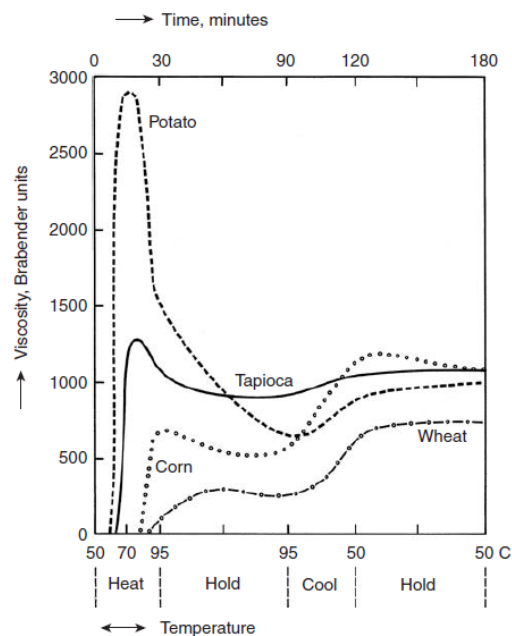
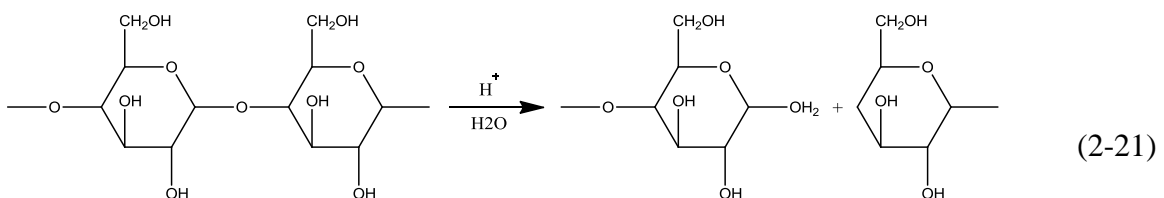


Figure 2-2-2 一般常見的澱粉顆粒懸浮液，在不同溫度與操作條件下，  
整體溶液黏度的變化情形

本實驗以聚乙烯醇與醛類交聯，以硫酸作為催化劑進行縮醛反應，並以小麥澱粉作為造孔劑，在完全糊化條件下製備多孔性的聚乙烯醇縮醛聚合物，整個反應過程於強酸性的環境下進行，其中的 pH 值範圍控制在 0.5 至 1.0 之間。

聚乙烯醇的高分子團與澱粉顆粒的表面皆帶正電，此時兩者具有靜電排斥力的作用，但是聚乙烯醇與澱粉顆粒的表面結構相當的接近，皆存在有大量的羥基官能基，所以兩者之間的氫鍵作用力會克服靜電排斥力，因此聚乙烯醇的高分子鏈段可以很輕易的交纏於澱粉顆粒的表面上，讓澱粉顆粒可以均勻的分散至聚乙烯醇溶液中。

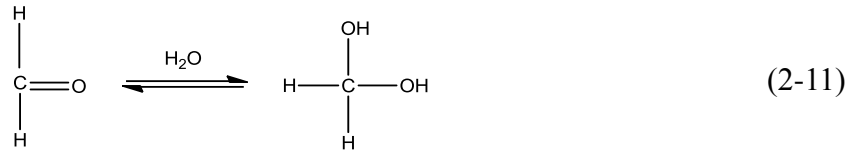
本實驗選擇粒徑較小、溶液黏度低、抗剪切作用力較強和降解速率較慢等特性的小麥澱粉作為造孔劑，隨著交聯反應的進行，聚乙烯醇會與甲醛進行縮醛反應，同時間在此強酸性溶液與加熱反應條件中的澱粉顆粒，會逐漸地由顆粒表面至內部被水解為葡萄糖（Glucose）和水，化學方程式如下所示：



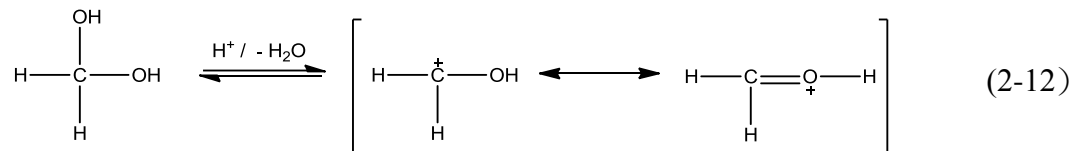


## 2-2-2 聚乙烯醇縮甲醛反應

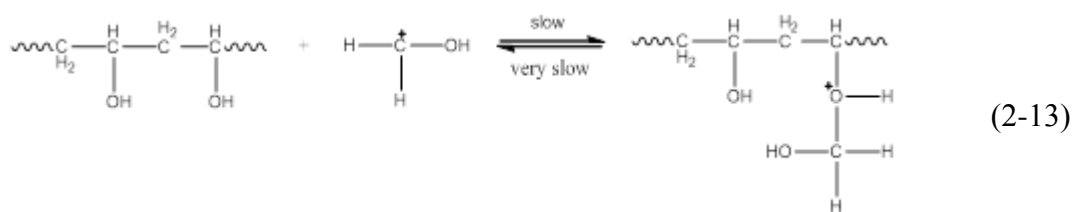
如同先前所提的聚乙烯醇縮醛機制，本研究選用完全水解型的聚乙烯醇進行縮醛反應；首先甲醛溶於水中時，會形成甲醛水合物，化學反應方程式如下：



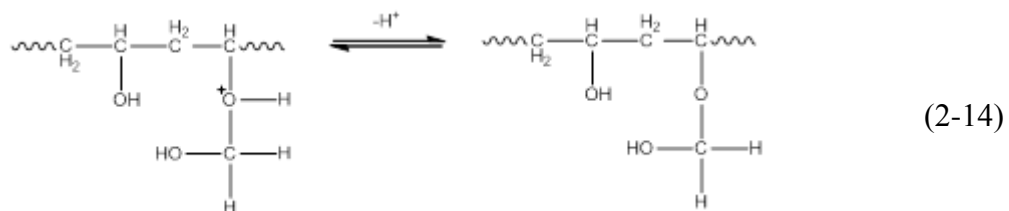
在加入酸之後，強酸會解離出帶正電的質子，經由質子的攻擊產生脫水，可以產生甲醛的共軛酸，化學反應方程式如下：



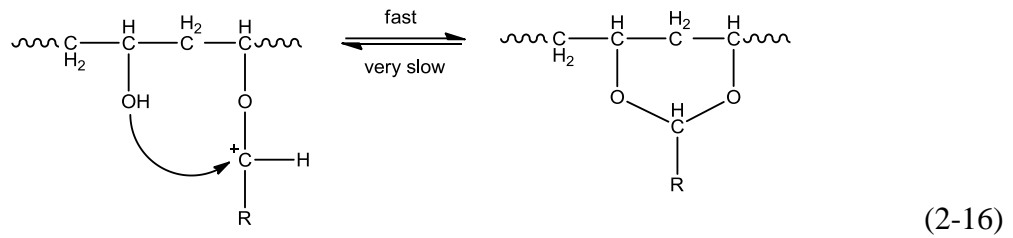
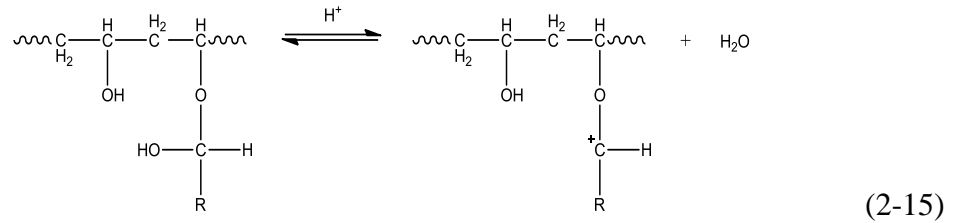
甲醛的共軛酸與聚乙烯醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛，化學反應方程式如下：



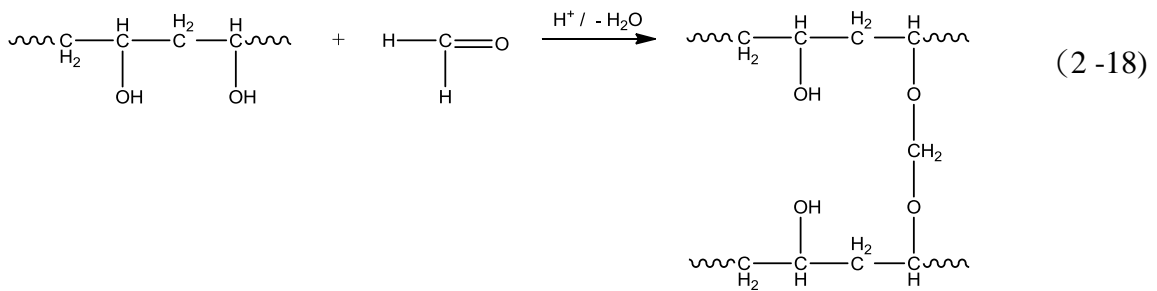
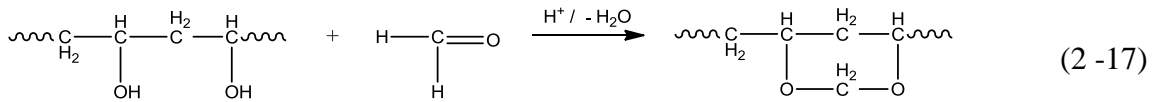
半縮醛中的質子也會因為帶正電的氧而離開，每一個步驟都是可逆的。



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為多電子情況，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：



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



## 2-3 矽烷耦合劑

T. Saegusa<sup>[1]</sup> (1995) 提出有機無機混成材料理論，文中指出耦合劑的水解與縮合反應是屬於分子層級的混合，但是有機無機界面因為分子親和力的不同而容易出現相分離的狀態，為了避免相分離的現象產生，建議混成材料時出現以下這三種結構鍵結型態；(1)有機高分子與無機分子間形成氫鍵。(2)有機高分子與無機分子間有共價鍵的形成。(3)有機高分子與無機分子間同時有氫鍵與共價鍵形成，避免相分離的狀況其中以(3)為最適當方法；除此之外，在溶膠凝膠過程中，耦合劑的選擇、烷氧基 OR 的選用、反應時的 pH 條件、溶劑的選用、催化劑的使用、去離子水添加的多寡量以及陳化時間等都是影響最終產物的變數因子。

### 2-3-1 矽烷的用途

一些工業和醫療應用矽烷和官能化的矽烷存在。例如，矽烷被用作耦合劑黏附纖維如玻璃纖維和碳纖維，以一定的聚合物基質，穩定的複合材料。換句話說，矽烷塗層的玻璃纖維來創建到聚合物基質更好的黏附。

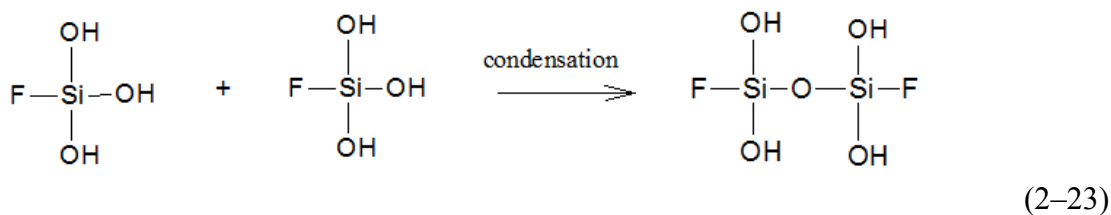
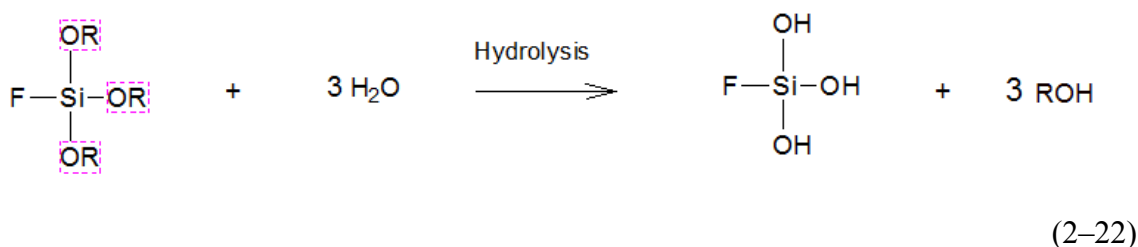
有機矽烷可以用來當作有機聚合物以及礦物材料的膠結促進劑，大致依功能性並根據其鍵結在界面上的厚度可以分為：(1)表面改質劑 (2)引體 (3)膠結劑。

通常作為表面改質劑時，是指只有一個單分子層的厚度，但是在實際的應用上，大部分多由數個單層分子厚度所構成，此時的功能只為化學性的改質而並不能提供自身任何的機械性質，其因厚度甚薄無法提供任何機械性質；作為引體時，通常具有 0.1 至 10 $\mu\text{m}$  的厚度，並且在材料受到應力作用時可以乘載機械作用力，提供足夠的薄膜機械性質，如：剛性、張力強度以及硬度等性質，引體可以為已水解的單層矽烷或是一矽烷改質的聚合物，最常應用在溶劑狀態以確保得到一個表面均勻包覆的系統；作為膠結劑時，用來填充固體空隙的聚合物，固體可以為金屬、陶瓷材料或是木質物品，其接觸面無法與另一半接合，不過純矽烷很少用來當作膠結劑，反而是用來修飾原有的膠結物或是聚合物的前驅物，來改善表面的膠結能力。

### 2-3-2 矽烷的結構

以矽原子為中心，其他支鏈可為各類的烷氧基(alkoxy group)，或是具有官能基之物種；式 2-22 表示矽烷經過水解反應前後的結構，其中 R 為烷基，F 表示官能基 (Functional group)，而依照不同的官能基又可以分為：(一)中性官能基型矽烷，即無任何官能基包含在結構中。(二) 陽離子官能基型矽烷，主要以氨基為官能基的矽烷為主。(三)陰離子官能基型矽烷，除烷氧基之外，官能基末端具有陰離子之型態者，如鹵烷基。

通常 R 值越大者，因為碳鏈過長所造成的空間阻礙使得整體自由能過高，而無法降低自由能並溶入水中，對於水的溶解度低，所以必須經過水解步驟後，矽烷支鏈中的烷基轉化成矽醇基(Si-OH)，即可幫助矽烷增加溶解度，故 R 值越小者水解速率快，相對地生成聚矽化物的速率越快。當水解反應發生時，矽烷自縮合反應也開始發生，式 2-23 表示矽烷縮合反應的概況，以下章節將針對各種影響水解之因素來進行討論。



## 2-4 影響矽烷之各項因素探討

### 2-4-1 pH 值對於水解的影響

因為矽烷在鹼性環境下縮合速率比起水解速率快，所以易成長並形成大粒子態的聚矽烷，在Thearith Ung<sup>[2]</sup>等人的研究發現APS 在較低的pH 值環境中，由矽烷耦合劑 APS 所形成的聚矽烷物可以均勻地披覆在銀膠顆上，厚度約為 4 至 5nm，其 pH 對於厚度的比較如 Figure 2-4-1 所示，其研究並針對銀膠顆粒表面所能吸收 APS 之最佳 pH 值進行討論，由 FTIR 的鑑定下，如 Figure 2-4-2 所示，在 pH 值為 5 的狀況下，APS 於銀膠顆粒的表面上可以得到一個最佳的吸附量。

於 pH 值跟厚度關係圖中發現在 pH 值大於 9 之後，矽烷的厚度呈現快速增加，主要的成長因素是因為 Ostwald Ripening 的機制作用，進而控制矽烷的厚度成長，故當 pH 值上升時，單層分散的矽烷數量也跟著上升，在 pH=11.5-12 間，由矽烷組成的殼厚度達到最大值，相較於 pH 值為 9 時之厚度，在 pH 值 12 的時候其厚度為 pH 為 9 的五倍，約 400nm。

邱<sup>[4]</sup>利用矽烷披覆於 $\alpha$ -氧化鋁的研究中，將矽烷環境調整為 pH 值為 3，發現經過水解後之矽烷可以在氧化鋁表面生成非晶質 SiO<sub>2</sub> 的披覆層，此披覆層是由矽醇基的脫水縮合反應而造成，然而這個厚膜結構造成多餘的矽醇基無法行縮合反應，所以在氧化鋁表面仍然有矽醇基的殘留，並且此膠體層易造成顆粒的團聚，主要原因為矽烷氧化物的分子會在溶劑中做布朗運動，讓碰撞的發生而使縮合反應進行，最後形成星團狀的膠質凝聚團。

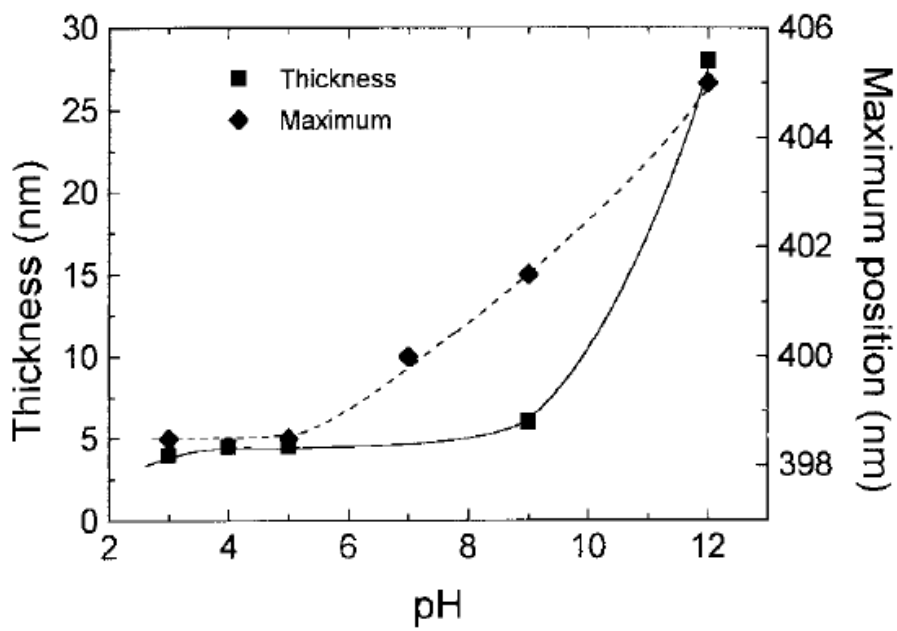


Figure 2-4-1 pH 對於厚度成長的關係圖 [2]

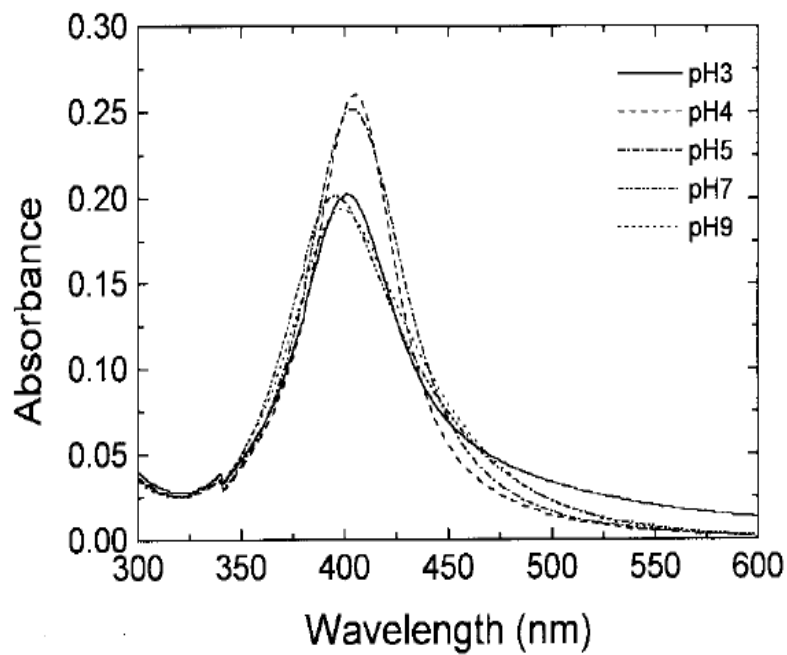


Figure 2-4-2 根據FTIR 強度顯示pH 值對吸附量之關係 [2]

## 2-4-2 水解時間的影響

由於支鏈烷基數目的不同，對於水的溶解度也不同，所以在水解的時候，反應時間的掌控也佔水解反應的一大步驟，Salon<sup>[5]</sup>等人針對不同的矽烷之水解以及縮合反應的討論中，主要利用  $\gamma$ -methacryl-oxypropyltrimethoxysilane (MPS)， $\gamma$ -aminopropyl-triethoxysilane (APS)，以及  $\gamma$ -diethylenetriaminopropyltrimethoxy-silane (TAS) 來進行討論，其結構可以由 Table 2-2 得知，經過水解實驗得知，TAS 的水解速率最快，再者為 APS，最後為 MPS，整體的反應速率可以在 Figure 2-4-3 中明顯的看出時間於水解程度的變化，主要因為結構中的極性官能基之數目多寡來控制整體水解速率，所以時間上的控制也成為矽烷披覆於顆粒表面的重要步驟，因為已水解的矽烷會自行縮合反應，如式 2-23 所示。

但是 A.N. Rider<sup>[6]</sup>發現矽醇基(Si-OH)的產生，不會立刻就發生縮合反應，其實驗是利用 FTIR 觀察  $\gamma$ -glycidoxypyltrimethoxysilane( $\gamma$ -GPS)經過水解反應後，結構中的甲基轉化成矽醇基，於 15 分鐘 90 分鐘的觀察，於 Figure 2-4-4 中可以明顯的看出並無 Si-O-Si 鍵結的產生，即表示了沒有縮合反應的發生，所以矽醇基的產生並不會馬上導致縮合反應。

Table 2-2 APS、TAS 以及 MPS 矽烷結構<sup>[5]</sup>

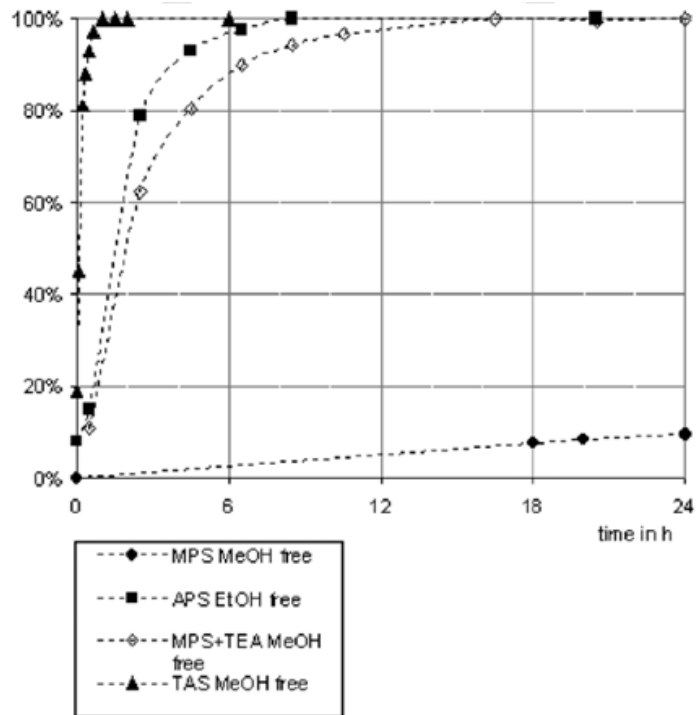
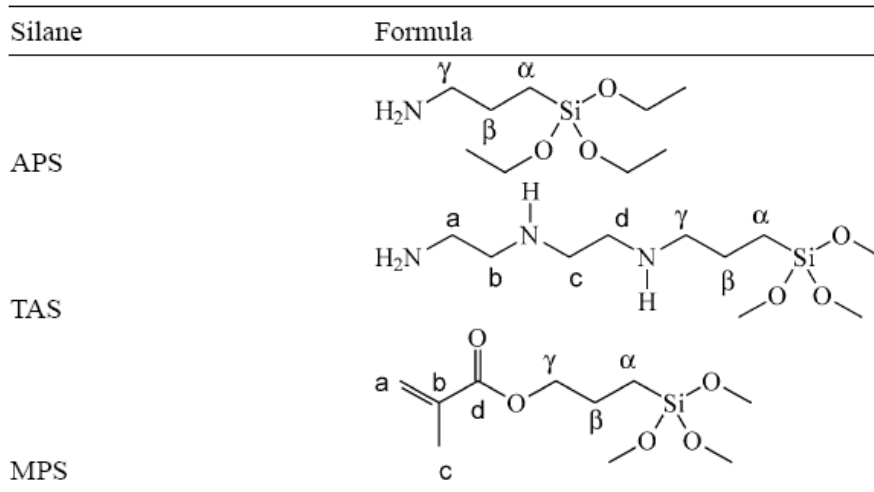


Figure 2-4-3 時間對於各種矽烷的水解量之關係圖<sup>[5]</sup>



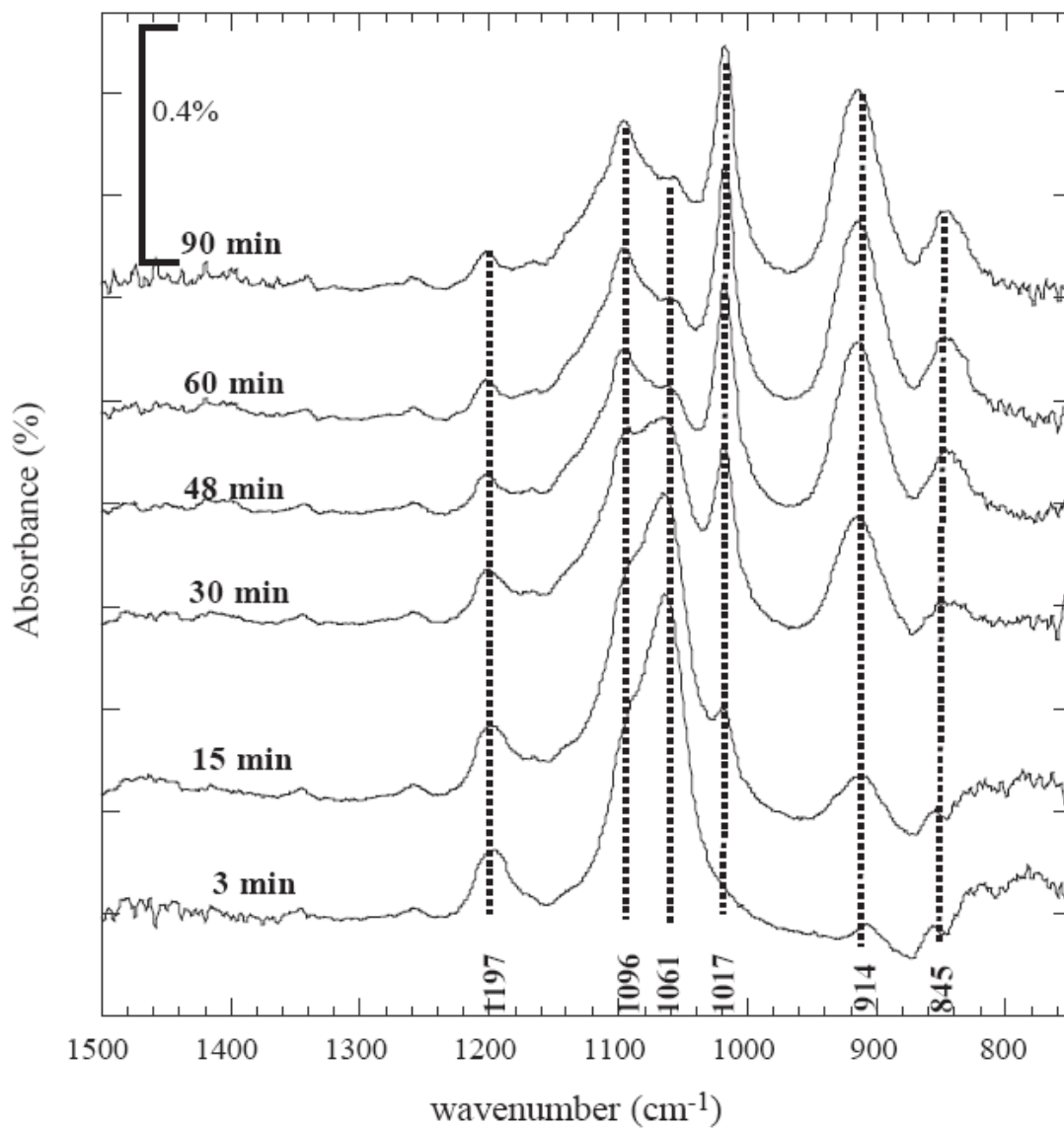
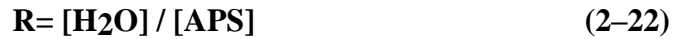


Figure 2-4-4 FTIR 強度與水解時間的分析<sup>[6]</sup>

### 2-4-3 水量對於 APS 水解的影響

由於矽烷水解的時候必須有水分子的存在，反應如式 2-22 所示，在正常計量比之下，一個矽烷分子需要三個水分子才可完全水解完畢，式一列出水量 APS 莫耳比。



Pena-Alons<sup>[7]</sup>等人對於水量及 pH 值如何影響 APS 的水解過程，利用 FTIR 強度比較做探討，設計不同的酸鹼值(pH=1,3,7)以及不同的水量與 APS 莫耳比(1,2,3)，Table2-3 為實驗的樣品代號，由最初的 FTIR 實驗數據顯示，如 Figure 2-4-5 不同水量及 pH 值之 FTIR，發現到水量的提高與 pH 值的降低可以提升 APS 水解的量，因為代表結構中-CH<sub>3</sub> 鍵結的波數(1167 cm<sup>-1</sup>)消失，但是縮合也較早發生，因 1146 cm<sup>-1</sup> 出現一寬帶，此寬帶表示 Si-O-Si 的鍵結，不過最終的水解量完全符合計量比，即 R=3，但是相對地也造成線性結構的縮合反應，研究最後發現當 R 值高於 2 時，水解的速率快於縮合速率，而 R=1 的狀況時，在水解的速率在前 50 分鐘大於縮合速率，接下來則是縮合主導整體的反應機構。

Table 2-3 不同水量及pH 值的實驗代號<sup>[7]</sup>

Sample	EtOH/ $\gamma$ -APS %(mol/mol)	H <sub>2</sub> O/ $\gamma$ -APS %(mol/mol)	pH
ha11	4.5	1	1
ha13			3
ha17			7
ha21	2	2	1
ha23			3
ha27			7
ha31	3	3	1
ha33			3
ha37			7

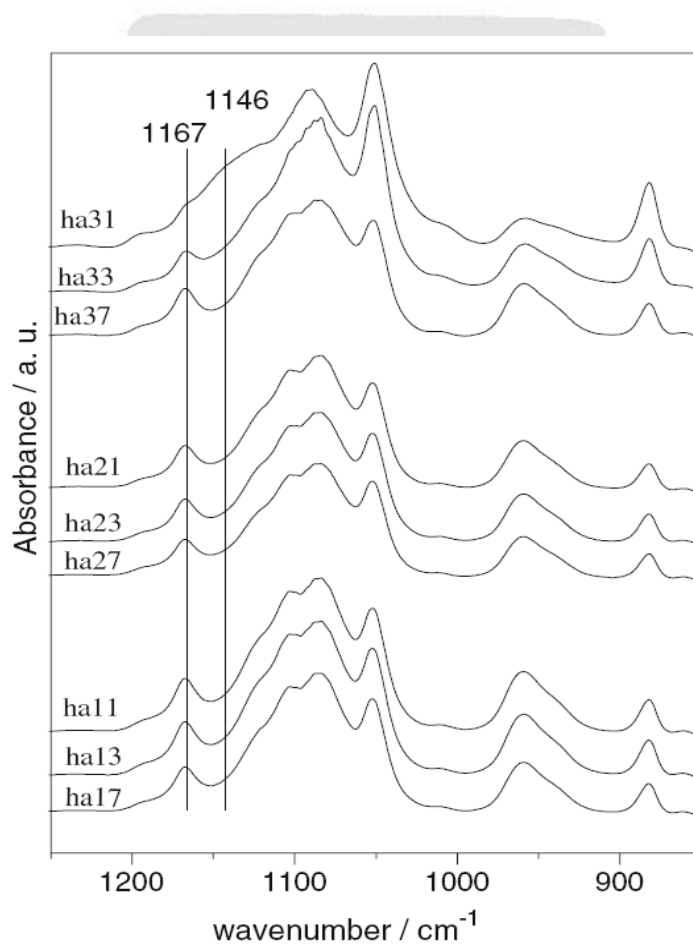


Figure 2-4-5 不同水量及pH 值之FTIR<sup>[7]</sup>

#### 2-4-4 FTIR 的相關研究

在 Shao-Rong Lu<sup>[8]</sup>的研究中，利用 APS 改質 polysilicic(PSA)，經紅外線照射後 Si-O-Si 鍵結的不對稱性伸張模式可以在波數 3471 以及 1107 出現峰值；而針對以環氧基做為橋鍵合成聚有機矽烷的報告中，Tzong-Ming Lee<sup>[9]</sup>發現乙氧基矽烷鍵 (ethoxysilane; -SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 在 820-910cm<sup>-1</sup>、1060cm<sup>-1</sup> 以及 1180cm<sup>-1</sup> 會有其振動波峰，由這些波數值可以了解到反應進行的程度，即可判別是否有未反應的乙氧基矽烷鍵存在 (ethoxysilane)；Ananada Kumar 和 Narayanan<sup>[10]</sup>所提出的含矽環氧樹脂研究中，簡短地表示出因為乙基氧矽鍵的關係，所以在 2980cm<sup>-1</sup> 以及 2850cm<sup>-1</sup> 出現明顯的波峰，而其中發生的原因將由 Shanmugharaj<sup>[11]</sup>在其研究中得到解答，針對 APS 接枝在膨潤土的討論裡，明確的指出氫氧基(-OH)會在波數 3400cm<sup>-1</sup> 和 1630cm<sup>-1</sup> 出現伸張模式以及彎曲模式，Si-O 鍵結的伸張模式則會在 1035cm<sup>-1</sup> 有峰值，研究中發現波數 2930cm<sup>-1</sup> 有峰值的表現並於波數 2850cm<sup>-1</sup> 出現一小圓丘，這些現象的產生即因矽烷中的 -CH 非對稱性伸張以及 -CH<sub>2</sub> 的對稱性伸張，這些都顯示了矽烷的存在，當然 APS 中的 -NH<sub>2</sub> 以及 -CH<sub>2</sub> 的彎曲振動也造成波峰出現在 1566cm<sup>-1</sup> 和 1496cm<sup>-1</sup>，加上 -NH 的伸張效應使得 3350cm<sup>-1</sup> 出現一寬廣的波峰；Hibi 和 Enomoto<sup>[12]</sup>對於利用不同矽烷耦合劑的添加，來增加 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在水中的濕潤效果，並且以 FTIR 觀察 3-(2-aminoethylaminopropyl)dimethoxy-methylsilane, 由 FTIR 的圖譜 Figure 2-4-6 經水解反應 ADMS 之 FTIR 圖譜 整理出各類鍵結所產生的波數，如 Table 2-4 中所示

Table 2-4 ADMS 中各鍵結對應之波數<sup>[12]</sup>

Infrared bands ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
3300	$\text{NH}_2$
2900	$\text{CH}_2, \text{CH}_3$
1560	Deformed $\text{NH}_2$
1470	$\text{CH}_2$
1410	$\text{Si-CH}_2$
1320	$\text{CH}_2$
1260	$\text{Si-CH}_2$
1180	$\text{O-CH}_3$
1100	$\text{Si-O-Si}$
1020	$\text{Si-O-Si}$
920	$\text{Si-OH}$
800	$\text{Si-CH}_2$

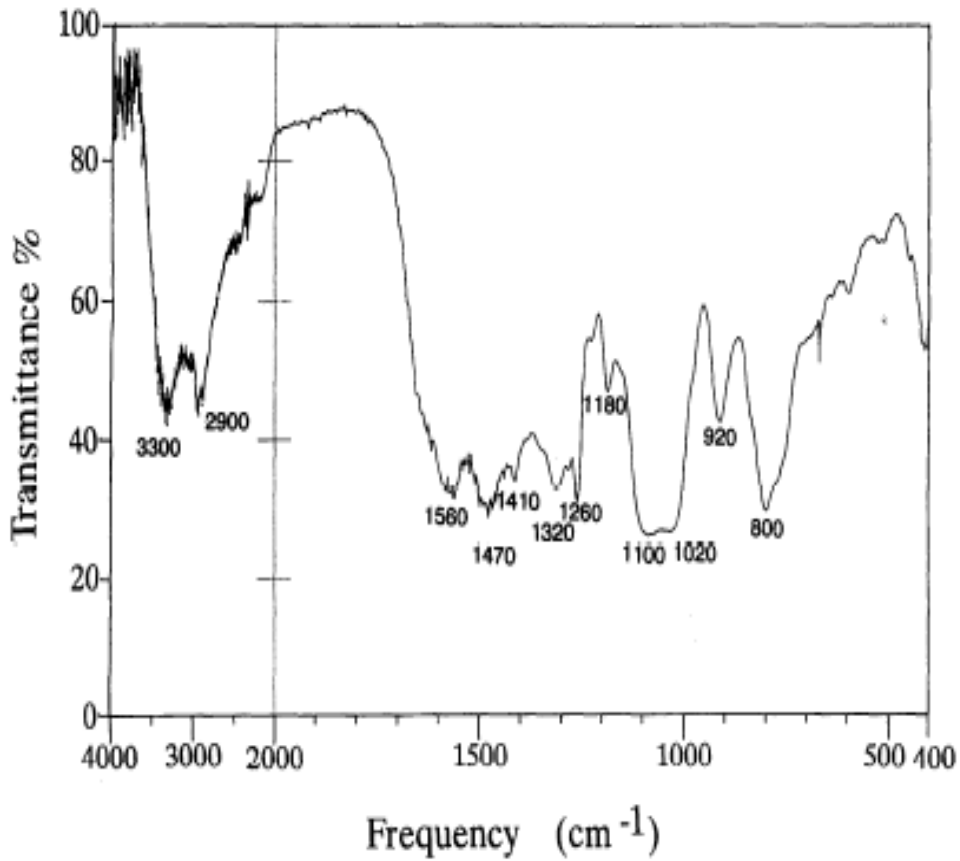


Figure 2-4-6 經水解反應ADMS 之FTIR 圖譜<sup>[12]</sup>

由以上的討論，均可以看出 3-氨丙基三乙氧基矽烷(APS)中的各種鍵結經由 IR 產生的波數值，欲證明氧化鋁的表面上有 APS 的存在，最主要的關鍵仍是氧化鋁表面上的氫氧基(-OH)是否有與矽醇基(Si-OH)進行縮合，而產生 Al-O-Si 的化學鍵結，所以需要觀察到 Al-O-Si 鍵結才可以證明出 APS 以化學鍵結的模式披覆在氧化鋁表面上，然而對於 Al-O-Si 鍵結的 FTIR 觀察，在 Minor-Perez<sup>[13]</sup>等人的研究報告中，其中的文獻提到利 FTIR 可以在波數  $1076\text{cm}^{-1}$  左右觀察到 Al-O-Si 鍵結受紅外線產生的振動波峰；Barbosa、MacKenzie 以及 Thaumaturgo<sup>[14]</sup>對於合成無機氧化鋁與氧化矽之聚合物，為了合成出 Si-O-Al 的 3D 立體結構，利用 FTIR 的鑑定來判別其結構的生成，然而藉由其中的實驗數據可以用來幫助本實驗檢測有無矽烷披覆，即是在  $810\text{cm}^{-1}$  上判別有無波峰的產生。

由於 APS 結構中的各種鍵結繁多，以及為判別有無化學鍵結的產生，特將所產生的鍵結模式及 FTIR 特徵波鋒的數值表列於 Table2-5 中。

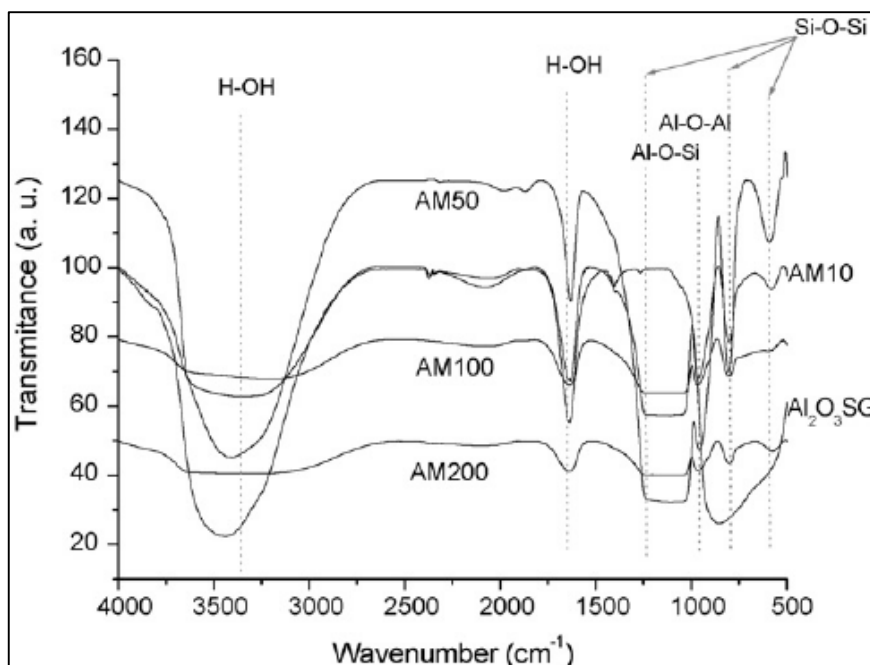


Figure 2-4-7 氧化鋁經矽烷耦合劑改質後 FTIR 官能基圖

Table 2-5 紅外線波數與鍵結模式對應

波數( $\text{cm}^{-1}$ )	鍵結模式
810 , 1076	-Si-O-Al-
920	-Si-OH
1020 , 1100 , 3471	-Si-O-Si-
1180	-O-CH <sub>2</sub>
1220 , 1470	-CH <sub>2</sub> -
1260 , 1410	-Si-CH <sub>2</sub>
1560	Deformed -NH <sub>2</sub>
2900	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
3350	-NH
060 , 1180	-SiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

## 2-5 鋁簡介

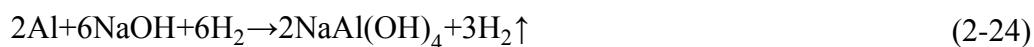
鋁(Aluminum)是一種化學元素，屬於硼族元素，其化學符號是 Al，鋁是地殼中第三大豐富的元素，因其低密度以及耐腐蝕性而受到重視，最多的鋁化合物是他的氧化物和硫酸鹽。

鋁容易與氧發生反應，暴露於空氣中會使其表面生成緻密的氧化鋁，有效的防止其繼續氧化。與一般金屬不同的是，他不溶於水，但它可以同時和強酸強鹼進行反應，因此認為鋁是兩性金屬，鋁的氧化物是兩性，鋁的氫氧化物亦為兩性。

與強酸反應



與強鹼反應



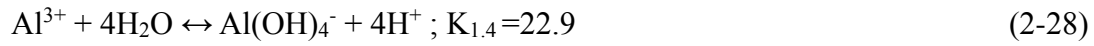
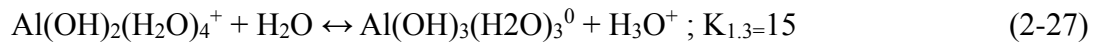
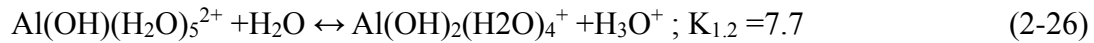
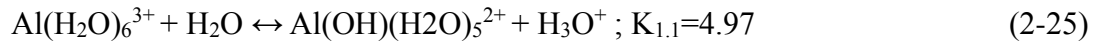
### 2-5-1 鋁的水化學特性

鋁的水化學反應主要涉及高價金屬離子在水中發生一系列水解聚和沉澱反應，透過水解聚合反應形成各種羥基多核鋁離子，最終生成氫氧化鋁沉澱物。但鋁的水化學特徵有別於其他金屬離子，主要因為他的兩性化學特徵及強烈的水解聚合反應。

### 2-5-2 鋁離子的水解特性

鋁離子在水溶液中通常以水合離子的形式存在，在酸性(pH<3)的環境中，鋁與六個水分子配位結合而生成水合鋁離子  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ，在(pH>4)時水合鋁離子將發生一系列的逐步水解反應，並釋出  $\text{H}^+$  離子導致水溶液的 pH 值下降。如下式子 (2-25 ~2-28)所示<sup>[Baes an Mesmes1976]</sup>





式中  $K_{x,y}$  為逐步水解平衡常數，而所生成的鋁物種型態取決於溶液的總鋁濃度( $\text{Al}_T$ )及 pH 值。如 Figure 2-5-1 和 Figure 2-5-2 所示，當水溶液中  $\text{Al}^{3+} < 10^{-4}\text{M}$ 、pH 為 3-5 時，水中鋁的水解優勢形態以  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  等羥基單核鋁離子為主；若 pH 為 5-7 時，則生成  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  膠體沉澱物為主；而當 pH > 8 時，則以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  鋁酸根離子為主<sup>[16]</sup>

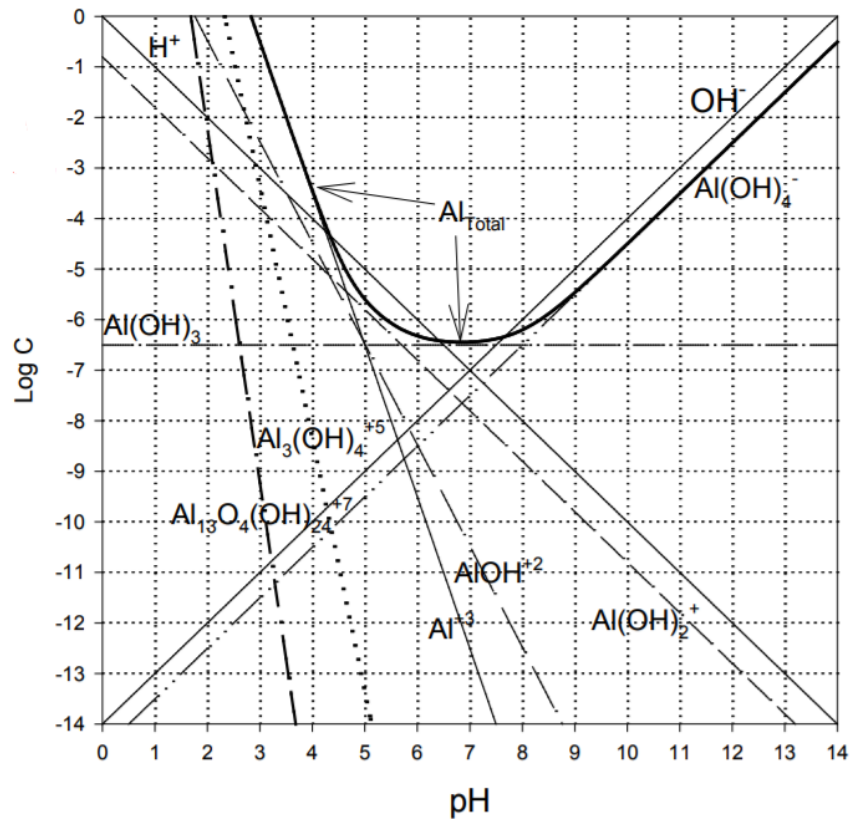


Figure 2-5-1 鋁離子水解後在不同 pH 值下的各種型態分佈<sup>[17]</sup>

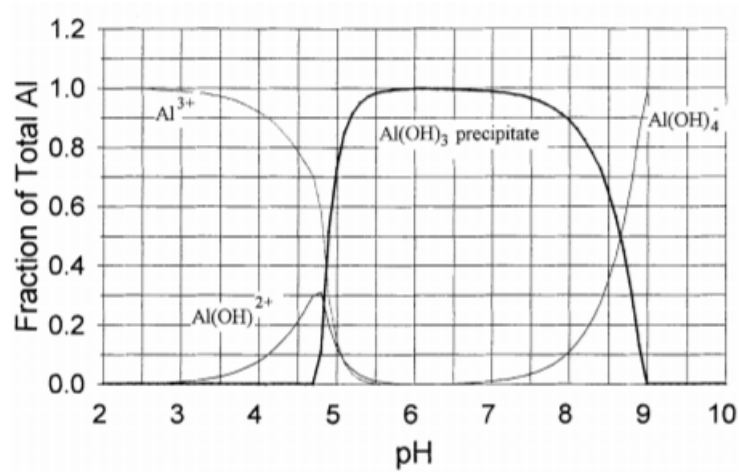
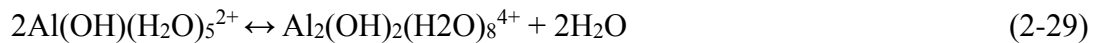


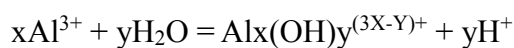
Figure 2-5-2 氫氧化鋁在不同 pH 值下主要的形態分布<sup>[18]</sup>

### 2-5-3 鋁的聚合特性

在鋁水解反應的過程中，由於所生成的各種水合鋁離子的羥基配位數尚未達到飽和，亦即還有剩餘的孤對電子，因而各種單核鋁離子彼此間會發生架橋結合稱為羥基架橋作用。如下式：



聚合反應是在兩相鄰單核羥基鋁離子的羥基之間架橋形成具有共用邊的八面體結構，二具體鋁物種的結構如下圖所示，隨著溶液 pH 值的升高水中鋁離子的水解聚合反應會不斷發生並生成各種複雜的羥基多核鋁物種。因此對於水中鋁離子的一系列水解、聚合直至沉澱的化學反應可綜合表示為：



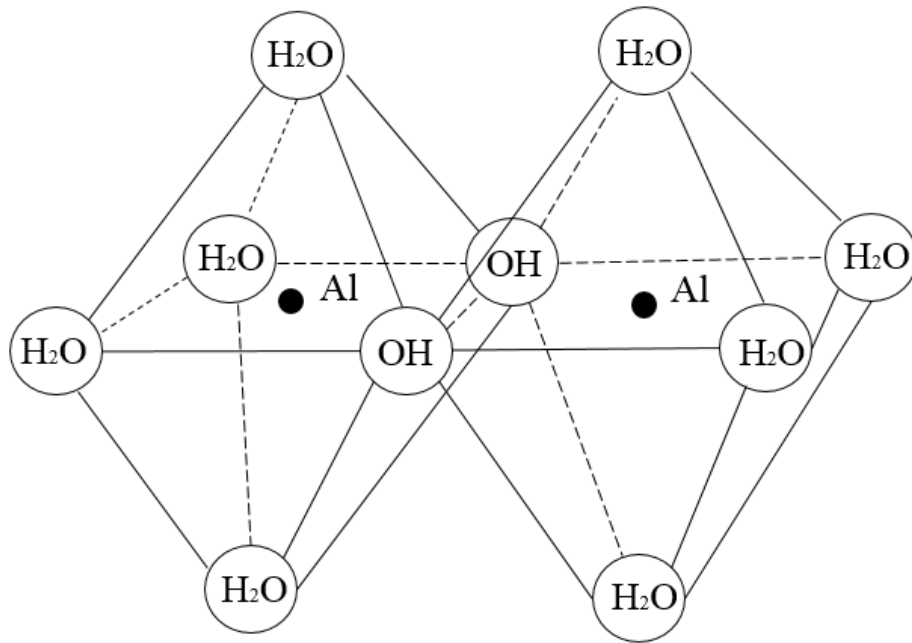


Figure 2-5-3  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$  形態結構圖<sup>[19]</sup>

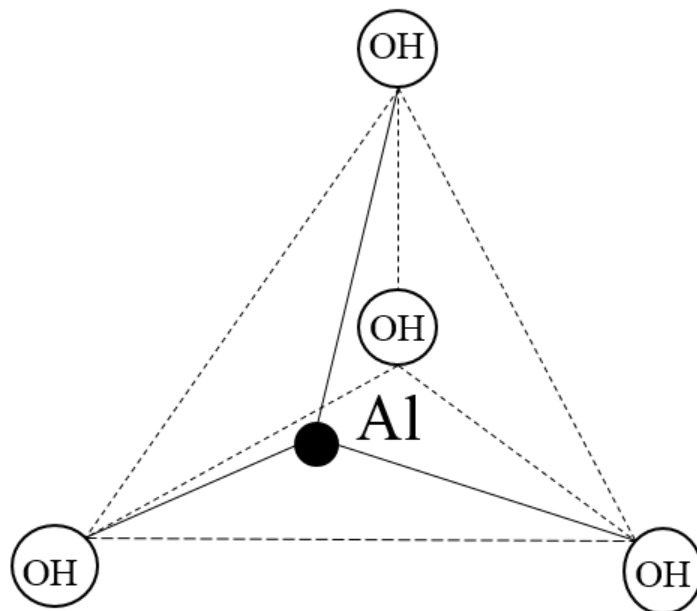


Figure 2-5-4  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  形態結構圖

## 2-6 氧化鋁簡介

氧化鋁(Aluminium oxide)是白色固體，是鋁和氧的化合物，分子式為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  又稱作礬土，其化學穩定性高對大部份酸性、鹼性、鹽類有優秀的耐腐蝕性。氧化鋁為一種白色無定型的粉末，它有多種變體，現在確定的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\kappa$ 、 $\theta$ 、 $\delta$ 、 $\chi$ 、 $\eta$ 、 $\iota$  等 9 種晶型，其中最為熟悉的是  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。自然界存在的剛玉即屬於  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

$\alpha$ 型氧化鋁的晶格中，氧離子為六方緊密堆積， $\text{Al}^{3+}$  對稱地分佈在氧離子圍成的八面體配位中心，晶格能很大，故熔點、沸點很高。 $\alpha$ 型氧化鋁不溶於水和酸，工業上也稱鋁氧，是製金屬鋁的基本原料；也用於製各種耐火磚、耐火坩堝、耐火管、耐高溫實驗儀器；還可作研磨劑、阻燃劑、填充料等；高純的  $\alpha$ 型氧化鋁還是生產人造剛玉、人造紅寶石和藍寶石的原料；還用於生產現代大規模集成電路的板基。

氧化鋁適用於多種乾濕處理工藝，可以將任何工件的粗糙表面打磨精細，是最經濟實惠的磨料之一，僅次於金剛石的硬度，由於它的高密度、尖銳、菱角結構，因此他是目前最快速的切割磨料之一。

## 2-7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與矽烷耦合劑反應原理

本研究使用含氨基的矽烷耦合劑，在水解與縮合的過程中，將有以下的幾種現象。

1. 1996 年 Mark<sup>[21]</sup> 提出 R'-Si-(OR)<sub>3</sub> 耦合劑中的 R 為任意官能基，可為帶長碳鏈、氨基或是未飽和基、芳香族等官能基，R 不參與水解反應，所以過程中不會有流失的困擾；但是極化的 N-H 鍵會與水分子形成氫鍵，故使得含氨基(NH<sub>2</sub>)的耦合劑溶於水時會吸收水中的 H<sup>+</sup>，形成 NH<sub>3</sub>，造成水溶液中有多餘的 OH<sup>-</sup>，使得溶液呈現鹼性。

### (1) 矽烷耦合劑的四種型態

藉固態核磁共振光譜針對耦合劑中的 Si 成份進行結構分析，因為此耦合劑水解後的矽醇基(Si-OH)可與 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面產生 Si-O-Al 鍵結結構。矽醇基(Si-OH)為活潑結構，若改質完的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末表面仍具有大量的矽醇基，則代表縮合反應還未完全完畢，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面還是呈現不穩定狀態。

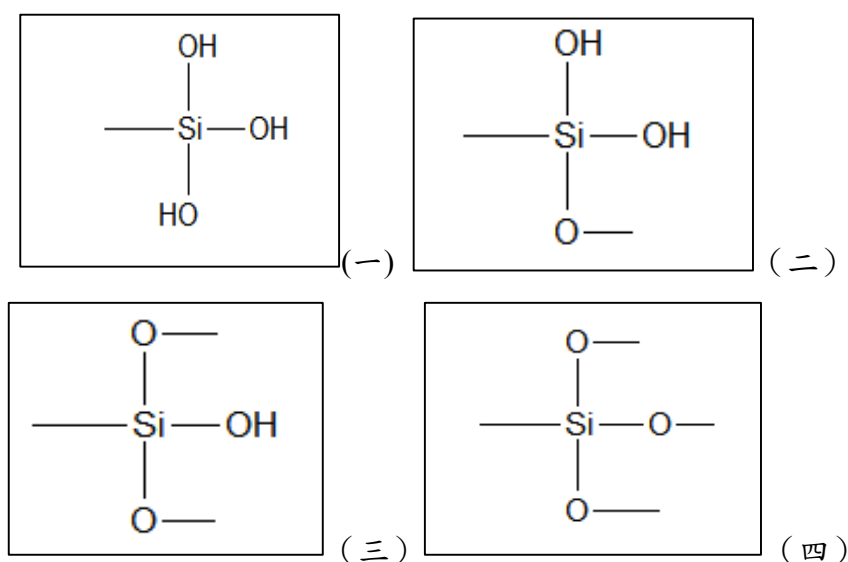


Figure 2-7-1 利用 S-NMR 檢測矽醇基的縮合種類

(2)矽烷耦合劑的水解機制

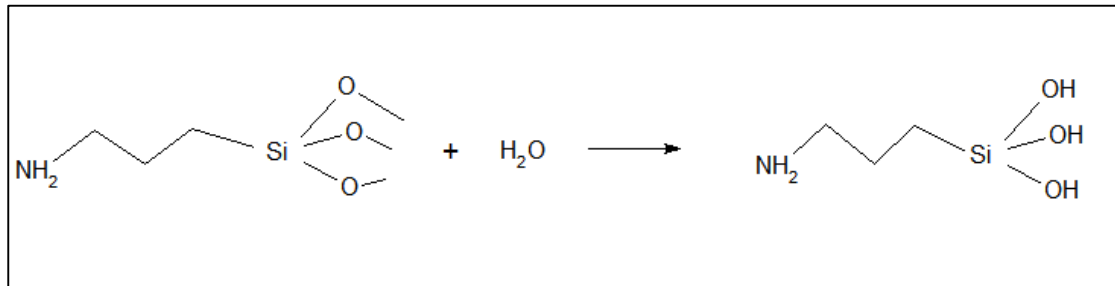
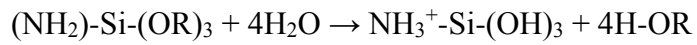


Figure 2-7-2 矽烷耦合劑水解的結構示意圖

(3)矽烷耦合劑縮合的機制

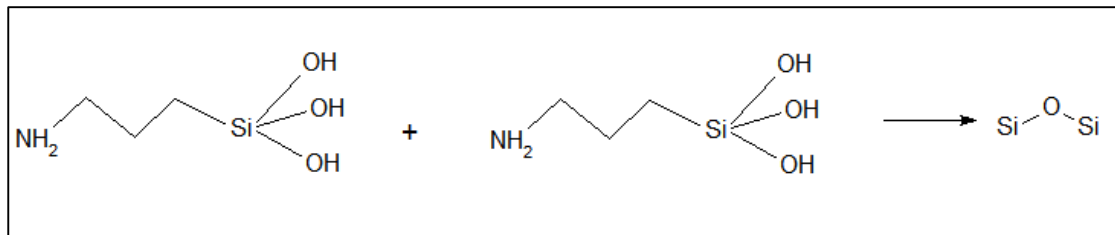
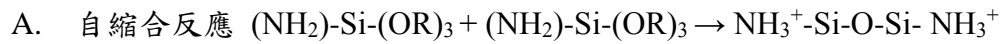


Figure 2-7-3 矽烷耦合劑自縮合的結構示意圖

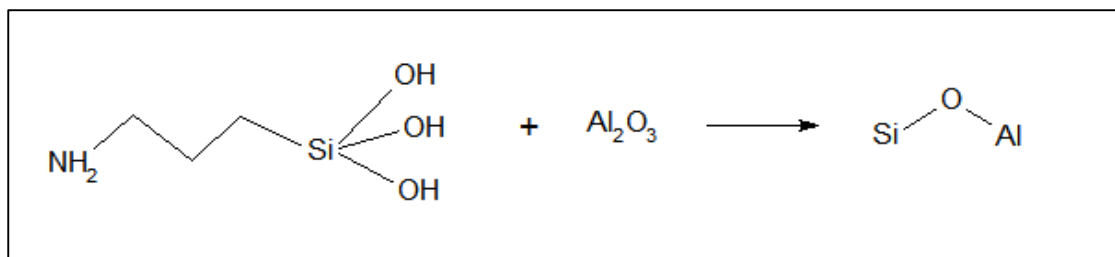
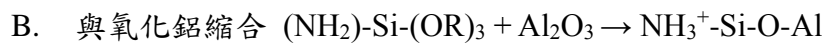


Figure 2-7-4 矽烷耦合劑與氧化鋁縮合的結構示意圖

(4)矽烷耦合劑與氧化鋁的吸附方式

A. 物理吸附

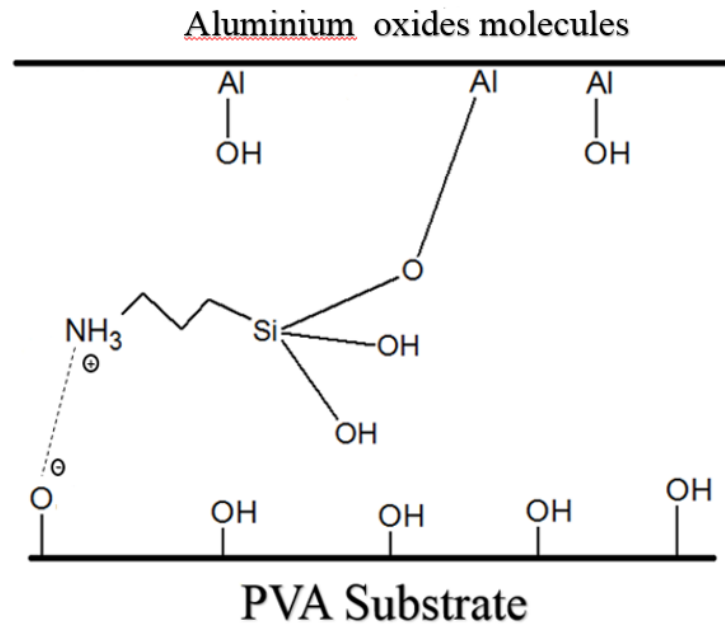


Figure 2-7-5 氨基以物理吸附方式與氧化鋁表面結合

B. 化學吸附

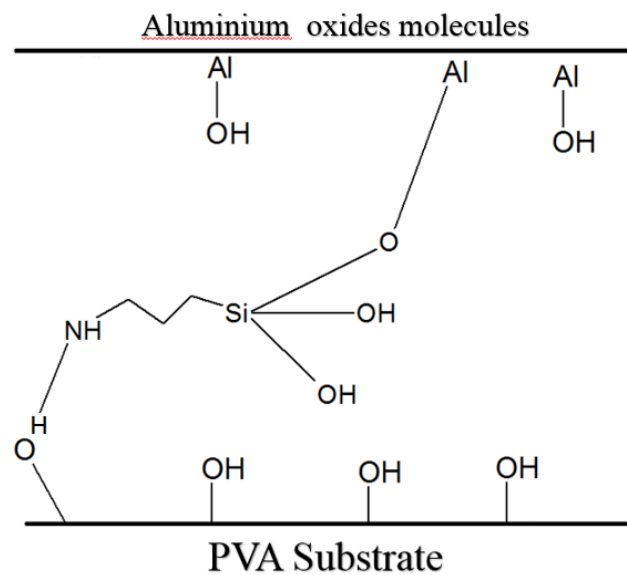


Figure 2-7-6 氨基以化學吸附方式與氧化鋁表面結合

(5)酸性條件下，矽烷耦合劑在 PVA 與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之間的架橋模式

在酸性條件下，鋁離子在水中的水解優勢型態以  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  為主，根據 Figure 2-7-1，NMR 的結果顯示 Silane 在經過水解後，其矽醇基有四種不同型態，在 Figure 2-7-7 依序表示其四種不同型態下與 PVA 接枝示意圖。

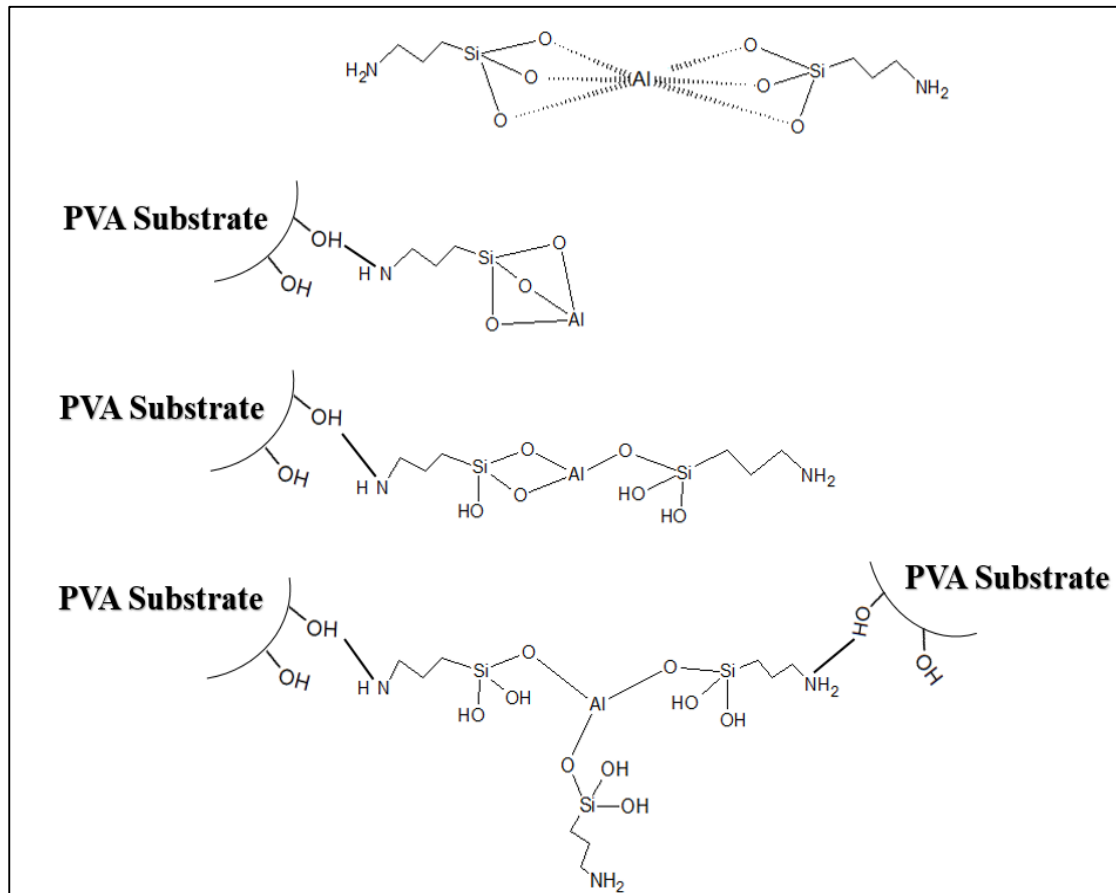


Figure 2-7-7 矽烷耦合劑在 PVA 與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之間架橋示意圖(酸性條件下)



(6)鹼性條件下，矽烷耦合劑在 PVA 與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之間的架橋模式

在鹼性條件下，鋁離子在水中的水解優勢型態以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  為主，根據 Figure 2-7-1, NMR 的結果顯示 Silane 在經過水解後，其矽醇基有四種不同型態，在 Figure 2-1-8 依序表示其四種不同型態下與 PVA 接枝示意圖

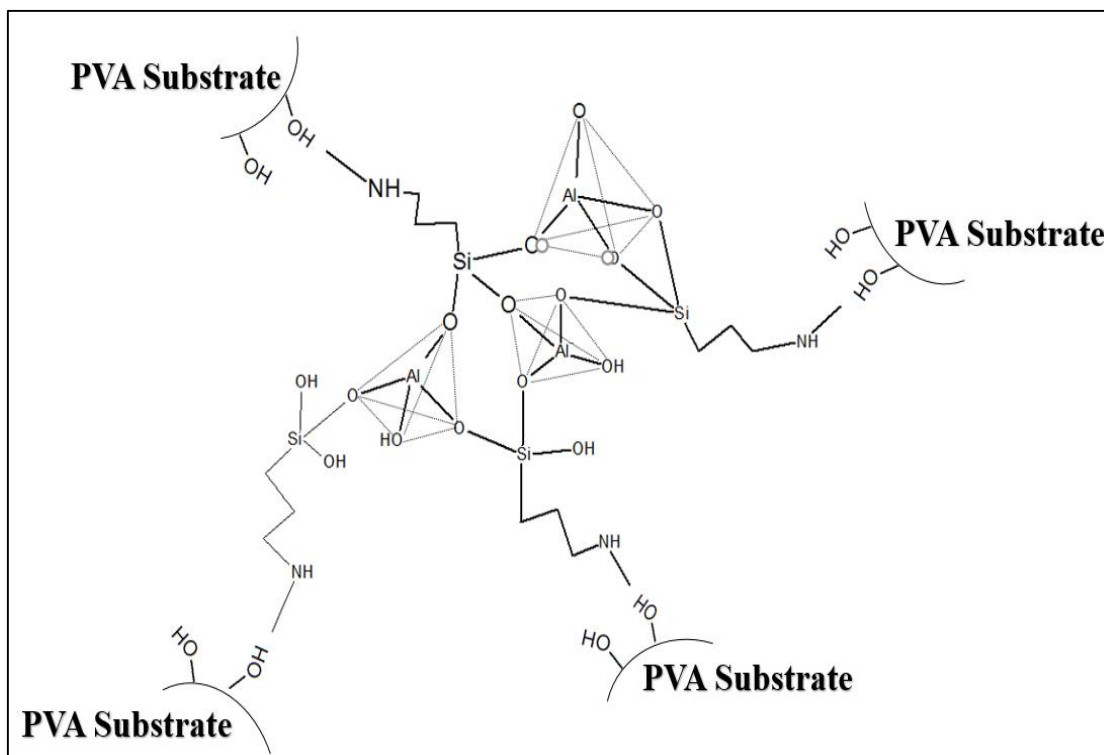
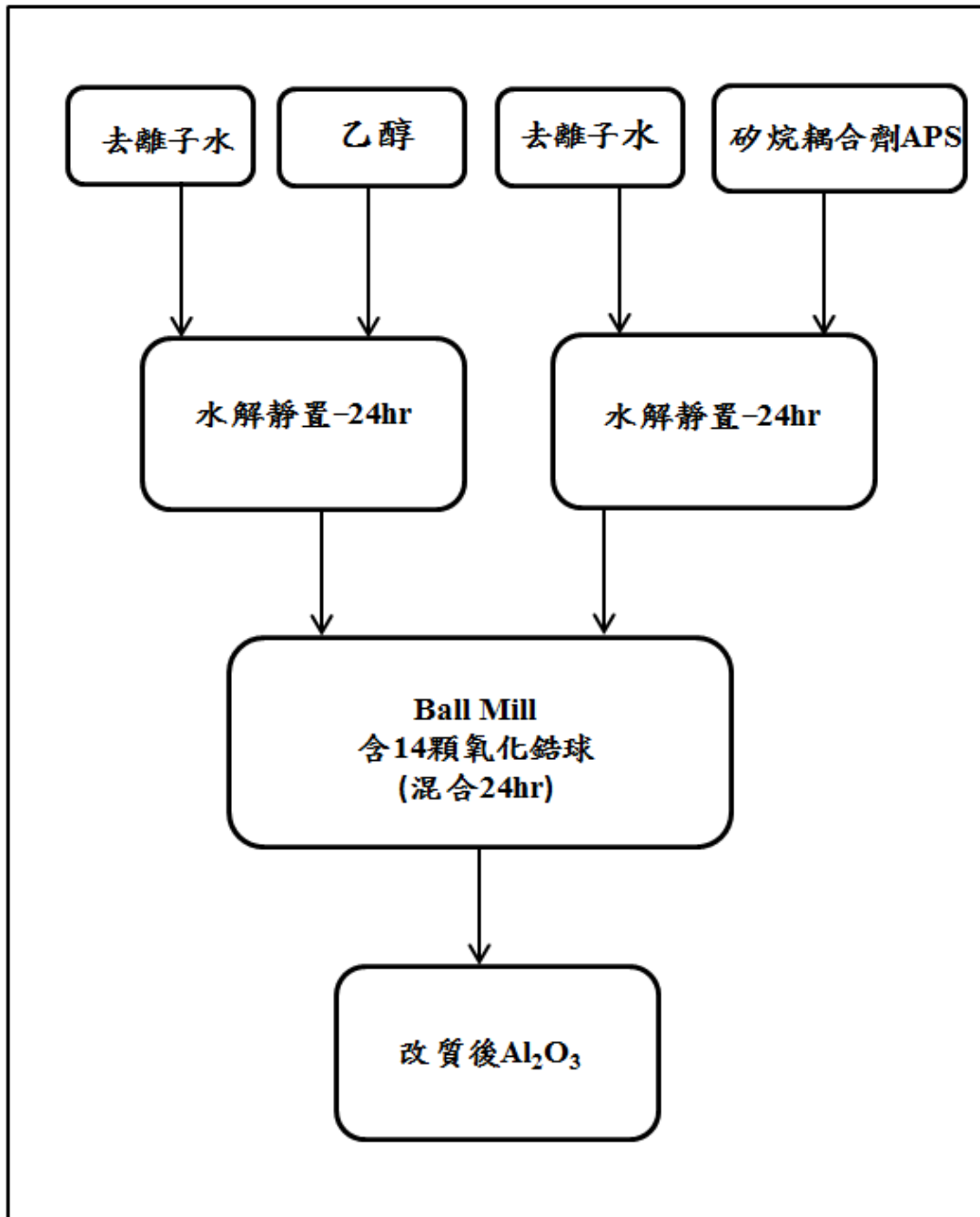


Figure 2-7-8 矽烷耦合劑在 PVA 與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之間架橋示意圖(鹼性條件下)

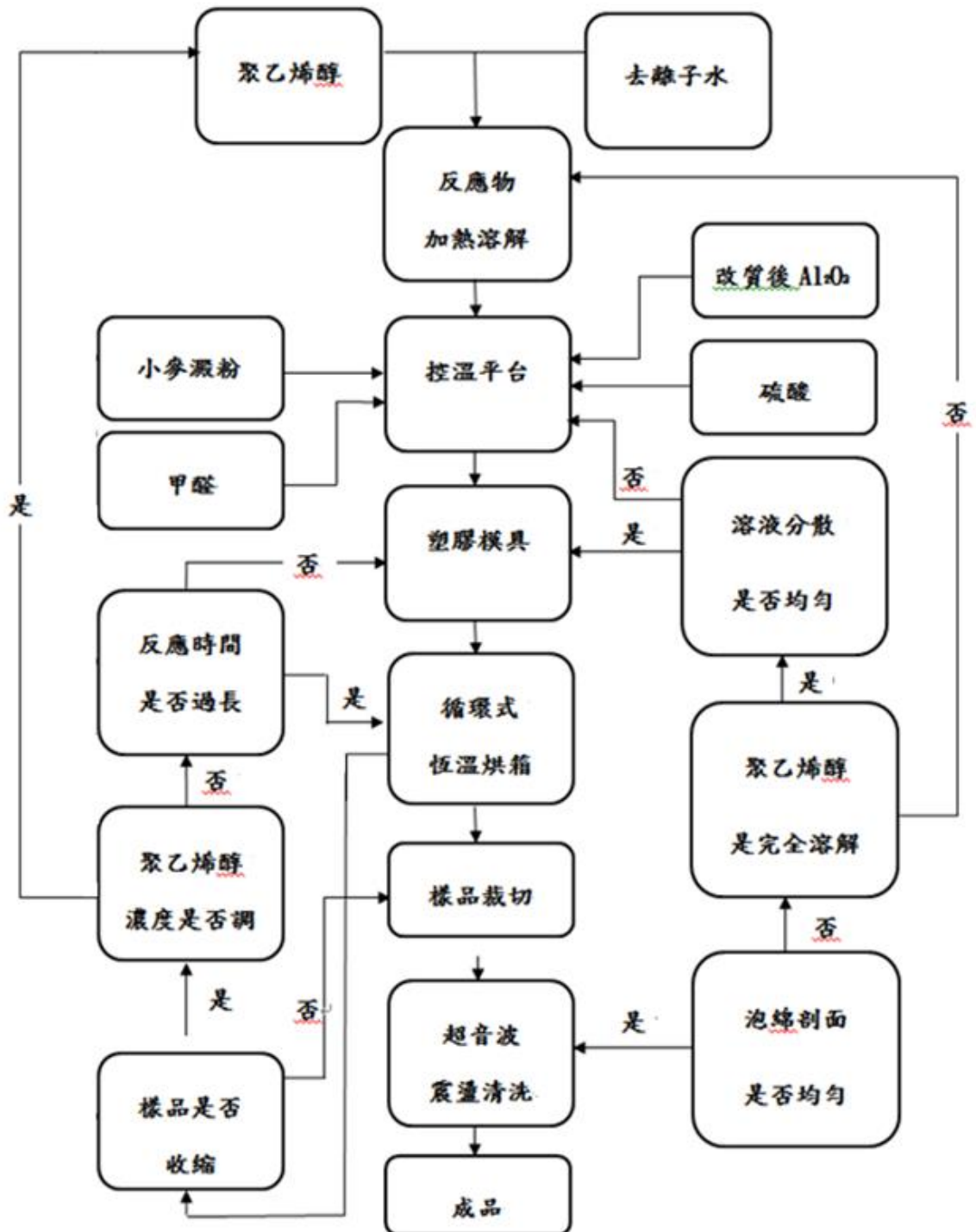
### 第三章 實驗方法與步驟

#### 3-1 實驗流程圖

##### 3-1-1 實驗前處理配置流程圖



3-1-2 實驗反應流程圖



### 3-1-2-1 配置硫酸

在本研究中所使用的硫酸濃度則為 50wt%，因此需要將濃硫酸預先進行稀釋，而配製的方法如下：

1. 使用 1L 的量筒，量取 502.9mL 的去離子水，置於 1L 的血清瓶中備用。
2. 使用 500mL 的量筒，量取 297.1mL 的濃硫酸，緩慢加入步驟一的血清瓶中。
3. 當步驟二完成之後，將血清瓶靜置並自然冷卻至室溫。
4. 當步驟三完成之後，靜置一天。
5. 當步驟四完成之後，即可得到濃度 50wt% 的硫酸。

### 3-1-2-2 配製表面改質氧化鋁

在本研究中，溶液的總體積為 300ml，經過多次實驗測試，包含取 0.1%、0.5%、1%、1.5% 氧化鋁粉末

1. 使用稱量紙秤取 0.1%、0.5%、1%、1.5% 氧化鋁粉末
2. 配製矽烷耦合劑，使用 micropipette 量取 0.5ml
3. 使用 10ml 量筒量取 2ml 乙醇定位至 50ml 稀釋，取 12.5ml
4. 將一、二、三步驟混合並調整 pH 值為 PH1-11，球磨 24HR

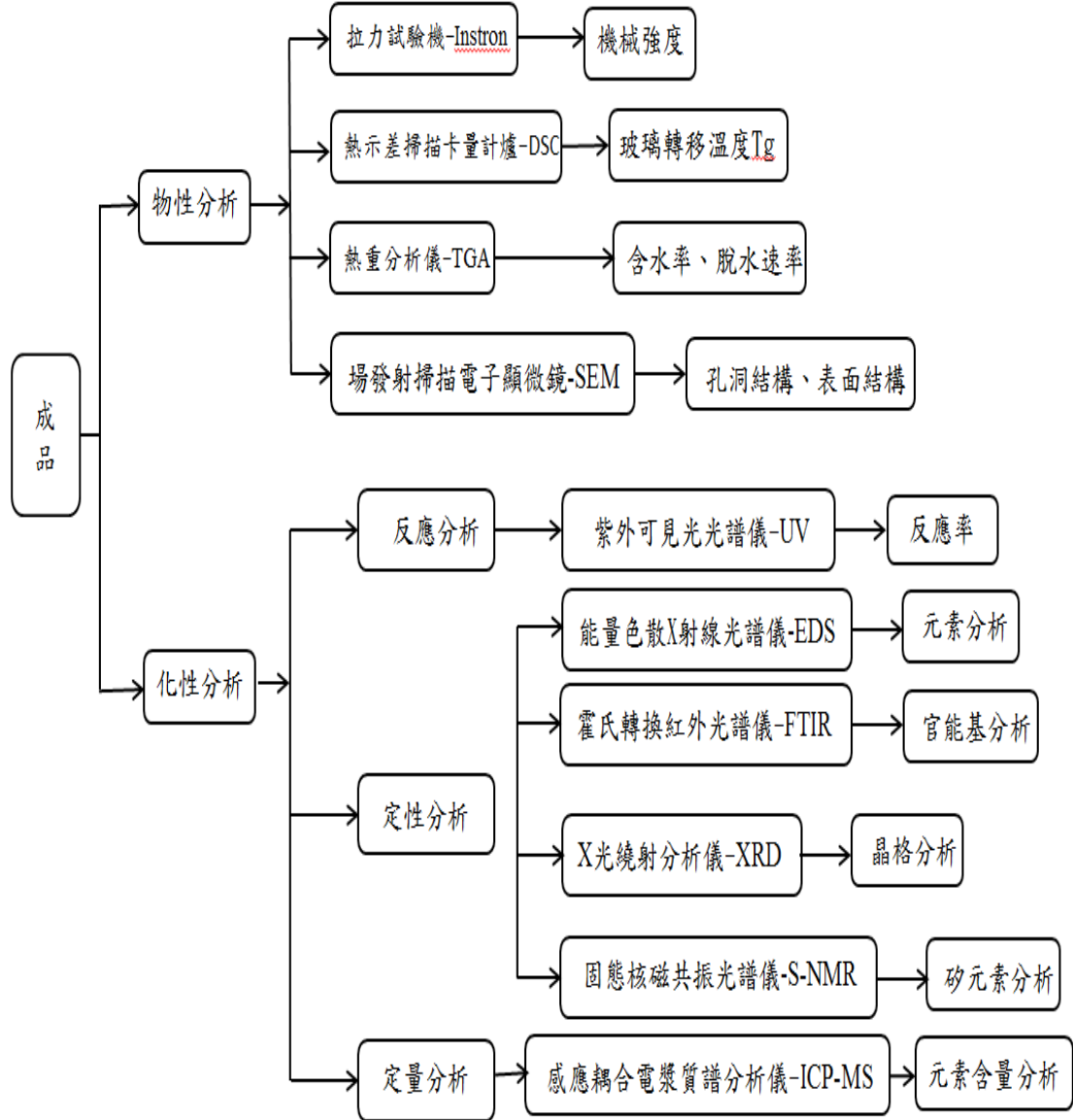
### 3-1-2-3 添加造孔劑製備多孔性的 PVF Foam

用聚合度為 500 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 10wt%，添加整體溶液含量為 3.0wt%至 4.0%的小麥澱粉，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性的 PVF Foam。以 PVA 液濃度為 10wt%與小麥澱粉含量為 3.0wt%的實驗參數為例，實驗方法如下所示：

1. 開啟熱風循環烘箱，並且將模具預熱，溫度控制在 60°C。
2. 使用電子天平，秤取 30g 的聚乙烯醇固體粉末，置於 1L 的燒杯中備用。
3. 開啟冷卻循環水槽，並將雙層真空玻璃反應槽預熱，溫度控制在 50°C。
4. 使用電子天平，秤取 9g 的小麥澱粉，置於 250mL 的燒杯中備用。
5. 當步驟三完成之後，使用 500mL 的量筒，量取 195mL 的去離子水，加入步驟三的燒杯中備用。
6. 當步驟四完成之後，使用 50mL 的量筒，量取 40mL 的去離子水，加入步驟四的燒杯中，利用磁石攪拌器持續攪拌備用。
7. 使用 100mL 的量筒，量取 45mL 的甲醛溶液，置於 100mL 的燒杯中；並置於冷卻循環水槽中備用。
8. 使用 50mL 的量筒，量取 20mL 的硫酸溶液，置於 100mL 的燒杯中，並置於冷卻循環水槽中備用。
9. 使用數位式電動攪拌機與加熱平台，將步驟五的反應物以及預配置好的氧化鋁由常溫加熱至沸騰溶解，電動攪拌機的轉速設定為 180rpm。

10. 當步驟九完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，轉速設定為 200rpm，並且自然降溫至 85°C。
11. 當步驟十完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，將步驟七中 45mL 的甲醛溶液加入步驟六的小麥澱粉溶液，利用磁石攪拌器均勻的混合 5min 後，緩慢的加入步驟十的燒杯中，讓溶液充分混合，此時溶液持續降溫到 70°C
12. 當步驟十一完成之後，使用數位式電動攪拌機攪拌，加入步驟七中 45mL 的甲醛溶液，均勻混合後，溶液保持持續降溫至 60°C
13. 當步驟十二完成之後，加入步驟八中 20ml 的硫酸溶液，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，將轉速調製 200rpm，持續 3min。
14. 當步驟十三完成之後，將混合溶液置於事先預熱的模具中，置於熱風循環烘箱內，溫度控制在 60°C，反應時間為 8hr。
15. 當步驟十四完成之後，將樣品靜置於室溫中，直到其溫度降至常溫後，使用泡棉直切機，將步驟十四的樣品裁切為厚度約 3.0 - 4.5mm 的薄片，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 - 7.0。
16. 當步驟十五完成之後，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。
17. 當步驟十六完成之後，整體溶液中 PVA 濃度固定為 10wt%，改變小麥澱粉的含量為 3.0wt%、4.0wt%、5.0wt%時，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 60°C，重複上述的實驗步驟來製備多孔性的 PVF Foam。

### 3-1-3 實驗測試流程圖



### **3-1-3-1化性測試**

#### **3-1-3-1-1能量色散 X-射線光譜儀-EDS**

1. 利用 3-1-2-3 方法製備的多孔性 PVF Foam 泡棉
2. 步驟一完成後，將樣品經由冷凍乾燥方式進行乾燥。
3. 步驟二完成後，使用真空濺鍍金機，真空度控制在 5.0Pa 以下，濺鍍的電壓為 20mA，濺鍍時間為 80 秒，即可得到各個聚乙醇縮醛泡棉的樣品。
4. 步驟三完成後，使用能量色散 x-射線(EDS)以三點測試法測量乾燥樣品中元素含量比例。

#### **3-1-3-1-2霍氏轉換紅外線光譜-FTIR(清華大學貴儀中心)-PVF Foam**

1. 利用 3-1-2-3 方法製備的多孔性 PVF Foam 泡棉。
2. 步驟一完成後，將樣品裁切成 20.0mg 至 25.0mg。
3. 步驟二完成後，將樣品進行超音波洗淨機進行震盪清洗、持續一小時。
4. 步驟三完成後，將樣品進行冷凍乾燥方式進行乾燥。
5. 送件至清華大學貴重儀器中心，進行官能基檢驗。



### **3-1-3-1-3 霍氏轉換紅外線光譜-FTIR(清華大學貴儀中心)-前處理液體**

1. 利用 3-1-1 前處理製備的改質過後氧化鋁。
2. 送件至清華大學貴重儀器中心，進行官能基檢驗。

### **3-1-3-1-4 X-光繞射分析儀-XRD**

1. 利用 3-1-2-3 方法製備的多孔性 PVF Foam 泡棉。
2. 步驟一完成後，將樣品裁切成 4 至 5g。
3. 步驟二完成後，將樣品進行超音波洗淨機進行震盪清洗、持續一小時。
4. 步驟三完成後，利用熱壓機將樣品熱壓成模具形狀，並使其乾燥。
5. 步驟四完成後，照射角度由 2 度至 80 度照射，進行晶格分析

### **3-1-3-1-5 固態核磁共振光譜儀-S-NMR(清華大學貴儀中心)**

1. 利用 3-1-2-3 方法製備的多孔性 PVF Foam 泡棉。
2. 步驟一完成後，將樣品裁切成 0.1mg 至 0.2mg。
3. 步驟二完成後，將樣品進行超音波洗淨機進行震盪清洗、持續一小時。
4. 步驟三完成後，送件至清華大學貴重儀器中心，進行矽元素分析。

### **3-1-3-1-6感應耦合電漿質譜分析儀-ICP-MS(清華大學貴儀中心)**

1. 利用 3-1-2-3 方法製備的多孔性 PVF Foam 泡棉。
2. 步驟一完成後，將樣品裁切成 1 至 2g。
3. 步驟二完成後，將樣品進行超音波洗淨機進行震盪清洗、持續一小時。
4. 送件至清華大學貴重儀器中心，進行官能基檢驗。

### 3-1-3-2物性測試

#### 試片置備

在本研究中，PVF Foam 都是以真空乾燥的方式進行製備的，此乾燥方法如下：

1. 開啟真空烘箱乾燥機，並溫度控制在 60°C，浴熱時間為 1 小時。
2. 將多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉，裁切為適當的尺寸，使用液態氮將樣品至於低溫的環境下迅速冷凍，冷凍時間為 1 分鐘。
3. 當步驟一和步驟二完成後，將樣品放入真空乾燥機中，利用油封真空泵浦進行真空，真空度維持在 65 至 76psi，乾燥時間為 8 小時。
4. 當步驟三完成後，使用夾鏈袋將乾燥完成的樣品封存，並置於常壓乾燥箱中，避免水分再次的吸附在其表面上，即可進行其他物理性質的測試。

#### 3-1-3-2-1表面結構 Field Emission Scanning Electron 分析

1. 利用 3-1-2-3 方法製備的多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉後，將樣品進行冷凍乾燥。
2. 當步驟一完成後，使用真空濺鍍金機，真空度控制在 5.0Pa 以下，濺鍍的電壓為 20mA，濺鍍時間為 80 秒，即可得到各個聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品。
3. 當步驟二完成後，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 0.000096 至 0.000097 之間，進行 PVF Foam 照片的拍攝，拍攝的倍率為 50、100、300、500 倍用來觀察 PVF Foam 的整體結構。拍攝的倍率為 5000、10000、30000、50000 倍用來觀察 PVF Foam 的表面。

### **3-1-3-2-2機械強度分析-Instron**

1. 利用 3-1-2-3 方法製備的多孔性 PVF Foam 泡棉
2. 步驟一完成後，將樣品在濕潤的狀況下，利用材料試驗機裁切出啞鈴型的標準試片，截面積寬度維持在 10.5mm，厚度範圍控制在 3.0 至 4.5mm 之間。
3. 步驟二完成後，使用拉力試驗機，利用 100N 的荷重元，拉伸的速度設定在 20mm/min，紀錄應力和應變的關係，即可以得到樣品拉身試驗結果。

### **3-1-3-2-3含水率與脫水率分析-Thermogravimetric Analysis(TGA)**

#### **含水率分析**

1. 利用 3-1-2-3 方法製備多孔性 PVF Foam 泡棉
2. 步驟一完成後，將 PVF Foam 樣品裁切為 20.0mg 至 25.0mg 的正方體，放到燒杯中備用。
3. 步驟二完成後，量取 100ml 的去離子水倒入步驟二的燒杯中，以超音波洗淨器進行震盪，時間約為 30 分鐘。
4. 步驟三完成後，將個別吸飽水分的 PVF Foam 正方體，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，將常溫上升至 800°C，紀錄樣品泡棉的重量隨著溫度上升變化的情況。
5. 步驟四完成後，利用樣品前後水分蒸發前後的重量情況，計算含水率，藉此判斷樣品的保水性。

## 脫水率分析

1. 利用 3-1-2-3 方法製備多孔性 PVF Foam 泡棉
2. 步驟一完成，將 PVF Foam 樣品裁切為 20.0mg 至 25.0mg，放到燒杯中備用。
3. 步驟二完成後，量取 100ml 的去離子水倒入步驟二的燒杯中，以超音波洗淨器進行震盪，時間約為 30 分鐘。
4. 步驟三完成後，將個別吸飽水分的 PVF Foam 正方體，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，將常溫上升至 50°C，恆溫 50min，紀錄樣品泡棉的重量隨著溫度上升變化的情況。
5. 步驟四完成後，將由 TGA 所測量的結果可以知道個別樣品水分脫附速度的快慢，藉此來辨別樣的保水性質。

## 3-1-3-2-4玻璃轉移溫度分析-Differential Scanning Calorimetry

1. 利用 3-4-3 方法製備多孔性 PVF Foam 泡棉
2. 當步驟一完成後，將 PVF Foam 樣品裁切成重量為 4.0mg 至 6.0mg 大小的正方體，將樣品經由冷凍乾燥進行乾燥。
3. 步驟二完成之後，利用 DSC 儀器進行玻璃轉移溫度的測定。其中，將 PVF Foam 的樣品置於 0°C 的 DSC 儀器中恆溫 10min，之後以 10°C/min 升溫，提供的熱能將樣品從 10°C 上升至 120°C。紀錄隨著溫度上升時放熱的變化情形。
4. 當步驟三完成後，由其中的斜率變化結果，可測得各個 PVF Foam 樣品的 Tg。

### 3-1-3-3反滴定法測量鋁含量

#### 1. 實驗原理

由於鋁離子水解傾向較強，易形成一系列多核羥基絡合物，這些多核羥基絡合物與 EDTA 配位結合緩慢，故通常採用反滴定法來測定鋁離子的含量。

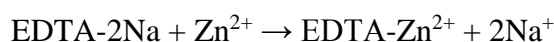
加入定量且過量的 EDTA 標準溶液，在 pH≈3.5 時煮沸幾分鐘，使鋁離子與 EDTA 配位結合完全，繼而在 pH 為 7-8 時，以二甲酚橙為指示劑，用鋅離子標準溶液返滴定過量的 EDTA 而得鋁的含量。EDTA 滴定法的對象幾乎都是金屬離子，不同價數的金屬離子與 EDTA 皆以莫耳數 1:1 結合

然而  $\text{Al}^{3+}$  的滴定存在著以下問題

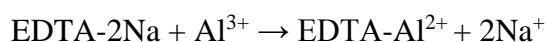
- (1)  $\text{Al}^{3+}$  對二甲酚橙等指示劑有封閉作用。
- (2)  $\text{Al}^{3+}$  與 EDTA 配位結合緩慢，需加過量 EDTA 並加熱煮沸，配位反應才比較完全。
- (3) 在酸度不高時， $\text{Al}^{3+}$  水解生成一系列多核氫氧基絡合物，影響測定的結果

#### 2. 主要的反應式:

##### (1) EDTA 與 Zn 反應



##### (2) EDTA 與 Al 反應



#### 2. 實驗步驟

- (1) 準確移取試液 25mL 於 250ml 錐形瓶中。
- (2) 加 30mL EDTA，調整 PH=2-3 加熱煮沸，冷卻。
- (3) 再加(1:1)氨水溶液，調整 PH=6-7，加 2 滴二甲酚橙指試劑。
- (4) 把鋅離子溶液滴入錐形瓶中，用來與多餘的 EDTA 配位結合，當溶液恰好由紫色轉變為黃色時停止滴定。(反應計算過程見附錄 D)

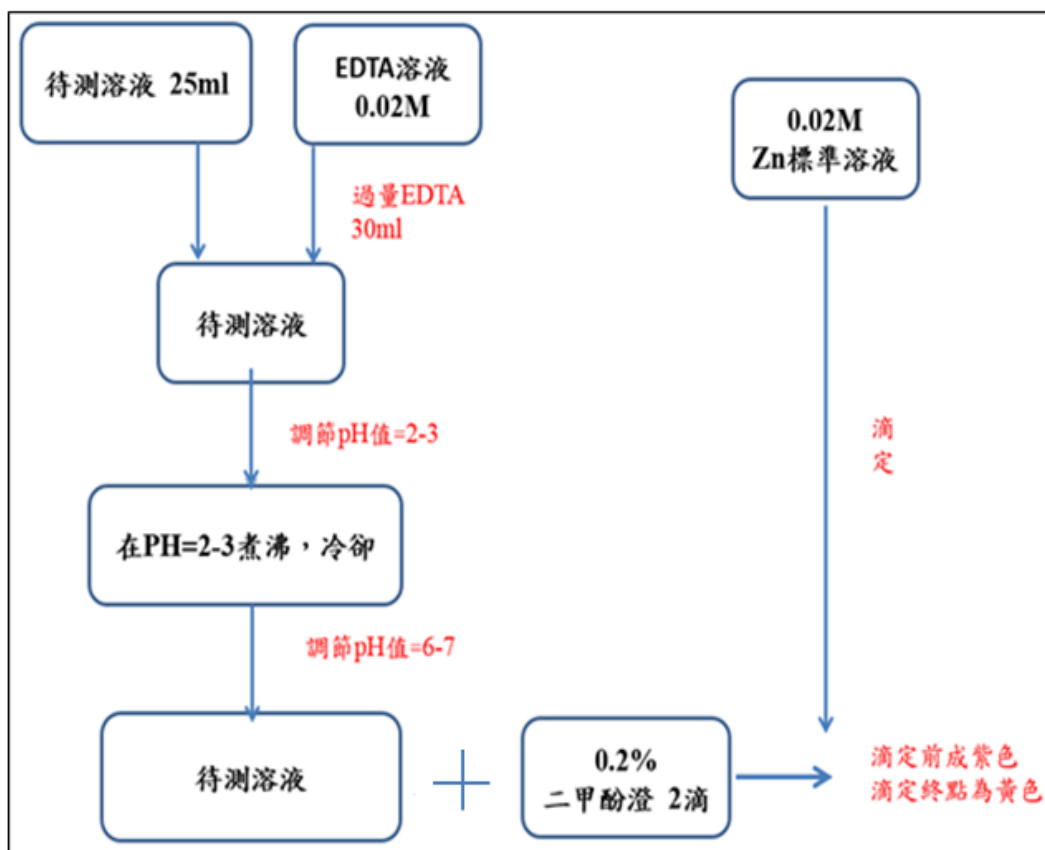


Figure 3-1-3-3 利用反滴定法測量鋁離子的含量

### 3-2 實驗儀器

本研究目前所使用的儀器清單如下：

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
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
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
去離子水製造機	Barnstead (USA)	D11901
材料試驗機	CHUNYEN (Taiwan)	
桌上型酸鹼度計	SUNTEX (Taiwan)	SP - 701
泡棉直切機	FTD (Taiwan)	03BL
多功能控溫高速離心機	eppendorf (Japan)	5804R
冷凍乾燥機	PANCHUM	CT - 5000D
桌上型球磨機	弘宇儀器股份有限公司	MUBM-236
PH meter	Lutron	PH-206
高真空油壓式幫浦	法國 ALCATEL	PASCAL2010 CI
冷凍乾燥機	PAN CHUM	CT-series

Table 3-2 測試儀器清單

儀器名稱	生產公司	型號
粒徑分析儀	Malvern	3000HSA
場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL (Japan)	JSM - 7000F
能量色散 X-射線光譜		
X-射線繞射分析儀	SHIMADZU	XRD-6000
紫外光/可見光分光光譜儀	SHIMADZU (Japan)	UVmini - 1240
霍氏轉換紅外光譜儀(FTIR)	BOMEM (Canada)	DA8.3
IRPrestige-21	SHIMADIU	A2100400138
固態核磁共振光譜儀(S-NMR)	德國 BRUKER	AVANCE III 400
感應耦合電漿質譜分析儀(ICP-MS)	Agilent(Japan)	7500ce
拉力試驗機	INSTRON (USA)	4467
熱重分析儀	DuPont (USA)	TGAQ50
熱示差掃描卡量計爐	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：

Table 3-3 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, 24wt% CAS No.: 50 - 00 - 0
硫酸 Sulfuric Acid	SIGMA - ALDRICH (USA)	30743, 95 - 97% CAS No.: 7664 - 93 - 9
氧化鋁 Aluminium oxide	永聯材料	
矽烷耦合劑 APS	安鋒實業	
小麥澱粉 Wheat Starch	SIGMA - ALDRICH (USA)	S5127, Unmodified CAS No.: 9005 - 25 - 8

## 第四章 結果與討論

在本論文中，使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇(PVA)作為反應物，固定 PVA 的固成分為 10wt% 並添加整體溶液的 4wt% 小麥澱粉作為造孔劑，全糊化溫度後，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綿 (PVF Foam)；並在這之中添加經過矽烷耦合劑 Silane 改質過後的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  並改變其混摻環境 pH 值介於 1-11；另一部分製備多種空白的聚乙烯醇縮甲醛泡綿，分別為只添加 Silane 的樣品、只添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的樣品與完全不添加其他物質的空白 PVF Foam 作為比較。

本研究探討如下：

1. 使用 XRD 觀察 PVF Foam 的晶格分析，比較各條件下 PVF Foam 的繞射峰差異性。
2. 使用 SEM 觀察 PVF Foam 的內部結構與孔洞大小，比較各條件下 PVF Foam 的結構差異，與樣品表面差異。
3. 使用 EDS 測量在 PVF Foam 中的元素分析，比較各條件下 PVF Foam 的元素含量。
4. 使用 NMR 量測 Si 與 Al 的原子結構，比較各條件下鍵結模式的差異性。
5. 使用 FTIR 分析前處理樣品中的官能基團，比較各條件下不同波長所產生的吸收峰，並驗證 NMR 的結果。
6. 使用 FTIR 量測 PVF Foam 中的官能基團，比較各條件下不同波長所產生的吸收峰。
7. 使用 ICP-MS 與反滴定法測量比較 Al 的元素含量，進一步驗證 EDS 結果。
8. 使用 Instron 測量 PVF Foam 的機械性質，比較各條件下 PVF Foam 的 Modulus 與 Elogation

9. 使用 TGA 測量 PVF Foam 的含水率與脫水速率。比較各條件下 PVF Foam 的含水與保水性質。
10. 使用 DSC 測量 PVF Foam 的玻璃轉移溫度。
11. 使用 UV 測量甲醛溶液濃度變化並求出轉化率，來比較條件下 PVF Foam 的反應率。

## 4-1 化性測試

### 4-1-1 X 射線繞射分析(XRD)

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，聚乙烯醇含量固定在 10wt%，添加經過矽烷耦合劑改質過  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，再添加 4% 小麥澱粉作為造孔劑，最後混合甲醛及硫酸進行縮醛化反應，反應溫度控制再  $60^\circ\text{C}$ ，反應時間為 8 小時製備得多孔性 PVF 聚乙烯醇縮甲醛泡綿。將 PVF Foam 的樣品經過超音波震盪清洗一小時後，將樣品經過熱壓機壓成片進行 X 射線繞射分析。

當 X 射線被晶體內有規則的環境散射時，散射的光線間會產生干涉現象，因此產生了繞射，不同的結晶平面會在不同繞射角產生繞射峰，X-射線繞射峰是從每組樣品的晶格面在特定角度繞射的單色光建設性干涉產生的，峰值的強度由晶格內原子的分布來決定。因此，XRD 圖樣就成為材料中週期性原子排列的指紋。本實驗使用之 X 光射線光源為銅靶的  $\text{K}\alpha$  射線，測量時電壓與電流為 40kv 與 30mA。掃瞄範圍： $2^\circ \sim 80^\circ$ ，參數設定：scane rate： $6^\circ/\text{min}$ ，sampling interal:0.02 $^\circ$ 。進行分析。

由 Figure 4-1-1 可以發現空白 PVF Foam 的特徵峰為  $2\theta=20^\circ$ 、 $78^\circ$ ，而有添加經過矽烷耦合劑改質過後氧化鋁的 PVF Foam 在  $2\theta=43^\circ$ 、 $65^\circ$  有二處特徵繞射峰。原先要利用 XRD 儀器進行晶格分析進而得到其結構，但因為試片製作困難僅能用熱壓機進行壓片，推測其晶格結構會因此而被破壞，故此分析僅能判別其定性結果。再由 Figure 4-1-2 至 Figure 4-1-4 可以看出未添加矽烷耦合劑的樣品也能測到些許  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特徵繞射峰，推測為其殘留於海綿之中而未洗淨偵測而得，故將在往後分析項目進行更細部分析。(個別 XRD 分析圖詳見附錄 A)

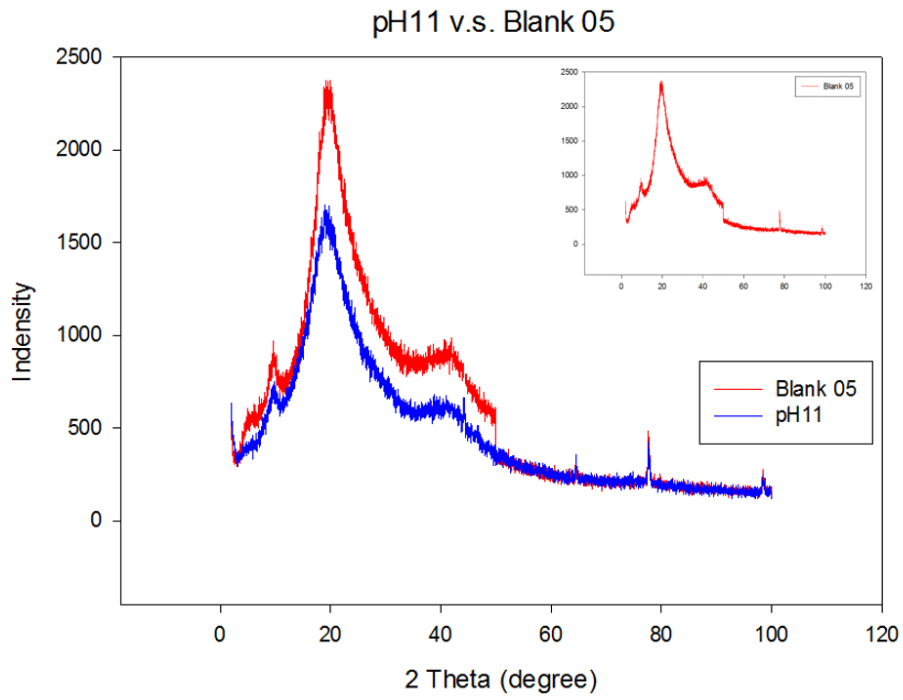


Figure 4-1-1 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 分析圖(pH=11&Blank 05)

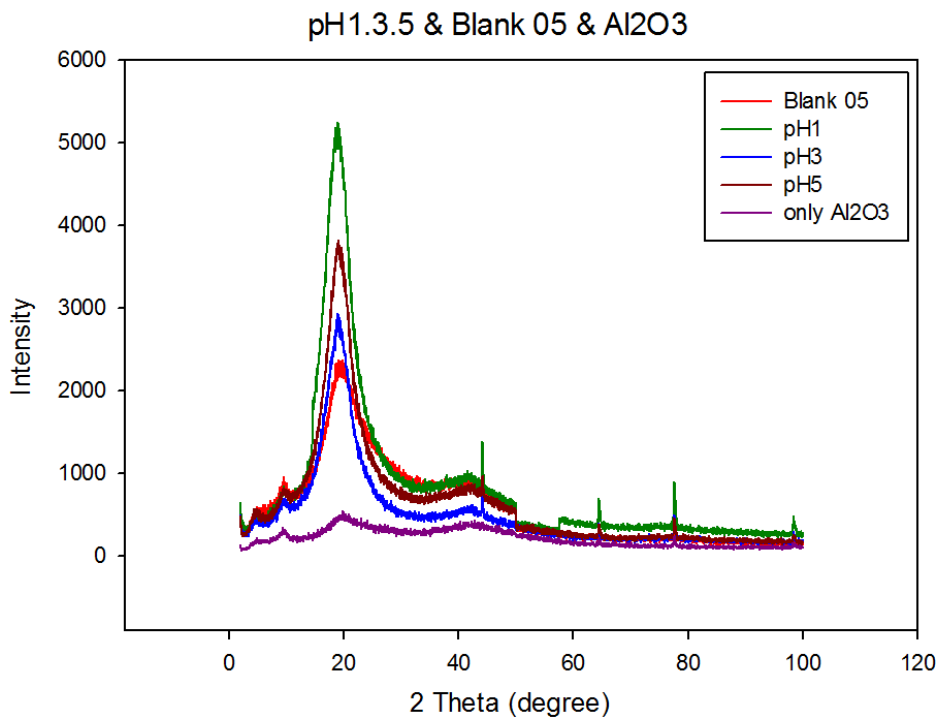


Figure 4-1-2 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 分析圖  
(pH=1.3.5&Blank05&  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

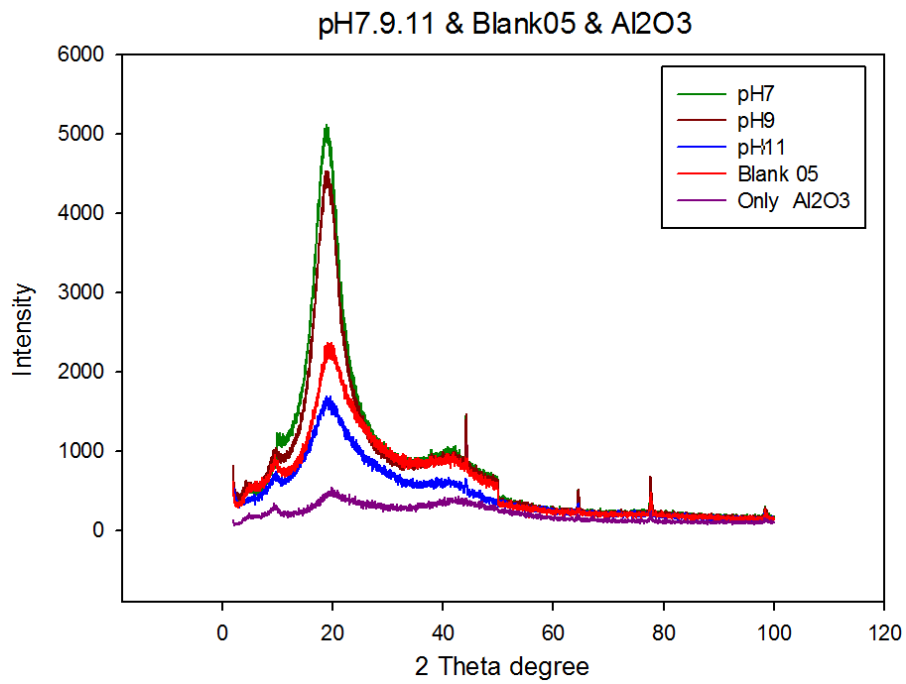


Figure 4-1-3 添加經 Silane 改質過後 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 分析圖

(pH=7.9.11&Blank 05& Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

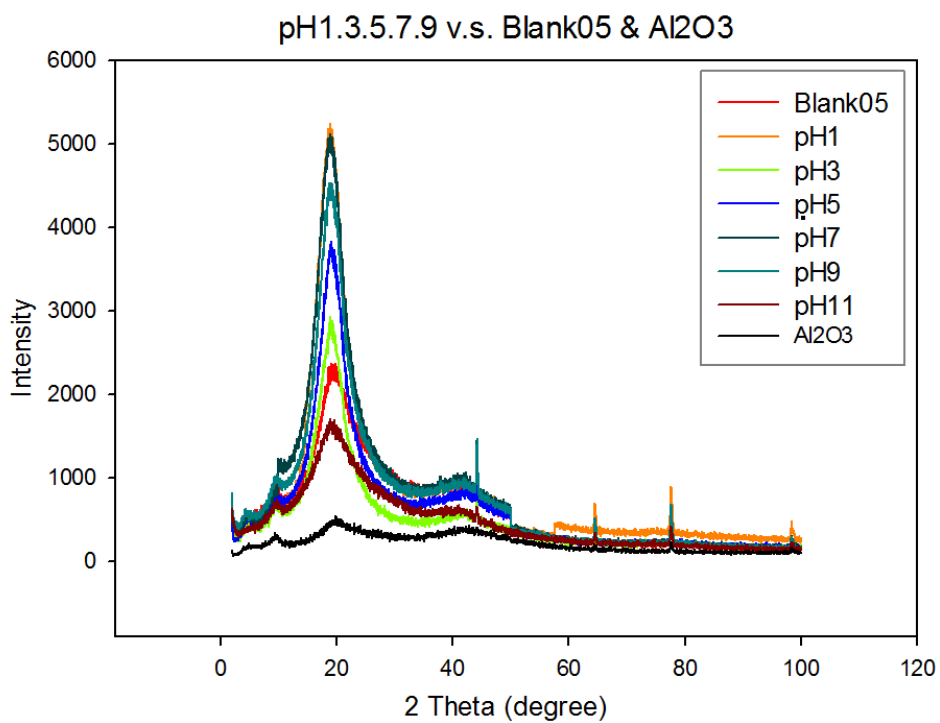


Figure 4-1-4 添加經 Silane 改質過後 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 分析圖

(pH=1.3.5.7.9.11&Blank &Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



#### 4-1-2 PVF Foam 表面結構與孔隙率分析

PVF Foam 表面結構為多孔性的三維網狀結構，形成三圍網狀結構為 PVA 與甲醛反應形成，其孔洞為添加的小麥澱粉所形成。影響孔洞結構的主要因素為 PVA 固成分比例、甲醛與造孔劑的添加量反應溫度及反應時間。

在本研究中，PVA 固成分比例為整體溶液的重量比例，它會直接影響泡綿是否能成型，以及成型後的孔壁結構強度。固成份比例太低的話，PVA 分子彼此間與甲醛的縮醛強度會比水與 PVA 上面的氫鍵的鍵結強度弱，導致 PVA 分散在溶液中而無法成型。反之當固成份比例越高，泡綿結構越強，但是比例過高的話，PVA 分子彼此間的縮醛強度會比水對 PVA 上氫鍵鍵結強度相對較強，容易產生凝聚現象，易使縮醛反應因相分離所釋放出來的水分子被鎖在 PVF Foam 孔壁之中無法排出，不易形成孔洞。

在一系列實驗過程中，發現聚合度為 500 的 PVA 其成型最低濃度為 10wt%、其最高濃度為 13wt%，本研究將不另外探討其中差異。

甲醛與 PVA 為縮醛反應的反應物，添加過多過少會直接影響海綿的成型，進而影響其泡綿結構。甲醛量太少會造成 PVA 分子間的縮醛強度較弱，反應溶液易被水與 PVA 之間的氫鍵鍵結干擾，使 PVA 與甲醛的交聯程度減弱，無法完整包覆澱粉顆粒，造成孔洞結構過大亦或是無法使孔洞分佈均勻；反之甲醛量過多，與 PVA 分子間的縮醛強度過強，會造成反應過快，PVF 成型不均勻。

澱粉在本實驗中作為造孔劑，由 PVA 經過縮甲醛反應包覆型成孔洞，澱粉的添加量會影響 PVF 泡綿的孔洞大小和數量，也會影響泡綿的孔壁厚薄，過多或過少都會分散不均，影響造孔的情形。添加量若太少時會無法分散在 PVA 溶

液中而產生閉孔的結構；添加量若過多時，在聚合物混合液中佔有的體積比例也越高，所以孔隙率也越高且會使整體溶液黏度過高，使澱粉無法分佈均勻而造成凝膠化現象。

反應溫度過高與甲醛量過多一樣會使縮醛反應過快，形成孔洞不均勻的 PVF 泡棉。

反應時間過多會造成過度反應，使得 PVF 泡綿塌陷、內縮，孔洞結構變小；反之反應時間過短，造成 PVF 泡綿結構成型不完全、結構脆弱。

使用聚合度為 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，固定聚乙烯醇濃度為 10wt%，添加整體溶液含量為 4wt% 的小麥澱粉作為造孔劑，經過完全糊化的步驟後，混合甲醛與硫酸進行縮醛化反應，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡綿。利用 Image-Pro Plus 的影像分析軟體，將上述樣品的 SEM 照片進行色階差異分析，來估算 PVF Foam 的孔隙率，由於此軟體所得到的值並非為真實的孔隙率的值，但是可以選取放大倍率較低的 SEM 照片，以增加估算結果的準確性。

在此章節中，可以看到放大倍率為 100 及 500 的表面結構圖，由圖中可得知結果為：

- (1) 僅添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或 Silane 的樣品，其孔洞結構與空白樣品並無差異性。
- (2) 添加改質過後氧化鋁的樣品，經由空白對照組與 pH=1-11 互相進行比對，可以發現孔洞的大小數量與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或 Silane 的添加量無直接關係，僅能看出有添加改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的樣品中 PVF Foam 的壁上有較為光滑的表面，像是附著了一層添加物。由於此實驗目的為將  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末透過 Silane 的架橋接枝與 PVA 形成鍵結，以達到更佳的研磨效果。在下一章節將放大倍率提升至 5000、10000、20000、30000 觀察其光滑表面的細部結構，以找尋  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的蹤跡。  
(其餘低倍率孔徑分析圖詳見附錄 B)

## 空白聚乙烯醇縮醛泡綿樣品

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇，固定溶液中 PVA 濃度為 10wt%、添加含量為 4wt%的小麥澱粉，經過完全糊化步驟之後，混合甲醛使其經過縮甲醛化反應，最後加入硫酸，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡綿。由於本研究中後面需添加經由 Silane 改質過後的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，故新增下面兩種空白聚乙烯醇縮醛泡綿以做對照組 Figure 4-1-6 及 Figure 4-1-7。

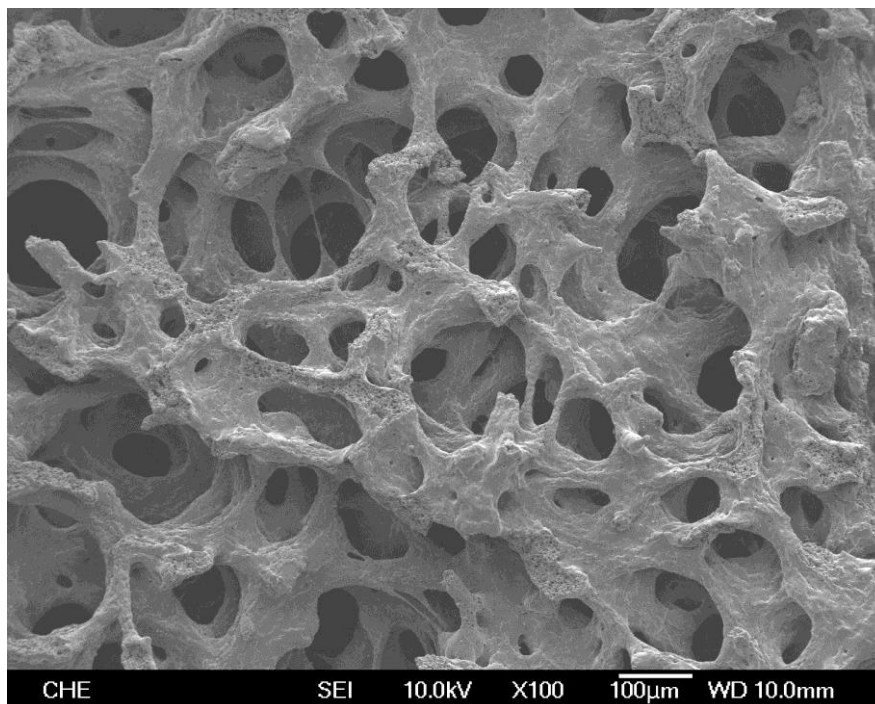


Figure 4-1-5 以 4%的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇:CPVA=10wt%；Trxn=60°C，Blank 05)

### 只添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的聚乙烯醇縮醛泡綿樣品

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇，固定溶液中 PVA 濃度為 10wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 1g，添加含量為 4wt% 的小麥澱粉，經過完全糊化步驟之後，混合甲醯使其經過縮甲醯化反應，最後加入硫酸，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性聚乙烯醇縮甲醯泡綿。

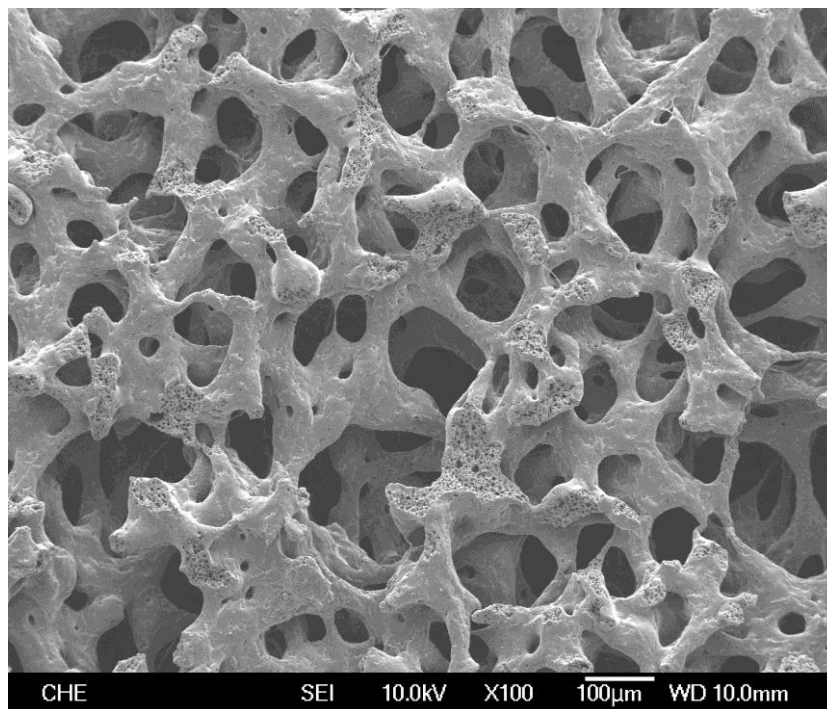


Figure 4-1-6 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為未添加任何 Silane)

### 只添加 Silane 的聚乙烯醇縮醛泡綿樣品

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇，固定溶液中 PVA 濃度為 10wt%、Silane 溶液 0.1ml，添加含量為 4wt% 的小麥澱粉，經過完全糊化步驟之後，混合甲醛使其經過縮甲醛化反應，最後加入硫酸，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡綿。

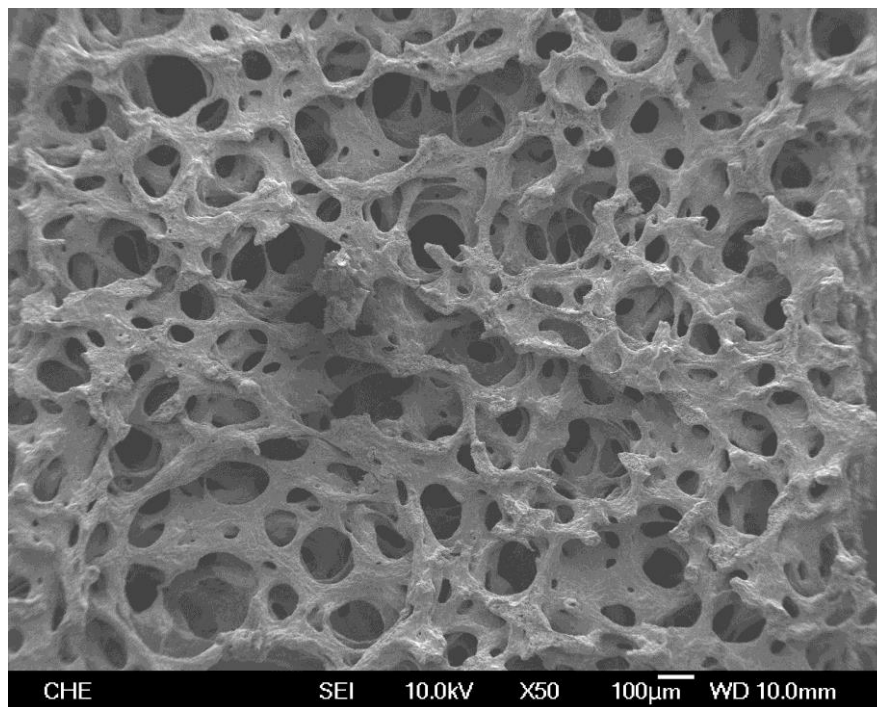


Figure 4-1-7 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，只添加 Silane)

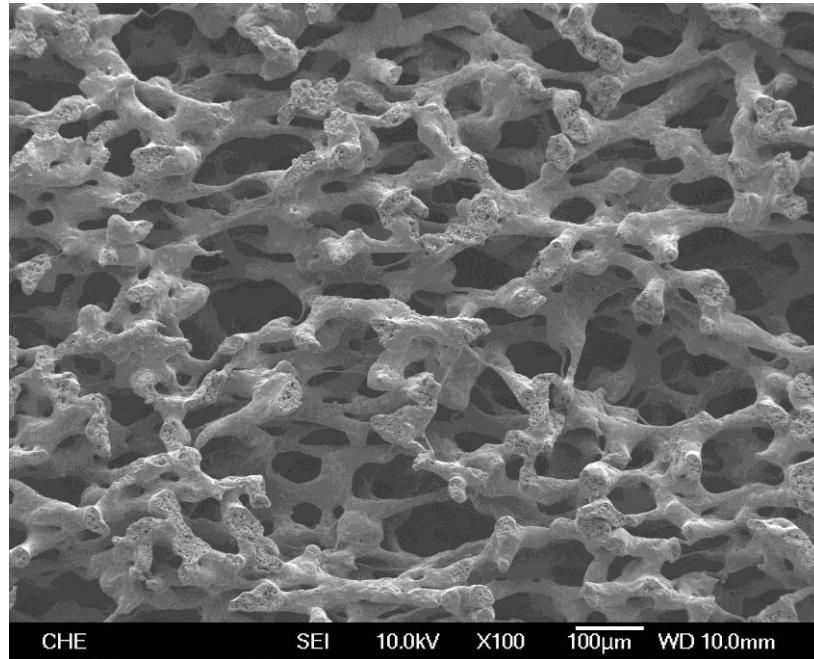


Figure 4-1-8 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙醇醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=1$ )，放大倍率 100。

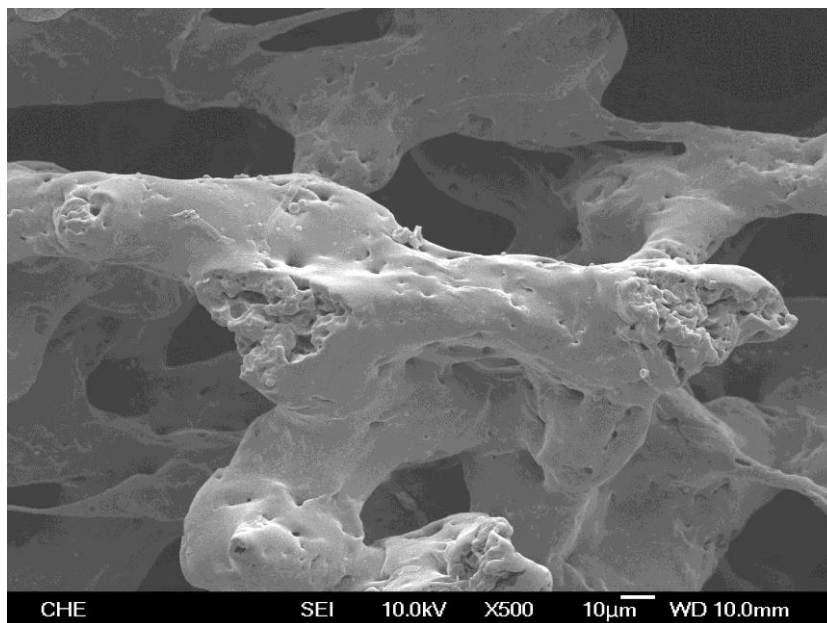


Figure 4-1-9 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構其中，(聚乙醇醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=1$ )，放大倍率 500。

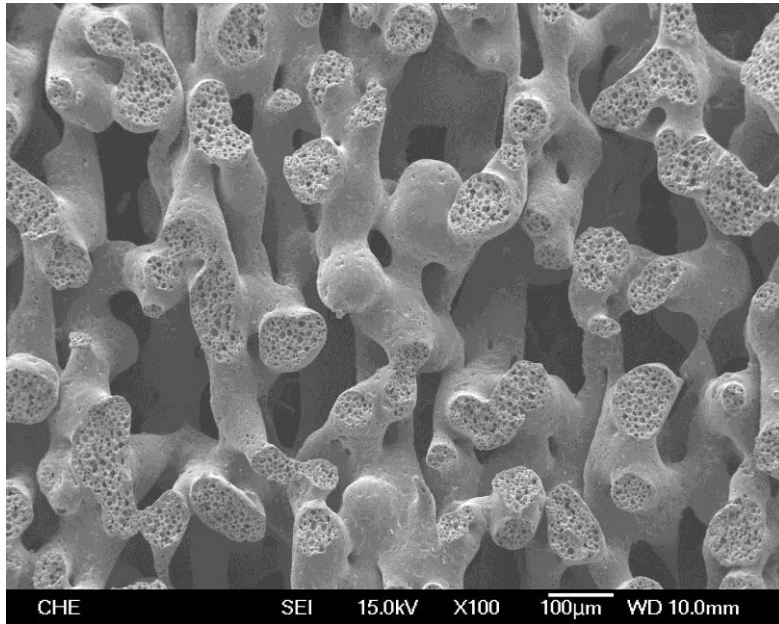


Figure 4-1-10 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙醇醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=11$ )，放大倍率 100。

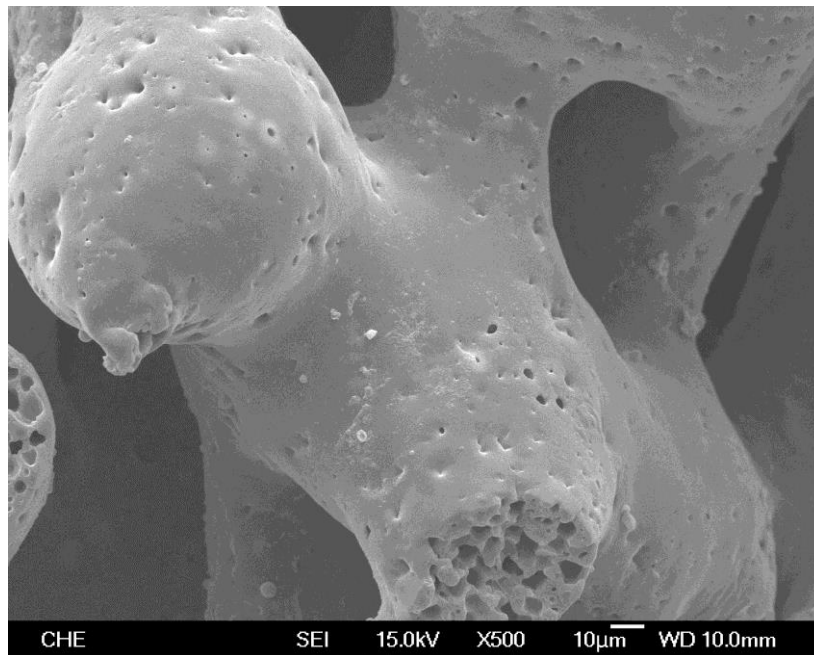


Figure 4-1-11 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙醇醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=11$ )，放大倍率 500。

使用聚合度為 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，固定聚乙烯醇濃度為 10wt%，添加整體溶液含量為 4wt%的小麥澱粉作為造孔劑，經過完全糊化的步驟後，混合甲醛與硫酸進行縮醛化反應，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡綿。利用 Image-Pro Plus 的影像分析軟體，將上述樣品的 SEM 照片進行色階差異分析，來估算 PVF Foam 的孔隙率，由此軟體所得到的值並非為真實的孔隙率的值，但是可以選取放大倍率較低的 SEM 照片，以增加估算結果的準確性。

在此章節中，可以看到放大倍率為 10000 及 30000 的表面結構圖，由 Figure 4-1-12 至 Figure 4-1-33 可得知：

- (1) 僅添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的聚乙烯醇樣品，可以發現其表面光滑無任何的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末聚集，圖中紅框處為澱粉未溶解洗淨後殘留的痕跡。
- (2) 僅添加 Silane 的聚乙烯醇樣品，可以發現其表面亦是光滑
- (3) 在 Figure 4-1-12 至 Figure 4-1-33 中可以推論出以下結果，可以發現在 pH 為酸性的環境中，其氧化鋁堆積的較為綿密；在 pH 為鹼性的環境中亦是如此；反而在 pH 為接近中性的樣品較無發現  $\text{Al}_2\text{O}_3$  蹤跡。此結果可以以 2-4-2 節鋁離子水解化學的結論作為驗證在 pH 為酸性時，水中鋁離子的水解優勢形態以  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  等羥基單核鋁離子為主；若 pH 為 5-7 時則生成  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  膠體沉澱物為主；而當 pH 為鹼性時，則以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  鋁酸根離子為主。後面章節會接續使用 EDS、ICP-MS 等相關測量儀器，檢測其 Al 元素以及 Si 元素。
- (4) 在 Figure 4-1-12 至 Figure 4-1-33 中與上一章節放大倍率為 100、500 的圖互相比對後可得到以下結果：本研究中添加的奈米級氧化鋁粉末，在添加至 PVA 溶液中會有混合不均勻的情況發生。



### 只添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的聚乙烯醇縮醛泡綿樣品

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇，固定溶液中 PVA 濃度為 10wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 1g，添加含量為 4wt% 的小麥澱粉，經過完全糊化步驟之後，混合甲醛使其經過縮甲醛化反應，最後加入硫酸，控制反應溫度為  $60^\circ\text{C}$ ，來製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡綿。

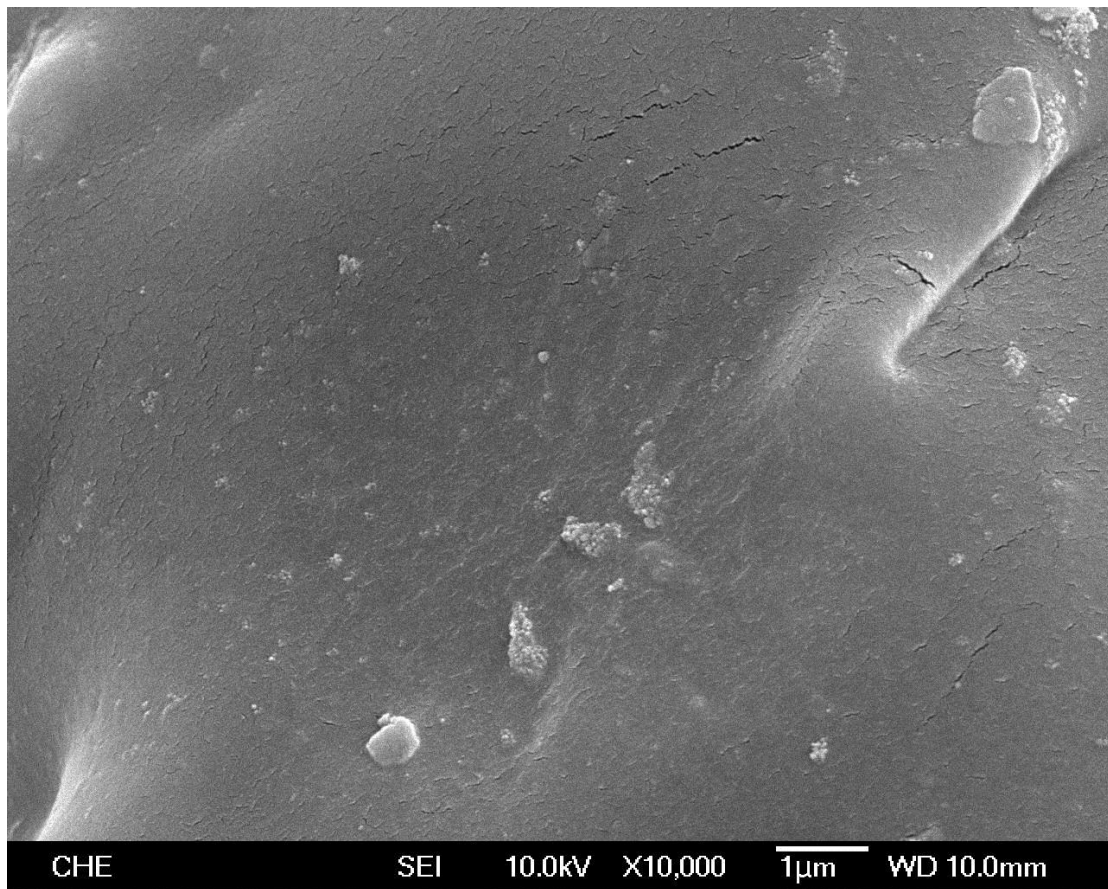


Figure 4-1-12 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為未添加任何 Silane、放大倍率為 10000)

### 只添加 Silane 的聚乙烯醇縮醛泡綿樣品

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇，固定溶液中 PVA 濃度為 10wt%、Silane 溶液 0.1ml，添加含量為 4wt% 的小麥澱粉，經過完全糊化步驟之後，混合甲醛使其經過縮甲醛化反應，最後加入硫酸，控制反應溫度為 60°C，來製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡綿。

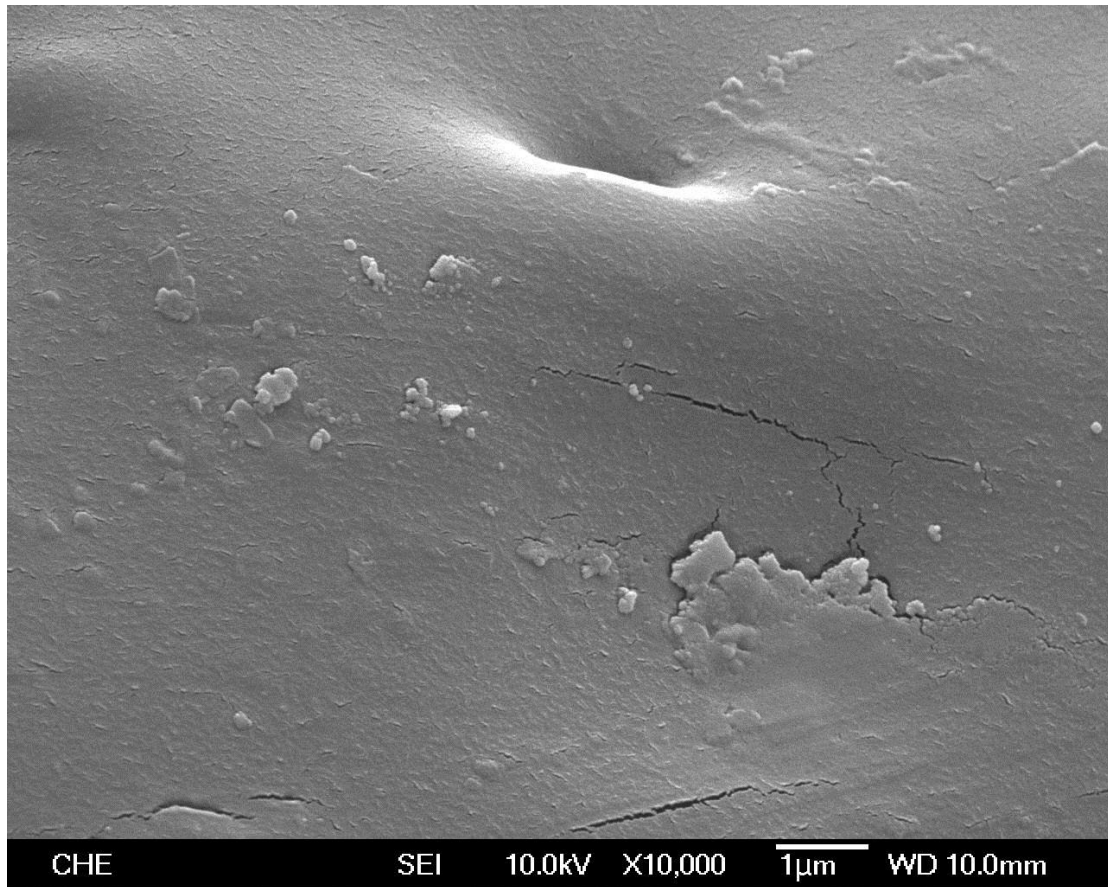


Figure 4-1-13 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，只添加 Silane、放大倍率為 10000)

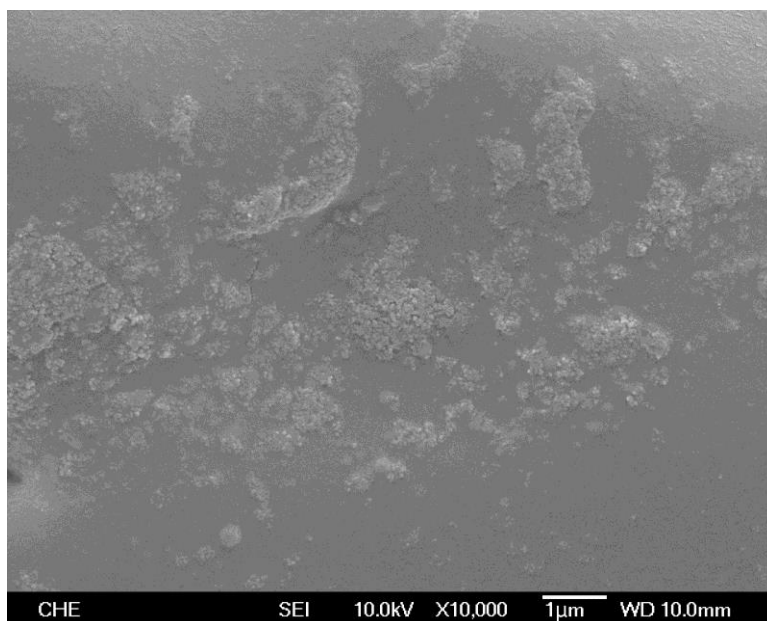


Figure 4-1-14 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=1$ 、放大倍率為 10000)

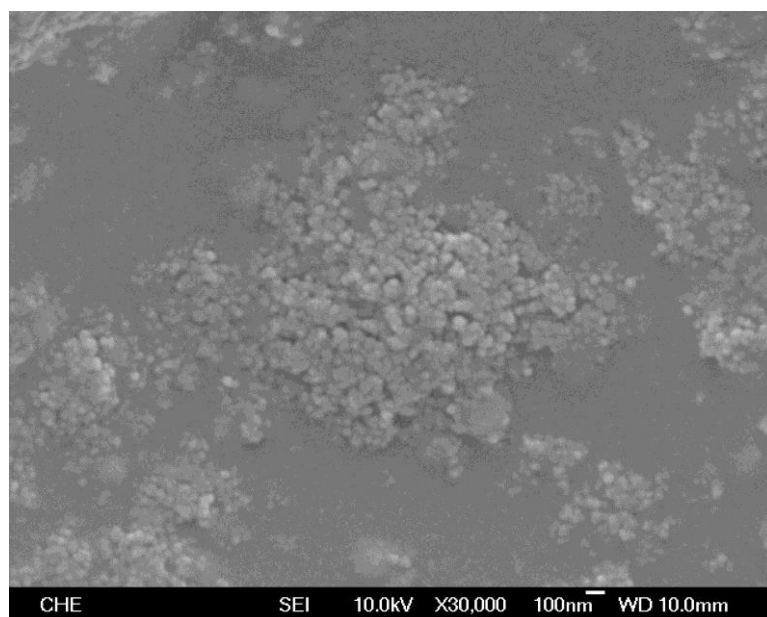


Figure 4-1-15 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=1$ 、放大倍率為 30000)

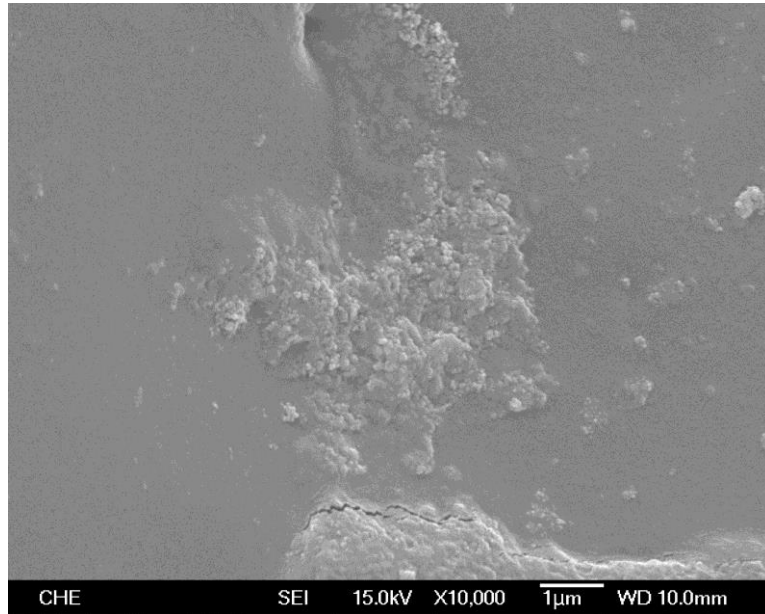


Figure 4-1-16 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=3$ 、放大倍率為 10000)

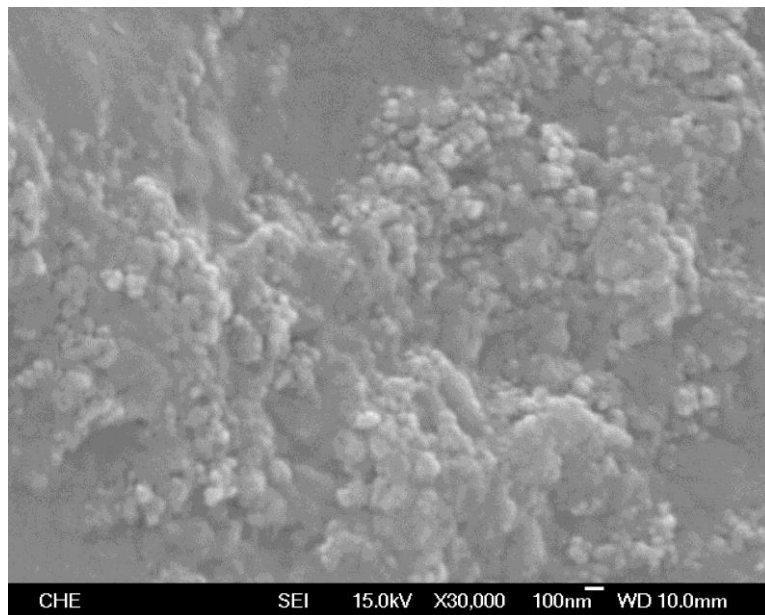


Figure 4-1-17 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=3$ 、放大倍率為 30000)

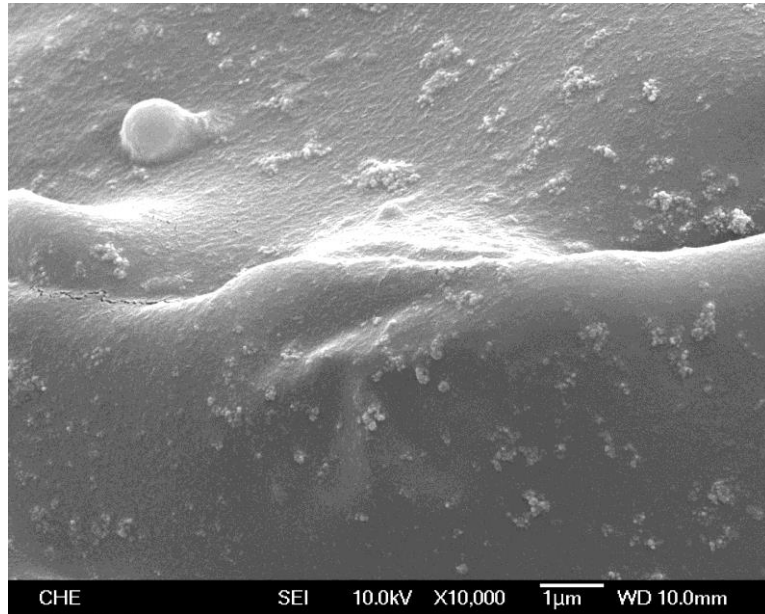


Figure 4-1-18 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=4$ 、放大倍率為 10000)

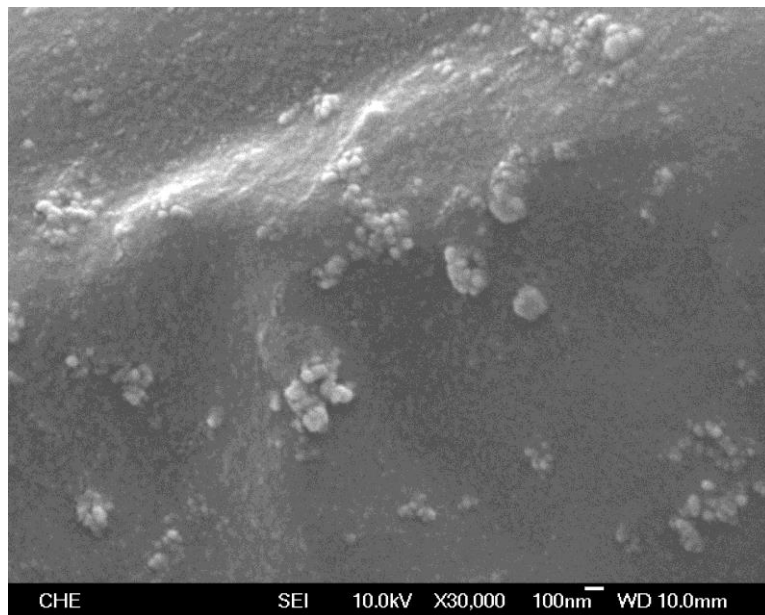


Figure 4-1-19 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=4$ 、放大倍率為 30000)

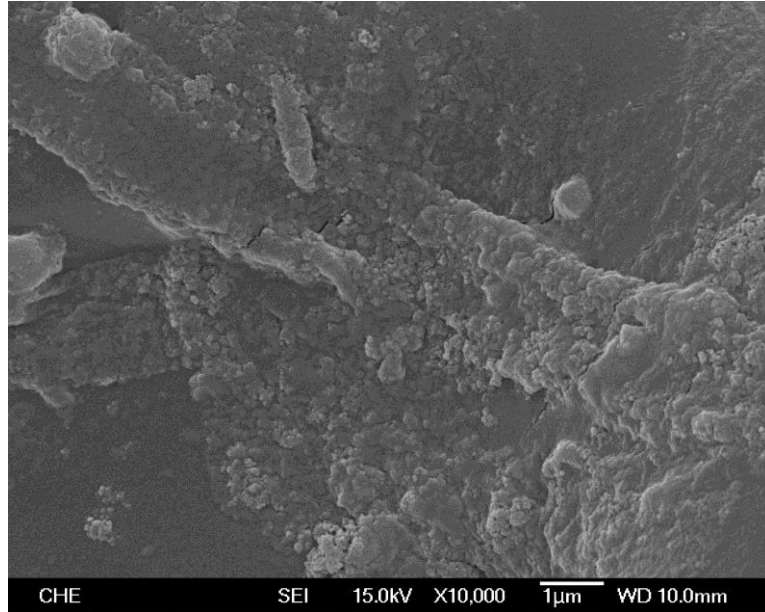


Figure 4-1-20 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=5$ 、放大倍率為 10000)

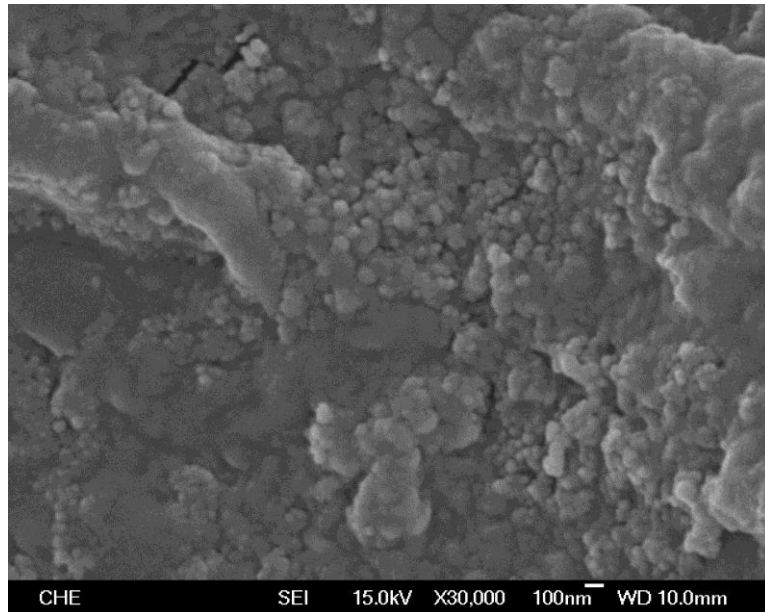


Figure 4-1-21 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=5$ 、放大倍率為 30000)

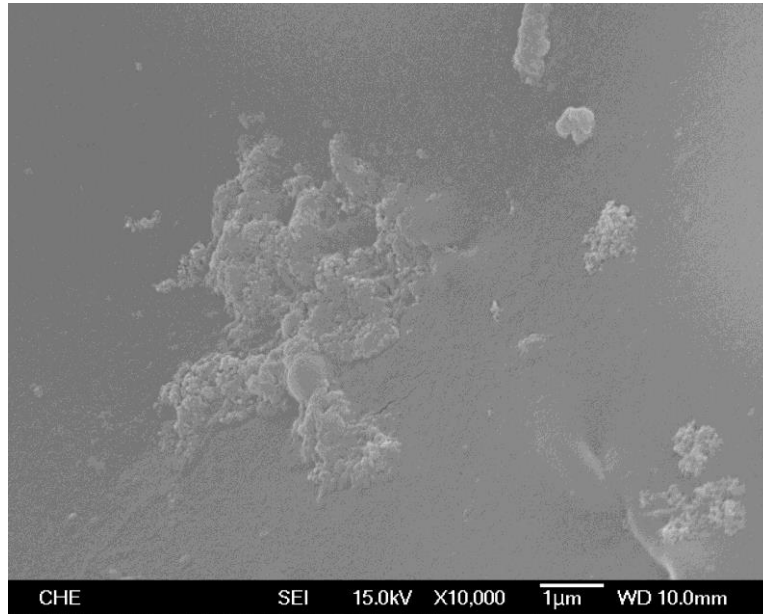


Figure 4-1-22 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=6$ 、放大倍率為 10000

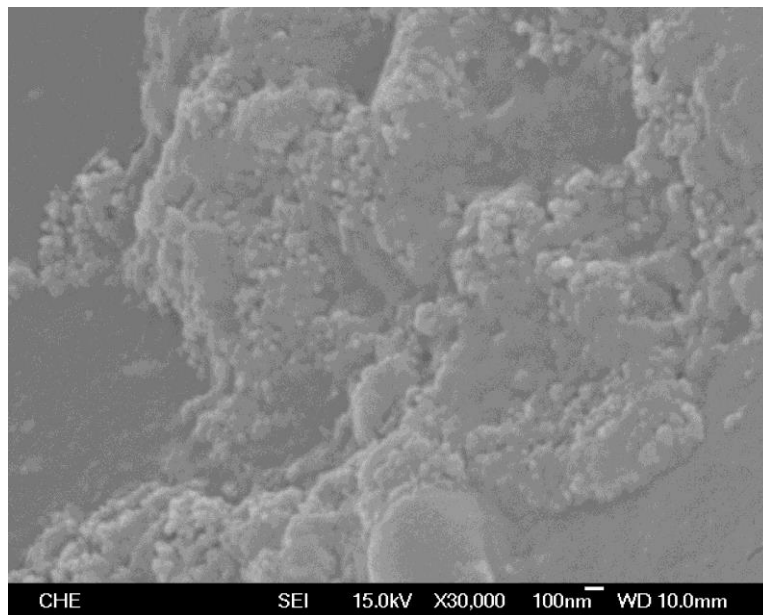


Figure 4-1-23 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=6$ 、放大倍率為 30000)



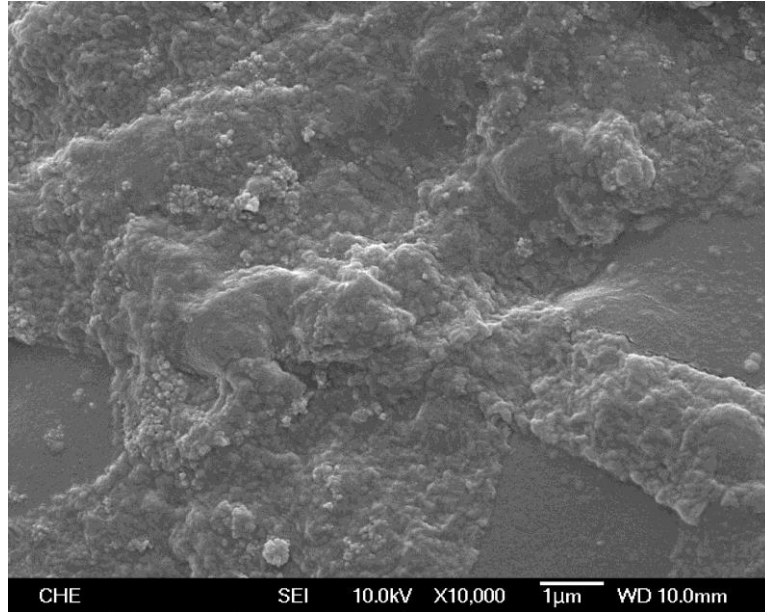


Figure 4-1-24 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=7$ 、放大倍率為 10000)

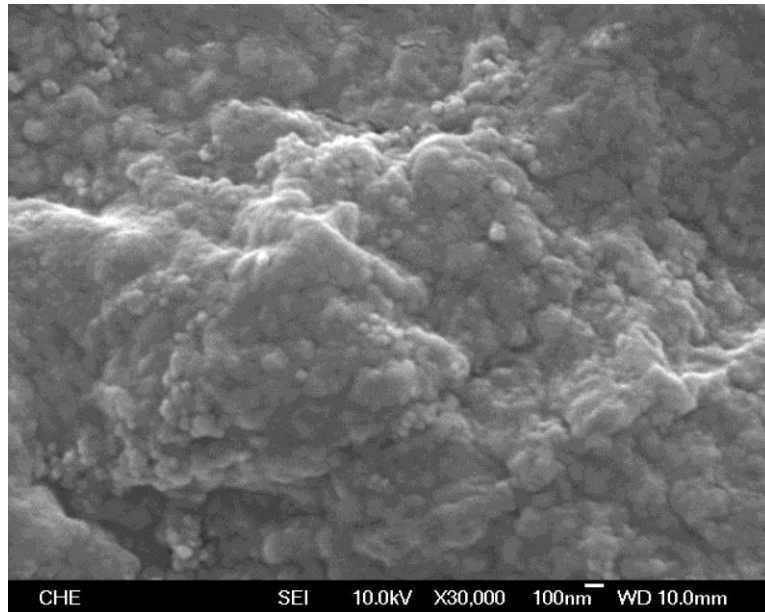


Figure 4-1-25 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=7$ 、放大倍率為 30000)



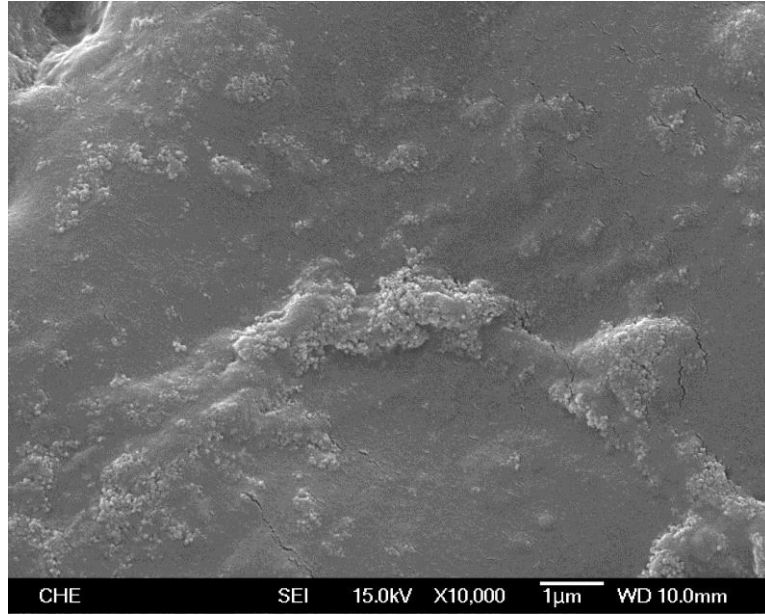


Figure 4-1-26 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=8$ 、放大倍率為 10000)

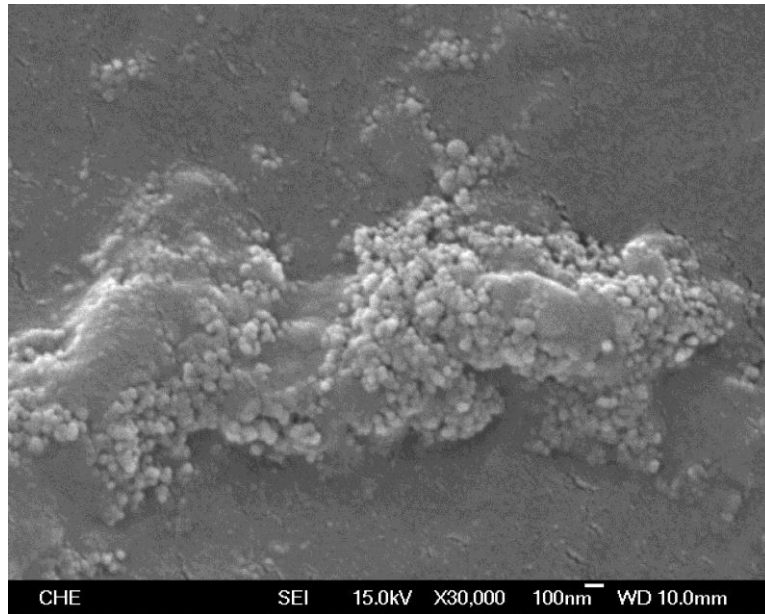


Figure 4-1-27 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=8$ 、放大倍率為 30000)

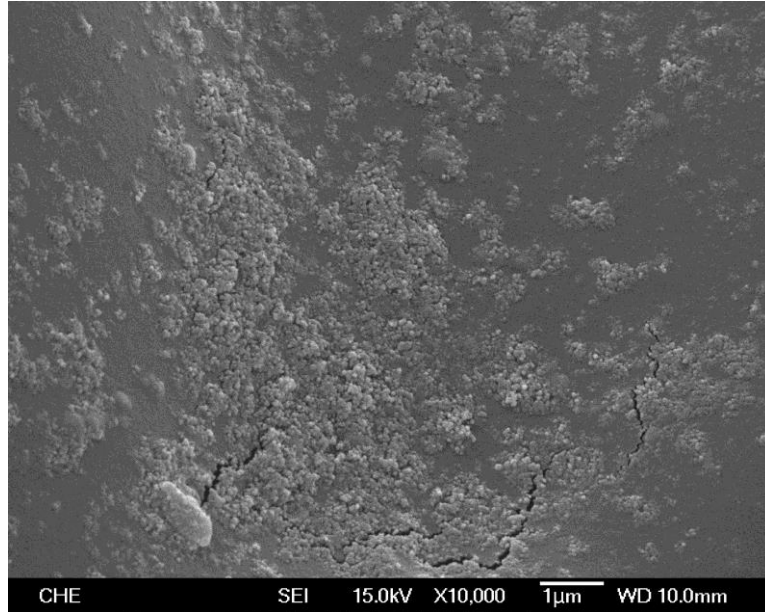


Figure 4-1-28 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=9$ 、放大倍率為 10000)

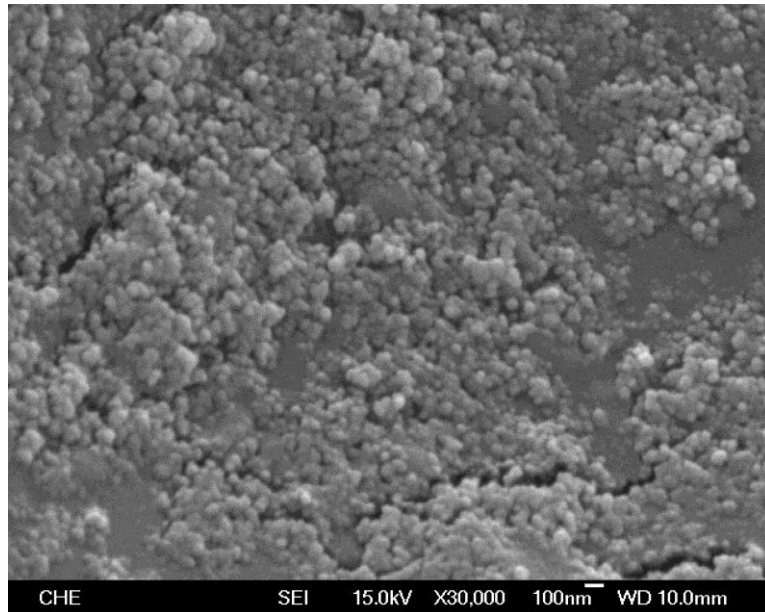


Figure 4-1-29 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=9$ 、放大倍率為 30000)

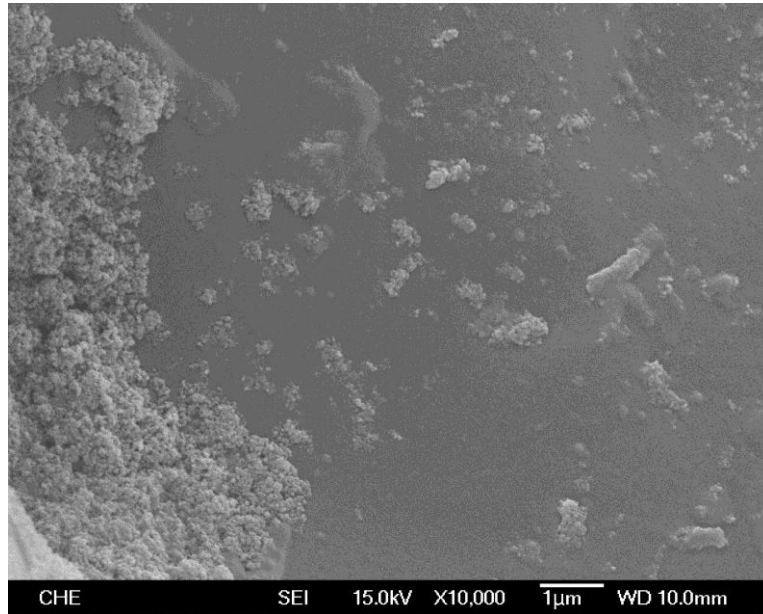


Figure 4-1-30 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=10$ 、放大倍率為 10000)

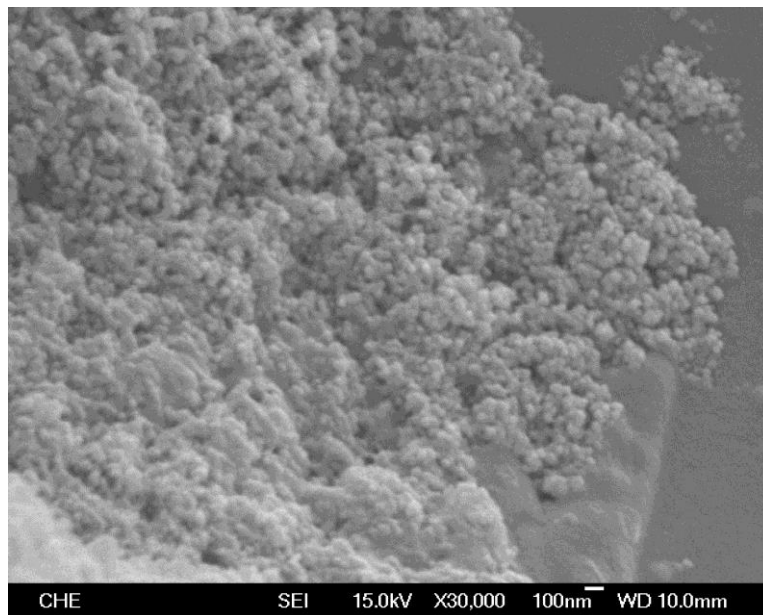


Figure 4-1-31 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=10$ 、放大倍率為 30000)

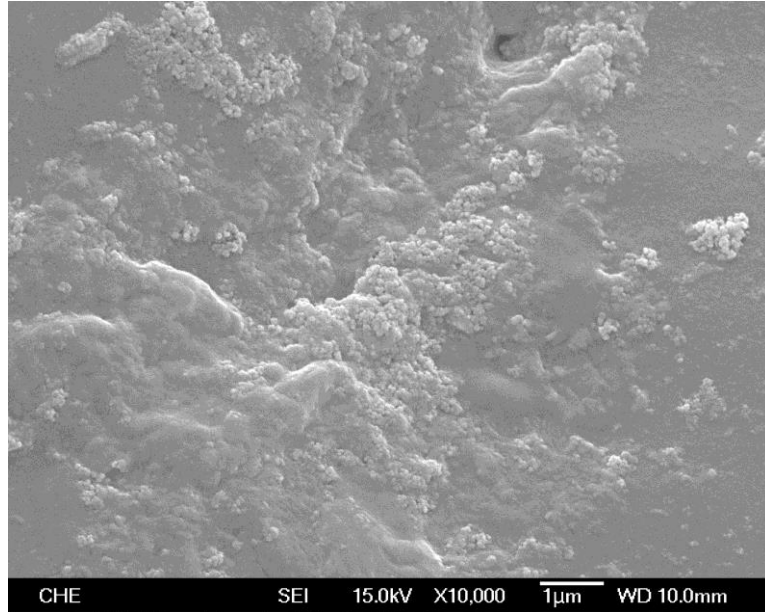


Figure 4-1-32 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=11$ 、放大倍率為 10000)

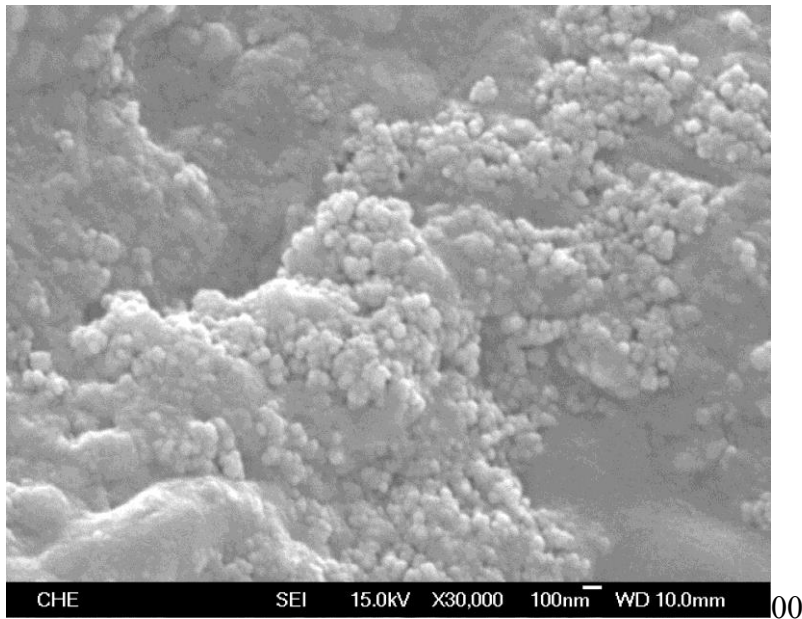


Figure 4-1-33 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，(聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=11$ 、放大倍率為 30000)

### 4-1-3 EDS(能量色散 X-ray 光譜儀)

EDS 是一種可以與掃描式電子顯微鏡(SEM)配合使用的分析技術，當 EDS 和這些影像工具結合在一起時，可以在直徑小至奈米的區域進行元素分析。EDS 分析可用於確定單點的元素成分。其運用原理為其表徵能力在很大程度上是由於每個元素具有獨特的原子結構允許在電瓷發射光譜上有一組獨特的峰。

帶電粒子的高能束或 X 射線被聚焦到樣品上，樣品中的基態電子從殼中彈出，同時產生電子空穴。來自外部的較高能量填補該空穴，且高能量外殼和低能量外殼之間的能量差以 X 射線形式釋放，進而測量從樣品發射的 X 射線數量和能量。

根據上章 SEM 的圖片分析結果，可以發現其表面還有許多微小顆粒，猜測為改質後的氧化鋁鍵結在聚乙烯醇表面上，進而使用 EDS 來進行元素分析證實。

由 Figure 4-1-35 元素分析圖可以看出，在所有不同環境下的圖中(詳見附錄 C)，可以看到其成分都含有 C 元素和 O 元素為 PVF Foam 主要組成，而在 pH1-11 的 EDS 分析圖中，都可以測得 Al 元素，但僅有部分沒有測得 Si 元素，推測原因為 Silane 的添加量僅占總容量的 0.3%，以及分布不均勻導致。而 Al 元素的趨勢與 2-5-2 節鋁離子水化學的內容相符，在酸性環境下 Al 的形式為  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  等羥基單核鋁離子為主；在鹼性環境下則以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  鋁酸根離子為主，而在 pH 為 5-7 時則生成  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  膠體沉澱物為主。若其鍵結型態非以離子型態結合，則產生過多的  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  沉澱物，會在超音波震盪下被洗淨。

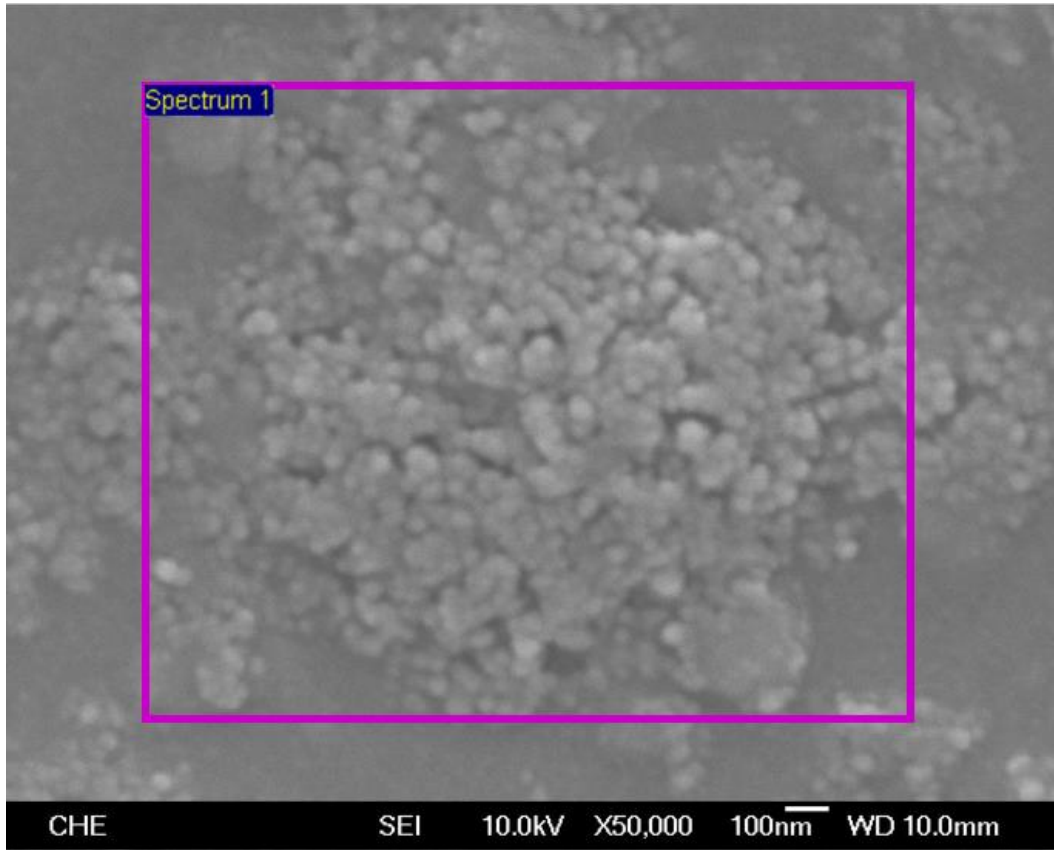


Figure 4-1-34 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=1)

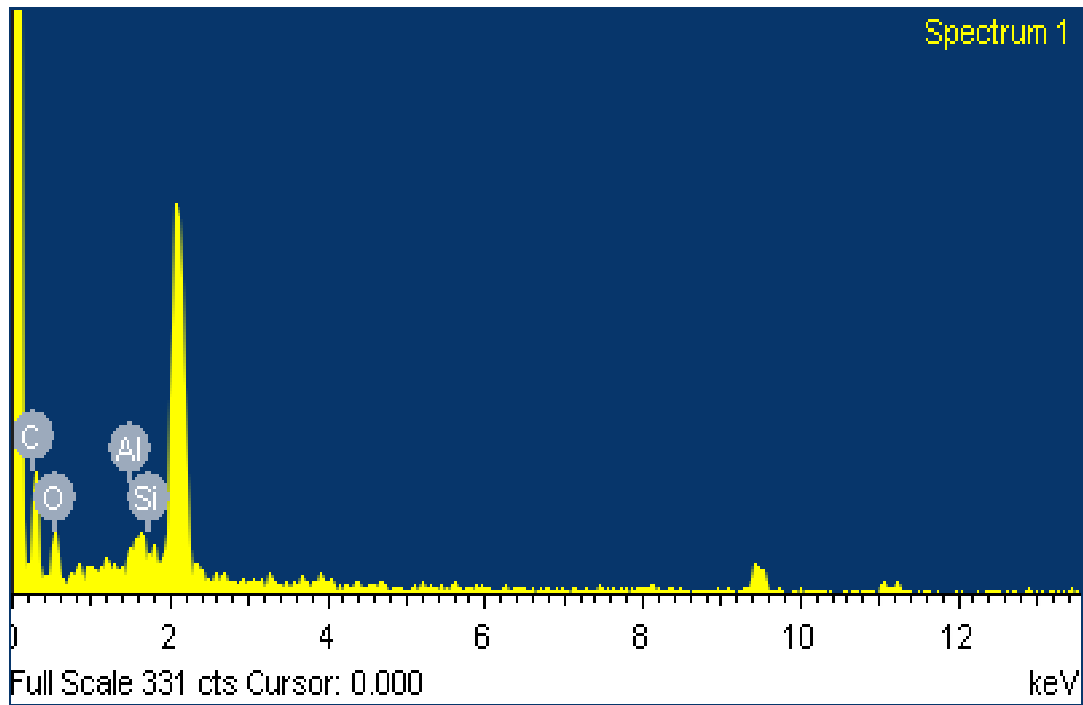


Figure 4-1-35 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=1)

Table 4-1 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素含

(pH1-11.Blank.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Si)

	C	O	Al	Si
pH1	53.88	40.77	4.78	0.56
pH2	69.32	24.58	4.03	2.08
pH3	62.66	35.14	2.2	0
pH4	73.12	25.01	1.5	0.37
pH5	53.69	45.77	0.06	0.48
pH6	58	35.31	4.9	1.79
pH7	51.59	43.64	4.61	0.16
pH8	60.01	33.54	6.46	0
pH9	53.64	35.95	10.4	5.43
pH10	53.12	35.68	11.2	0
pH11	55.07	28.64	12.54	3.75
Blank	53.04	44.85	0	0
Al	62.11	37.85	0.05	0
Si	84.01	15.99	0	0

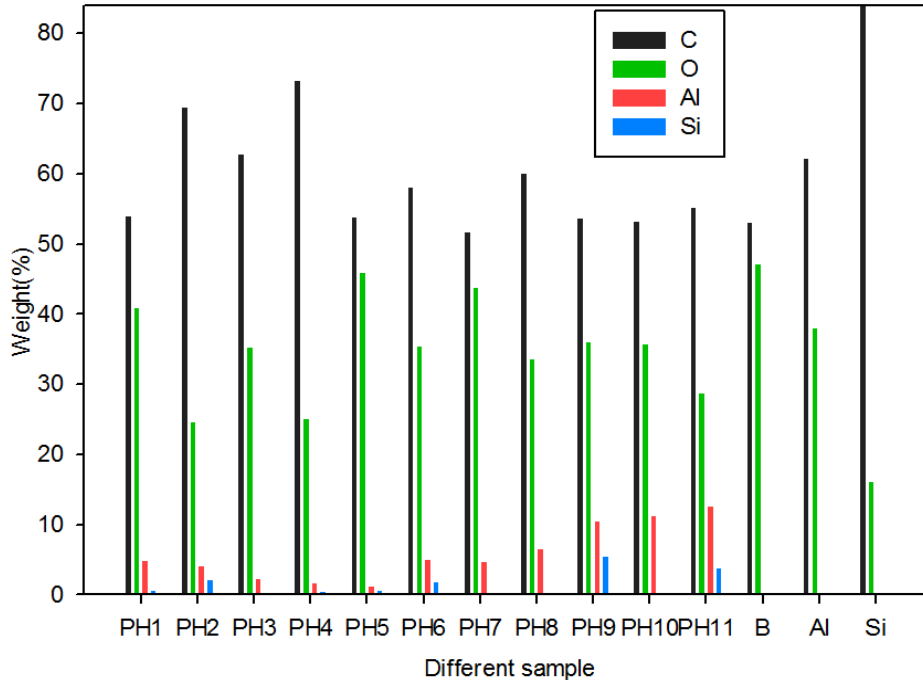


Figure 4-1-36 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素含量圖

(PH=1-11&Blank05& Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&Si)

#### 4-1-4 固態核磁共振光譜儀(S-NMR)

固態核磁共振(Solid-Nuclear Magnetic Resonance) 是基於在 4-600MHz 之無線電波區所量測的電磁輻射。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，若與紫外光、可見光及紅外線吸收相比，NMR 是涉及原子核吸收的過程。因為對某些原子核而言，具有自旋和磁矩的性質。因此，若暴露於強磁場中原子核會吸收電磁輻射，這是由磁場誘導而發生能階分裂的結果。科學家並發現，分子環境會影響在磁場中原子核的無線電波的吸收，利用這種特性來分析分子的結構。NMR 是決定有機化合物結構的重要工具之一，可以從很微量化合物中決定此分子結構。通常用來明確鑑定未知化合物。

而本研究中運用的是  $^{27}\text{Al}$  核磁共振( $^{27}\text{Al}$  NMR)，廣泛應用於研究  $\text{Al}^{3+}$  水解的過程， $\text{Al}^{3+}$  的配位化學，應用  $^{27}\text{Al}$  NMR 可以直接對固態樣品中鋁的存在狀態和含量進行表徵和測定。化學位移反應出原子核處的局域化學環境，是進行分子結構測定與型態分析的主要依據。 $^{27}\text{Al}$  化學位移與原子種類、配位數、配位幾何構型等因素有關係，對化學位移進行定標，物種為八面體配位的  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (0ppm)，四面體配位的  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  (80ppm)，而  $^{27}\text{Al}$  譜線寬反映出  $\text{Al}^{3+}$  核周圍的對稱性及配位空間排列情況，在對稱性很高的配位物中，寬線很窄。

根據 Table 4-2 與分析結果 Figure 4-1-37 至 Figure 4-1-39 判斷，NMR 圖譜顯示在 0ppm 下的結構為  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，在 80ppm 下的結構為  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ，主要運用此分析圖來作鋁的結構驗證，比對未添加 Al 的樣品與未添加 Silane 的樣品可以看出在 0ppm 下的差異性。但針對 Figure 4-1-37 可以看出其 Al 的型態有產生化學位移，其原因為在水中會產生許多不同型態的鋁離子，而此多種形態的鋁離子產生的屏蔽效應，使其峰值會有些微位移產生。而峰寬可以看出其樣品的對稱性。



Table 4-2 水溶液中鋁離子的各種水解  $^{27}\text{Al}$  化學位移

Compound of ligand	Chemical shift(ppm)	Line width(Hz)	reference
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	0	1.8-2.7	[6.7.8]
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	0		[8]
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	3.3		[22]
$[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{2-}$	3.3		[5]
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	80		[8.9.21]

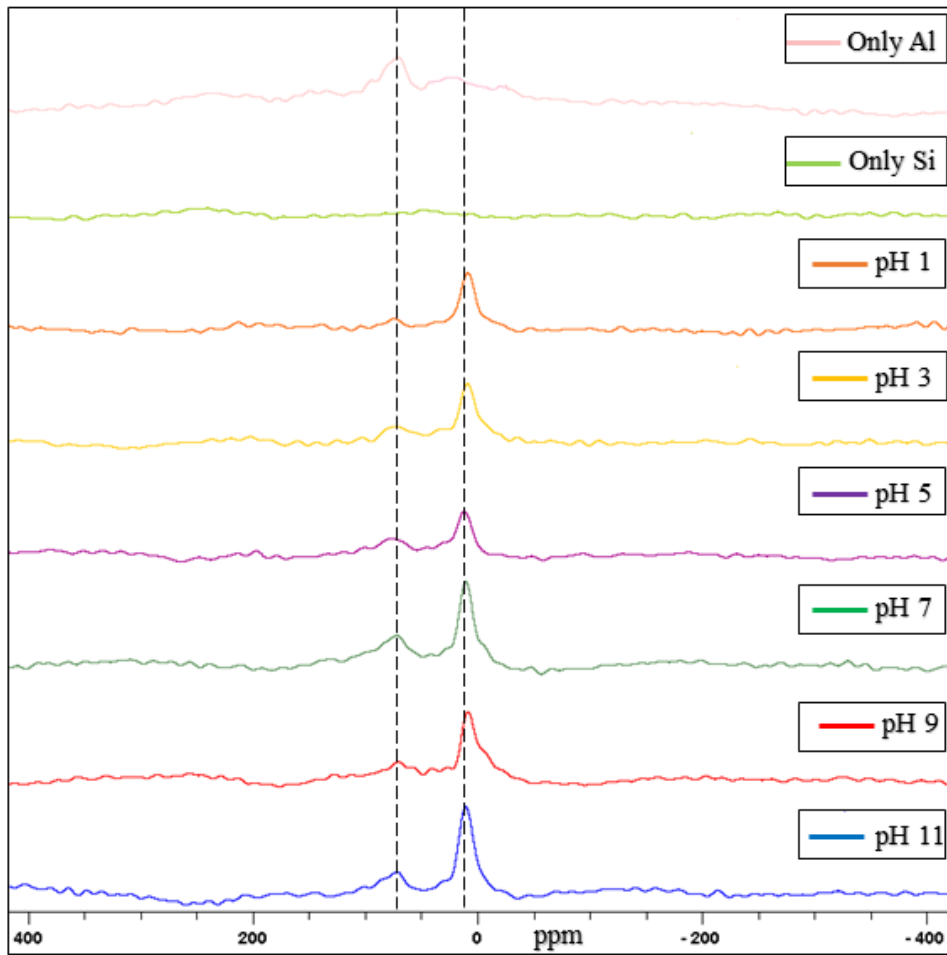


Figure 4-1-37 添加改質後的氧化鋁在 PVF Foam 中的 NMR 分析圖  
(pH=1.3.5.7.9.11&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&Si)

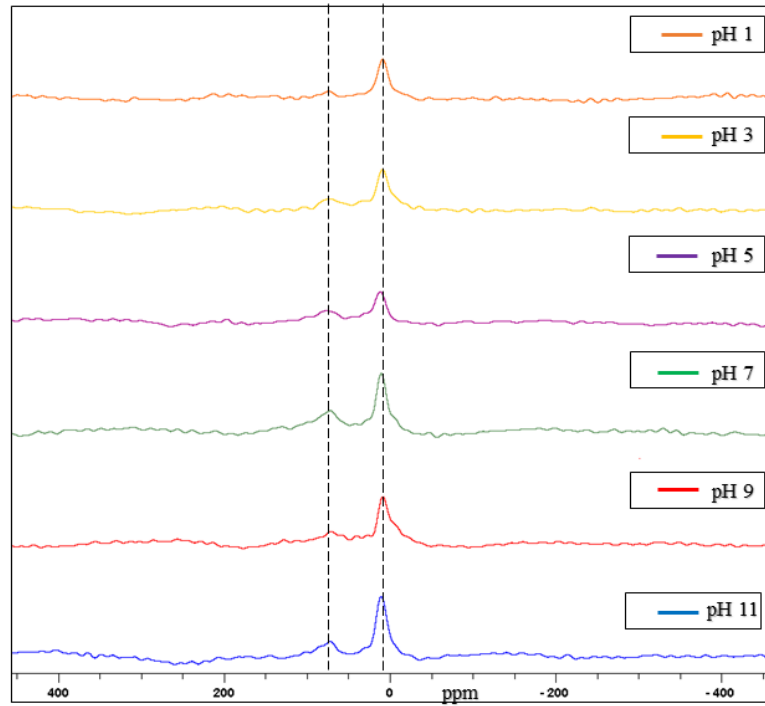


Figure 4-1-38 添加改質後的氧化鋁在 PVF Foam 中的 NMR 分析圖(pH=1.3.5.7.9.11)

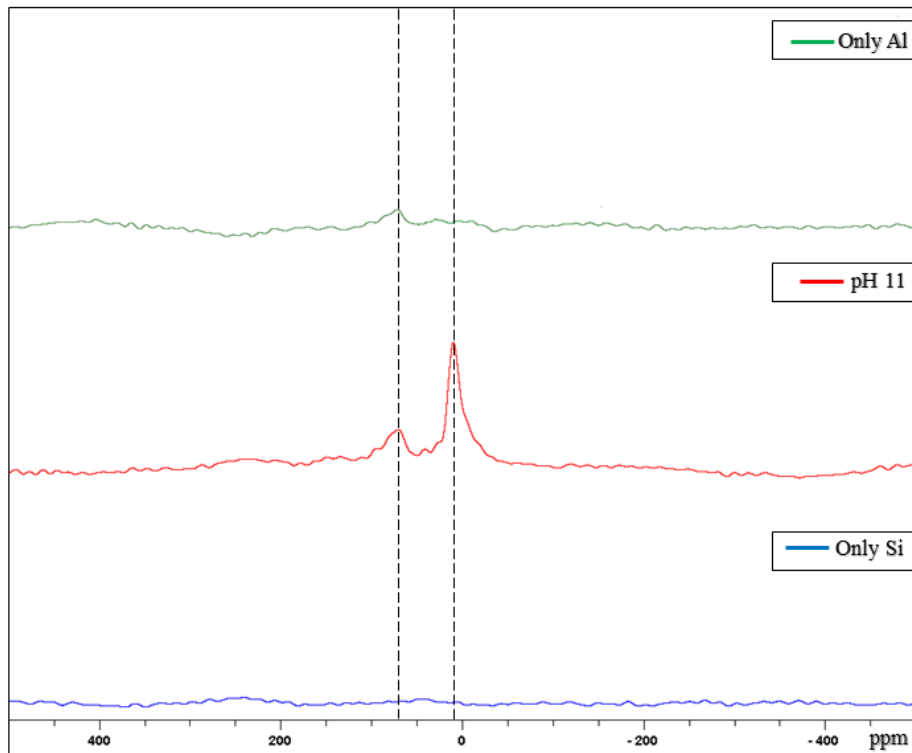


Figure 4-1-39 添加改質後的氧化鋁在 PVF Foam 中的 NMR 分析圖(pH=11&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&Si)

#### 4-1-5 霍式紅外線光譜分析(FTIR)

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，聚乙烯醇含量固定在 10wt%，添加經過矽烷耦合劑改質過  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，再添加 4% 小麥澱粉作為造孔劑，最後混合甲醛及硫酸進行縮醛化反應，反應溫度控制再  $60^\circ\text{C}$ ，反應時間為 8 小時製備得多孔性 PVF 聚乙烯醇縮甲醛泡綿。將 PVF Foam 的樣品經過超音波震盪清洗一小時後，將樣品裁切成長寬各 1.2cm、高度約 0.6cm 的方塊，利用霍式紅外線光譜儀來分析其樣品的官能基。

空白未加任何能矽烷耦合劑及氧化鋁粉末的聚乙烯醇縮甲醛樣品，其官能基主要為 Alcohol(-OH)波長為  $3230\text{-}3550\text{cm}^{-1}$ 、Alkane(C-H)波長為  $2690\text{-}2900\text{cm}^{-1}$ 、Carboxyl(C=O)波長為  $1680\text{-}1760\text{cm}^{-1}$ 、Ether(C-O-C)波長為  $1140\text{-}1190\text{cm}^{-1}$ ，主要以這四種官能基為主。

而本研究中主要加入經過矽烷耦合劑改質過後的氧化鋁粉末，在先前章節 SEM 的結構分析圖可以清楚的看到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在，在 EDS 的元素分析圖中亦能量測到 Al 元素及 Si 元素的存在，在 XRD 的晶格繞射分析圖也有偵測到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  特有繞射峰的存在，但因為空白未添加矽烷耦合劑的樣品也有偵測到微量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  特有的繞射峰無法佐證矽烷耦合劑有將  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與 PVA 結合在一起，故在此利用 FTIR 進行樣品官能基檢測其存在性。其官能基主要為 Si-O-Si 波長在  $1000\text{cm}^{-1}$ 、Si-O-Al 波長在  $1050\text{cm}^{-1}$ 、Si-OH 波長在  $750\text{-}800\text{cm}^{-1}$ 。

由 Figure 4-1-40 與 Figure 4-1-41 可以看出，pH 值 11 的 OH 吸收峰明顯下降，而其 Si-O-Si、Si-O-Al 的吸收峰明顯比各種空白樣品都還高，先前有提到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的聚合特性，推測與矽烷耦合劑容易形成自縮合有關，故其 Si-O-Si 不管在任何一個樣品的吸收峰值都比 Si-O-Al 的值還要高許多。如 Figure 4-1-41 所示，僅加入 Silane 的樣品其 Si-O-Si 及 Si-OH 的吸收峰都較其他樣品來的高。而如 Figure 4-1-41、Figure 4-1-43、Figure 4-1-47、Figure 4-1-49 所示，每一種不同 pH 環境中的樣品其 Si-O-Si、Si-OH 及 -OH 吸收峰都會下降，而 Si-O-Al 的吸收峰同時上升。故 FTIR 亦可以再度佐證先前章節提到 PVF Foam 在酸性及鹼性的環境中 Al<sup>3+</sup> 含量較為多，可以看到 Figure 4-1-43 及 Figure 4-1-49 其 Si-O-Al 的吸收峰值都有較高的趨勢，而其 -OH 都顯著的降低。

Table 4-3 霍式紅外線光譜儀的官能基對照表

Group	Band(cm <sup>-1</sup> )
Alcohol(O-H)	3230-3550cm <sup>-1</sup>
Alakane(C-H)	2690-2900cm <sup>-1</sup>
Carboxyl(C=O)	1680-1760cm <sup>-1</sup>
Ether(C-O-C)	1140-1190cm <sup>-1</sup>
Si-O-Si	1000cm <sup>-1</sup>
Si-O-Al	1050cm <sup>-1</sup>
Si-OH	750-800cm <sup>-1</sup>

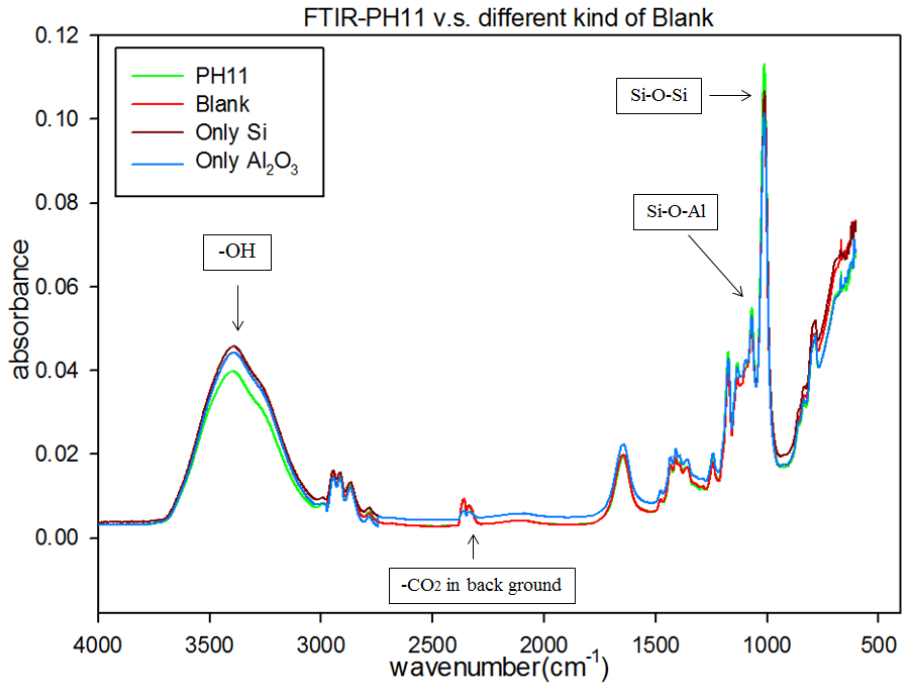


Figure 4-1-40 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=11&Blank& $\text{Al}_2\text{O}_3$ &Si) -波長為  $4000\text{-}580\text{cm}^{-1}$ 。

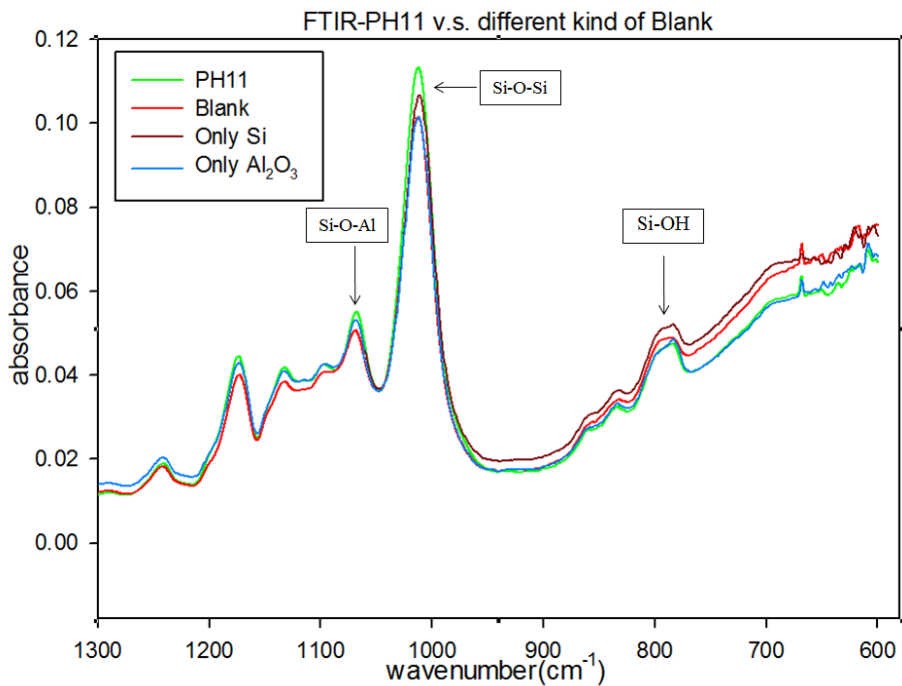


Figure 4-1-41 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=11&Blank& $\text{Al}_2\text{O}_3$ &Si) -波長為  $1300\text{-}580\text{cm}^{-1}$ 。

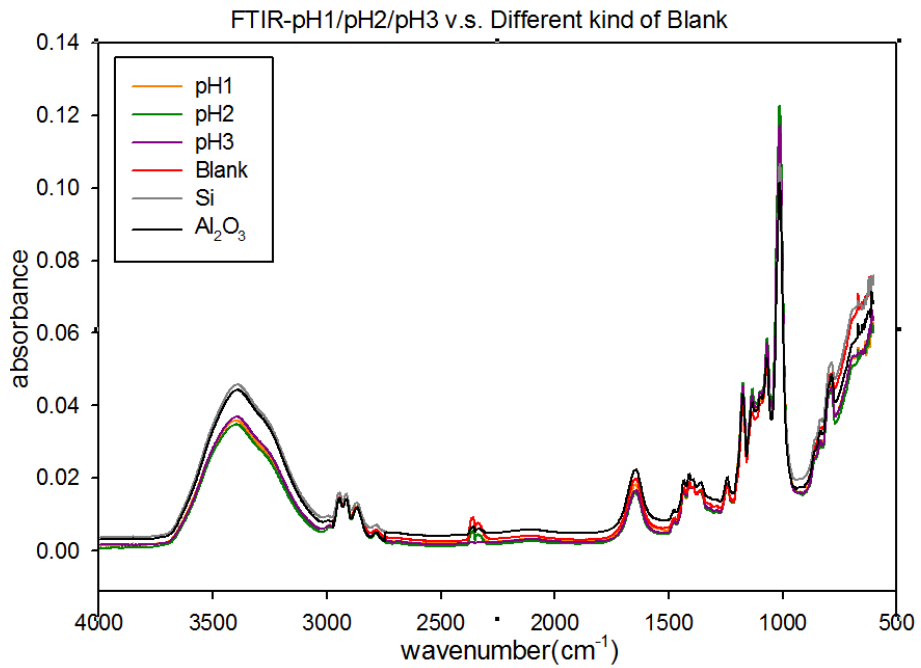


Figure 4-1-42 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=1.2.3&Blank& $\text{Al}_2\text{O}_3$ &Si)-波長為  $4000\text{-}580\text{cm}^{-1}$ 。

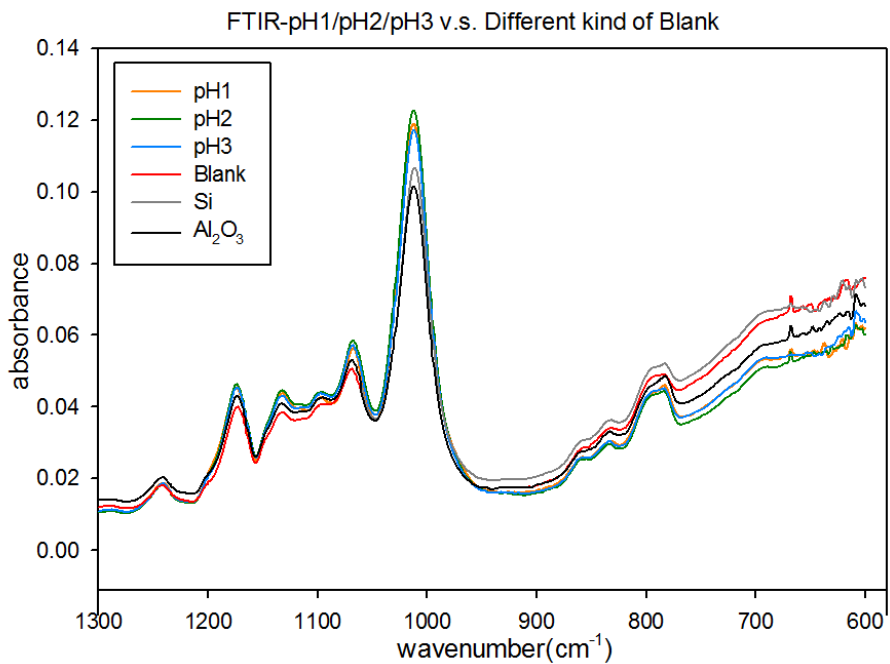


Figure 4-1-43 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=1.2.3&Blank& $\text{Al}_2\text{O}_3$ &Si)-波長為  $1300\text{-}580\text{cm}^{-1}$ 。

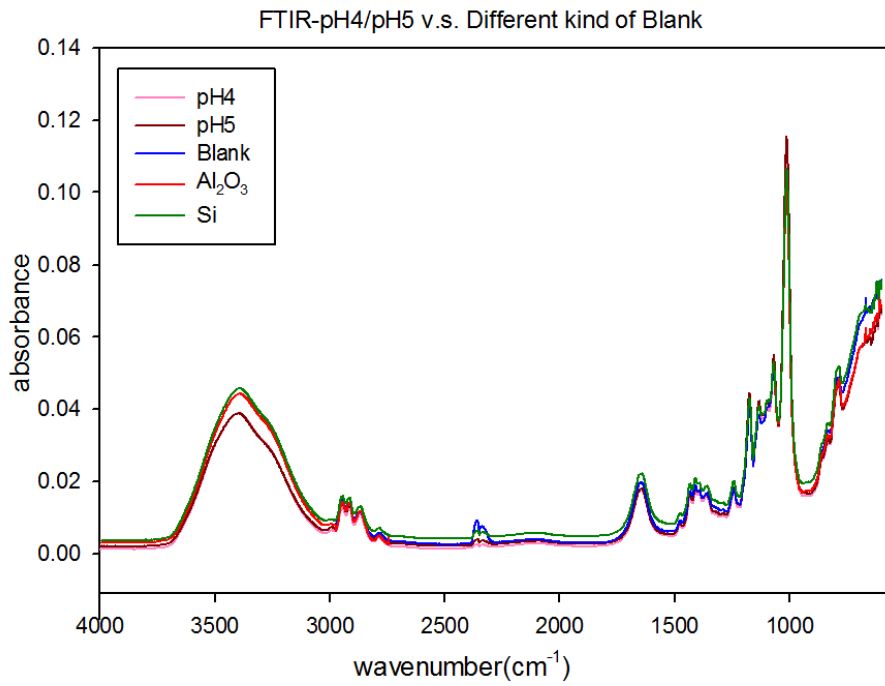


Figure 4-1-44 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=4.5. & Blank&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&Si) -波長為 4000-580cm<sup>-1</sup>。

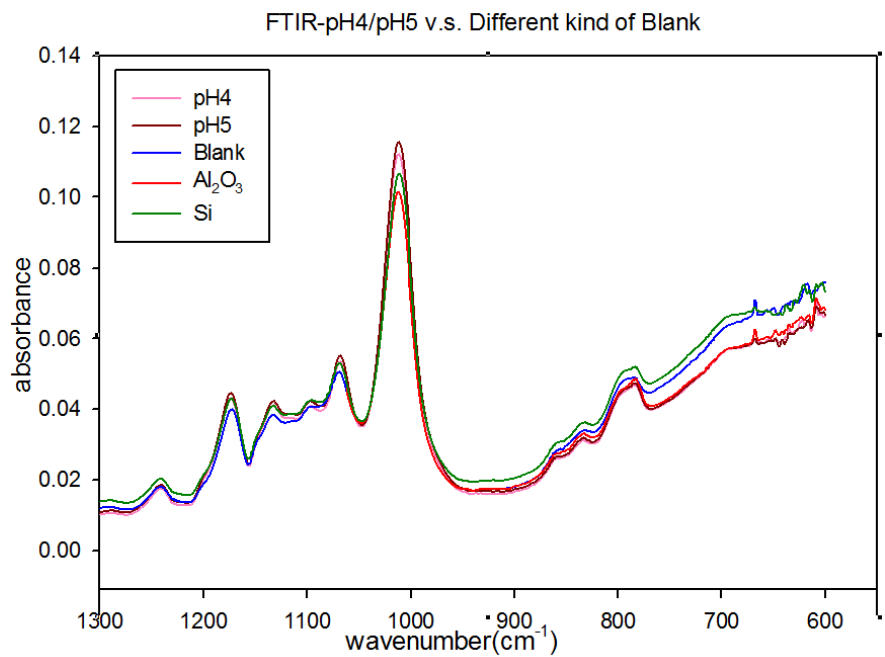


Figure 4-1-45 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=4.5. & Blank&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&Si) -波長為 1300-580m cm<sup>-1</sup>。

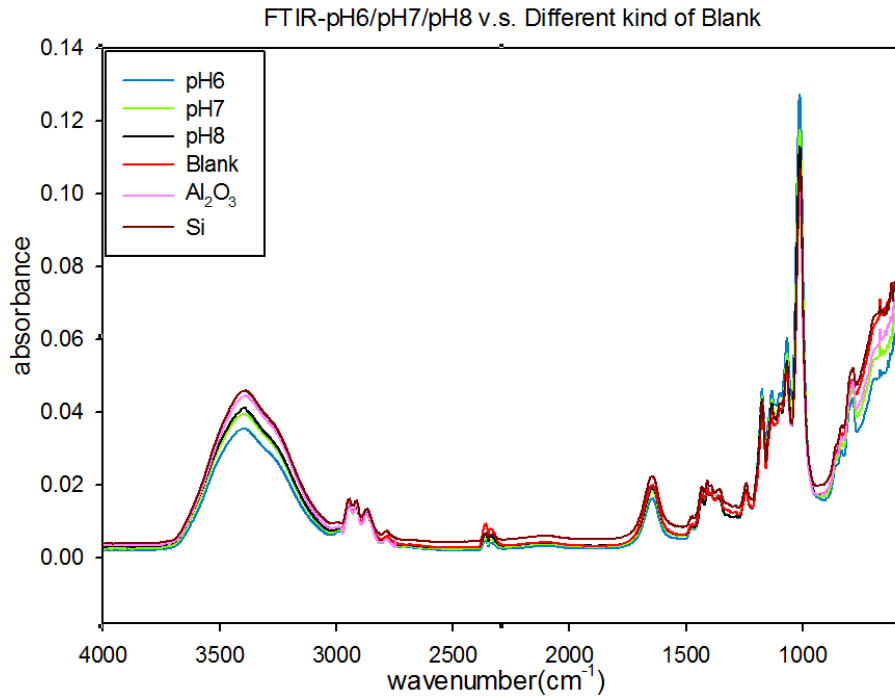


Figure 4-1-46 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值  
(PH=6.7.8 & Blank&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&Si) -波長為 4000-580 $\text{cm}^{-1}$ 。

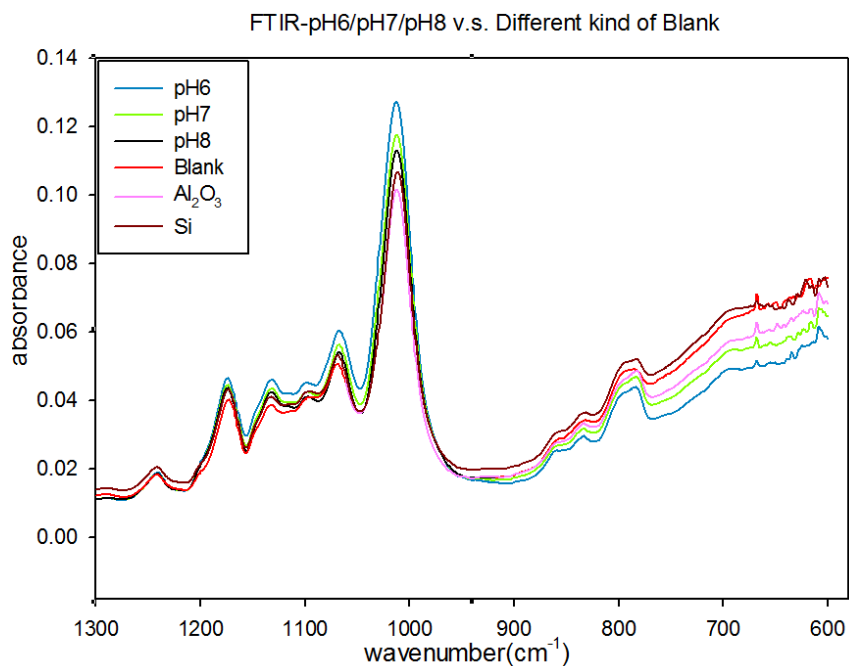


Figure 4-1-47 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值  
(PH=6.7.8lank&Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>&Si) -波長為 1300-580 $\text{cm}^{-1}$ 。



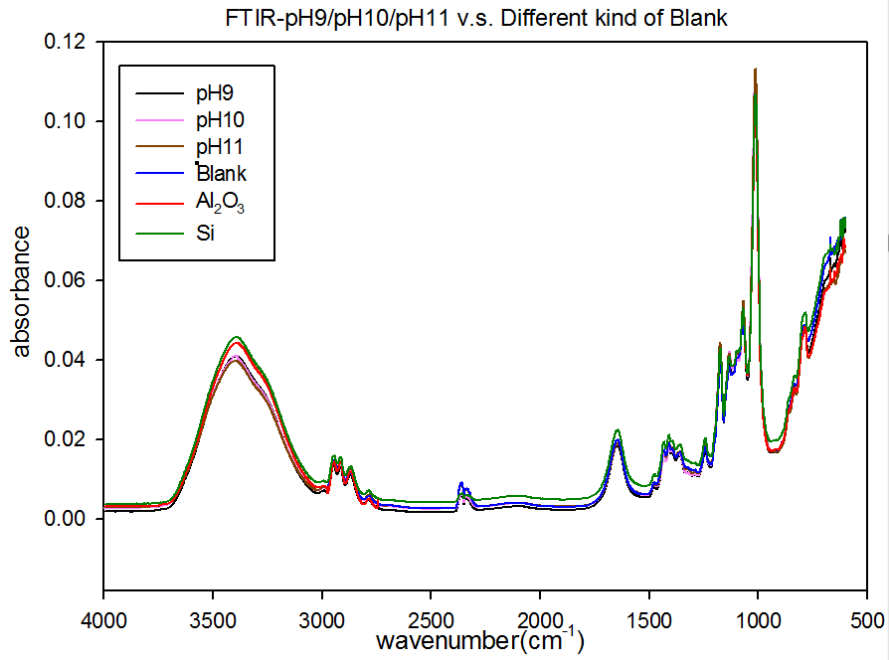


Figure 4-1-48 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=9.10.11 & Blank &  $\text{Al}_2\text{O}_3$  & Si) -波長為  $4000\text{-}580\text{cm}^{-1}$ 。

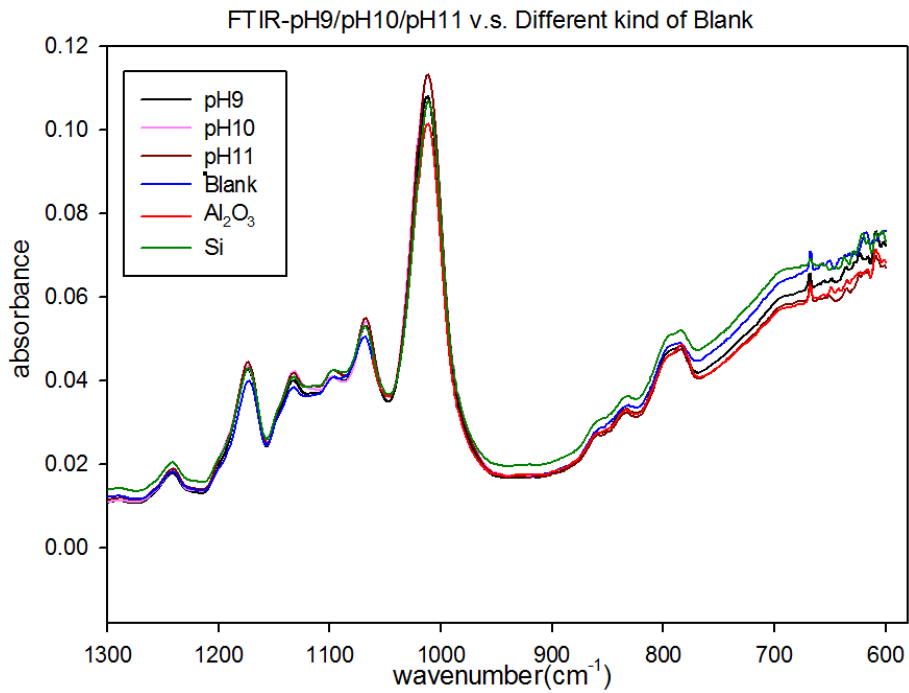


Figure 4-1-49 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 FTIR 官能基吸收峰值 (PH=9.10.11 & Blank &  $\text{Al}_2\text{O}_3$  & Si) -波長為  $1300\text{-}580\text{m cm}^{-1}$ 。

### 4-1-1 感應耦合電漿質譜分析儀(ICP-MS)

ICP-MS 是一種用檢測金屬與非金屬含量的最新分析技術，可以進行元素的定性與定量的分析，範圍為 ppt 到 wt%。其實驗原理為將樣品溶解成液體作為前處理，將液體倒入感應耦合電漿的核心中，其電漿溫度高達 8000° C，其後所有分析物都會被原子或離子化，最後被質譜分析儀偵測其含量。

根據前章 EDS 的元素分析圖，可以歸納出添加經過矽烷耦合劑改質過後的氧化鋁製備而成的 PVF Foam，在 pH 為酸性及鹼性時較容易與 PVA 做結合，而後利用 FTIR 去佐證其官能基的鍵結，最後運用高規格分析技術 ICP-MS 再次佐證其存在性及含量。

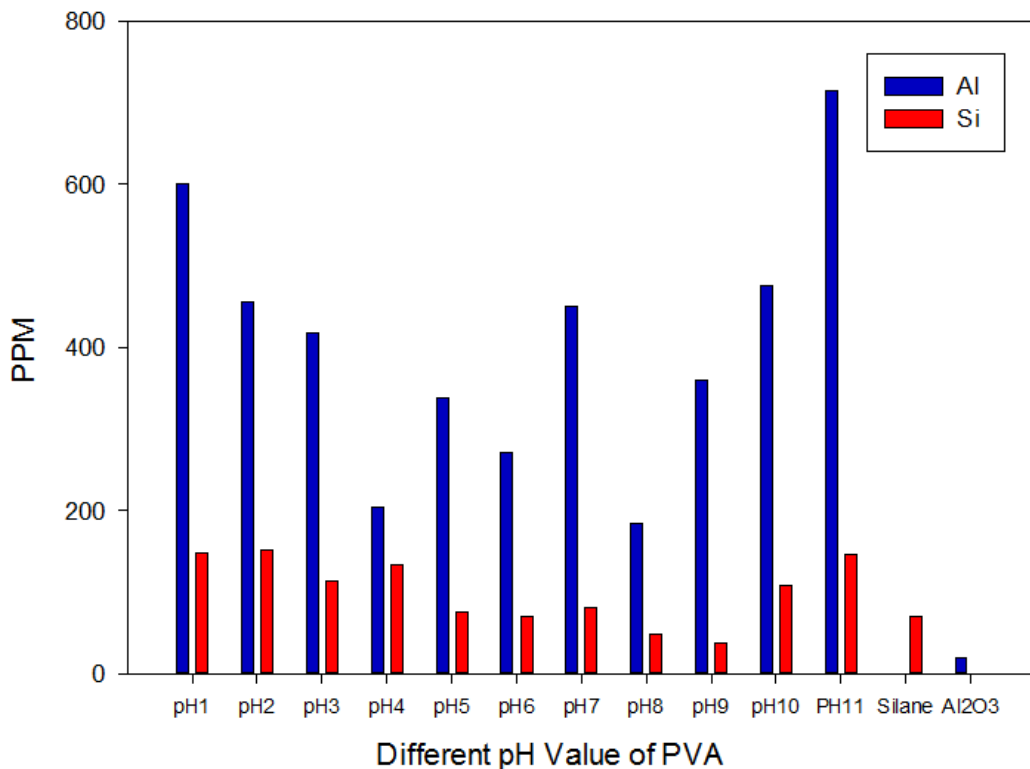


Figure 4-1-50 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 ICP-MS 元素含量圖

## 4-2 物性測試

### 4-2-1 機械性質分析

本實驗使用聚合度 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，並加入經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁粉末，使用小麥澱粉作為造孔劑，最後混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，來製備多孔性的 PVF Foam，在泡綿為濕潤的狀態下以拉伸試驗機量測各泡綿的機械強度與特性。

當反應溫度固定時，聚乙烯醇的濃度越高，則 PVF Foam 的單位體積之表觀密度越高，以及高分子之間的纏繞現象和交聯結構也越明顯，則可獲得越高的 modulus 和 Elogation。

當反應濃度固定時，隨著小麥澱粉含量的增加，於高分子混合溶液中佔有特定體積的空缺比例也越高，因此泡棉可以獲得越高的孔隙率；隨著整體溶液的黏度提高，此時澱粉顆粒終端速度效應的影響也會降低，讓小麥澱粉於溶液中具有更好的懸浮性，可以避免整體 PVF Foam 產生的內縮現象，因此可以得到泡孔分佈更均勻且孔徑更小的 PVF Foam，同時泡壁也會隨之變薄，而造成 PVF Foam 的 modulus 下降。

PVF Foam 的拉伸結果為：

當整體溶液在相同 PVA 濃度與反應溫度時，氧化鋁添加的含量，於高分子混合溶液中佔有特定體積的空缺比例。由前章化性測試的 EDS 與 ICP-MS 得結果可以得知在酸性及鹼性的環境中，氧化鋁粉末較容易 PVA 作結合，而根據 Figure 4-2-3 中可以看出，在酸性及鹼性下的 PVF Foam 經由拉伸測試，可以獲得較高的 modulus 值。而根據 Figure 4-2-4 中可以發現 Elogation 的趨勢則反過來，在酸性及鹼性中，其伸長量降低，推論為整體溶液中氧化鋁分散不均勻，在單位面積下，因為氧化鋁粉末的聚集導致 PVA 的含量減少造成其 Elogation 下降。

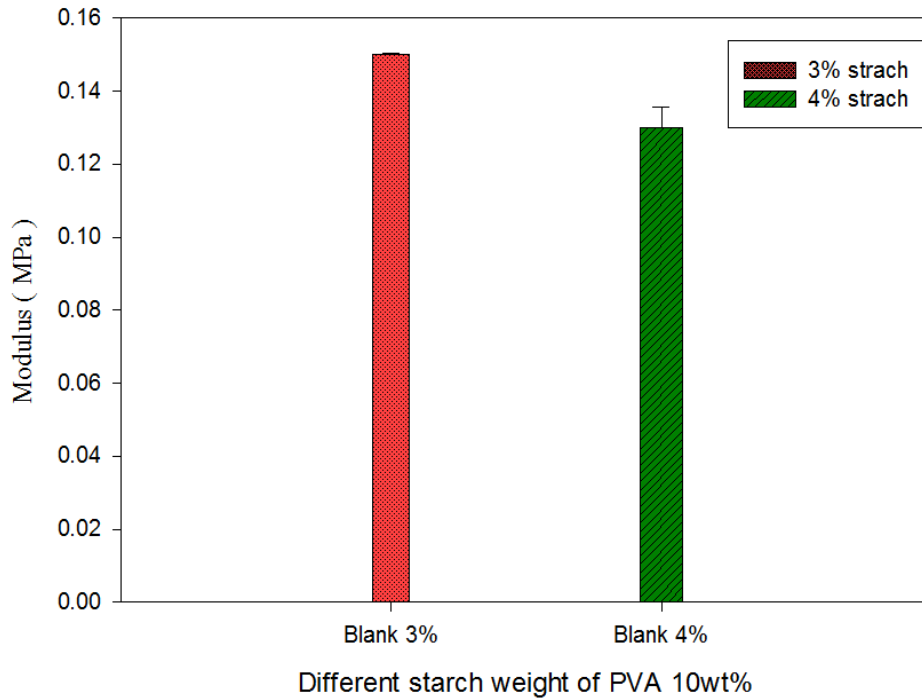


Figure 4-2-1 以 3%、4%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 Instron 測量其 modulus 值(其中聚乙烯醇:CPVA=10wt%， $T_{rxn}=60^{\circ}C$ )

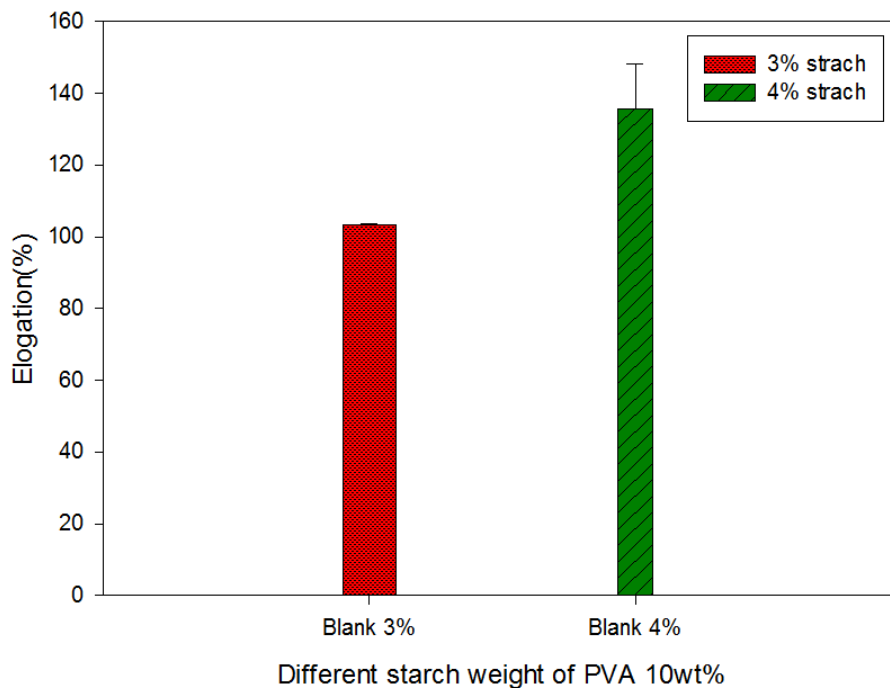


Figure 4-2-2 以 3%、4%小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 Instron 測量其 Elongation 值(其中聚乙烯醇:CPVA=10wt%， $T_{rxn}=60^{\circ}C$ )

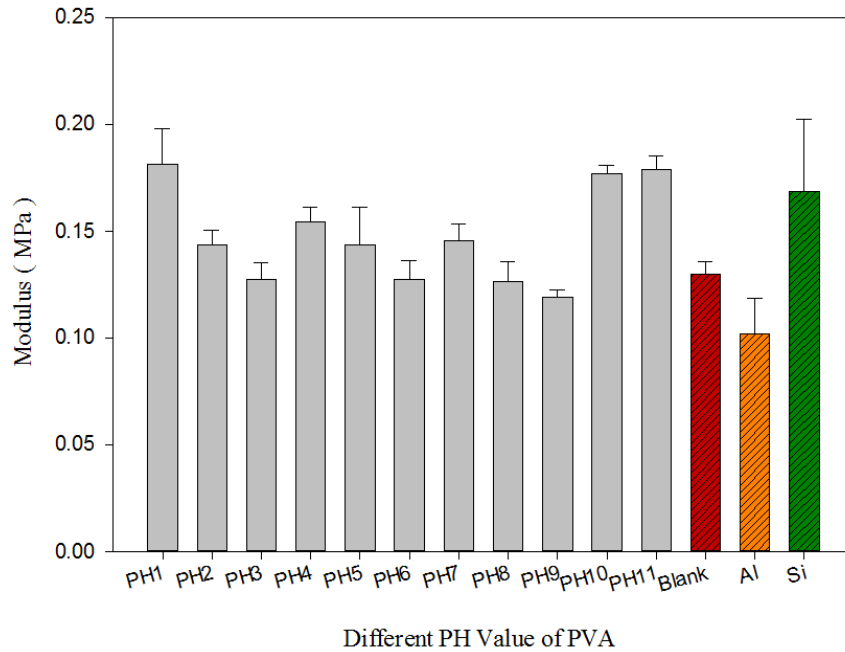


Figure 4-2-3 以小麥澱粉作造孔劑，添加不同 pH 值的氧化鋁粉末，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 Instron 測量其 modulus(其中聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ， $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ )。

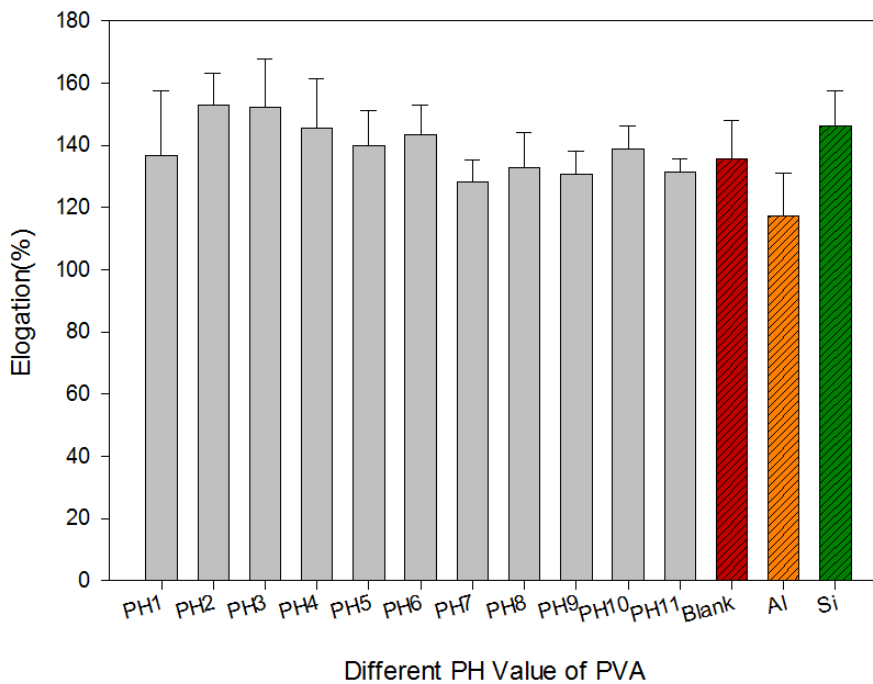


Figure 4-2-4 以小麥澱粉作造孔劑，添加不同 pH 值的氧化鋁粉末，來製備多孔性的 PVF Foam，利用 Instron 測量其 Elogation(其中聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ， $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ )。

## 4-2-2 含水率與脫水速率的分析

### 含水率分析

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，聚乙烯醇含量固定在 10wt%，添加經過矽烷耦合劑改質過  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，再添加 4% 小麥澱粉作為造孔劑，最後混合甲醛及硫酸進行縮醛化反應，反應溫度控制再  $60^\circ\text{C}$ ，反應時間為 8 小時製備得多孔性 PVF 聚乙烯醇縮甲醛泡綿。將 PVF Foam 的樣品經過超音波震盪清洗一小時後，將樣品裁切，再將樣品浸泡於去離子水中，經過充分吸飽水分之後，利用 TGA 進行含水率的分析，升溫速率為  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  至  $600^\circ\text{C}$ 。

在研究的過程中，發現 pH 值在非酸性或鹼性中樣品的再現性不佳，整體溶液液發生凝膠化的現象，容易產生體積收縮的現象，驗證圖中 pH 值在越靠近中性的樣品，其含水量有小幅度的減少。

但是以宏觀的角度來看對照前章節 SEM 的結構分析圖可以發現，添加經過矽烷耦合劑改質過後的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末並不會影響其孔洞大小及其結構，僅會附著在壁上。由 Figure 4-2-5 可以看到含水量無明顯的差異。

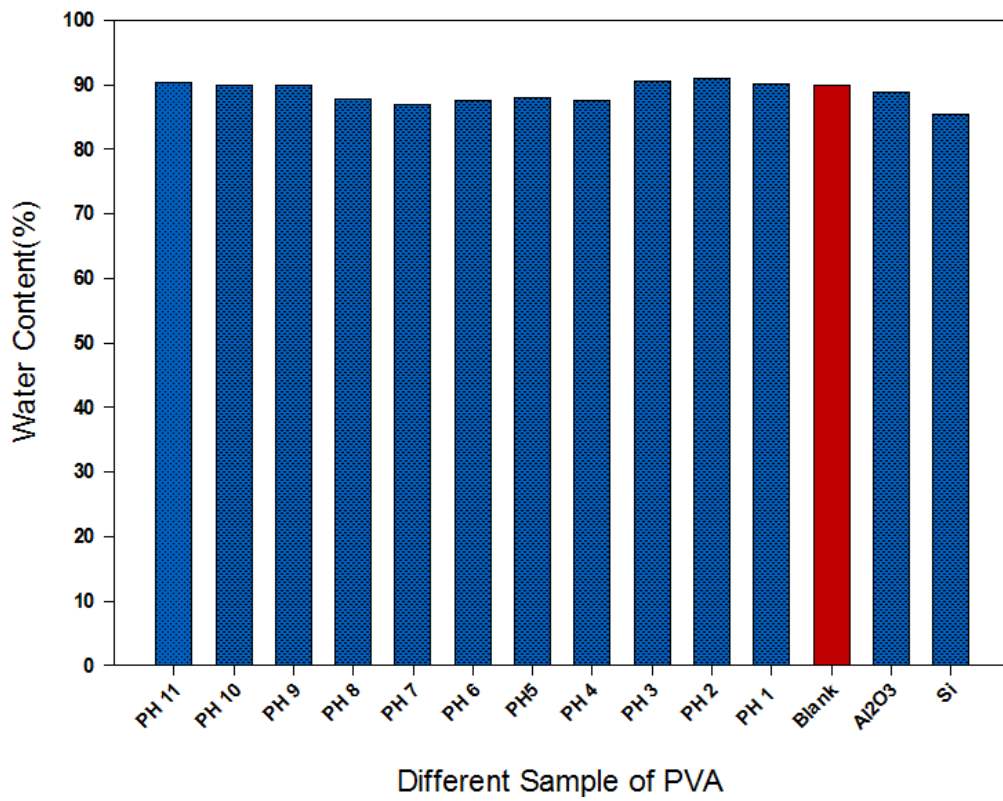


Figure 4-2-5 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙醇縮甲醛泡綿，利用 TGA 測量含水率(其中，聚乙醇醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ )

## 脫水速率分析

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，聚乙烯醇含量固定在 10wt%，添加經過矽烷耦合劑改質過  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，再添加 4% 小麥澱粉作為造孔劑，最後混合甲醛及硫酸進行縮醛化反應，反應溫度控制再  $60^\circ\text{C}$ ，反應時間為 8 小時製備得多孔性 PVF 聚乙烯醇縮甲醛泡綿。將 PVF Foam 的樣品經過超音波震盪清洗一小時後，將樣品裁切，再將樣品浸泡於去離子水中，經過充分吸飽水分之後，利用 TGA 進行含水率的分析，升溫速率為  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  並恆溫在  $50^\circ\text{C}$  維持 50 分鐘來進行脫水速率分析。

根據前章 SEM 孔洞結構分析、TGA 含水量分析，可以歸論出添加經過矽烷耦合劑改質過後的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  並不影響 PVF Foam 孔洞結構的成形，而由圖中可以得知改變其 pH 值的樣品和空白的作為對照，其斜率並無明顯的差異，故脫水速率不受影響。



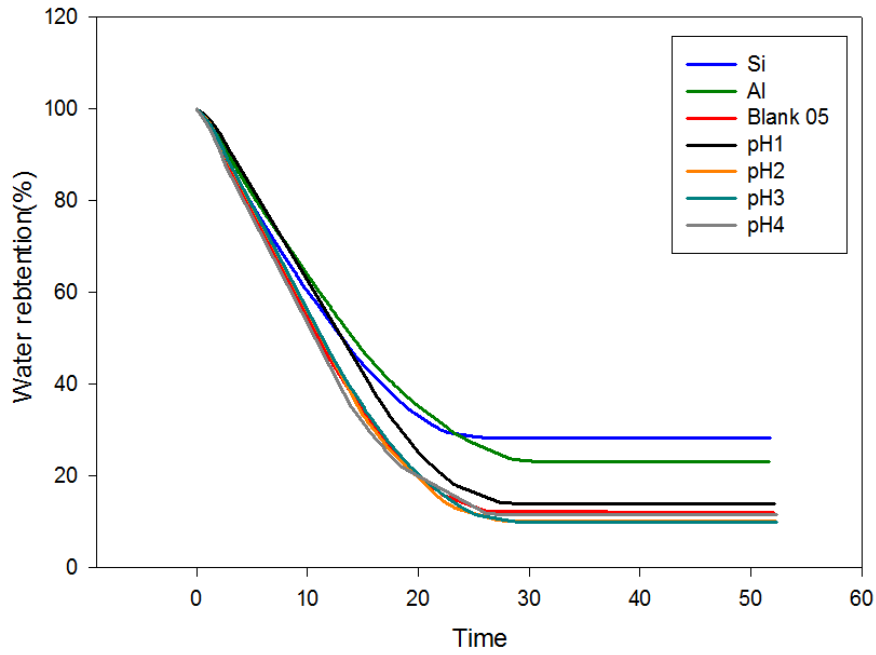


Figure 4-2-6 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙稀醇縮甲醛泡綿，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙稀醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ )

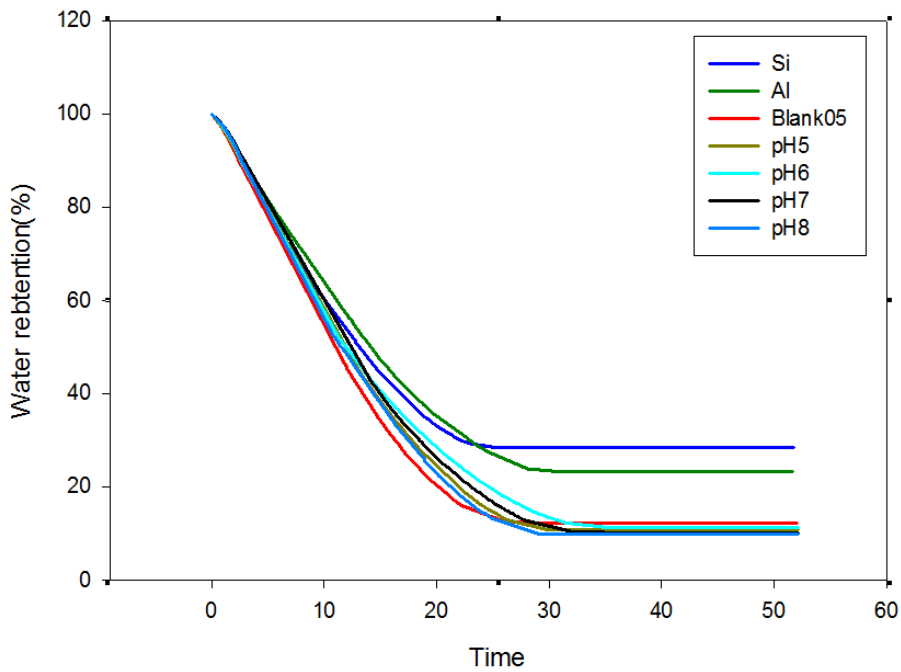


Figure 4-2-7 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙稀醇縮甲醛泡綿，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙稀醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ )

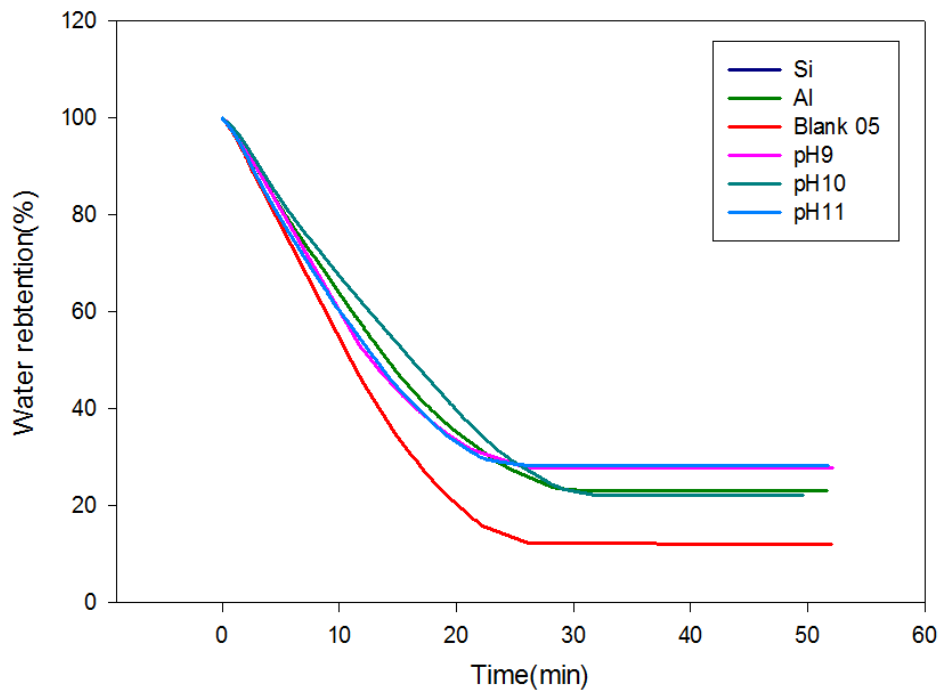


Figure 4-2-8 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿，利用 TGA 測量脫水速率(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ )

### 4-2-3 玻璃轉移溫度分析

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，聚乙烯醇含量固定在 10wt%，添加經過矽烷耦合劑改質過的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，再添加 4% 小麥澱粉作為造孔劑，最後混合甲醛及硫酸進行縮醛化反應，反應溫度控制在  $60^\circ\text{C}$ ，反應時間為 8 小時製備的多孔性 PVF 聚乙烯醇縮甲醛泡綿。

使用 DSC 測量此 PVF Foam 的玻璃轉移溫度，發現到其  $T_g$  值的變化沒有很明顯的規律性，大部分的溫度區間在  $73^\circ\text{C}$  -  $76^\circ\text{C}$  之間，只有顯得略為上升。原本未添加任何  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的聚乙烯醇縮甲醛空白樣品只具有 C-O 單鍵、C=O 雙鍵、C-H 單鍵、H-O 單鍵，但在增加了矽烷耦合劑 APS 之後，因為矽烷耦合劑其氨基結構會與 PVA 產生鍵結，多增加了 N-H 單鍵，並且因為 N-H 單鍵化學鍵能大於 C-H 單鍵，使得整體分子間的作用力比起空白的樣品稍微加強，玻璃轉移溫度也隨之略為提高，如 Figure 4-2-29 所示。此外玻璃轉移溫度與高分子的排列有關，根據 Figure 2-7-7 及 Figure 2-7-8 可以看出其鍵結模式在添加經過 Silane 改質過後的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  後發生了改變，可以看出其排列規律會造成高分子增加其側鏈並減少其自由體積，分子鏈運動受阻，柔性降低。然而又因為添加的 Silane 其分子式如所示，因為極性基團其內旋轉受阻程度及分子間相互作用變大  $T_g$  也隨之升高。

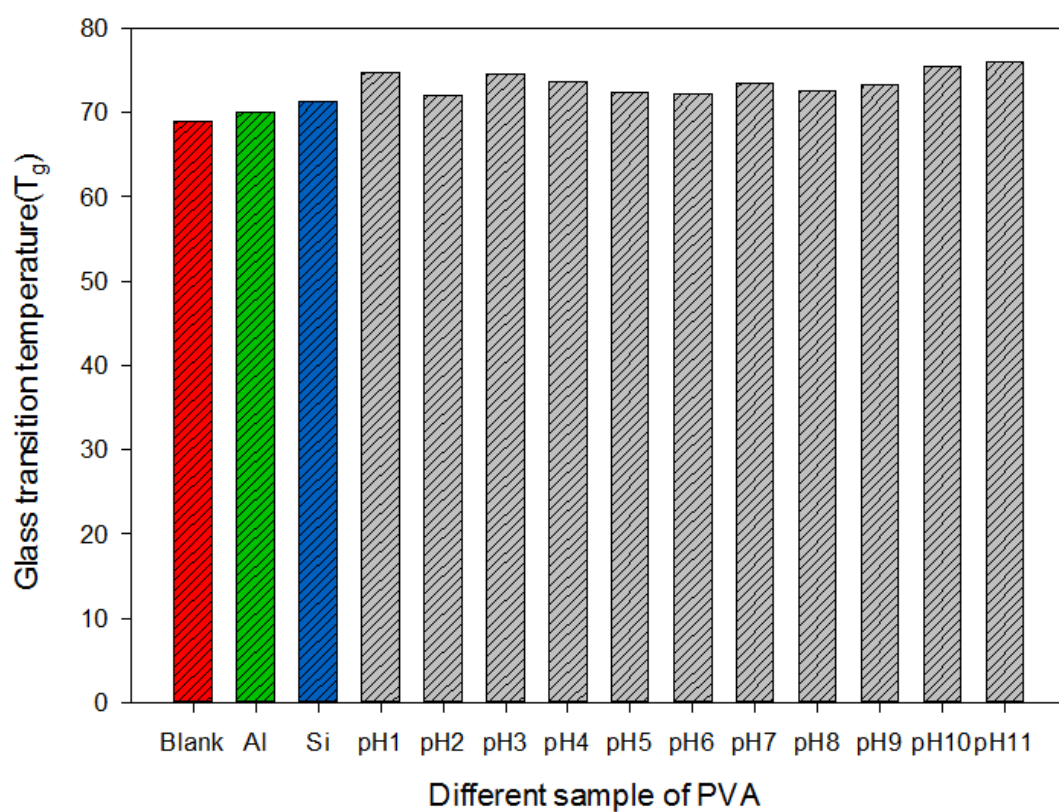


Figure 4-2-9 添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁來製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿，利用 DSC 測量玻璃轉移溫度(其中，聚乙烯醇:C<sub>PVA</sub>=10wt%、T<sub>rxn</sub>=60°C)。

## 第五章 結論與建議

根據本研究的結果與分析，探討聚乙烯醇(PVA)作為反應物，與甲醛進行縮醛化的交聯反應，在混合不參與反應的小麥澱粉作為造孔劑，來製備多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡綿(PVF Foam)。固定聚乙烯醇固成分為 10wt%，小麥澱粉為整體溶液的 4wt%，氧化鋁粉末 1g，矽烷耦合劑 1ml，反應溫度為 60°C，反應時間為 8hr，而在實驗當中添加經過矽烷耦合劑改質後的氧化鋁粉末。本實驗著重於實驗的前處理過程，將矽烷耦合劑改質氧化鋁的環境調整為 pH 值 1-11，並針對其變化作探討。

由實驗結果可以發現:

### 1. PVA 的聚合度會影響多孔性 PVF Foam 的特性

PVA 聚合度 1700 的結構單元較聚合度 500 多，分子量也較大，黏度較高，分子與分子間作用力強，機械性質明顯比聚合度 500 來的大，因本研究為了著重在氧化鋁吸附作用的探討上，故選用聚合度為 500 的 PVA 高分子基材以減少影響實驗複雜程度。

### 2. X 射線繞射分析儀(XRD)分析結果

原先要利用 XRD 進行晶格結構的分析，但因試片製作的困難僅能用熱壓機進行壓片，但推測其晶格結構會因此而被破壞，故此分析僅能運在在其定性結果。在  $2\theta=43^\circ$ 、 $65^\circ$  有二處特徵繞射峰，但在未添加矽烷耦合劑的樣品中亦有偵測到微量的繞射峰曲線，推測為氧化鋁殘留於海綿之中而未洗淨偵測而得，故將在後面進行更細部分析。

### 3. 場發式電子顯微鏡(SEM)分析結果:

PVA 固成分比例為整體溶液的重量比例，它會直接影響泡綿是否能成型，以及成形後的孔壁結構強度。甲醛與 PVA 為縮醛反應的反應物，添加過多過少均會直接影響海綿的成型，進而影響其泡綿結構。澱粉在本實驗中作為造孔劑，由 PVA 經過縮甲醛反應包覆型成孔洞，澱粉的添加量會影響 PVF 泡綿的孔洞大小和數量，也會影響泡綿的孔壁厚薄，過多或過少都會因分散不均，影響造孔的情形。而反應溫度及反應時間都會造成其孔洞分佈是否均勻的問題。

#### A. 在低倍率的分析上:

添加改質過後氧化鋁的樣品，經由空白對照組與 pH=1-11 互相進行比對，可以發現孔洞的大小數量與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或 Silane 的添加量無直接關係，僅能看出有添加改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的樣品中 PVF Foam 的壁上有較為光滑的表面，像是附著了一層添加物。由於此實驗目的為將  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末透過 Silane 的架橋接枝與 PVA 形成鍵結，以達到更佳的研磨效果。在 B 節將放大倍率提升至 5000、10000、20000、30000 觀察其光滑表面的細部結構，以找尋  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的蹤跡。

#### B. 在高倍率的分析上:

可以發現在 pH 為酸性的環境中，其氧化鋁堆積的較為綿密；在 pH 為鹼性的環境中亦是如此；反而 pH 為接近中性的樣品較無發現  $\text{Al}_2\text{O}_3$  蹤跡。此結果可以以 2-4-2 節鋁離子水解化學的結論作為驗證，在 pH 為酸性時，水中鋁離子的水解優勢形態以  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  等羥基單核鋁離子為主；若 pH 為 5-7 時則生成  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  膠體沉澱物為主；而當 pH 為鹼性時，則以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  鋁酸根離子為主。後面接續使用 EDS、ICP-MS 等相關測量儀器進行分析，檢測其 Al 元素以及 Si 元素含量。

#### 4. 能量色散 X-ray 光譜儀(EDS):

此儀器搭配著 SEM 的結果進行三點式偵測，測量其元素含量，可以看出如 Figure 4-1-36 所示，C 元素和 O 元素為 PVF Foam 主要組成，而在 pH1-11 的 EDS 分析圖中，都可以測得 Al 元素，但僅有部分沒有測得 Si 元素，推測原因為 Silane 的添加量僅占總容量的 0.3%，以及分布不均勻所導致。而 Al 元素的趨勢與 2-4-2 節鋁離子水解結構的內容相符，在酸性環境下 Al 的形式為  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  等羥基單核鋁離子為主；在鹼性環境下則以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  鋁酸根離子為主，而在 pH 為 5-7 時則生成  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  膠體沉澱物為主。若其鍵結型態非以離子型態結合，則產生過多的  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  沉澱物，會在超音波震盪下被洗淨。

#### 5. 固態核磁共振光譜儀(S-NMR)檢測結果:

根據 Table4-2 與分析結果 Figure 4-1-37 的結果判斷，NMR 圖譜顯示在 0ppm 下的結構為  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，在 80ppm 下的結構為  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ，主要運用此分析圖來作鋁的結構驗證，比對未添加 Al 的樣品與未添加 Silane 的樣品可以看出在 0ppm 下的差異性。但針對 figure 可以看出其 Al 的型態有產生化學位移，其原因為鋁離子在水中會產生許多不同型態，而此多種型態產生的屏蔽效應，使其峰值會有些微位移產生。而峰寬可以看出其樣品的對稱性，如文獻所示。建議未來能夠在針對 Si 元素進行結構分析，與利用 NMR 測量其化學位移進而再次佐證其結構。

6. 霍式紅外線光譜分析儀(FTIR)檢測結果:

A. 在實驗前處理的部分，隨著矽烷耦合劑與氧化鋁的混合，可以清楚的看見矽烷耦合劑會進行自縮合的反應，而在不同 pH 值的環境中，氧化鋁的結構特性也不同，故矽烷耦合劑在不同的環境中與氧化鋁鍵結的數量有特別的差異。

B. 進行聚乙烯醇縮甲醛泡綿的實驗過程

在實驗的過程中，可以清楚的看見，在與 PVA 作結合後 OH 的吸收峰都會明顯下降，而其 Si-O-Al 的吸收峰都會逐漸升高；但不論在何種 pH 環境下，其 Si-O-Si 的吸收峰都比 Si-O-Al 來的要高。往後要特別針對此部分作探討其提升改質的效果。

7. 感應耦合電漿質譜分析儀(ICP-MS)檢測結果:

利用最新的分析技術，檢測金屬與非金屬的含量，可以歸納出添加經過矽烷耦合劑改質過後的氧化鋁製備而成的 PVF Foam，在 pH 為酸性及鹼性時較容易與 PVA 做結合，而後利用 FTIR 去佐證其官能基的鍵結，最後運用高規格分析技術 ICP-MS 再次佐證其存在性及含量。

8. 機械性質分析(Instron)結果:

在泡綿為濕潤的狀態下以拉伸試驗機量測各泡綿的機械強度與特性，當反應溫度固定時，聚乙烯醇的濃度越高，則 PVF Foam 的單位體積之表觀密度越高，以及高分子之間的纏繞現象和交聯結構也越明顯，而可獲得高的 modulus 和 Elongation。在測量添加完氧化鋁粉末的樣品後，當整體溶液在相同 PVA 濃度與反應溫度時，氧化鋁添加的含量，在分子混合溶液中佔有特定體積的空缺比例。由上述化性測試的 EDS 與 ICP-MS 得結果可以得知



在酸性及鹼性的環境中，氧化鋁粉末較容易 PVA 作結合，而根據 Figure 4-2 3 可以看出，在酸性及鹼性下的 PVF Foam 經由拉伸測試，可以獲得較高的 modulus 值。而根據 Figure 4-2 4 中可以發現 Elogation 下降的趨勢則反過來，在酸性及鹼性中，其伸長量降低，推論為整體溶液中由於氧化鋁分散的不均勻，在單位面積下，因為氧化鋁粉末的聚集導致 PVA 的含量減少而造成其 Elogation 下降。未來要著重於當矽烷耦合劑自縮合反應減少時，測量是否會減少氧化鋁粉末的聚集特性。

#### 9. 含水率(TGA)分析結果:

在研究的過程中，發現在非酸性或鹼性中樣品的再現性不佳，整體溶液容易發生凝膠化的現象，容易產生體積收縮的現象，驗證 pH 值在越靠近中性的樣品，其含水量有小幅度的減少。但是以宏觀的角度來看，對照前章節 SEM 的結構分析圖可以發現，添加經過矽烷耦合劑改質過後的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末並不會影響其孔洞大小及其結構，僅會附著在壁上。由 Figure 4-2-5 可以看出含水量無明顯的差異。

#### 10. 脫水速率(TGA)分析結果

根據前章 SEM 孔洞結構分析、TGA 含水量分析，可以歸納出添加經過矽烷耦合劑改質過後的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  並不影響 PVF Foam 孔洞結構的成形，而由 Figure 4-2-6 至 Figure 4-2-8 中可以得知改變其 pH 值的樣品和空白的作為對照，其脫水速率的斜率並無明顯的差異，故脫水速率不受影響。

## 11. 玻璃轉移溫度(DSC)分析結果

發現到其 Tg 值沒有很明顯的變化規律性，大部分的溫度區間在 73°C -76°C 之間，只有顯得略為上升。原本未添加任何 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的聚乙烯醇縮甲醛空白樣品只具有 C-O 單鍵、C=O 雙鍵、C-H 單鍵、H-O 單鍵，但在增加了矽烷耦合劑 APS 之後，因為矽烷耦合劑其氨基結構會與 PVA 產生鍵結，多增加了 N-H 單鍵，並且 N-H 單鍵化學鍵能大於 C-H 單鍵，使得整體分子間的作用力比起空白的樣品稍微加強，玻璃轉移溫度也隨之略為提高，如 Figure 2-7-7 及 Figure 2-7-8 所示。此外玻璃轉移溫度與高分子的排列有關，根據可以看出其鍵結模式在添加經過 Silane 改質過後的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 後發生了改變，可以看出其排列規律會造成高分子增加其側鏈並減少其自由體積，分子鏈運動受阻，柔性降低。然而又因為添加的 Silane，其分子式如 Table2-2 所示，因為極性基團其內旋轉受阻程度及分子間相互作用力變大 Tg 也隨之升高。

綜合以上研究所得結果，氧化鋁在酸性及鹼性下的結構亦與矽烷耦合劑進行結合，但不論在何種環境中，矽烷耦合劑的自縮合現象嚴重，奈米級氧化鋁粉末的凝聚特性亦然，建議在未來學弟妹進行類似實驗時，應該著重於提升矽烷耦合劑改質氧化鋁表面的含量，使其鍵結結構發生改變，其凝聚特性亦為隨之解決。

## 參考文獻

- [1] T. Saegusa, "Organic-inorganic polymers hybrids," *Pure and Appl. Chem*, 67, p.1965-1970, (1995).
- [2] T. Ung, L.M. Liz-Marzan, P. Mulvaney. Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions. *Langmuir* 1998;14:3740-3748.
- [3] 廖邑崇，以 3-氨基丙基三乙氧基矽烷改質  $\alpha$ -氧化鋁及補強環氧樹脂之研究，碩士論文，國立成功大學，2007 年
- [4] 邱昱維， $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末披覆  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基矽烷耦合劑之研究，碩士論文，國立成功大學，2005 年。
- [5] M.C. B. Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Gandini. Silane adsorption onto fibers: Hydrolysis and condensation reactions. *J. Coll. Interf. Sci.* 2005;289:249-261.
- [6] A.N. Rider. Factors influencing the durability of epoxy adhesion to silane pretreated aluminium. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2006;26:67-78.
- [7] R. Pena-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. Study of the hydrolysis and condensation of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy.
- [8] S.R. Lu, H.L. Zhang, C.X. Zhao, X.Y. Wang. Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process. *J. Mater. Sci.* 2005;40:1079-1085.
- [9] T.M. Lee, C.C. M. Ma, C.W. Hsu, H.L. Wu. Syntheses of epoxy-bridged polyorganosiloxanes and the effects of terminated alkoxy silanes on cured thermal properties. *J. Appl. Poly. Sci.* 2006;99:3491-3499.
- [10] S.A. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings. *Prog. Organ. Coat.* 2002; 45:323-330.

- [11] A.M. Shanmugharaj, K.Y. Lee, S. H. Ryu. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *J. Coll. Interf. Sci.* 2006;298:854-859.
- [12] Y. Hibi, Y. Enomoto. Lubrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in water with and without addition of silane coupling agents in the range of 0.05-0.10 mol/l. *Trib. Int.* 1995;28:97-105.
- [13] E. Minor-Perez, R. Mendoza-Serna, J. Mendez-Vivar, R.C. Pless, D. Quintana-Zavala, R. Torres-Robles. Preparation and characterization of multicomponent porous materials prepared by the sol-gel process. *J. Porous Mater.* 2006;13:13-19.
- [14] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, C. Thaumaturgo. Synthesis and characterization of material based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *Int. J. Inorgan. Mater.* 2000;2:309-317.
- [15] 廖昌郁，以鋁鹽混凝劑處理二氧化矽顆粒廢水—鋁型態分佈及轉化特性的影響，碩士論文，2006年。
- [16] Sposito, G. Eds. (1996). *The Environmental Chemistry of Aluminium* 2nd Edition. CRC press, Inc.
- [17] *Water Chemistry Benjamin Chapter 8.7-8.15*
- [18] Letterman, R. D. (1999). *Water Quality and Treatment* 5th Edition. American Water Works Association
- [19] Hayden, P. L. and Rubin, A. J. (1976). Systematic investigation of the hydrolysis and precipitation of aluminum (III). In *Aqueous Environmental Chemistry of Metals*. Rubin, A. J., Eds., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI
- [20] C. W. Chu, D. P. Kirby and P. D. Murphy, "Interactions of Aminosilane with Alumina and Silica Substrates Deposited from Nonaqueous and Aqueous Media," *J. Adhesion Sci. Technology*, 7, p.417-433, (1993).

- [21] Silicon Particle Formation in Pyrolysis of Silane and Disilane
- [22] M. W. Daniels and L. F. Francis, "Silane Adsorption Behavior, Microstructure, and Properties of Glycidoxypropyltrimethoxysilane – Modified Colloidal Silica Coatings," J. Colloid and Interface Science, 205, p.191-200, (1998)
- [23] 張有義和郭蘭生編譯(1997)膠體和介面化學入門，高力圖書有限公司。
- [24]徐武軍(2004)，高分子材料導論，五南圖書出版股份有限公司。
- [25]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，私立東海大學，2010年。
- [26]姜睿緒，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，私立東海大學，2014年。
- [27]劉宜婷，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，私立東海大學，2015年。
- [28]郭新鋒，添加碳酸鹽對聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVF)物性影響的研究，碩士論文，私立東海大學，2016年。
- [29] Silane adsorption onto cellulose fibers ;Hydrolysis Naceur Belgacem Alessandro Gabdini,2005
- [30] Nanocomposites of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Chemically Modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Synthesis and Characterization,2013
- [31] Potentiometric Study and biological Activity of Some Metal Ion Complexes of Polyvinyl Alcohol,2013
- [32] Characterization of composite PVA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by dip coating method,Sathish Sugumaran,2015
- [33] Synthesis and characterizatioin of hybrid PVA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film Maria Sonmez

## 附錄 A

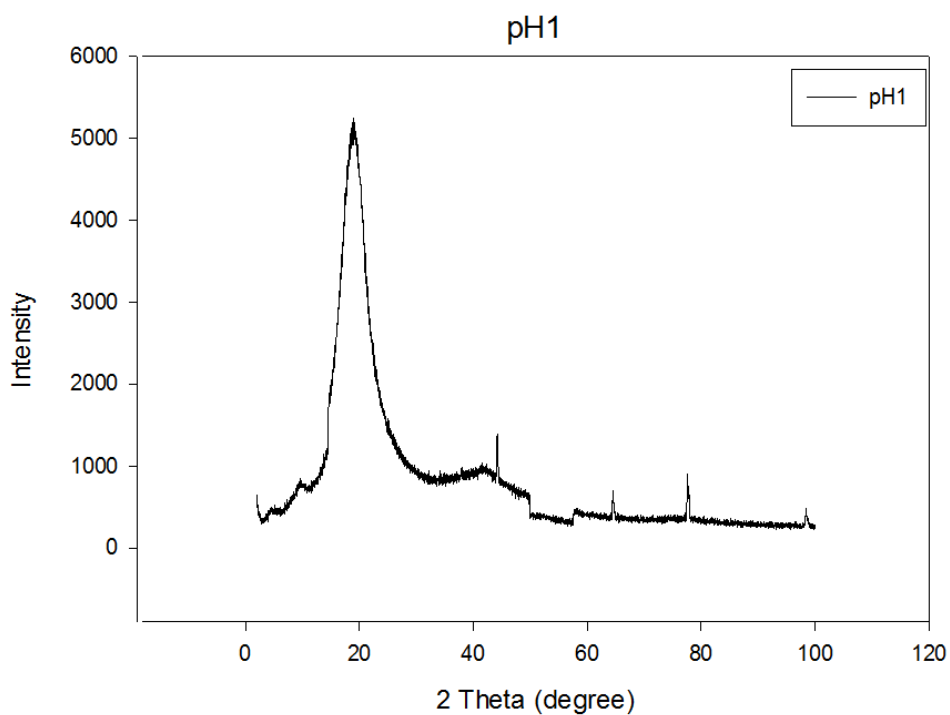


Figure 4-2-1 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=1)

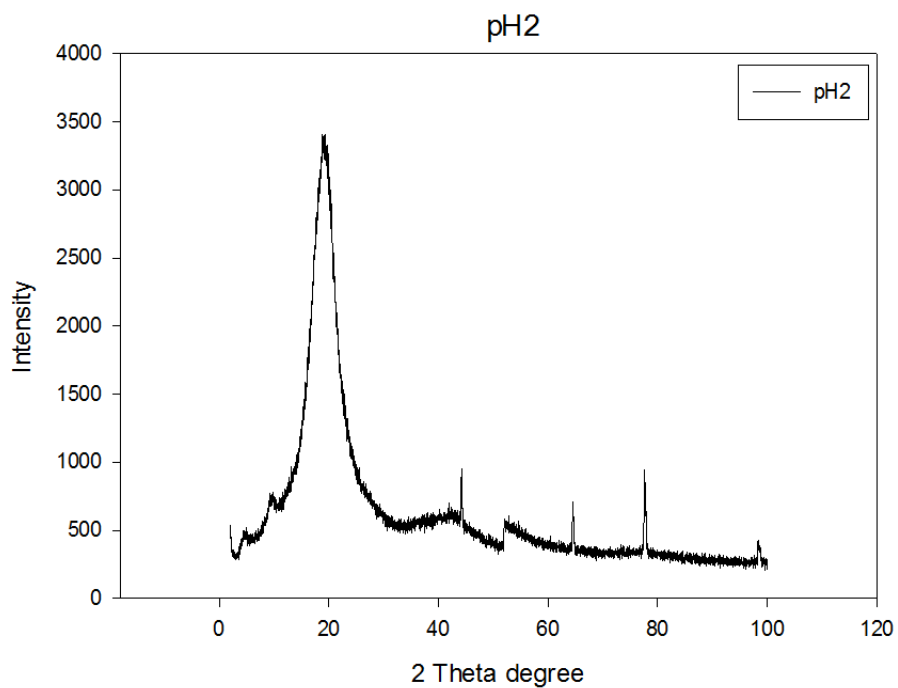


Figure 4-2-2 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=2)

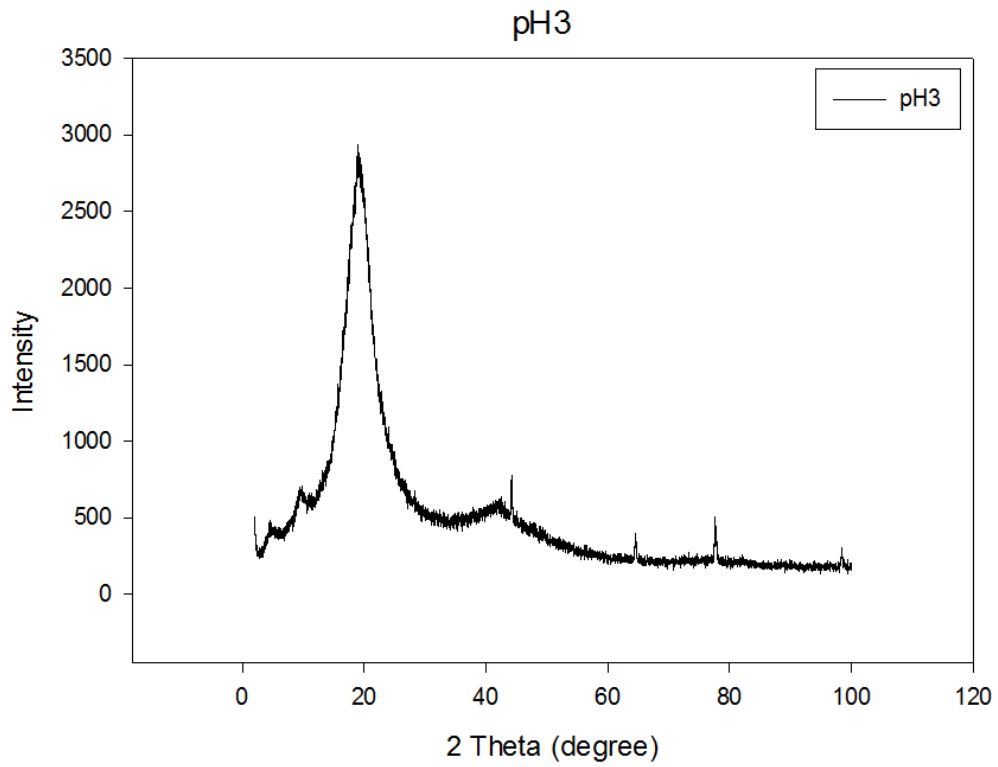


Figure 4-2-3 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=3)

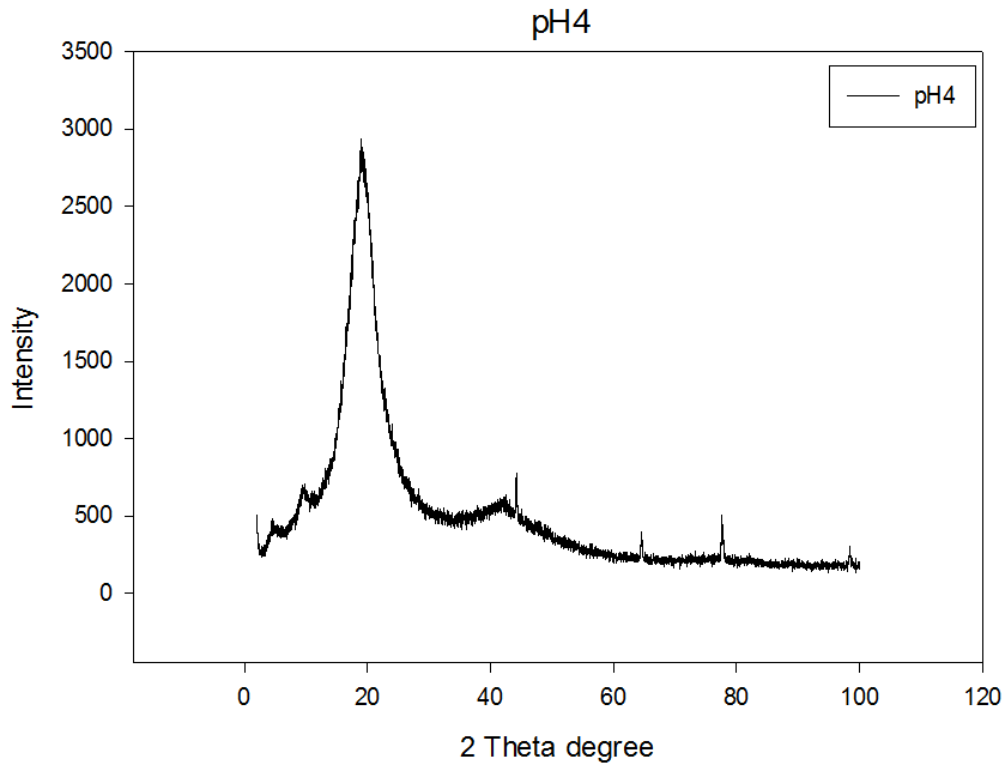


Figure 4-2-4 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=4)

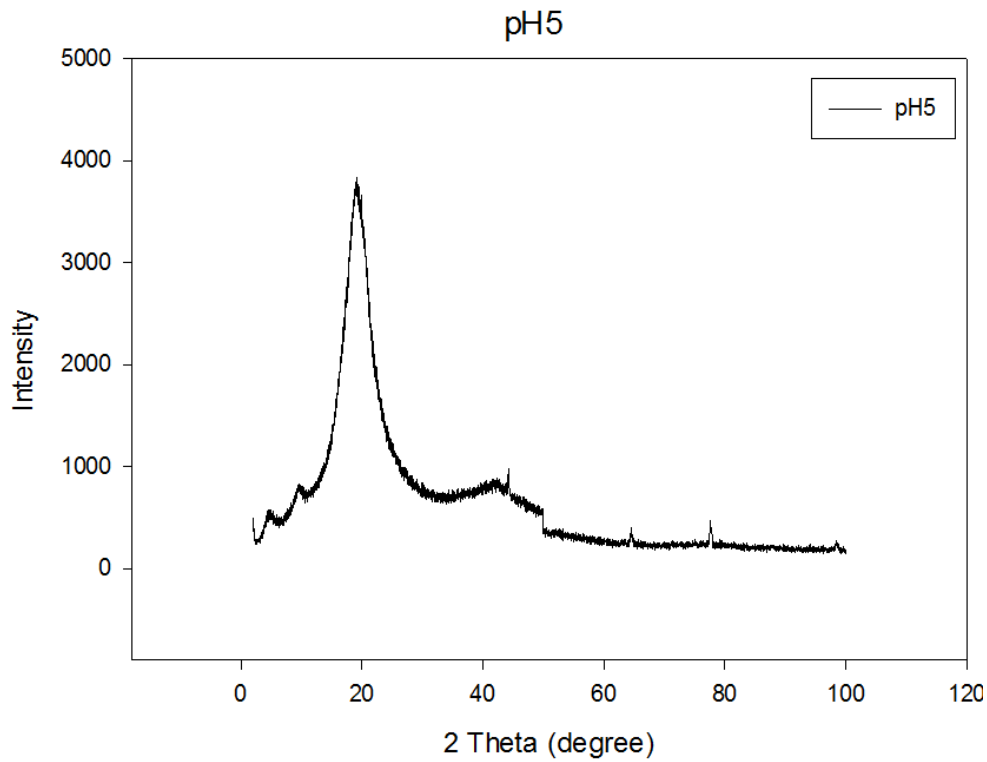


Figure 4-2-5 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=5)

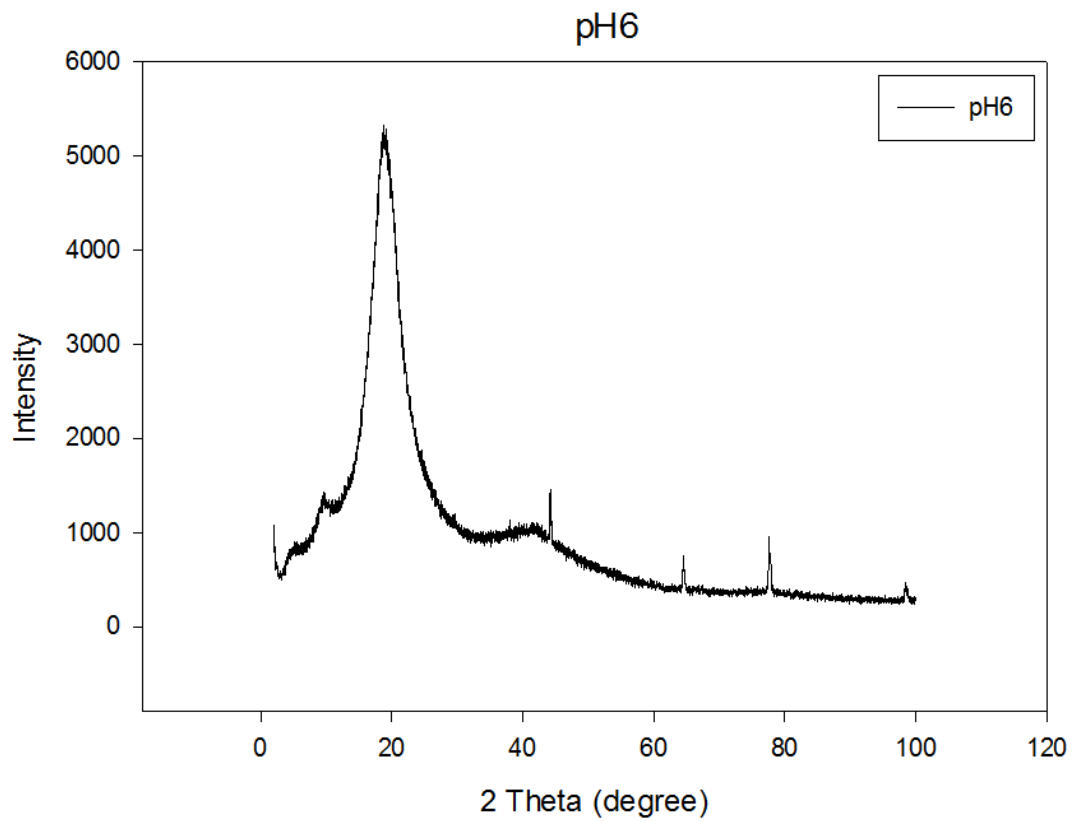


Figure 4-2-6 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=6)



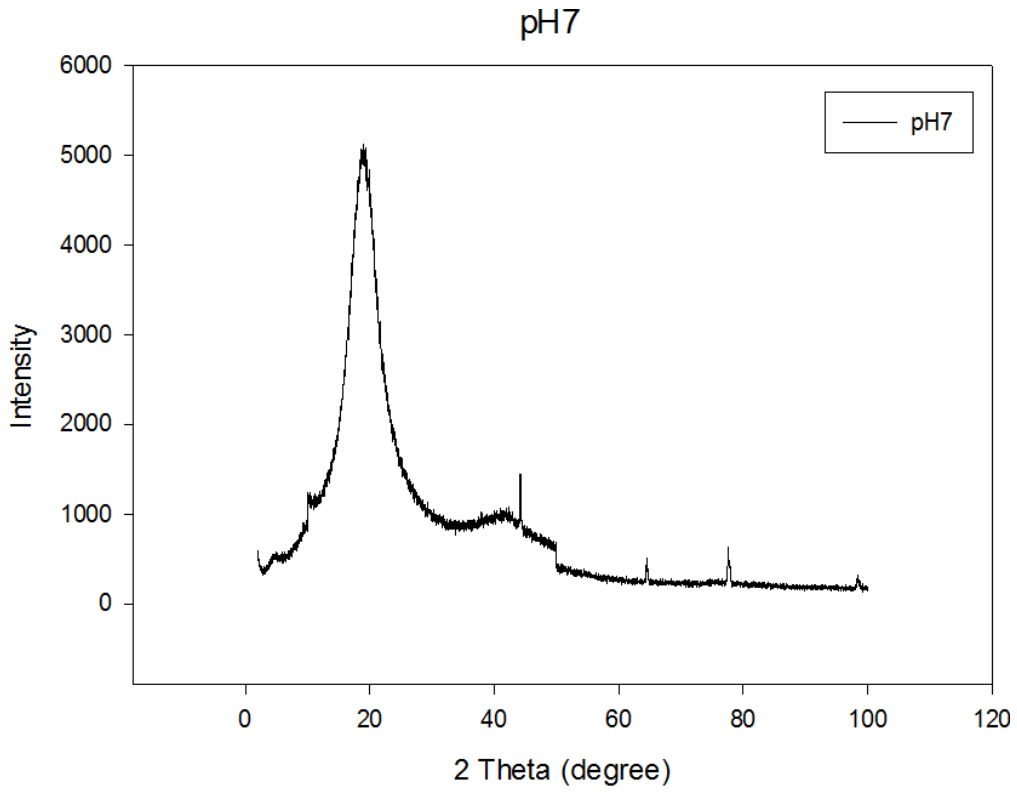


Figure 4-2-7 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=7)

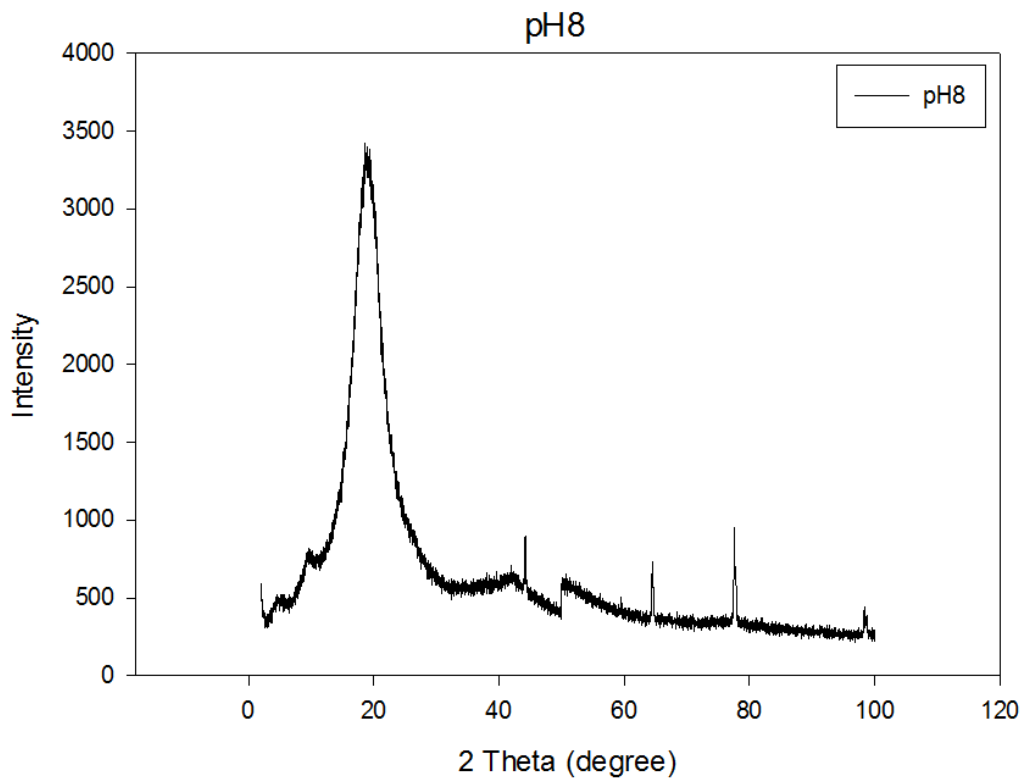


Figure 4-2-8 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=8)

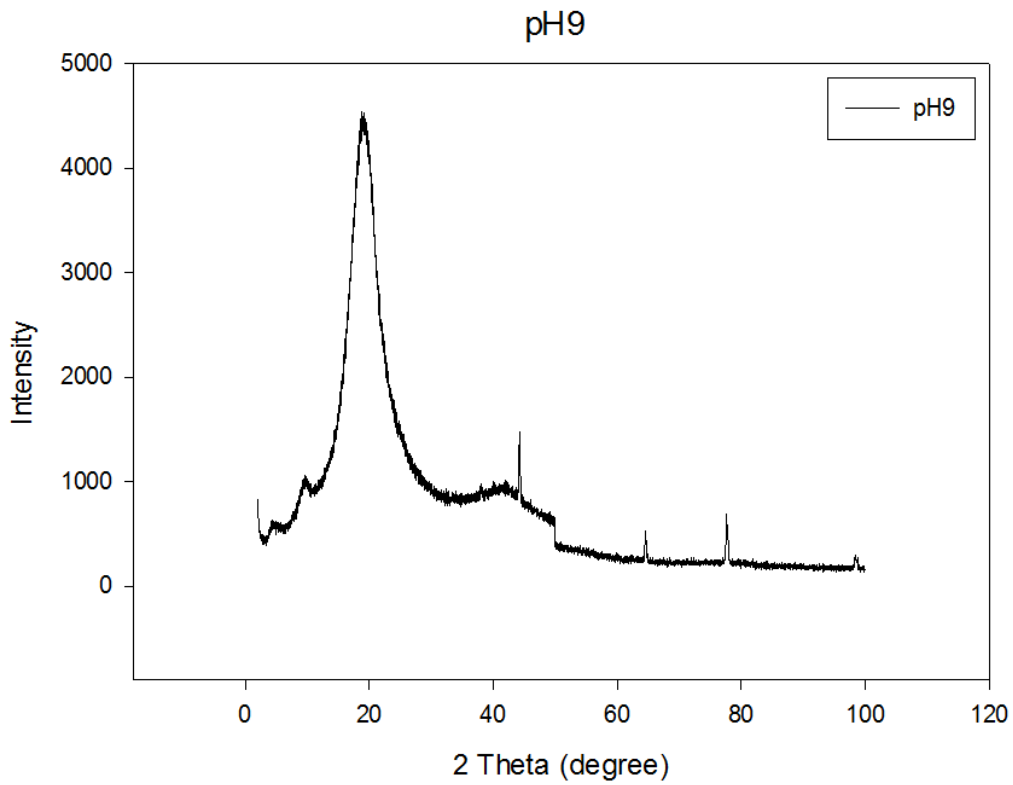


Figure 4-2-9 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=9)

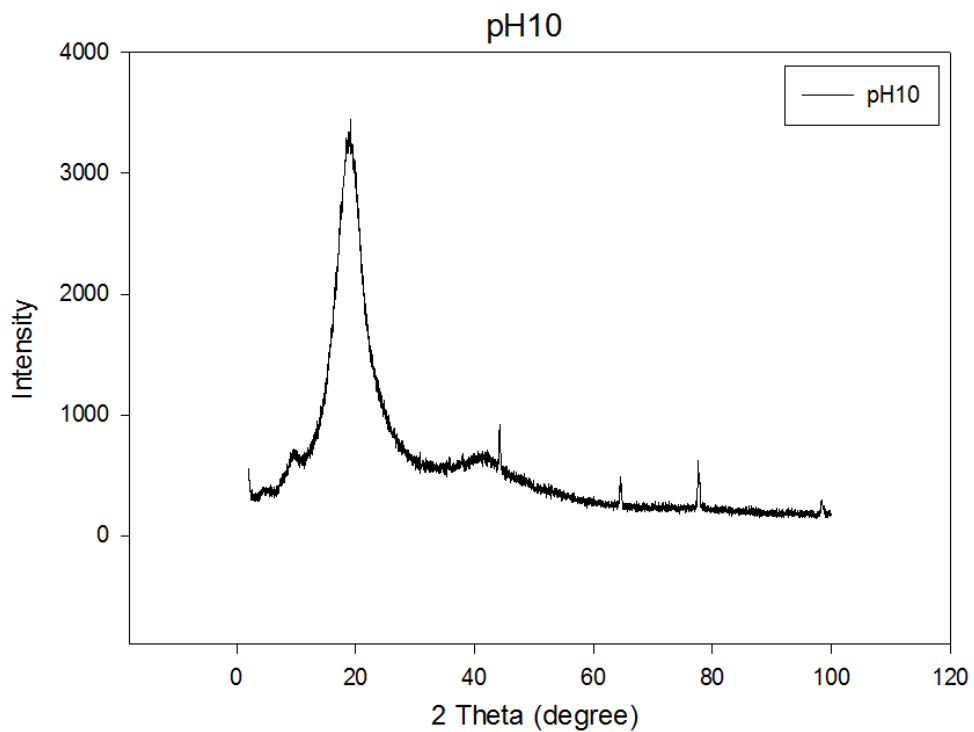


Figure 4-2-10 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=10)

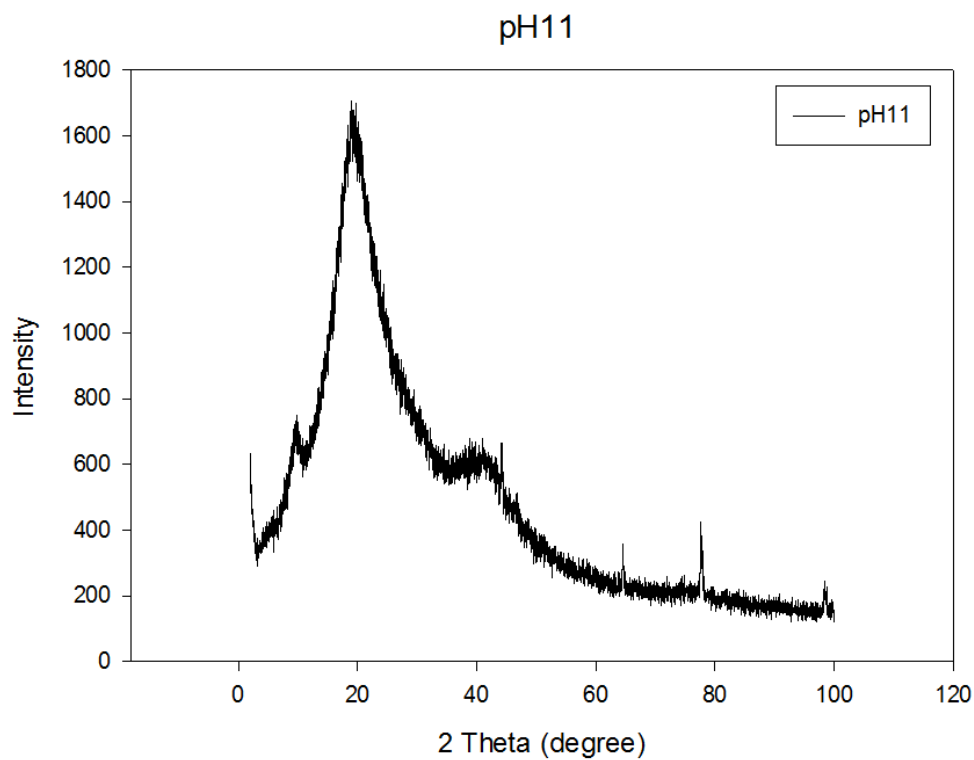


Figure 4-2-11 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(pH=11)

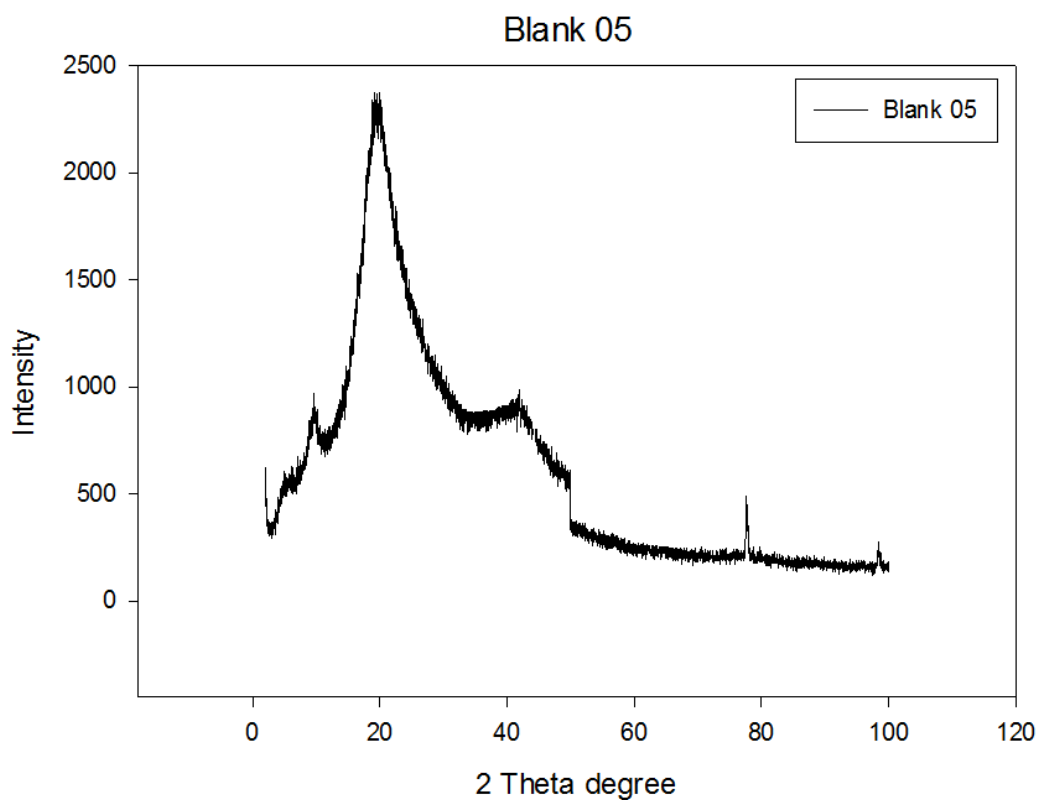


Figure 4-2-12 添加經 Silane 改質過後  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 繞射分析圖(Blank05)

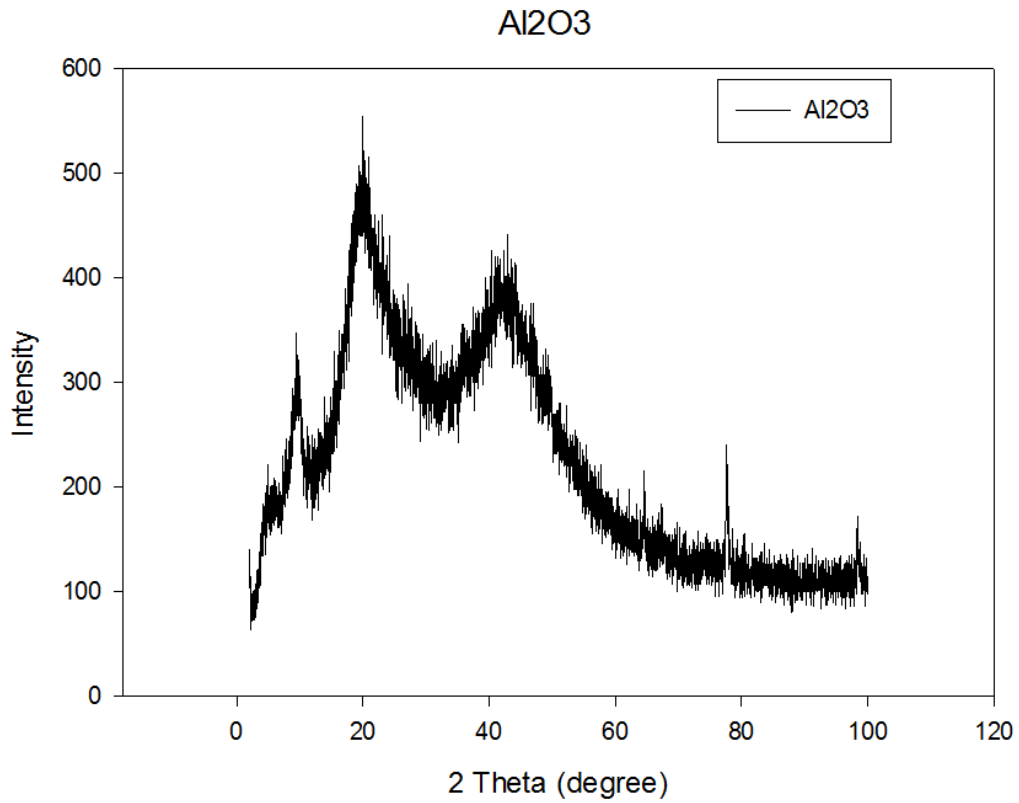


Figure 4-2-13 添加經 Silane 改質過後 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

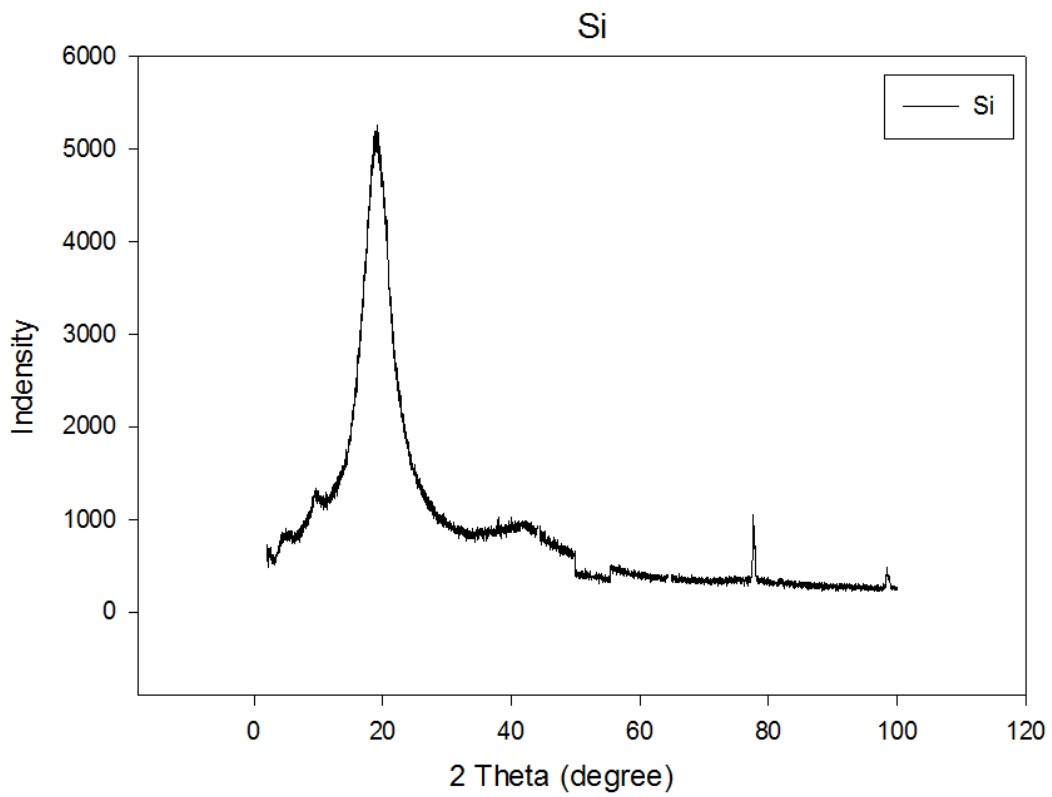


Figure 4-2-14 添加經 Silane 改質過後 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 繞射分析圖(Si)

## 附錄 B

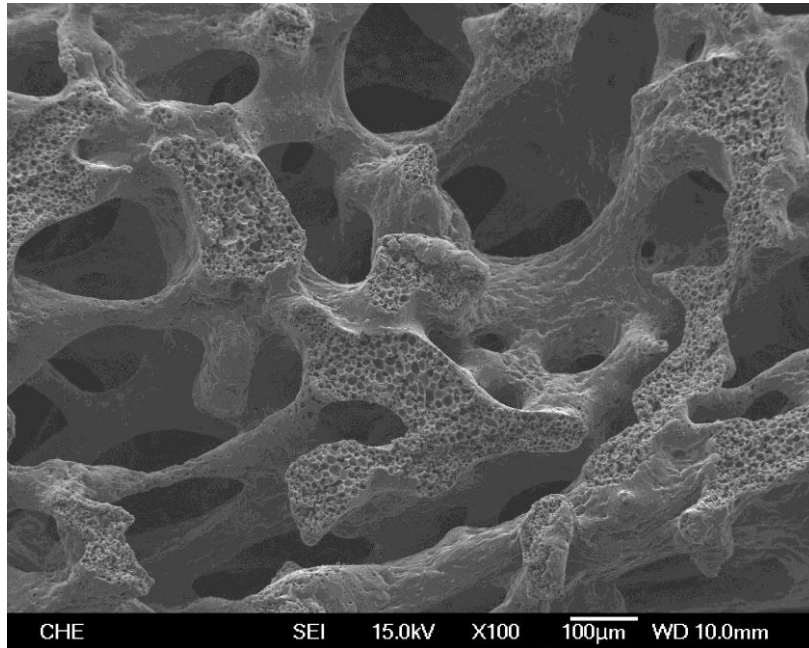


Figure 4-2-15 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=2$ ），放大倍率 500。

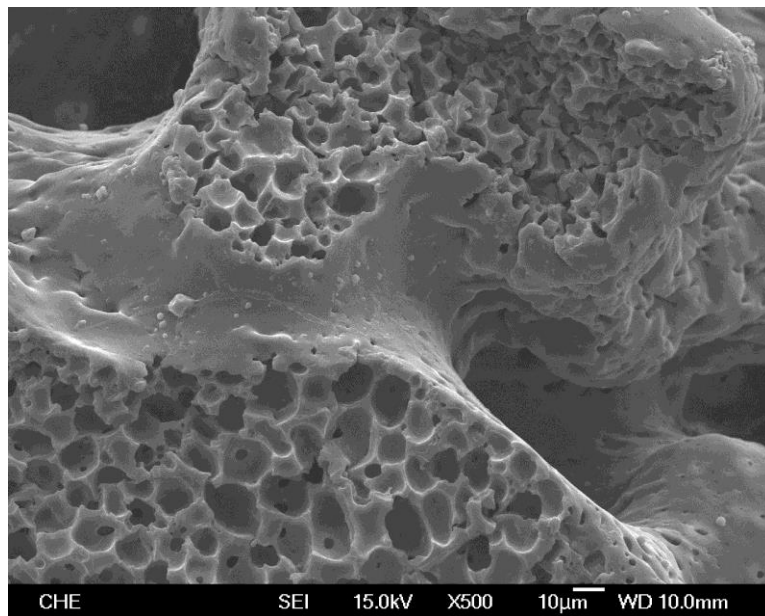


Figure 4-2-16 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=2$ ），放大倍率 500。

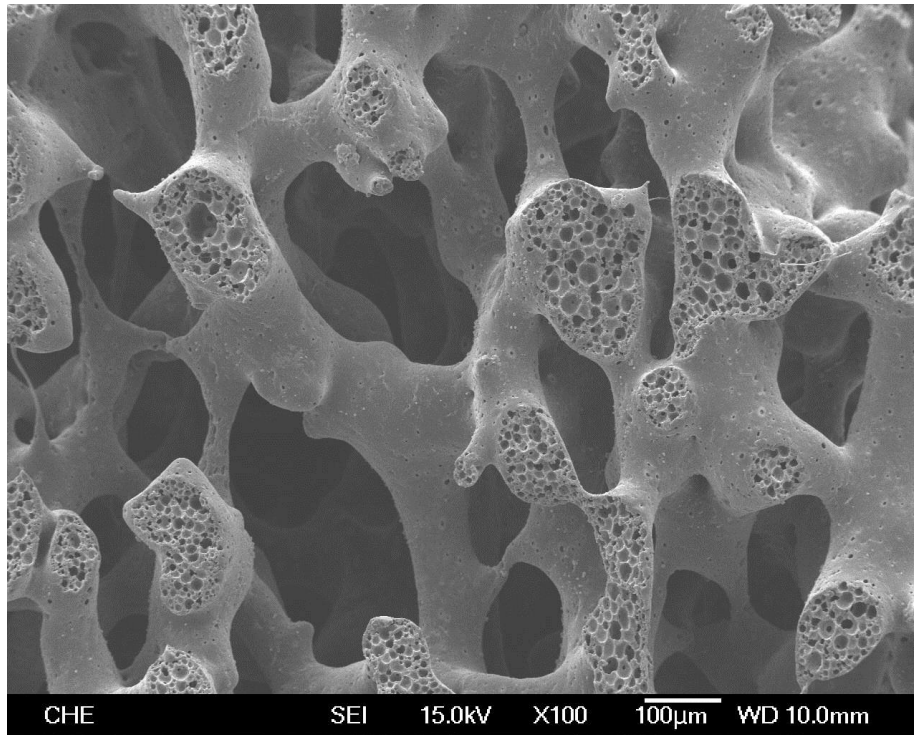


Figure 4-2-17 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=3$ ），放大倍率 100。

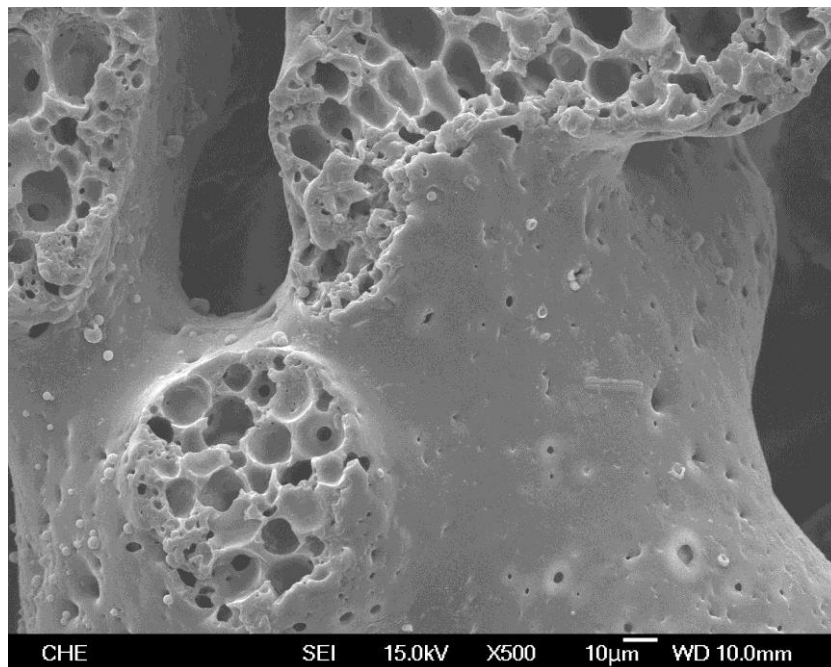


Figure 4-2-18 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=3$ ），放大倍率 500。

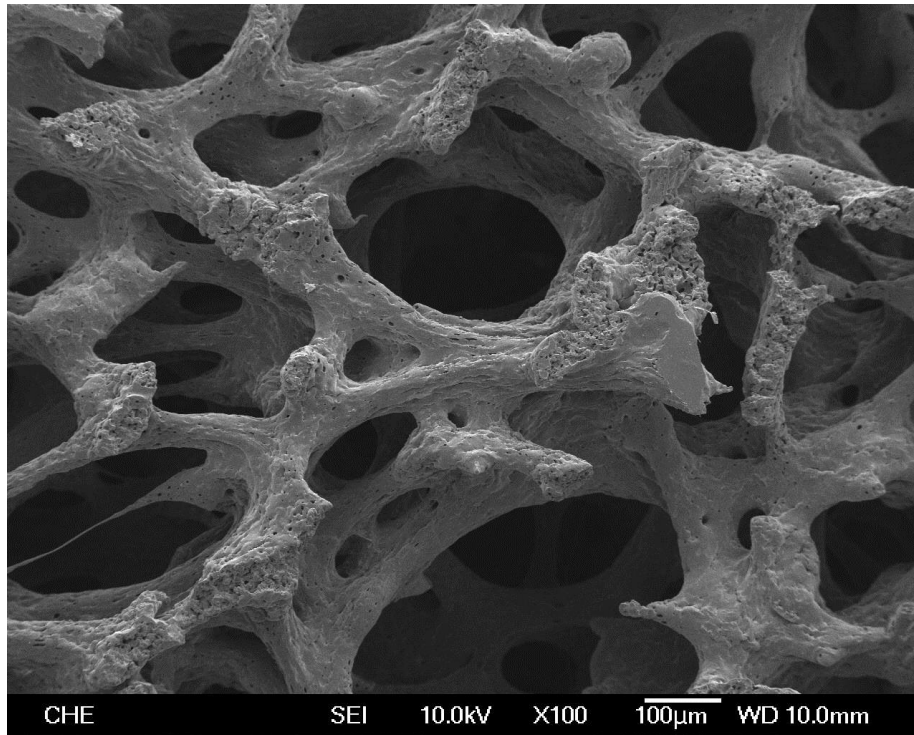


Figure 4-2-19 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=4$ ，放大倍率 100。

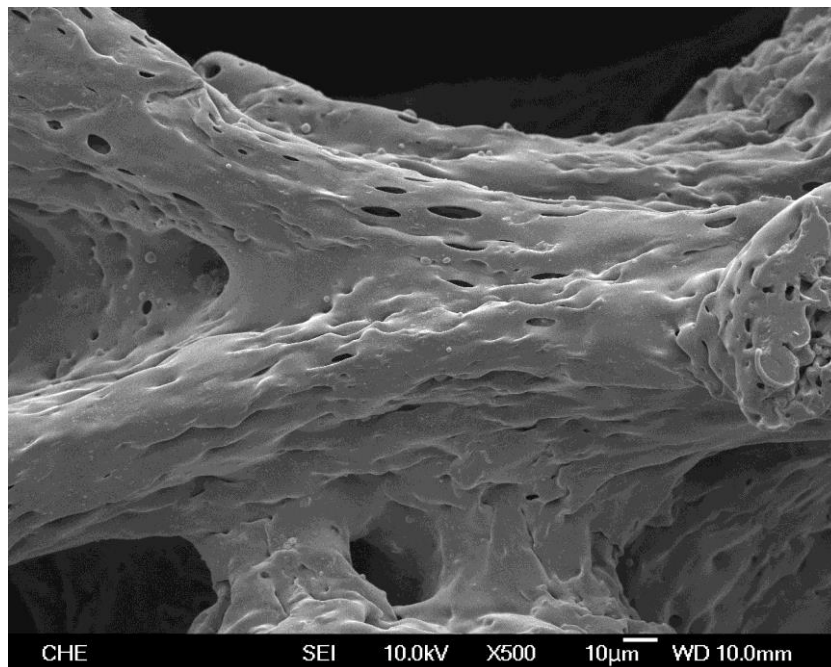


Figure 4-2-20 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=4$ ，放大倍率 500。

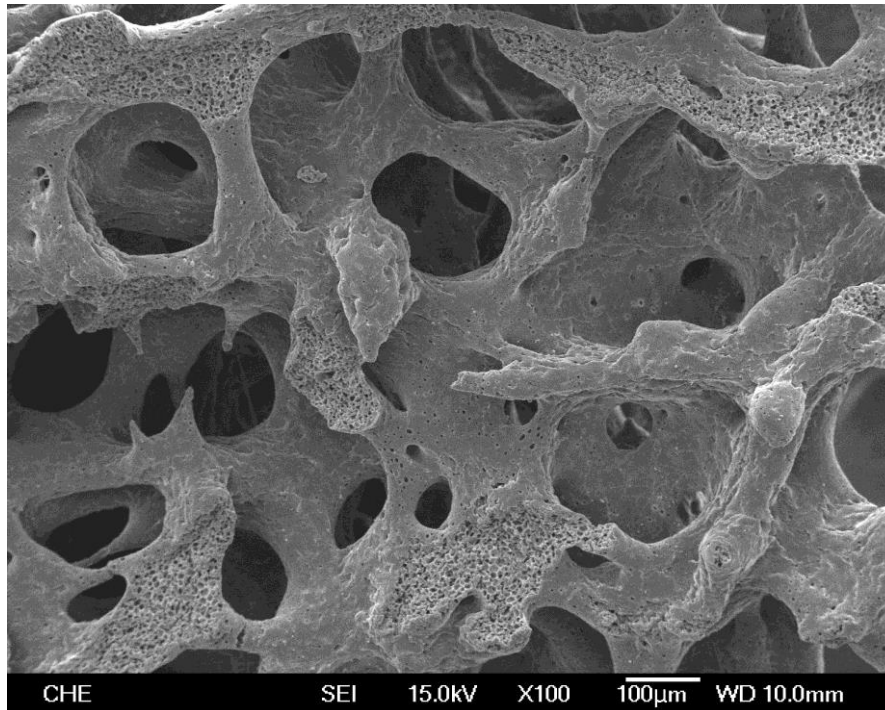


Figure 4-2-21 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=5$ ），放大倍率 100。

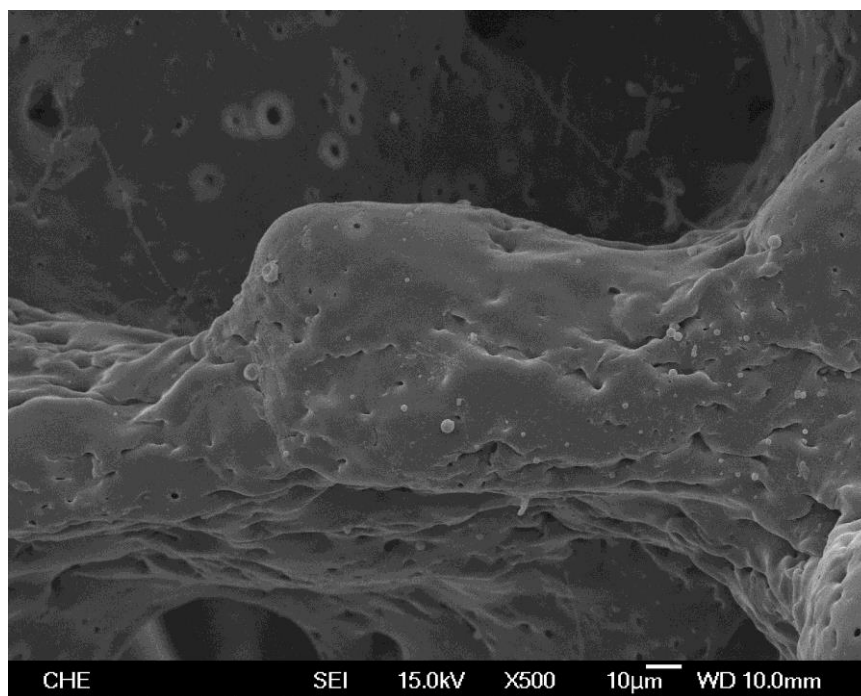


Figure 4-2-22 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=5$ ），放大倍率 500。



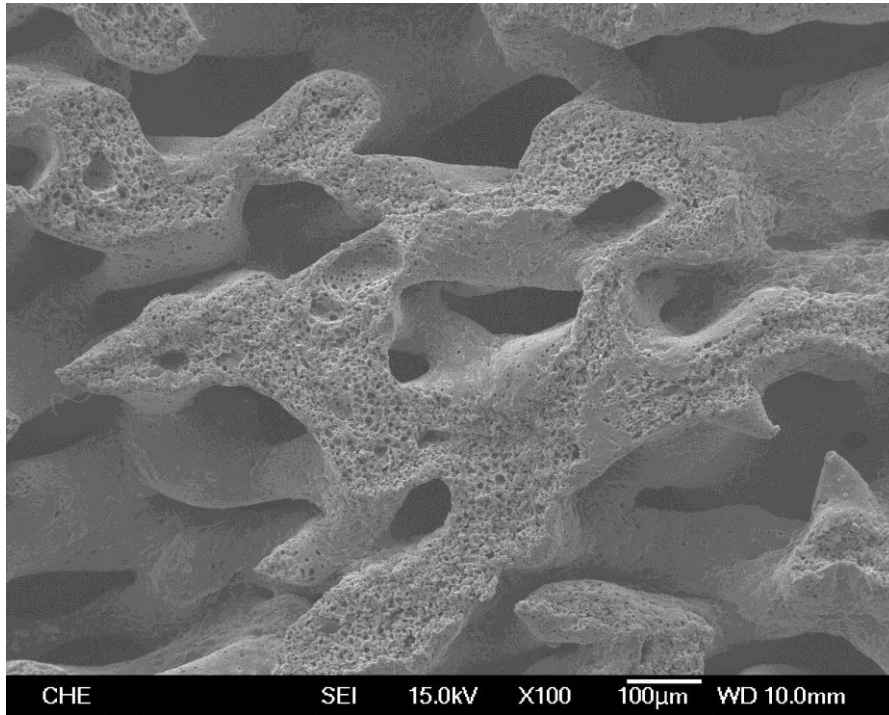


Figure 4-2-23 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=6$ ），放大倍率 100。

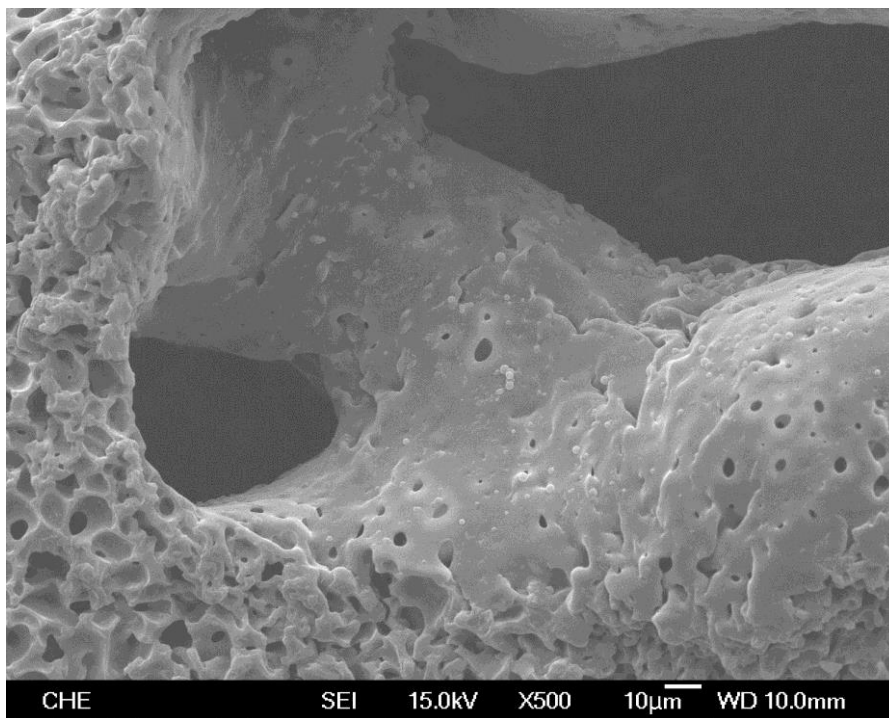


Figure 4-2-24 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=6$ ），放大倍率 500。

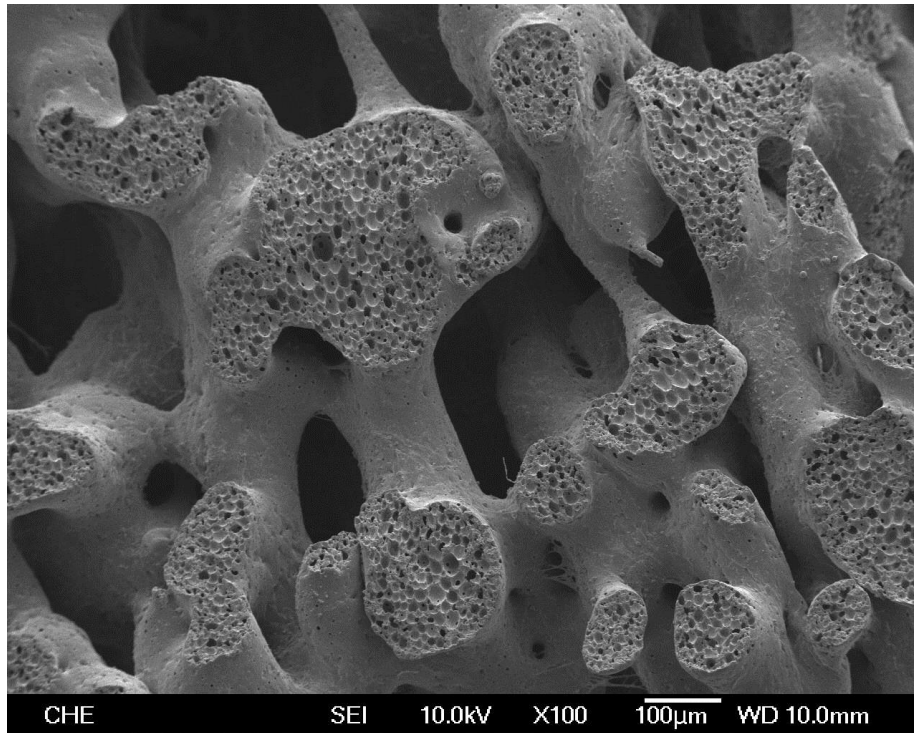


Figure 4-2-25 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=7$ ），放大倍率 100。

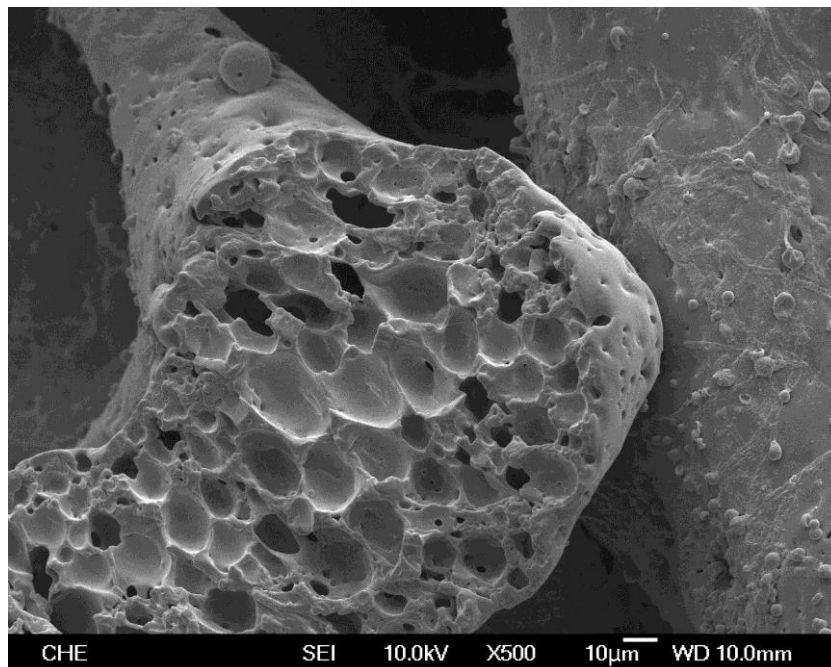


Figure 4-2-26 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=7$ ），放大倍率 500。

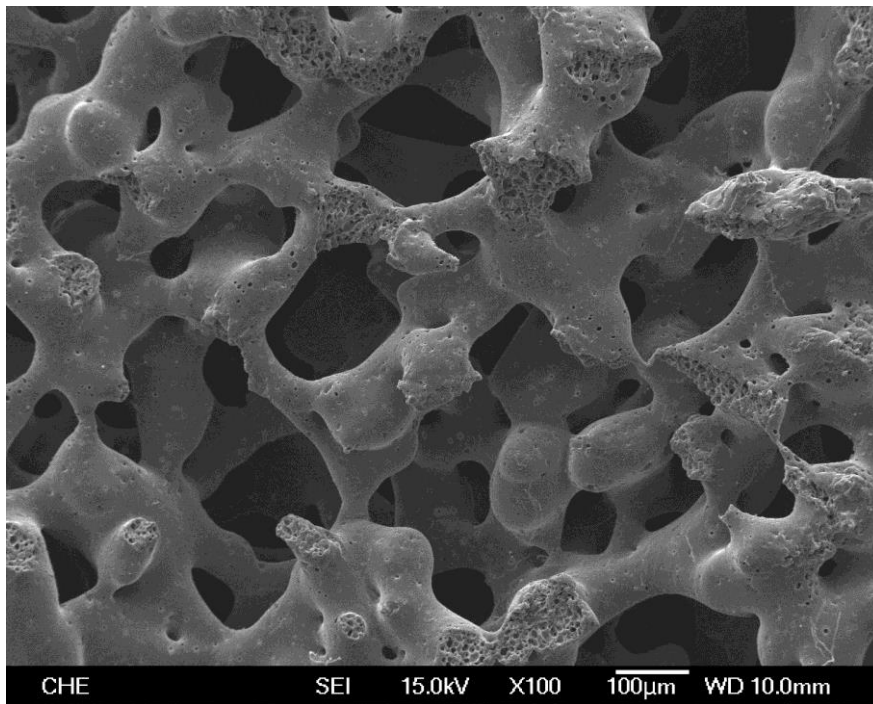


Figure 4-2-27 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=8$ ），放大倍率 100。

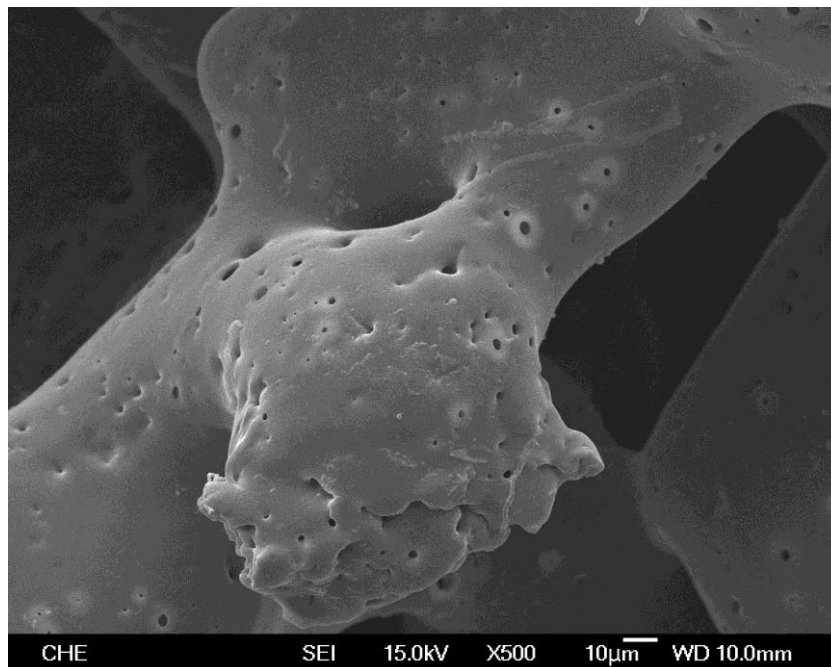


Figure 4-2-28 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=8$ ），放大倍率 500。

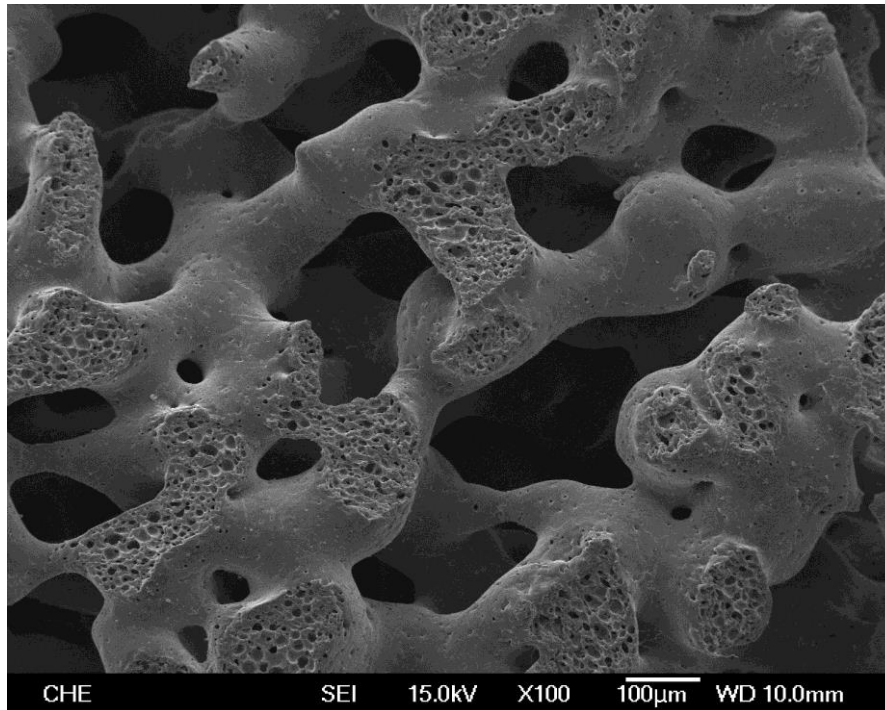


Figure 4-2-29 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=9$ ），放大倍率 100。

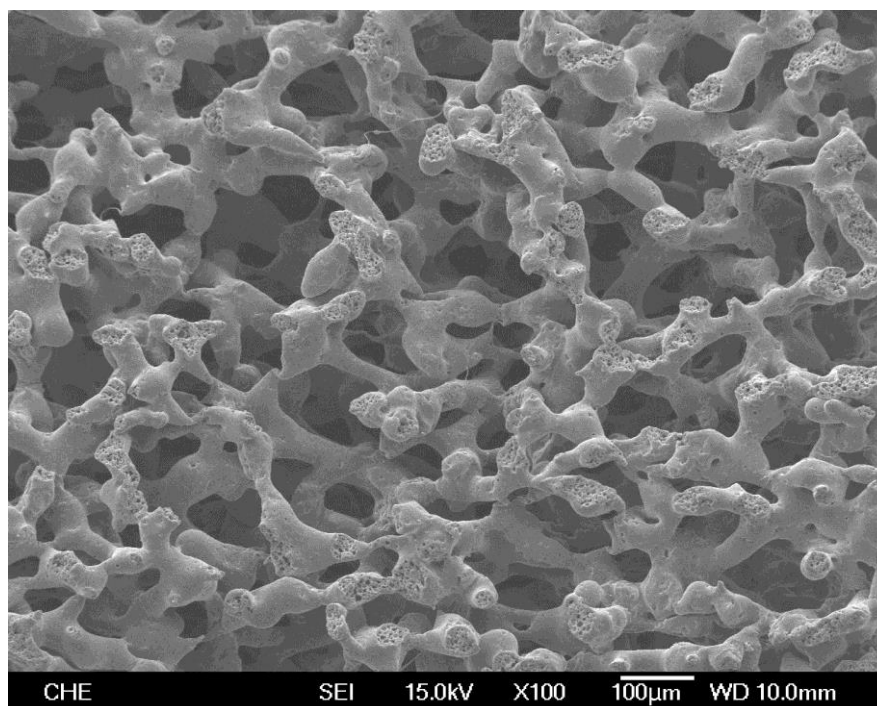


Figure 4-2-30 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=9$ ），放大倍率 500。

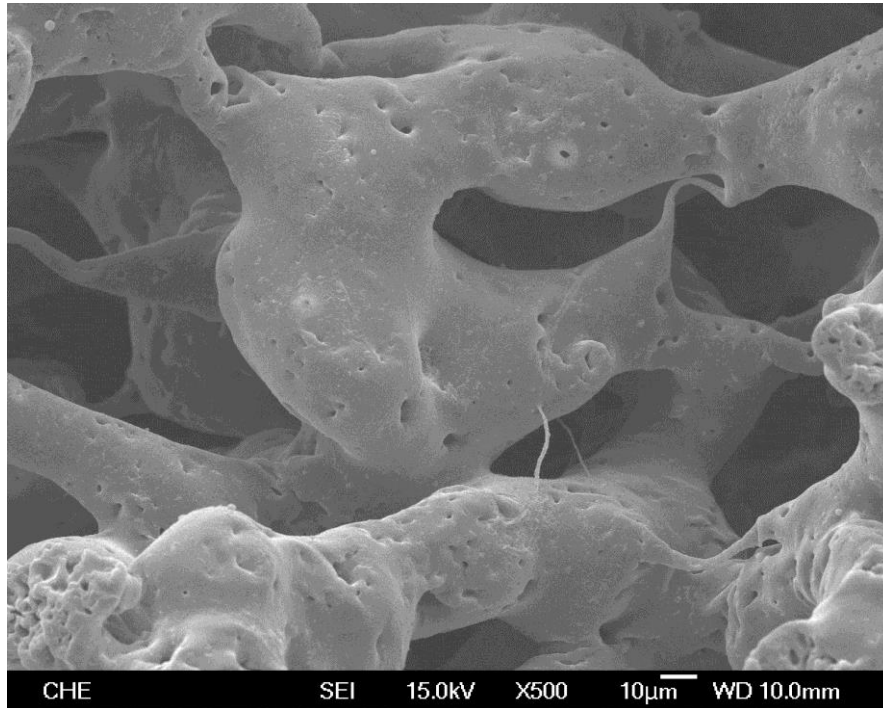


Figure 4-2-31 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=10$ ），放大倍率 100。

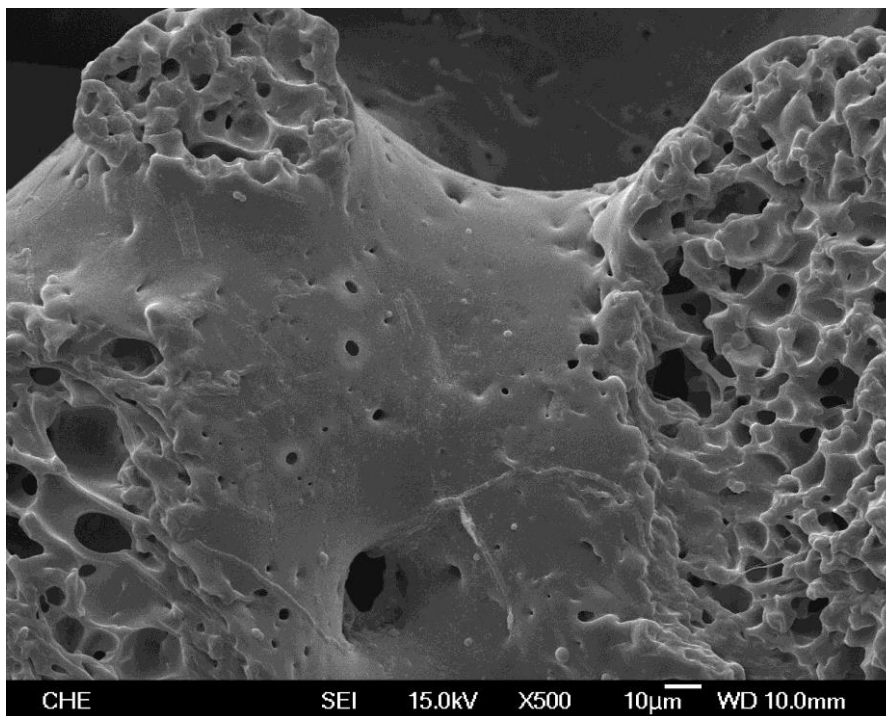


Figure 4-2-32 以 4% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的製程來製備多孔性的 PVF Foam，利用 SEM 觀察多孔性 PVF Foam 的表面結構，其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^\circ\text{C}$ ，改質氧化鋁環境為  $\text{pH}=10$ ），放大倍率 500。



## 附錄 C

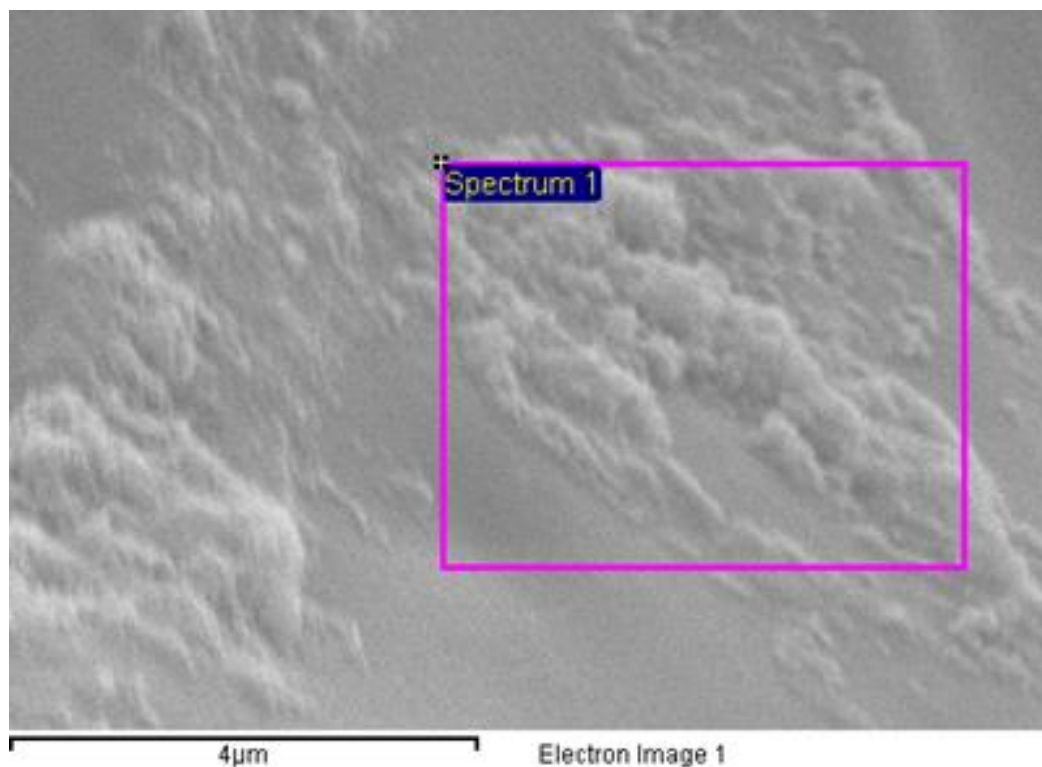


Figure 4-2-1 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=2)

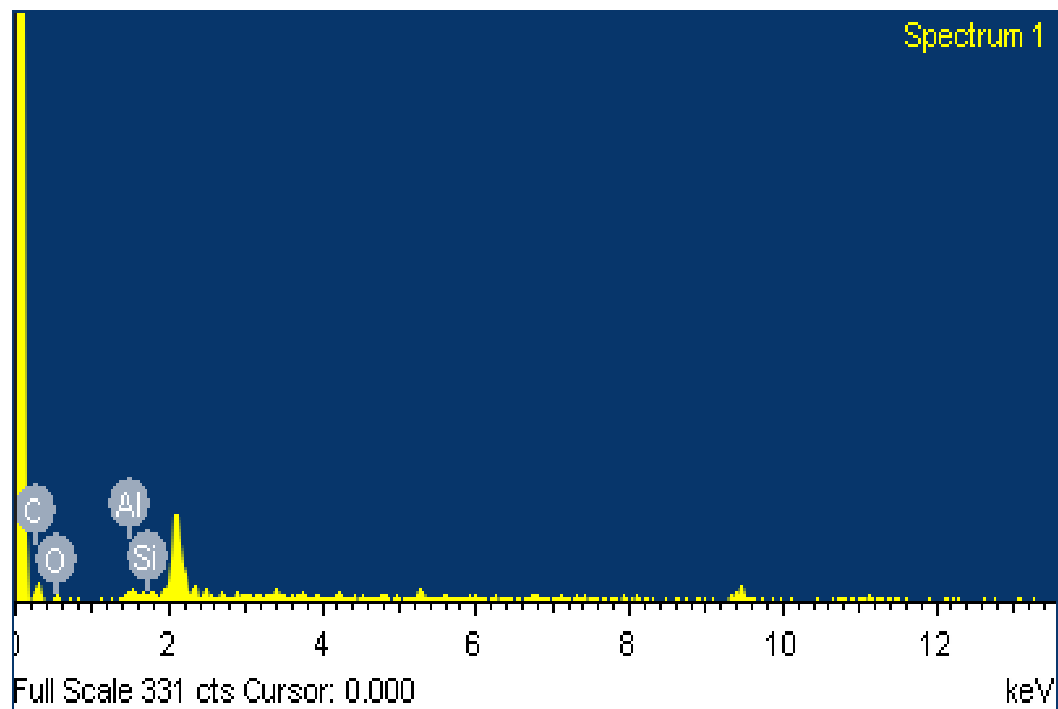


Figure 4-2-2 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=2)

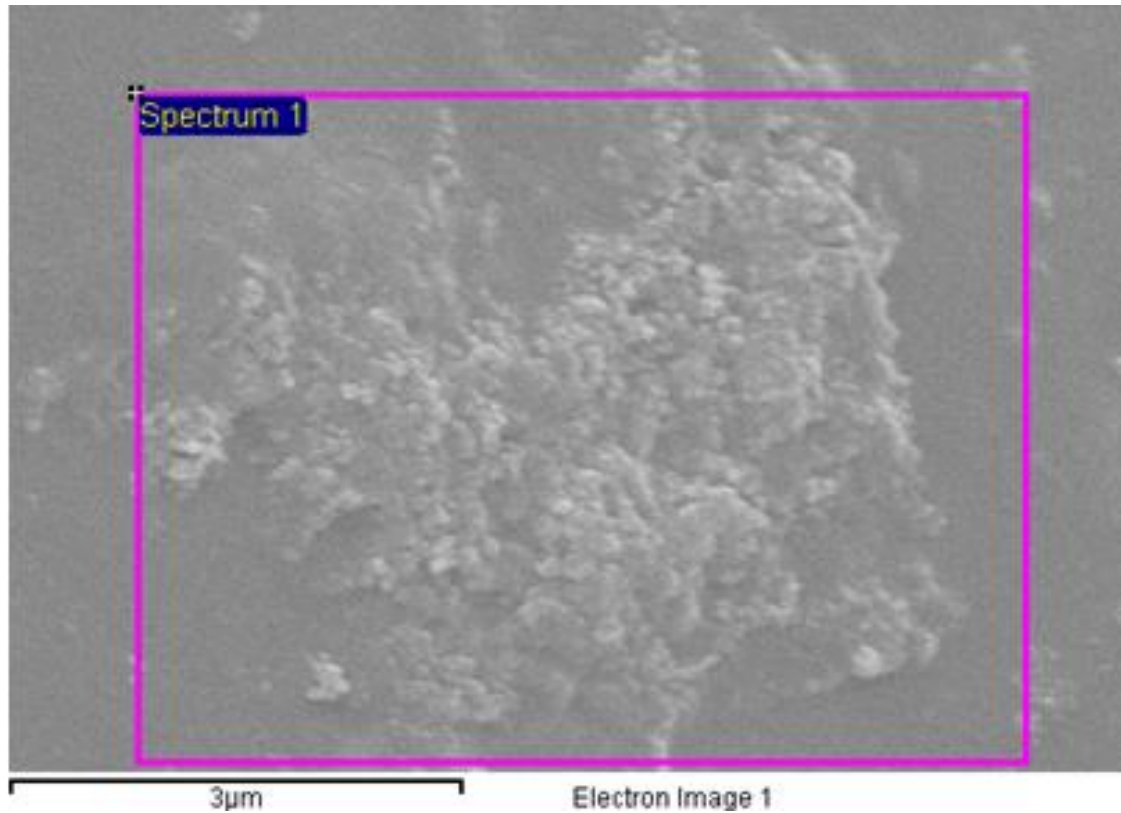


Figure 4-2-3 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=3)

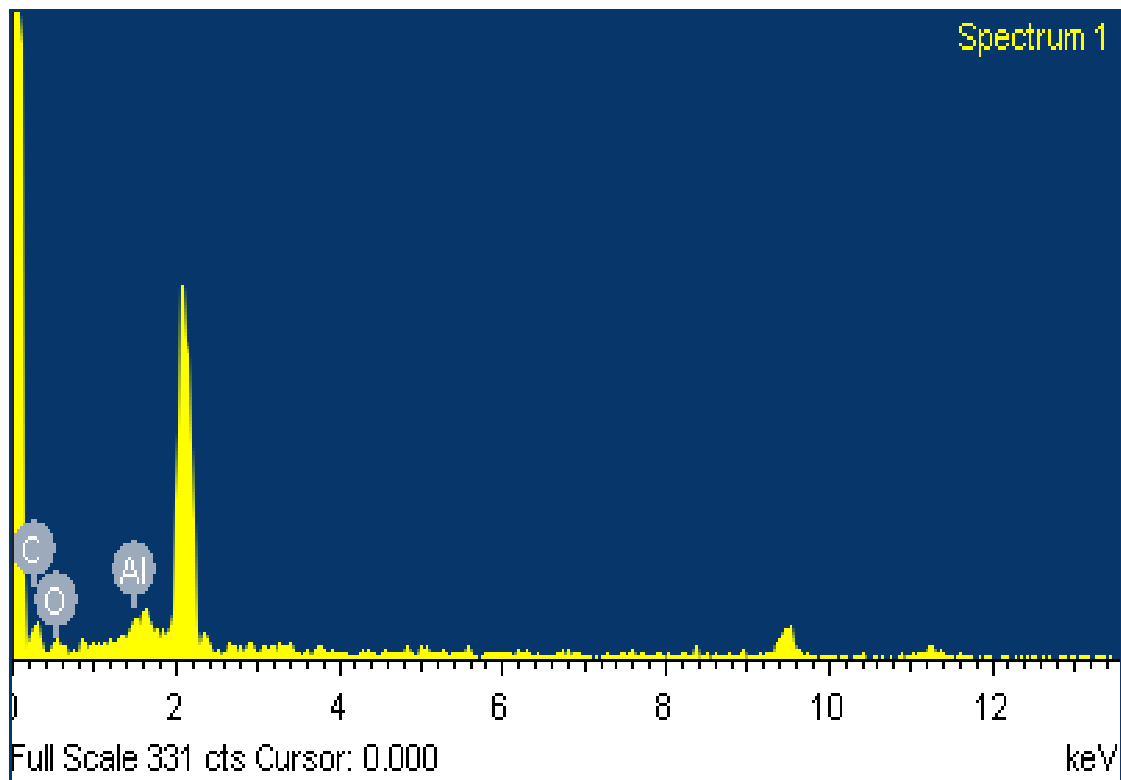


Figure 4-2-4 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖 (PH=3)

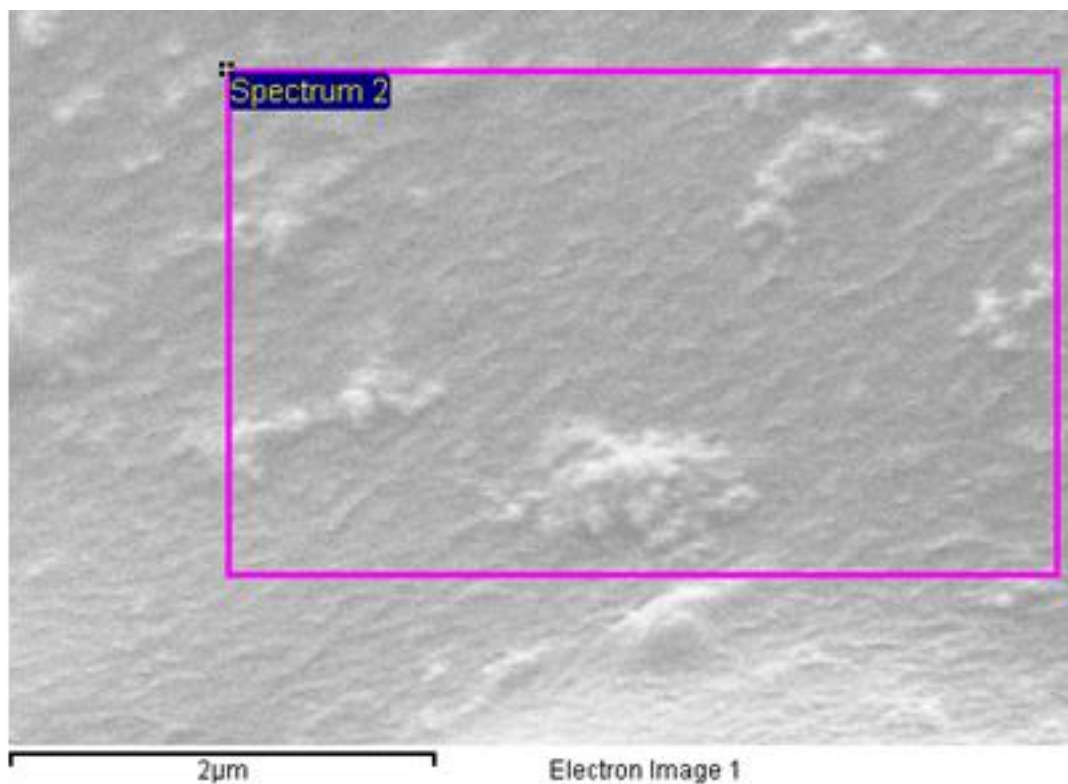


Figure 4-2-5 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=4)

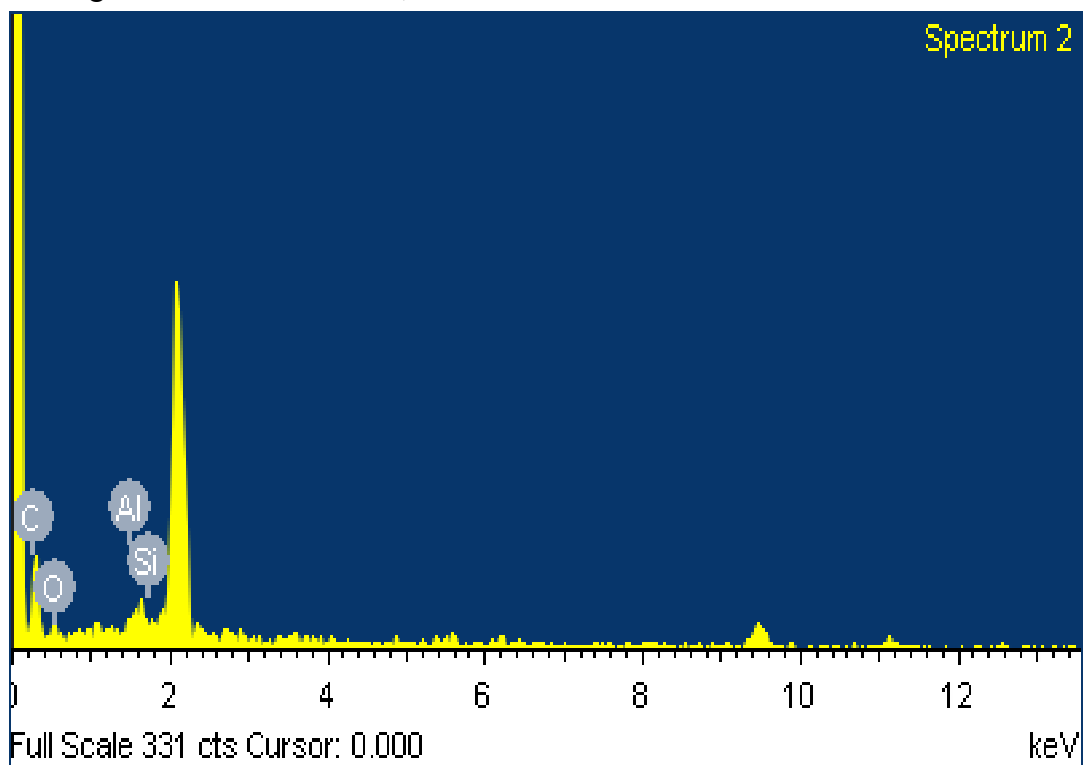


Figure 4-2-6 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=4)



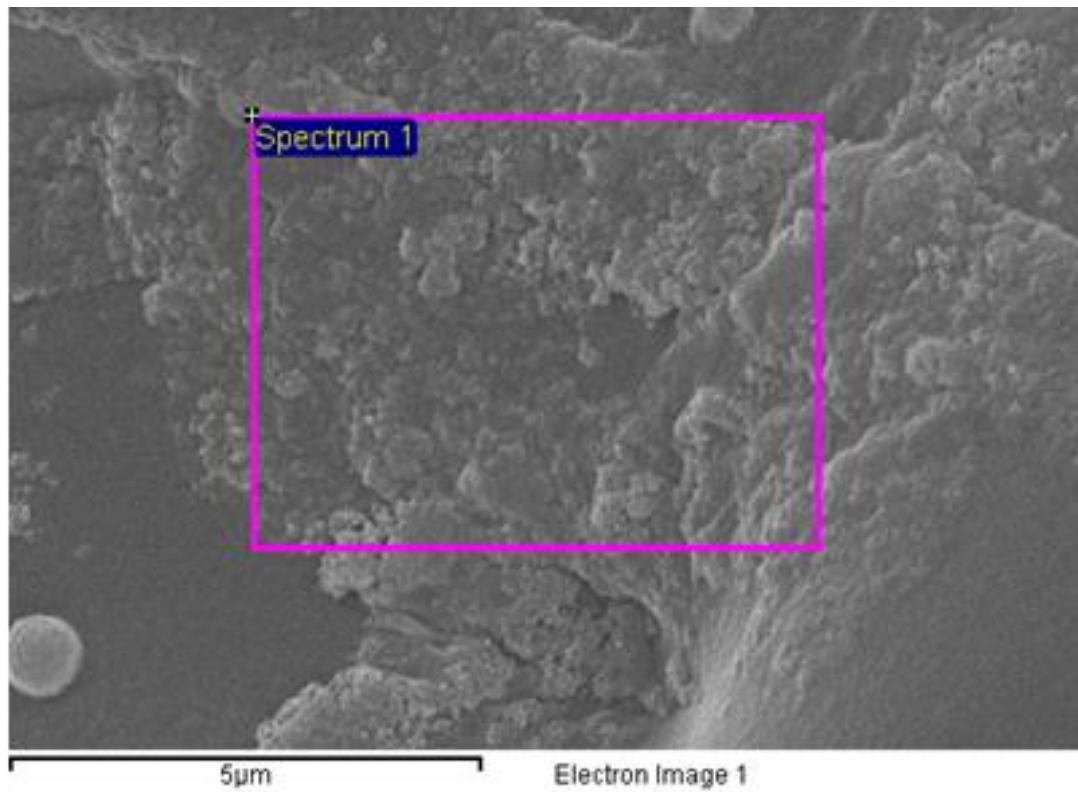


Figure 4-2-7 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖 (PH=5)

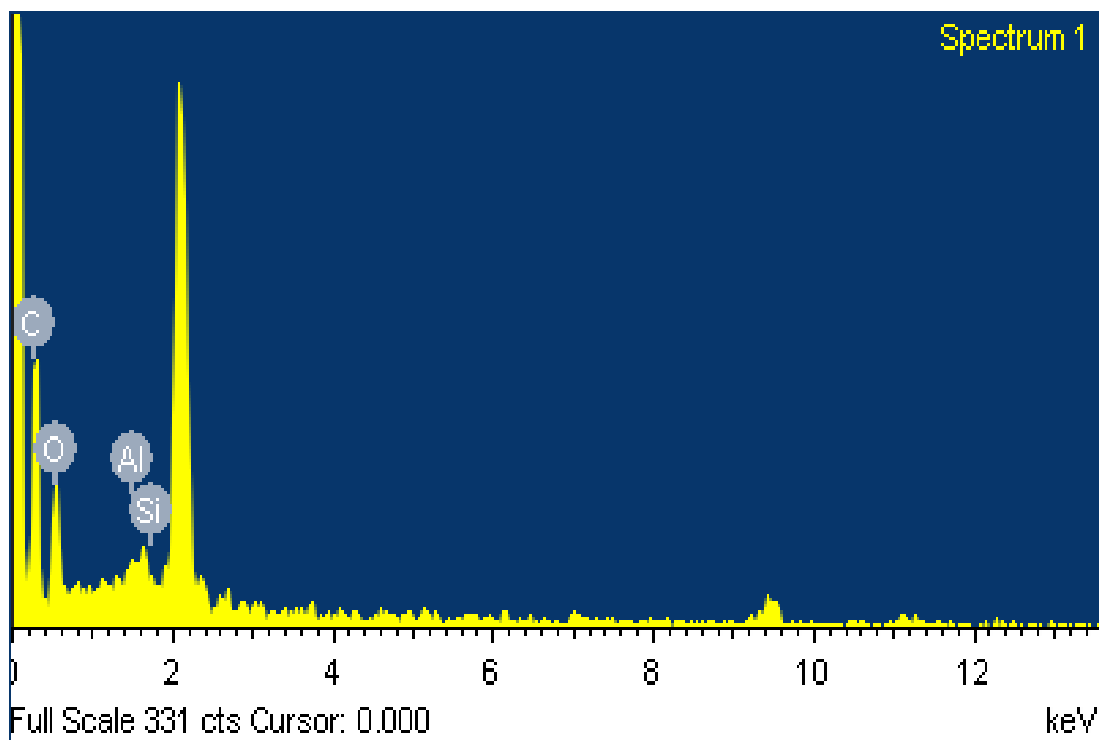


Figure 4-2-8 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖 (PH=5)

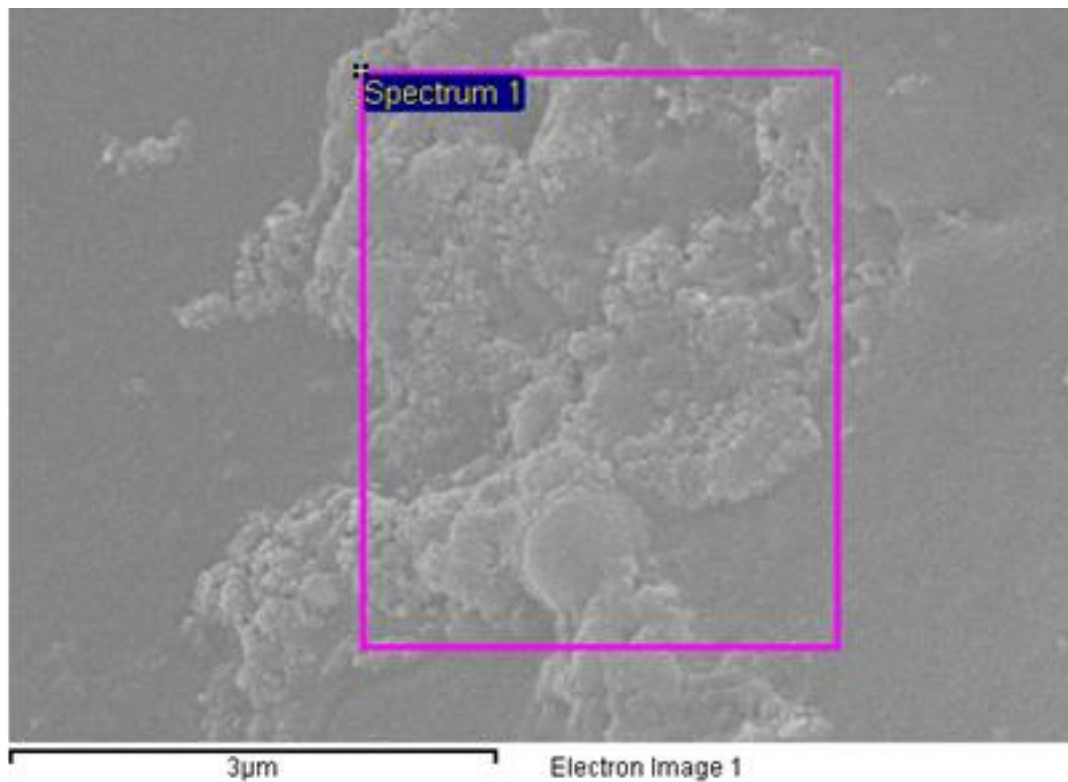


Figure 4-2-9 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=6)

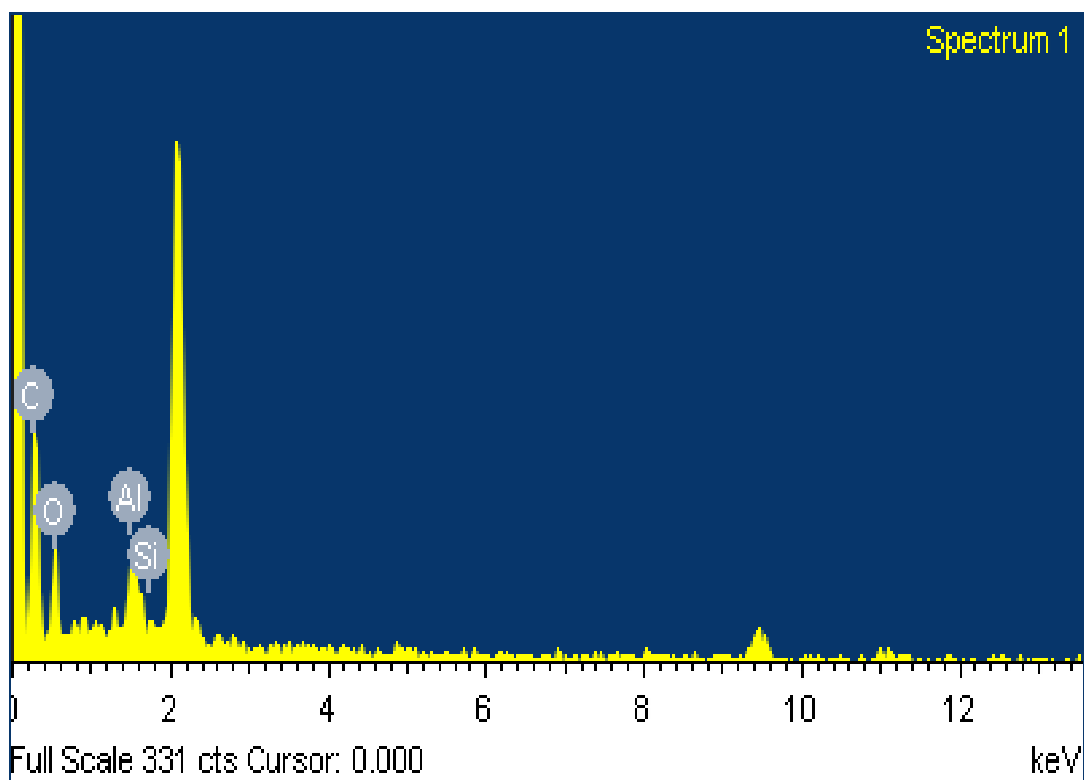


Figure 4-2-10 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=6)

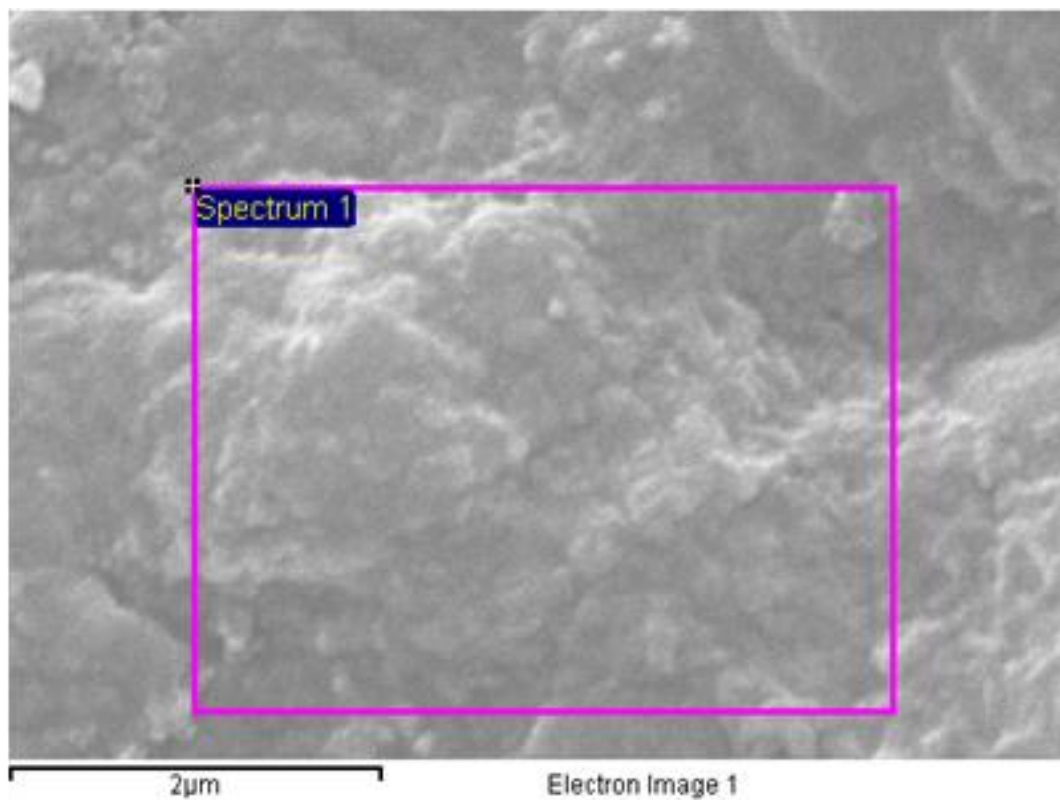


Figure 4-2-11 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=7)

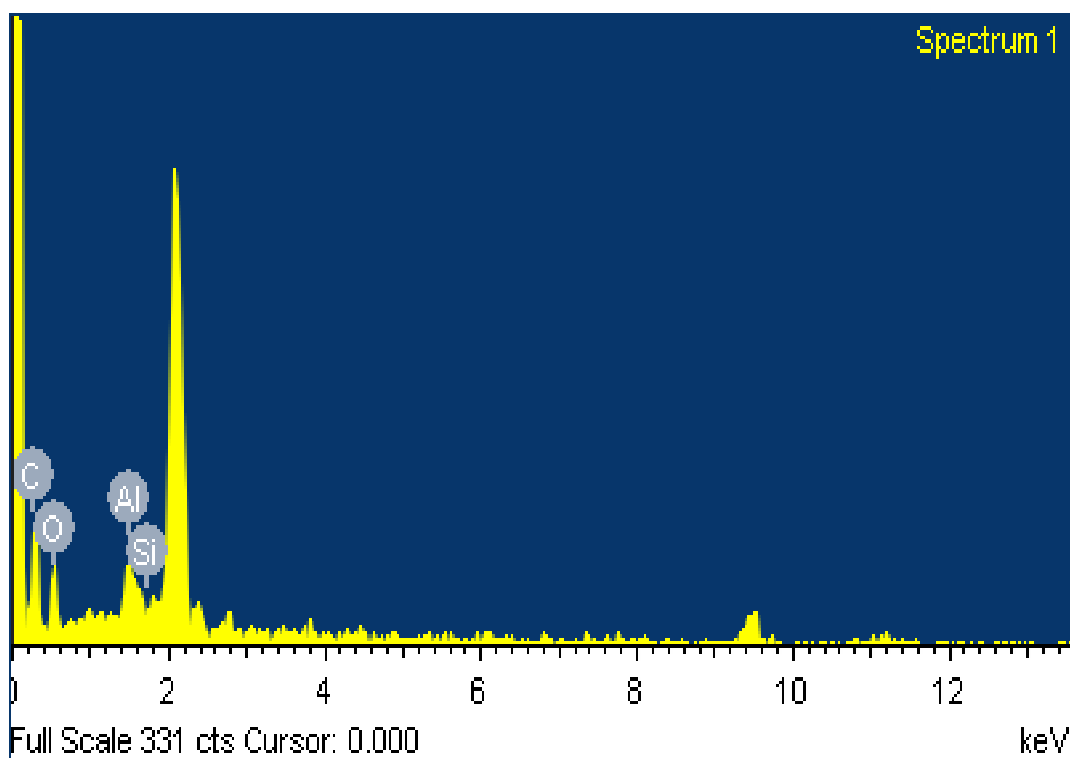


Figure 4-2-12 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=7)

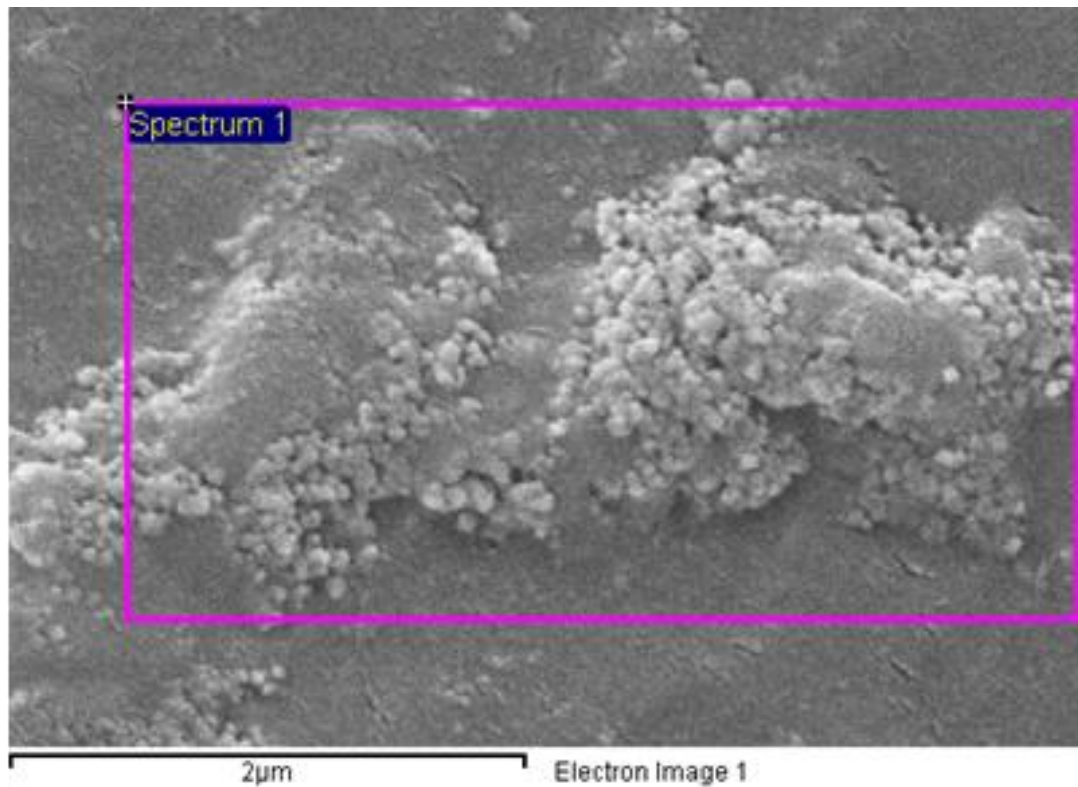


Figure 4-2-13 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=8)

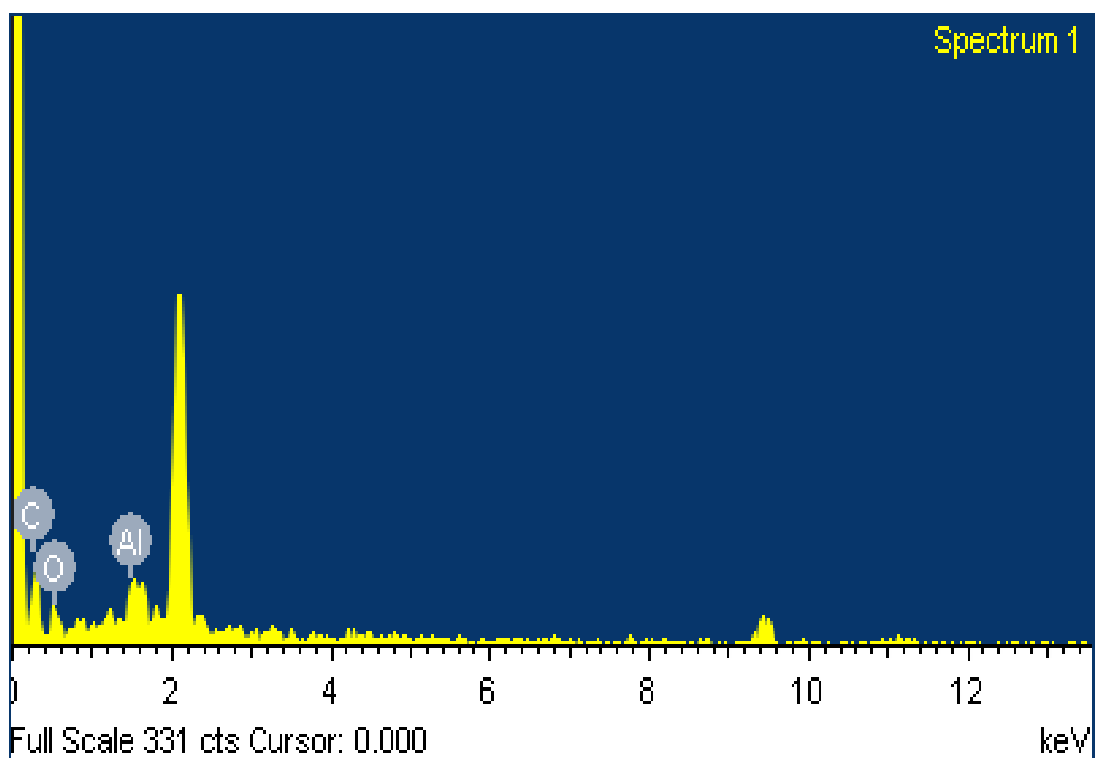


Figure 4-2-14 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=8)

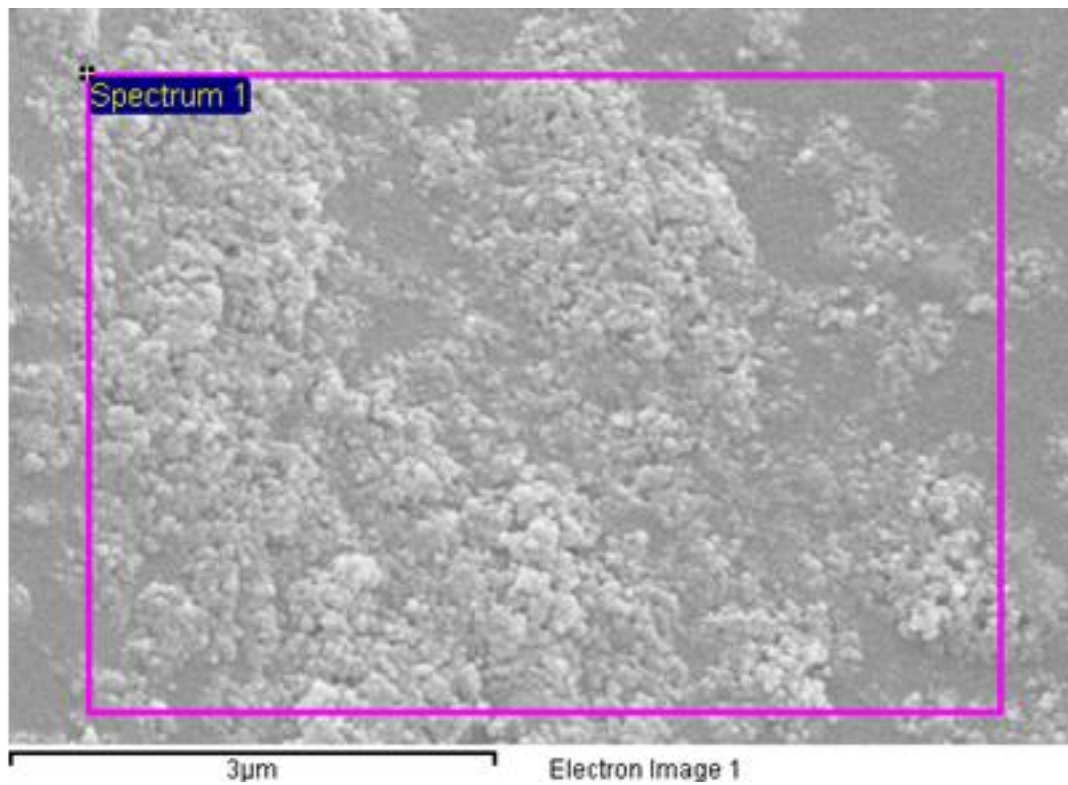


Figure 4-2-15 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=9)

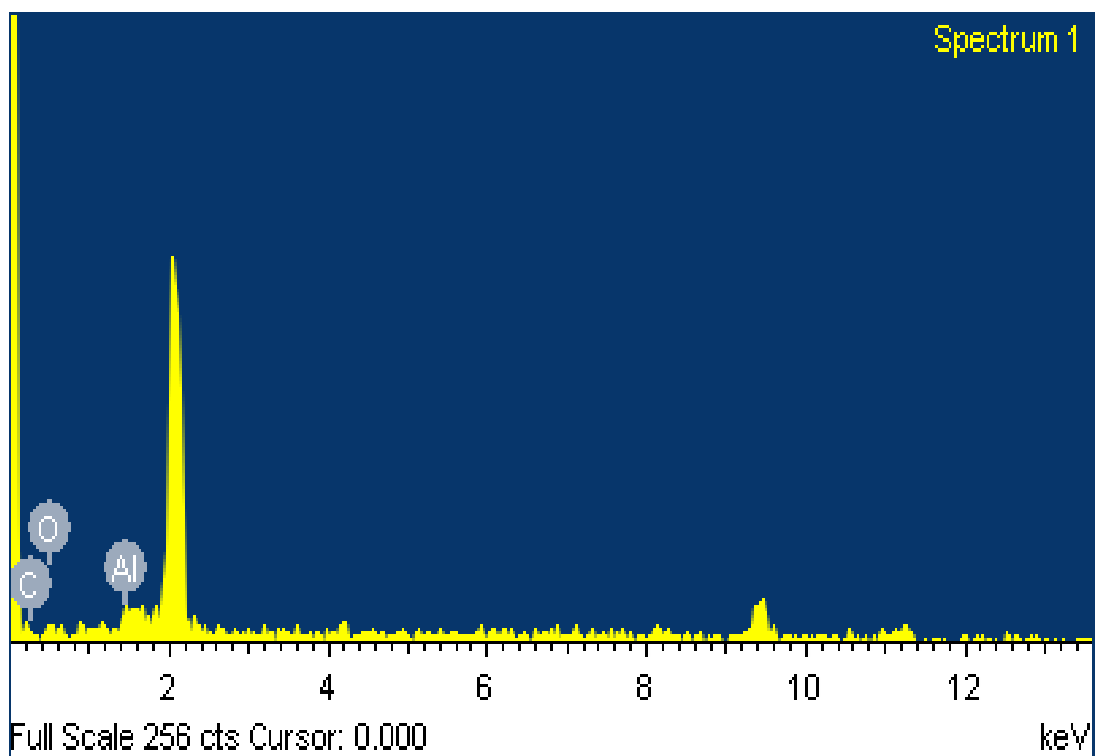


Figure 4-2-16 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=9)

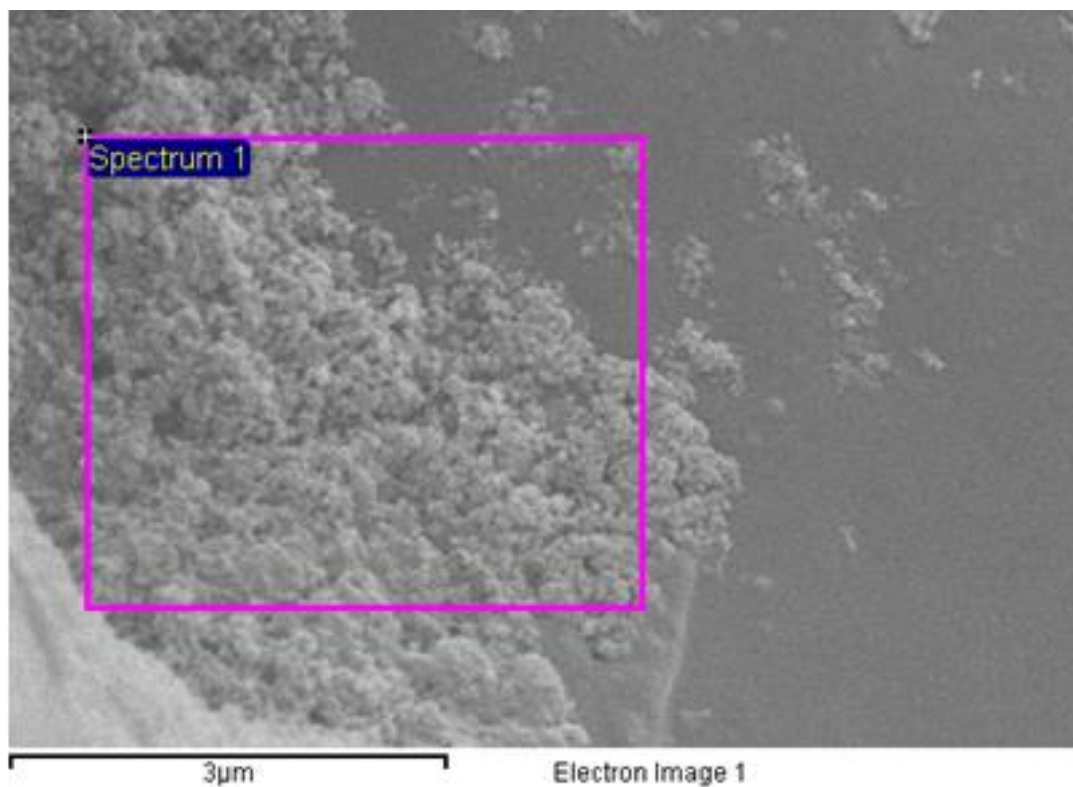


Figure 4-2-17 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=10)

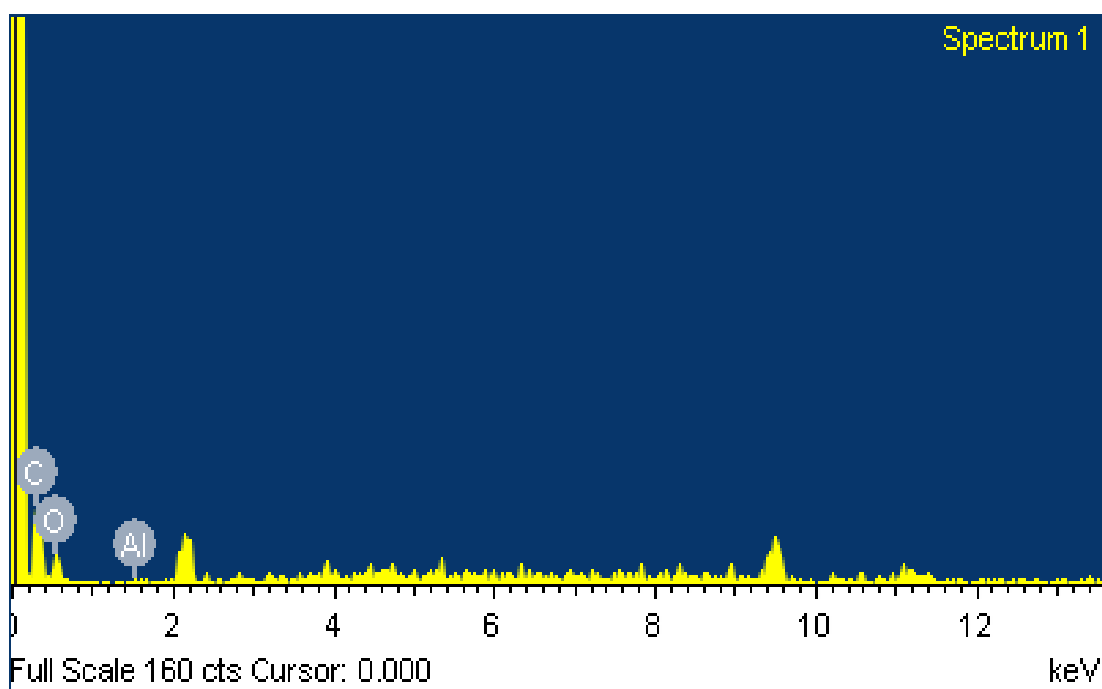


Figure 4-2-18 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=10)



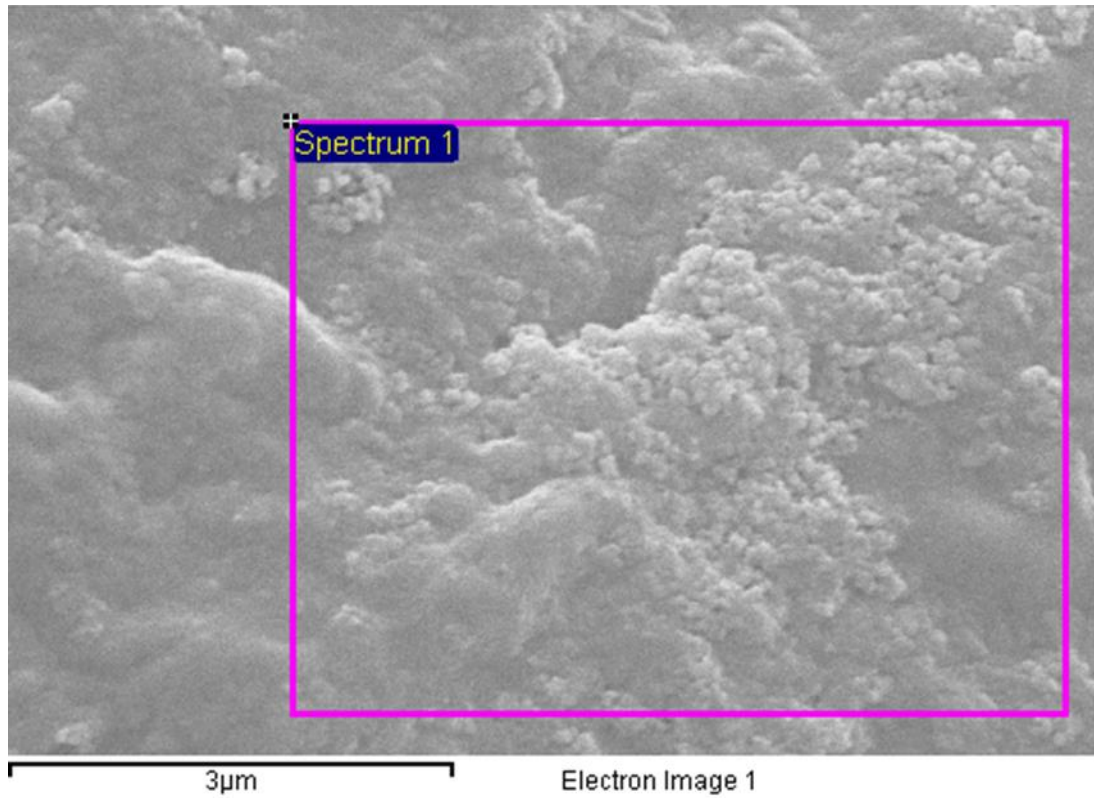


Figure 4-2-19 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 SEM 表面特徵圖(PH=11)

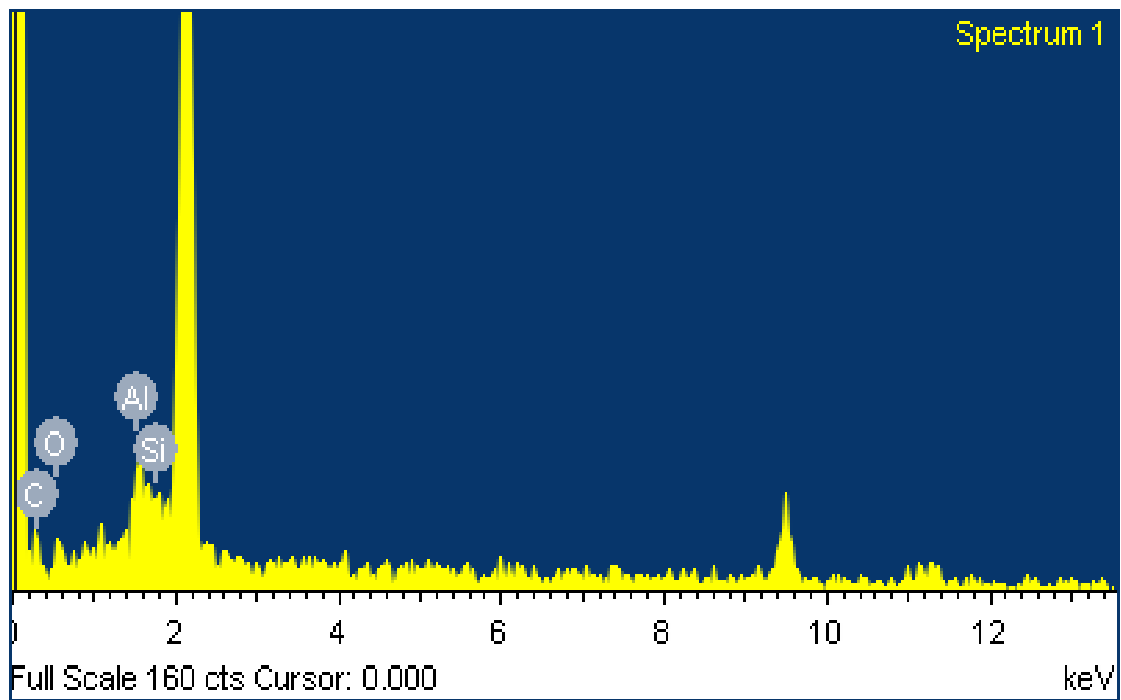


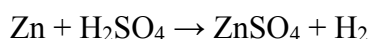
Figure 4-2-20 添加改質後氧化鋁在 PVF Foam 的 EDS 元素分析圖(PH=11)

## 附錄 D

### A. EDTA 溶液的配置

1. 稱取約 5ml (0.01mol) EDTA 稀釋 配製成 0.02M 的 EDTA

### B. 鋅離子標準溶液的配置



1. 準確稱取純金屬鋅 0.33g 於 250ml 燒杯中，
2. 加 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4(1:1)$ ，待鋅溶解完全後，加入適量水，  
稀釋至 250ml，搖勻。
3. 計算此溶液的準確濃度。

### C. 不同稀釋倍率下測得之殘留量



	i	ii	iii
初體積(ml)	0	0	0
末體積(ml)	28.5	28	28.3
滴定體積(ml)	28.1	28	28.2

$$\text{平均滴定體積} = \frac{28.1+28+28.2}{3} = 28.1 \text{ (ml)}$$

$$M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = M_{\text{Al}} \times V_{\text{Al}} + M_{\text{Zn}} \times V_{\text{Zn}}$$

$$0.02\text{M} \times 30\text{ml} = \text{未知} \times 25\text{ml} + 0.022\text{M} \times 3\text{ml}$$

$$\text{未知濃度} = 0.02136 \text{ (M)} = 5.34 \times 10^{-4} \text{ (mol)} = 0.0144 \text{ (g)}$$

$$\text{因稀釋 20 倍 } 0.0144 \times 20 = 0.29\text{g}$$

$$0.29\text{g}/1\text{g} \times 100\% = 29\% , \text{ 殘留 } 29\%$$





	i	ii	iii
初體積(ml)	0	0	0
末體積(ml)	4	4.5	4.3
滴定體積(ml)	4	4.5	4.3

$$\text{平均滴定體積} = \frac{4+4.5+4.3}{3} = 4.26 \text{ (ml)}$$

$$M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = M_{\text{Al}} \times V_{\text{Al}} + M_{\text{Zn}} \times V_{\text{Zn}}$$

$$0.02\text{M} \times 30\text{ml} = \text{未知} \times 25\text{ml} + 0.022\text{M} \times 4.26\text{ml}$$

$$\text{未知濃度} = 0.0203 \text{ (M)} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ (mol)} = 0.0137 \text{ (g)}$$

$$\text{因稀釋 25 倍} \quad 0.0137 \times 25 = 0.34\text{g}$$

$$(0.34\text{g})/1\text{g} \times 100\% = 34\%, \text{ 殘留 } 34\%$$