

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

開孔型聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備與物性探討

The Preparation and Study on the Physical Properties of

PVF Foam

研究生：楊依縈 撰

中華民國 一〇一年六月

# 碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 楊依縈 君所提供之論文

開孔型聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備與物性探討

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：張有義

日期：101年6月18日

# 碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 楊依縈 君所提供之論文

開孔型聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備與物性探討

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

張有義

張有義

徐武軍

指導教授：

張有義

中華民國 101 年 6 月 18 日

## 致謝

隨著致謝的完成，也代表著學生生涯的結束，在東海大學的六年當中，校園內遍佈了許許多多的回憶與故事，總是令人回味無窮，感謝東海大學多年來的栽培，使我能在此地順利蘊育未來職場所需的技能。

誠摯的感謝指導老師 張有義教授，在專業領域的悉心指導，指點我正確的方向，並無私的分享許多人生的寶貴經驗，使我在這兩年中獲益匪淺；另外感謝徐治平老師、徐武軍老師的見解和建議，使得本論文內容更加完備；感謝楊怡寬、李國禎、程學恆、王擘、林其昌和楊芳鏘教授，提供化工領域的專業知識，讓我更深入地瞭解相關的課程與應用。感謝系上的林月華和韓怡娟助教，在研究過程中的協助；江欽瑜和王英昭學姊，對於系上行政提供熱心的幫助；林印模和顏棋鑫學長，對於系上事務提供專業的協助。

感謝恭勤化工的王萬玉總經理，無私地傳授所學知識與用心地指導實驗方向，受益良多；王明宇副總經理讓我有機會學習到研究以外的實務經驗。

兩年裡的日子，感謝博班學長鄭偉佑，提供學術上的討論與建議，實驗室成員耿毅、仲智、昱伶、采蓉學長姐，弘毅、紹翔同學，資元、迪霖學弟、有你們的陪伴，擁有多采多姿的研究生活。感謝高分子奈米流變實驗室、生物技術實驗室、高分子及流變實驗室、複合材料實驗室、反應工程實驗室的同學們，對於研究過程中的協助，感謝有你們的陪伴。

感恩 妙禪師父慈悲的教導，讓我明白人生的真實義，安住我浮躁不定的心，在面對困難與考驗的時候，讓我更有勇氣與信心地去突破，在面對未來人生的種種考驗，不再擔心與害怕。

最後感謝家人的支持與付出，讓我無後顧之憂的完成學業；感謝琿傑的陪伴與體諒，一同分享著我的生活點滴。僅以此論文獻給曾經提拔過我的師長、支持我的家人，以及所有幫助過我的人。

## 中文摘要

本論文使用無毒性的高親水性聚乙烯醇 (PVA) 作為反應物，與甲醛進行縮醛化的交聯反應，利用相分離的原理，製作成多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉。本研究中，主要探討縮醛反應過程當中，不添加任何造孔劑，利用反應物之間的交聯反應性增加，使得 PVA 分子間產生相分離，得到連續性的高分子結構，並探討此製作方法所得多孔性泡棉的特殊現象；另一製備方法則在反應過程當中，混入不參與反應的造孔劑，而本研究中所使用的造孔劑為澱粉；另一方面，為使聚乙烯醇縮甲醛泡棉在應用上更為廣泛，嘗試在反應原料當中混入 EVA，並探討其影響結果。

## **Abstract**

By using sulfuric acid as catalyst and the phase separation principle, the porous PVF foams with/without adding any pore forming agents such as wheat starch are prepared through the hybrid reaction of PVA and formaldehyde (i.e. acetalization) in the present thesis. The pore size distribution of the present PVF foams will be analyzed through the help of SEM images. The formation process of the present PVF foams without adding any pore forming agents will be discussed in terms of the phase separation principle. Additionally, the effect of PVA concentration and reaction temperature on the pore structure of the PVF foams will be investigated. Moreover, the water contents of those PVF foams with/ without adding any pore forming agents will be studied in details through the analyses of pore size distribution, mechanical modulus and thermal property.

# 目錄

致謝.....	III
中文摘要.....	IV
ABSTRACT.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XVI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究方向.....	1
第二章 文獻回顧與原理介紹.....	3
2-1 聚乙烯醇 (PVA) .....	3
2-1-1 物理性質.....	7
2-1-1-1 結晶性.....	7
2-1-1-2 熔點和玻璃轉移溫度.....	8
2-1-1-3 溶解度.....	9
2-1-1-4 溶液黏度.....	11
2-1-2 化學性質.....	16
2-1-2-1 縮醛化反應.....	16
2-2 聚乙烯醇縮甲醛聚合物 (PVF FOAM) .....	18
2-2-1 聚乙烯醇縮甲醛反應.....	19
2-2-2 PVF Foam 結構的形成 .....	20

2-2-2-1	添加造孔劑（澱粉）製備 PVF Foam .....	20
2-2-2-2	以反應型的相分離法製備 PVF Foam .....	25
2-3	乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA） .....	26
2-3-1	EVA 製備方法 .....	27
2-3-2	應用領域 .....	29
第三章	實驗方法 .....	30
3-1	實驗流程圖 .....	30
3-1-1	實驗反應流程 .....	30
3-1-2	實驗測試流程 .....	31
3-2	實驗儀器 .....	32
3-3	實驗藥品 .....	33
3-4	PVF FOAM 的製備 .....	34
3-4-1	添加造孔劑（小麥澱粉）或混入 EVA 製備 PVF Foam .....	34
3-4-2	利用反應型的相分離法製備 PVF Foam .....	36
3-5	反應率分析 — UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER .....	38
3-5-1	標準檢量線的製作 .....	38
3-5-2	甲醛濃度測量 .....	39
3-6	物性測試 .....	40
3-6-1	乾燥試片製備 .....	40
3-6-2	表面結構分析 — Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM) .....	40
3-6-3	機械強度與拉伸長度分析 — Instron .....	41
3-6-4	含水率與脫水速率分析 — Thermogravimetric Analysis (TGA) ...	41
3-6-4-1	含水率分析 .....	41
3-6-4-2	脫水速率 .....	42



3-6-5 硬度分析.....	42
第四章 結果與討論.....	43
4-1 反應率分析.....	44
4-2 PVF FOAM 的物性分析 .....	46
4-2-1 PVF Foam 表面結構的分析 .....	46
4-2-1-1 添加造孔劑（小麥澱粉）製備 PVF Foam .....	46
4-2-1-2 利用反應型的相分離法製備 PVF Foam .....	50
4-2-1-3 混入 EVA 製備 PVF Foam .....	56
4-2-2 機械性質的分析.....	59
4-2-3 含水率與脫水速率的分析.....	63
4-2-3-1 含水率.....	63
4-2-3-2 脫水速率.....	65
4-2-4 硬度分析.....	68
第五章 結論與建議.....	71
參考文獻.....	74
附錄.....	76
簡歷.....	81

## 圖目錄

### 第二章

- 圖 2-1 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖(其中,聚乙烯醇: DP = 1,700) <sup>12</sup> ..... 10
- 圖 2-2 聚乙烯醇於水中的溶解度與溫度之間的關係圖(其中,聚乙烯醇: DP = 500 - 2,400; DH = 80、88 和 98%) <sup>11,12</sup> ..... 11
- 圖 2-3 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下,整體溶液黏度的變化情形(其中,聚乙烯醇: DP = 500; DH = 98.5 - 99.2%) <sup>3</sup> ..... 12
- 圖 2-4 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下,整體溶液黏度的變化情形(其中,聚乙烯醇: DP = 1,700; DH = 98.5 - 99.2%) <sup>3</sup> ..... 12
- 圖 2-5 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下,整體溶液黏度的變化情形(其中,聚乙烯醇: DP = 500; DH = 86 - 89%) <sup>3</sup> ..... 13
- 圖 2-6 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下,整體溶液黏度的變化情形(其中,聚乙烯醇: DP = 1,700; DH = 86 - 89%) <sup>3</sup> ..... 13
- 圖 2-7 聚乙烯醇溶液隨著靜置時間的增加,整體溶液黏度的變化情形(其中,聚乙烯醇: DP = 1,700 - 1,800; DH = 98 - 99%) <sup>12</sup> ..... 14
- 圖 2-8 聚乙烯醇溶液在不同靜置時間與水解程度的條件下,整體溶液黏度的變化情形(其中,溶液溫度為 5°C) <sup>12</sup> ..... 15
- 圖 2-9 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解程度的相互關係,以及聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間關係的示意圖 <sup>4</sup> ..... 15
- 圖 2-10 澱粉顆粒組織的結構示意圖 <sup>20</sup> ..... 21
- 圖 2-11 一般常見的澱粉顆粒懸浮液,在不同溫度與操作條件下,整體溶液黏度的變化情形 <sup>20</sup> ..... 22
- 圖 2-12 EVA 製造流程 <sup>23</sup> ..... 28

### 第三章

圖 3 - 1 聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備流程.....30

圖 3 - 2 聚乙烯醇縮甲醛泡棉的物理性質測試流程圖.....31

### 第四章

圖 4 - 1 利用 UV-Visible Spectrophotometer 在波長為 412nm 時，測量甲醛溶液的標準檢量線圖<sup>28</sup>.....45

圖 4 - 2 聚乙烯醇與甲醛反應成為聚乙烯醇縮甲醛泡棉的轉化率關係圖(其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )  
<sup>28</sup>.....45

圖 4 - 3 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 7\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥澱粉：  
 $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ).....47

圖 4 - 4 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥澱粉：  
 $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ).....47

圖 4 - 5 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥澱粉：  
 $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ).....48

圖 4 - 6 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥澱粉：  
 $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ).....48

圖 4 - 7 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥澱粉：  
 $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ).....49

圖 4 - 8	添加小麥澱粉為造孔劑,利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; 小麥澱粉: $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ; $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .....	49
圖 4 - 9	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 9\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )	51
圖 4 - 10	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 9\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 50^\circ\text{C}$ )	51
圖 4 - 11	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) . .....	52
圖 4 - 12	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 50^\circ\text{C}$ ) . .....	52
圖 4 - 13	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .. .....	53
圖 4 - 14	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 50^\circ\text{C}$ ) .. .....	53
圖 4 - 15	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .. .....	54
圖 4 - 16	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 50^\circ\text{C}$ ) .. .....	54

- 圖 4 - 17 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 12\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) ..  
.....55
- 圖 4 - 18 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 12\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ;  $T_{rxn} = 50^\circ\text{C}$ ) ..  
.....55
- 圖 4 - 19 混入 EVA 並添加小麥澱粉為造孔劑, 利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; EVA:  $C_{EVA} = 0\text{wt}\%$ ; 小麥澱粉:  $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .....56
- 圖 4 - 20 混入 EVA 並添加小麥澱粉為造孔劑, 利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; EVA:  $C_{EVA} = 1\text{wt}\%$ ; 小麥澱粉:  $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .....57
- 圖 4 - 21 混入 EVA 並添加小麥澱粉為造孔劑, 利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; EVA:  $C_{EVA} = 2\text{wt}\%$ ; 小麥澱粉:  $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .....57
- 圖 4 - 22 混入 EVA 並添加小麥澱粉為造孔劑, 利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; EVA:  $C_{EVA} = 3\text{wt}\%$ ; 小麥澱粉:  $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .....58
- 圖 4 - 23 添加小麥澱粉為造孔劑, 混入 EVA, 利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; EVA:  $C_{EVA} = 4\text{wt}\%$ ; 小麥澱粉:  $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .....58
- 圖 4 - 24 以小麥澱粉作為造孔劑, 並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam, 利用 Instron 測量 PVF Foam 的 modulus (其中, 聚乙烯醇:  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; 小麥澱粉:  $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ) .....60

- 圖 4 - 25 以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 elongation（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ）..... 60
- 圖 4 - 26 以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 modulus（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%）... 61
- 圖 4 - 27 以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 elongation（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%）61
- 圖 4 - 28 混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 modulus（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ）..... 62
- 圖 4 - 29 混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 elongation（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ）..... 62
- 圖 4 - 30 以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的含水率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ）..... 64
- 圖 4 - 31 以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的含水率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；）..... 64
- 圖 4 - 32 混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的含水率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ）..... 65
- 圖 4 - 33 以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的脫水速率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ； $T_{\text{dry}} = 50^{\circ}\text{C}$ ）..... 66

圖 4 - 34	以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的脫水速率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%； $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$ ； $T_{dry} = 50^{\circ}\text{C}$ ）	67
圖 4 - 35	混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的脫水速率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$ ； $T_{dry} = 50^{\circ}\text{C}$ ）	67
圖 4 - 36	以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用硬度計測量 PVF Foam 的硬度（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$ ）	69
圖 4 - 37	以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用硬度計測量 PVF Foam 的硬度（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；）	69
圖 4 - 38	混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用硬度計測量 PVF Foam 的硬度（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$ ）	70
附錄		
圖 A - 1	利用 UV-Visible Spectrophotometer 在波長為 412nm 時，測量甲醛溶液的標準檢量線圖	76
圖 A - 2	聚乙烯醇與甲醛反應成為聚乙烯醇縮甲醛泡棉的轉化率關係圖（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ；DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%）	77
圖 B - 1	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ；DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%； $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$ ）	78
圖 B - 2	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ；DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%； $T_{rxn} = 60^{\circ}\text{C}$ ）	78

圖 B - 3	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 60$ °C) .....	79
圖 B - 4	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 12\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 60$ °C) .....	79
圖 B - 5	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 50$ °C) .....	80
圖 B - 6	利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中, 聚乙烯醇: $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ; $DP = 800$ ; $DH = 98.5 - 99.2\%$ ; $T_{rxn} = 60$ °C) .....	80



## 表目錄

### 第二章

表 2-1	直鏈澱粉和支鏈澱粉的物理化學性質 <sup>19</sup> .....	21
表 2-2	天然澱粉的糊化特性 <sup>21</sup> .....	23

### 第三章

表 3-1	實驗儀器清單 .....	32
表 3-2	實驗藥品清單 .....	33

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

現今科技的發達與方便，也衍生許多環境相關的問題，現今的社會講求使用綠色能源和綠色材料，而本研究中所使用的聚乙烯醇（PVA）是水溶性且無毒的高分子，具有生物可降解性，因此對環境不會造成迫害。而聚乙烯醇具備優異的吸水性質、生物可降解性與生物相容性，因此應用非常廣泛。

聚乙烯醇的應用中，將聚乙烯醇和甲醛經由縮醛反應來製備縮甲醛泡棉（PVF Foam），是本研究的主题。而傳統上製備 PVF Foam 的方法，是混入不參與反應的固體、溶劑或氣體作為造孔劑，其中又以澱粉最為常見。製程中所添加的澱粉造孔劑，不但增加生產成本和廢水處理的步驟，亦增加排放廢水的 BOD（生化需氧量）值。

而本研究選用特定分子量的聚乙烯醇，其中不添加任何造孔劑來製備的 PVF Foam，除了降低生產成本與減少廢水處理的步驟，其產品亦可以應用於日常生活中。

## 1-2 研究方向

本論文中，使用完全水解型且聚合度為 800 的聚乙烯醇作為反應物，經由縮醛交聯反應來製備 PVF Foam。本文主要利用三種方法來製備，並探討所得 PVF Foam 的結構與物性。方法一，添加固定造孔劑（澱粉）的濃度，隨著 PVA 濃度的變化，分析固成份對 PVF Foam 結構與物性的影響；方法二，在縮醛反應過程當中，不添加任何造孔劑，利用反應物之間的交聯反應性增加，使得 PVF 與水分子間親和性降低並產生相分離，得到連續性的高分子結構，探討反應溫度與

PVA 濃度對 PVF Foam 的相關問題。方法三，添加固定澱粉的濃度，在反應物中混入乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)，藉由 EVA 高分子中的醋酸基(-OCOCH<sub>3</sub>)，來破壞縮醛交聯結構的結晶度以增加 PVF Foam 的柔軟性，並探討其對 PVF Foam 物性的影響結果。

## 第二章 文獻回顧與原理介紹

### 2-1 聚乙烯醇 (PVA)

聚乙烯醇 [ Poly(vinyl alcohol), 簡稱 PVA、PVAL 或是 PVOH ], 化學結構式為  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$ 。聚乙烯醇並非由乙烯醇 [ Ethenol, 分子式  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$  ] 作單體聚合製備而來, 因為乙烯醇的單體並不穩定, 在自然界中容易轉換成乙醛 [ Acetaldehyde, 分子式  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ] 的形式存在。而商業化聚乙烯醇的製造方式, 是將醋酸乙烯酯 (vinyl acetate) 單體聚合成聚醋酸乙烯酯後 [ Poly(vinyl acetate), PVAc, 分子式  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$  ], 再進行轉酯化反應 (Trans-esterification), 得到水溶性高分子的聚合物, 其聚乙烯醇的分子結構與物理性質, 取決於聚醋酸乙烯酯的化學結構與聚合度 (Degree of polymerization, DP)。

聚乙烯醇, 為白色或微黃色的顆粒或粉狀物, 含有許多羥基, 能與水形成氫建, 故溶於水, 是安定、無毒的親水性 (Hydrophilic) 高分子, 是目前世界上產量最大的水溶性合成樹脂, 具有優異的耐藥品性 (Chemical resistance)、耐溶劑性 (Solvent resistance)、物理性質、生物可降解性 (Biodegradable) 和生物相容性 (Biocompatible) 等特點, 又因為無毒、親水性、生物可降解特性, 它是屬於綠色環保材料, 可廣泛的應用在各行各業中, 它的新用途也不斷擴大。

西元 1924 年, 德國的科學家 Herrmann 和 Haehnel 將聚醋酸乙烯酯溶於乙醇 [ Ethanol, 分子式  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ] 中, 再加入氫氧化鈉溶液 [ Sodium Hydroxide, 分子式  $\text{NaOH}$  ], 產生轉酯化反應製備得到聚乙烯醇, 此方法亦可稱為皂化反應 (Saponification), 而氫氧化鈉濃度的高低將影響皂化反應的程度, 現今商業化的聚乙烯醇, 仍然以此方法生產製備<sup>1</sup>。在聚醋酸乙烯酯轉變為聚乙烯醇的過程中, 物理性質隨之改變, 由於醇解 (Alcoholysis) 產生的聚乙烯醇不溶於醇類溶劑, 因而在醇解過程中聚乙烯醇會被析出<sup>2</sup>。聚醋酸乙烯酯的分子結構與醇解程度也影響著聚乙烯醇的材料性質。

影響聚乙烯醇的性質有兩個主要的因素：

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

表示高分子鏈中，重覆結構單元的數目，影響著高分子的分子量，而高分子的分子量大多不相同，故一般稱為平均聚合度。由於聚醋酸乙烯酯經由轉酯化得到聚乙烯醇，因此聚醋酸乙烯酯的分子結構與聚合度對聚乙烯醇的特性有著重要的影響關係。當聚合度與分子量增加時，聚乙烯醇溶液的黏度、接著力 (Adhesion)、皮膜的物理強度如：撕裂強度 (Tear Strength)、抗張力 (Tensile Strength)、伸長率 (Elongation) 和保護膠體 (Colloid) 的能力，會隨之而增加；而聚乙烯醇的溶解性與製成薄膜後的柔軟性 (Softness)、滲透性 (Permeability)，則隨之而下降，目前商業化聚乙烯醇的聚合度範圍大約在 300 至 2600 之間<sup>3</sup>。

2. 水解度 (Degree of Hydrolysis, DH) 或稱鹼化度：

表示聚醋酸乙烯酯轉化成聚乙烯醇時，疏水性 (Lipophilic) 的醋酸基 [Acetate Group, R-OCOCH<sub>3</sub>] 被親水性的羥基 [Hydroxyl Group, R-OH] 所取代的程度稱為水解度，其定義如下列表示<sup>4</sup>：

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

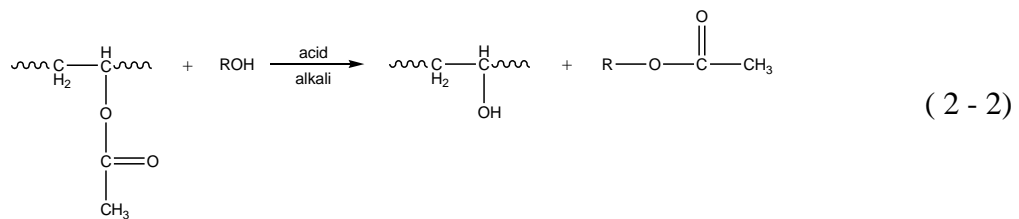
其中， $x$  和  $y$  分別代表羥基和醋酸基於高分子鏈中的莫耳分率 (Molar Fraction)，水解程度大於 70% 以上的產品才可以被稱為聚乙烯醇<sup>5</sup>。

依水解程度的差異聚乙烯醇可分為完全水解型 (Fully Hydrolyzed Grade) 與部分水解型 (Partially Hydrolyzed Grade) 兩種。其中完全水解型的水解度範圍大約為 95~99.5%，應用於製造維尼綸纖維 (Vinylon Fiber)、親水性纖維接著劑、紡織物經紗上漿 (Textile Warp Sizing)、紙品表面上膠、吸水性泡綿、生醫材料 (Biomedical Material) 等用途；部分水解型的水解

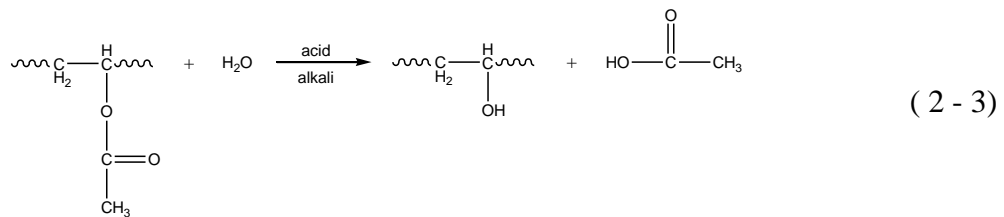
度範圍大約為 85~89%，應用於乳膠之保護膠體及懸浮安定劑 (Suspension Stabilizer)、顏料微粉的膠合劑 (Adhesive)、再濕接著劑 (Remoistenable Adhesive)、聚酯纖維經紗上漿、包裝膜材料、建築水泥添加劑、食品防潮保護<sup>6</sup> 等用途；超低水解型範圍大約為 70~82%，主要應用於聚氯乙炔【Poly(vinyl chloride), PVC, 結構式  $[-CH_2CH(Cl)-]_n$ 】和聚苯乙烯【Polystyrene, PS, 結構式  $[-CH_2CH(C_6H_5)-]_n$ 】懸浮聚合的安定劑和紙品再濕黏著劑<sup>3,7</sup>。

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列表示<sup>2</sup>：

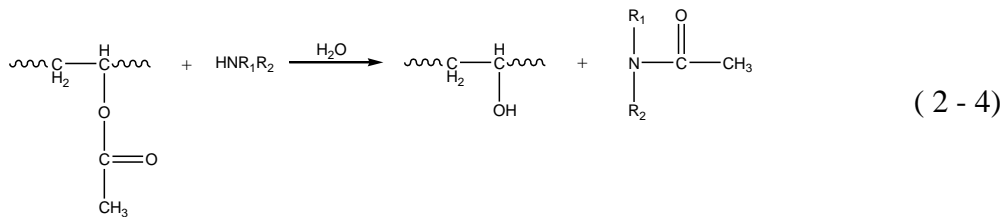
1. 轉酯化反應 (亦稱為皂化反應)：



2. 水解反應：



3. 胺解反應：



現今工業化聚乙烯醇的製程，將聚醋酸乙烯酯溶於甲醇〔Methanol，分子式  $\text{CH}_3\text{OH}$ 〕之中，再加入觸媒（Catalyst）進行轉酯化反應而得。隨著反應時間的增加，副產物乙酸甲酯〔Methyl Acetate，分子式  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ 〕的濃度逐漸上升，當其濃度高時，無法使高分子鏈中的醋酸基均勻分散的被羥基取代，而是以部分區塊的方式被取代，導致高分子鏈段中的物理性質與化學性質產生不均一的現象，除了聚合度與水解度之外，這也是影響聚乙烯醇性質的因素<sup>8</sup>。

轉酯化反應中，聚醋酸乙烯酯與甲醇混合溶液的水份含量，會影響水解度的高低，如果混和溶液中含有 1% 以下的水分時，可以得到高水解度與高純度的聚乙烯醇，其優點為可以減少觸媒的使用量、反應過程中的副產物醋酸鈉〔Sodium Acetate〕量較少、純化所需要的成本降低等。但其缺點為水解速率較慢，而且受到立體空間排列的規則性（Stereoregularity）和氫鍵交互作用力（Interaction Force）的影響，得到分子排列為鋸齒型（Zigzag）的緻密結構，使聚乙烯醇不容易與醋酸鈉分離；如果混和溶液中含有 1~2% 的水分時，可以得到部分水解型聚乙烯醇，其優點為水解速率較快和生產量較高。但是也會造成聚乙烯醇的純度較低、副反應較多、純化成本高和產物所含的灰分（Ash Content）偏高<sup>2,3,9</sup>。

聚醋酸乙烯酯製備聚乙烯醇的過程中，所使用的觸媒主要以氫氧化鈉和甲醇鈉〔Sodium Methylate，分子式  $\text{CH}_3\text{ONa}$ 〕為主，亦可以使用氫氧化鉀〔Potassium Hydroxide，分子式  $\text{KOH}$ 〕和碳酸鈉〔Sodium Carbonate，分子式  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 〕，觸媒用量約為聚醋酸乙烯酯的 0.2~4.0 wt%。而添加酸性的觸媒硫酸〔Sulfuric Acid，分子式  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 〕和鹽酸〔Hydrochloric Acid，分子式  $\text{HCl}$ 〕，可以減少聚乙烯醇灰分的含量<sup>2</sup>。

## 2-1-1 物理性質

### 2-1-1-1 結晶性

由聚醋酸乙烯酯製備而成的聚乙烯醇，其高分子鏈中立體化學結構可分類成間列型聚合（Syndiotactic）、無規則型聚合（Atactic）以及全同型聚合（Isotactic），其三項比例分別為 24%、44%和 32%<sup>7</sup>，由此可知聚乙烯醇大部份的側鏈（Side Chain）結構是屬於無規則型的排列方式，若一般的高分子以此化學結構所構成，則無法形成結晶性的結構（如聚醋酸乙烯酯），但經由水解過後的聚乙烯醇，其高分子側鏈為立體空間較小的羥基結構，因此會降低干擾晶格的排列，形成結晶性的高分子結構

所以聚醋酸乙烯酯水解過後所殘餘的醋酸基比例高低，影響著聚乙烯醇的結晶性，一般完全水解型的聚乙烯醇，結晶性大約為 40~50%，而部分水解型的聚乙烯醇因所含的醋酸基較多，結晶性較完全水解型低，其範圍大約為 30~40%<sup>10</sup>。而結晶性的高低，影響著聚乙烯醇的性質，如：溶解度、對水的敏感性、拉伸強度、熱塑性（Thermoplastic）和氧氣的阻隔性（Oxygen Barrier）等。

親水性的聚乙烯醇可溶解於水中，而水有如其它的塑化劑（Plasticizer）一般，可降低高分子鏈中分子間與分子內的氫鍵作用力，使得減少結晶性的結構。在相對濕度（Humidity）較低的時候，呈現出較堅硬而脆的特性；在相對濕度較高的時候，呈現出柔軟而有彈性的性質，此現象也可以說明由聚乙烯醇縮甲醛製備的多孔性泡綿（Porous Foam），在其乾燥的時候，為耐衝擊性及高拉伸強度的硬質塑料，在其濕潤的時候，極具高親水性，成為容易吸水、柔韌又有彈性的泡綿。



## 2-1-1-2 熔點和玻璃轉移溫度

聚乙烯醇的熔點 (Melting Point,  $T_m$ ) 範圍大約在 180~240°C，無特定的溫度值，而是落在此區間範圍內，其中原因與水解程度和結晶性有關，部分水解型的熔點為 180°C，完全水解型的熔點為 220~240°C，而結晶度增加時，熔點也隨著提高。

將聚乙烯醇給予直接加熱，當溫度上升高於 100°C 時，材料顏色開始黃化變色 (Discoloration)，溫度上升高於 150°C 時，顏色迅速地加深；加熱溫度上升至 180°C 時，聚乙烯醇開始產熱裂解 (Pyrolysis) 現象，主要原因為分子間與分子內的殘留水分會被移除，以及高分子側鏈的羥基與醋酸基也產生分離現象，由於分離析出的醋酸基會轉變成醋酸，此醋酸 [ Acetic Acid，分子式  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ] 會更加速催化裂解的進行，所以水解程度愈低，其裂解現象也會愈嚴重；當溫度高於 300°C 時，其材料已完全分解。

由於聚乙烯醇在傳統的熱塑型塑料加工當中，未達到熔點時已產生熱裂解現象，改變了材料的物性，因此需要在進行加工成型時，添加塑化劑與潤滑劑 (Lubricant) 來降低熔點溫度，其所使用的塑化劑包括：丙三醇 (亦可稱為甘油) [ Glycerol，分子式  $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHOH}$  ]、聚乙二醇 [ Polyethylene Glycol, PEG，結構式  $[-\text{OCH}_2\text{CH}_2-]_n\text{OH}$  ] 和己六醇 (亦可稱為山梨糖醇) [ Sorbitol，分子式  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  ]<sup>3, 10, 11</sup>。

聚乙烯醇的玻璃轉移溫度 (Glass-transition Temperature,  $T_g$ ) 依水解度的不同，其  $T_g$  也不相同，部分水解型  $T_g$  為 58°C；完全水解型  $T_g$  為 85°C，其中  $T_g$  與聚合度 (DP) 之間的關係式如下列表示<sup>11</sup>：

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

### 2-1-1-3 溶解度

聚乙烯醇能溶解於高極性和高親水性的溶劑，其中，水是最便宜也是最實用的溶劑，而聚乙烯醇一般以水溶液的方式來應用。

聚乙烯醇的溶解度，影響原因主要是與聚合度和水解度有關，由於其高分子鏈中含有許多的羥基，故能溶解於高極性的水當中，但是當聚乙烯醇達到完全水解的程度時，分子間與分子內大量的羥基會形成很強的氫鍵，反而阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度。若分子鏈當中殘留少許的疏水性醋酸基，反而可以減少結晶與氫鍵的形成，使其於水中的溶解度增加。部分水解型聚乙烯醇，其分子鏈當中含少量疏水性的醋酸基，此官能基能降低鄰近分子間與分子內的氫鍵作用力，因此部分水解型聚乙烯醇可以溶解於常溫之下的水中，隨著醋酸基含量的提升，溶解度也愈好。但是水解度低於 85% 時，隨著疏水性醋酸基的含量提升，其溶解度會隨之下降。甚至水解程度到達 65% 時，其性質較接近聚醋酸乙烯酯，而不溶於水中<sup>12</sup>。

圖 2-1<sup>12</sup> 表示聚合度為 1,700 的聚乙烯醇，於水中的溶解度與水解程度之間的關係。當聚乙烯醇僅剩下 2.0~3.0 mol% 的醋酸基時，在 40~60°C 的範圍時，溶解度有相當大的變化：完全水解型的聚乙烯醇，只有少量會溶解於水中，但是水解程度降至 97% 時，卻幾乎會完全溶解。而完全水解型的聚乙烯醇必須加熱溫度大於 80°C 時，才会有比較明顯的溶解現象，否則只會產生膨潤 (Swelling) 的情形。在實際溶解過程中，建議將溫度加熱到 96°C 甚至到達沸騰的程度，以確保提供足夠的熱能，達到干擾分子間與分子內的氫鍵作用力以及分子間結晶性的排列，使高水解型與高結晶性的聚乙烯醇能完全溶解於水中，但是溶解度會隨著水解程度的增加而迅速下降。

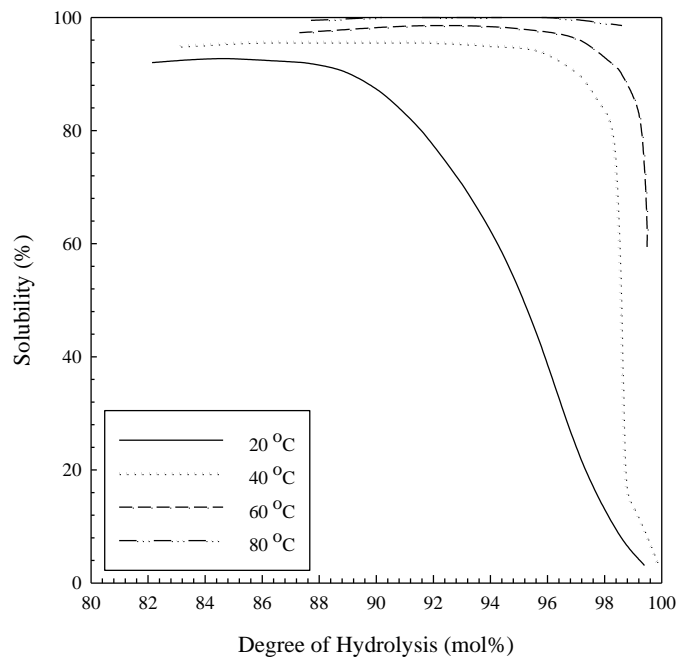


圖 2 - 1 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖 (其中, 聚乙烯醇: DP = 1,700) <sup>12</sup>

圖 2 - 2<sup>11, 12</sup> 表示聚合度範圍介於 500~2,400 與水解度 80、88 和 90% 的聚乙烯醇, 在水中的溫度與溶解度之間的關係。水解程度在 98~99% 的聚乙烯醇 (在此指完全水解型聚乙烯醇), 當聚合度增加, 使得分子間和分子內的交互作用力提高, 其在水中的溶解程度會隨聚合度升高而降低; 部分水解型的聚乙烯醇, 則於水中的溶解度和聚合度的關係較小; 當水解程度低於部分水解型為 80% 的聚乙烯醇時, 因為含有較多的輸水性醋酸基, 可以大幅減低分子間氫鍵的形成, 在低溫的條件下, 其於水中的溶解度會高於部分水解型的聚乙烯醇, 但是當水溫度提高時, 造成水分子的氫鍵解離而降低其極性, 以及高比例的疏水性醋酸基, 使聚乙烯醇與水之間的親和性減低, 產生脫水現象, 使得其溶解性下降, 導致相分離 (Phase Separation) 的產生, 此現象即是高分子常見的濁點 (Cloud Point) 現象。

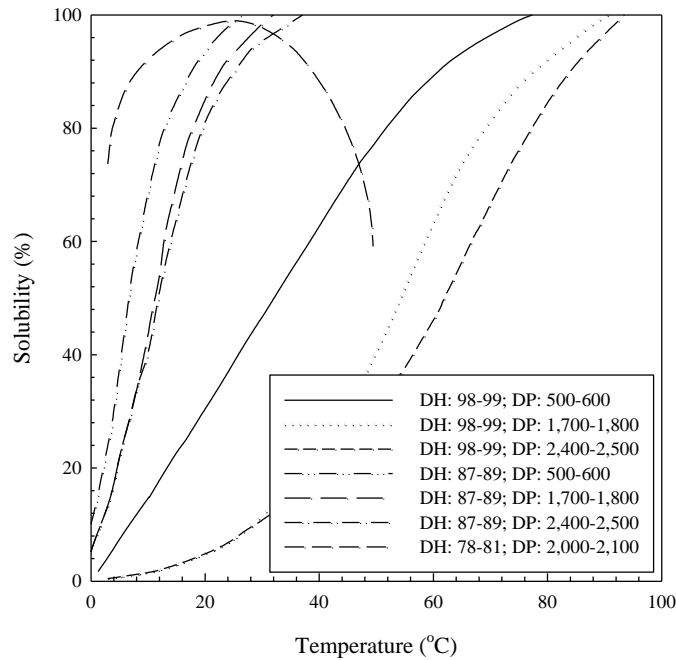


圖 2-2 聚乙稀醇於水中的溶解度與溫度之間的關係圖（其中，聚乙稀醇：  
 $DP = 500 - 2,400$ ； $DH = 80、88$  和  $98\%$ ）<sup>11, 12</sup>

#### 2-1-1-4 溶液黏度

聚乙稀醇溶液的黏度，主要與聚合度、濃度、水解度和溫度有關，如圖 2-3 至圖 2-6<sup>3</sup> 所示。以相同的操作條件下，隨著水解度的增加會提高分子間與分子內羥基的含量，也增加聚乙稀醇和水份之間的氫鍵形成，而提高整體溶液的黏度；聚合度和濃度的增加會提高聚乙稀醇分子間與分子內的交互作用力，以及高分子交互纏繞的現象，也會提高整體溶液的黏度；溫度的增加會降低分子間和分子內的交互作用力，以及減少聚乙稀醇與水份的氫鍵形成，使整體溶液黏度降低。聚乙稀醇經由加熱提供熱能後，會降低分子間和分子內的氫鍵形成，增加其於水中的溶解度，但是當溫度下降冷卻後，聚乙稀醇分子間和分子內的羥基又與水分子再次形成氫鍵，造成新的交互作用力與膠凝化（Gelation）的現象，而此效應與靜置溫度、水解度和氫鍵的強度有關<sup>13-15</sup>，如圖 2-7<sup>12</sup> 所示。

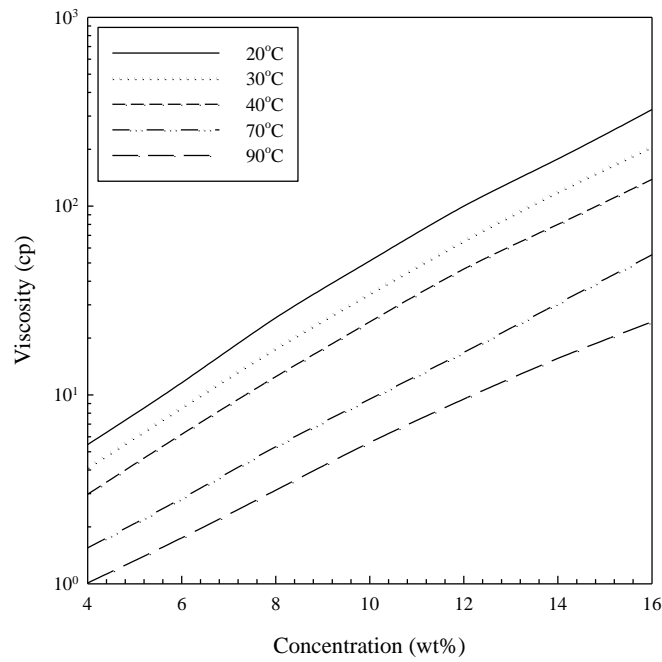


圖 2-3 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形  
 (其中，聚乙烯醇：DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%)<sup>3</sup>

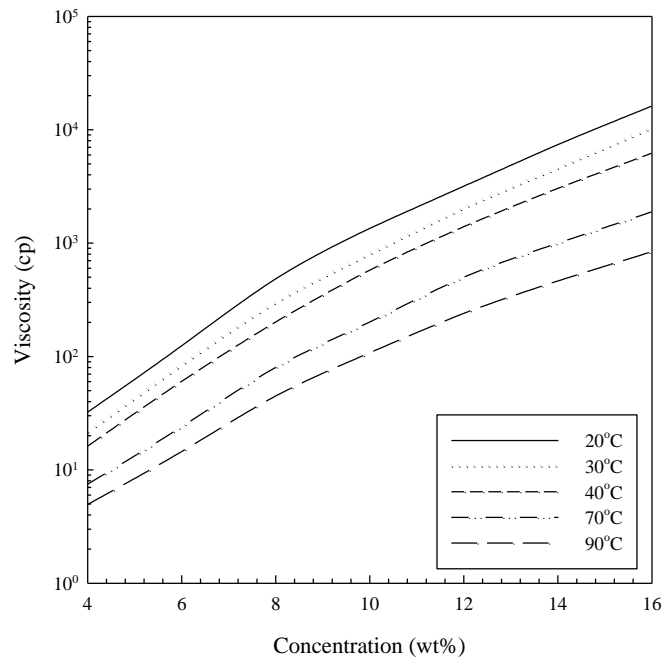


圖 2-4 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形  
 (其中，聚乙烯醇：DP = 1,700；DH = 98.5 - 99.2%)<sup>3</sup>

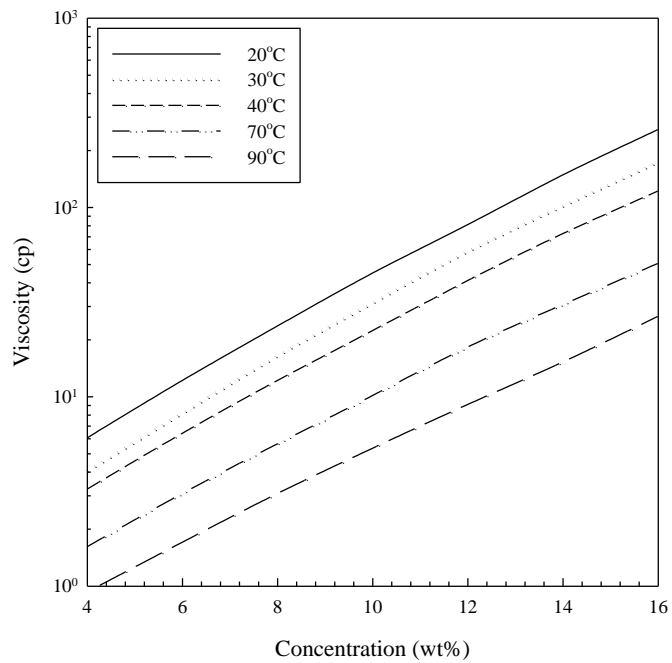


圖 2-5 聚乙稀醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形  
 (其中，聚乙稀醇：DP = 500；DH = 86 - 89%)<sup>3</sup>

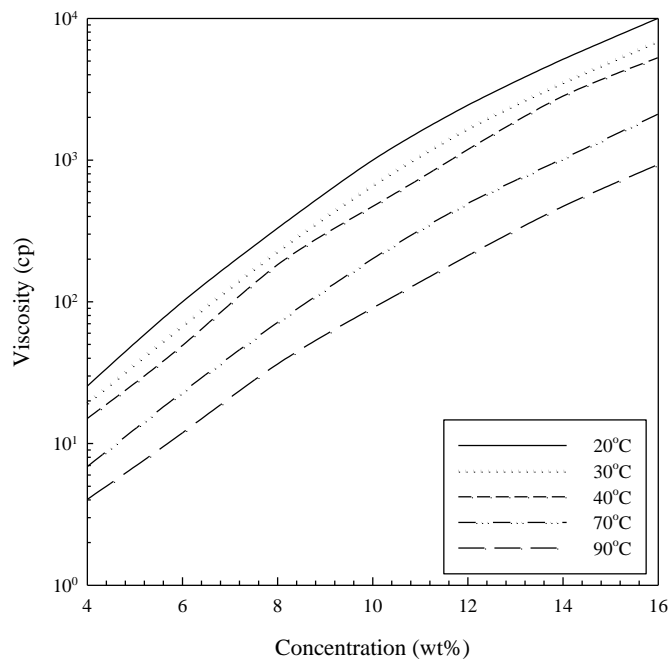


圖 2-6 聚乙稀醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形  
 (其中，聚乙稀醇：DP = 1,700；DH = 86 - 89%)<sup>3</sup>

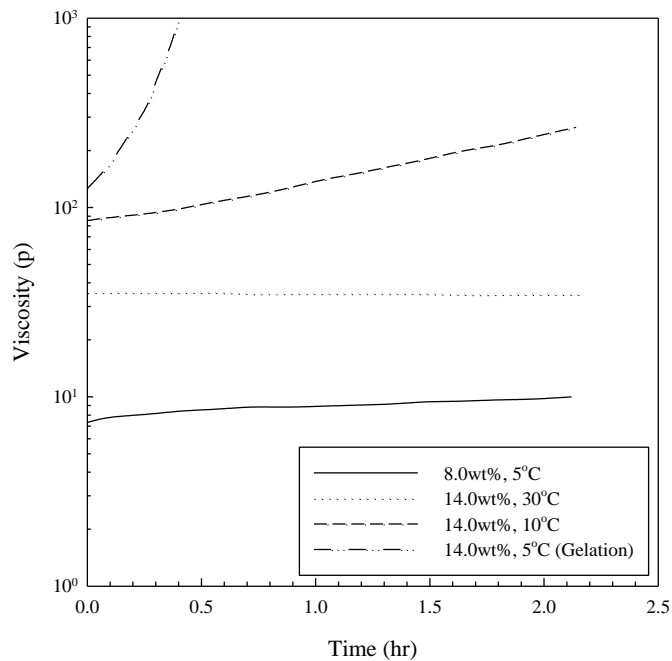


圖 2-7 聚乙烯醇溶液隨著靜置時間的增加，整體溶液黏度的變化情形  
(其中，聚乙烯醇：DP = 1,700 - 1,800; DH = 98 - 99%)<sup>12</sup>

水解程度較低的部分水解型聚乙烯醇，其溶液黏度較為穩定，因為高分子鍊中含有部分的疏水性醋酸基，可以降低分子間和分子內的氫鍵再次形成，如圖 2-8<sup>12</sup> 所示。

經由前面章節的敘述中得知：以相同的操作條件下，當聚乙烯醇的水解度下降時，降低了分子間和分子內的氫鍵形成與結晶性的結構，因此提高聚乙烯醇於水中的溶解度，但是當水解度持續降低時，更多的疏水性醋酸基反而不利其於水中的溶解；當增加分子鏈段中的醋酸基比例可以降低聚乙烯醇與水之間的交互作用力，使得整體溶液的黏度下降，但是醋酸基比例持續增加時，則會呈現出聚醋酸乙烯酯的特性，讓聚乙烯醇高分子產生膠凝化的現象，反而又使其溶液的黏度增加，此高分子溶液的現象可由圖 2-9<sup>4</sup> 表示。

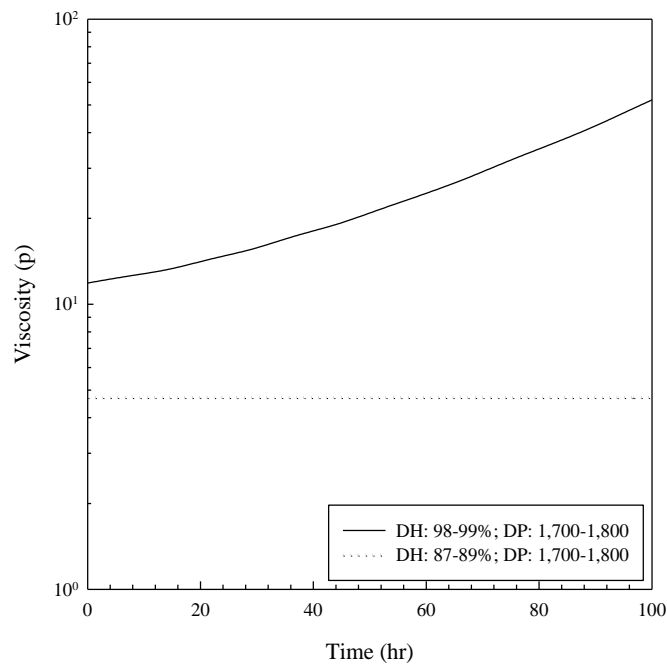


圖 2-8 聚乙烯醇溶液在不同靜置時間與水解程度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，溶液溫度為 5°C）<sup>12</sup>

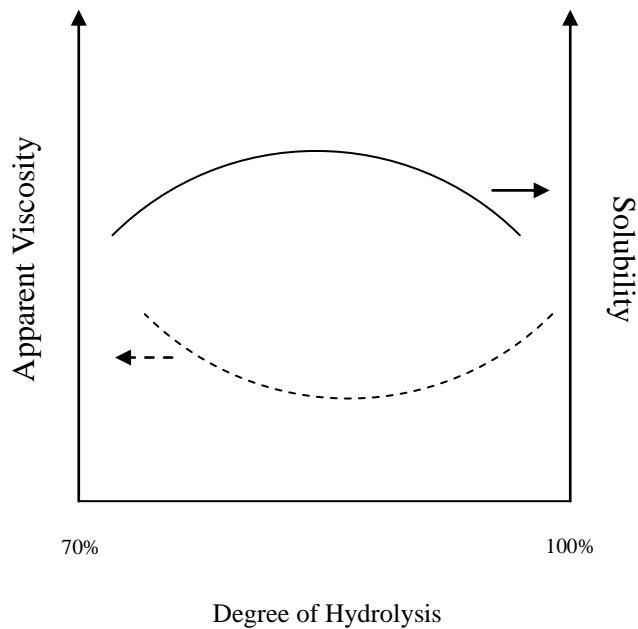


圖 2-9 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解程度的相互關係，以及聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間關係的示意圖<sup>4</sup>

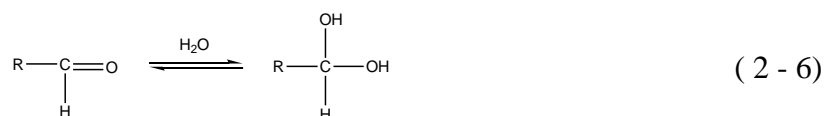


## 2-1-2 化學性質

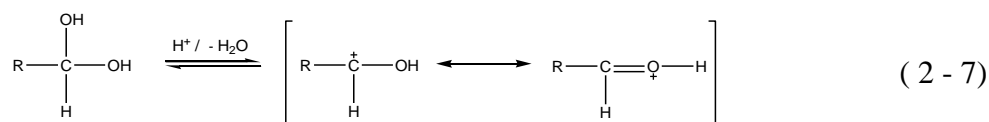
聚乙烯醇與其他的多元醇〔Polyhydric Alcohol, Polyol, 分子式  $C_nH_{2n+1}(OH)_n$ , 其中  $n \geq 2$ 〕有著相似的化學反應機制, 而目前商業化聚乙烯醇的應用, 除了上漿、製膜之外, 最主要的反應方式為加入醛類〔Aldehyde, 分子式  $R-CHO$ 〕進行縮醛化〔Acetalization, 分子式  $RCH(OR')_2$ 〕的反應, 如聚乙烯醇縮甲醛〔Poly(vinyl formal), PVF〕與聚乙烯醇縮丁醛〔Poly(vinyl butyral), PVB〕的反應。

### 2-1-2-1 縮醛化反應

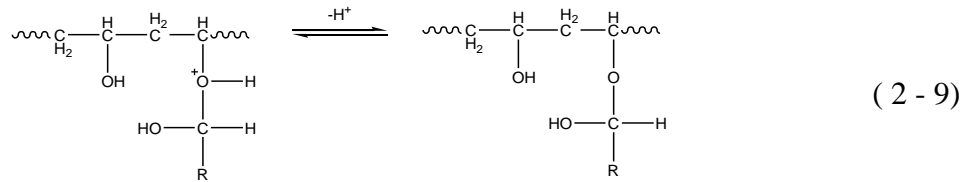
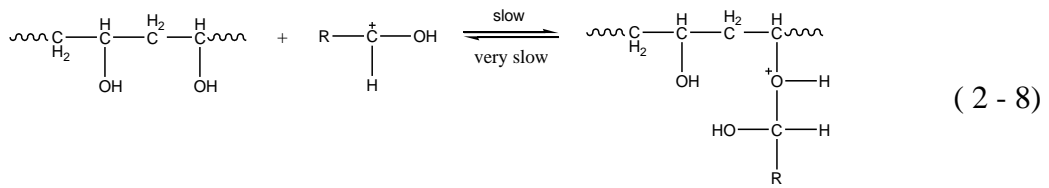
當低碳數的醛類溶於水中時, 會與水分子形成水合物 (Hydrate), 化學反應方程式如下<sup>16, 17</sup>:



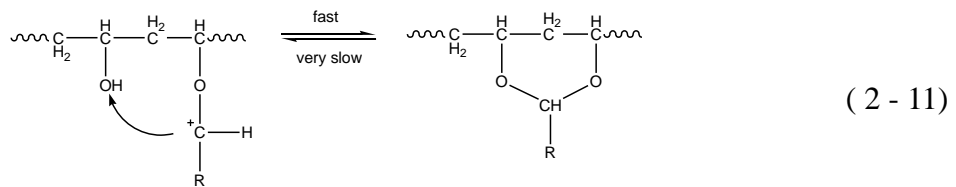
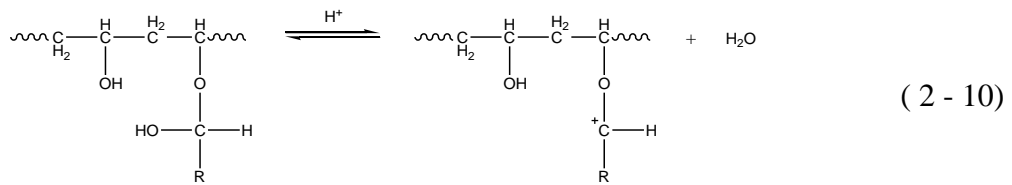
加入強酸之後, 強酸會在水中解離出帶正電的質子 (Proton), 經由質子的攻擊以及脫水的步驟, 可以產生醛類的共軛酸 (Conjugate acid), 化學反應方程式如下:



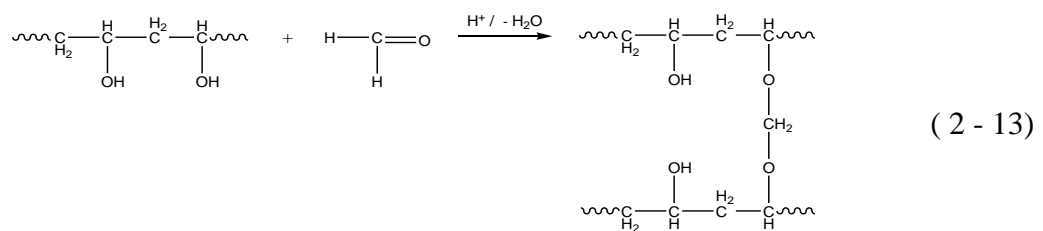
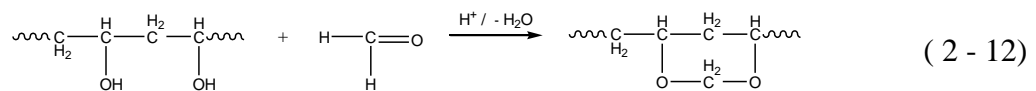
醛類的共軛酸則會與聚乙烯醇進行化學反應, 產生不穩定的半縮醛 (Hemiacetal), 化學反應方程式如下:



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：



在本研究聚乙烯醇縮甲醛的反應機制中，選用甲醛〔Formaldehyde，分子式 HCHO〕作為反應物和硫酸作為催化劑，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：



## 2-2 聚乙烯醇縮甲醛聚合物 (PVF Foam)

一般製備聚乙烯醇縮甲醛泡綿的方法，是利用添加造孔劑 (Pore-forming Agent) 或是發泡劑 (Blowing Agent)，在聚乙烯醇與甲醛進行交聯縮合時，添加不參與反應的氣體、液體或固體，使之在聚合物混合溶液當中占有一定的空缺，隨著縮醛反應的進行，形成聚乙烯醇縮甲醛的交聯結構，在反應完成後再將不參與反應的物質移除，即可獲得多孔性的高分子泡綿材料。

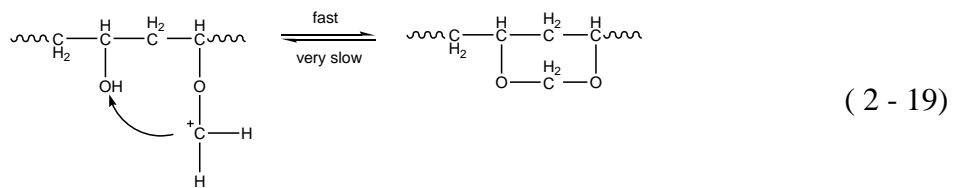
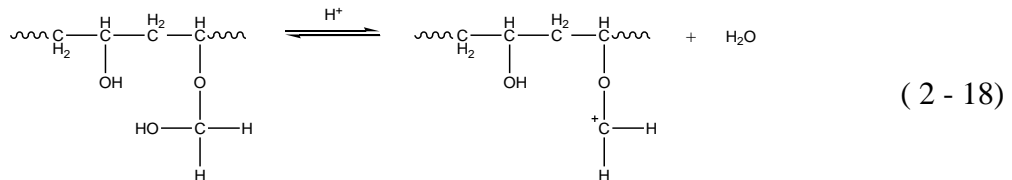
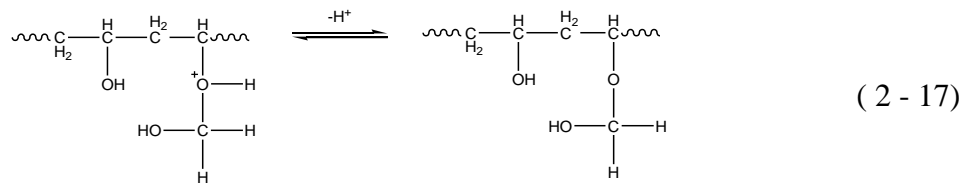
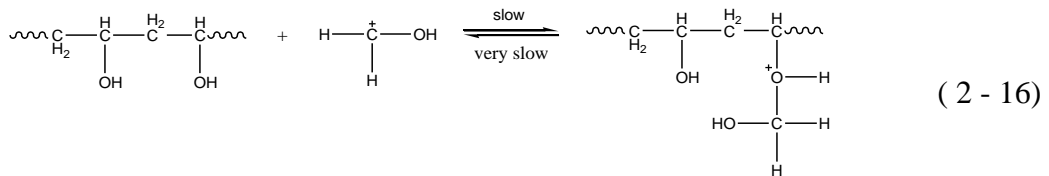
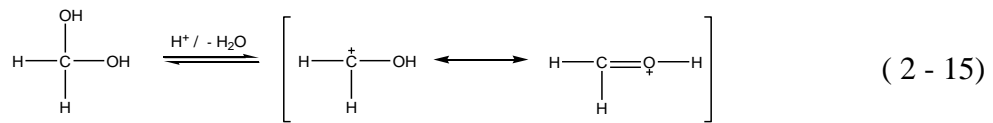
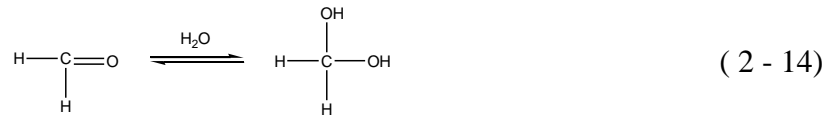
在本研究中，選擇小麥澱粉 [Wheat Starch, 分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ]，作為造孔劑，並且研究不額外添加造孔劑，直接經由聚乙烯醇和甲醛進行縮醛反應，隨著交聯反應的進行，而使溶質 (PVF) 和溶劑 ( $H_2O$ ) 之間的親和性下降，產生相分離的現象，以得到多孔性的高分子泡綿材料。

在聚乙烯醇縮醛反應時，整體反應的速率必須同步，否則隨著反應的進行，整體密度差異和成型速度的不同，因而導致縮醛後的 PVF 交聯結構出現破泡或是併泡的情形，產生高分子結構的塌陷，形成 PVF 孔洞不均一的現象。

聚乙烯醇縮甲醛泡綿材料為高孔隙率的網狀結構，在濕潤的情形下，為柔軟又富有彈性的吸水泡綿，而乾燥的情形下，為堅韌又耐衝擊的硬質材料，因為水分子為潤滑劑，可降低分子間和分子內之間的氫鍵，減少結晶性的結構形成，因此在應用上會受到限制。本研究中嘗試著另外添加乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 [Ethylene Vinyl Acetate, EVA, 分子式  $(CH_2CH_2)_n [CH_2CH(OCOCH_3)]_m$ ]，使其高分子鏈混摻於聚乙烯醇的分子鏈中，促使所製備的聚乙烯醇縮甲醛泡綿，具有不同的物理性質，並探討添加此乙烯-醋酸乙烯酯共聚物對 PVF 多孔性泡綿材料的影響。

## 2-2-1 聚乙烯醇縮甲醛反應

如2-1-2-1節所敘述，選用完全水解型的聚乙烯醇與甲醛進行縮醛反應，並添加硫酸做為催化劑，其化學反應是如下：



聚乙烯醇經過與甲醛的縮醛反應後，形成分子內縮醛和分子間縮醛，其反應方程式如(2-12)、(2-13)所示。

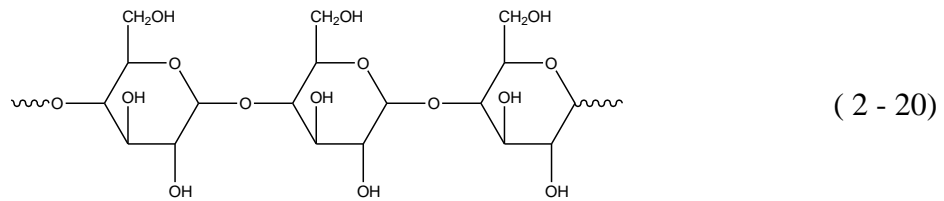
## 2-2-2 PVF Foam 結構的形成

### 2-2-2-1 添加造孔劑（澱粉）製備 PVF Foam

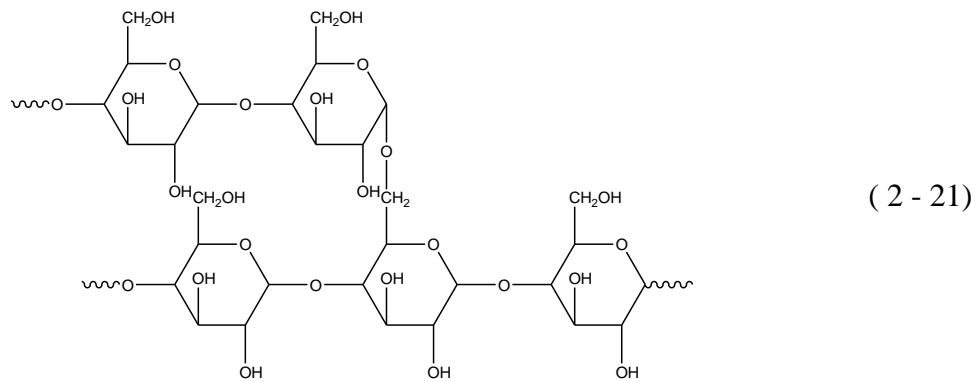
澱粉除了為提供食物熱量的來源外，其特殊的物理結構和化學反應特性，亦可以應用於食品加工和工業用途等<sup>18</sup>。

澱粉顆粒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，如表 2 - 1<sup>19</sup> 所示。由分子量的大小、直鏈澱粉與支鏈澱粉的比例含量以及澱粉粒子的粒狀結構，使得不同類型的澱粉具有其獨特的性質，其幾何結構如圖 2 - 10<sup>20</sup> 所示。

表 2 - 1 直鏈澱粉和支鏈澱粉的物理化學性質<sup>19</sup>

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

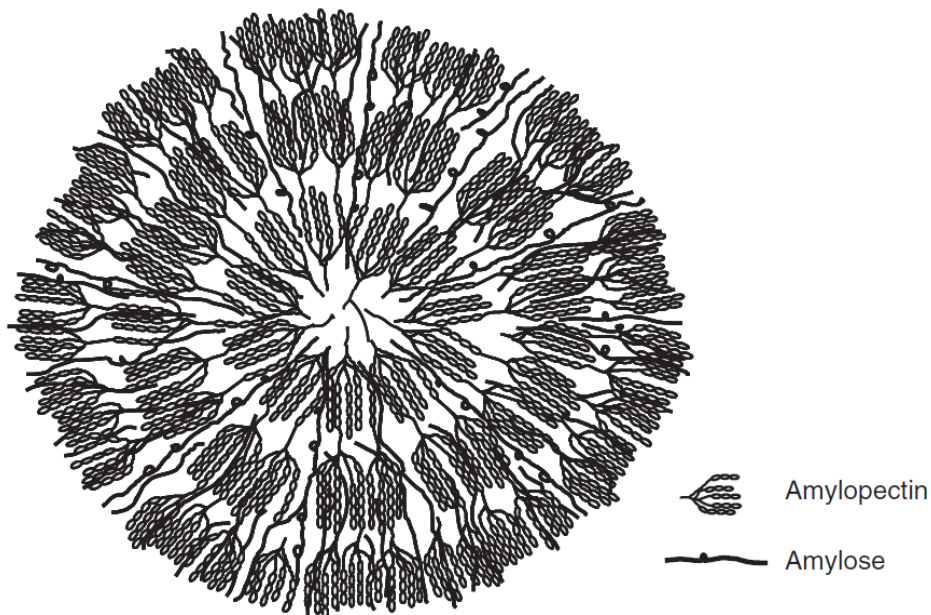


圖 2 - 10 澱粉顆粒組織的結構示意圖<sup>20</sup>

澱粉顆粒於冷水中並不會溶解，只會產生些微的膨脹，當溫度上升至特定溫度時，所提供足夠的熱量會讓澱粉顆粒中的分子鏈段，產生劇烈的震盪，破壞分子內交互作用力，使澱粉分子鏈段與水分子產生氫鍵作用力而親合，隨著水分滲入澱粉顆粒內部，使澱粉顆粒內的分子鏈規則排列減低、結晶性下降，當溫度上升至使澱粉分子的結晶性完全消失時，發生此現象的溫度區間即為糊化溫度範圍（Gelatinization Temperature Range）。

當澱粉加熱至糊化溫度時，隨著水分子滲透至澱粉顆粒內，澱粉分子內的交互作用力也降低，使澱粉顆粒逐漸膨潤 (Swelling)，此時溶液中的水分會大量減少而失去流動性，造成溶液的黏度大幅上升，因此溶液中澱粉含量愈高時，糊化後的黏度也愈高；當澱粉顆粒發生過度膨潤的情形時，若此時伴隨施予剪切作用力 (Sheer Stress)，會造成澱粉結構的崩解，使水分重新釋放出來，造成整體溶液黏度的下降。不同種類的澱粉顆粒，因為直鏈澱粉和支鏈澱粉的莫耳含量以及聚合度的高低差異，對於溫度的高低與剪切作用力的強弱有不同的敏感度，如圖 2 - 11<sup>20</sup> 所示。

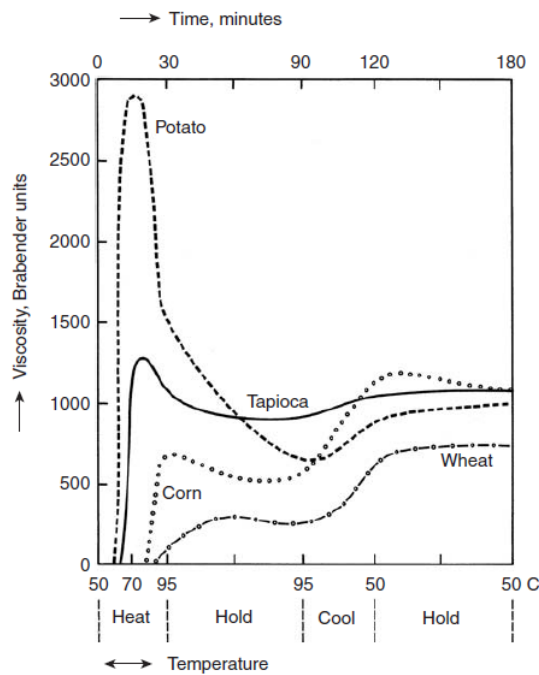


圖 2 - 11 一般常見的澱粉顆粒懸浮液，在不同溫度與操作條件下，整體溶液黏度的變化情形<sup>20</sup>

表 2-2 天然澱粉的糊化特性<sup>21</sup>

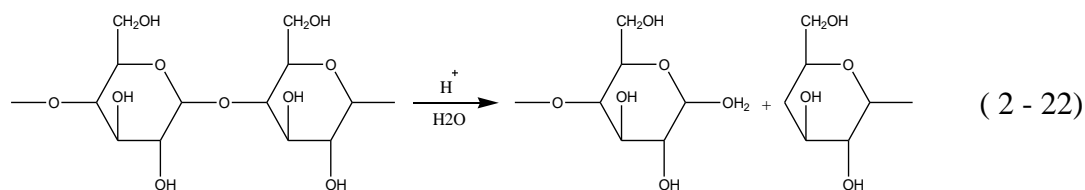
Property	Potato	Corn	Wheat	Tapioca	Waxy maize	Rice	Sorghum
Gelatinization							
temperature range (°C) <sup>a</sup>	58 - 63 - 68	62 - 67 - 72	58 - 61 - 64	59 - 64 - 69	63 - 68 - 72	68 - 74 - 78	68 - 74 - 78
Brabender							
peak viscosity (BU) <sup>b</sup>	2,900	700	250	1,200	1,100	500	700
Swelling							
power at 95°C <sup>c</sup>	1,150	24	21	71	64	19	22
Critical							
concentration at 95°C <sup>d</sup>	0.1	4.4	5.0	1.4	1.6	5.6	4.8
Paste viscosity							
	Very high	Medium	Medium-low	High	Medium-high	Medium-low	Medium
Cold paste texture							
	Long, stringy	Short, congealing	Short	Long	Long	Short	Short
Paste clarity							
	Translucent	Opaque	Opaque	Translucent	Translucent	Opaque	Opaque
Resistance to shear							
	Medium-low	Medium	Medium	Low	Low	Medium	Medium
Retrogradation rate							
	Medium	High	High	Low	Very low	High	High
<sup>a</sup> Determined by Kofler hot stage microscopy (onset-midpoint-end)							
<sup>b</sup> BU at 8% starch concentration							
<sup>c</sup> Weight of sedimented swollen granules per gram of dry starch							
<sup>d</sup> Critical concentration value: grams of dry starch per 100mL of water required to produce a paste at 95°C							



本研究將聚乙烯醇和甲醛作為反應物，而以硫酸做為催化劑進行交聯反應，以小麥澱粉做為造孔劑，以完全糊化的製程製備多孔性的 PVF Foam，其中酸鹼範圍控制在 pH 值為 0.5~1.0 之間。

在強酸的環境之下，聚乙烯醇的分子鏈與澱粉顆粒表面皆帶正電，因此具靜電排斥力，但聚乙烯醇和澱粉顆粒表面皆帶有大量的羥基官能基，使兩者的氫鍵作用力克服了靜電排斥力，因此聚乙烯醇高分子便容易交纏於澱粉顆粒的表面，使澱粉顆粒均勻分散，讓高分子溶液中占有一定體積的空缺。

本研究選擇小麥澱粉作為造孔劑，其因為單價便宜、粒徑較小、溶液黏度低降解速率較慢等特性，如表 2 - 2<sup>1</sup> 所示。隨著交聯反應的進行，在強酸性溶液與加熱的反應條件下，澱粉顆粒會被水解成葡萄糖和水，化學方程式如下所示：



當反應完成之後，再將水解反應所生成的葡萄糖水溶液，以及未反應完成的反應物和催化劑清除，即可得到 PVF Foam。

## 2-2-2-2 以反應型的相分離法製備 PVF Foam

聚乙烯醇同時具有親水性和疏水性的官能基，因此具有界面活性的性質。隨著聚乙烯醇和甲醛交聯反應的進行，縮醛後的高分子結構與水分子之間的親和性降低，產生 PVF 的交聯結構與水產生相分離的現象，形成多孔性的結構。

本研究中聚乙烯醇的濃度範圍在 9wt%~12wt% 之間，使用完全水解型的 PVA，因其具有高密度的羥基官能基，使高分子容易與水分子形成氫鍵，並且平均分散於溶液當中，形成勻相的高分子溶液。隨著交聯反應的進行，聚乙烯醇高分子鏈的部分羥基與甲醛進行縮醛反應，而逐漸減少高分子與水分子的氫鍵形成。交聯反應使高分子鏈互相靠攏，並將水分由高分子鏈之間排出，在溶液當中佔有一定體積的空缺，形成初始為勻相的聚乙烯醇水溶液，轉變為縮醛的交聯結構與水分子互相包覆的固-液混合相。當反應完成之後，將未反應完成的反應物和催化劑清除，即可得到多孔性的 PVF Foam。

隨著縮醛反應的進行，會發生 PVF 結構和水分子之間的親和性降低，水分子泡孔間親和性的作用，使水分子不斷的結合，產生併泡現象，讓水珠的直徑持續地成長。

在縮醛反應初期時，PVF 於水中的溶解度會迅速降低而被析出，併泡現象變得明顯；當縮醛反應率達到 40% 以上時，整體的溶液黏度過高，不再發生 PVF 泡孔壁膜流失現象，因此 PVF Foam 的孔徑大小趨於穩定。

### 2-3 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，又稱乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 [ Ethylene Vinyl Acetate, EVA 或稱 E/VAC ]，化學結構式為  $[(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n [\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)]_m]$ ，是由乙烯 (Ethylene, E) 和醋酸乙烯酯 (Vinyl Acetate, VAc) 共聚而製成，是一種無毒性、化學穩定性良好、抗老化和耐臭氧強度良好的高分子，而聚乙烯 (PE) 是高結晶而不透明的聚合物，藉由 EVA 高分子鏈中引入醋酸乙烯單體，因醋酸乙烯酯分子鏈中含有疏水性的醋酸基，減少 EVA 分子內與分子間的氫鍵形成，降低 EVA 高分子的結晶度，使得 EVA 的透明度比 PE 高。

醋酸乙烯酯的存在，相較 PE 而言，EVA 更具有良好的柔軟度 (Flexibility)、韌性和抗衝擊性等性質，使其擁有橡膠般的彈性。隨著醋酸乙烯酯含量的增加，提升與極性物質表面的黏著力、EVA 的韌性、抗衝擊性、填料相容性和熱密封性能，而被廣泛應用於發泡鞋材、包裝膜、熱溶膠、電線電纜及玩具等，而最常見的應用是黏著劑與塗料添加物。當 EVA 所含的醋酸乙烯酯減少時，能干擾結晶性的醋酸基含量減少，使其性能接近於聚乙烯，而造成剛性、耐磨性和電絕緣性等物理性質的提高。而未乾透的 EVA 薄膜，具有優異的水氣阻隔性 (water-vapor-barrier)，但氣體阻隔性 (gas-barrier) 差<sup>22-24</sup>。

### 2-3-1 EVA 製備方法

製備 EVA 的主要原料為乙烯和醋酸乙烯，其生產方法主要有整體聚合法、溶液聚合法和乳化聚合法三種，其中本體聚合法的生產方式與低密度聚乙烯製法相似。以下為 EVA 於整體聚合法、溶液聚合法和乳化聚合法三種製備方法的簡介<sup>25,26</sup>：

#### 1. 本體聚合法 (Mass Polymerization)

本體聚合又稱為整體聚合或是塊狀聚合，在此反應系統當中，不含有不參與反應的物質，例如水或是其它溶劑，僅於乙烯和醋酸乙烯的單體混和中添加引發劑 (Initiator)，使單體進行聚合反應。由於此法無利用溶劑來減低整體黏度，但會在反應時提高單體的量，使其整體容易黏度降低，但產品的均一性較差。

#### 2. 溶液聚合法 (Solution Polymerization)

此反應方法是將乙烯單體、醋酸乙烯單體和起始劑溶於適當溶劑中而進行聚合反應。溶劑於反應當中作為稀釋劑 (Thinner)，降低其整體溶液的黏度，使其易於攪拌並幫助反應過程中的熱量散發，溶液聚合法反應的溫度控制也比本體聚合反應來的容易。若溶劑不易與產物分離，將會影響產物的純度。所以適當溶劑的選擇，是影響產品品質的關鍵原因。

#### 3. 乳化聚合法 (Emulsion Polymerization)

是沿用至今最早的工業聚合製程。此反應是將乙烯單體和醋酸乙烯單體加入含有乳化劑 (Emulsifier) 的水溶液當中，單體在水中乳化成粒子約為  $1\mu$  左右的微粒，呈現出類似於牛奶的乳液 (Latex)。而乳化劑亦稱為界面活性劑 (Surfactant)。在乳液中加入起始劑使乳化微粒進行聚合反應，由於其粒子小，故而在同一粒子中濃度和溫度的差異不大，EVA 聚合物的形成不會影響到整個系統的黏度。此聚合方法的反應速

率較為快速，反應溫度亦較低，所生成的反應熱，可藉由水相來吸收，所以此法的热傳問題比本體聚合反應較為容易控制。在反應完成之後，產物經由脫水而不須經過分離的手續，即可以直接被使用，其聚合物所得之乳膠，可應用於塗料 (Coating) 和黏著劑等。

其中製備 EVA 的起始劑為過氧化物，常用的起始劑為過氧化苯甲醯【Benzoyl Peroxide, BPO, 化學結構式  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}]_2$ 】；乳化劑則選用酒石酸 [Tartaric Acid, 化學結構式  $\text{HOOCCHOHCHOHCOOH}$ ]，又稱為 2,3-二羥基丁二酸 (2,3-dihydroxybutanedioic acid)。其 EVA 製造流程如圖 2 - 12 所示。

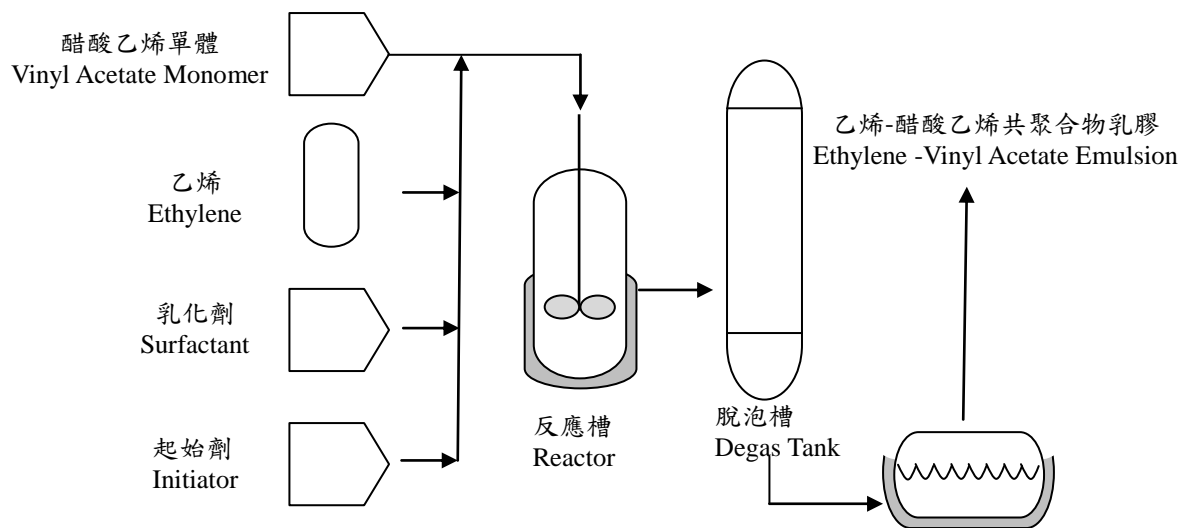


圖 2 - 12 EVA 製造流程<sup>23</sup>

## 2-3-2 應用領域

EVA 應用產品共分成三種等級，由低階至高階分別為：發泡級 EVA、熱熔膠級 EVA、太陽能級 EVA，愈高階的產品毛利愈高；太陽能級 EVA（又稱太陽能電池封裝膜 EVA），由於具有高附加價值，且利潤較傳統 EVA 來得高。

隨著醋酸乙烯酯的含量不同，其製備方法與其物理性質也不同，因此乙烯和醋酸乙烯酯的比例，影響著應用的領域。其中 EVA 共聚物比例、製造方法與應用範圍關係如下所示<sup>27</sup>：

1. 醋酸乙烯酯含量在 10 – 40wt %：用本體聚合法合成，其操作壓力  $\geq$  103MPa（約為 15,000psi）<sup>27</sup>，可用高壓聚乙烯的裝置合成。其比聚乙烯柔軟、透明性良好且有具良好黏著性，主要產品為包裝袋、彈性薄膜、醫療用具、發泡鞋底和塗料等，其中醋酸乙烯酯含量在 21 – 40wt % 被廣泛應用在熱熔膠的使用。
2. 醋酸乙烯酯含量在 45wt %<sup>27</sup>：用溶液聚合法合成，其操作壓力為 34.5 MPa（約為 5,000psi），其富有橡膠的彈性，可應用於製作特殊橡膠、汽車配件等。
3. 醋酸乙烯酯含量在 70 - 90wt %<sup>27</sup>：用乳液聚合法合成，其操作壓力為 2.07 - 5.2 MPa（約為 300 - 750psi），主要應用於黏著劑和塗料等。

### 第三章 實驗方法

#### 3-1 實驗流程圖

##### 3-1-1 實驗反應流程

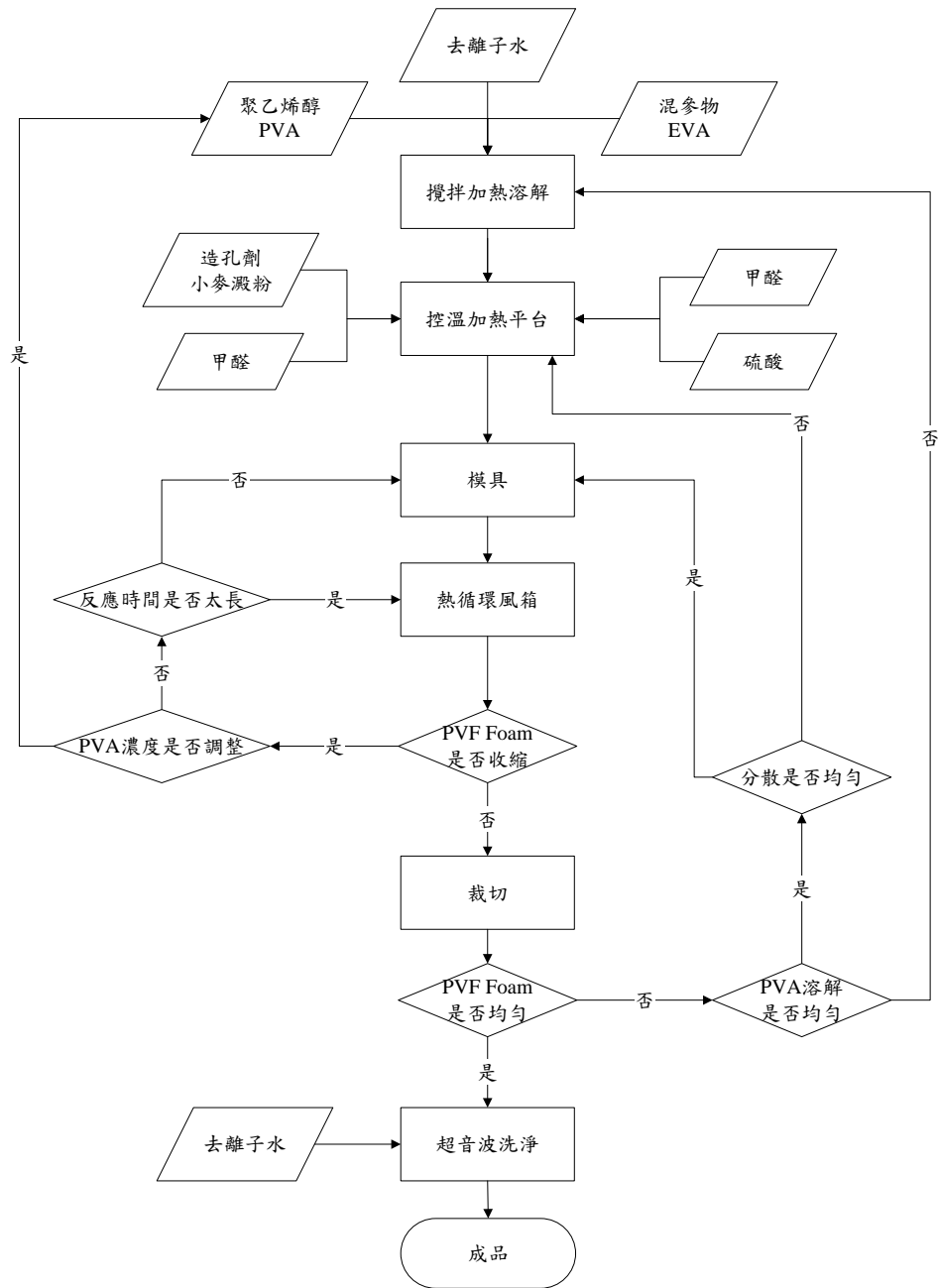


圖 3-1 聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備流程

實驗反應流程詳細內容請參閱 3-4 節。

### 3-1-2 實驗測試流程

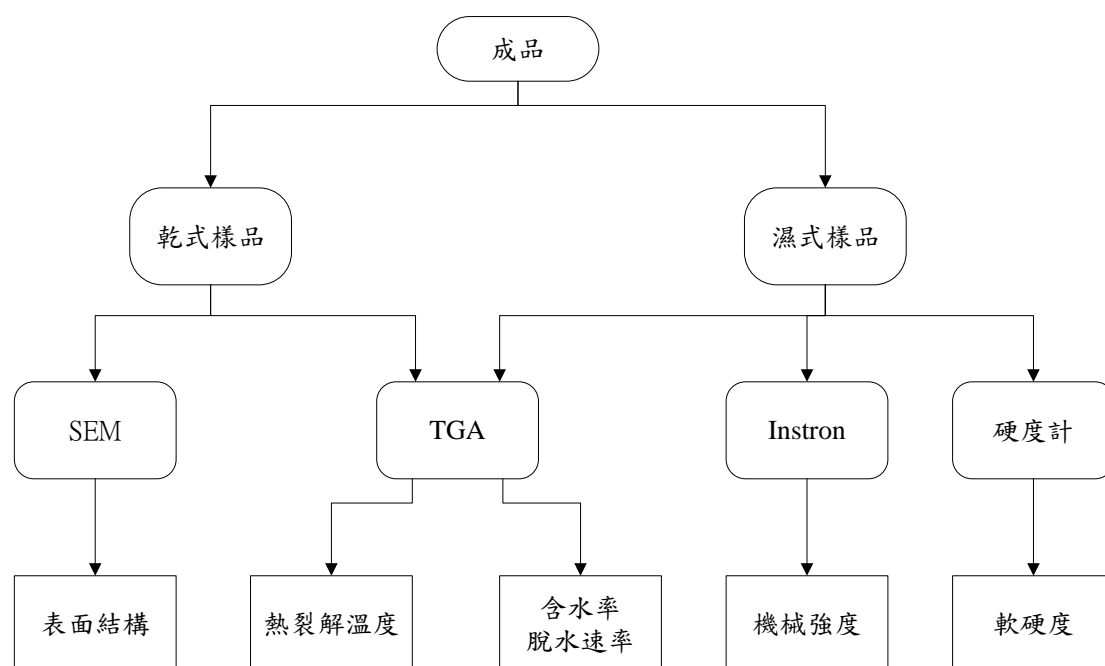


圖 3-2 聚乙炔醇縮甲醛泡棉的物理性質測試流程圖

將 PVF Foam 成品進行物性測試，其樣品前製作業區分為乾試樣品與濕式樣品。其中乾式樣品為製備出 PVF Foam 之後，再經由冷凍乾燥的方式進行乾燥，使用 SEM 拍攝試片的表面結構。另外以 TGA 進行 PVF Foam 的熱裂解測試。

PVF Foam 以濕潤的狀態，利用 TGA 測試 PVF Foam 的含水率與脫水速率、利用 Instron 測試 PVF Foam 的機械強度和利用硬度計測試 PVF Foam 的軟硬度。



### 3-2 實驗儀器

本研究所使用的儀器如下：

表 3-1 實驗儀器清單

儀器名稱	生產公司	型號
磁石攪拌器	CORNING (USA)	PC - 420D
數位式電動攪拌機	IKA (Germany)	RW 20 digital
數位式均質機	IKA (Germany)	T 25 digital ULTRA-TURRAX
均質機專用分散刀頭	IKA (Germany)	S 25 KV - 25G
電子天平	AND (Japan)	HF - 300
微量電子天平	PRECISA (Switzerland)	XB - 120A
超音波洗淨器	DELTA (Taiwan)	D80H
加熱平台	PHILIPS (Netherlands)	HD4412
充電式吸管輔助器	DRUMMOND (USA)	Dm4 - 040 - 100NC
熱風循環烘箱	Cheng Sang (Taiwan)	DO - 8
直立式超低溫冷凍櫃	Thermo Scientific Forma (USA)	Forma 705
冷凍乾燥機	PANCHUM	CT - 5000D
油式真空泵浦	ULVAC (Japan)	G - 100D
去離子水製造機	Barnstead (USA)	D11901
試管振盪器	Scientific Industries (USA)	SIG - 560
紫外光/可見光分光光譜儀	SHIMADZU (Japan)	UVmini - 1240
材料試驗機	CHUNYEN (Taiwan)	
桌上型酸鹼度計	SUNTEX (Taiwan)	SP - 701
多功能控溫高速離心機	eppendorf (Japan)	5804R
真空濺鍍鍍金機	JEOL (Japan)	JFC - 1600
場發射掃描式電子顯微鏡	JEOL (Japan)	JSM - 7000F
數位式黏度計	TOKI SANGYO (JAPAN)	TVC - 7
拉力試驗機	INSTRON (USA)	4467
熱重分析儀	DuPont (USA)	TA Q50
海棉硬度計	PTC (USA)	302SL

### 3-3 實驗藥品

本研究所使用的儀器如下：

表 3 - 2 實驗藥品清單

藥品名稱	生產公司	型號
聚乙烯醇 Poly(vinyl alcohol)	CCP (Taiwan)	BF08, 99.3wt%, DP: 800; 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
乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 Ethylene Vinyl Acetate	DCC (Taiwan)	DA265, E: 12.3%, VAC: 52.3%, AA: 35.4% CAS No.: 24937 - 78 - 8
小麥澱粉 Wheat Starch	SIGMA - ALDRICH (USA)	S5127, Unmodified CAS No.: 9005 - 25 - 8
醋酸銨 Ammonium Acetate	SIGMA - ALDRICH (USA)	32301, 98% CAS No.: 631 - 61 - 8
2, 4 - 戊二酮 2, 4 - Pentanedione	Alfa Aesar (USA)	A14117, 99% CAS No.: 123 - 54 - 6
醋酸 Acetic Acid	J. T. Baker (USA)	E50802, 99.9% CAS No.: 64 - 19 - 7

### 3-4 PVF Foam 的製備

由表 3-2 可知所購得的硫酸濃度為 95~97%，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 2 完成之後，將血清瓶靜置並自然冷卻至室溫。
4. 當步驟 3 完成之後，將血清瓶置於超音波震盪器中震盪 30min。
5. 當步驟 4 完成之後，即可得到濃度 50wt% 的硫酸。

#### 3-4-1 添加造孔劑（小麥澱粉）或混入 EVA 製備 PVF Foam

本實驗使用聚合度 800 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，調整 PVA 濃度為 7wt% 至 10wt% 之間，添加整體溶液含量為 3.0% 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 PVF Foam。以 PVA 濃度為 8wt% 和小麥澱粉 3wt% 的實驗參數條件為例，其實驗方法如下：

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 40g 的聚乙烯醇固體粉末，置於 1L 的燒杯中備用。
3. 使用電子天平，秤取 15g 的小麥澱粉，置於 250mL 的燒杯中備用。
4. 當步驟 2 完成之後，使用 500mL 的量筒，量取 300mL 的去離子水，加入步驟 2 的燒杯中備用。
5. 當步驟 3 完成之後，使用 50mL 的量筒，量取 30mL 的去離子水，加入步驟 3 的燒杯中，利用磁石攪拌器持續攪拌備用。
6. 使用 100mL 的量筒，量取 40mL 的甲醛溶液，置於量筒內備用；

7. 使用 50mL 的量筒，量取 20mL 的甲醛溶液，置於量筒內備用。
8. 使用 25mL 的量筒，量取 25mL 的硫酸溶液，置於量筒內備用。
9. 使用數位式電動攪拌機與加熱平台，將步驟 4 的反應物由常溫加熱至沸騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 300rpm，加熱平台的加熱功率分為兩段式加熱：加熱功率 900W，加熱至 95°C，加熱時間 40min；加熱功率 1200W，加熱至沸騰，加熱時間 10min，總加熱時間大約為 50 min。
10. 當步驟 9 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 10 完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，轉速設定為 300rpm，將步驟七中 40mL 的甲醛溶液加入步驟的小麥澱粉溶液，利用磁石攪拌器均勻的混合 5min 後，緩慢的加入步驟 9 的燒杯中，讓溶液充分混合的時間為 2min，此時利用去離子水將整體溶液的體積定位至 455mL。
12. 當步驟 11 完成之後，將數位式電動攪拌機關閉，並且自然降溫至 50°C。
13. 當步驟 12 完成之後，使用數位式電動攪拌機攪拌，轉速設定為 100rpm，將步驟 7 和步驟 8 的溶液，緩慢的加入步驟 12 的燒杯中，讓溶液充分混合的時間為 2min，此時利用去離子水將整體溶液的體積定位至 500mL。
14. 當步驟 13 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 14 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 15 完成之後，將各個樣品在濕潤的情況下，密封於夾鏈袋中，即可得到聚乙烯醇縮甲醛泡棉。

17. 當步驟 16 完成之後，整體溶液中改變 PVA 濃度為 7wt%、8wt%、9wt%、9.5wt%、10wt% 和 11wt%，固定小麥澱粉的含量為 3.0wt%，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛(甲醛添加量隨 PVA 含量的增加而增加，其添加的比例為 PVA 的 1.5 倍)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 PVF Foam。
18. 製備混摻 EVA 的 PVF Foam，則是固定 PVA 濃度為 8wt%，額外添加 EVA，改變其含量為 1wt%、2wt%、3wt% 和 4wt%，小麥澱粉的含量為 3wt%，依照上述實驗步驟來製備 PVF Foam。

### 3-4-2 利用反應型的相分離法製備 PVF Foam

使用聚合度為 800 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，整體溶液濃度為 9wt% 至 12wt% 的 PVA 溶液在不同的操作溫度下，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 50°C 或是 60°C，利用反應型的相分離法製備 PVF Foam。以 PVA 液濃度為 9.5wt% 與反應溫度為 60°C 的反應參數為例，實驗方法如下：

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 47.5g 的聚乙烯醇固體粉末，置於 1L 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，使用 500mL 的量筒，量取 330mL 的去離子水，加入步驟 2 的燒杯中備用。
4. 使用 50mL 的量筒，量取 50mL 的甲醛溶液備用。
5. 使用 25mL 的量筒，量取 21.25mL 的甲醛溶液備用。
6. 使用 25mL 的量筒，量取 25mL 的硫酸溶液備用。
7. 使用數位式電動攪拌機與加熱平台，將步驟 3 的反應物由常溫加熱至沸

騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 300rpm，加熱平台的加熱功率分為兩段式加熱：加熱功率 900W，加熱至 95°C，加熱時間 40min；加熱功率 1200W，加熱至沸騰，加熱時間 10min，總加熱時間大約為 50min。

8. 當步驟 7 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 50°C。
9. 當步驟 8 完成之後，使用數位式均質機均勻將溶液充分的混合，轉速設定為 8,000rpm，並加入步驟 4 中的甲醛溶液，充分混合的時間為 5min，此時利用去離子水將整體溶液的體積定位至 454mL。
10. 當步驟 9 完成之後，持續使用數位式均質機攪拌，轉速設定為 8,000rpm，將步驟 5 和步驟 6 的溶液混合並緩慢加入步驟 9 燒杯中，讓反應溶液充分混合的時間為 2min。
11. 當步驟 10 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。
12. 當步驟 11 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。
13. 當步驟 12 完成之後，將各個樣品在濕潤的情況下，密封於夾鏈袋中，即可得到聚乙烯醇縮甲醛泡棉。
14. 當步驟 13 完成之後，改變整體溶液的 PVA 濃度為 9wt%、9.5wt%、10wt%、11wt% 和 12wt%，混合甲醛（甲醛添加量隨 PVA 含量的增加而增加，其添加的比例為 PVA 的 1.5 倍）與硫酸進行縮醛反應，分別在 50°C（反應時間為 12hr）和 60°C（反應時間為 8hr）的操作溫度，重複上述的實驗步驟來製備 PVF Foam。

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

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

#### 3-5-1 標準檢量線的製作

1. 開啟冷卻循環水槽，將雙層真空玻璃反應槽預熱，溫度控制在 40°C。
2. 使用 10mL 吸量管、充電式吸管輔助器、100mL 的定量瓶和去離子水，將甲醛溶液進行稀釋，稀釋濃度如下：0.24wt%、0.48 wt%、0.96 wt%、1.44 wt%、1.92 wt%、2.4 wt%、4.8 wt% 和 7.2 wt%，並置於 20mL 的樣品瓶中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，使用 1mL 吸量管、充電式吸管輔助器、100mL 的定量瓶和去離子水，將各個濃度的甲醛溶液分別稀釋 10,000 倍，作為甲醛標準溶液使用，置於 20mL 的樣品瓶中備用。
4. 使用電子天平，稱取 15g 的醋酸銨粉末，置於 250mL 的燒杯中備用。
5. 當步驟 4 完成之後，使用 100mL 的量筒，量取 80mL 的去離子水，加入步驟四的燒杯中，使用磁石攪拌器攪拌溶解，轉速設定為 100rpm，溶解時間為 1hr。
6. 當步驟 5 完成之後，在步驟五的溶液中加入 0.3mL 的醋酸和 0.2mL 的 2, 4 - 戊二酮，並且以 100mL 的定量瓶將溶液定位至 100mL，將此溶液作為指示液使用，置於 250mL 的燒杯中備用。
7. 使用 10mL 吸量管和充電式吸管輔助器，分別量取步驟三的甲醛標準溶液和步驟 6 的指示液各 5mL，各置於 15mL 的離心管中，使用試管振盪器混合均勻，置於雙層真空玻璃反應槽，作為恆溫水浴槽使用，反應時間為 1hr。

- 當步驟 7 完成之後，使用紫外光/可見光分光光譜儀進行測試，波長設為 412nm，使用去離子水作為背景值，取用步驟 7 中不同甲醛反應溶液的濃度，對應在此波長下的吸收值，即可得到標準檢量線。

### 3-5-2 甲醛濃度測量

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



## 3-6 物性測試

### 3-6-1 乾燥試片製備

在本研究中，若 PVF Foam 的樣品是以乾式的方式進行物理性質的測定，皆是以冷凍乾燥的方式進行製備，此乾燥的方式如下：

1. 開啟冷凍乾燥機，暖機時間為 1hr。
2. 將 PVF Foam 的樣品，裁切為適當的尺寸，使用直立式超低溫冷凍櫃，將樣品置於  $-86^{\circ}\text{C}$  的環境下迅速冷凍，冷凍時間為 1hr。
3. 當步驟 1 和 2 完成之後，將樣品放入冷凍乾燥機中，利用油式真空泵浦抽真空，真空度維持在  $1.5 \times 10^{-3} - 3.0 \times 10^{-3} \text{atm}$ ，乾燥時間為 8hr。
4. 當步驟 3 完成之後，使用夾鍊袋將乾燥完成的樣品封存，並且避免水分再次的吸附其表面上，即可進行其他物理性質的測試。

### 3-6-2 表面結構分析 — Field Emission-Scanning Electron

#### Microscope (FE-SEM)

1. 利用 3-4 節的方法，製備出 PVF Foam 之後，再經由冷凍乾燥的方式進行乾燥。
2. 當步驟 1 完成之後，使用真空濺鍍鍍金機，真空度控制在 5.0Pa 以下，濺鍍電壓為 20mA，濺鍍時間為 80sec，即可得到各個 PVF Foam 的樣品試片。
3. 當步驟 1 完成之後，使用場發射掃描式電子顯微鏡，將電壓設定為 5 - 15kV，真空度維持在  $9.6 \times 10^{-5} - 9.7 \times 10^{-5} \text{Pa}$  之間，進行 PVF Foam 樣品的照片拍攝，而拍攝倍率為 25、50、100、300 和 500 倍。

### 3-6-3 機械強度與拉伸長度分析 — Instron

1. 利用 3-4 節的方法，製備 PVF Foam 的樣品。
2. 當步驟 1 完成之後，維持濕潤狀態，利用材料試驗機裁切出啞鈴型的標準試片，截面積的寬度維持在 10.5mm，厚度控制在 2.5 - 4.5mm 之間。
3. 當步驟 2 完成之後，使用拉力試驗機，利用 100N 的荷重元，拉伸速度設定為 20mm/min，記錄應力與應變的關係，即可得到各個樣品的拉伸試驗結果。

### 3-6-4 含水率與脫水速率分析 — Thermogravimetric Analysis (TGA)

#### 3-6-4-1 含水率分析

1. 利用 3-4 節的方法，製備 PVF Foam 的樣品。
2. 當步驟 1 完成之後，將 PVF Foam 的樣品裁切為 20.0 - 25.0mg 左右的大小，置於 250mL 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，使用 150mL 的量筒，量取 100mL 的去離子水，加入步驟 2 的燒杯中，以超音波洗淨器進行震盪，震盪時間為 30min。
4. 當步驟 3 完成之後，將此吸飽水分的 PVF Foam 樣品，利用 TGA 進行熱重變化的分析。其中，PVF Foam 樣品的升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 600°C，紀錄 PVF Foam 的重量隨著溫度上升的變化情形。
5. 當步驟 4 完成之後，由 TGA 所測量的結果來計算 PVF Foam 樣品在水份蒸發前後的重量變化，即可得到 PVF Foam 的含水率多寡。

### 3-6-4-2 脫水速率

1. 利用 3-4 節的方法，製備 PVF Foam 的樣品。
2. 當步驟 1 完成之後，將 PVF Foam 的樣品裁切為 20.0 - 25.0mg 左右的大小，置於 250mL 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，使用 150mL 的量筒，量取 100mL 的去離子水，加入步驟 2 的燒杯中，以超音波洗淨器進行震盪，震盪時間為 30min。
4. 當步驟 3 完成之後，將此吸飽水分的 PVF Foam 樣品，利用 TGA 進行熱重變化的分析。其中，PVF Foam 樣品的升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 50°C 之後持溫 50min，紀錄 PVF Foam 的重量隨著時間增加的變化情形。
5. 當步驟 4 完成之後，由 TGA 所測量的結果比較各個 PVF Foam 樣品的水份脫附速度之快慢，來判斷 PVF Foam 樣品的保水性。

### 3-6-5 硬度分析

1. 利用 3-4 節的方法，製備 PVF Foam 的樣品。
2. 當步驟 1 完成之後，將 PVF Foam 的樣品裁切 7~10mm 的厚度。
3. 當步驟 2 完成之後，將 PVF Foam 的樣品維持在濕潤狀態。
4. 當步驟 4 完成之後，利用手持式硬度計量測硬度，並記錄數值。

## 第四章 結果與討論

本研究中製備聚乙烯醇縮甲醛泡棉的材料選用，則是使用完全水解型且聚合度為 800 的聚乙烯醇作為反應物，利用甲醛與聚乙烯醇高分子進行縮醛交聯反應，並使用硫酸做為催化劑，來製備 PVF Foam。本研究採取三種製備 PVF Foam 的方法：第一種為在聚乙烯醇和甲醛進行反應過程當中，添加不參與任何反應的小麥澱粉作為造孔劑；第二種製備方法為不添加任何造孔劑，而是利用聚乙烯醇與甲醛反應性的增加，使其降低與水的親和性，產生相分離的現象來製備；第三種則是反應物除了聚乙烯醇之外，另外混入 EVA，並添加小麥澱粉作為造孔劑來製備 PVF Foam。

本研究所探討的相關內容如下：

1. PVA 與甲醛進行縮醛反應的反應率分析：以 UV-Visible Spectrophotometer 測量濃度為 8wt% 的 PVA 溶液，在不同的反應時間之下，整體溶液中甲醛所殘餘的濃度，利用此濃度變化量，推算出 PVA 與甲醛所進行縮醛反應的轉化率。
2. PVF Foam 的製備條件：
  - (1) 添加造孔劑(小麥澱粉)製備 PVF Foam: 以 7wt%、8wt%、9wt%、9.5wt%、10wt% 和 11wt% 的 PVA 濃度，固定添加 3wt% 的小麥澱粉，再混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，其反應溫度為 60°C。
  - (2) 利用反應型的相分離法製備 PVF Foam: 以總體積為 9wt%、9.5wt%、10wt%、11wt% 和 12wt% 的 PVA 濃度，進行縮醛反應，其反應溫度為 60°C 和 50°C。
  - (3) 混入 EVA 並添加造孔劑製備 PVF Foam: 固定 8wt% 的 PVA 濃度與 3wt% 的小麥澱粉，以總體積為 1wt%、2wt%、3wt% 和 4wt% 的 EVA 濃度混入反應中，進行縮醛反應，其反應溫度為 60°C。

### 3. PVF Foam 的物性分析：

- (1) 以 SEM 進行 PVF Foam 表面結構的拍攝並觀察。
- (2) 以 Instron 測量 PVF Foam 的機械強度，來比較 PVF Foam 的 modulus 與拉伸倍率。
- (3) 以 TGA 進行 PVF Foam 的含水率與脫水速率分析，比較不同操作條件下 PVF Foam 的差異。
- (4) 以硬度計測量 PVF Foam 的軟硬度，並比較其關係。

## 4-1 反應率分析

使用完全水解型且聚合度為 800 的聚乙烯醇作為反應物，固定 8wt% 的聚乙烯醇濃度，混合甲醛進行縮醛反應，並控制反應溫度為 60°C，使用 UV-Visible Spectrophotometer 來量測不同反應時間之下，甲醛濃度的變化量，來計算出聚乙烯醇縮甲醛的反應率。

使用 3-5-1 節的測試方法得到甲醛的濃度變化，即可得到如圖 4-1<sup>28</sup> 的標準檢量線。在聚乙烯醇縮甲醛的反應中，隨著反應時間的增加，甲醛殘餘的濃度會隨之下降，即聚乙烯醇縮甲醛的反應率隨時間的增加而上升。如圖 4-2<sup>28</sup> 所示，反應溫度為 60°C 和反應時間為 8hr 時，反應率會趨於一個穩定值。

在反應時間為 8hr 之後，反應率趨於穩定值，其原因為聚乙烯醇縮甲醛的交聯結構，隨著反應時間的增加而逐漸形成，使得高分子鏈段彼此相互牽制，導至聚乙烯醇高分子鏈中的羥基與甲醛相互接觸而反應的機率降低，因此反應率會趨於穩定值。而本研究中，製備 PVF Foam 的反應溫度設為 60°C 和反應時間為 8hr。另外，比較不同反應溫度下，以相分離法製備 PVF Foam 的另一個反應條件，則是反應溫度為 50°C 和反應時間為 16hr。

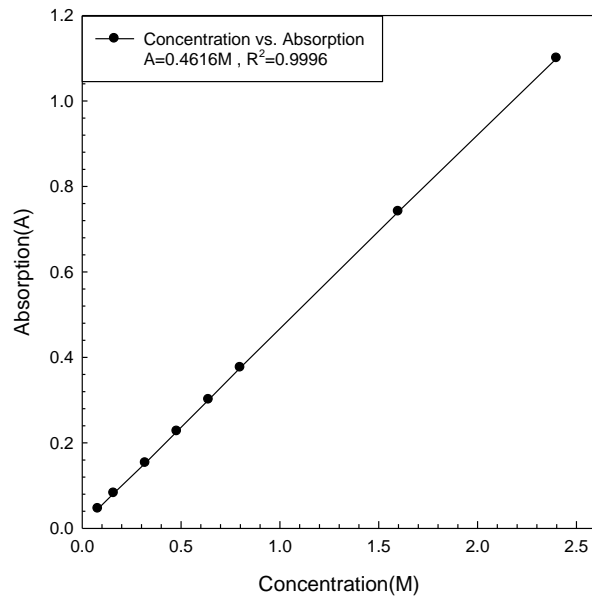


圖 4-1 利用 UV-Visible Spectrophotometer 在波長為 412nm 時，測量甲醛溶液的標準檢量線圖<sup>28</sup>

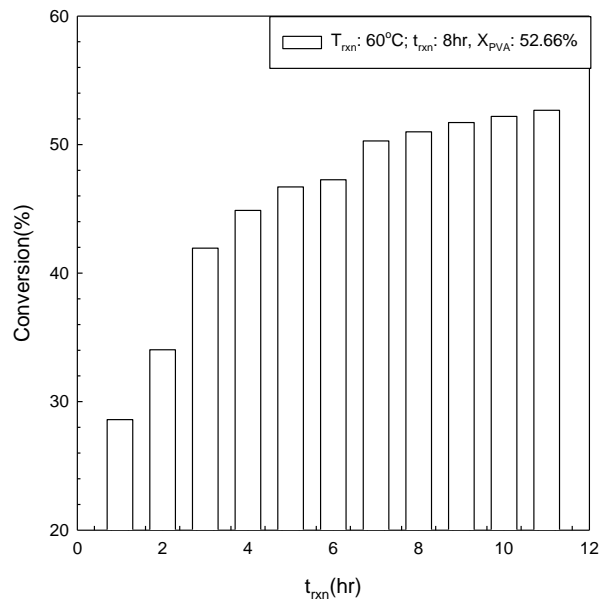


圖 4-2 聚乙烯醇與甲醛反應成為聚乙烯醇縮甲醛泡棉的轉化率關係圖（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ）<sup>28</sup>

## 4-2 PVF Foam 的物性分析

### 4-2-1 PVF Foam 表面結構的分析

#### 4-2-1-1 添加造孔劑（小麥澱粉）製備 PVF Foam

使用完全水解型且聚合度為 800 的 PVA 作為反應物，以 7wt%、8wt%、9wt%、9.5wt%、10wt% 和 11wt% 的 PVA 濃度為變因，固定添加 3wt% 的小麥澱粉作為造孔劑，經由完全糊化的過程，再混合甲醛進行縮醛交聯反應，硫酸作為催化劑，其反應溫度控制在 60°C，來製備得到 PVF Foam。

利用小麥澱粉作為造孔劑，改變 PVA 濃度的結果如圖 4-3 至圖 4-8 的 SEM 照片所示。當 PVA 濃度較低時，水分子間容易產生併泡現象，高分子流體膜的流失排泄現象增加，所得到的孔徑較大，如圖 4-3 所示。隨著 PVA 濃度增加時，整體溶液黏度也隨之增加，讓小麥澱粉更具有懸浮性，並且高分子流體膜的流失排泄現象降低，而得到孔徑較小的 PVF Foam，如圖 4-4 至圖 4-8 所示。

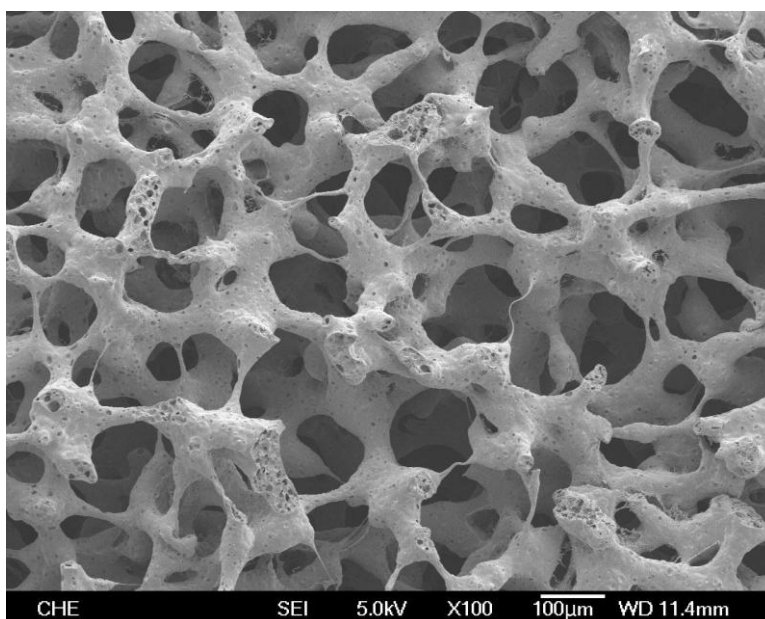


圖 4-3 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構  
(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 7\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥  
澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

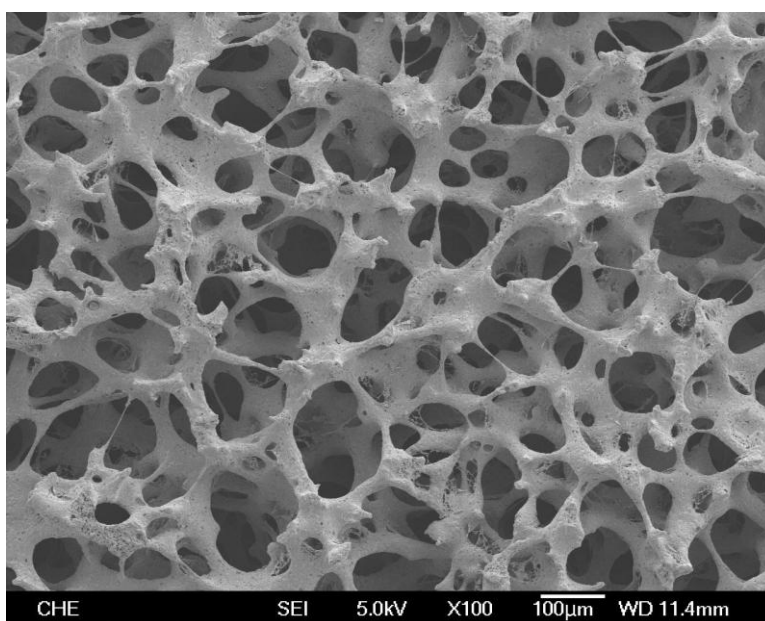


圖 4-4 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構  
(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥  
澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )



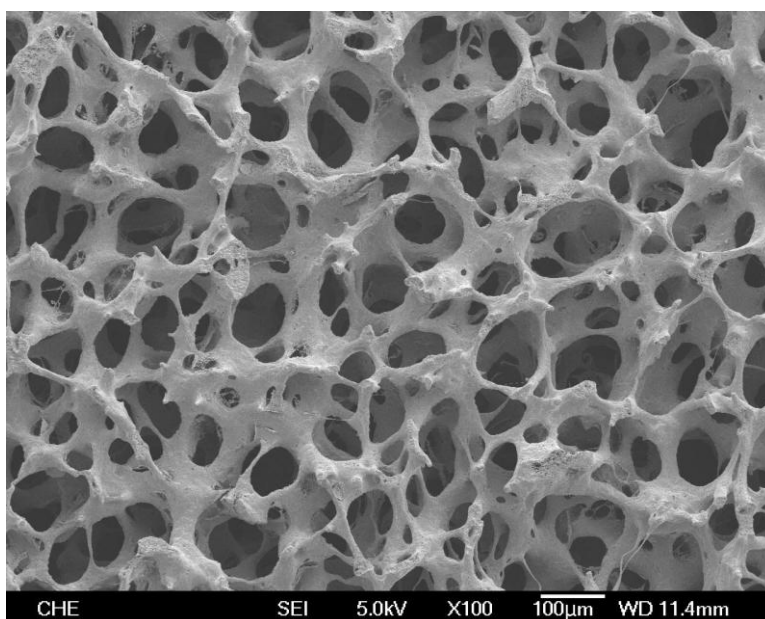


圖 4-5 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構  
(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥  
澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

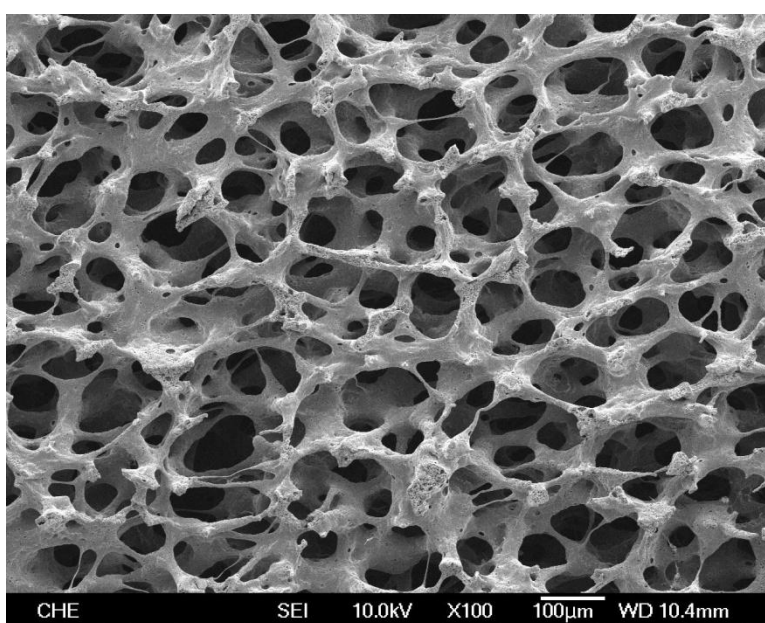


圖 4-6 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構  
(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥  
澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

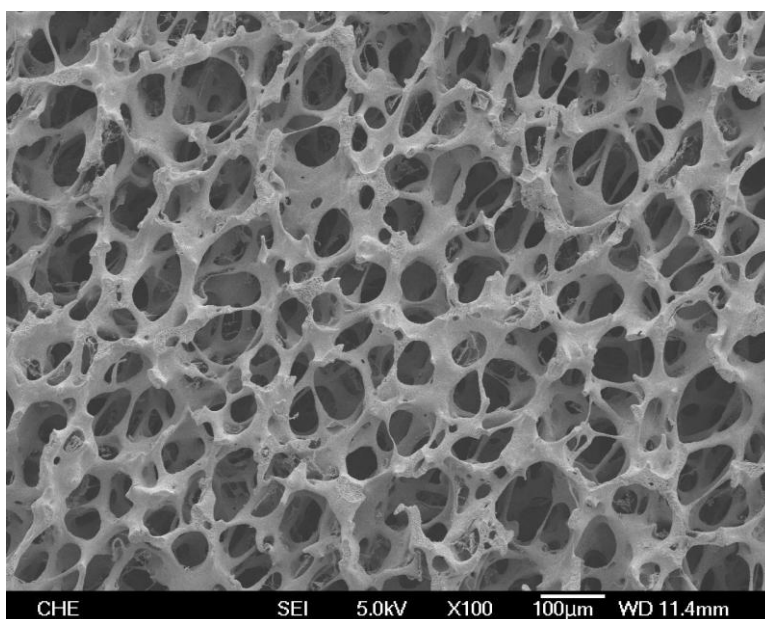


圖 4-7 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構  
(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 10\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥  
澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

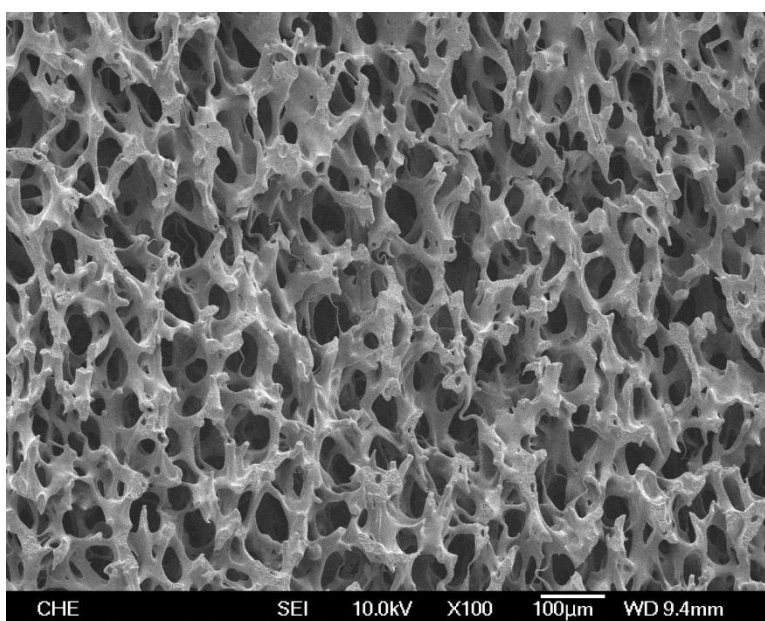


圖 4-8 添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構  
(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；小麥澱  
粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

#### 4-2-1-2 利用反應型的相分離法製備 PVF Foam

使用完全水解型且聚合度為 800 的 PVA 作為反應物，以整體溶液濃度為 9wt%、9.5wt%、10wt%、11wt% 和 12wt% 的 PVA 溶液在不同的操作溫度之下，混合甲醛進行縮醛交聯反應，其反應溫度控制在 50°C 或是 60°C，來製備 PVF Foam。

改變整體溶液的 PVA 濃度，其結果如圖 4-9 至圖 4-18 的 SEM 照片所示。在相同的反應溫度操作之下，愈低濃度的 PVA 溶液，其整體溶液黏度低，高分子溶液受到毛細現象會往兩側方向流動，使得水分產生併泡現象相當明顯，並且也增加了併泡後泡壁的厚度，而得到大孔徑的 PVF Foam，如圖 4-9、圖 4-10 所示；當 PVA 濃度增加時，整體溶液的黏度也愈高，高分子流體膜的流失排泄現象降低，進而得到平均孔徑較小的 PVF Foam，如圖 4-11 至圖 4-14 所示；如果 PVA 濃度再持續的增加，其高分子之間的交互作用力愈高，容易產生膠凝化的現象，使得溶液的穩定性較差，也製成了孔徑較不明顯的 PVF Foam，如圖 4-15 至圖 4-18 所示。

在不同的反應溫度之下，雖然高溫下的溶液黏度較低，但 PVA 與甲醛進行縮醛反應的速率較快，隨著交聯反應的進行，整體溶液的黏度也急速增加，泡孔間的液流現象較不明顯，使得反應率所導致黏度變化的影響較為重要，因此在高溫下得到孔徑較小的 PVF Foam。

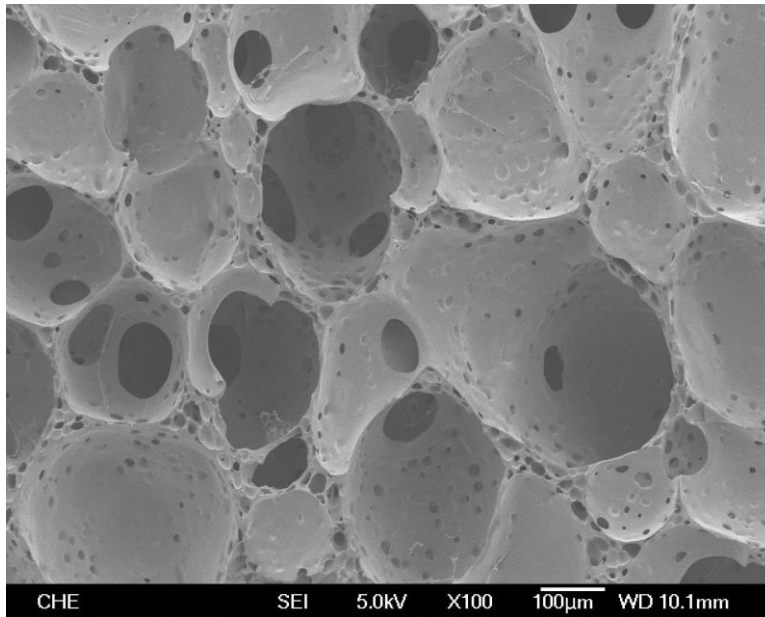


圖 4-9 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^\circ\text{C}$ )

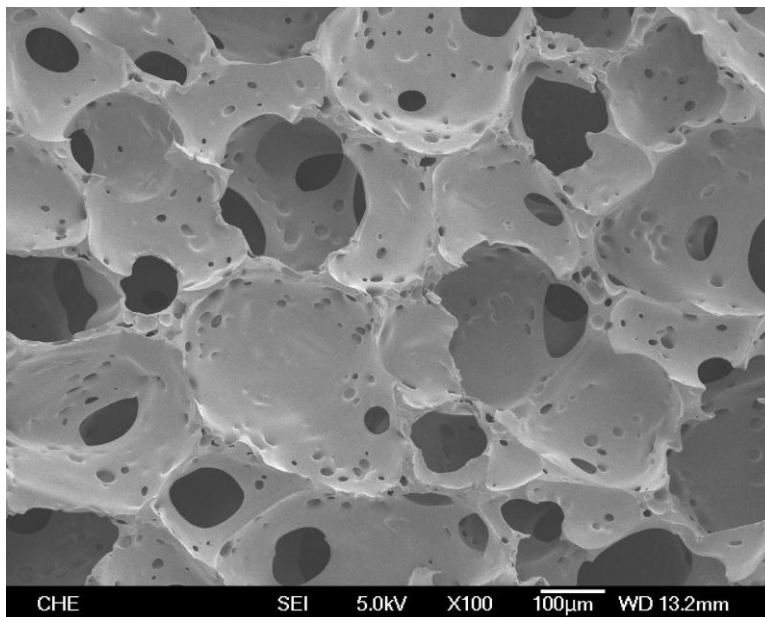


圖 4-10 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 50^\circ\text{C}$ )

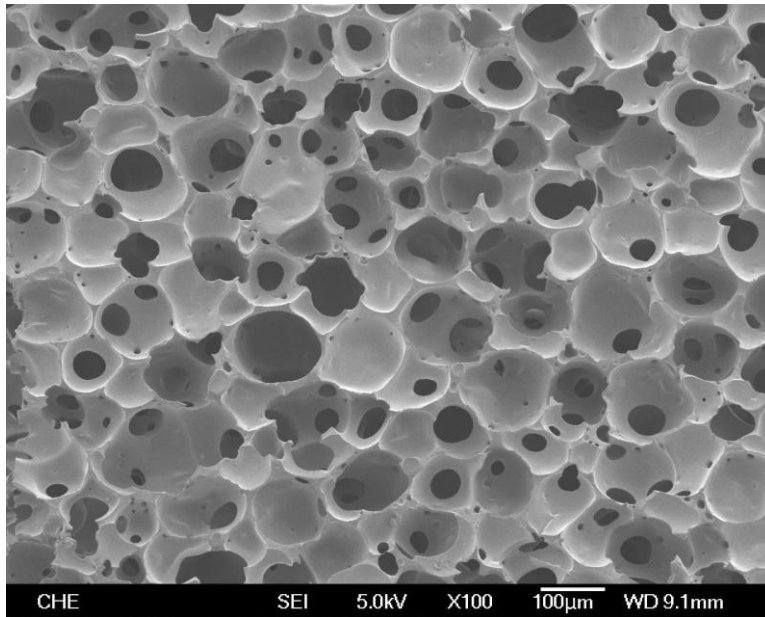


圖 4 - 11 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

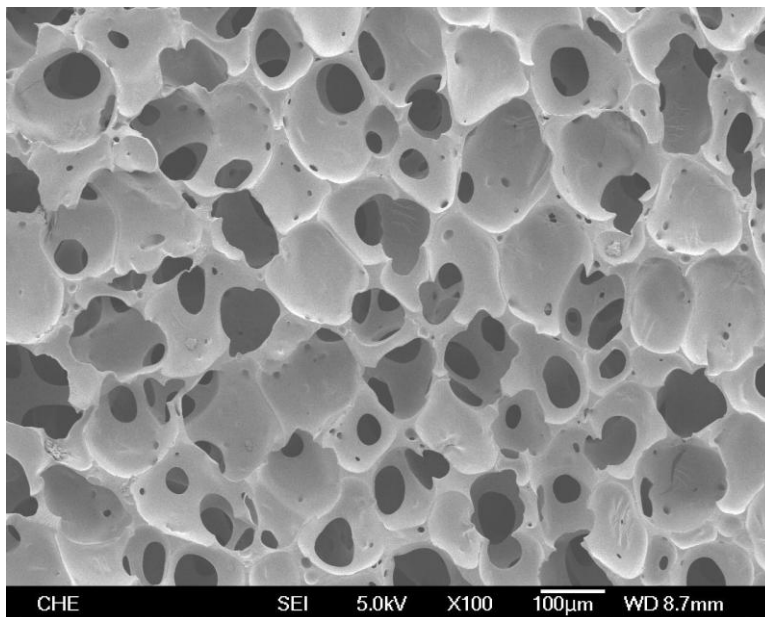


圖 4 - 12 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 50^\circ\text{C}$ )

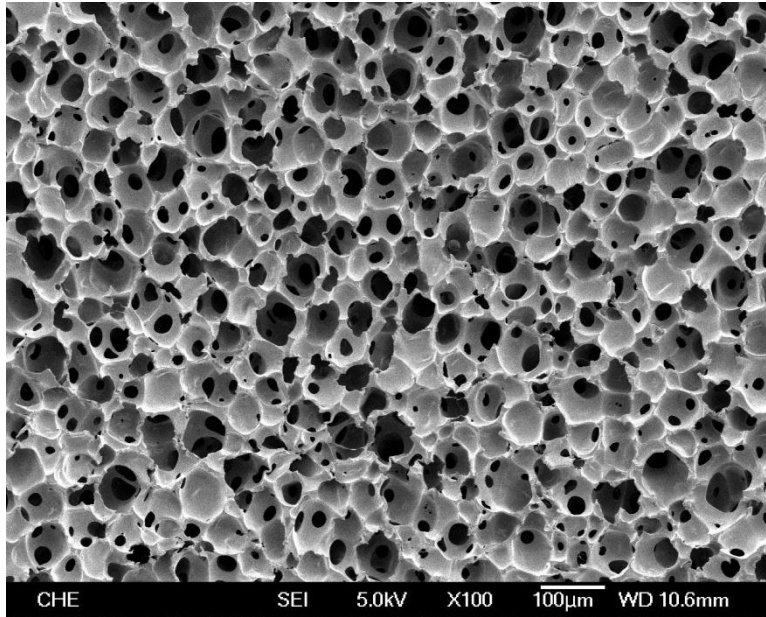


圖 4 - 13 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $DP=800$ ； $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=60^{\circ}\text{C}$ )

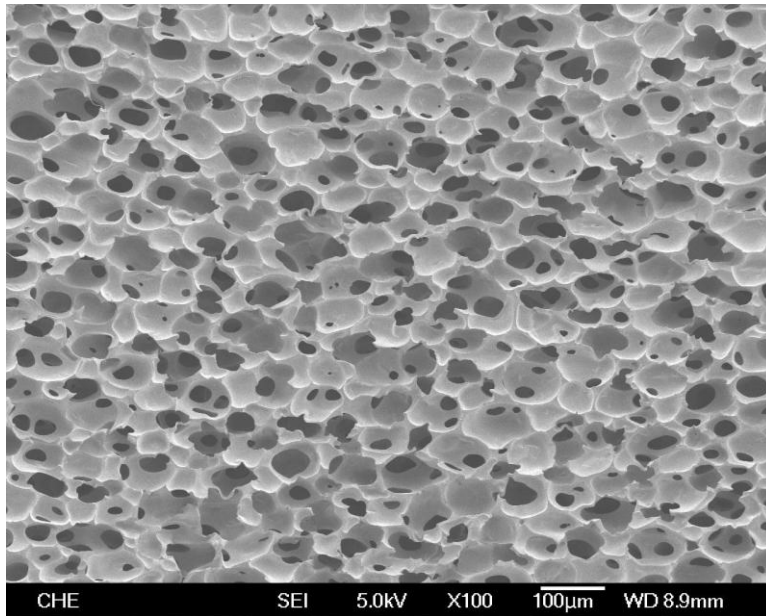


圖 4 - 14 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $DP=800$ ； $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=50^{\circ}\text{C}$ )

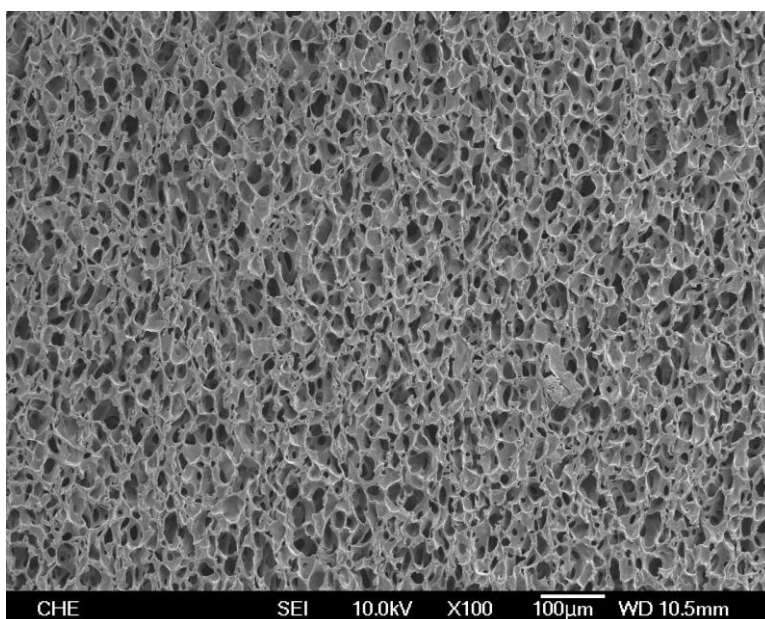


圖 4 - 15 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

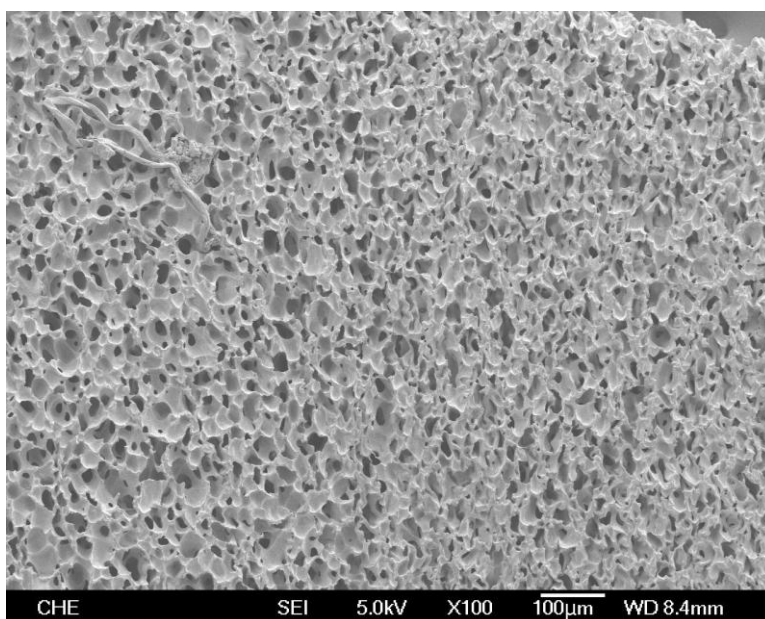


圖 4 - 16 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 50^\circ\text{C}$ )



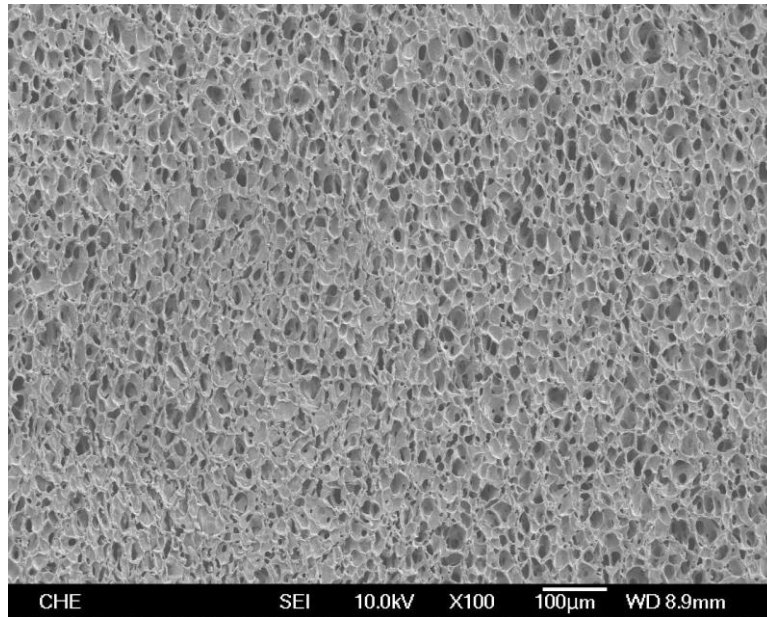


圖 4 - 17 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 12\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

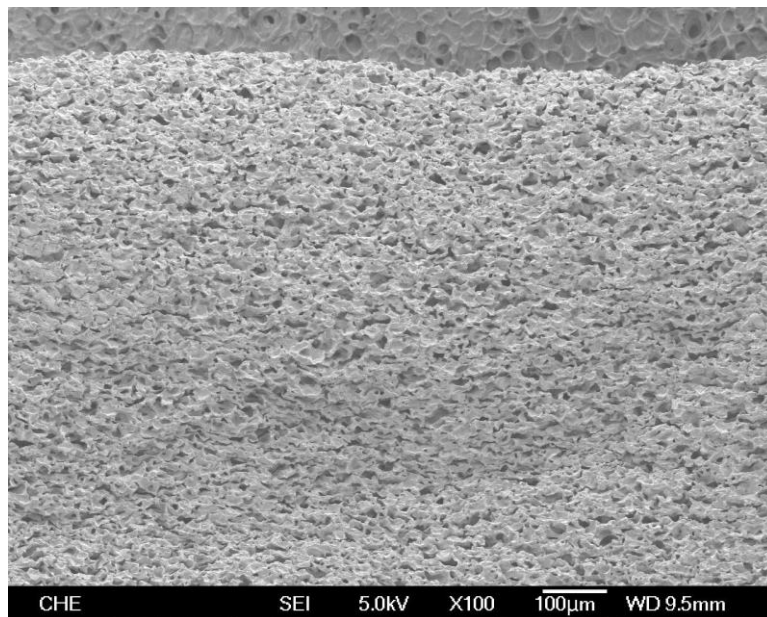


圖 4 - 18 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的表面結構 (其中，  
聚乙烯醇： $C_{PVA} = 12\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ； $T_{rxn} = 50^\circ\text{C}$ )



### 4-2-1-3 混入 EVA 製備 PVF Foam

使用完全水解型且聚合度為 800 的 PVA 作為反應物，固定 PVA 濃度為 8wt%，額外添加 EVA，改變其含量為 1wt%、2wt%、3wt% 和 4wt%，並固定小麥澱粉的含量為 3wt%，經由完全糊化的過程，再混合甲醛進行縮醛反應，硫酸作為催化劑，其反應溫度控制在 60°C，來製備 PVF Foam。

圖 4-19 為未混入 EVA 的 PVF Foam 空白對照組，經由混入 EVA 所製的 PVF Foam，由圖 4-20 至圖 4-23 的 SEM 照片可觀察出，隨著 EVA 含量的增加，表面結構出現高分子分散不均的現象。由結果可知，兩種不互溶的高分子有相容許可度的關係，一旦所添加的 EVA 含量超過高分子相容的臨界點，EVA 則形成了海島現象 (Island Phenomenon)，即泡壁上出現”結瘤”的現象，使得高分子分散不均，隨著 EVA 含量的增加，此現象就愈明顯。

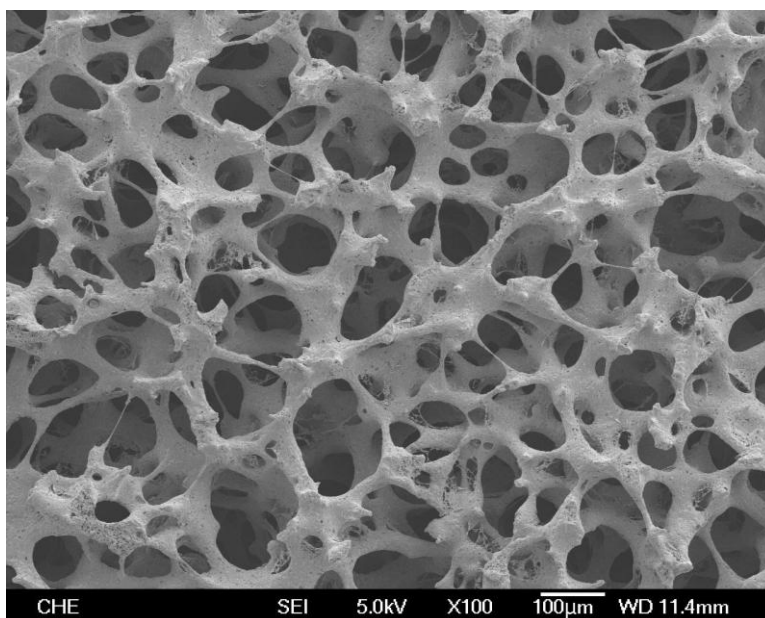


圖 4-19 混入 EVA 並添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構(其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；EVA：

$C_{EVA} = 0\text{wt}\%$ ；小麥澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

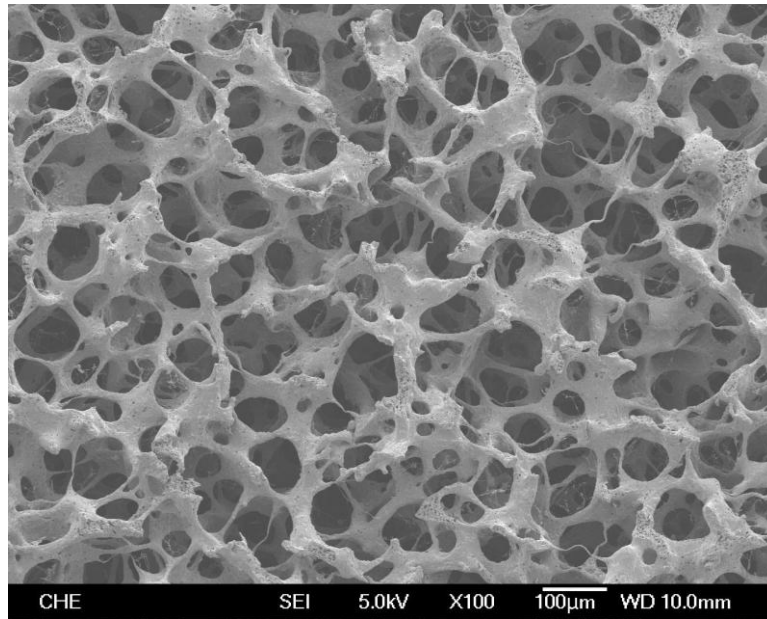


圖 4-20 混入 EVA 並添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；EVA： $C_{EVA} = 1\text{wt}\%$ ；小麥澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ）

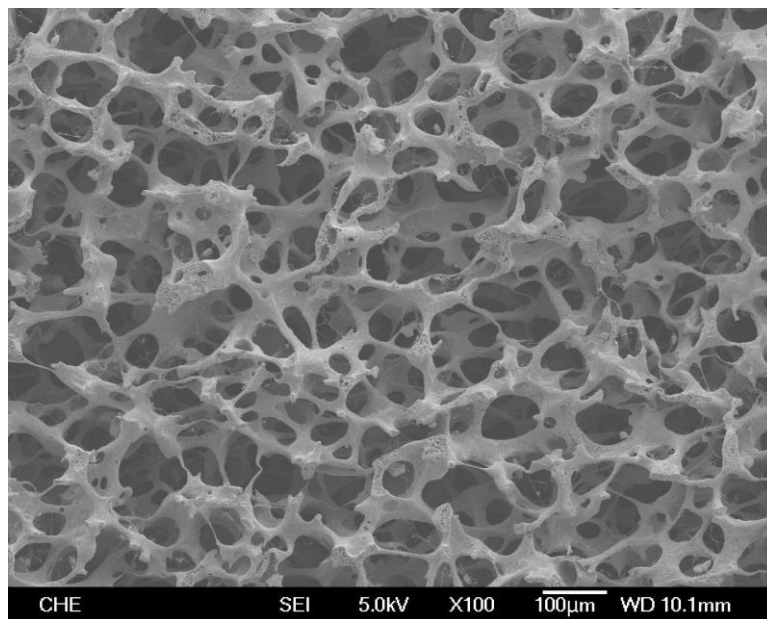


圖 4-21 混入 EVA 並添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；EVA： $C_{EVA} = 2\text{wt}\%$ ；小麥澱粉： $C_{wheat} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ ）

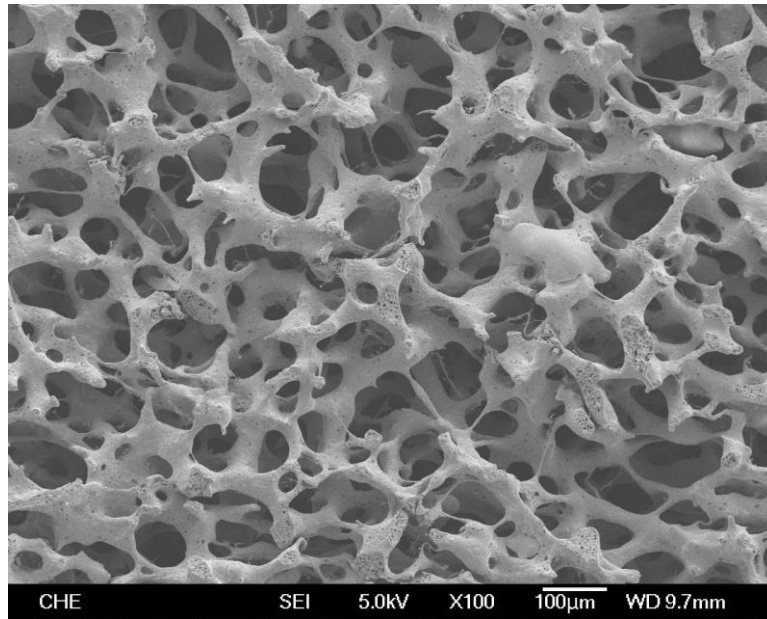


圖 4-22 混入 EVA 並添加小麥澱粉為造孔劑，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；EVA： $C_{EVA} = 3\text{wt}\%$ ；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^\circ\text{C}$ ）

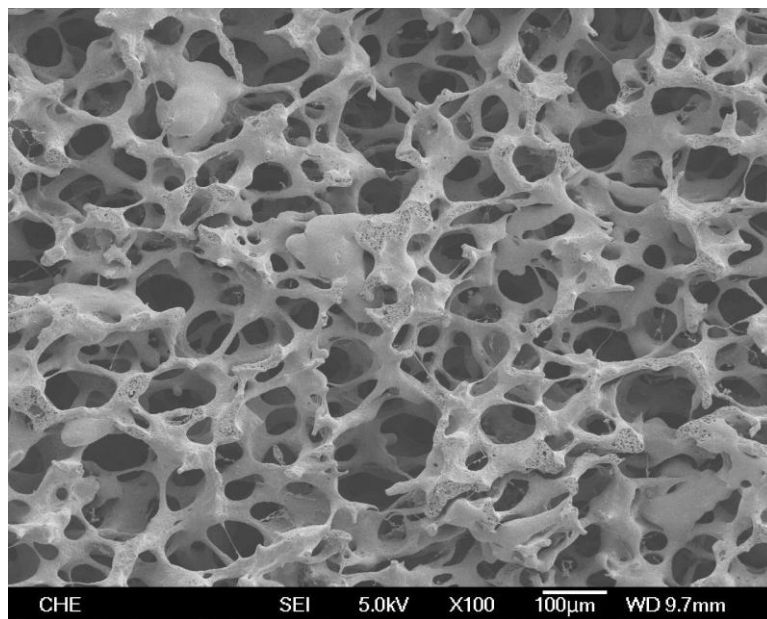


圖 4-23 添加小麥澱粉為造孔劑，混入 EVA，利用 SEM 觀察 PVF Foam 的表面結構（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 8\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ；EVA： $C_{EVA} = 4\text{wt}\%$ ；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^\circ\text{C}$ ）

## 4-2-2 機械性質的分析

使用完全水解型且聚合度為 800 的 PVA 作為反應物，經由縮醛反應來製備 PVF Foam，並以拉伸試驗機測量各個樣品的機械強度與拉伸長度。

### 1. 添加小麥澱粉製備 PVF Foam

由 4-2-1-1 節和圖 4-24 的結果可知，當 PVA 濃度較低時，高分子流體膜的流失排泄現象增加，高分子溶液往兩側的方向移動，使得縮醛後的高分子骨架中間端呈現較細，兩端呈現較粗的現象，而造成 modulus 下降。隨著固成份 PVA 濃度的增加，modulus 也隨之上升。其伸長率則並無太大的差異，皆為 8 至 9 倍的伸長量。

### 2. 利用反應型的相分離法製備 PVF Foam

由 4-2-1-2 節和圖 4-26 的結果可知，隨著 PVA 濃度的增加，單位體積下，相同高分子之間的纏繞現象與交聯結構也愈明顯，使得 modulus 隨之上升。但 PVA 濃度在 9wt% 時，兩相鄰的泡孔間因壁膜流失排泄現象明顯而容易併泡，且併泡後的泡壁也較粗，因此得到比 9.5wt% 較高的 modulus 值。在同樣的 PVA 濃度時，反應溫度較高所製備的 PVF Foam，其 modulus 也較高。其伸長率隨著 PVA 濃度的增加，伸長量也隨之上升，但由於 9wt% 的泡壁較厚，因此得到比 9.5wt% 大的伸長率。

### 3. 混入 EVA 製備 PVF Foam

由 4-2-1-3 節和圖 4-28 的結果可知，和未添加 EVA 的 PVF Foam 對照下，添加較低的 EVA 重量百分比時，由於越低濃度的 EVA 與 PVA 高分子間的互溶性較好，而 EVA 高分子中的醋酸基也影響其交聯結構的結晶性，使得 modulus 下降。隨著 EVA 濃度的上升，兩高分子間的互溶性下降，造成 EVA 呈現海島現象，交聯結構中出現一團團的 EVA 高分子團的聚集結瘤，因此 modulus 會隨著 EVA 高分子團數量的增加而上升。而伸長率隨著 EVA 含量的上升有逐漸增加的趨勢，一旦 EVA 過量後，伸長率也逐漸下降。

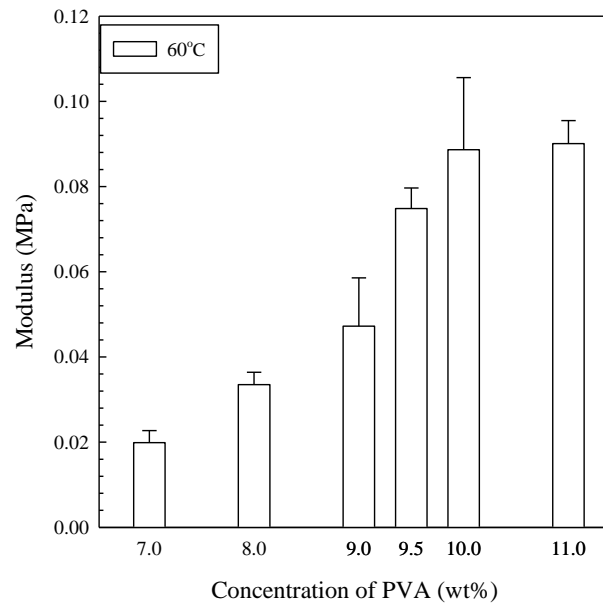


圖 4 - 24 以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 modulus（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉：C<sub>wheat</sub> = 3wt%；T<sub>rxn</sub> = 60°C）

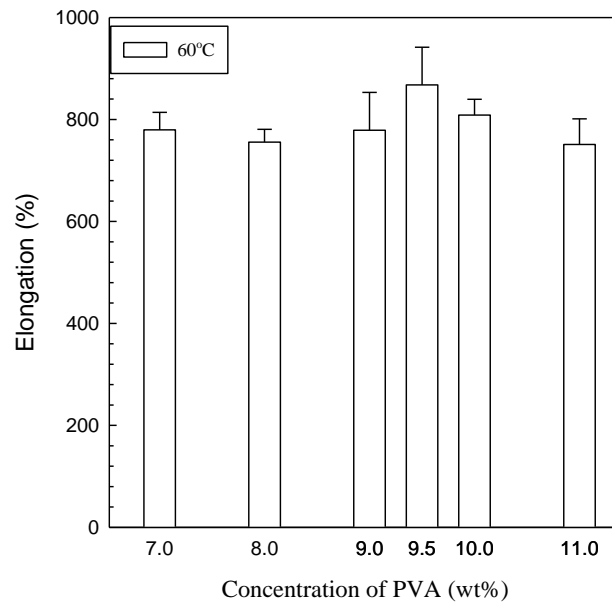


圖 4 - 25 以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 elongation（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉：C<sub>wheat</sub> = 3wt%；T<sub>rxn</sub> = 60°C）

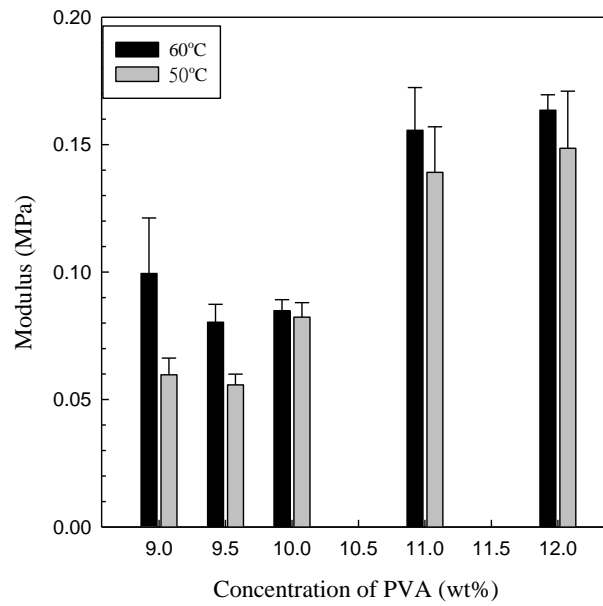


圖 4 - 26 以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 modulus (其中，聚乙烯醇： DP = 800； DH = 98.5 - 99.2%)

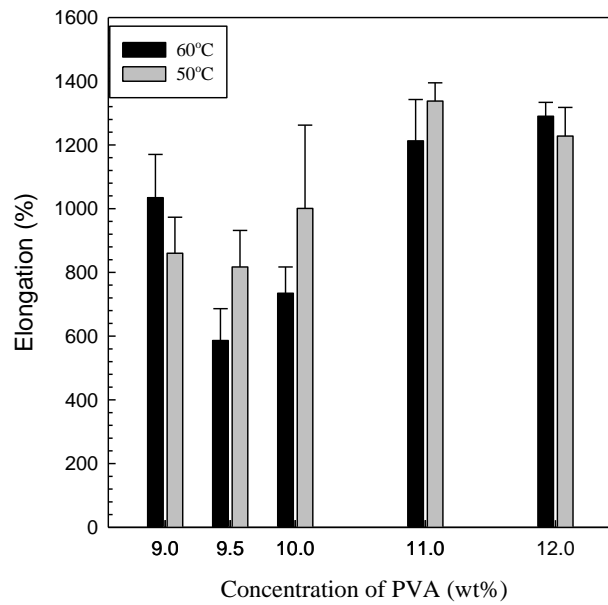


圖 4 - 27 以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 elongation (其中，聚乙烯醇： DP = 800； DH = 98.5 - 99.2%)

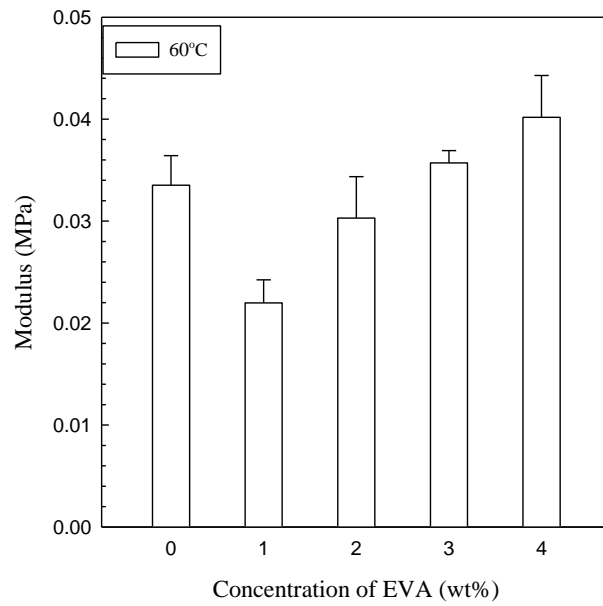


圖 4 - 28 混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 modulus (其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉：C<sub>wheat</sub> = 3wt%；T<sub>rxn</sub> = 60°C)

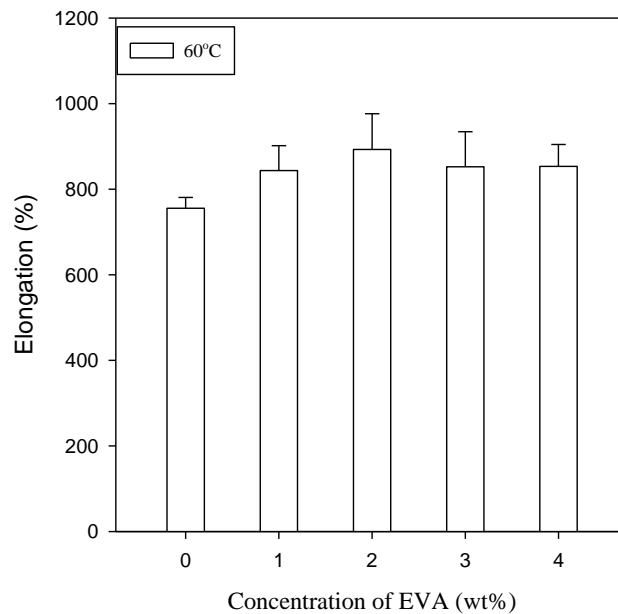


圖 4 - 29 混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用 Instron 測量 PVF Foam 的 elongation (其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉：C<sub>wheat</sub> = 3wt%；T<sub>rxn</sub> = 60°C)

### 4-2-3 含水率與脫水速率的分析

使用完全水解型且聚合度為 800 的 PVA 作為反應物，經由縮醛反應來製備 PVF Foam，並以 TGA 分析樣品的含水率與脫水速率。

#### 4-2-3-1 含水率

經由將 PVF Foam 樣品浸泡於去離子水中，充分吸飽水後進行 TGA 含水率的分析。

##### 1. 添加小麥澱粉製備 PVF Foam

由圖 4-30 結果可知，隨著 PVA 濃度的增加，單位體積內所含 PVA 固成份的比例愈高，因此含水率隨之而下降。

##### 2. 利用反應型的相分離法製備 PVF Foam

由圖 4-31 結果可知，當反應溫度固定，而 PVA 濃度增加時，整體溶液的黏度也愈高，單位體積內所含 PVA 固成份的比例愈高，因此含水率隨之而下降。但 PVA 濃度過高時，整體溶液易產生膠凝化的現象，PVA 高分子的親和作用大，使得整體 PVF Foam 體積發生收縮的現象，因此所計算出的含水率偏低。

##### 3. 混入 EVA 製備 PVF Foam

由於 EVA 高分子含有疏水性的醋酸基，在與 PVA 高分子纏繞的情形下，使 PVF Foam 對水的親和性降低，由圖 4-32 結果可知，當 EVA 含量的增加時，PVF Foam 的含水率也隨之下降。



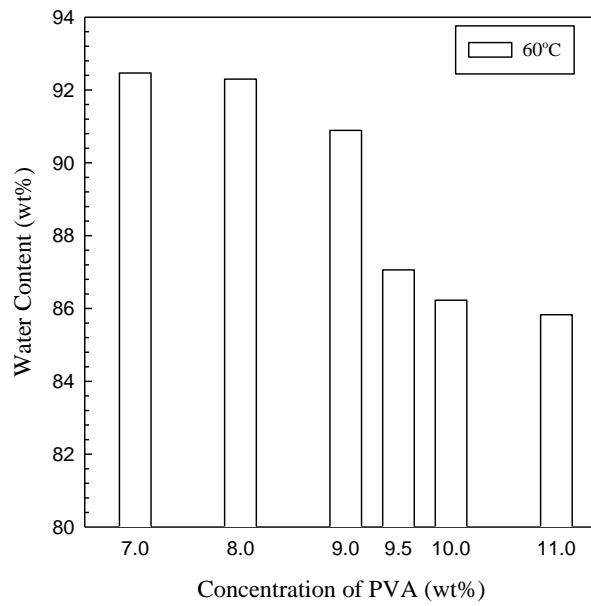


圖 4 - 30 以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的含水率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉：C<sub>wheat</sub> = 3wt%；T<sub>rxn</sub> = 60°C）

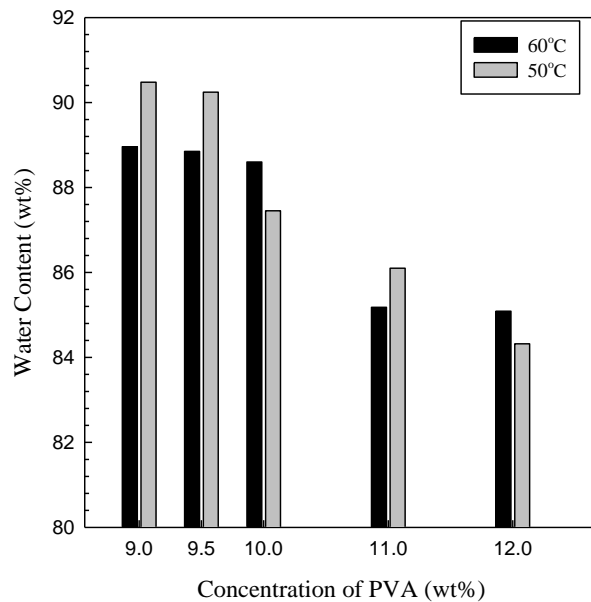


圖 4 - 31 以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的含水率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；）

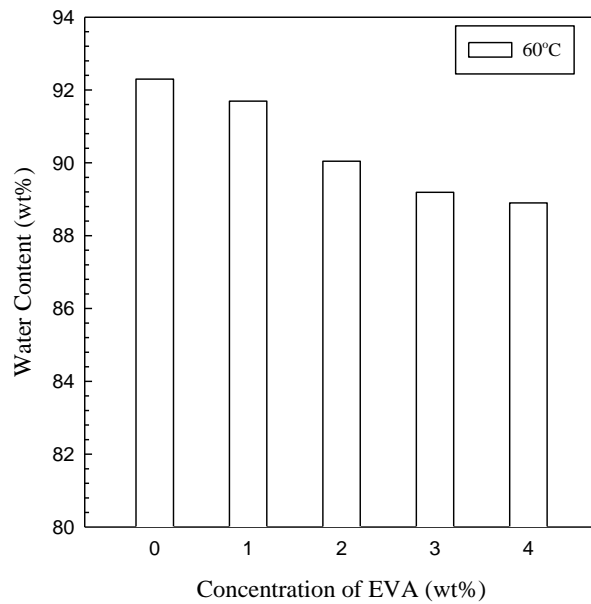


圖 4-32 混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的含水率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉：C<sub>wheat</sub> = 3wt%；T<sub>rxn</sub> = 60°C）

#### 4-2-3-2 脫水速率

經由將 PVF Foam 樣品浸泡於去離子水中，充分吸飽水後進行 TGA 含水率的分析，固定加熱溫度為 50°C 並恆溫 50 分鐘。利用含水率與乾燥時間作圖時，當斜率愈陡時表示脫水速率也愈快。

##### 1. 添加小麥澱粉製備 PVF Foam

由圖 4-33 結果可知，因所添加的小麥澱粉含量相同，其占有一定體積的空缺，其孔洞大小的改變並不明顯，而泡孔壁厚是由於固成份影響黏度變化所造成的結果，使得不同固成份 PVA 所製備的 PVF Foam 的脫水速率並無太大的改變。而 11wt% 的 PVA 黏度變大，所形成的孔洞較小，因此脫水速率明顯較慢。

## 2. 利用反應型的相分離法製備 PVF Foam

由 4-2-1-2 節和圖 4-34 結果可知，水份脫附速率由快至慢分別為整體溶液中 PVA 含量為 9wt% > 9.5wt% > 10wt% > 12wt% > 11wt%，隨著 PVA 濃度的增加，PVF Foam 的孔洞結構變小，因此脫水速率隨之變慢。當 PVA 濃度過高時，溶液易產生膠凝化的現象，使孔徑分佈不均勻，導致 PVA 濃度為 12wt% 的 PVF Foam，其脫水速率不具規則性。

## 3. 混入 EVA 製備 PVF Foam

由圖 4-35 結果可知，未混入 EVA 的 PVF Foam，其與水的親和性較強，脫水速率明顯較慢；一旦混入 EVA 後，由於 EVA 高分子鏈中醋酸基的干擾，造成 PVF Foam 與水的親和性減弱，因此脫水速率較快；當 EVA 濃度為 1 wt% 時，由於 EVA 與 PVA 兩者高分子之間能混合較均勻，對 PVF Foam 交聯結構的干擾更為顯著，因此其脫水速率會明顯較快。一旦 EVA 濃度過量後，其含量的多寡對脫水速率影響並不大。

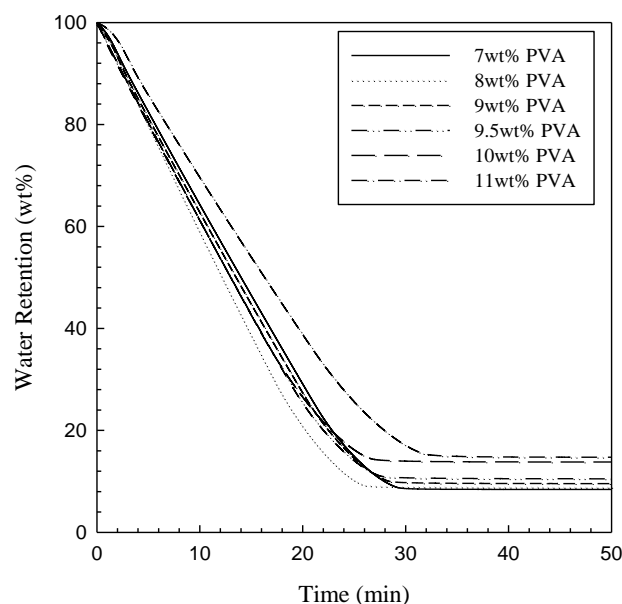


圖 4-33 以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的脫水速率(其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5

- 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ； $T_{\text{dry}} = 50^{\circ}\text{C}$ )

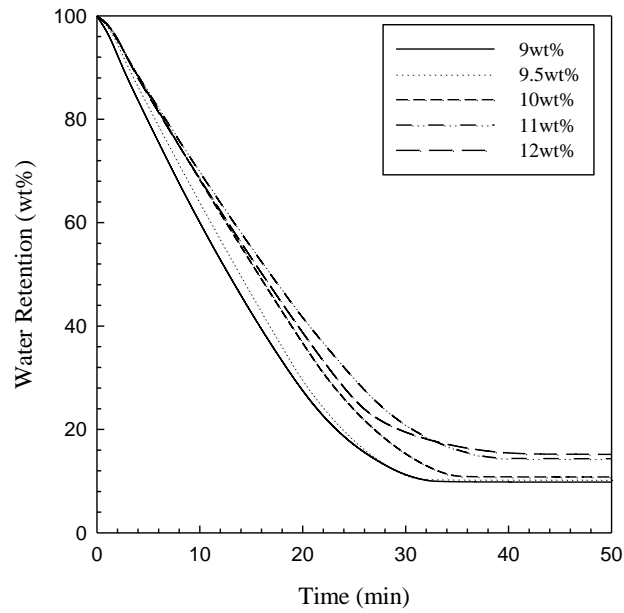


圖 4 - 34 以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的脫水速率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ； $T_{\text{dry}} = 50^{\circ}\text{C}$ ）

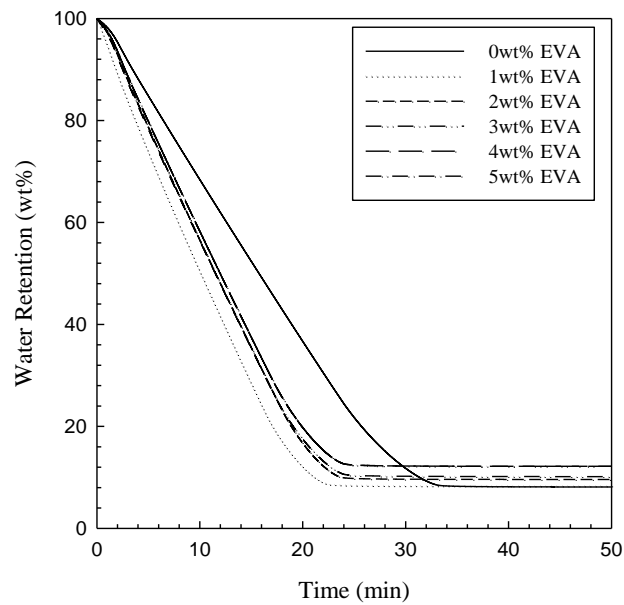


圖 4 - 35 混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用 TGA 測量 PVF Foam 的脫水速率（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^{\circ}\text{C}$ ； $T_{\text{dry}} = 50^{\circ}\text{C}$ ）

#### 4-2-4 硬度分析

使用完全水解型且聚合度為 800 的 PVA 作為反應物，經由縮醛反應來製備 PVF Foam，並以硬度計測量分析各樣品的硬度。

##### 1. 添加小麥澱粉製備 PVF Foam

由 4-2-2 節中，第 1 點的結果顯示，隨著固成份 PVA 濃度的增加，modulus 也隨之上升。而硬度分析與 modulus 分析的結果，兩者之間有關聯性存在，隨著固成份 PVA 濃度的增加時，單位體積中的固成份愈高，硬度也隨之上升，如圖 4-36 所示。

##### 2. 利用反應型的相分離法製備 PVF Foam

由 4-2-2 節中，第 2 點的結果顯示，硬度分析與 modulus 分析的結果仍存在相關性。隨著 PVA 濃度的增加，單位體積下，相同高分子之間的纏繞現象與交聯結構也愈明顯，使得硬度隨之上升，如圖 4-37 所示。

##### 3. 混入 EVA 製備 PVF Foam

由 4-2-2 節中，第 3 點的結果顯示，混入 EVA 後，其 EVA 高分子中所含的醋酸基，影響交聯結構的結晶性形成，因此硬度降低。隨著 EVA 濃度的上升，兩高分子間的互溶性下降，造成 EVA 呈現海島現象，交聯結構中出現一團團的 EVA 高分子團的聚集結瘤，因此硬度隨著 EVA 高分子團數量的增加而上升，如圖 4-38 所示。

不論是何種製備方法，其硬度的分析與機械性質 modulus 的分析存在著正比相關的關係。

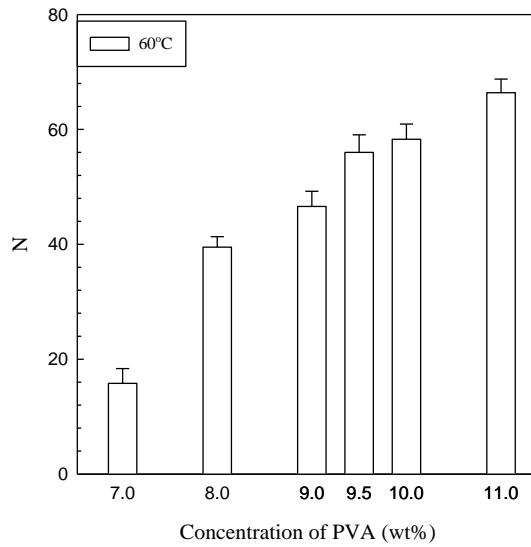


圖 4 - 36 以小麥澱粉作為造孔劑，並且由完全糊化的製程來製備 PVF Foam，利用硬度計測量 PVF Foam 的硬度（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉： $C_{\text{wheat}} = 3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}} = 60^\circ\text{C}$ ）

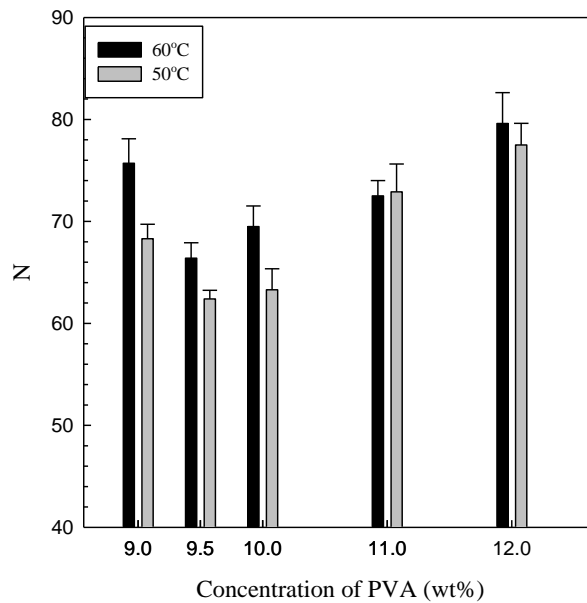


圖 4 - 37 以反應型相分離法，來製備 PVF Foam，利用硬度計測量 PVF Foam 的硬度（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；）

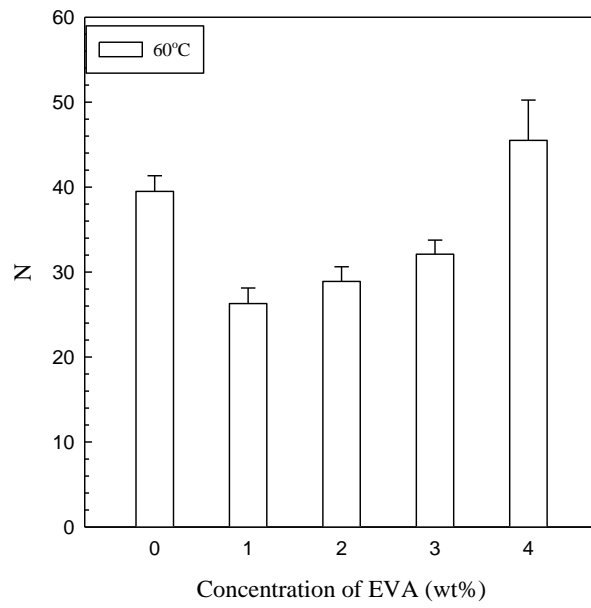


圖 4 - 38 混入 EVA 並以小麥澱粉作為造孔劑，來製備 PVF Foam，利用硬度計測量 PVF Foam 的硬度（其中，聚乙烯醇：DP = 800；DH = 98.5 - 99.2%；小麥澱粉：C<sub>wheat</sub> = 3wt%；T<sub>rxn</sub> = 60°C）

## 第五章 結論與建議

本研究是使用完全水解型且聚合度為 800 的聚乙烯醇作為反應物，經由縮醛交聯反應來製備 PVF Foam。經由三種不同方法：(1) 添加造孔劑小麥澱粉；(2) 利用相分離法；(3) 添加造孔劑小麥澱粉並混入 EVA，來製備 PVF Foam。由實驗結果可以發現：

1. 溫度與固成份對黏度的影響：由圖 2-3 可知，當 PVA 溶液的濃度固定時，隨著溫度的上升會降低分子間與分子內的交互作用力，而降低整體溶液的黏度。另外 PVA 固成份的濃度也是影響黏度的因素之一，濃度的增加會提高聚乙烯醇分子間與分子內的交互作用力，以及高分子的交互纏繞現象，也會使整體溶液的黏度上升。
2. 黏度對孔洞大小的影響：當整體溶液黏度愈低時，高分子溶液受到毛細現象而往兩側方向流動產生泄流現象，使得水份產生併泡現象，亦得到泡壁較厚與孔徑較大的 PVF Foam。雖然由上一點得知，隨著溫度的增加會降低整體溶液的黏度，理當得到較大的孔徑，但實驗結果卻相反。原因為經由與甲醛進行縮醛反應時，會隨著反應時間的增加，整體溶液的黏度迅速提高，高分子流體膜的流失排泄現象降低。反應溫度的提升，更加速縮醛反應的速率，使得反應溫度所導致黏度的影響大過於溫度對 PVA 溶液黏度的影響，因此在反應溫度較高的情況下，得到較小孔徑的 PVF Foam。
3. PVA 固成份對相分離法 PVF Foam 的影響：本研究利用相分離法製備 PVA 固成份為 9 wt % ~ 12 wt % 的 PVF Foam。由於整體溶液中 PVA 的濃度在 9 wt % 以下，經由縮醛反應的 PVF 在此低黏度的溶液中，無法穩定的懸浮，受重力的影響而下沉，使 PVF 無法形成起初所設定的體積。因此本研究在相分離法則選擇 9 wt % 以上的 PVA 濃度進行實驗與分析。當 PVA 濃度超



過 11 wt % 時，由圖 4-17 可知，PVA 濃度過高，單位體積下有更多的 PVA 分子間與分子內的交互作用力，以及高分子的交互纏繞產生膠凝現象，導至 PVA 分子間的內聚力太強，產生整體體積的收縮現象，因此本研究中相分離法僅探討 PVA 濃度為 9wt% 至 12wt% 之間。

4. 聚合度對相分離法 PVF Foam 物性的影響：由鄭偉佑所撰的多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的博士論文中，得知完全水解型、聚合度為 500 且 PVA 濃度為 14wt% 的聚乙烯醇所製備的 PVF Foam，在 60°C 的反應溫度下，其機械強度的 modulus 值偏高，其值約為 0.14 (MPa)。本論文中使用完全水解型且聚合度為 800 的聚乙烯醇所製備的 PVF Foam，以孔徑大小分佈相似的 9.5wt% PVA 固成份所製備的 PVF Foam 為例，其 Modulus 值約為 0.08(MPa)。由 Modulus 值相較之下可知，使用 PVA 聚合度為 800 所製備的 PVF Foam，更具柔軟又付與彈性，因此在日常生活中的應用範圍更為廣泛。
5. 本研究所使用的 EVA 成份：本研究所使用的 EVA 中，乙烯成份占 8%、醋酸乙烯成份占 34% 與丙烯酸 (AA) 成份占 23%，所以在實驗中所添加真實的 EVA 濃度僅為原本的 42%。其中丙烯酸的混入，並未與 PVA 產生反應，因為由 TGA 實驗結果顯示，PVF Foam 的熔點溫度並無改變，而根據卓采蓉所撰的加入聚丙烯酸 (PAA) 對多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的碩士論文中提到，PVA 與 PAA 產生酯化反應所製成的 PVF Foam，由於結晶性的干擾，使 PVF Foam 的熔點溫度比未添加 PAA 的 PVF Foam 熔點溫度來的低。另外，由卓采蓉的論文發現，添加較大分子量的 PAA 則不與 PVA 產生反應，僅造成兩種高分子互相纏繞，且因本論文所製成的 PVF Foam 熔點與未添加 PAA 的 PVF Foam 熔點相近。因此判斷，本研究中使用的 EVA，其所含的丙烯酸並未與 PVA 產生反應。所以由於 EVA 中的 PAA 不會參與反應，因此本實驗所添加的 EVA 只有混摻的效果，而不會與 PVA 產生鍵結。

6. EVA 與 PVA 的混合：本研究中，添加低濃度的 EVA 其混合較均勻，但油性的 EVA 過量時，無法與親水性的 PVA 均勻混合，而會產生 EVA 高分子團的聚集結瘤，因此建議如要朝此方向繼續研究，可添加適當的表面活性劑，使親水性的 PVA 與親油性的 EVA 更容易混合均勻。

## 參考文獻

1. W.O. Herrmann and W. Haehnel, In DE-OS, Germany: Chem. Forschungsgemeinschaft, 1924.
2. F.L. Marten and C.W. Zvanut, Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol, Polyvinyl Alcohol - Developments, 2nd, John Wiley & Sons Ltd, 1992, 57-76.
3. L. Chang Chun PetroChemical Co., Manual of Polyvinyl Alcohol, 2003.
4. B. Briscoe, P. Luckham and S. Zhu, The Effects of Hydrogen Bonding Upon The Viscosity of Aqueous Polyvinyl Alcohol Solutions, Polymer, 41, 2000, 3851-3860.
5. Plastics. Polyvinyl Alcohol (PVAL) Materials. Designation System and Basis for Specifications. In BS EN ISO, 2006.
6. S.K. Saxena, Chemical and Technical Assessment - Polyvinyl Alcohol In 61st Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 2004.
7. M.L. Hallensleben, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th, Wiley-VCH, 2003, 1-18.
8. K. Noro, Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in Relation to the Chemical Structure of Polyvinyl Alcohol, British Polymer Journal, 2, 1970, 128-134.
9. L. Yu Fang and M. Li, Production Technology and Market Analysis of Polyvinyl Alcohol Worldwide, Chemical Industry, 28, 2010, 32-35.
10. V. Goodship and D. Jacobs, Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications, F. Gardiner, Smithers Rapra Press 2005.
11. F.L. Marten, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd, 17, John Wiley & Sons, Inc., 1989, 167-198.
12. T. Okaya, General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to Its Applications, 2nd, John Wiley & Sons Ltd, 1992, 1-29.
13. C. Hara and M. Matsuo, Phase Separation in Aqueous Polyvinyl Alcohol Solution, Polymer, 36, 1995, 603-609.
14. M. Komatsu, T. Inoue and K. Miyasaka, Light-scattering Studies on the Sol - Gel Transition in Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 24, 1986, 303-311.
15. M. Liu, R. Cheng and R. Qian, Effect of Solution Concentration on the Gelation of Aqueous Polyvinyl Alcohol Solution, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 33, 1995, 1731-1735.
16. C.A. Finch, Chemical Reactions and Stereochemistry of Polyvinyl Alcohol,

- Polyvinyl Alcohol - Developments, John Wiley & Sons, Ltd, 1992, 269-312.
17. T.P. Blomstrom, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd, 17 John Wiley & Sons, Inc., 1989, 136-167.
  18. J. BeMiller and R. Whistler, Starch: Chemistry and Technology, Food Science and Technology, International Series, 3rd, Academic Press, 2009.
  19. J.R. Daniel, R.L. Whistler, H. Röper and B. Elvers, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th, Wiley-VCH, 2003, 1-25.
  20. J.L. Jane, Starch: Chemistry and Technology, 3rd, Academic Press, 2009, 193-236.
  21. C.G. Biliaderis, Starch: Chemistry and Technology, 3rd, 2009, 293-372.
  22. 俞志明, 合成樹脂和塑料, 中國化工商品大全, 下冊, 中國物資出版社 1992, 898.
  23. 邱顯堂, 台灣接著劑工業發展史, 台灣區合成樹脂接著劑工業同業公會, 2006, 42-44.
  24. H.F. Mark and J.I. Kroschwitz, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 10, 1985, 694.
  25. 楊思濂, 工業化學概論, 高立圖書有限公司, 1981, 296-297.
  26. 徐武軍, 石油化學業 - 原料製程及市場, 五南圖書出版股份有限公司, 2007, 104-106.
  27. H.F. Mark and J.I. Kroschwitz, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 17, 1985, 409-420.
  28. 卓采蓉, 加入聚丙烯酸(PAA)對多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉(PVF)物性影響的研究, 碩士論文, 東海大學, 2011, 68.
  29. 鄭偉佑, 多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備與探討, 博士論文, 東海大學, 2011.

## 附錄

### 附錄 A 反應率分析

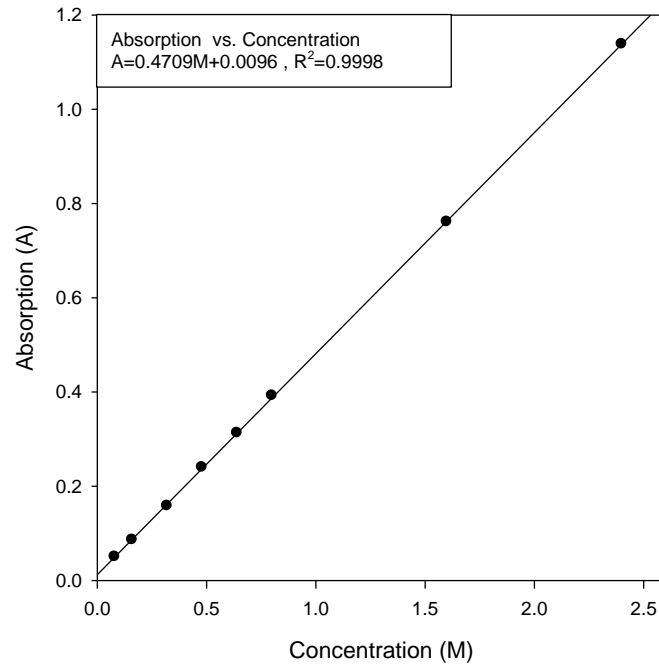


圖 A - 1 利用 UV-Visible Spectrophotometer 在波長為 412nm 時，測量甲醛溶液的標準檢量線圖

使用完全水解型且聚合度為 800 的聚乙烯醇作為反應物，固定 9.5wt% 的聚乙烯醇濃度，以相分離法製備 PVF Foam，並控制反應溫度分別為 50°C 與 60°C，使用 UV-Visible Spectrophotometer 來量測不同反應時間之下，甲醛濃度的變化量，來計算出聚乙烯醇縮甲醛的反應率。

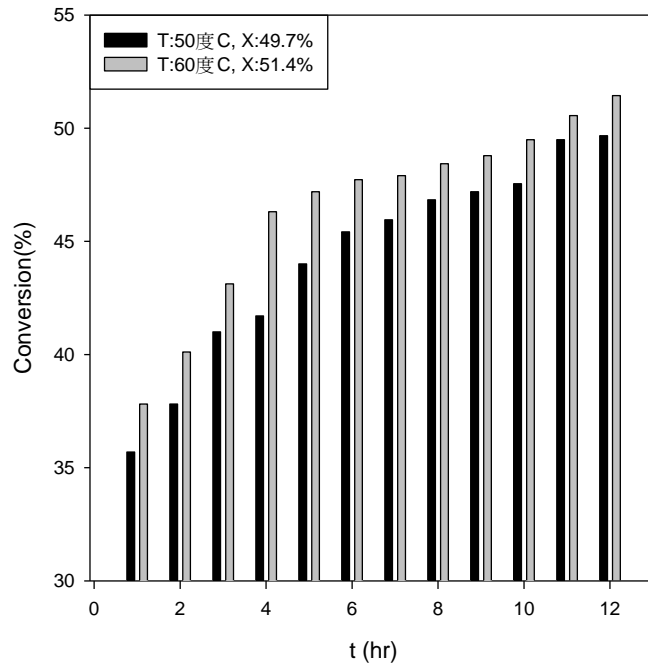


圖 A-2 聚乙烯醇與甲醛反應成為聚乙烯醇縮甲醛泡棉的轉化率關係圖（其中，聚乙烯醇： $C_{PVA} = 9.5\text{wt}\%$ ； $DP = 800$ ； $DH = 98.5 - 99.2\%$ ）

實驗測試結果，由圖 A-2 可知，反應溫度為  $60^{\circ}\text{C}$  的反應速率大於反應溫度為  $50^{\circ}\text{C}$  的反應速率。經過 12 小時的反應時間後，反應溫度為  $50^{\circ}\text{C}$  的轉化率為  $49.7\%$ ，反應溫度為  $60^{\circ}\text{C}$  的轉化率為  $51.4\%$ 。

## 附錄 B 表面開孔

以相分離法製備 PVF Foam，在反應溫度為  $60^{\circ}\text{C}$  的情況下，由於溫度較高，黏度較低的原因，使 PVF Foam 的上表面為開孔型的結構。

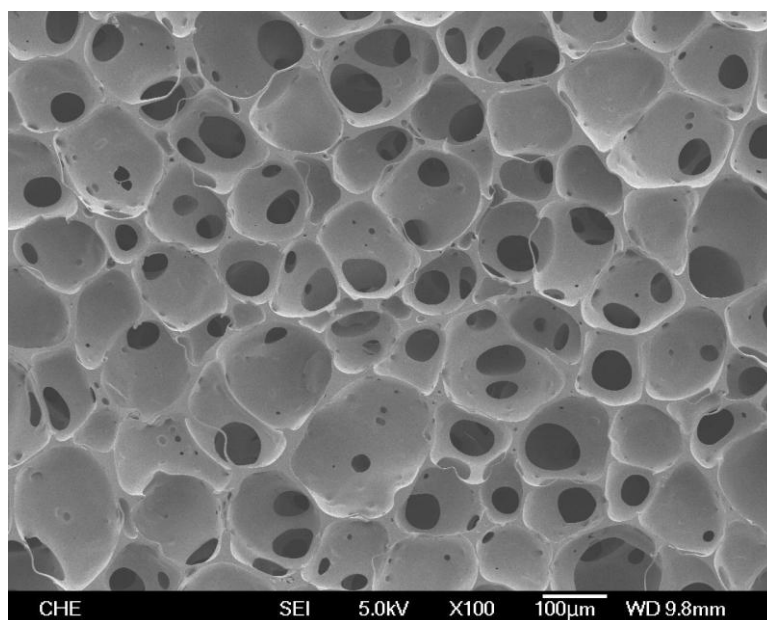


圖 B - 1 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中，聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}}=9.5\text{wt}\%$ ； $DP=800$ ； $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ )

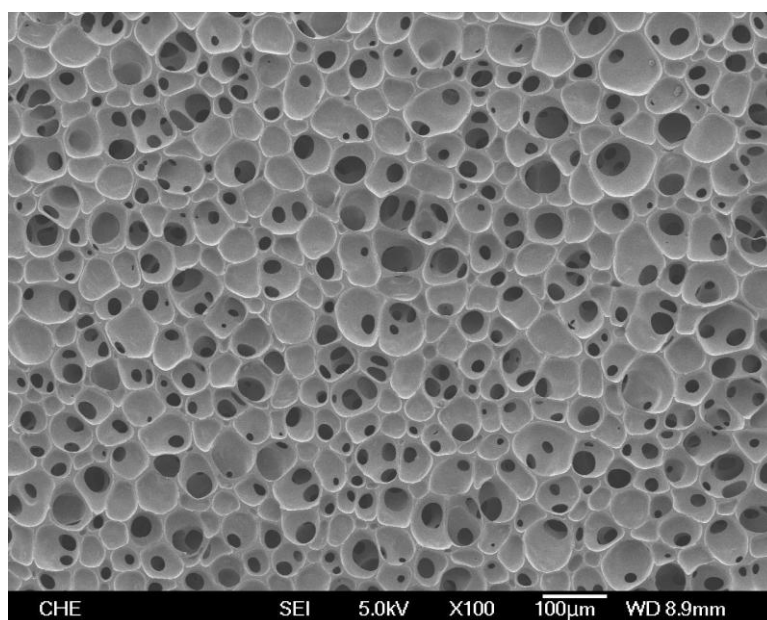


圖 B - 2 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中，聚乙烯醇： $C_{\text{PVA}}=10\text{wt}\%$ ； $DP=800$ ； $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{\text{rxn}}=60^{\circ}\text{C}$ )

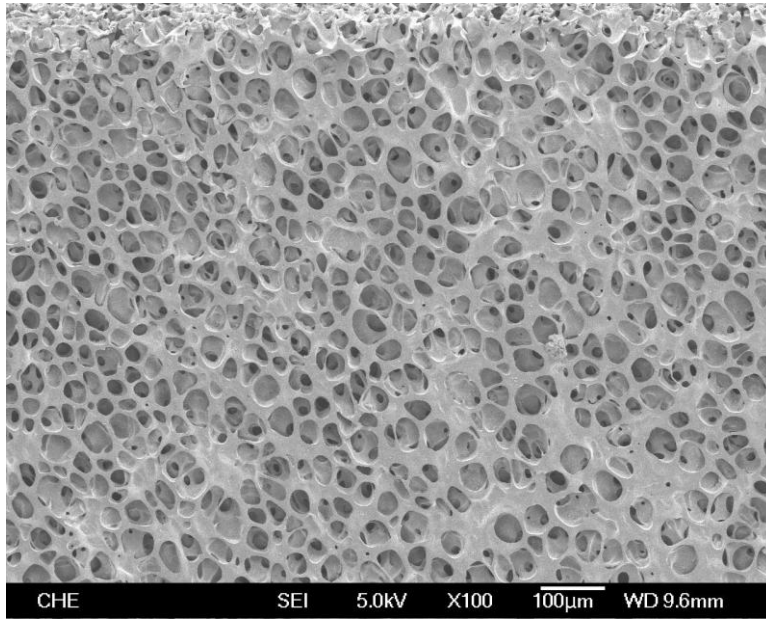


圖 B - 3 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 11\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )

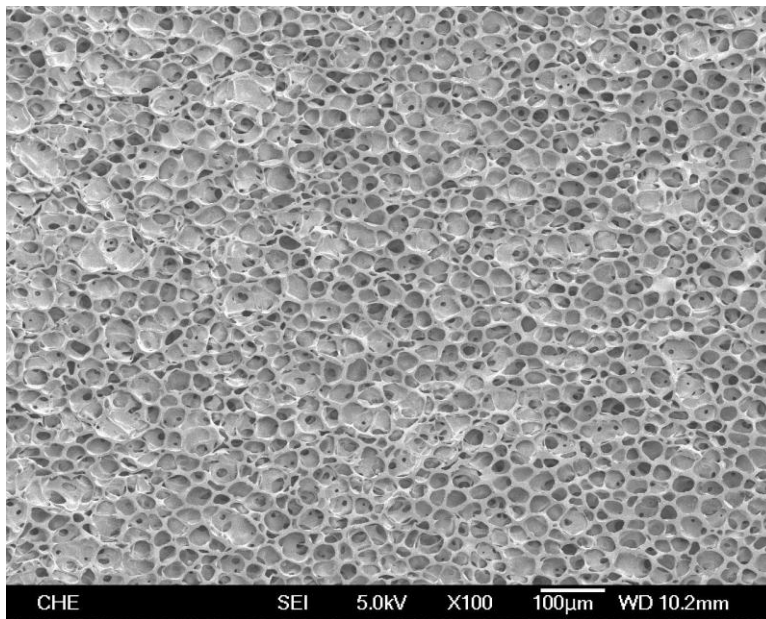


圖 B - 4 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中, 聚乙烯醇:  $C_{PVA} = 12\text{wt}\%$ ;  $DP = 800$ ;  $DH = 98.5 - 99.2\%$ ;  $T_{rxn} = 60^\circ\text{C}$ )



比較不同反應溫度的上表面開孔結構，以相分離法製備 PVF Foam，其上表面開孔程度情況，反應溫度為 60°C 相較反應溫度為 50°C 的表面開孔較為優異。

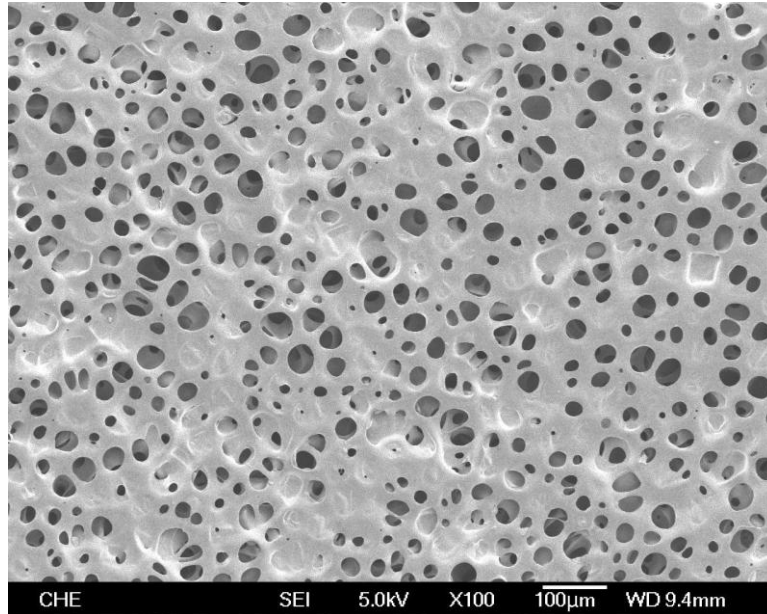


圖 B - 5 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $DP=800$ ； $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=50^\circ\text{C}$ )

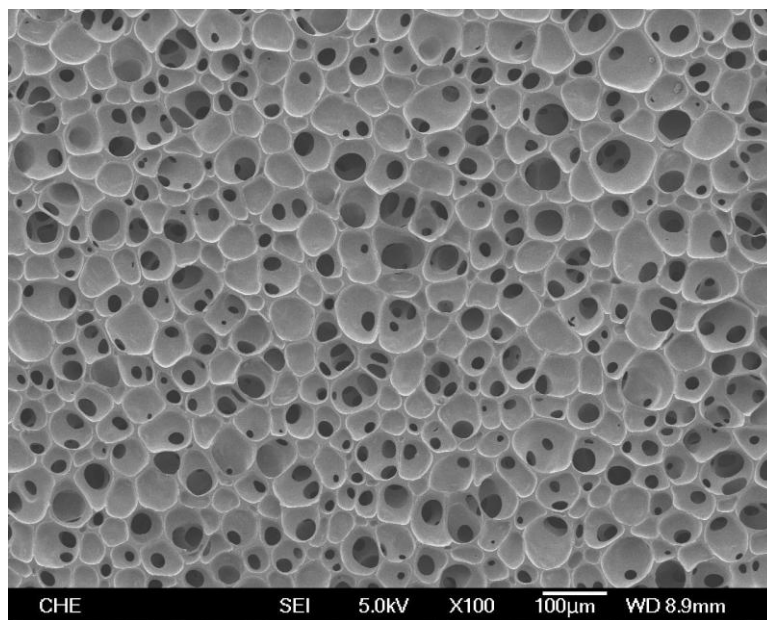


圖 B - 6 利用 SEM 觀察以相分離法所製備 PVF Foam 的上表面結構 (其中，聚乙烯醇： $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ ； $DP=800$ ； $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=60^\circ\text{C}$ )

## 簡歷

姓名：楊依縈 (Yi - Ying, Yang)

籍貫：台灣台東縣

出生年月日：民國 75 年 5 月 27 日

學經歷：

東海大學化學工程學系 (2004 - 2008)

東海大學化學工程與材料工程研究所碩士班 (2010 - 2012)

佳美環境科技股份有限公司檢驗員 (2008 - 2009)

東海大學化學工程與材料工程學系兼任助教 (2010)

恭勤化學工業股份有限公司研究員 (2010 - 2012)