

私立東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文

碩士論文

指導教授：張有義 博士

利用甲醛、丙醛和乙二醛製備聚乙烯醇縮醛泡棉的研究

Study of using formaldehyde、propionaldehyde and glyoxal on
preparing polyvinyl alcohol acetal foams

研究生：姜睿緒 撰

中華民國 一零三年六月

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_____君所提供之論文

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：_____

日期： 年 月 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_____君所提供之論文

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：_____

指導教授：_____

中華民國_____年_____月_____日



ACKNOWLEDGEMENT

First and foremost I offer my sincerest gratitude to Prof. Yu Yi Chan, who is always friendly and generous, was supporting me with patience and knowledge and providing a great working environment for students. I could not complete my thesis and master degree without his continuing encouragement and assistance. Meanwhile, I appreciate for our long-term sponsor Mr. Wan Yu Wang of Kung Jim Chemical Company. He offered not only the equipments and chemicals for our academic needs but also an opportunity of internship which is the most valued experience before I graduated.

To the tutor Mrs. Yi Jiuan Han and Mrs. Yue Hua Lin, you have been leading me to try many possible approaches to measure the instruments. To Dr. Wei Yu Cheng who explained the related technologies in my thesis.

In my daily routine, I have been blessed by my friendly and cheerful fellow: Panda Chen owned quite a lot of information from Internet and removed and solved the difficulties for me in a short time.

Appreciate to my labmates in Nano-Material laboratory, Joe Chen, Jack fan, Ivy Liou and Betty Kuo. You brought me many exciting discovery during our experiments, every memory that we worked through the nights and all the funny things we had in the past two years.

I give thanks to Department of Chemical Engineering that gave full supports and equipment which I needed to use during my research. I also sincere gratitude to polymer laboratory's assistance to provide any related experience.

The Last, I would like to thanks to my lovely parents for their materially and mentally supports. The most important, there is always a home which is hold by my parents so I can complete my thesis without worries and hesitations.

July, 2014 Kyle

中文摘要

本論文使用無毒性且具有生物可降解性的親水性高分子聚乙烯醇作為反應物，與甲醛、丙醛、乙二醛進行縮醛化反應，來製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉；並使用兩種方法製備，其一利用相分離製備縮醛泡棉，其二為在反應過程中加入小麥澱粉做為造孔劑，經過全糊化過程；再加入醛類與硫酸進行縮醛反應，最後對樣品進行各項的物性測試。

本論文針對縮醛泡棉的分析方法主要有：

1. 利用紅外線光譜儀進行官能基鑑定
2. 利用示差掃描熱卡計儀測量玻璃轉移溫度
3. 透過場發射電子顯微鏡觀察縮醛泡棉的孔徑大小與內部結構
4. 利用比色分析法分析孔隙率
5. 使用熱重分析儀對縮醛泡棉進行含水率與脫水速率測試
6. 使用拉伸試驗儀測量縮醛泡棉的機械性質

由實驗結果發現，使用丙醛為交聯劑的縮醛泡棉，呈現較硬且韌的泡棉，具有較佳的楊氏係數，當聚乙烯醇濃度提高時，所形成的縮醛泡棉孔徑縮小，玻璃轉移溫度也有些微的提升。使用乙二醛在不同比例下取代甲醛的縮醛泡棉發現，孔隙率隨著乙二醛的增加而降低，脫水速率隨著乙二醛的增加而增加，並且能明顯提升玻璃轉移溫度，但在濕潤的條件下具有較低的楊氏係數。

關鍵字: 聚乙烯醇、交聯劑、甲醛、丙醛、乙二醛、縮醛反應、泡棉

ABSTRACT

This study produced a porous polyvinyl alcohol foam by using polyvinyl alcohol as a reactant which reacted with formaldehyde, propionaldehyde and glyoxal, respectively. This study used two approaches to prepare the polyvinyl alcohol foam. One being Phase Separation Method. For the other approach, wheat starch was added (as a pore-forming agent). Then two methods were adopted aldehyde (as Cross-linking agent), and sulfuric acid (as catalyst to complete the acetalization). Finally, several physical analyses were performed to test the samples.

This study adopted the following methods to analyze the polyvinyl foams:

1. Used the FTIR to confirm the reaction mechanism.
2. Used the DSC to analyze the glass transition temperature.
3. Used the SEM to observe the polyvinyl foam's pore size and internal structure.
4. Used the colorimetric analysis method to analyze porosity.
5. Used the TGA to measure of the water contents of the polyvinyl foams.
6. Used the Instron to test the mechanical properties of the polyvinyl foams.

The Polyvinyl Foam became harder and had better modulus which was caused by applying the propionaldehyde as a Cross-linking agent. Besides, the increase of polyvinyl alcohol concentration lead the pore diameter of polyvinyl foam shrink and the glass transition temperature increased slightly.

The study was also conducted when formaldehyde is replaced by the glyoxal which adjusted in difference percentage. When glyoxal increases, the pore diameter would inversely shrink but water retention rate increases proportionally. In the mean time , the foam's glass transition temperature increases significantly and generates a lower modulus under the wet conditions.

目錄

致謝.....	III
中文摘要.....	IV
英文摘要.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XVII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究目的.....	1
第二章 文獻回顧與原理.....	3
2-1 聚乙烯醇.....	3
2-1-1 物理性質.....	6
2-1-1-1 結晶性.....	6
2-1-1-2 熔點與玻璃轉移溫度.....	7
2-1-1-3 溶解度.....	8
2-1-1-4 黏度.....	10
2-1-2 化學性質.....	14
2-1-2-1 縮醛化反應.....	14
2-1-2-2 酯化反應.....	17
2-1-2-3 醚化反應.....	19
2-1-2-4 其他.....	20
2-2 多孔性聚乙烯醇縮醛聚合物.....	20
2-2-1 聚乙烯醇縮甲醛反應.....	22

2-2-2 聚乙烯醇縮丙醛反應.....	23
2-2-3 聚乙烯醇縮乙二醛反應.....	25
2-2-4 添加造孔劑製備多孔型聚乙烯醇縮醛物.....	29
2-3 交聯劑-丙醛簡介.....	32
2-4 交聯劑-乙二醛簡介.....	34
第三章 實驗方法.....	37
3-1 實驗流程圖.....	37
3-1-1 實驗反應流程.....	37
3-1-2 實驗測試流程.....	38
3-2 實驗儀器.....	39
3-3 實驗藥品.....	40
3-4 多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉的製備.....	41
3-4-1 配置硫酸.....	41
3-5 丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉.....	41
3-5-1 利用相分離法製備縮醛泡棉.....	41
3-5-2 添加造孔劑小麥澱粉.....	43
3-6 不同比例下乙二醛為交聯劑製備縮醛泡棉.....	44
3-6-1 利用相分離法製備縮醛泡棉.....	44
3-6-2 添加造孔劑小麥澱粉.....	46
3-7 物性測試.....	48
3-7-1 試片製備.....	48
3-7-2 反應機制-FTIR.....	48
3-7-3 表面結構與孔隙率分析-FE SEM.....	49
3-7-4 機械強度分析-Instron.....	49
3-7-5 含水率與保水率分析-TGA.....	50

3-7-5-1 含水率分析.....	50
3-7-5-2 保水率分析.....	50
3-7-6 玻璃轉移溫度分析-DSC.....	51
第四章 結果與討論.....	52
4-1 反應機制.....	53
4-2 玻璃轉移溫度分析.....	56
4-3 表面結構與孔隙率分析.....	58
4-4 機械性質.....	78
4-5 含水率與脫水速率.....	82
4-5-1 含水率分析.....	82
4-5-2 保水率分析.....	87
第五章 結論與建議.....	92
參考文獻.....	96
附錄 A.....	99
附錄 B.....	101
附錄 C.....	102



圖目錄

第二章

- 圖(2-1) 聚乙烯醇與聚醋酸乙烯結構示意圖.....3
- 圖(2-2) 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖 (聚乙烯醇：DP = 1700) ¹⁴8
- 圖(2-3) 不同型號聚乙烯醇的溶解度與溫度之間的關係圖 (聚乙烯醇：DP = 500 - 2400；DH = 80、88 和 98%) ^{13, 14}9
- 圖(2-4) 完全水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化 (聚乙烯醇：DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%) ⁴10
- 圖(2-5) 完全水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化 (聚乙烯醇：DP = 1700；DH = 98.5 - 99.2%) ⁴11
- 圖(2-6) 部分水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化 (聚乙烯醇：DP = 500；DH = 86 - 89%) ⁴11
- 圖(2-7) 部分水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化 (聚乙烯醇：DP = 1700；DH = 86 - 89%) ⁴12
- 圖(2-8) 聚乙烯醇溶液恆溫下隨靜置時間增加，溶液黏度的變化情況 (聚乙烯醇：DP = 1700 - 1800；DH = 98 - 99%) ⁴12
- 圖(2-9) 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 ^[5]13
- 圖(2-10) 澱粉顆粒組織的結構示意圖 ^[33]30

第三章

- 圖(3-1) 多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備流程圖.....37
- 圖(3-2) 多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉的性質測試流程圖.....38

第四章

- 圖(4-1) 利用 FTIR 測量 PVA、PVF 和 PVG 官能基在不同波長下吸收值 54

圖(4 - 2)	利用 FTIR 測量 PVA 和 PVP 的官能基在不同波長下的吸收值	54
圖(4 - 3)	利用 FTIR 測量不同濃度聚乙烯醇聚乙縮丙醛泡棉光譜圖 (聚乙烯醇:DP=500,DH=98.5-99%).....	55
圖(4 - 4)	利用 FTIR 測量不同濃度聚乙烯醇聚乙縮丙醛泡棉光譜圖 (聚乙烯醇:DP=500,DH=98.5-99% ; 小麥澱粉 $C_{wheat}=3wt\%$).....	55
圖(4 - 5)	丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，利用 DSC 測量玻璃轉移溫度結果 (聚乙烯醇: $C_{PVA}:9 - 13\%$ 、DP=500 ; $T_{rxn}=40^{\circ}C$).....	57
圖(4 - 6)	不同比例下乙二醛取代甲醛製備縮醛泡棉，利用 DSC 測量玻璃轉移溫度的結果(聚乙烯醇: $C_{PVA}:10$ 與 12% 、DP=500 ; $T_{rxn}=40^{\circ}C$)..	57
圖(4 - 7)	利用相分離法以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，在 SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10wt\%$ 、DP=500、DH=98.5 - 99% ; $T_{rxn}=40^{\circ}C$)	58
圖(4 - 8)	利用相分離法以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，在 SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=11wt\%$ 、DP=500、DH=98.5 - 99% ; $T_{rxn}=40^{\circ}C$)	59
圖(4 - 9)	利用相分離法以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，在 SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12wt\%$ 、DP=500、DH=98.5 - 99% ; $T_{rxn}=40^{\circ}C$)	59
圖(4 - 10)	利用相分離法以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，在 SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=13wt\%$ 、DP=500、DH=98.5 - 99% ; $T_{rxn}=40^{\circ}C$)	60
圖(4 - 11)	添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖 (聚乙烯醇: $C_{PVA}=9wt\%$ 、DP=500、DH=98.5 - 99% ; $T_{rxn}=40^{\circ}C$)	61
圖(4 - 12)	添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10wt\%$ 、DP=500、DH=98.5 - 99% ; $T_{rxn}=40^{\circ}C$)	

	61
圖(4 - 13)	添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=11\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)62
圖(4 - 14)	添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)62
圖(4 - 15)	添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)63
圖(4 - 16)	在不同聚乙烯醇濃度下有無添加造孔劑縮丙醛泡棉，以比色分析孔隙度的結果(聚乙烯醇: $C_{PVA}=9 - 13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)63
圖(4 - 17)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=10:0)64
圖(4 - 18)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=8:2)65
圖(4 - 19)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=6:4)65
圖(4 - 20)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=4:6)66
圖(4 - 21)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結	

	構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=2:8).....	66
圖(4 - 22)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=0:10).....	67
圖(4 - 23)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=10:0).....	67
圖(4 - 24)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=8:2).....	68
圖(4 - 25)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=6:4).....	68
圖(4 - 26)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=4:6).....	69
圖(4 - 27)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=2:8).....	69
圖(4 - 28)	相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=0:10).....	70
圖(4 - 29)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=0:10).....	71

圖(4 - 30)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=8:2).....	71
圖(4 - 31)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=6:4).....	72
圖(4 - 32)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=4:6).....	72
圖(4 - 33)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=2:8).....	73
圖(4 - 34)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=0:10).....	73
圖(4 - 35)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=10:0).....	74
圖(4 - 36)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=8:2).....	74
圖(4 - 37)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=6:4).....	75
圖(4 - 38)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲	

	醛:乙二醛=4:6).....	75
圖(4 - 39)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=1:9).....	76
圖(4 - 40)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=0:10).....	76
圖(4 - 41)	在不同取代比例有無添加造孔劑縮醛的泡棉，比色分析法分析孔隙率的結果(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	77
圖(4 - 42)	在不同取代比例有無添加造孔劑縮醛的泡棉，比色分析法分析孔隙率的結果(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	77
圖(4 - 43)	以反應型相分離法製備的丙醛縮醛泡棉，Instron 整理結果($C_{PVA}=9-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	79
圖(4 - 44)	添加小麥澱粉為造孔劑製備的丙醛縮醛泡棉，Instron 整理結果($C_{PVA}=9-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	79
圖(4 - 45)	比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，Instron 整理結果($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	80
圖(4 - 46)	比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，Instron 整理結果($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	80
圖(4 - 47)	比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，Instron 整理結果($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	81
圖(4 - 48)	比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，Instron 整理結果($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	81
圖(4 - 49)	以反應型相分離法製備丙醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=10-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	83
圖(4 - 50)	添加小麥澱粉為造孔劑製備丙醛縮醛泡棉，含水率整理結果	

	($C_{PVA}=9-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	83
圖(4 - 51)	反應型相分離法不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	84
圖(4 - 52)	反應型相分離法不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	84
圖(4 - 53)	添加小麥澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	85
圖(4 - 54)	添加小麥澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	85
圖(4 - 55)	比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	86
圖(4 - 56)	比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	86
圖(4 - 57)	以反應型相分離法製備丙醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=10-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	89
圖(4 - 58)	添加小麥澱粉為造孔劑製備丙醛縮醛泡棉，含水率整理結果($C_{PVA}=9-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	89
圖(4 - 59)	反應型相分離法不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，保水率整理結果($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	90
圖(4 - 60)	反應型相分離法不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，保水率整理結果($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	90
圖(4 - 61)	添加小麥澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，保水率整理結果($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	91
圖(4 - 62)	添加小麥澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，保水率整理結果($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	91

圖(B - 1)	使用相分離法在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，DSC 分析結果(聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	101
圖(B - 2)	使用相分離法在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，DSC 分析結果(聚乙烯醇 $CPVA=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $Trxn=40^{\circ}\text{C}$).....	101
圖(C - 1)	使用相分離法以丙醛為交聯劑縮醛泡棉，TGA 分析結果(聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	102
圖(C - 2)	添加小麥澱粉為造孔劑以丙醛為交聯劑縮醛泡棉，TGA 分析結果(聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ ； $C_{Wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)....	102
圖(C - 3)	使用相分離法在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，TGA 分析結果(聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	101
圖(C - 4)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，TGA 分析結果(聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $C_{Wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	101
圖(C - 5)	使用相分離法在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，TGA 分析結果(聚乙烯醇 $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	101
圖(C - 6)	添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，TGA 分析結果(聚乙烯醇 $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $C_{Wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$).....	101

表目錄

第二章

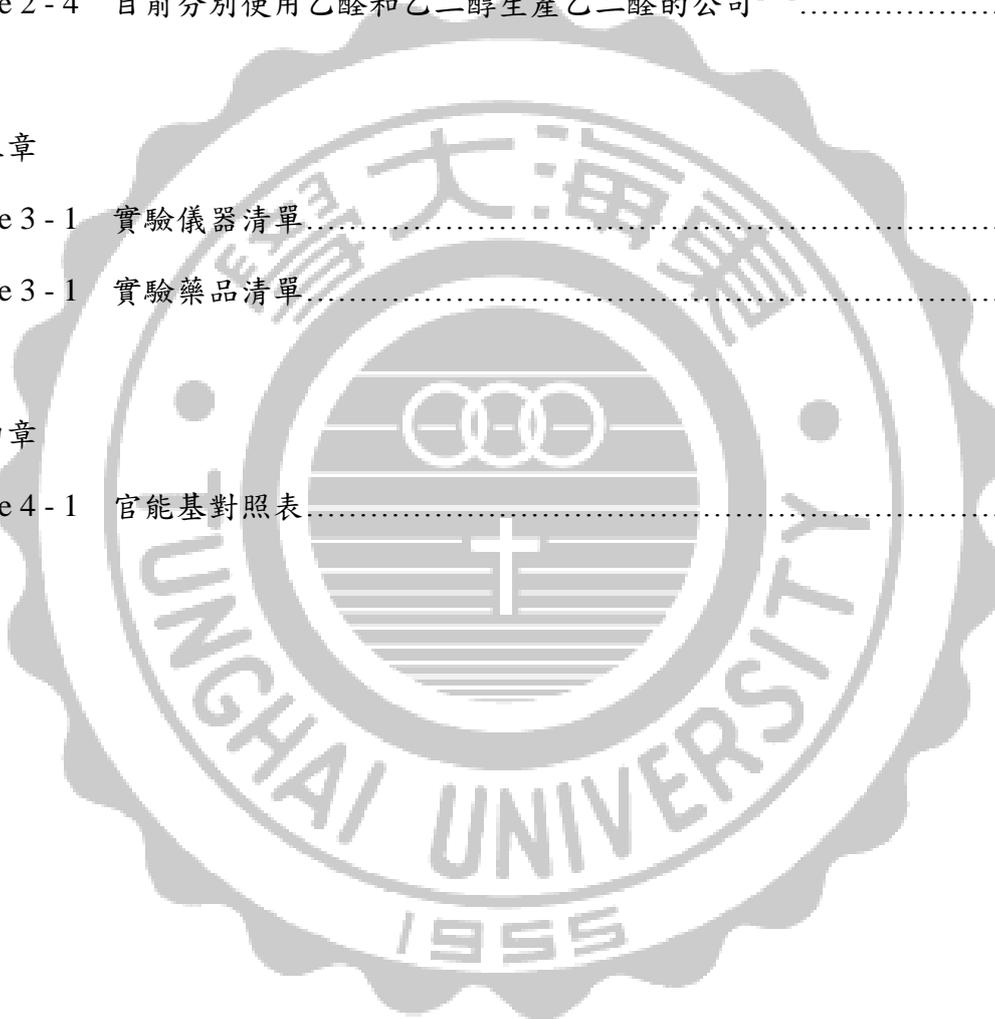
Table 2 - 1	可溶解與不可溶解聚乙烯醇縮甲醛的溶劑 ^[22]	16
Table 2 - 2	不同醛類的飽和蒸汽壓與沸點.....	21
Table 2 - 3	直鏈澱粉與支鏈澱粉的性質 ^[33]	30
Table 2 - 4	目前分別使用乙醛和乙二醇生產乙二醛的公司 ^[36]	30

第三章

Table 3 - 1	實驗儀器清單.....	39
Table 3 - 1	實驗藥品清單.....	40

第四章

Table 4 - 1	官能基對照表.....	53
-------------	-------------	----



第一章 緒論

1-1 前言

科技發達的社會中，人們環保意識的抬頭，大家希望盡可能開發綠色能源，盡可能使用綠色材料；本研究中使用聚乙烯醇為主要反應物，它不具有毒性，並且生物可降解性，非常符合現今研究上的主流；其中又具備優異的吸水性，生物相容性，因此在各產業上使用廣泛。

在傳統製備 PVA Foam 的方法中，將聚乙烯醇與甲醛交聯反應來製備高縮醛度的聚乙烯醇縮甲醛泡棉；而在傳統製備方法中又會混入不參與反應的澱粉為造孔劑，在交聯過程中聚乙烯醇與醛類因交聯度上升，造成聚乙烯醇泡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。

本研究目的是以其他醛類做為交聯劑，來取代原先使用的甲醛；希望可以改善傳統 PVA Foam 乾燥後會有乾硬的現象，並探討其他交聯劑對泡棉物性與結構上所造成的改變。

1-2 研究目的

本研究中，使用高水解型聚合度為 500 的聚乙烯醇作為反應物，經由縮醛反應來製備泡棉，其中又加入小麥澱粉為造孔劑，來探討其多孔性高分子物理性質。

本實驗方法分為兩種：

1. 以丙醛為交聯劑

將聚乙烯醇與丙醛在酸性環境下進行縮醛反應，以較大側鏈基團，來使聚乙烯醇泡棉在乾燥後具有感壓性；其中以不同聚乙烯醇含量與加入造孔劑來探討其中物性結構上的改變。

2. 不同比例下用乙二醛取代甲醛為交聯劑

甲醛交聯劑在環保上是一大隱憂，不論在空汙、水汙或是人體上都是非常大的負擔；此部分希望以乙二醛作為交聯劑，希望取代部分甲醛，其一可藉由增加側鏈基，來破壞縮醛交聯結構的結晶度以增加感壓性，其二因沸點較高，可以減低人體呼吸道上的傷害。

本研究將藉由不同醛類做為交聯劑，所得到聚乙烯醇縮丙醛泡棉(PVP Foam)與聚乙烯醇縮乙二醛泡棉(PVG Foam)兩種泡棉，進一步探討物性結構上的改變與吸水性質上的差異。



第二章 文獻回顧與原理

2-1 聚乙烯醇(PVA)

聚乙烯醇 [Poly(vinyl alcohol), PVA、PVOH]，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，而且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^[1]。

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^[2]。在二戰後日本日紡、三菱螺縲、鐘紡、日本合成纖維、東洋紡織等，陸續開始設廠^[3]。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^[1]。

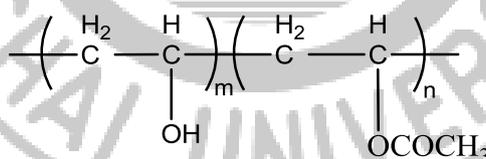


圖 2-1 聚乙烯醇與聚醋酸乙烯結構示意圖

聚乙烯醇本身具有大量羥基，屬於一種親水性的高分子聚合物；是目前世界上產量最大的水溶性樹脂，具結晶性高、成膜性、耐衝擊性、抗鹼性、耐腐蝕及生物可降解性 (Biodegradable)，以及在主鏈 (Backbone) 上以碳—碳形式所組成的高分子中，唯一可經由生物降解的高分子，屬於環保性的材料。

有兩大主因決定聚乙烯醇的性質：

1. 聚合度(Degree of Polymerization , DP) ^[4]:

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) ^[5]:

水解度式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：

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

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。

而水解程度可以歸類為:

1. 完全水解型，水解度範圍大約在 95~99.5%

完全水解型的聚乙烯醇因為被取代羥基(-OH)高達 95% 以上，比部分水解型與超低水解型高上許多，所以容易與親水性纖維結合，所以常常應用在紙的表面上膠、紡織物的經紗上漿增加經紗的服貼性與平滑性、安全玻璃中的複合薄層和生醫材料等用途 ^[6]。

2. 部分水解型，水解度範圍大約在 85~89%

部分水解型的聚乙烯醇因為易溶解並且有部分疏水基殘留之特性，可應

用在再濕性黏著劑、縲紫絲和聚酯纖維的紡織物經紗上漿、包裝材料和食品防潮保護等用途；可用作乳膠懸濁的安定劑，具透明度佳、光澤度高和黏度適中等優點^[6]。

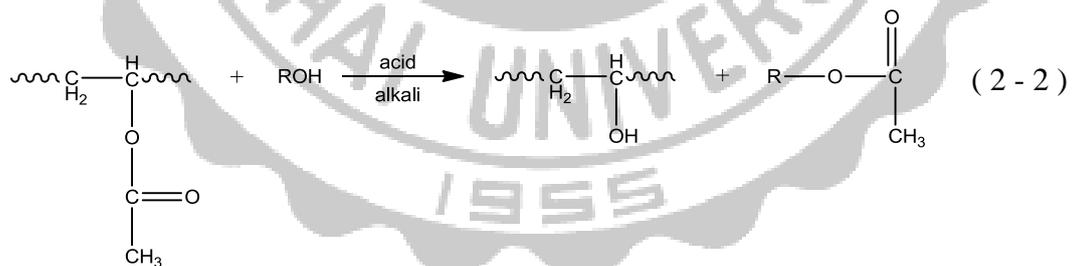
3. 超低水解型，水解度範圍大約在 70~82%

超低水解型比起其它兩者具有最高的表面活性，造粒性佳且具有多孔性，單體殘存容易脫除，特別對於可塑劑吸收性良好，可以應用於聚氯乙烯^[6]。

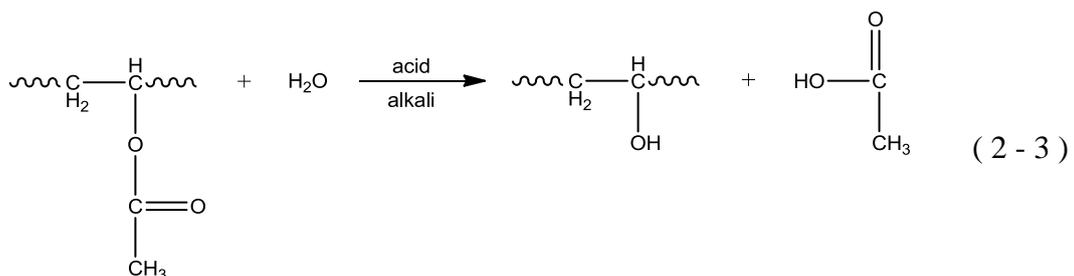
在製作泡棉過程中，為了降低造孔劑的沉降速度我們希望反應液具有較高黏度與較高的轉化率，本研究使用完全水解型(水解度 99%)的聚乙烯醇作為反應物。

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^[7]：

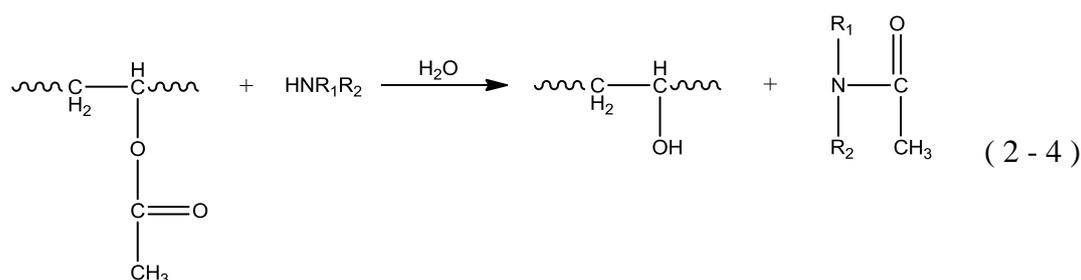
1. 轉酯化反應：



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。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，因為如此，除了聚合度和水解度之外，造成影響聚乙烯醇性質的變因^[8]。

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。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)^[9] 的結構；相反之，若溶液中水份含量為 1~2% 時，即可得到部分水解型的聚乙烯醇。

2-1-1 物理性質

2-1-1-1 結晶性

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)、等規聚合物 (Isotactic) 與無規聚合物 (Atactic) 的立體化學結構，其中^[10]：

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並且交換排列。

而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)，但是聚乙烯醇具有大量羥基，而羥基官能基具有較小的立體空間障礙，因此並不會影響晶格排列。所以聚乙烯醇中殘餘的醋酸乙基，是影響聚乙烯醇結晶度的主因。一般高水解型的聚乙烯醇，結晶度約 40~50%^[11]，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 30~40%^[11]；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。而其中結晶度的多寡，會影響聚乙烯醇溶解度、水的敏感性、拉伸強度和熱塑性等。

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^[12]。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。

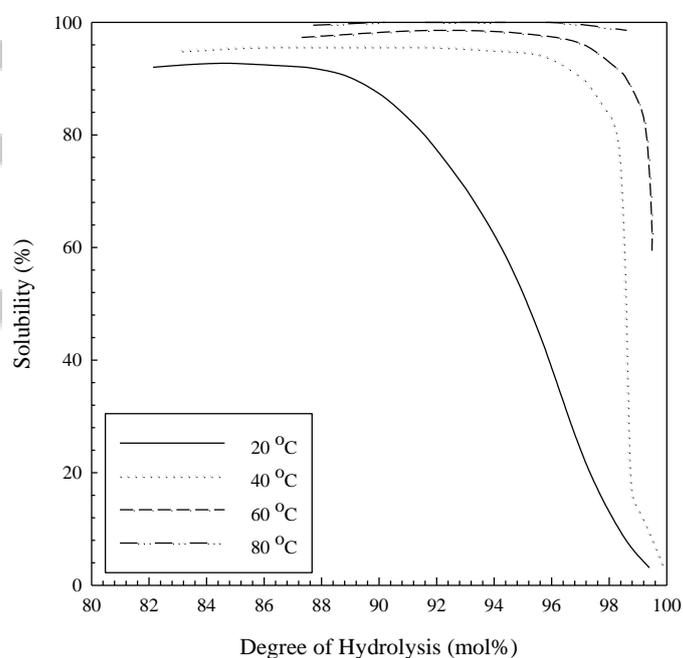
2-1-1-2 熔點與玻璃轉移溫度

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，部分水解型的熔點約在 180°C，而完全水解型的結晶度較高，所以具有較高的熔點，大約在 220~240°C。

將聚乙烯醇進行加熱，溫度高於 100°C 時，會開始慢慢產生變色；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，分子中殘留的水份會被移除，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，會更加速催化裂解反應的進行，所以水解程度愈低的聚乙烯醇，因為具有較多的殘餘醋酸基，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^[13]。

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)和水解度(Degree of Hydrolysis, DH)有關，因為聚乙烯醇富含大量的羥基官能基，所以具有易於溶解在水中的特性，但是當達到完全水解的程度時，因為羥基的立體障礙較小，所以會在分子間形成很強的氫鍵，導致高結晶性，反而會阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度，因此若殘留少許的疏水性醋酸基存在分子鏈中時，因為具有較大側鏈，可以減少結晶性與氫鍵的形成，水分子也較容易滲入分子間，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，可以降低鄰近分子的氫鍵，所以部分水解型的聚乙烯醇，可以於常溫之下溶解在水中，此時溶解度會隨著醋酸基的含量增加而提高^[6]；但是當水解度低於85%時，反而會阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度，因為其醋酸基過多所造成^[14]。

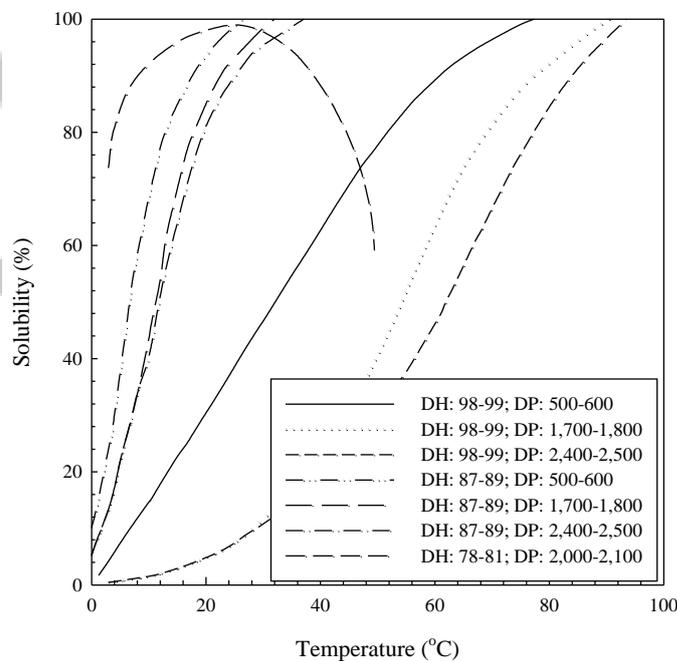


圖(2-2) 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖

(聚乙烯醇：DP = 1700、DH = 80%)^[14]

上圖(2-2)，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之間；而完全水解型的聚乙烯醇必須要在溫度大於 80°C 的情形下，才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^[6]。而在實際的溶解過程中，建議將溫度加熱到沸騰的程度，才能夠確保提供足夠的熱能，干擾分子間所產生的氫鍵以及分子間結晶性的排列，讓較高水解程度和結晶度的聚乙烯醇溶解於水中；

圖(2-2)中，代表不同型號的聚乙烯醇在溫度與溶解度上的關係，其中 D.P.(Degree of Polymerization)代表聚合度，而 D.H.(Degree of Hydrolysis)代表水解度，當聚合度增加時，會使得分子與分子間的交互作用力提高，對於溶解度會



圖(2-3) 不同型號聚乙烯醇的溶解度與溫度關係圖

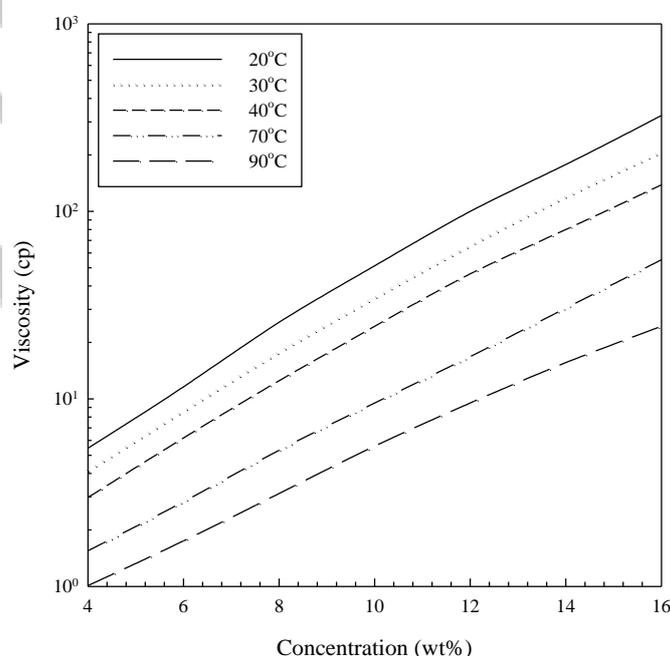
(聚乙烯醇：DP = 500 - 2400；DH = 80、88 和 98%)^[13,14]

隨著聚合度的上升而降低；部份水解型的聚乙烯醇，水中的溶解度與聚合度的關

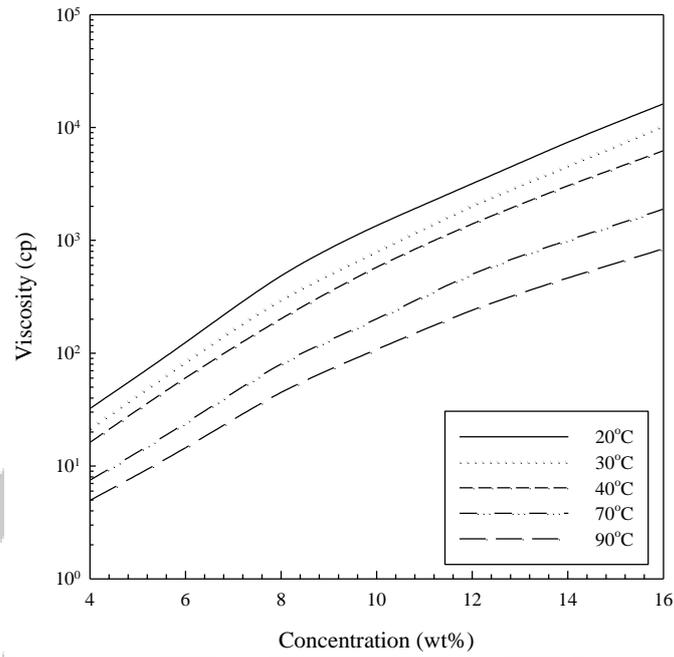
係較小；而水解程度為 87~89% 的聚乙烯醇，因為含有部分的疏水性醋酸基，可以有效減少分子間結晶排列的形成，所以部分水解型聚乙烯醇在低溫的條件下，於水中的溶解度較完全水解型的高^[6]；部分水解型聚乙烯醇在溫度較高時，因為水會隨著溫度的增加而造成氫鍵的解離，和因為疏水性醋酸基會減少與水之間的親合性，進而產生脫水的情形，導致溶解性下降^[12]。

2-1-1-4 黏度

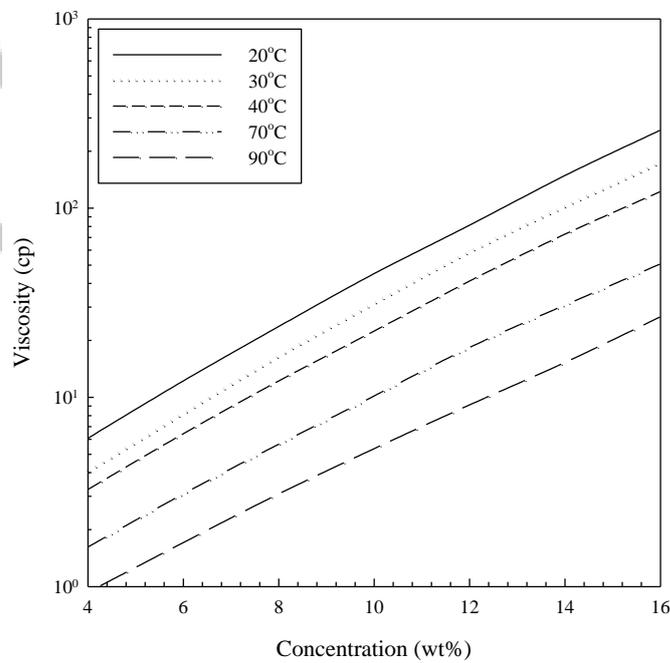
在相同聚乙烯醇濃度下，其黏度影響因素主要與聚合度(DP)、水解度(DH)和溶液溫度有關係，在相同的操作條件下，水解度提高會增加分子間羥基含量，也會增加聚乙烯醇與水分子間氫鍵的形成，而提高溶液的黏度；聚合度和濃度的提高會增加聚乙烯醇溶液分子與分子間的交互作用力，分子間相互纏繞的現象，而提高溶液的黏度；溫度上升會降低分子與分子間的交互作用力，以及高分子與水分子之間的氫鍵形成，而降低溶液的黏度^[15-17]。



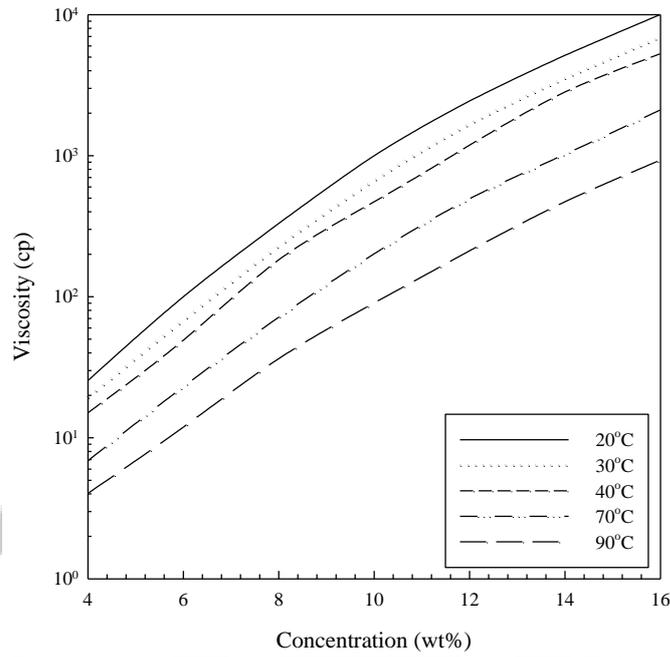
圖(2-4) 完全水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化
(聚乙烯醇：DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%)^[4]



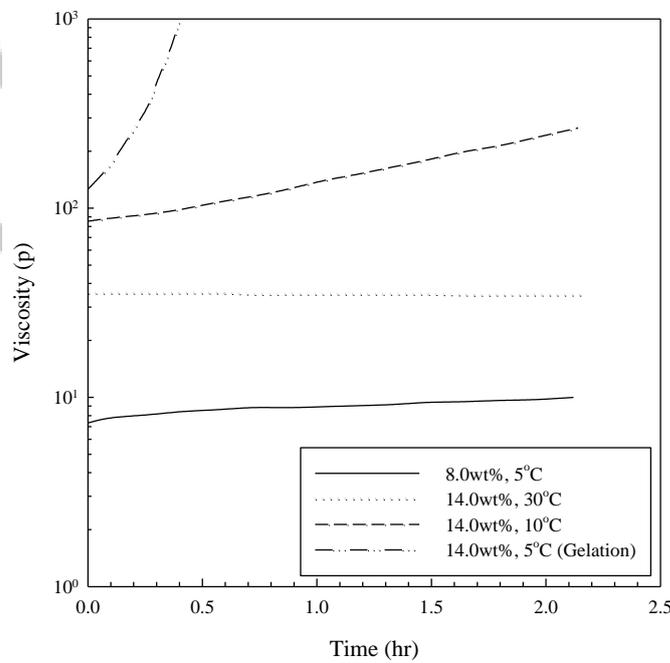
圖(2-5) 完全水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化
(聚乙烯醇：DP = 1700；DH = 98.5 - 99.2%)^[4]



圖(2-6) 部分水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化
(聚乙烯醇：DP = 500；DH = 86 - 89%)^[4]



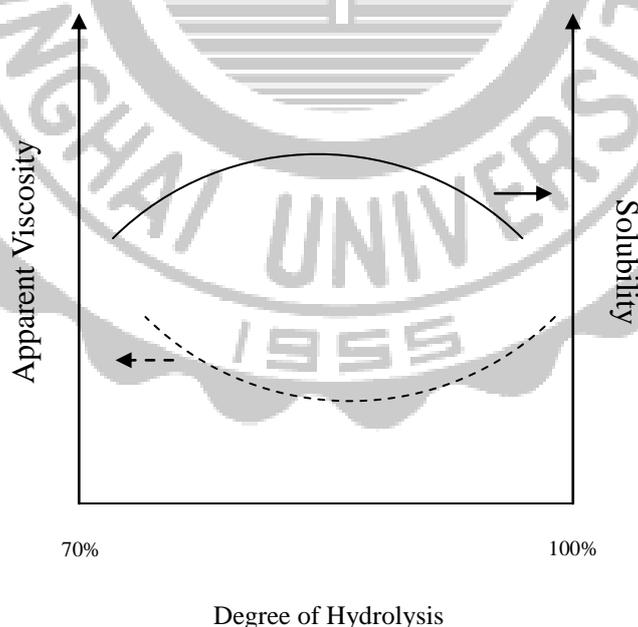
圖(2-7) 部分水解型聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度時，溶液黏度的變化
(聚乙烯醇：DP = 1700；DH = 86 - 89%)^[4]



圖(2-8) 聚乙烯醇溶液恆溫下隨靜置時間增加，溶液黏度的變化情況
(聚乙烯醇：DP = 1700 - 1800; DH = 98 - 99%)^[4]

由圖(2-8)中發現，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^[12]。

圖(2-9)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，因為有部份比例的疏水基，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。



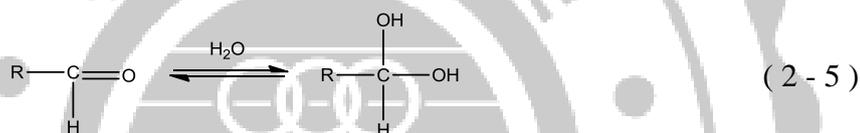
圖(2-9) 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解度的關係，及聚乙烯醇對於水的溶解度與水解度之間關係的示意圖^[5]

2-1-2 化學性質

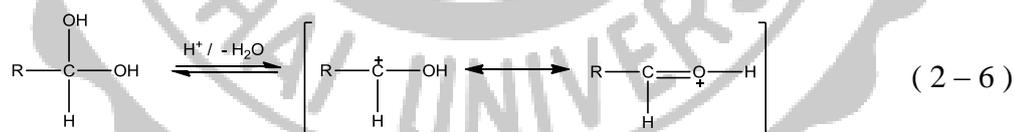
聚乙烯醇與低分子量的多元醇很相似，而可與酸或酸酐反應生成酯，也可乙和醛或酮反應生成縮醛物，與環氧乙烷等反應生成醚，與二羥甲基素、二異氰酸鹽等發生交聯作用。然而商業化最主要的交聯方式為加入醛類(Aldehyde)，進行縮醛化(Acetalization)的反應，如聚乙烯醇縮甲醛(Polyvinyl formal, PVF)與聚乙烯醇縮丁醛(Polyvinyl butyral, PVB)等產品。

2-1-2-1 縮醛化反應^[18-19]

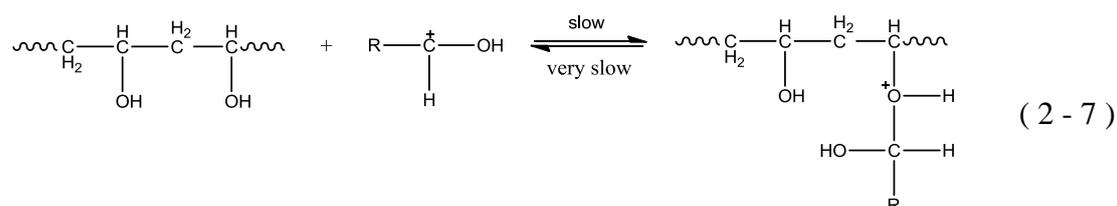
當醛類溶於水中時，會與水分子形成水合物 (Hydrate)，稱之為醛類的水合狀態，化學反應方程式如下：

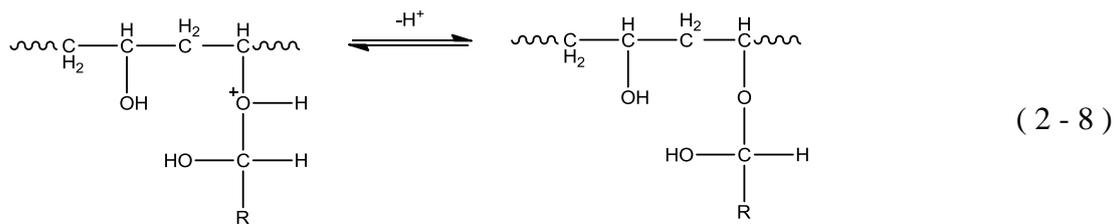


在加入酸之後，強酸會在水中解離出帶正電的質子 (Proton)，經由質子的攻擊以及脫水的步驟，可以產生醛類的共軛酸 (Conjugate acid)，化學反應方程式如下：

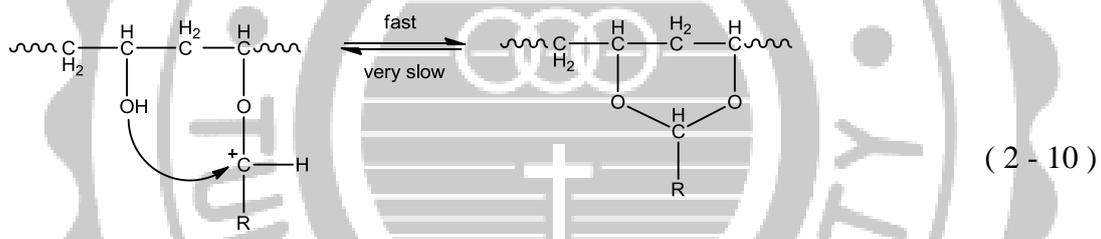
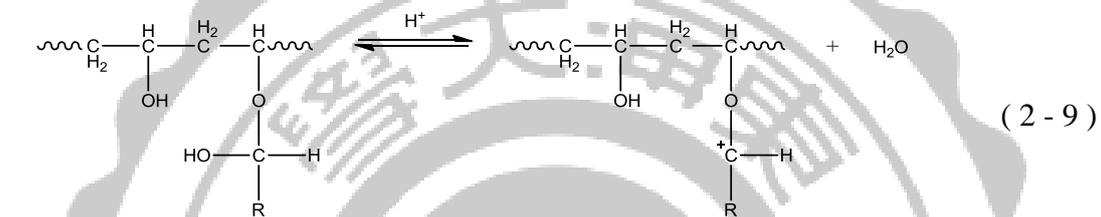


醛類的共軛酸與聚乙烯醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛 (Hemiacetal)，化學反應方程式如下：





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：



由於聚乙烯醇對於醇/水系統具有良好的選擇率和優異的氣體阻隔性，故可以作為質子交換膜的主體，應用在直接甲醇燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell) [20]，以及親水性和疏水性的滲透蒸發分離技術 (Pervaporation Separation) [21]，利用戊二醛 (Glutaraldehyde) 作為反應物，化學反應方程式如下：

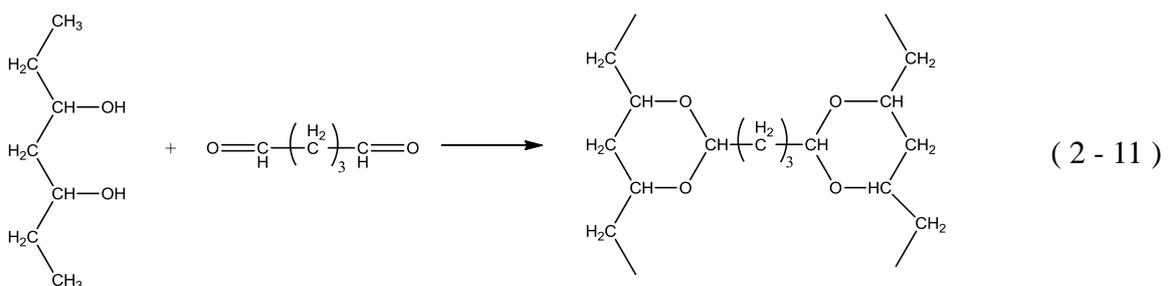


Table 2 - 1 可溶解與不可溶解聚乙烯醇縮甲醛的溶劑^[22]

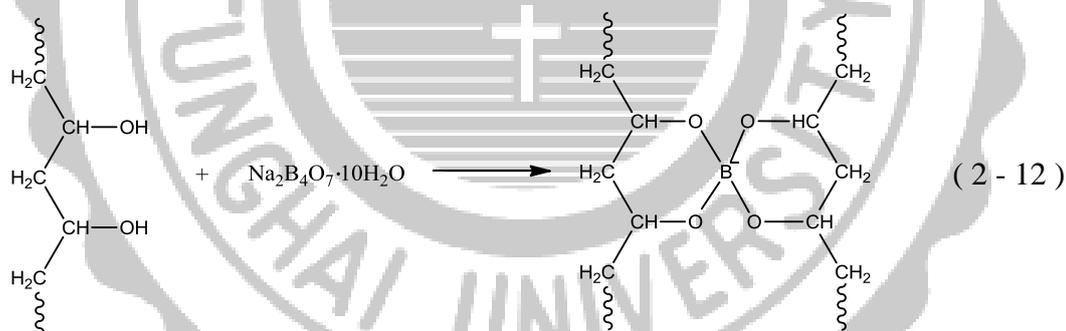
Polymer	Solvents
Poly(vinyl formal)	<p>醋酸(Acetic acid)</p> <p>二甲基甲醯胺(Dimethylformamide , DMF)</p> <p>四氫呋喃(Tetrahydrofuran , THF)</p> <p>甲苯(Toluene)</p> <p>苯甲醇(Benzyl Alcohol)</p> <p>苯(Benzene) / 乙醇(Ethanol) 混合液 (70/30)</p> <p>四氯化碳(Carbon Tetrachloride) / 乙醇(Ethanol) 混合液 (70/30)</p> <p>2-氯乙醇(2 - Chloroethanol)</p> <p>氯仿 (Chloroform)</p> <p>環己酮(Cycrohexanone)</p> <p>二氧六圓 (Dioxane)</p> <p>二氯乙烯(Dichloroethylene) / 二丙酮醇(Diacetone Alcohol) 混合液 (50/50)</p> <p>糠醛 (Furfural)</p>
	<p>Nonsolvents</p> <p>丙酮(Acetone)</p> <p>脂肪族烴類 (Aliphatic Hydrocarbon)</p> <p>芳香烴 (Aromatic Hydrocarbons) (Swelling)</p> <p>稀釋酸類(Dilute Acids)</p> <p>吡啶(Pyridine) (Swelling)</p> <p>酯類(Esters)</p> <p>甲醇(Methanol) (Swelling)</p>

Table 2-1^[22] 列出有關於可溶解聚乙烯醇縮甲醛的溶劑。對於聚乙烯醇縮甲醛的聚合物而言，可以選用價格較為便宜且對環境危害程度較低的醋酸，作為聚乙烯醇縮甲醛的表面處理的溶劑；聚乙烯醇縮甲醛泡棉由於是在模具中成型，所以表面開孔性不佳；但可以利用定量的醋酸均勻塗佈，靜置一段時間後清洗，可以發現醋酸有部分溶解表面孔洞，導致孔洞加大，醋酸也可以做為表面開孔劑。

2-2-2-2 酯化反應

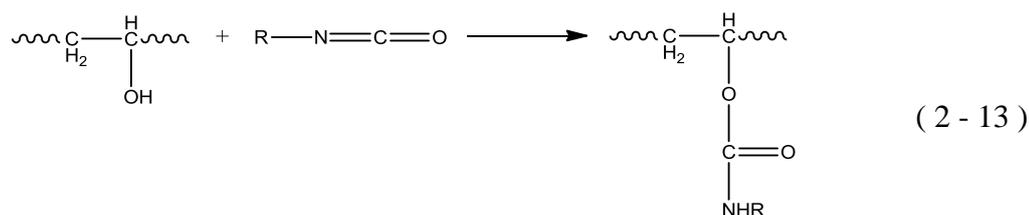
1. 硼酸(Boric acid)^[13,23,24]

硼酸或硼砂會與聚乙烯醇進行酯化反應(Esterification)為環酯類的聚合物，此方法常見應用在黏著業上；pH 值在此反應中相當敏感，當 pH 值高於 4.5~5.0 時，會迅速反應生成非溶解性的凝膠，化學反應方程式如下：



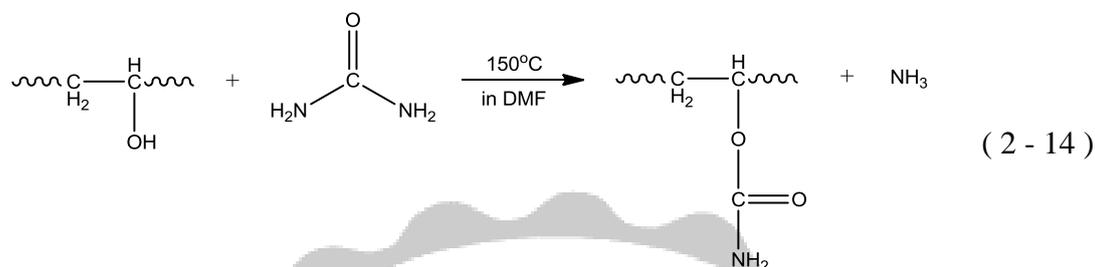
2. 異氰酸酯(Isocyanate)

會與聚乙烯醇反應為酯類的聚合物，化學反應方程式如下^[13]：



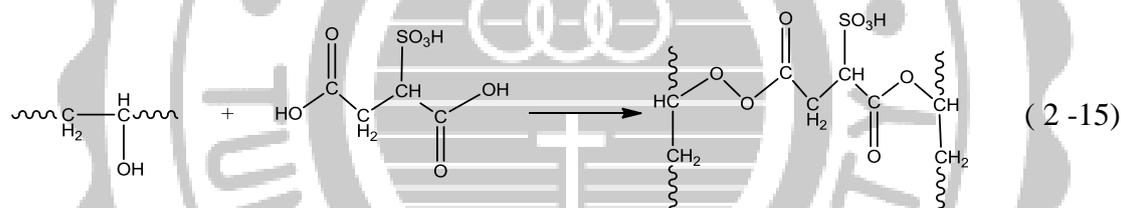
3. 尿素(Urea)

將聚乙烯醇溶於二甲基甲醯胺(DMF)中，加入尿素(Urea)之後，經由加熱會反應成為酯類的聚合物，化學反應方程式如下^[13,25]：



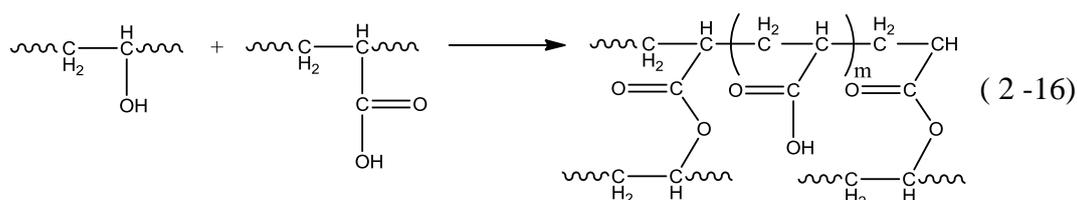
4. 琥珀酸(Sulfur-succinic Acid)

經磺化反應後的琥珀酸(Sulfur-succinic Acid)與溶解完全的聚乙烯醇充分的混合，經由加熱會反應成為酯類的聚合物，化學反應方程式如下^[26]：



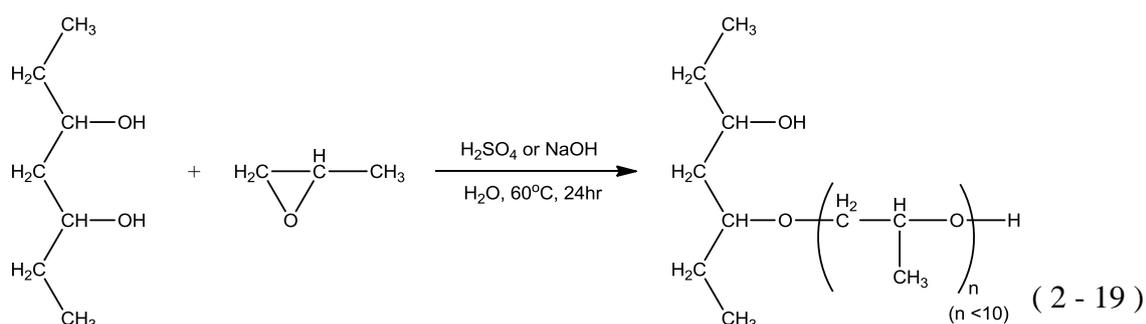
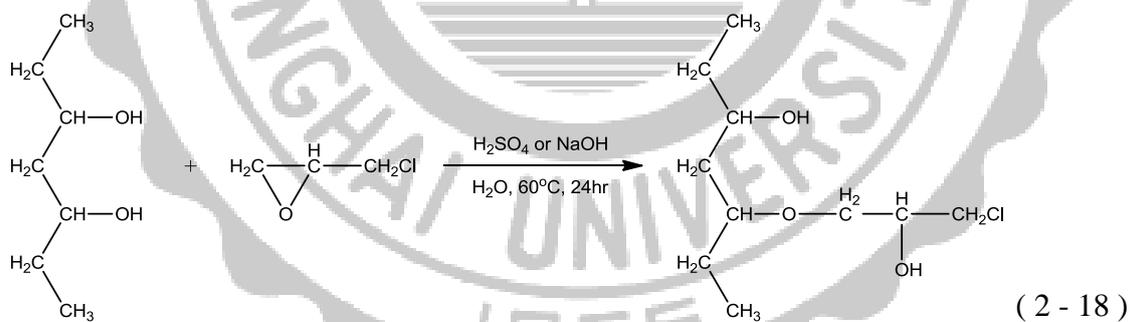
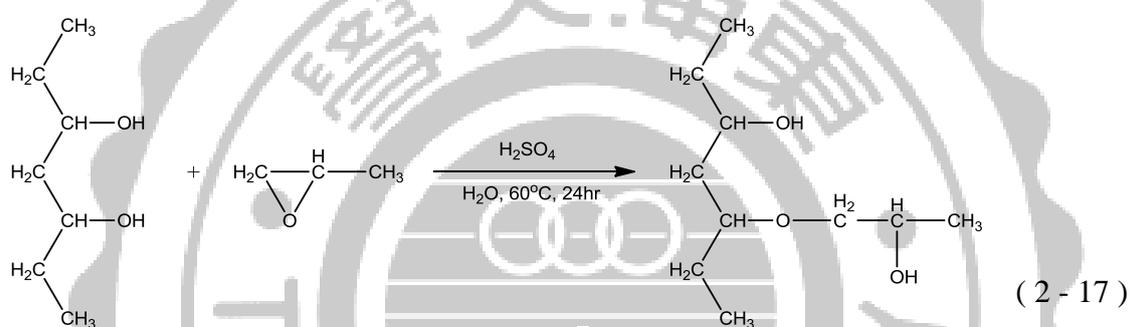
5. 聚丙烯酸(Polyacrylic Acid)

聚丙烯酸與聚乙烯醇反應為酯類的聚合物，可以將两者的水溶液充分的混合，經由直接加熱、凍融法 (Freezing and Thawing) 或是加入鹽酸進行交聯反應 (Cross-Linking)，化學反應方程式如下 (其中 $m < 26$)^[27,28]：



2-1-2-3 醚化反應

經由聚乙烯醇的羥基與環氧乙烷(Ethylene Oxide)、氯醋酸(Chloroacetic Acid)、環氧丙烷(Propylene Oxide)和環氧氯丙烷(Epichlorohydrin)的醚化反應(Etherification)，可以反應成為醚類的聚合物。以聚乙烯醇與環氧丙烷和環氧氯丙烷的反應機制為例，當聚乙烯醇與環氧丙烷反應，以硫酸為催化劑，反應方程式如(2-17)的機制，若加入氫氧化鈉為催化劑，化學反應方程式如(2-18)和(2-19)的機制；聚乙烯醇與環氧氯丙烷反應，無論是加入硫酸或是氫氧化鈉作為催化劑時，化學反應方程式如(2-19)的機制^[29]。



2-1-2-4 其他

1. 氫摘取反應(Hydrogen Abstraction) ^[30,31] :

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/cm² 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，也有交聯的作用。

2-2 多孔性聚乙烯醇縮醛聚合物 (Polyvinyl acetal polymer)

上述提到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(Polyvinyl acetal polymer)。

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或發泡劑，隨著縮醛反應的增加而形成縮醛結構，之後將不參與反應的物質去除，即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，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鏈劑，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；而甲醛其實環境中是最常見的污染之一，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。

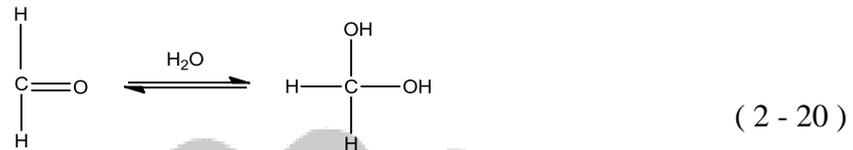
Table 2 - 2 不同醛類的飽和蒸汽壓與沸點

Aldehyde	Saturated Vapor Pressure (mmHg)	Solubility in water (%)	Boiling Point(°C)
Formaldehyde	3317.40	100	-19.3
Acetaldehyde	731.00	50	20
Propionaldehyde	255.28	20	49
Glyoxal(40%)	18	100	104
Glutaraldehyde(50%)	0.15	100	101

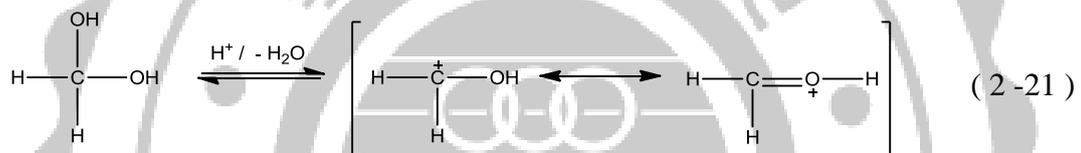
本研究目的是以其他醛類做為交聯劑，來取代原先使用的甲醛；希望可以改善傳統 PVA Foam 乾燥後會有乾硬的現象，並探討其他交聯劑對泡棉物性與結構上所造成的改變。

2-2-1 聚乙炔醇縮甲醛反應

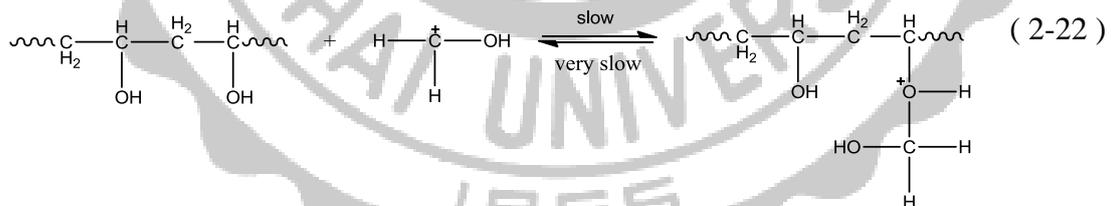
如同先前所提的聚乙炔醇縮醛機制，本研究選用完全水解型的聚乙炔醇進行縮醛反應；首先甲醛溶於水中時，會形成甲醛水合物，化學反應方程式如下：



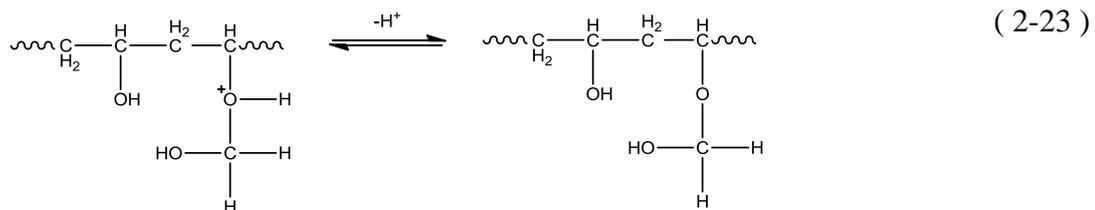
在加入酸之後，強酸會解離出帶正電的質子，經由質子的攻擊產生脫水，可以產生甲醛的共軛酸，化學反應方程式如下：



甲醛的共軛酸與聚乙炔醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛，化學反應方程式如下：



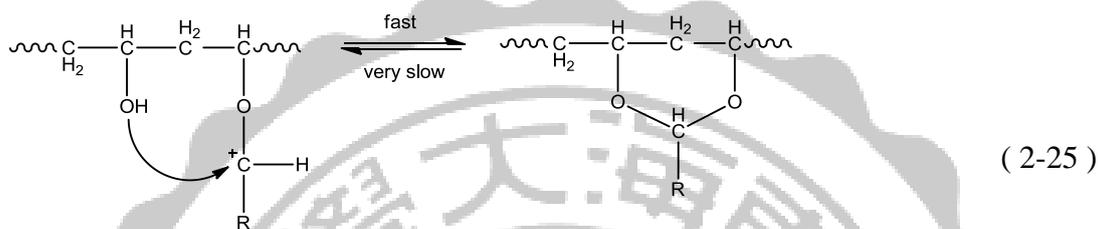
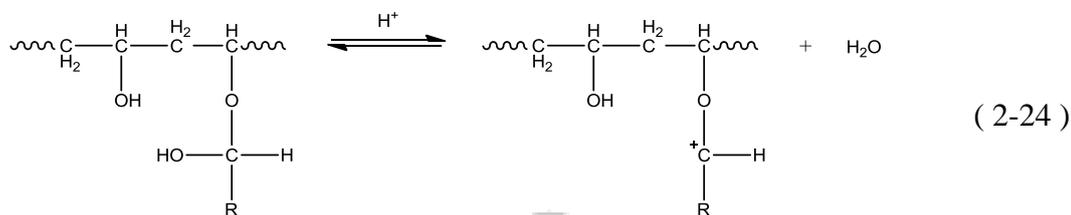
半縮醛中的質子也會因為帶正電的氧而離開，每一個步驟都是可逆的。



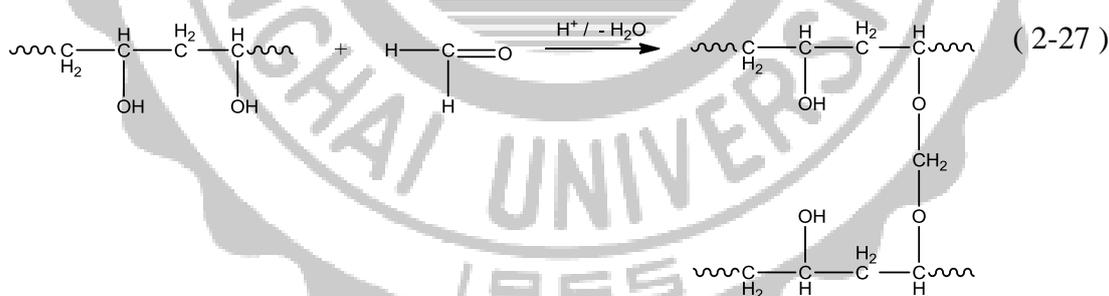
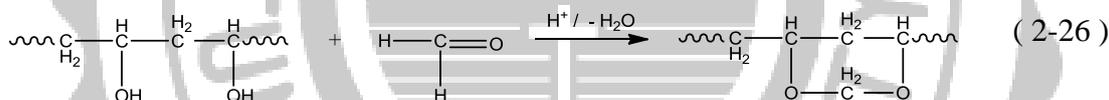
經由質子攻擊半縮醛的羥基之後，因為半縮醛的脫水而使得碳原子為多電子

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：

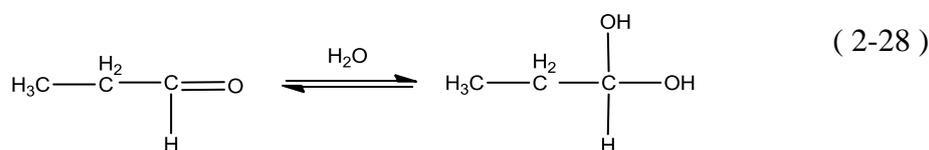


其中聚乙烯醇縮甲醛的反應機制中，因為聚乙烯醇溶液高子間纏繞現象，使得縮醛的方式有分子內的縮醛以及分子間的縮醛兩種，化學反應方程式如下：

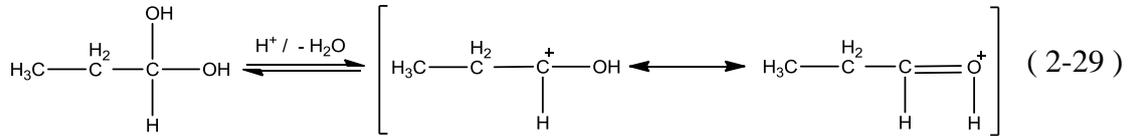


2-2-2 聚乙烯醇縮丙醛

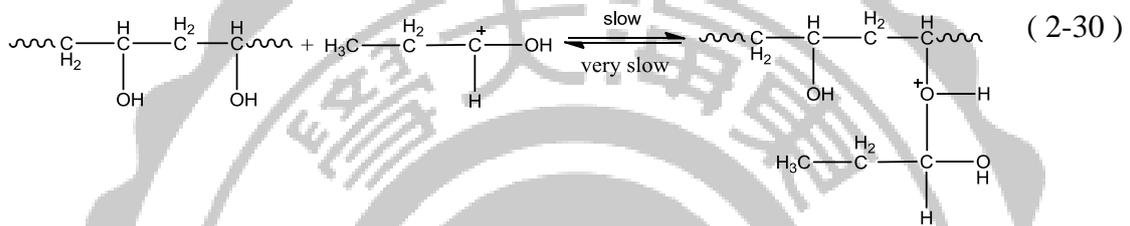
為了改善聚乙烯醇縮甲醛在乾燥時乾硬的問題，我們嘗試導入較大側鏈基團的丙醛作為交聯劑；首先丙醛溶於水中時，會先形成醛類水合物：



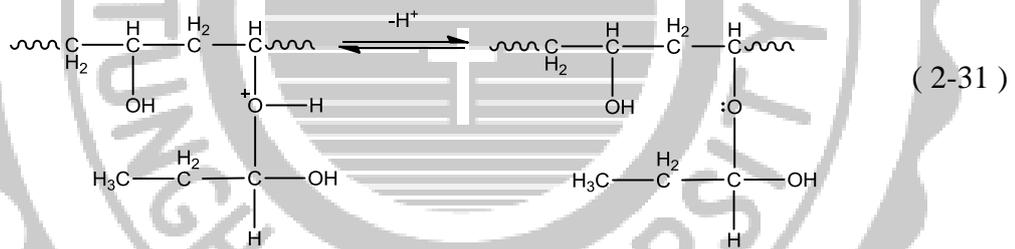
在加入酸之後，強酸會解離出帶正電的質子，經由質子的攻擊產生脫水，可以產生共軛酸，化學反應方程式如下：



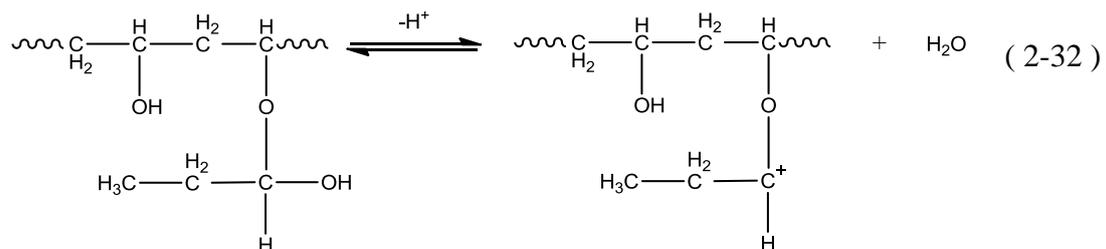
共軛酸與聚乙烯醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛，化學反應方程式如下：

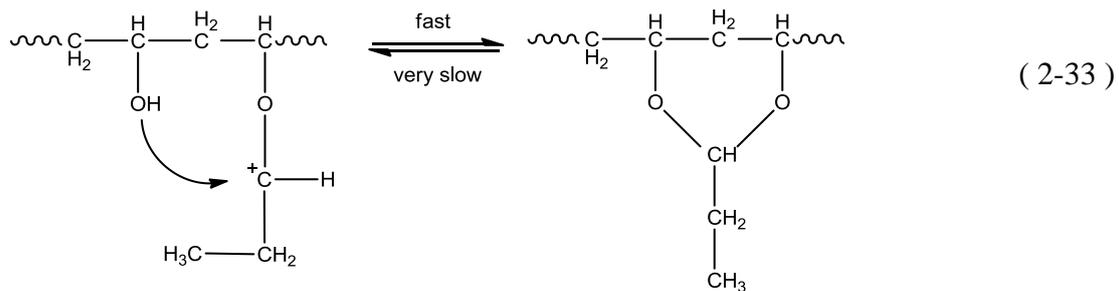


半縮醛中的質子也會因為帶正電的氧而離開，每一個步驟都是可逆的。

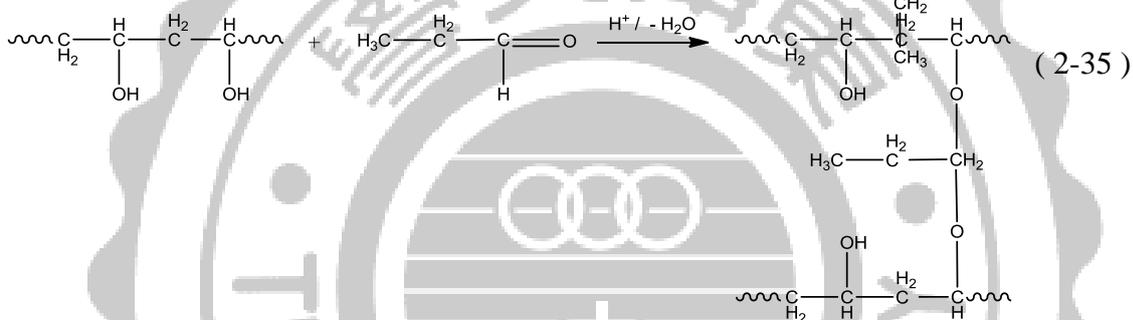
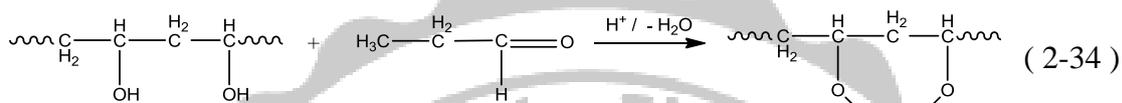


經由質子攻擊半縮醛的羥基之後，因為半縮醛的脫水而使得碳原子為多電子情況，所以會攻擊聚乙烯醇中鄰近的羥基，並且在脫氫之後形成環狀的縮醛結構，化學反應方程式如下：



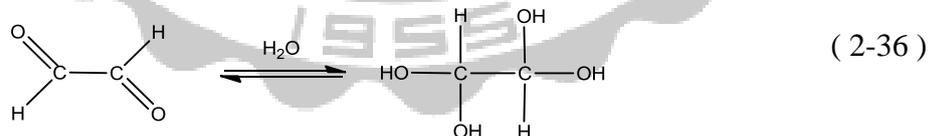


其中聚乙烯醇縮丙醛的反應機制中，因為聚乙烯醇溶液高分子間纏繞現象，使得縮醛的方式有分子內的縮醛以及分子間的縮醛兩種，化學反應方程式如下：

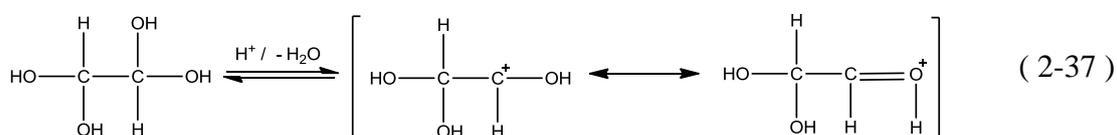


2-2-3 聚乙烯醇縮乙二醛

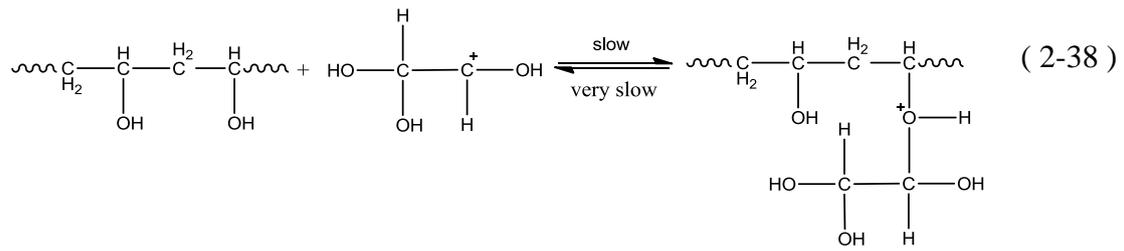
除了甲醛丙醛作為交聯劑外，我們另外使用雙醛類，作為交聯劑；在許多文獻中都有提到，常用雙醛類做為交聯劑有戊二醛、乙二醛等等，其反應性相當良好。目前常用於製作薄膜上與作為聚乙烯醇保護膠體等用途。聚乙烯醇縮乙二醛的反應機制如下：



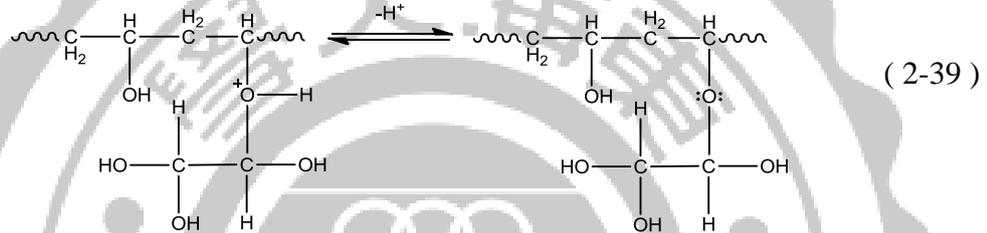
在加入酸之後，強酸會解離出帶正電的質子，經由質子的攻擊可以產生共軛酸，兩個只碳原子中只有其中一個會產生共軛酸，化學反應方程式如下：



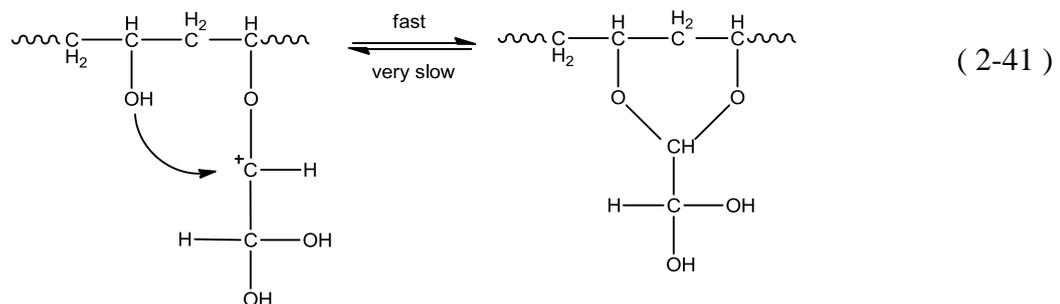
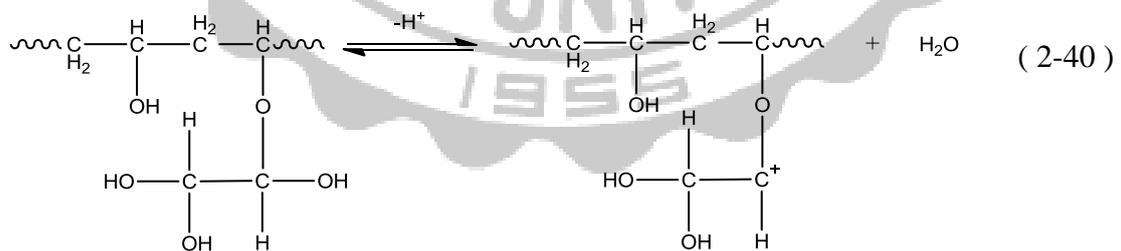
共軛酸與聚乙烯醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛，化學反應方程式如下：



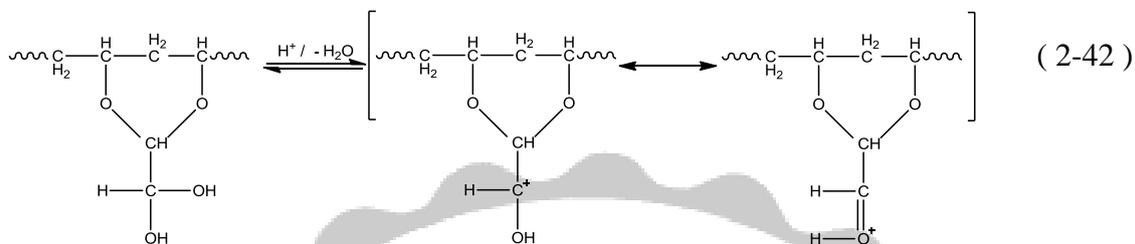
半縮醛中的質子也會因為帶正電的氧而離開，每一個步驟都是可逆的。



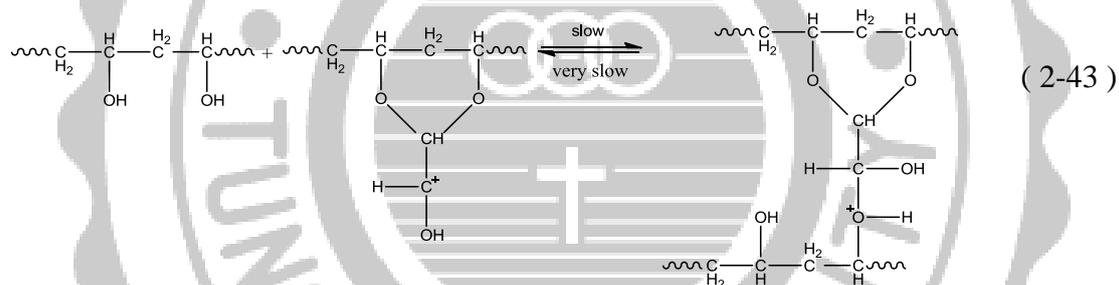
經由質子攻擊半縮醛的羥基之後，因為半縮醛的脫水而使得碳原子為多電子情況，所以會攻擊鄰近的羥基，並且在脫氫之後形成環狀的縮醛結構，化學反應方程式如下：



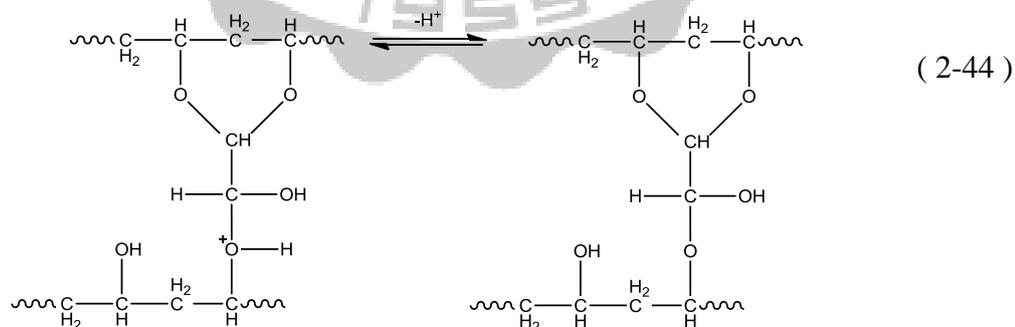
脫氫之後形成環狀的縮醛結構，另一頭羰基受酸催化而產生質子化形成共軛酸型態，化學反應方程式如下：



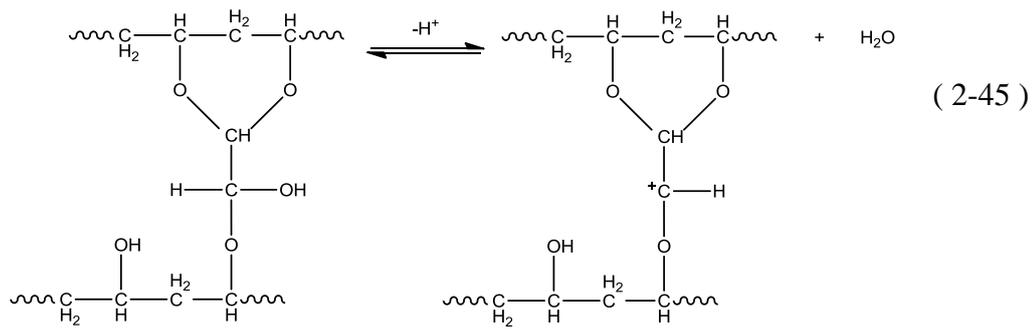
接著聚乙烯醇的氧攻擊羰基中的碳，化學反應方程式如下：



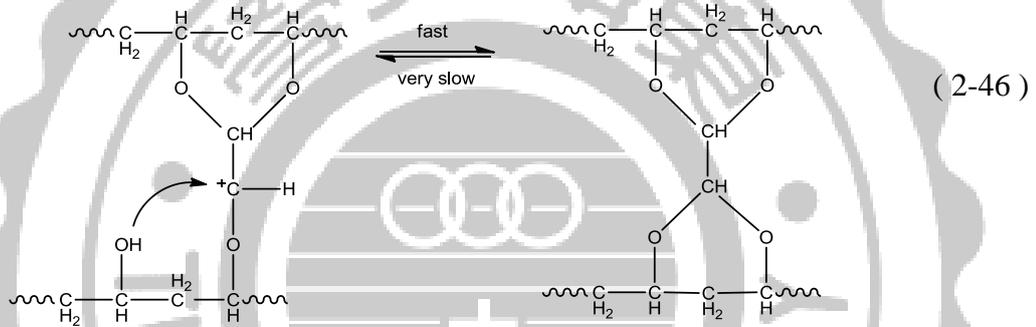
使得羰基中質子從正電荷的氧離開，形成半縮醛型態，化學反應方程式如下：



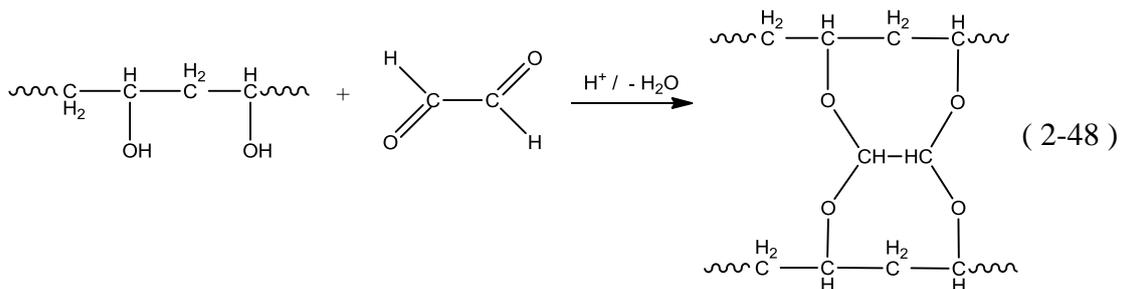
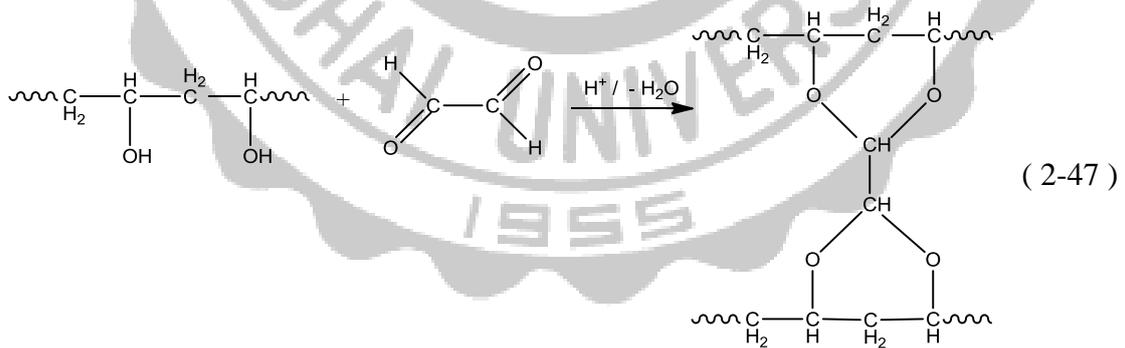
當質子攻擊半縮醛的羰基之後，因為半縮醛脫水而使得碳原子為多電子情況



多電子的碳原子，會攻擊鄰近的羥基，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^[32]：

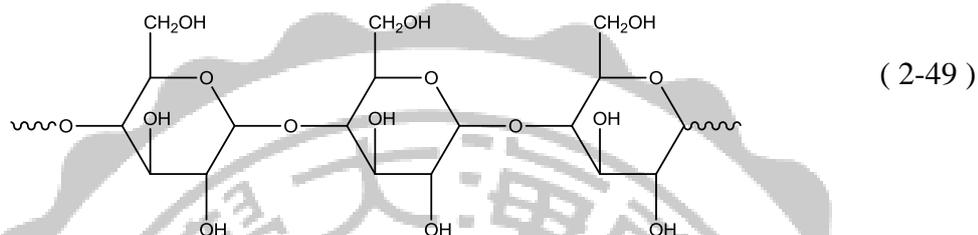


其中聚乙烯醇溶液高分子間纏繞現象，使得乙二醛的縮醛方式有兩種不同排列，
化學反應方程式如下^[20,21,32]：

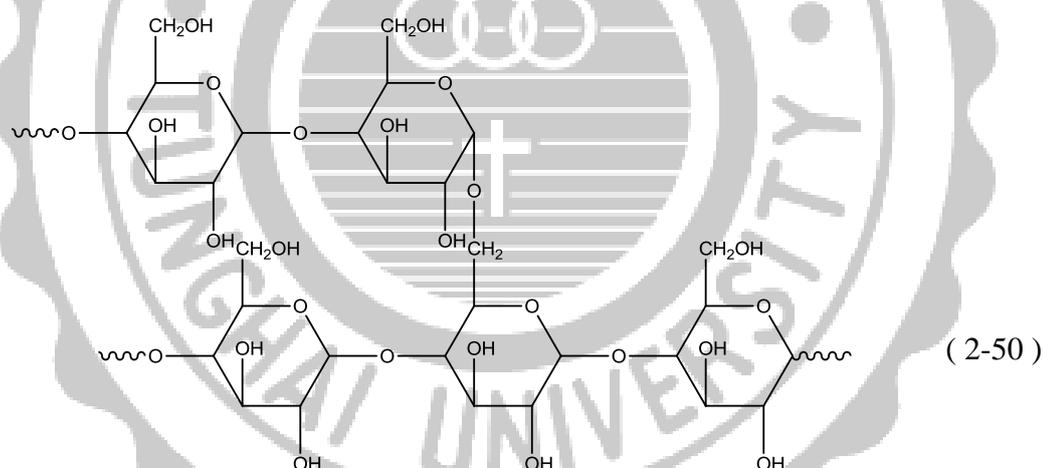


2-2-4 添加造孔劑製備多孔型聚乙烯醇縮醛物

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^[12]：



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^[12]：



支鏈澱粉較直鏈澱粉具有更大的分子量，如 Table 2-3^[33] 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^[33] 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)^[12]。

Table 2 - 3 直鏈澱粉與支鏈澱粉的性質^[33]

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

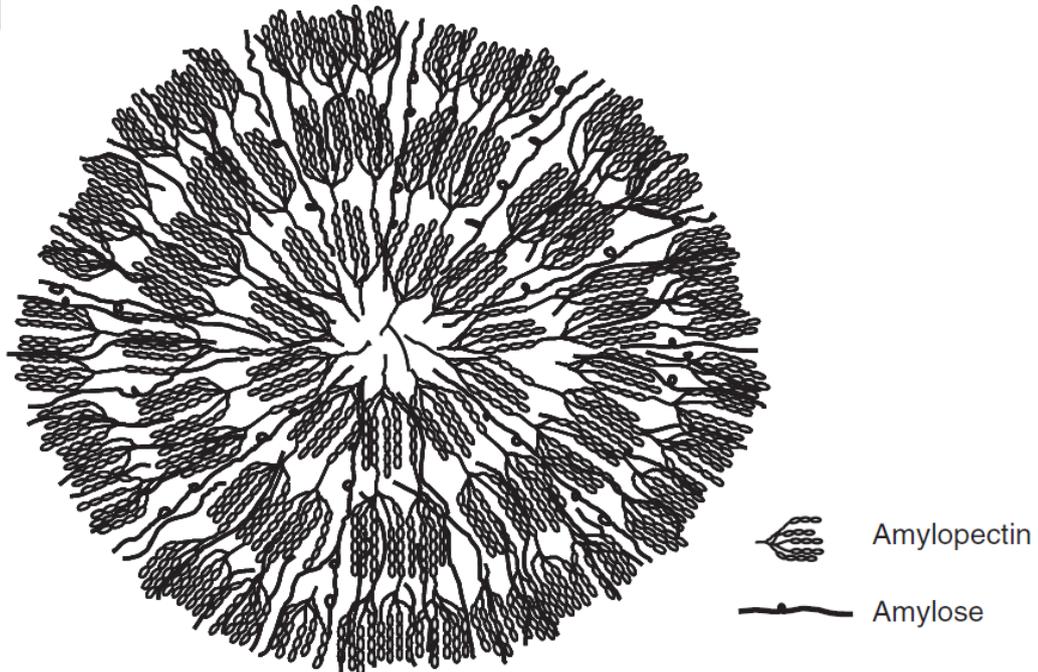


圖 2-10 澱粉顆粒組織的結構示意圖^[33]

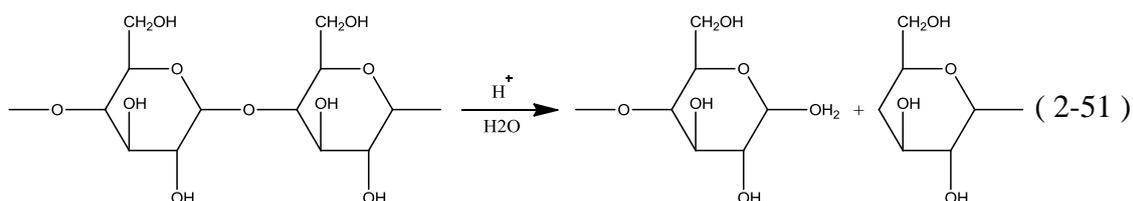
當澱粉溶液加熱至糊化溫度時，因為水分的滲透，會使得澱粉顆粒逐漸膨潤而形成網袋狀的結構，此時整體溶液中的水份會大量的被吸入，使得澱粉顆粒間相互的靠近而失去流動性，造成黏度迅速上升，所以當溶液中澱粉含量愈高時，糊化之後的溶液黏度也會愈高。

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。

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^[12]。

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，同時在此強酸性溶液與加熱反應條件中的澱粉顆粒，會逐漸地由顆粒表面至內部被水解為葡萄糖 (Glucose) 和水，化學方程式如下所示^[12]：



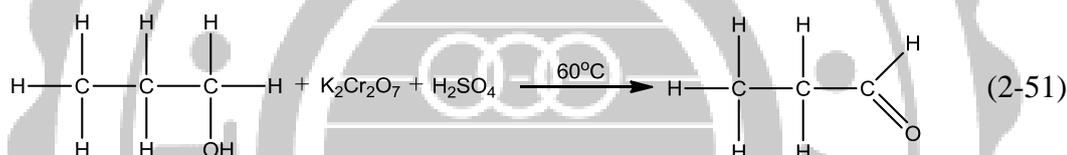
2-3 交聯劑-丙醛簡介

丙醛有機化合物是三個碳鏈的醛類，是丙酮的異構體。外觀透明液體，帶有強烈刺激水果氣味；丙醛是重要的化工原料，是產生丙烯酸的主要來源，在有機合成中佔有重要的作用。由丙酸大量用於食品添加劑、飼料添加劑、有機合成、防黴劑，除草劑、香料等^[34]。

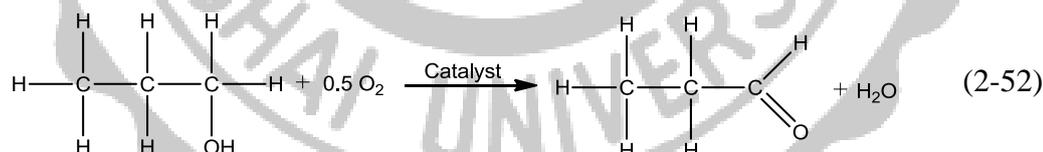
2-3-1 丙醛的生產

2-3-1-1 丙醇氧化法^[34]

使用丙醇、重鉻酸鉀、稀硫酸等製備丙醛，反應時需要及時把丙醛分離出來，其反應式如下：

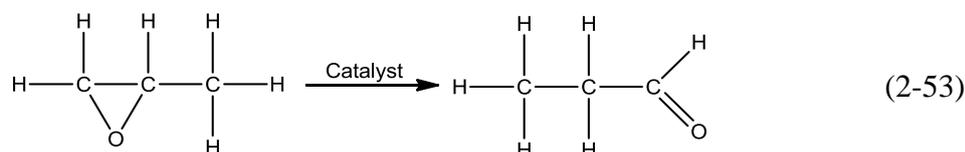


其中可以使用五氧化二釩(V_2O_5)、氧化鎂(MgO)、氧化鈣(CaO)、氧化鋇(SrO)改質作為催化劑，可以將丙醇氧化直接製備出丙醛。



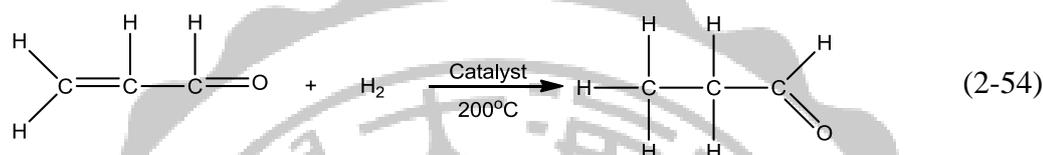
2-3-1-2 環氧丙烷異構化^[34]

使用環氧丙烷為原料，以鉻、釩為催化劑，在溫度 200-210°C 下，製得雛型的丙醛，其中含有雜質，再經過蒸餾製得產品，而磷酸鋁為催化劑反應溫度提升至 380-420°C。其反應式如下：



2-3-1-3 丙烯醛加氫法^[34]

首先製備丙烯醛，由丙烯以氧化亞銅(Cu₂O)為催化劑，在溫度 350°C 下且壓力 202-607kPa 下，氧反製得丙烯醛；再將氧化鎳(NiO)或碳酸鎳(NiCO₃)、硫化物或硫磺(含硫或鎳量 30%)、矽藻土、水玻璃、沸石混合物在反應溫度 100-150°C 下，利用氫還原法，製得催化劑。當丙烯醛和氫氣通過催化劑時，反應溫度設定在 200°C，即可製得丙醛。其反應式如下：



2-3-1-4 羰基合成法^[35]

其為製備丙醛的主要方法，又名為乙烯氫甲醯化法；主要是乙烯、一氧化碳、氫氣為原料，以鈷(Co)和銲磷(Rh-P)化合物為催化劑，反應溫度為 100°C 而壓力為 1.27-1.47MPa，回收率高達 94%。至從美國 1975 年聯合碳化合物公司(Union Carbide)用此方法年產 4.5 萬噸丙醛，各國紛紛跟進使用。該方法已經逐漸成為生產丙醛主要方法與發展方向，優點為純度高、無異構體產生、分離容易。

2-3-1-5 副產物法^[34]

用丙烯製備丙酮時，可得到副產物丙醛，以丙烯為原料，催化劑為氯化銅(CuCl₂)、氯化鉛(PbCl₂)，此法主產物為丙酮，同時副產物為丙醛，丙醛回收率低(2-4%)。

2-3-2 丙醛的應用^[35]

廣用在橡膠、塑料、油漆、醫藥部份。丙醛可以經由氧化後生成丙酸，而丙酸常用於食物保鮮與防腐。丙酸可以製成很多衍生物，是丙醛大量生產主要原因；以丙醛和多聚甲醛為原料，在鹼性條件下加熱製得 1,1,1 三羥甲基乙烷，可用來製造油漆、醇酸樹脂以及聚酯樹脂、合成乾性油等等；丙醛和甲醛合成二羥甲基丙醛，再用雙氧水氧化製得二羥甲基丙酸，主要用於聚氨酯的穩定劑。

2-4 交聯劑 - 乙二醛簡介

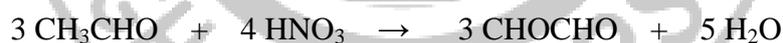
乙二醛又名草酸醛，外觀為黃色，常溫常壓下為液體，經蒸發後會形成綠色氣體。它是最基本的二醛類，其分子的水合物與寡聚物通常比單醛類複雜^{【36】}；是一種用途廣泛的化工產品與原料。無水乙二醛只能在實驗室中生產而且不穩定，通常以 40wt% 水溶液形式供給販賣，其中有少數供應以 80% 的粉末狀乙二醛銷售^{【37】}。

2-4-1 乙二醛的生產

主要生產乙二醛的方法有兩類：乙二醇氣相氧化法與乙醛硝酸氧化法。其次生產方法因為製程技術困難、高成本、高污染等問題，故未被廣泛使用，例如：二氯二氧雜環己烷經水解、乙炔臭氧氧化法、四氯乙烷硫酸法、氧化乙烯法。目前主要應用的兩種方法如下：

1. 乙醛硝酸氧化法^{【36】}

利用硝酸在液相中氧化乙醛製備乙二醛，其中以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作為觸媒，並使用亞硝酸鈉為引發劑，其反應式如下：



主要製備流程為，先加入部份硝酸與乙醛進入反應器中，在加入觸媒與亞硝酸鈉，升溫置反應物產生紅棕色氣體， 30°C 時以慢速滴入方式加入稀釋過的硝酸與乙醛，硝酸與乙醛使用當量比要保持在 1.5 : 2，反應器溫度控制在 $40\text{-}45^\circ\text{C}$ 並持續 3 小時；反應結束後，加溫至 98°C 維持 20 分鐘，回收乙醛；然後再加入活性炭脫色、過濾，在 50°C 且 6.5kPa 下濃縮至硝酸濃度為 5%，並在加入少量乙醛，持續加熱進行二次反應，以去除殘餘的硝酸，最後殘餘黏稠物加入水溶解，經過強酸性的陽離子交換樹脂與弱鹼性陰離子交換樹脂去除雜質，經減壓濃縮後得到乙二醛產品。

乙醛硝酸氧化法的優點是，源料來源便宜、反應條件溫和、可連續式生產。但是缺點包含了程序複雜、設備有酸腐蝕問題、反應過程產生有毒氣體、反應液中含酸量高、廢液處理困難、轉化率低。目前利用氧化硒取代硝酸作為氧化劑，轉化率高達 84%，可解決低轉化率問題。

2. 乙二醇氣相氧化法^[36]

乙二醇催化氧化制取乙二醛，主要可分為液相法與氣相法；液相法通常使用白金與鈀作為催化劑；Pt/C 為觸媒下，反應溫度 40°C 壓力 1atm，乙二醇轉化率為 88%，但實際得到乙二醛的回收率 52%；而用 Pb/SiO₂ 的觸媒，乙二醛的回收率 61%。液相法雖然程序簡單，反應條件溫和，但是觸媒成本高，乙二醛回收率低，目前未被業界採用。

Table 2 - 4 目前分別使用乙醛和乙二醇生產乙二醛的公司^[36]

The companies of using acetaldehyde to produce glyoxal		
Company Name	Place of origin	Yield(ton/year)
French Nobel	Cuise-Lamotte	35000
America Wyeth	America	30000
Nippon Synthetic Chemical Industry	Japan-Daheg	15000
Japan-Daicel	Japan-Arai	5000
The companies of using glycol to produce glyoxal		
Company Name	Place of origin	Yield(ton/year)
German BASF	Ludwigshafen	25000
America BASF	Louisiana	20000
America B.F. Goodrich	Charlottle	20000
Japan-Mitsui chemical	Japan	3000

氣相法一般是以銀、銅等金屬作為催化劑，其中又含砷、鎘、鈹、鋅、錫作

為助催化劑，並氣化乙二醇與空氣進行氧化生成乙二醛，主要製備流程為，乙二醇氣化後注入反應器中，加入氮氣作為抑制劑，並控制反應器中含氧量，並在 0.71MPa 與 275°C 下反應，以水驟冷得到的產物，形成離型的乙二醛水溶液，在經由濃縮和離子交換、蒸餾、脫色等步驟，可得到濃度為 30-42% 的乙二醛產物。此法最早是由美國 UCC 公司開始量產。氣相法優點包含氧化速度快、可連續式生產、勞動力低等。但缺點是副反應多、選擇性低。其反應式如下：



2-4-2 乙二醛的應用

2-4-2-1 醫學用藥合成

乙二醛與 2-氨基丁醇縮合，可以合成雙醛亞胺，經還原可以得到乙胺丁醇，是一種高效結核菌的抑制劑^[36]；乙二醛與苯二胺反應生成喹啉，也是一種治療結核病藥物的原料^[36]；由乙二醛合成的咪唑與 2-甲基咪唑及其衍生醫藥品前景最為看好^[36]。乙二醛是重要的有機中間體乙醛酸的原料，乙醛酸主要是製造對-羥基苯甘氨酸(青黴素側鍊化合物)與尿囊素(化妝品添加劑、刀傷藥)等^[36]。

2-4-2-2 紡織業

乙二醛與乙二醛衍生物在紡織工業中用為纖維整理劑，可以增加棉花、尼龍等纖維的抗皺性能；其實抗皺能力以甲醛效果最好，但是在先前 2-2 節中有提到甲醛真對人體健康上的影響，特別是殘留在人類每天都會使用的衣物上；而乙二醛的毒性較甲醛小得多，有文獻指出乙二醛與二醇類為交聯劑，並選擇適宜的催化劑，可以有效抗皺^[36]。

2-4-2-3 造紙業

乙二醛常再造紙業上當作上漿劑，能顯著提高紙張的強度與抗張強度，可以增強抗皺能力^[38]；用聚乙烯醇、乙二醛與水混合當作黏著劑摻入紙漿中，可以抵抗多種有機物侵蝕；由乙二醛與羥氨合成乙二醛二肟，然後在氯化，生成二氯乙二醛二肟，可用於造紙工業的殺菌劑^[38]。

第三章 實驗方法

3-1 實驗流程圖

3-1-1 實驗反應流程

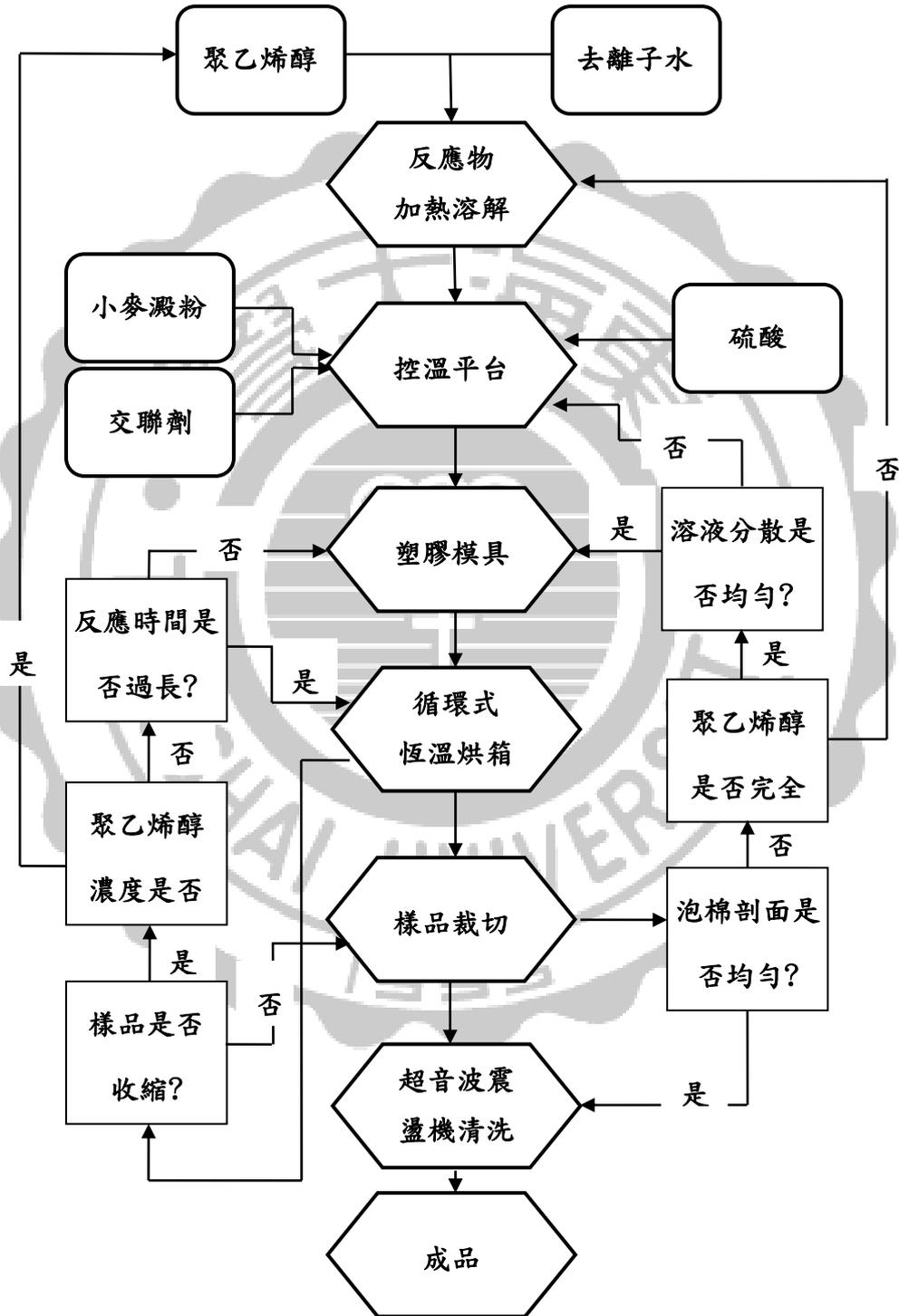


圖 3-1 多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備流程圖

3-1-2 實驗測試流程

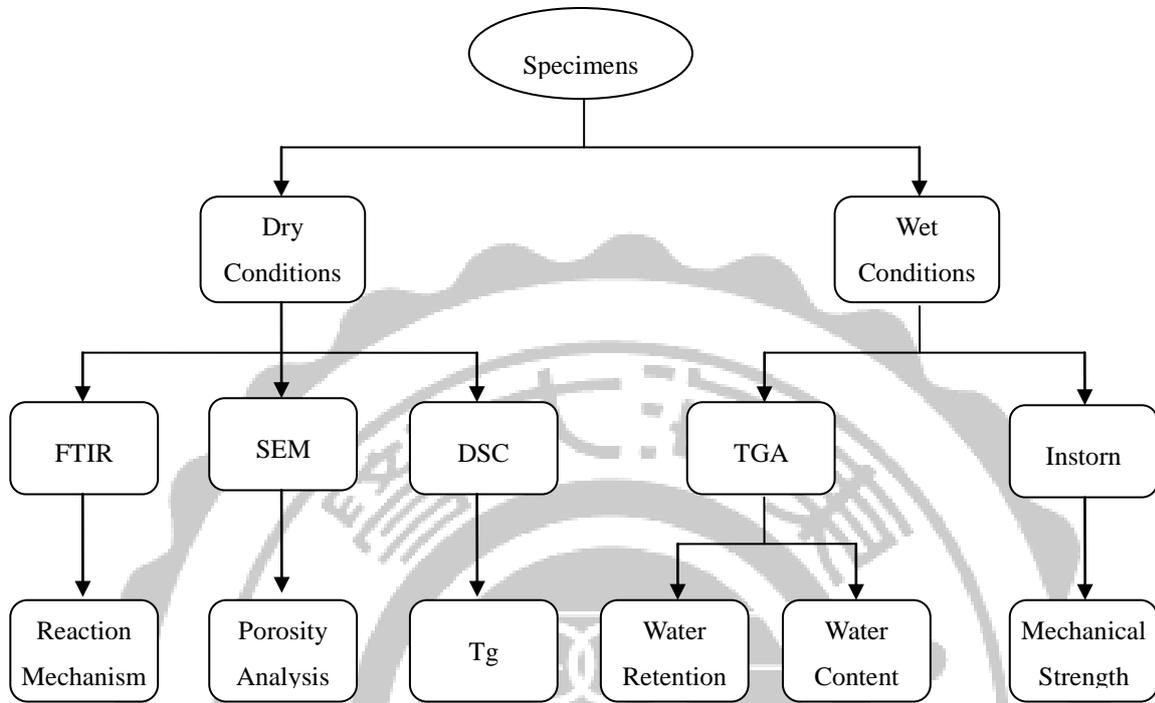


圖 3-2 多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉的性質測試流程圖

3-2 實驗儀器

本研究所使用到的儀器清單如下所示：

Table 3 - 1 實驗儀器清單

儀器名稱	生產公司	型號
磁石攪拌器	CORNING (USA)	PC - 420D
數位式電動攪拌機	IKA (Germany)	RW 20 digital
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
油式真空泵浦	ULVAC (Japan)	G - 100D
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
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
霍氏轉換紅外光譜儀	BOMEM (Canada)	DA8.3
拉力試驗機	INSTRON (USA)	4467
熱重分析儀	DuPont (USA)	TA Q50
熱示差掃描卡量計	PerkinElmer (USA)	Pyris 1 DSC

3-3 實驗藥品

本研究所使用到的藥品清單如下所示：

Table 3 - 2 實驗藥品清單

藥品名稱	生產公司	型號
聚乙烯醇 Poly(vinyl alcohol)	CCP (Taiwan)	BF05, 99.3wt%, DP: 500; DH: 98.5 - 99.2mol% CAS No.: 9002 - 89 - 5
甲醛 Formaldehyde	UCW (Taiwan)	88723, 24wt% CAS No.: 50 - 00 - 0
丙醛 Propionaldehyde	Alfa Aesar (USA)	L16146, 97% CAS No.: 123 - 38 - 6
乙二醛 Glyoxal	Alfa Aesar (USA)	L16144, 40% CAS No.: 107 - 22 - 2
硫酸 Sulfuric Acid	SIGMA - ALDRICH (USA)	30743, 95 - 97% CAS No.: 7664 - 93 - 9
氫氧化銨 Ammonium hydroxide	UCW (Taiwan)	99% CAS No.: 1336 - 21 - 6
氫氧化鈉 Sodium Hydroxide	SIGMA - ALDRICH (USA)	221465, $\geq 97.0\%$ CAS No.: 1310 - 73 - 2
小麥澱粉 Wheat Starch	SIGMA - ALDRICH (USA)	S5127, Unmodified CAS No.: 9005 - 25 - 8

3-4 多孔性 PVF Foam 的製備

3-4-1 配置硫酸

在本研究中所使用的硫酸濃度則為 50wt%，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。

3-5 丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉

3-5-1 利用反應型的相分離法製備縮醛泡棉

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，整體溶液濃度為 10wt% 至 13wt% 的 PVA 溶液在不同的操作溫度下，混合丙醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 40°C，利用反應型的相分離法製備多孔性的縮醛泡棉，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 40°C。
2. 開啟冷卻循環水槽，並且將雙層玻璃反應槽預冷，溫度控制在 10°C。
3. 使用電子天平，秤數克聚乙烯醇固體粉末，置於 500ml 的燒杯中備用。
4. 當步驟 3 完成之後，加入去離子至步驟 2 中，並將水位定位於 200ml。
5. 使用 100ml 量筒，量取數毫升丙醛溶液，將其稀釋至 20wt% 備用。
6. 使用 25ml 量筒，量取 15ml 的 50wt% 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 4 的反應物加熱至沸騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 250rpm，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 45min；加熱功率 1200W，加熱至沸騰，加熱時間 5min，總加熱時間大約為 50min。

8. 當步驟 7 完成之後，將數位式電動攪拌器轉速設定為 200rpm，並且自然降溫至 40°C。
9. 當步驟 8 完成之後，將反應液溶液置於事先預冷的雙層水浴槽中，並且將攪拌器轉速設定為 200rpm，此時利用去離子水將整體溶液的體積定位至 220mL，混合的時間為 5min。
10. 當步驟 9 完成之後，在雙層水浴槽中持續使用攪拌器攪拌，轉速設定為 200rpm，加入步驟 5 中預先製備的丙醛溶液，並將溶液定位在 280ml，溶液混合的時間為 5min。
11. 當步驟 10 完成之後，在雙層水浴槽中持續使用攪拌器攪拌，轉速設定為 450rpm，將步驟 6 的催化劑加入反應器，溶液混合的時間為 1min。
12. 當步驟 11 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 40°C，反應時間為 2hr。
13. 當步驟 12 完成之後，將樣品靜置於室溫中，以大約 500 ml/min 流水降溫 2hr，將樣品裁切為厚度約 5mm 的薄片，再浸置稀釋過的氫氧化銨 1hr，並使用超音波震盪器，最後以去離子水重複清洗樣品，直到 pH 值接近中性為止。
14. 當步驟 13 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醛泡棉。
15. 當步驟 14 完成之後，改變整體溶液的 PVA 濃度為 10wt%、11wt%、12wt% 和 13wt%，混合 20wt% 丙醛（丙醛添加量隨 PVA 含量的增加而增加，其添加的比例為 PVA 的 3.5 倍）與硫酸進行縮醛反應，反應溫度在 40°C，反應時間 2hr，重複上述的實驗步驟來製備多孔性的縮醛泡棉。

3-5-2 添加造孔劑小麥澱粉

使用聚合度為 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 9wt%、10wt%、11wt%、12wt% 以及 13wt%，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，混合丙醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 40°C，來製備多孔性的縮醛泡棉。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 40°C。
2. 開啟冷卻循環水槽，並且將雙層玻璃反應槽預冷，溫度控制在 10°C。
3. 使用電子天平，秤取數克聚乙烯醇固體粉末，置於 500ml 的燒杯中備用。
4. 當步驟 3 完成之後，加入去離子水至步驟 2 中，並將水位定位於 150ml。
5. 使用 100ml 量筒，量取數毫升丙醛溶液，將其稀釋至 20wt% 備用。
6. 使用 25ml 量筒，量取 15ml 的 50wt% 硫酸溶液備用。
7. 使用電子天秤，量取 9g 澱粉置於 50ml 燒杯中。
8. 使用 50ml 量筒，量取 40ml 去離子水加入步驟 7 中並利用磁石攪拌器持續攪拌備用。
9. 使用數位式電動攪拌機與加熱平台，將步驟 4 的反應物加熱至沸騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 250rpm，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 45min；加熱功率 1200W，加熱至沸騰，加熱時間 5min，總加熱時間大約為 50min。
10. 當步驟 9 完成之後，將數位式電動攪拌器轉速設定為 200rpm，並且自然降溫至 85°C，加入步驟 8 中預先備置好的澱粉溶液，攪拌 5min。
11. 當步驟 10 完成之後，將反應液溶液置於事先預冷的雙層水浴槽中，並且將攪拌器轉速設定為 150rpm，此時利用去離子水將整體溶液的體積定位至 220mL，混合的時間為 5min。

12. 當步驟 11 完成之後，在雙層水浴槽中持續使用攪拌器攪拌，轉速設定為 200rpm，加入步驟 5 中預先製備的丙醛溶液，並將反應器溶液定位至 280，溶液混合的時間為 5min。
13. 當步驟 10 完成之後，在雙層水浴槽中持續使用攪拌器攪拌，轉速設定為 450rpm，將步驟 6 的催化劑加入反應器，溶液混合的時間為 1min。
14. 當步驟 11 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 40°C，反應時間為 2hr。
15. 當步驟 12 完成之後，將樣品靜置於室溫中，以大約 500 ml/min 流水降溫 2hr，將樣品裁切為厚度約 5mm 的薄片，再浸置稀釋過的氫氧化銨 1hr，並使用超音波震盪器，最後以去離子水重複清洗樣品，直到 pH 值接近中性為止。
16. 當步驟 13 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醛泡棉。
17. 當步驟 14 完成之後，改變整體溶液的 PVA 濃度為 10wt%、11wt%、12wt% 和 13wt%，混合 20wt% 丙醛（丙醛添加量隨 PVA 含量的增加而增加，其添加的比例為 PVA 的 3.5 倍）與硫酸進行縮醛反應，反應溫度在 40°C，反應時間 2hr，重複上述的實驗步驟來製備多孔性的縮醛泡棉。

3-6 不同比例下乙二醛為交聯劑製備縮醛泡棉

3-6-1 利用反應型的相分離法製備縮醛泡棉

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，整體溶液濃度為 10wt% 與 12wt% 的 PVA 溶液在不同的操作溫度下，混合乙二醛與甲醛進行縮醛反應，控制反應溫度為 40°C，利用反應型的相分離法製備多孔性的

縮醛泡棉，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 40°C。
2. 開啟冷卻循環水槽，並且將雙層玻璃反應槽預熱，溫度控制在 40°C。
3. 使用電子天平，秤取數克聚乙烯醇固體粉末，置於 500ml 的燒杯中備用。
4. 當步驟 3 完成之後，加入去離子至步驟 2 中，並將水位定位於 200ml。
5. 使用 50ml 量筒，量取數毫升甲醛溶液，將其備用。
6. 使用 25ml 量筒，量取數毫升乙二醛溶液，將其備用。
7. 使用 25ml 量筒，量取 15ml 的 50wt% 硫酸溶液備用。
8. 使用數位式電動攪拌機與加熱平台，將步驟 4 的反應物加熱至沸騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 250rpm，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 45min；加熱功率 1200W，加熱至沸騰，加熱時間 5min，總加熱時間大約為 50min。
9. 當步驟 8 完成之後，將數位式電動攪拌器轉速設定為 200rpm，並且自然降溫至 50°C。
10. 當步驟 9 完成之後，將反應液溶液置於事先預熱的雙層水浴槽中，並且將攪拌器轉速設定為 200rpm，此時利用去離子水將整體溶液的體積定位至 200mL，混合的時間為 5min。
11. 當步驟 10 完成之後，在雙層水浴槽中恆溫 40°C 持續使用攪拌器攪拌，轉速設定為 200rpm，加入步驟 5 中預先取出的甲醛溶液，溶液混合的時間為 5min。
12. 當步驟 11 完成之後，加入步驟 6 中預先取出的乙二醛溶液，並將溶液定位在 280ml，溶液混合的時間為 5min。
13. 當步驟 12 完成之後，在雙層水浴槽中持續使用攪拌器攪拌，轉速設定為 450rpm，將步驟 6 的催化劑加入反應器，溶液混合的時間為 5min。
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 40°C，反應時間為 12hr。

15. 當步驟 14 完成之後，將樣品靜置於室溫中，以大約 500 ml/min 流水降溫 2hr，將樣品裁切為厚度約 5mm 的薄片，再浸置稀釋過的氫氧化鉍 1hr，並使用超音波震盪器，最後以去離子水重複清洗樣品，直到 pH 值接近中性為止。
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醛泡棉。
17. 當步驟 16 完成之後，改變整體溶液的 PVA 濃度為 10wt% 和 12wt%，混合乙二醛與甲醛進行縮醛反應，反應溫度在 40°C，反應時間 12hr，重複上述的實驗步驟來製備多孔性的縮醛泡棉。

3-6-2 添加造孔劑小麥澱粉

使用聚合度為 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% 以及 12wt%，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，混合甲醛與乙二醛進行縮醛反應，控制反應溫度為 40°C，來製備多孔性的縮醛泡棉。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 40°C。
2. 開啟冷卻循環水槽，並且將雙層玻璃反應槽預熱，溫度控制在 40°C。
3. 使用電子天平，秤數克聚乙烯醇固體粉末，置於 500ml 的燒杯中備用。
4. 當步驟 3 完成之後，加入去離子至步驟 2 中，並將水位定位於 150ml。
5. 使用 50ml 量筒，量取數毫升甲醛溶液，將其備用。
6. 使用 25ml 量筒，量取數毫升乙二醛溶液，將其備用。
7. 使用 25ml 量筒，量取 15ml 的 50wt% 硫酸溶液備用。
8. 使用電子天秤，量取 9g 澱粉置於 50ml 燒杯中。
9. 使用 50ml 量筒，量取 40ml 去離子水加入步驟 8 中並利用磁石攪拌器

持續攪拌備用。

10. 使用數位式電動攪拌機與加熱平台，將步驟 4 的反應物加熱至沸騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 250rpm，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 45min；加熱功率 1200W，加熱至沸騰，加熱時間 5min，總加熱時間大約為 50min。
11. 當步驟 10 完成之後，將數位式電動攪拌器轉速設定為 200rpm，並且自然降溫至 85°C，加入步驟 8 中預先備置好的澱粉溶液，攪拌 5min。
12. 當步驟 11 完成之後，將反應液溶液置於事先預熱的雙層水浴槽中，並且將攪拌器轉速設定為 150rpm，此時利用去離子水將整體溶液的體積定位至 220mL，混合的時間為 5min。
13. 當步驟 12 完成之後，在雙層水浴槽恆溫 40°C 中持續使用攪拌器攪拌，轉速設定為 200rpm，加入步驟 5 中預先取出的甲醛溶液，溶液混合的時間為 5min。
14. 當步驟 13 完成之後，加入步驟 6 中預先取出的乙二醛溶液，並將反應器溶液定位至 280，溶液混合的時間為 5min。
15. 當步驟 14 完成之後，在雙層水浴槽中持續使用攪拌器攪拌，轉速設定為 450rpm，將步驟 6 的催化劑加入反應器，溶液混合的時間為 5min。
16. 當步驟 15 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 40°C，反應時間為 12hr。
17. 當步驟 16 完成之後，將樣品靜置於室溫中，以大約 500 ml/min 流水降溫 2hr，將樣品裁切為厚度約 5mm 的薄片，再浸置稀釋過的氫氧化銨 1hr，並使用超音波震盪器，最後以去離子水重複清洗樣品，直到 pH 值接近中性為止。
18. 當步驟 17 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醛泡棉。
19. 當步驟 18 完成之後，改變整體溶液的 PVA 濃度為 10wt% 和 12wt%，混

合甲醛與乙二醛進行縮醛反應，反應溫度在 40°C，反應時間 2hr，重複上述的實驗步驟來製備多孔性的縮醛泡棉。

3-7 物性測試

3-7-1 試片製備

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

1. 開啟真空乾燥機，預熱時間為 1hr。
2. 將多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉，裁切為適當的尺寸，使用液氮將樣品置於低溫的環境下迅速冷凍，冷凍時間為 1min。
3. 當步驟 1 和 2 完成之後，將樣品放入真空乾燥機中，利用油式真空泵浦抽真空，真空度維持在 65~76 psi，乾燥時間為 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，並置於常壓乾燥箱中，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。

3-7-2 反應機制分析 — Fourier-Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

1. 利用 3-7-1 節的方法，製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉之後，將此泡棉經由冷凍乾燥的方式進行乾燥。
2. 當步驟 1 完成之後，使用反射式的霍氏轉換紅外光譜儀進行測試，利用各個官能基在不同波長下所產生的吸收峰特色。
3. 當步驟 2 完成之後，利用 FTIR 圖譜比較在不同配方下的差異性，來判斷反應發生的機制。

3-7-3 表面結構與孔隙率分析 — Field Emission-Scanning Electron

Microscope (FE-SEM)

1. 利用 3-5 和 3-6 節的方法，製備為多孔性的聚乙烯醇縮醛泡棉之後，將此樣品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，即可得到各個樣品試片。
3. 當步驟 2 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 9.6×10^{-5} - 9.7×10^{-5} Pa 之間，進行聚乙烯醇縮醛泡棉樣品的照片拍攝，而拍攝倍率為 50、100、300 和 500 倍。
4. 當步驟 3 完成之後，使用 Image-Pro Plus 的影像分析軟體，將 SEM 照片的結果進行色階差異分析，而來估算各個多孔性 PVF Foam 的孔隙率。

3-7-4 機械強度分析 — Instron

1. 利用 3-5 和 3-6 節的方法，製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品。
2. 當步驟 1 完成之後，將樣品維持在濕潤狀態下，利用材料試驗機裁切出啞鈴型的標準試片，截面積的寬度維持在 10.5mm，厚度範圍控制在 2.0 - 3.5mm 之間。
3. 當步驟 2 完成之後，使用拉力試驗機，利用 100N 的荷重元，拉伸速度設定為 20mm/min，記錄應力與應變的關係，即可得到各個樣品的拉伸試驗結果。

3-7-5 含水率與保水率分析 — Thermogravimetric Analysis (TGA)

3-7-5-1 含水率分析

1. 利用 3-5 和 3-6 節的方法，製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉樣品。
2. 當步驟 1 完成之後，將聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品裁切為 20.0 - 25.0mg 左右的正方體，置於 100mL 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，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，將此吸飽水分的聚乙烯醇縮醛泡棉樣品，利用 TGA 進行熱重變化的分析。其中聚乙烯醇縮醛泡棉樣品的升溫條件為 10°C/min，由常溫上升至 500°C，紀錄聚乙烯醇縮醛泡棉的重量隨著溫度上升的變化情形。
5. 當步驟 4 完成之後，由 TGA 所測量的結果來計算聚乙烯醇縮醛泡棉樣品在水份蒸發前後的重量變化，即可得到 PVF Foam 的含水率多寡。

3-7-5-2 保水率分析

1. 利用 3-5 和 3-6 節的方法，製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉樣品。
2. 當步驟 1 完成之後，將聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品裁切為 20.0 - 25.0mg 左右的大小，置於 100mL 的燒杯中備用。
3. 當步驟 2 完成之後，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，將此吸飽水分的聚乙烯醇縮醛泡棉樣品，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，紀錄聚乙烯醇縮醛泡棉的重量隨著時間增加的變化情形。
5. 當步驟 4 完成之後，由 TGA 所測量的結果比較各個配方下樣品的水份脫附速率，來判斷聚乙烯醇縮醛泡棉樣品的保水性。

3-7-6 玻璃轉移溫度分析 — Differential Scanning Calorimetry(DSC)

1. 利用 3-5 和 3-6 節的方法，製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉。
2. 當步驟 1 完成之後，將聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品裁切為 5.0mg 左右的大小，將此 PVF Foam 的樣品經由冷凍乾燥的方式進行乾燥。
3. 當步驟 2 完成之後，利用 DSC 進行玻璃轉移溫度的測定。其中，將聚乙烯醇縮醛泡棉的樣品置於 0°C 的 DSC 儀器中持溫 1min 之後，以 5°C/min 的升溫速度提供能量，讓 PVF Foam 的樣品由 0°C 上升至 120°C，紀錄隨著溫度上升時放熱量的變化情形。
4. 當步驟 3 完成之後，由其中的斜率變化結果，即可測得各個聚乙烯醇縮醛泡棉樣品的玻璃轉移溫度。



第四章 結果與討論

本研究使用聚合度 500 水解度 98.5~99%的聚乙烯醇，作為反應物；並且以丙醛作為交聯劑，藉由改變不同聚乙烯醇濃度，並且添加整體溶液含量 3wt%的小麥澱粉作為造孔劑，經過全糊化溫度，使澱粉網帶狀結構膨脹後，再加入硫酸進行催化，控制溫度在 40°C 反應時間為 2 小時，來製備多孔性的聚乙烯醇縮丙醛泡棉。實驗第二部份是以乙二醛在不同比例下取代甲醛作為交聯劑，在聚乙烯醇濃度為 10wt% 與 12wt% 條件下，加入硫酸做為催化劑，來製備多孔性聚乙烯醇縮醛泡棉；以上兩個部份再分為有澱粉樣品和無澱粉樣品，並進行各項的物性測試分析。

本研究探討如下：

1. 使用反射式紅外線光譜儀來比較聚乙烯醇與縮丙醛泡棉與乙二醛縮醛泡棉，測量不同波長下所產生吸收峰，並且比對三者之間官能基，來確認反應機制。
2. 利用示差掃描熱卡計來比較聚乙烯醇縮丙醛泡棉，在不同聚乙烯醇濃度，與聚乙烯醇縮乙二醛泡棉，在不同甲醛比例下玻璃轉移溫度的改變。
3. 利用場發射掃描電子顯微鏡，在經過冷凍乾燥後的樣品，來觀察以丙醛和乙二醛作為交聯劑製備多孔性泡棉表面結構；並且以影像分析軟體來估算各個樣品的孔隙率。
4. 利用熱重分析儀來比較各個樣品的在恆溫 50°C 下的脫水速率，與在完全烘乾條件下，樣品的總吸水量。
5. 利用材料試驗機來測試各個樣品的機械性質，比較聚乙烯醇與縮丙醛泡棉與乙二醛縮醛泡棉的楊氏係數和伸長量。

4-1 反應機制

聚乙烯醇的側鏈官能基為羥基，而羥基在波長範圍 $1330 - 1430\text{cm}^{-1}$ 與 $3230 - 3550\text{cm}^{-1}$ 之間有兩個明顯的吸收值，由 2-1 節得知聚乙烯醇是由醋酸乙烯單體經酯化或水解而成，反應的過程中會有殘餘的醋酸乙烯酯基團與游離的醋酸根離子留在聚乙烯醇，而其波長大約在 1708cm^{-1} 與 1735cm^{-1} 。當縮醛反應發生時，羥基(-OH)波長 $3230\text{cm}^{-1} - 3550\text{cm}^{-1}$ 會有明顯的消失，而縮醛反應產生的類醚官能基(C-O-C)波長 $1140\text{cm}^{-1} - 1190\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰會增加；因為酯類(ester)的 C-O 震動也剛好在 $1100\text{cm}^{-1} - 1300\text{cm}^{-1}$ 間，與類醚縮醛基相互重疊；但是在 $1680\text{cm}^{-1} - 1760\text{cm}^{-1}$ 間有羧基(C=O)的出現，再加上 $2695\text{cm}^{-1} - 2900\text{cm}^{-1}$ 間醛基的 C-H 伸縮振動吸收有些微的成長，所以可以相輔佐證，證明在 $1100\text{cm}^{-1} - 1300\text{cm}^{-1}$ 間的吸收峰確實是縮醛所產生的。

Table 4 - 1 官能基對照表

Group	Bands(cm^{-1})	Characteristic
Alcohol (-OH)	1330 – 1430 3230 – 3550	Strong broad
Alkane (C-H)	1280 – 1420 2695 – 2900	Strong
Carboxyl (C=O)	1680 – 1760	Medium
Ester (C-O)	1100 – 1300	Strong
Ether (C-O-C)	1140 – 1190	Strong

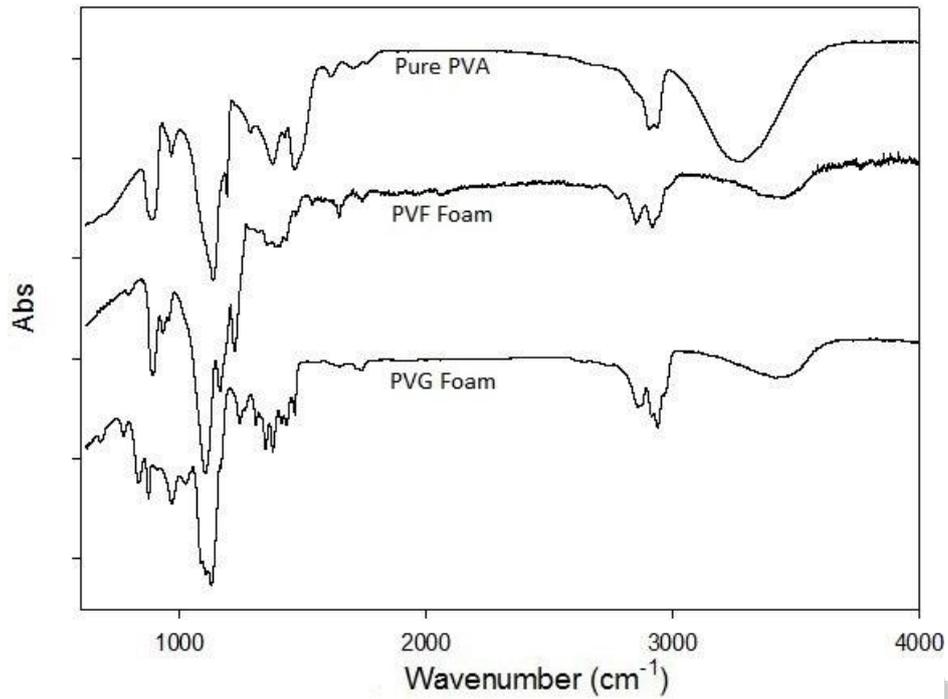


圖 4-1 利用 FTIR 測量 PVA、PVF 和 PVG 的官能基在不同波長下的吸收值
 (聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$, $DP=500$, $DH=98.5-99\%$; 小麥澱粉 $C_{wheat}=3\text{wt}\%$)

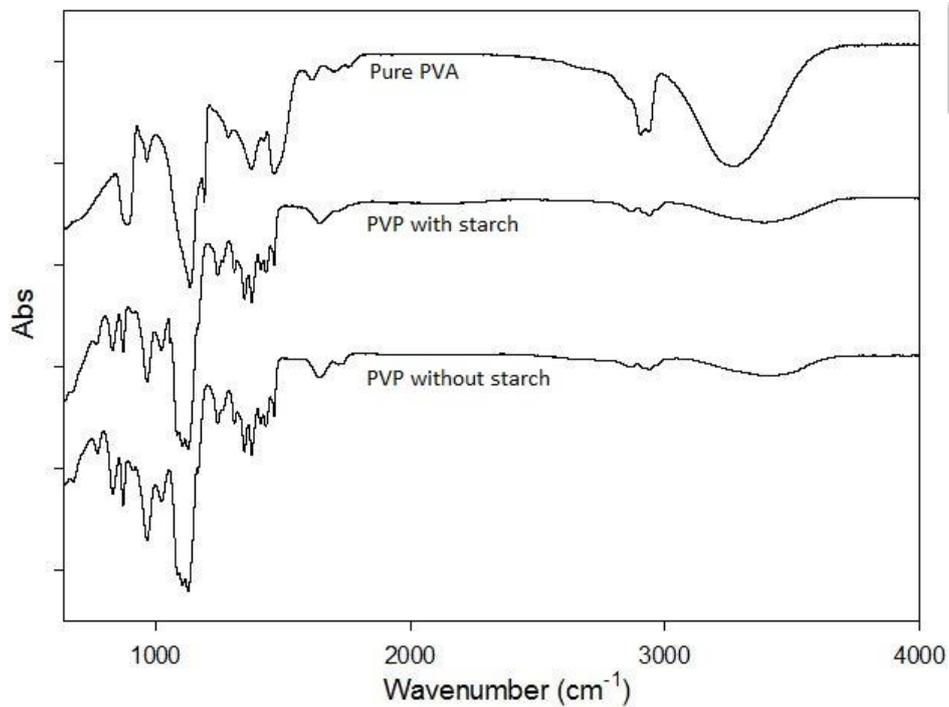


圖 4-2 利用 FTIR 測量 PVA 和 PVP 的官能基在不同波長下的吸收值
 (聚乙烯醇: $C_{PVA}=13\text{wt}\%$, $DP=500$, $DH=98.5-99\%$; 小麥澱粉 $C_{wheat}=3\text{wt}\%$)

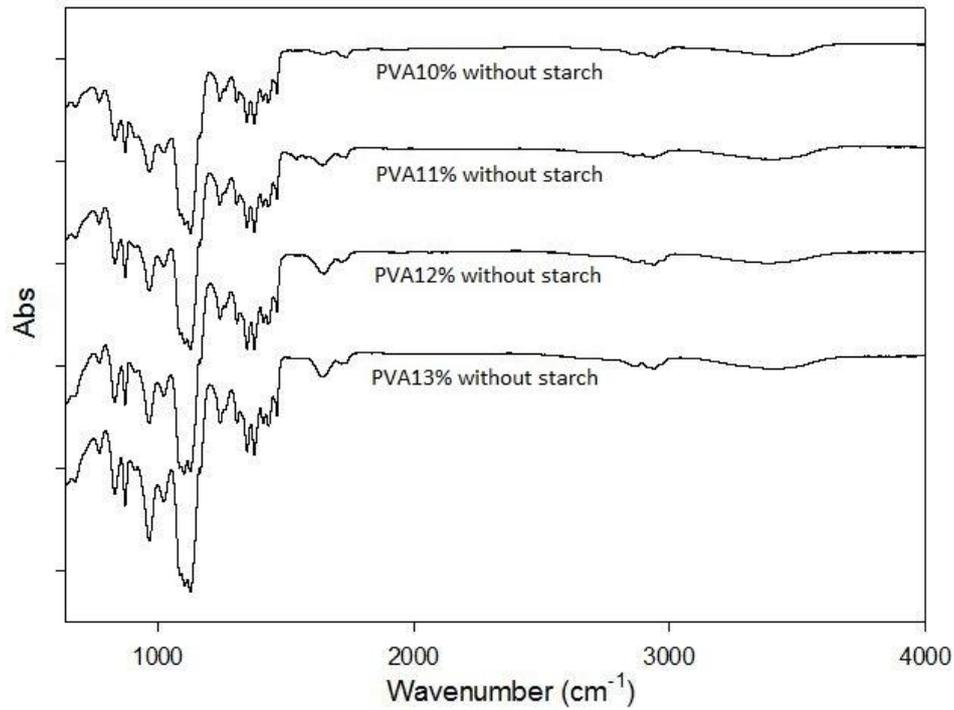


圖 4-3 利用 FTIR 測量不同濃度聚乙醇的聚乙醇縮丙醛泡棉光譜圖
(聚乙醇:DP=500,DH=98.5-99%)

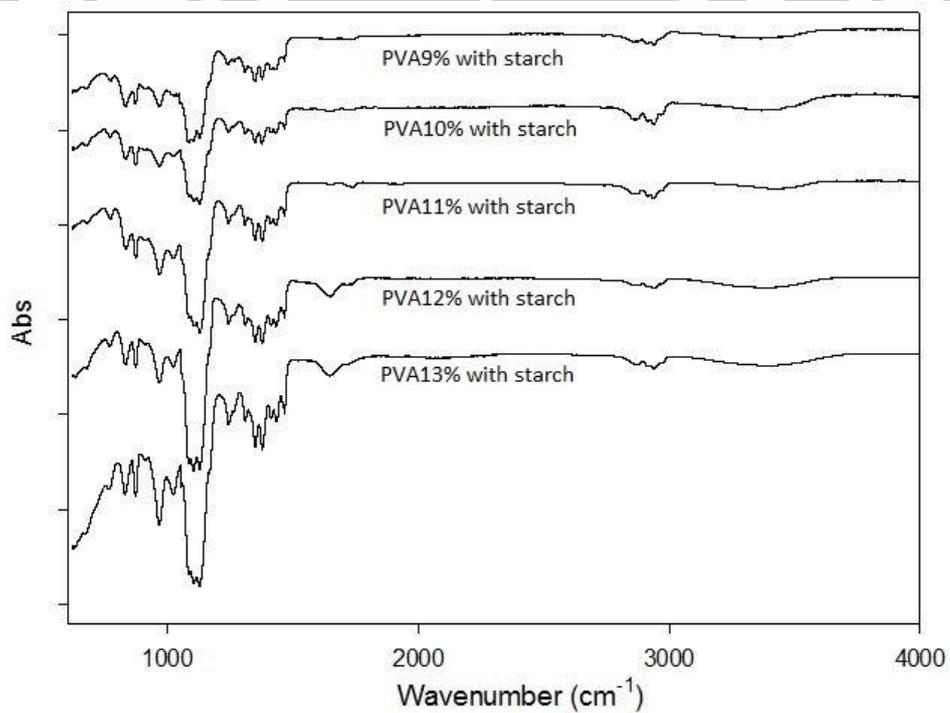


圖 4-4 利用 FTIR 測量不同濃度聚乙醇的聚乙醇縮丙醛泡棉光譜圖
(聚乙醇:DP=500,DH=98.5-99% ; 小麥澱粉 C_{wheat}=3wt%)

4-2 玻璃轉移溫度分析

使用聚乙烯醇，聚合度 500 且水解度 98.5 - 99% 為反應物分別以丙醛為交聯劑與在不同比例下乙二醛取代甲醛；分別以兩個實驗部分作分析。

1. 以丙醛為交聯劑:

在聚乙烯醇濃度為 10wt% 至 13wt% 下以丙醛為交聯劑，硫酸為催化劑，控制反應溫度在 40°C，並利用相分離法與小麥澱粉為造孔劑來製備多孔性縮醛泡棉。使用示差掃描熱卡計儀結果發現，T_g 在不同濃度下的聚乙烯醇沒有明顯的變化，但相較於傳統縮醛泡棉，T_g 有些微提升的趨勢，其原因是丙醛比甲醛具有更大分子體積，經由縮醛反應導入主鏈中，使得主鏈上聚有較大的側鏈，導致 T_g 有向上升高的趨勢；而因為聚乙烯醇濃度變化不大，所以 T_g 並無明顯差異。

2. 在不同比例下使用乙二醛取代甲醛為交聯劑:

在聚乙烯醇濃度為 10wt% 與 12wt% 下以甲醛和乙二醛為交聯劑，硫酸為催化劑，控制反應溫度在 40°C，並利用反應型的相分離法製備多孔性縮醛泡棉。結果發現在完全以甲醛為交聯劑(FA:GA=10:0)的樣品，由於甲醛分子體積較小，使得縮醛後再玻璃態時分子間排列較整齊，故 T_g 較高；當乙二醛摻入反應時，雖然乙二醛有較大的分子體積，但因為甲醛與乙二醛分子體積差異，使得部分結晶的聚合物被打亂，T_g 稍比原來低些；而隨著乙二醛加入量越多，因導入更大的側鏈進去，使得 T_g 開始向上提高。

T_g 其實是描述主鏈上部分碳原子鏈節之間開始蠕動或跳動的溫度，聚乙烯醇由於氫鍵作用力，聚有高結晶度的特性，大部份分子間是排列整齊的，佔有的體積較小，需要破壞結晶的能量較大，所以 T_g 較高；而醛類經由縮醛反應過後，使得聚合物偏向無定型，也因為排列不整齊，使得分子佔有體積較大，不需要太大能量，即可使部份分子間的糾纏解除。隨著縮醛度的增加，也會使得分子間的運動受到限制，反而使得 T_g 向上提升。

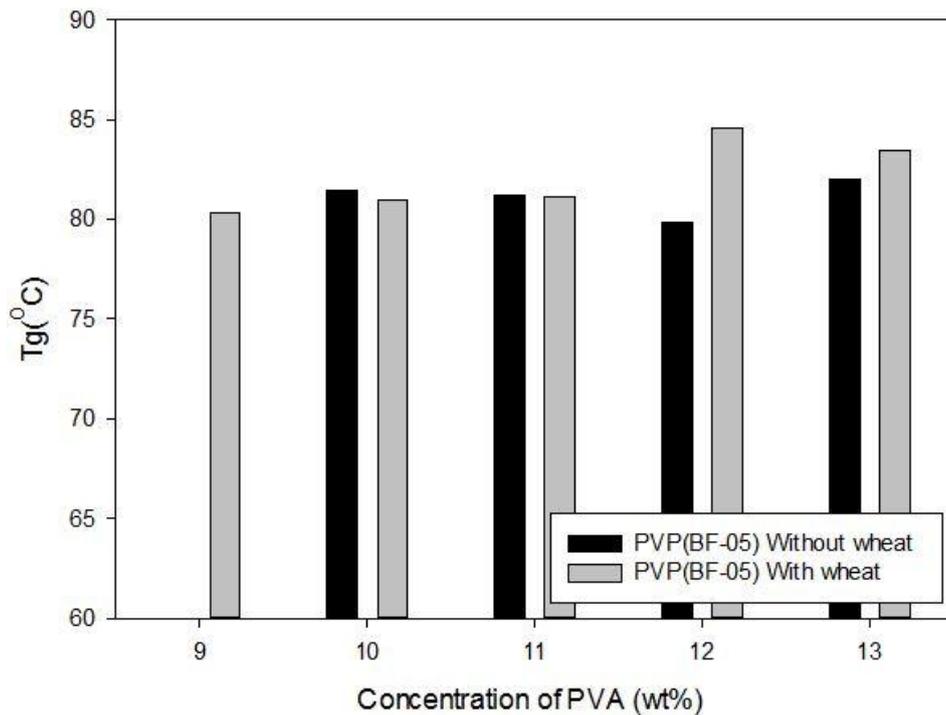


圖 4-5 以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，利用 DSC 測量玻璃轉移溫度的結果
(聚乙烯醇: C_{PVA} : 9 - 13%、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}C$)

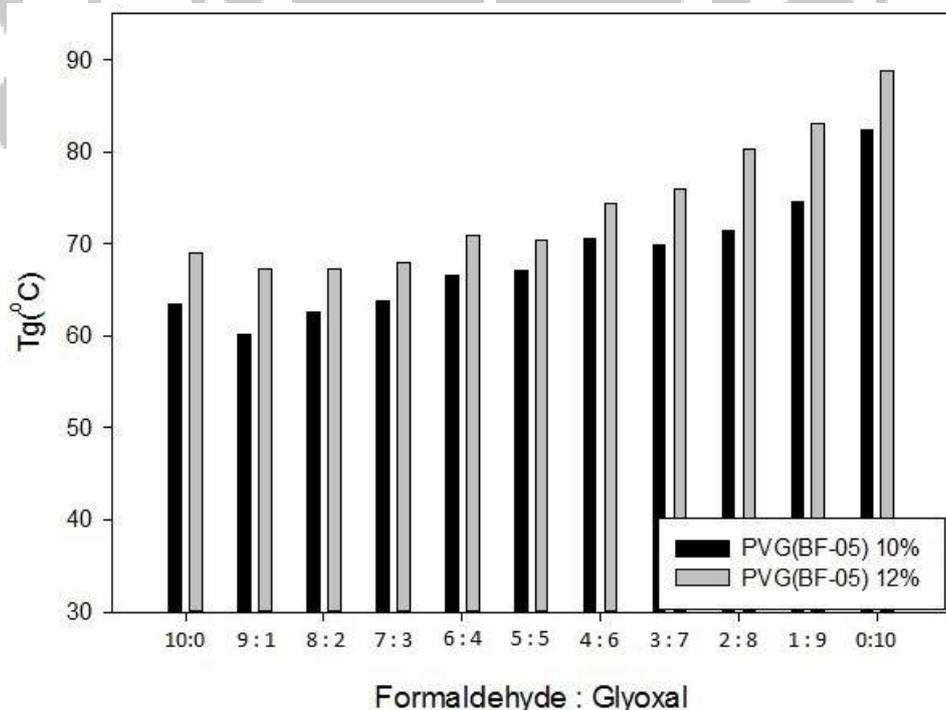


圖 4-6 不同比例下乙二醛取代甲醛製備縮醛泡棉，利用 DSC 測量玻璃轉移溫度的結果(聚乙烯醇: C_{PVA} : 10 與 12%、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}C$)

4-3 聚乙烯醇縮醛泡棉的表面結構與孔隙率分析

4-3-1 以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉

1. 反應型相分離法

使用聚合度 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，改變聚乙烯醇濃度由 10wt% 至 13wt%，以 20wt% 丙醛為交聯劑，硫酸做為催化劑進行縮醛反應，將反應溫度控制在 40°C。並利用 Image-Pro Plus 影像分析軟體，將上述樣品 SEM 照片，進行比色分析，計算此縮醛泡棉的孔隙率。

由圖 4-7 至圖 4-10 中發現，因為兩個相近的孔洞間，因為溶液黏度較低，液體容易受到毛細現象與重力的影響產生排泄(Drainage)現象，使的併泡現象更為明顯，導致結構厚度降低；隨著聚乙烯醇濃度上升，整體的溶液黏度提升，泡孔之間的併泡現象也逐漸趨緩，壁孔厚度增加，結果也使得泡棉的孔隙率下降。

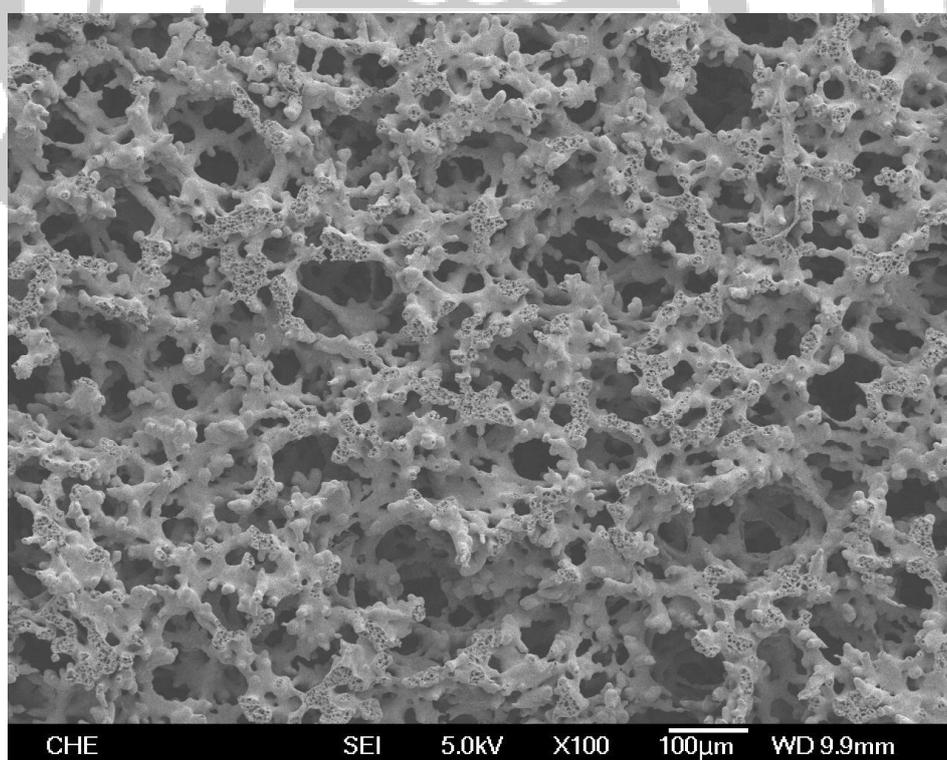


圖 4-7 利用相分離法以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，在 SEM 下的孔洞結構圖

(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

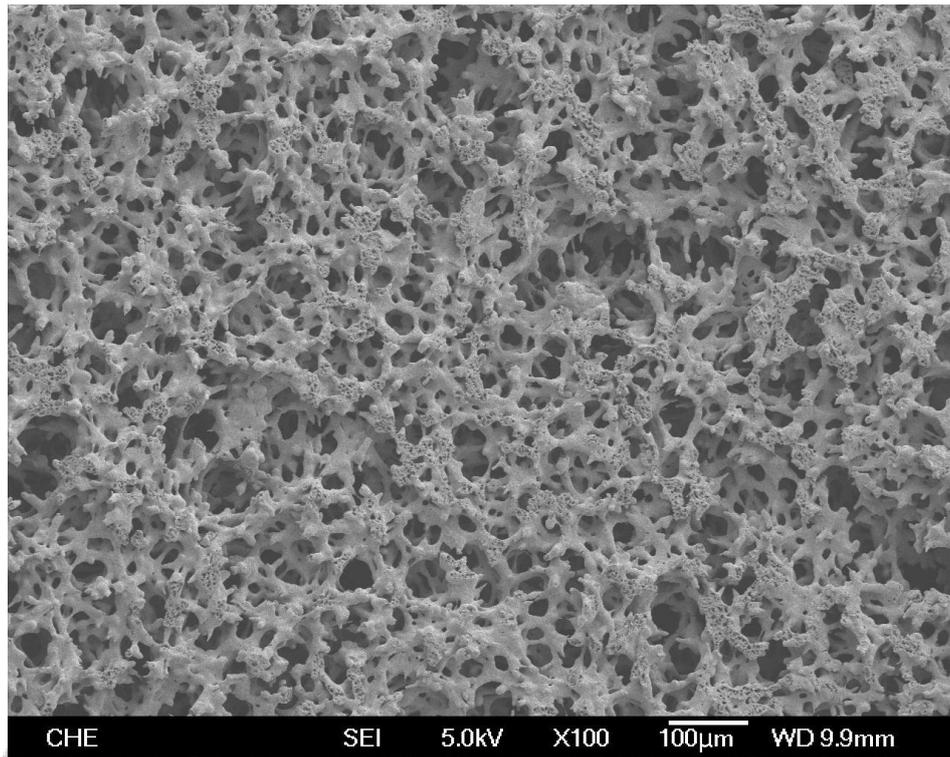


圖 4 - 8 利用相分離法以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，在 SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=11\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

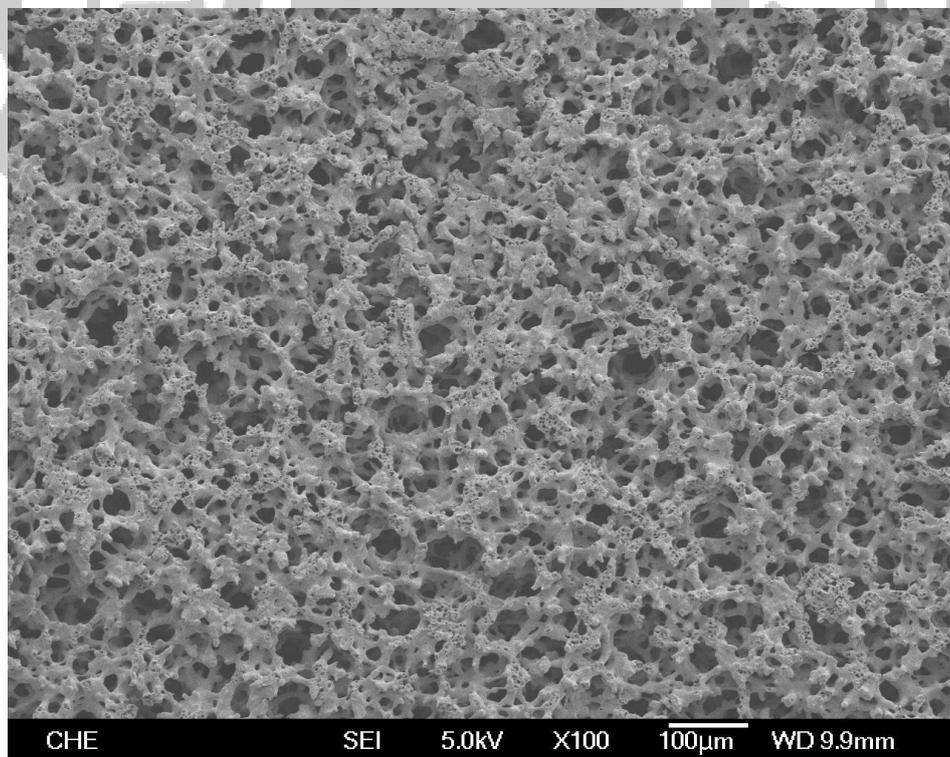


圖 4 - 9 利用相分離法以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，在 SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

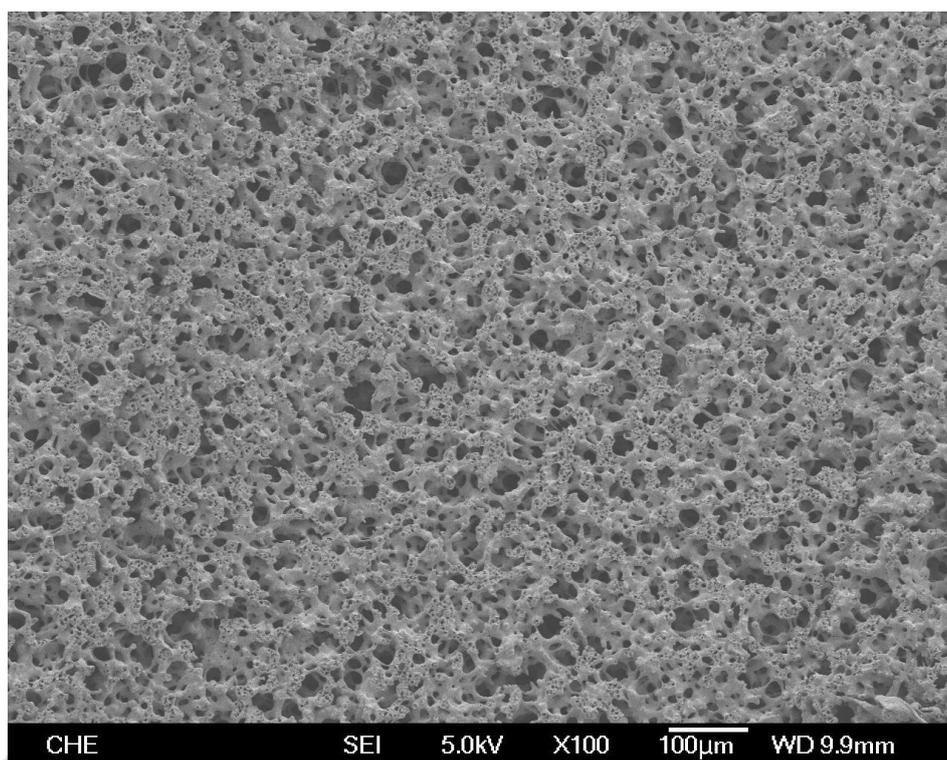


圖 4 - 10 利用相分離法以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，在 SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

2. 添加小麥澱粉為造孔劑

使用聚合度 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，改變聚乙烯醇濃度由 9wt% 至 13wt%，添加整體溶液含量 3wt% 的小麥澱粉，經過完全糊化，以 20wt% 丙醛為交聯劑，再以硫酸做為催化劑進行縮醛反應，將反應溫度控制在 40°C 。並利用 Image-Pro Plus 影像分析軟體，將上述樣品 SEM 照片，進行比色分析，計算此縮醛泡棉的孔隙率。

由圖 4-11 至圖 4-15 中發現，隨著聚乙烯醇濃度上升，結構也愈來愈厚，其原因為小麥澱粉經過完全糊化溫度後，澱粉支鏈上的網帶狀結構吸飽水分，使得高分子溶液中佔有特定體積，當反應物濃度增加時，分子間的距離也愈近，相對的反應率也較高，所以在結構上的完整性也較高；而經由比色分析後也發現，含有澱粉的樣品在具有較穩定的開孔率；相對於相分離法的樣品，因為缺少糊化後溶液黏度的增加與澱粉的支撐性，導致開孔率隨著聚乙烯醇濃度的增加而降低。

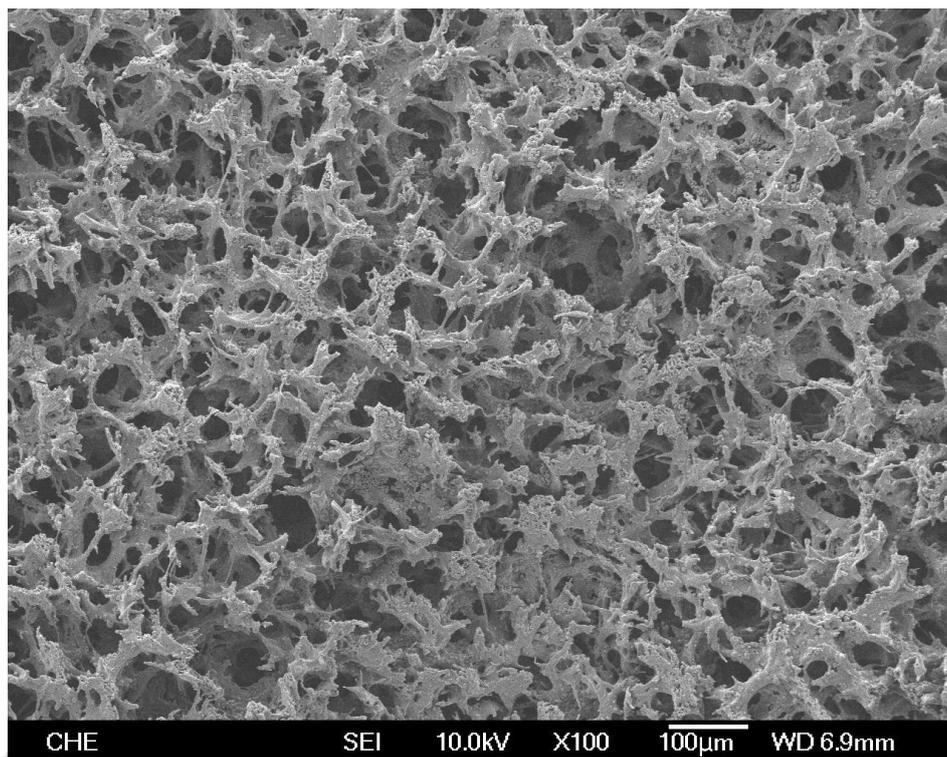


圖 4 - 11 添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=9\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

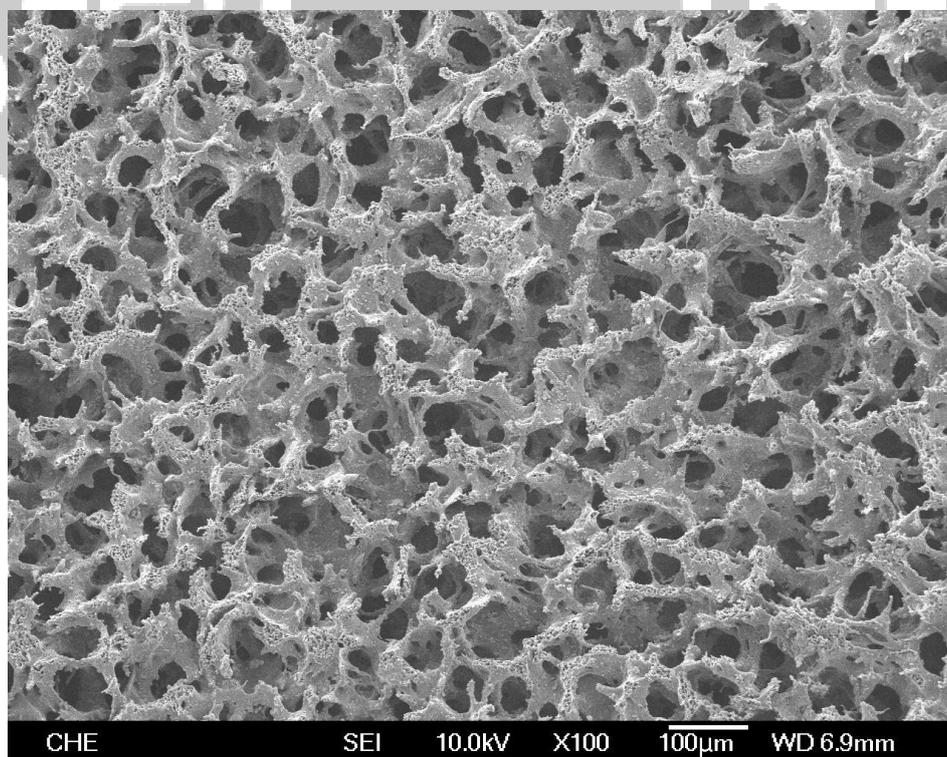


圖 4 - 12 添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

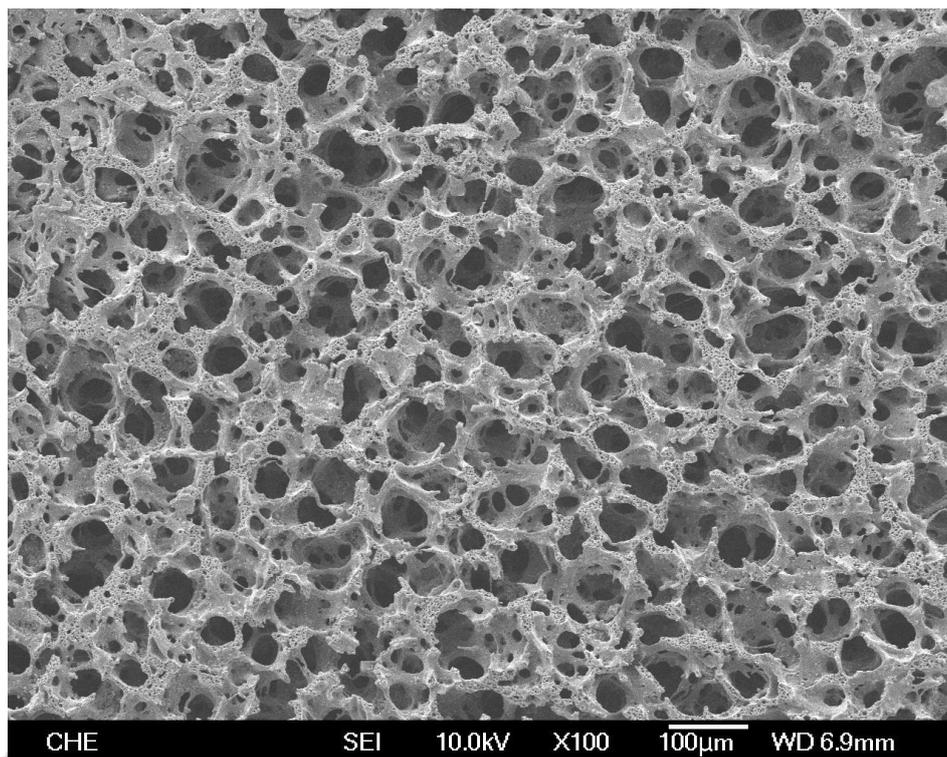


圖 4 - 13 添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=11\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

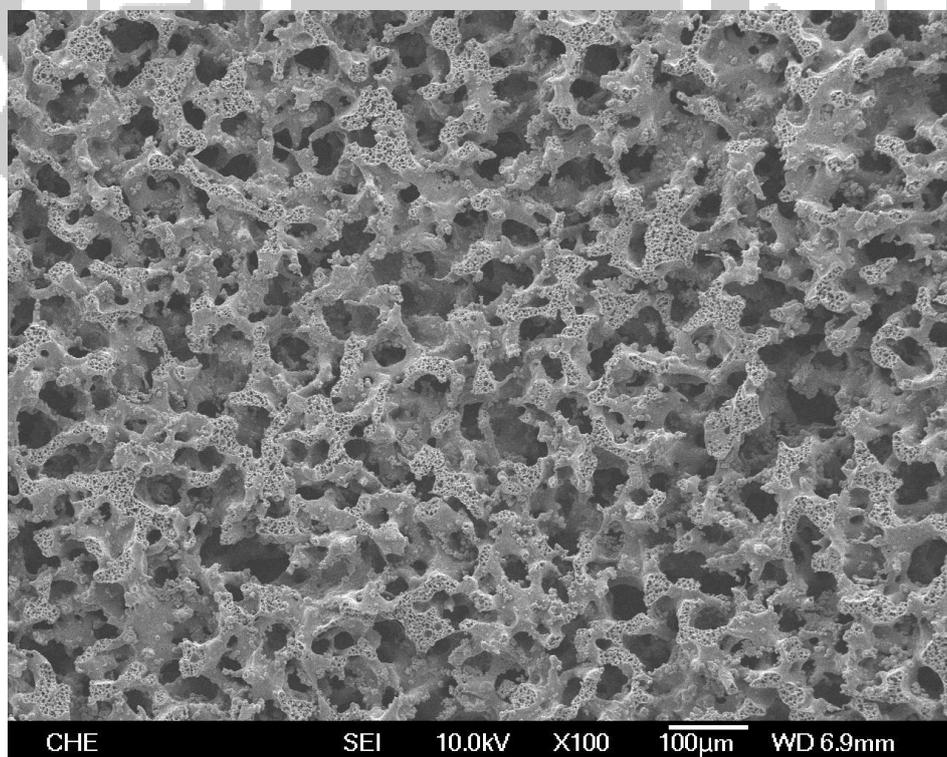


圖 4 - 14 添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

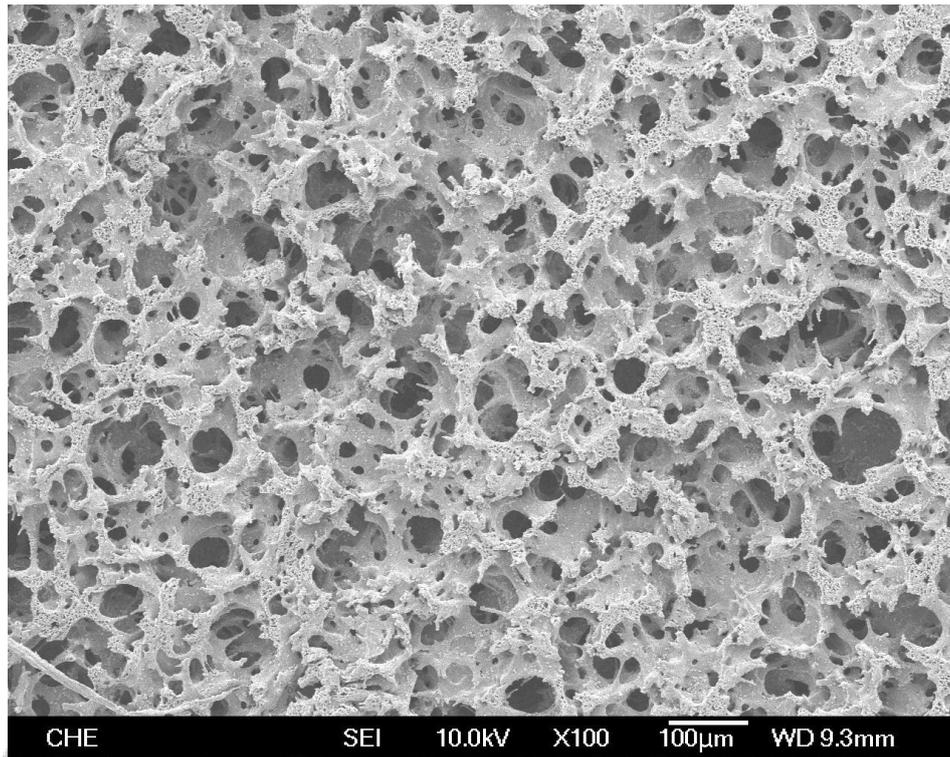


圖 4 - 15 添加小麥澱粉並以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
 (聚乙烯醇: $C_{PVA}=13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

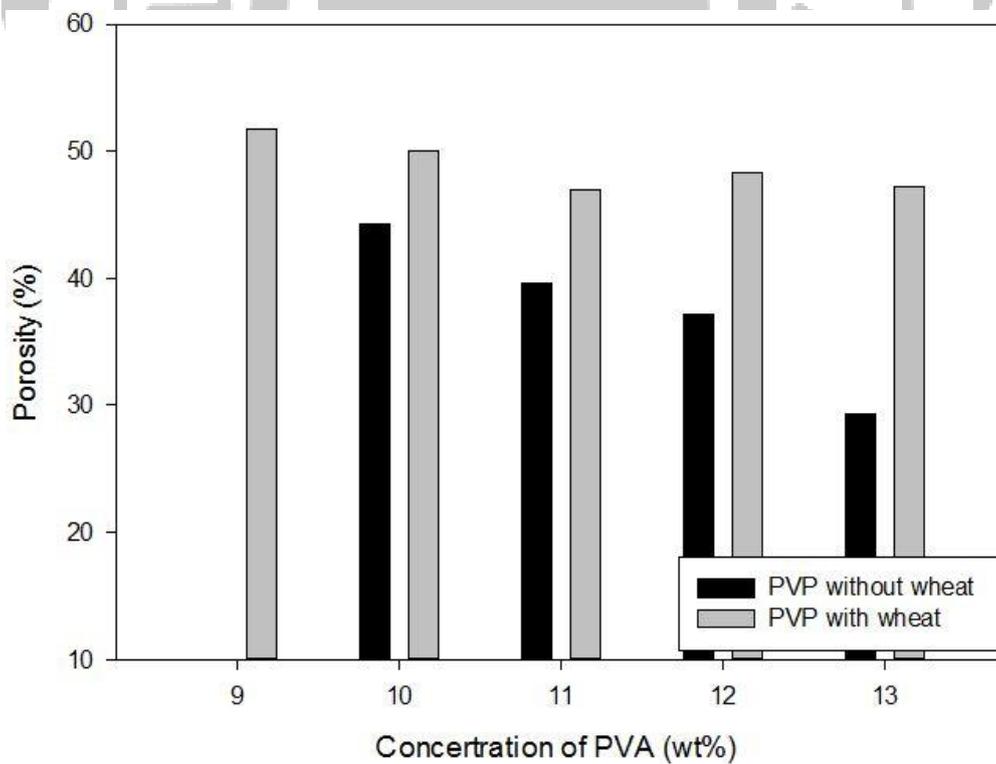


圖 4 - 16 在不同聚乙烯醇濃度下有無添加造孔劑縮丙醛泡棉，以比色分析孔隙度的結果(聚乙烯醇: $C_{PVA}=9 - 13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

4-3-2 在不同比例下以乙二醛取代甲醛為交聯劑

1. 反應型相分離法

使用聚合度 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，改變聚乙烯醇濃度在 10wt% 與 12wt%，在不同的取代比例下，以乙二醛與甲醛為交聯劑，硫酸做為催化劑進行縮醛反應，將反應溫度控制在 40°C。並利用 Image-Pro Plus 影像分析軟體，利用上述樣品的 SEM 照片，進行比色分析，計算此縮醛泡棉的孔隙率。

圖 4-17 與圖 4-22 系列聚乙烯醇濃度佔整體溶液的 10wt%，圖 4-23 與圖 4-28 系列聚乙烯醇濃度佔整體溶液的 12wt%，後者因為聚乙烯醇濃度較高，溶液黏度高，趨緩了併泡現象，泡孔相較下大於 10wt% 系列。隨著乙二醛取代甲醛比例越高，泡孔塌陷程度也愈高，孔隙結構也趨向緻密。聚乙烯醇濃度 10wt% 取代比例為 0:10 的泡棉樣品，因為已經沉澱塌陷，樣品呈現萎縮平滑面狀；而聚乙烯醇濃度 12wt% 的樣品，經過乾燥後樣品會萎縮，導致樣品表面呈現皺褶狀。

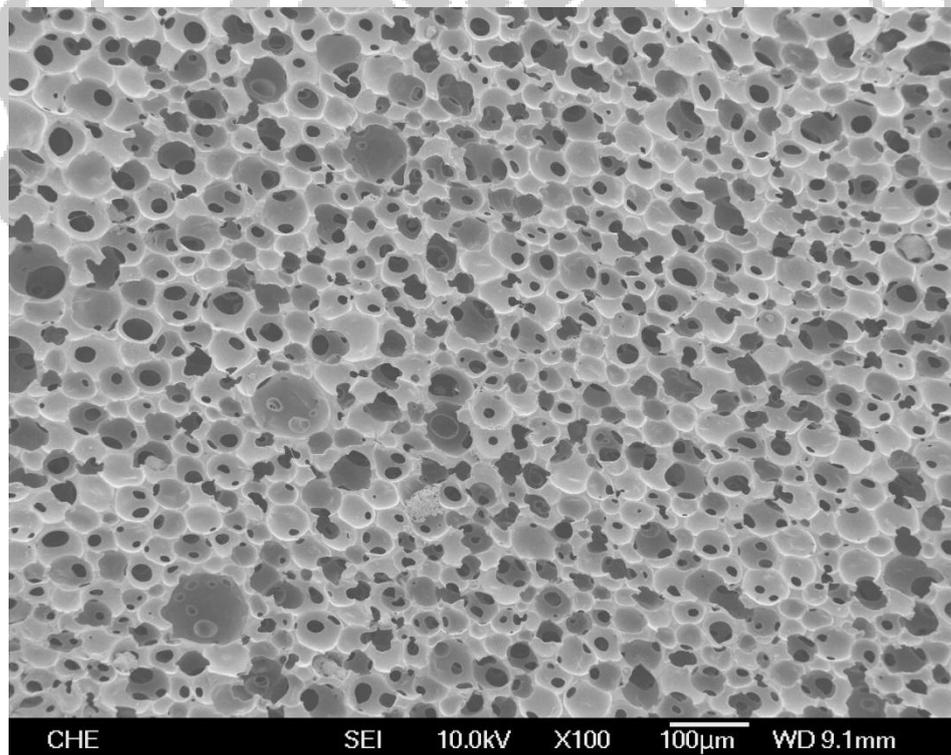


圖 4 - 17 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖

(聚乙烯醇:C_{PVA}=10wt%、DP=500、DH=98.5 - 99%；甲醛:乙二醛=10:0)

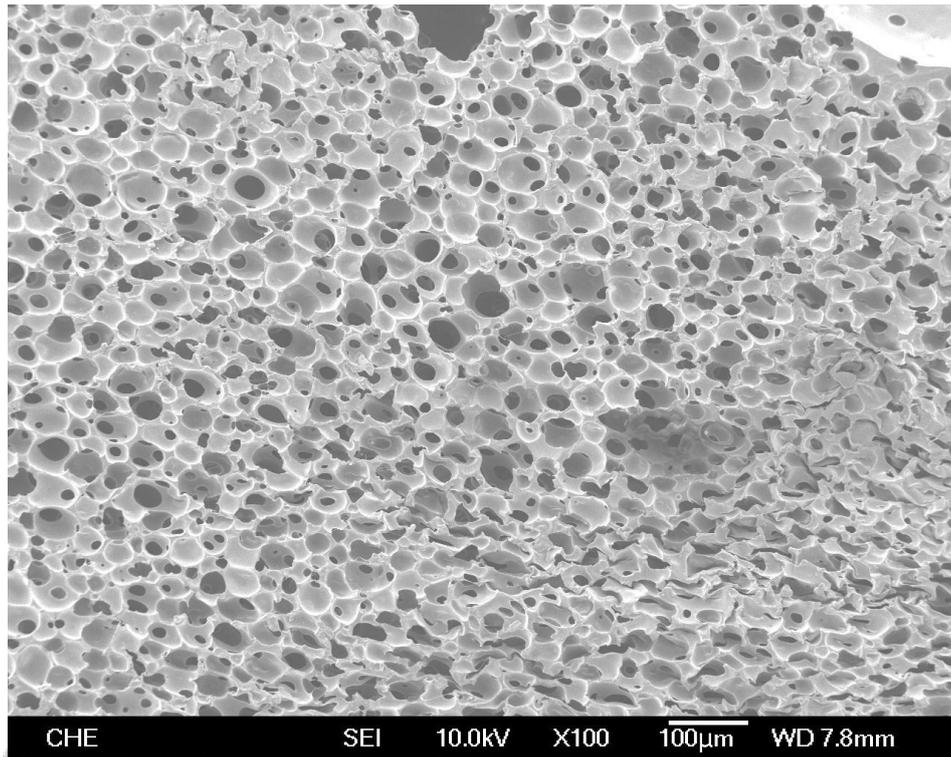


圖 4 - 18 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=8:2)

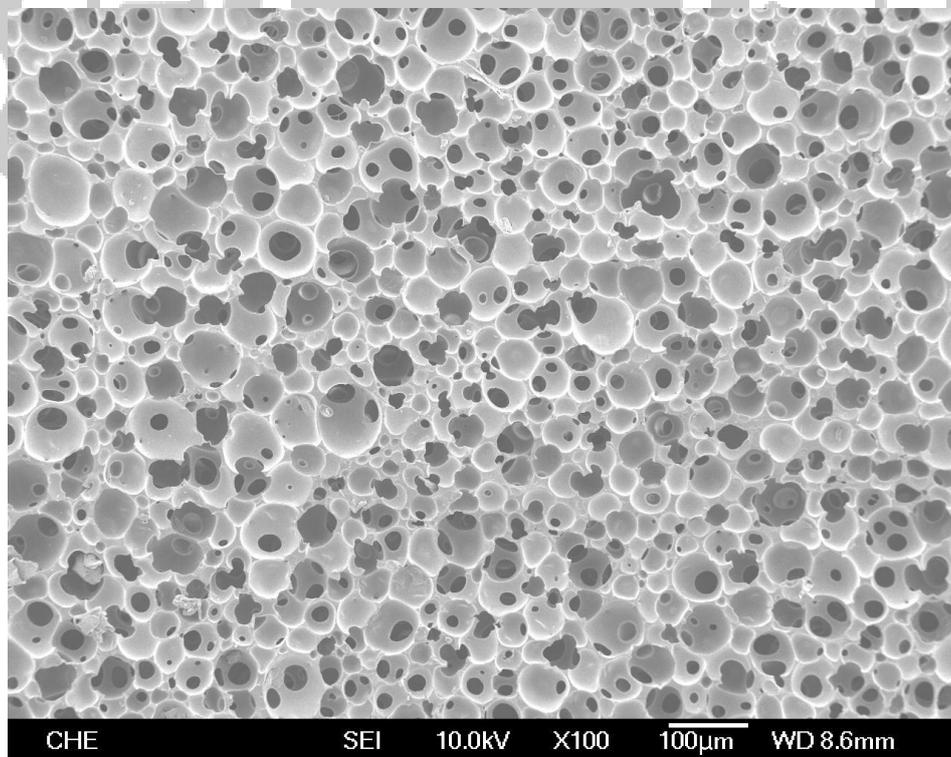


圖 4 - 19 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=6:4)

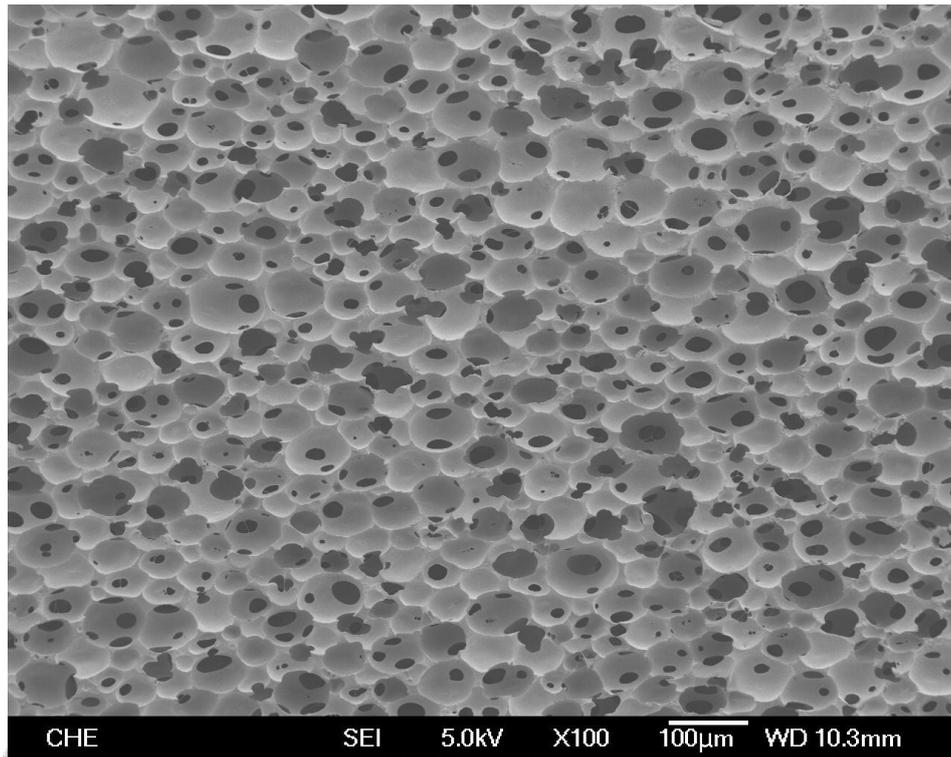


圖 4 - 20 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=4:6)

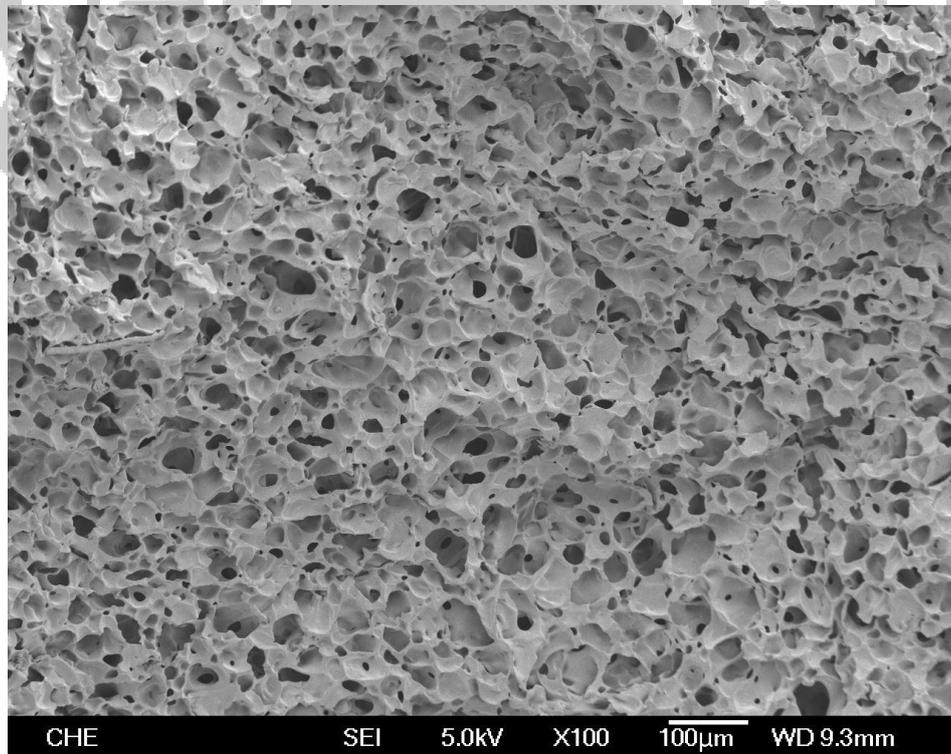


圖 4 - 21 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=2:8)

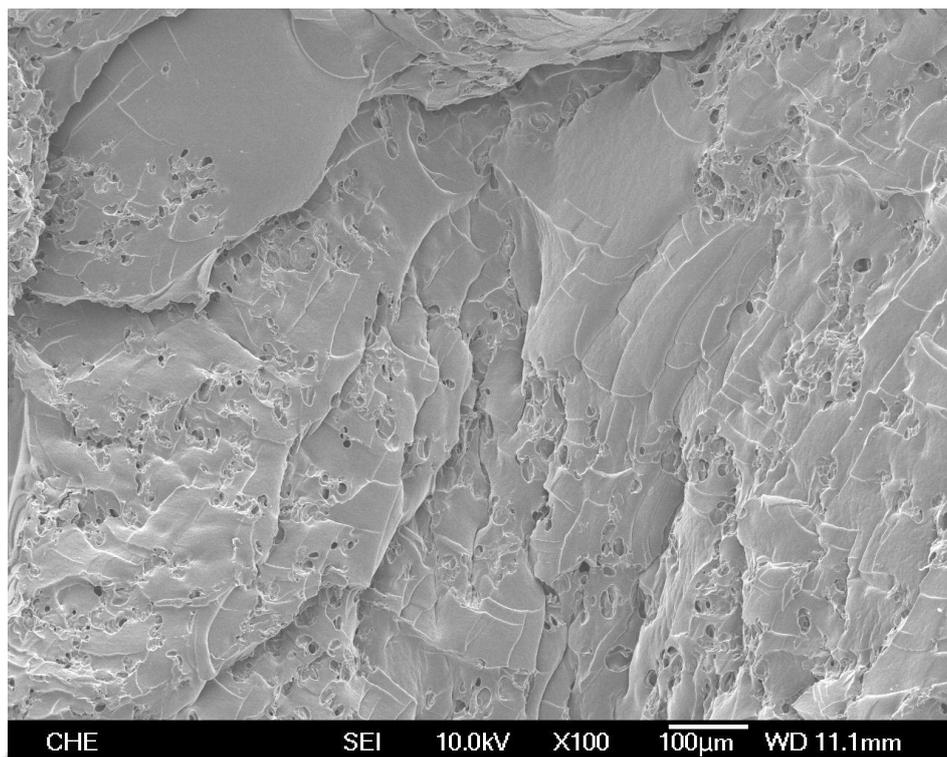


圖 4 - 22 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: C_{PVA} =10wt%、DP=500、DH=98.5 - 99%；甲醛:乙二醛=0:10)

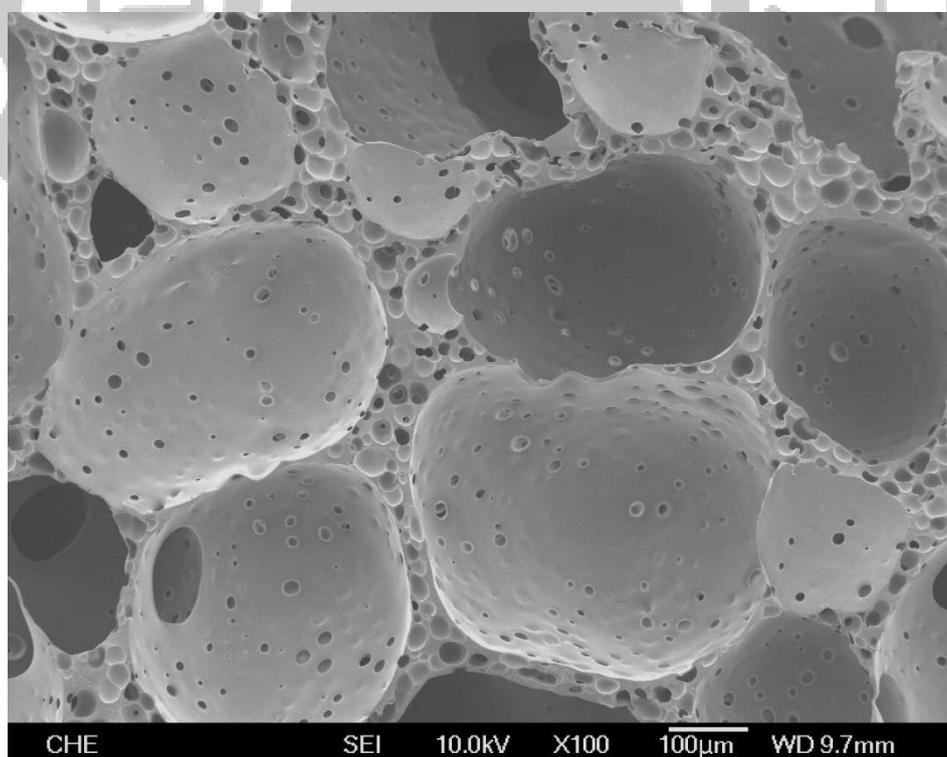


圖 4 - 23 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: C_{PVA} =12wt%、DP=500、DH=98.5 - 99%；甲醛:乙二醛=10:0)

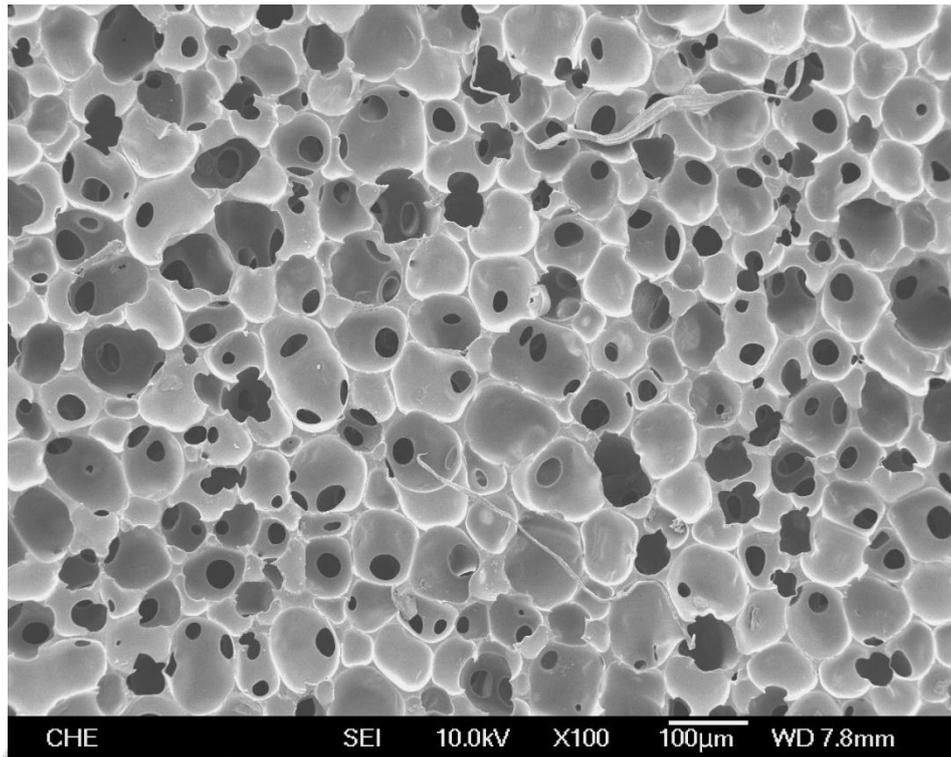


圖 4 - 24 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=8:2)

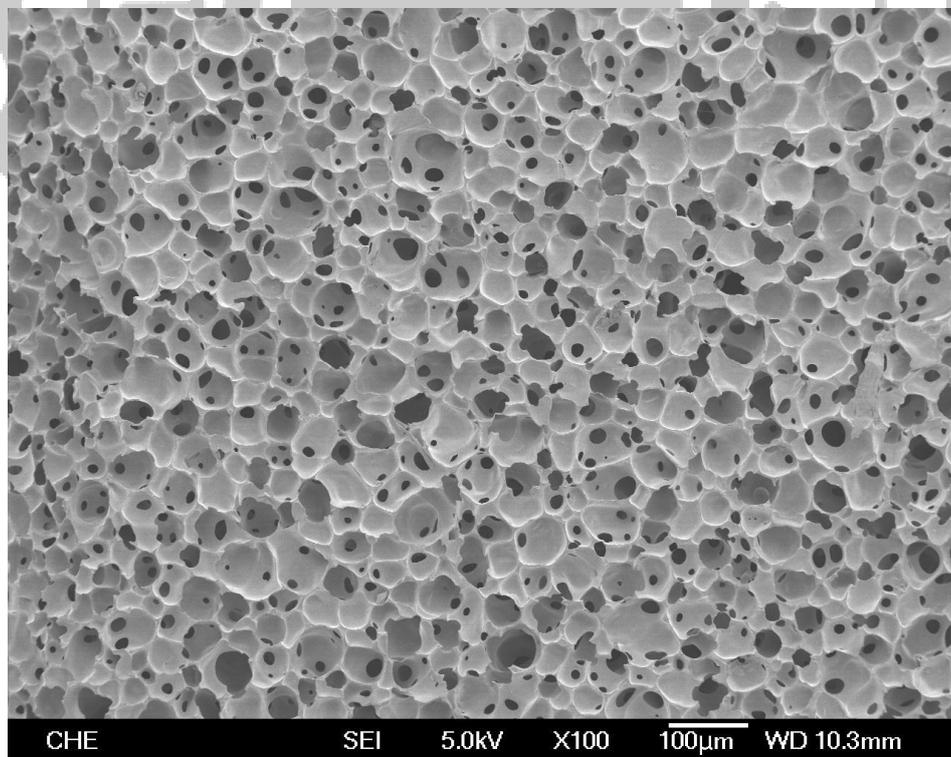


圖 4 - 25 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=6:4)

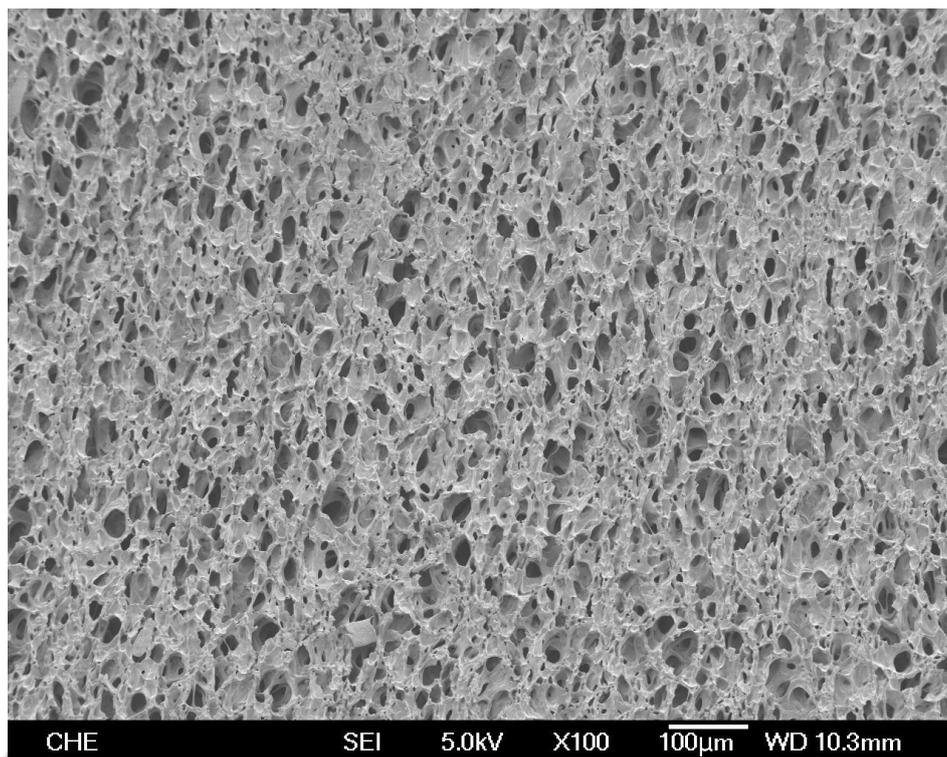


圖 4 - 26 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=4:6)

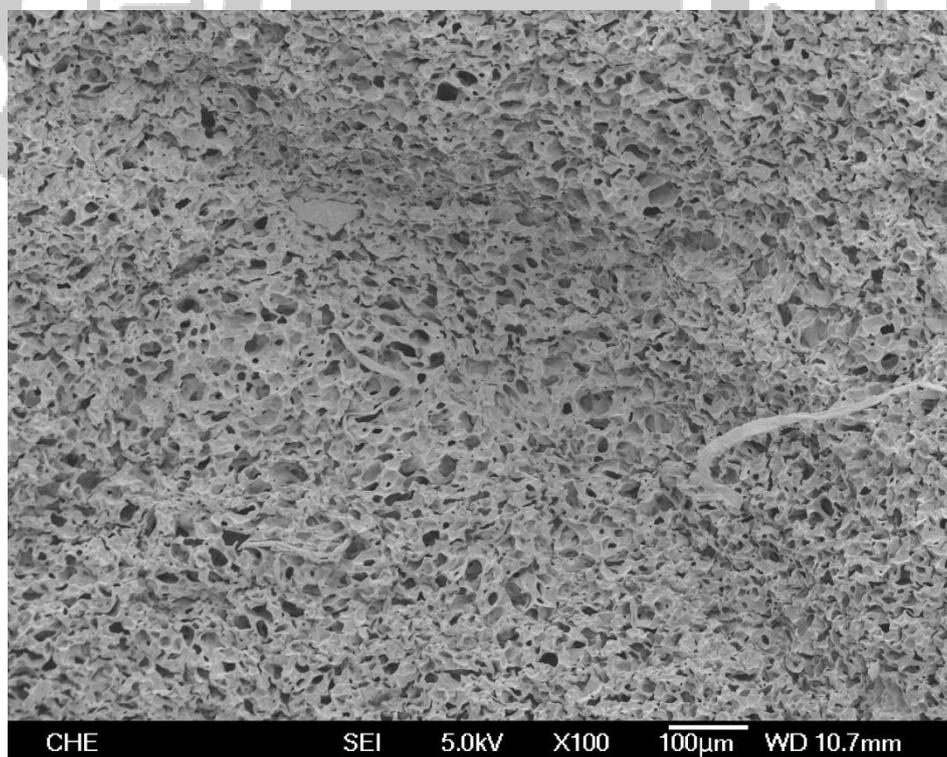


圖 4 - 27 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=2:8)

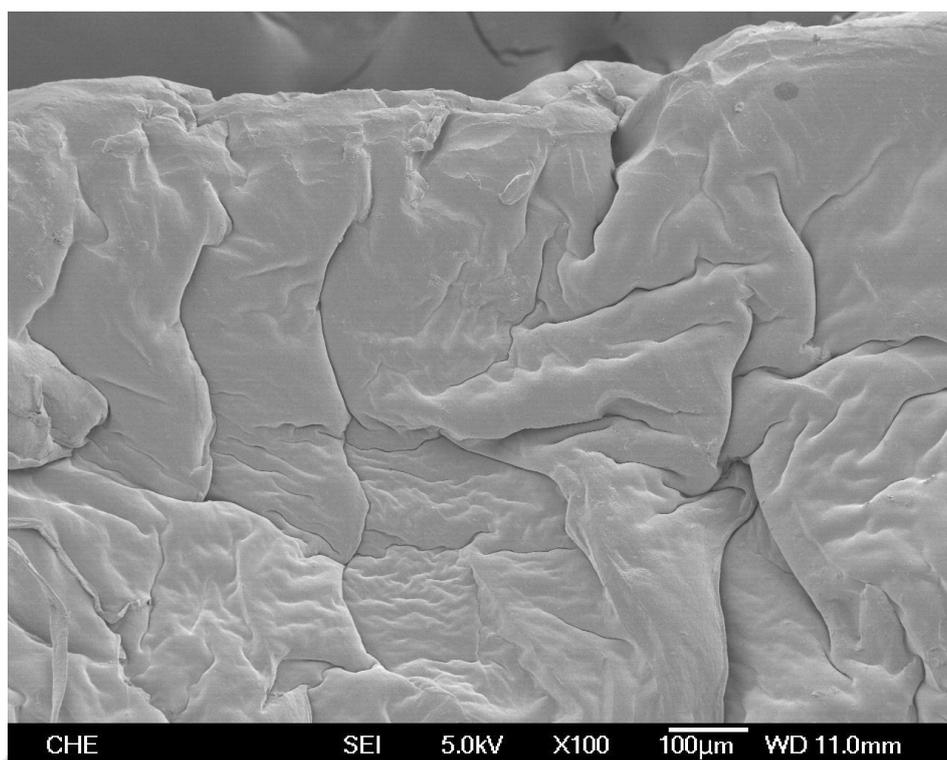


圖 4 - 28 相分離法不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖
(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=0:10)

2. 添加小麥澱粉為造孔劑

使用聚合度 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，改變聚乙烯醇濃度由 9wt% 至 13wt%，添加整體溶液含量 3wt% 的小麥澱粉，經過完全糊化，以乙二醛為交聯劑在不同比例下取代甲醛，再以硫酸做為催化劑進行縮醛反應，將反應溫度控制在 40°C 。並利用 Image-Pro Plus 影像分析軟體，將上述樣品的 SEM 照片，進行比色分析，計算此縮醛泡棉的孔隙率。

由圖 4-29 至圖 4-34 中發現，隨著聚乙烯醇濃度上升，孔壁厚度上升，樣品塌陷程度也愈明顯；在圖 4-34 樣品完全是以乙二醛為交聯劑的縮醛聚合物，因為加入造孔劑有些許孔洞，但是泡棉塌陷也很嚴重。圖 4-35 至圖 4-40 明顯的發現，塌陷程度降低了，其原因是聚乙烯醇濃度上升，高分子分子間距離也愈近，相對的反應率也較高，所以在結構上的完整性也較高；而經由比色分析後我們也發現添加澱粉對於開孔率有明顯的幫助，但隨著乙二醛取代的比例上升，開孔的程度也迅速下降，甚至以乙二醛完全取代的樣品，呈現幾乎無孔洞表面結構。

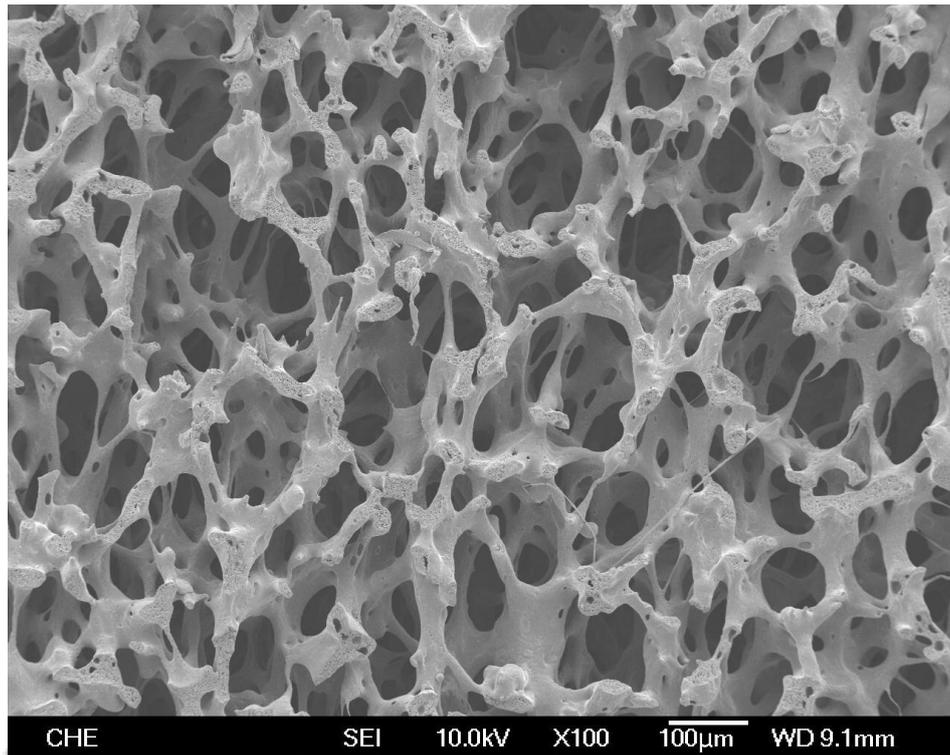


圖 4 - 29 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: C_{PVA} =10wt%、DP=500、DH=98.5 - 99%；甲醛:乙二醛=10:0)

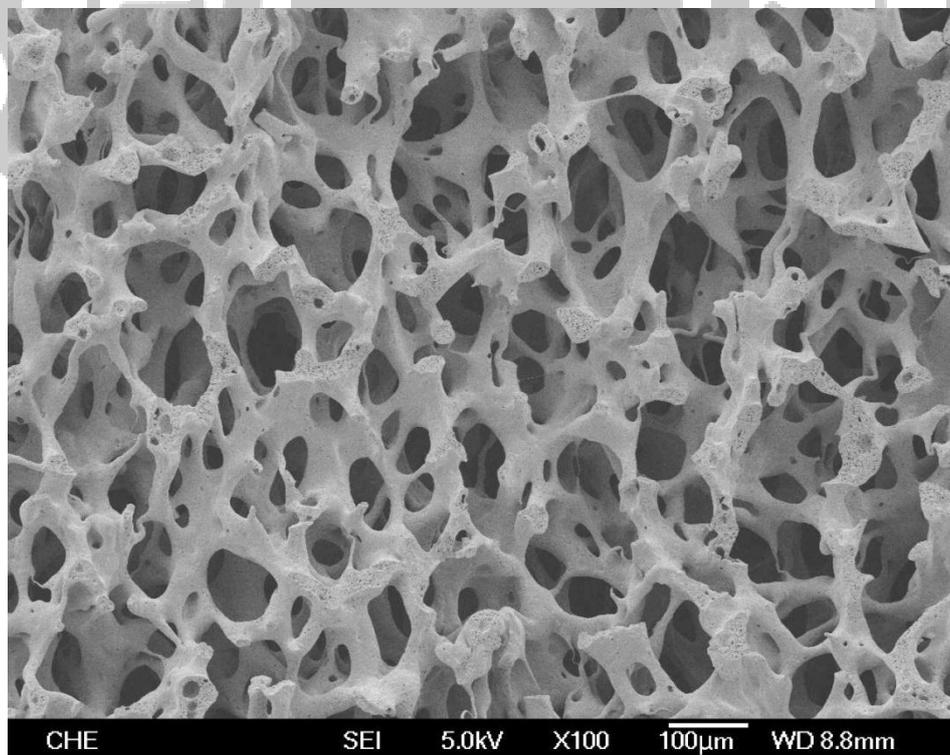


圖 4 - 30 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: C_{PVA} =10wt%、DP=500、DH=98.5 - 99%；甲醛:乙二醛=8:2)

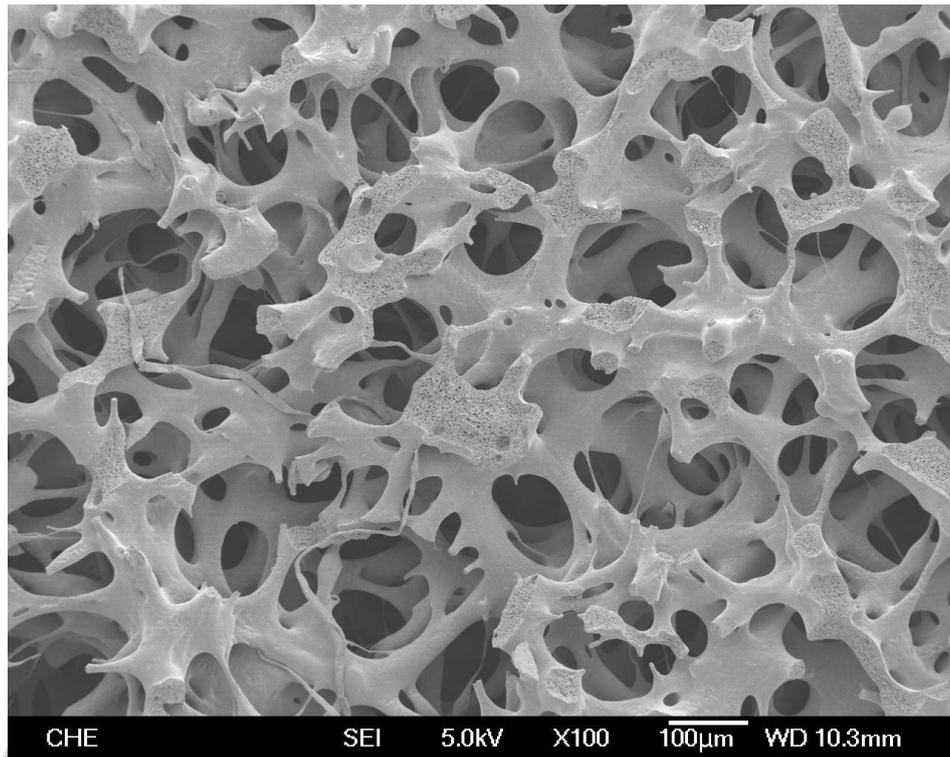


圖 4 - 31 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=6:4)

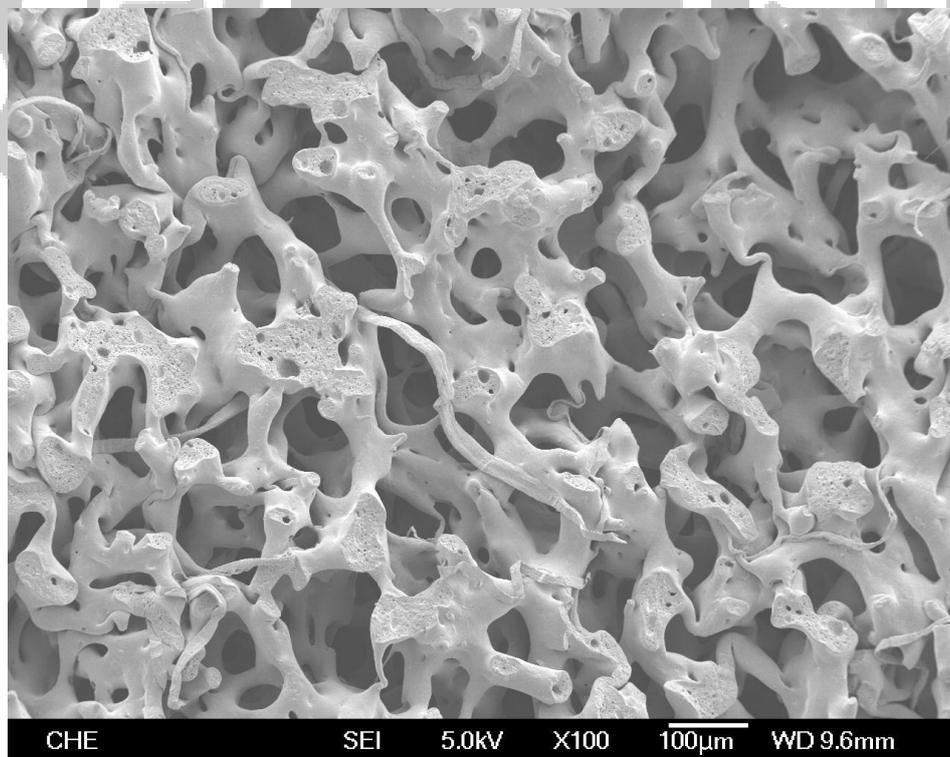


圖 4 - 32 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=4:6)

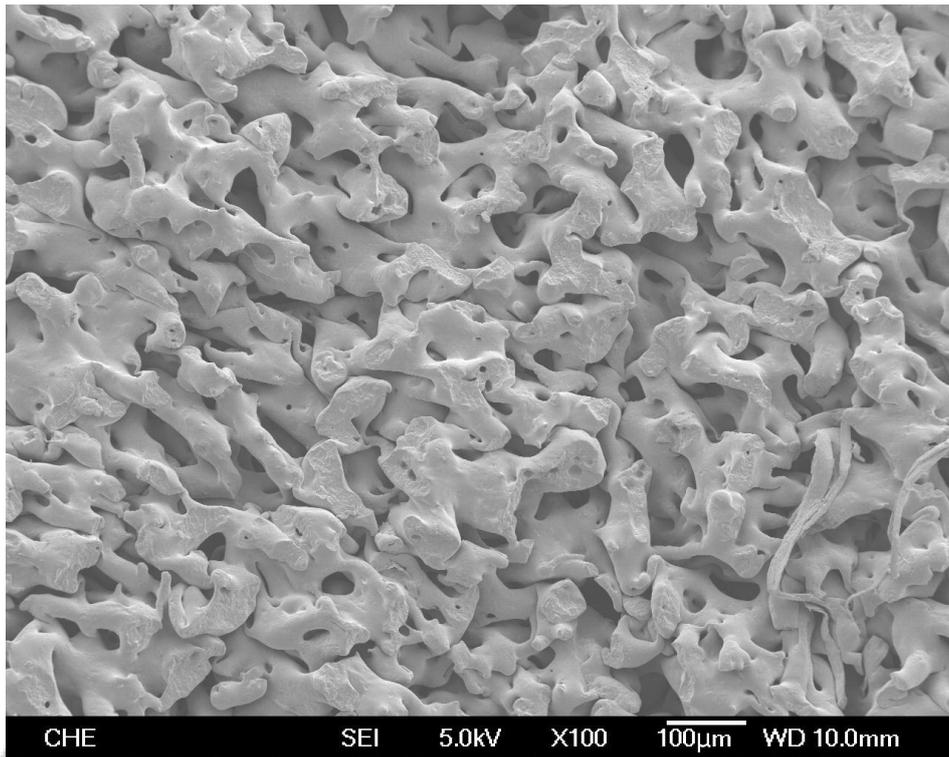


圖 4 - 33 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=2:8)

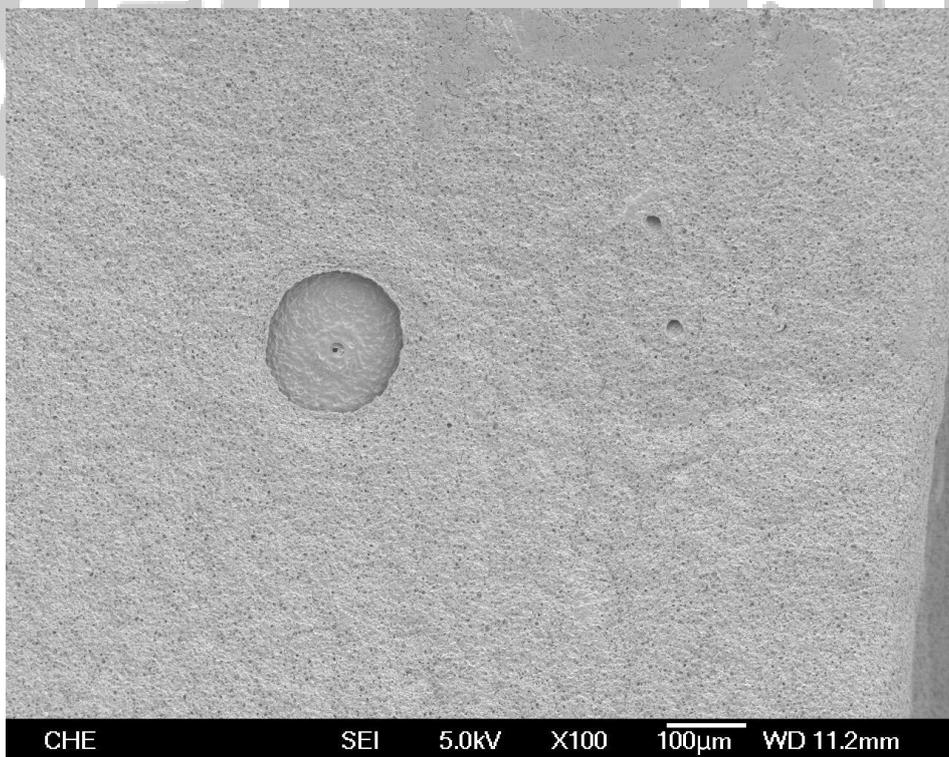


圖 4 - 34 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=0:10)

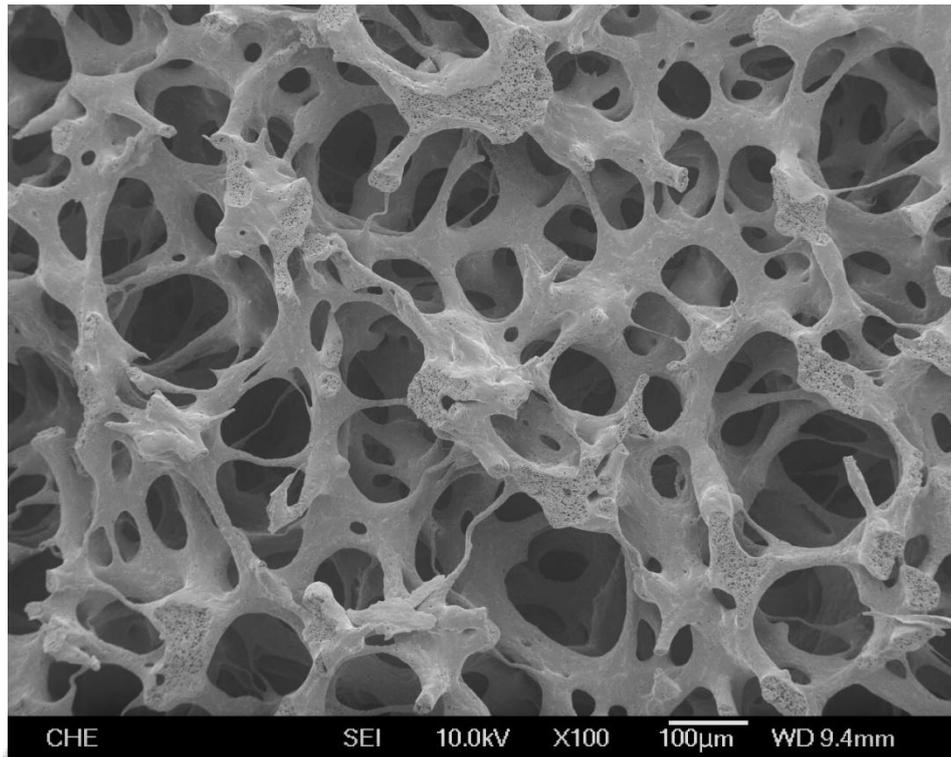


圖 4 - 35 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=10:0)

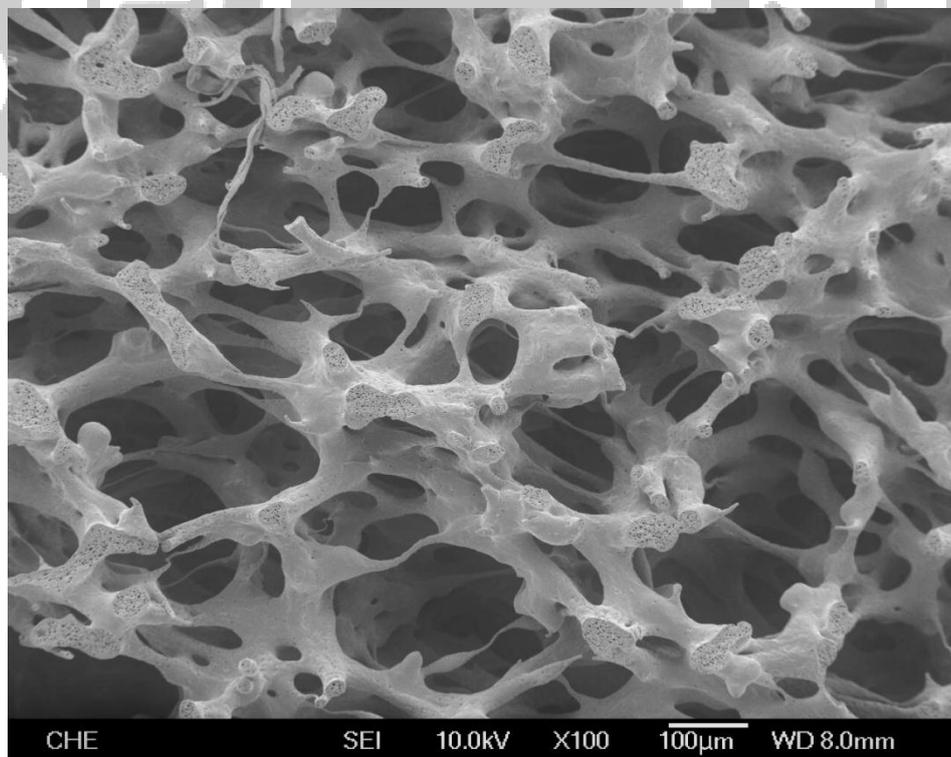


圖 4 - 36 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=8:2)

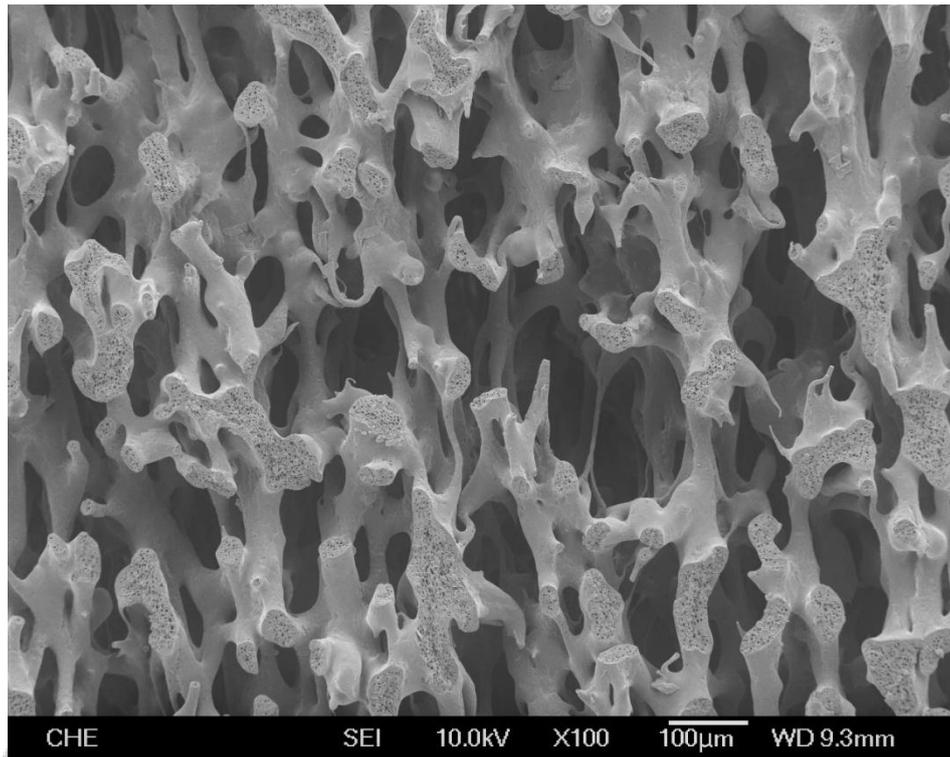


圖 4 - 37 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=6:4)

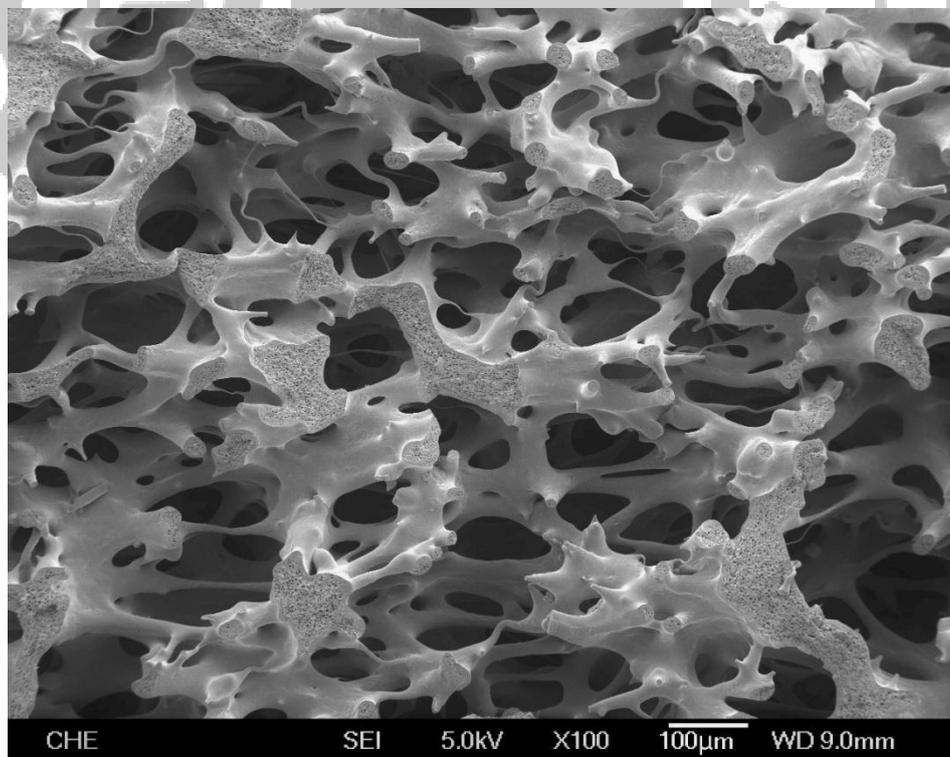


圖 4 - 38 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=4:6)

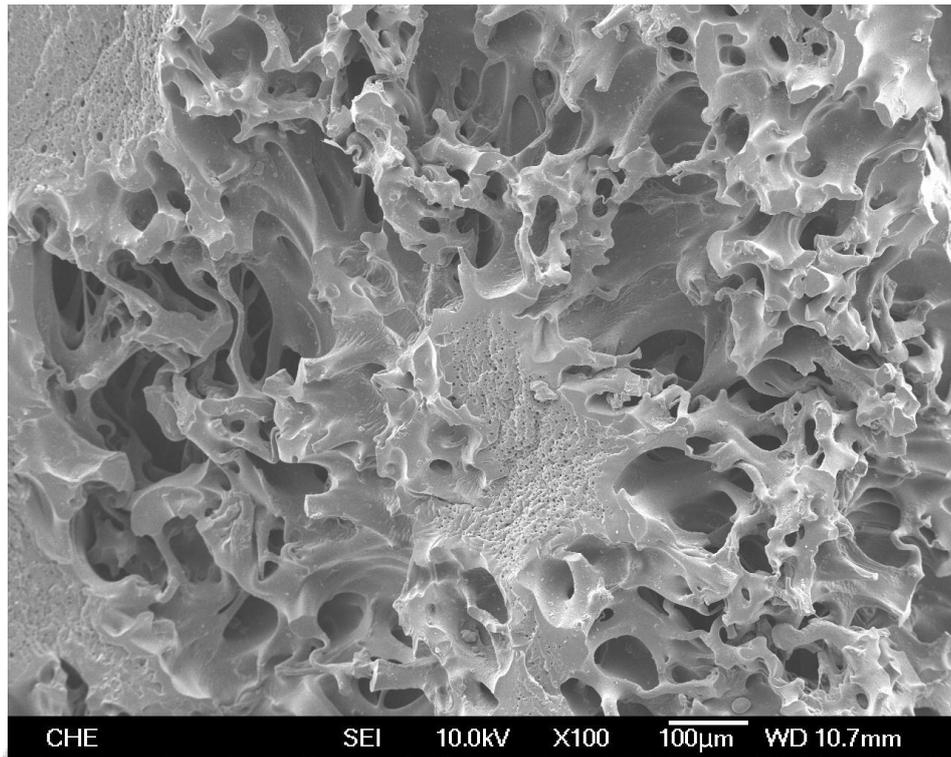


圖 4 - 39 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=1:9)

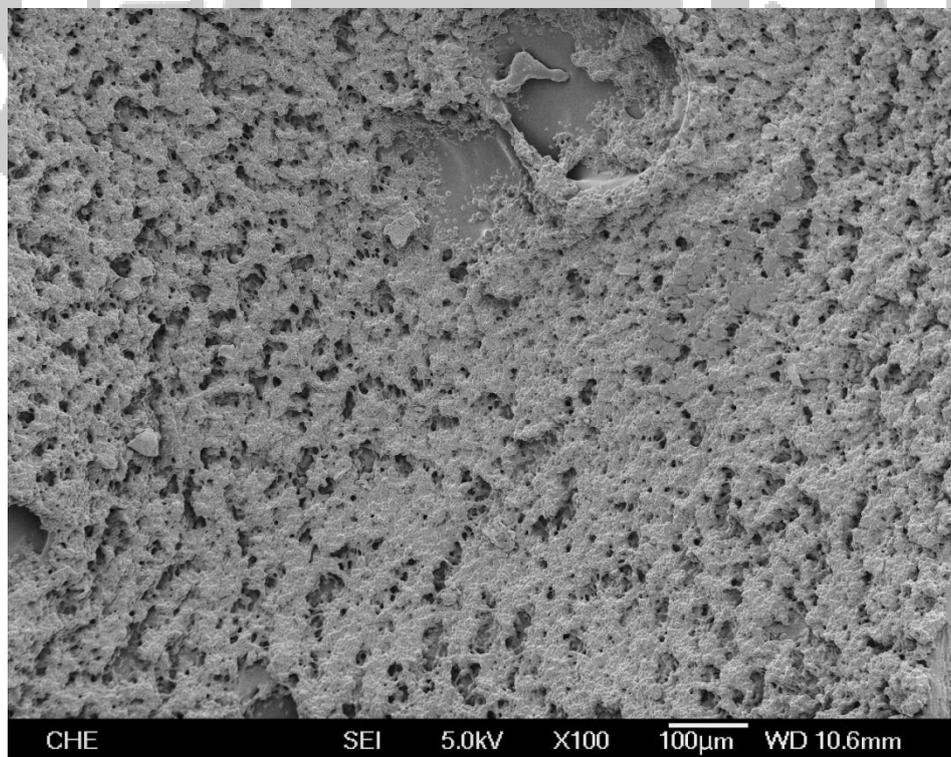


圖 4 - 40 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，SEM 下的孔洞結構圖。(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ；甲醛:乙二醛=0:10)

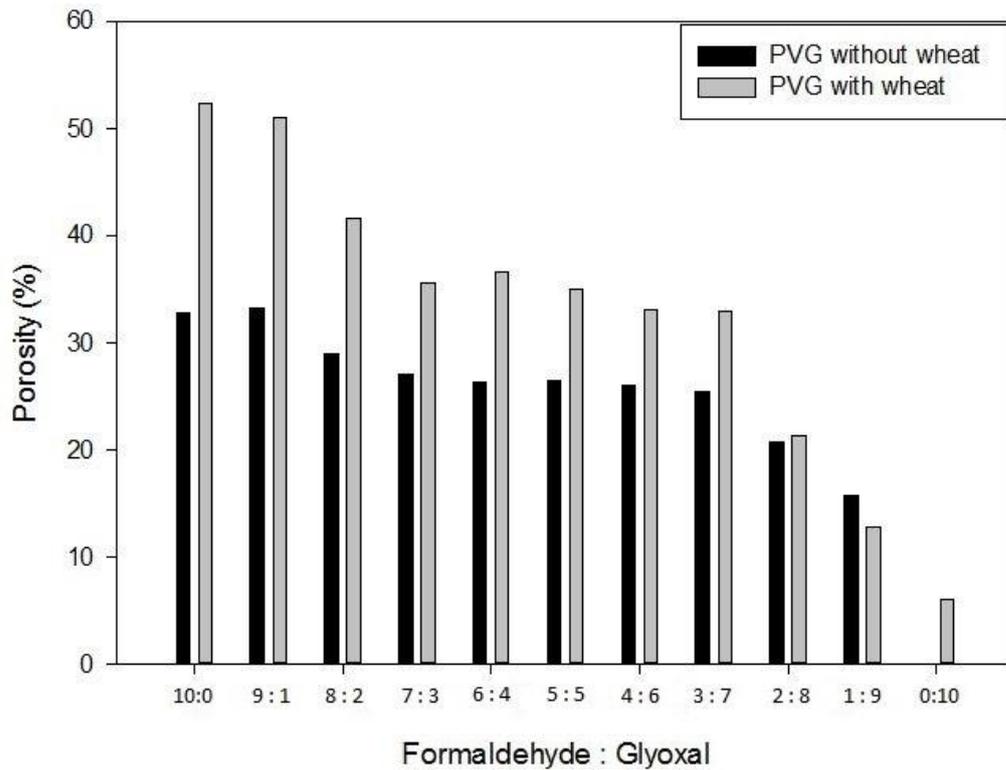


圖 4 - 41 在不同取代比例有無添加造孔劑縮醛的泡棉，比色分析法分析孔隙率的結果(聚乙烯醇: $C_{PVA}=10wt\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}C$)

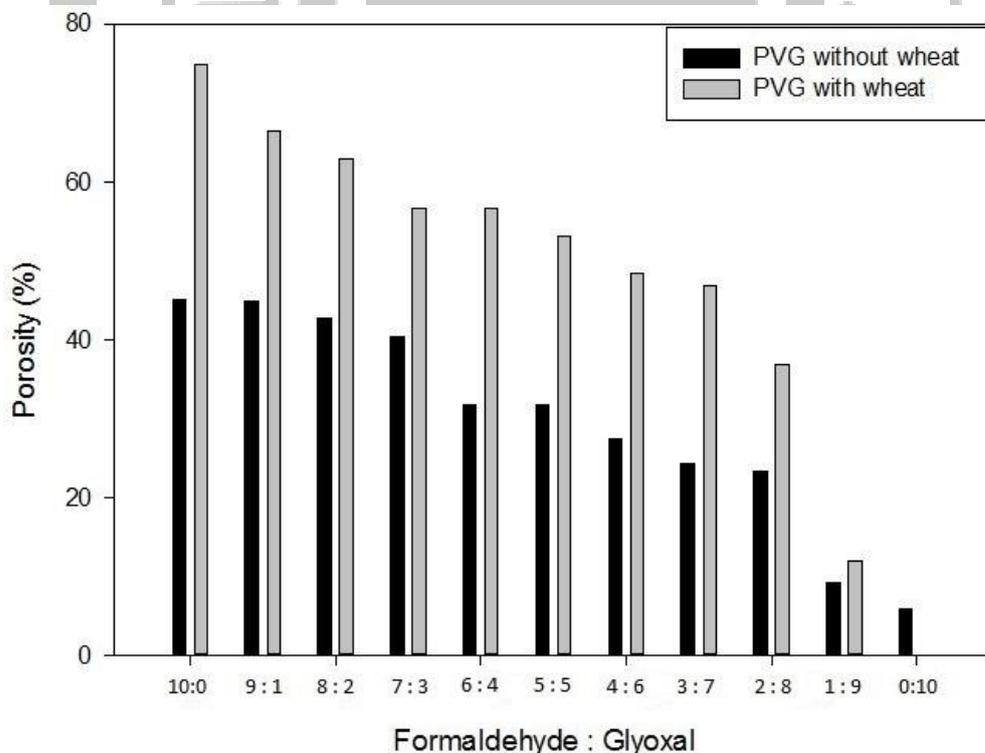


圖 4 - 42 在不同取代比例有無添加造孔劑縮醛的泡棉，比色分析法分析孔隙率的結果(聚乙烯醇: $C_{PVA}=12wt\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}C$)

4-4 機械性質

本實驗使用聚合度 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，並加入不同交聯劑，來製備多孔性縮醛泡棉，在泡棉為濕潤狀態下以拉伸試驗機量測各泡棉的機械強度與觀察特性。

1. 以丙醛為交聯劑製備的縮醛泡棉

圖 4-43 中可以發現隨著聚乙烯醇濃度上升，楊氏係數也隨之上升，其原因為聚乙烯醇濃度愈高，導致泡棉表面結構的密度上升(圖 4-7 至 4-15)，且高分子纏繞現象愈明顯，使其獲得較高的楊氏係數。因為反應物濃度提升，使得反應率提升，在相同的反應時間下，聚乙烯醇濃度較高者，獲得較高的縮醛度，相對的伸長量也會降低。

含有添加小麥澱粉為造孔劑的縮丙醛泡棉，因為反應物在相轉移時，含有糊化後的澱粉在反應液中佔有一定比例的空缺，所以使得泡棉表面結構密度上鬆散許多，所以含有澱粉的泡棉通常會得到較低的楊氏係數。

2. 在不同比例下使用乙二醛取代甲醛為交聯劑

圖 4-45 為聚乙烯醇濃度為 10wt% 時的楊氏係數，結果發現隨著乙二醛取代比例上升楊氏係數會不斷下降，其原因在於測量拉伸時泡棉是在濕潤狀態下，縮乙二醛泡棉呈現脆性；乙二醛取代比例超過七成後，因為拉伸夾具的限制，無法將泡棉夾上(過度脆化)。添加乙二醛後伸長量先是維持一在 4~4.5 倍左右，原因為聚乙烯醇濃度過低，泡棉在成型上有些微塌陷，泡綿密度增加，使得伸長量有上升趨勢，但是超過一定的取代比例後，乙二醛過度脆化的特性^[39]也使得伸長量下降。

圖 4-47 為聚乙烯醇濃度為 12wt% 時的楊氏係數，結果中發現楊氏值相較於聚乙烯醇濃度為 10wt% 楊氏係數還來的低，原因為聚乙烯醇濃度 12wt% 的樣品無塌陷，在密度上比聚乙烯醇濃度 10wt% 來的低。但是聚乙烯醇濃度 12wt% 樣品具有較強的高子間的纏繞現象，使得的伸長量比聚乙烯醇濃度 10wt% 來的高。

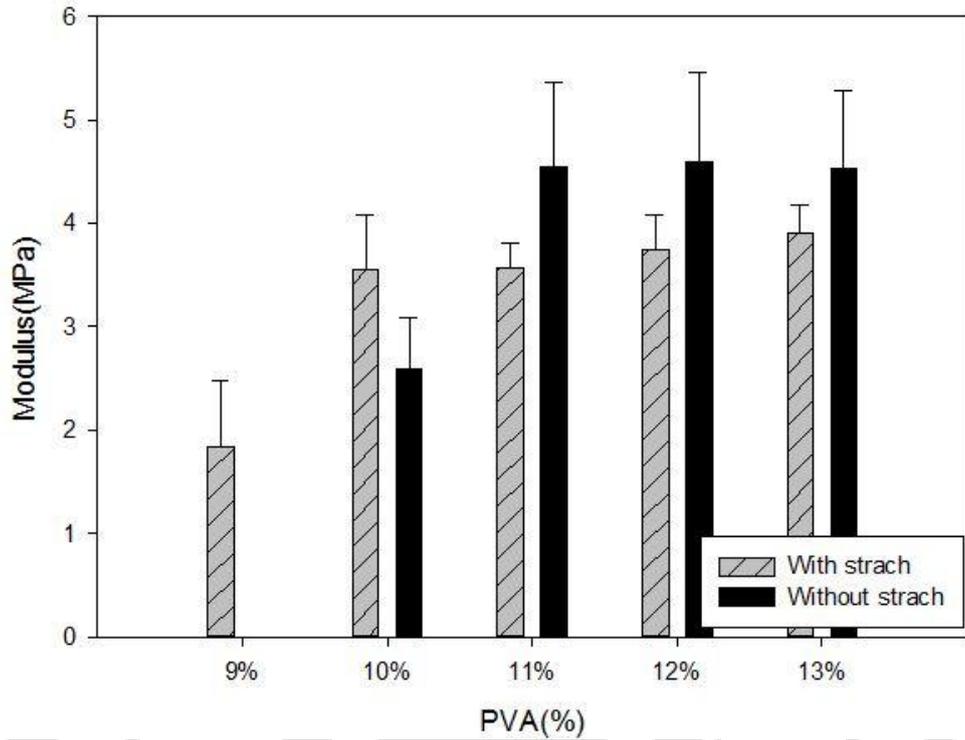


圖 4 - 43 以反應型相分離法製備的丙醛縮醛泡棉，Instron 整理結果
 ($C_{PVA}=9-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

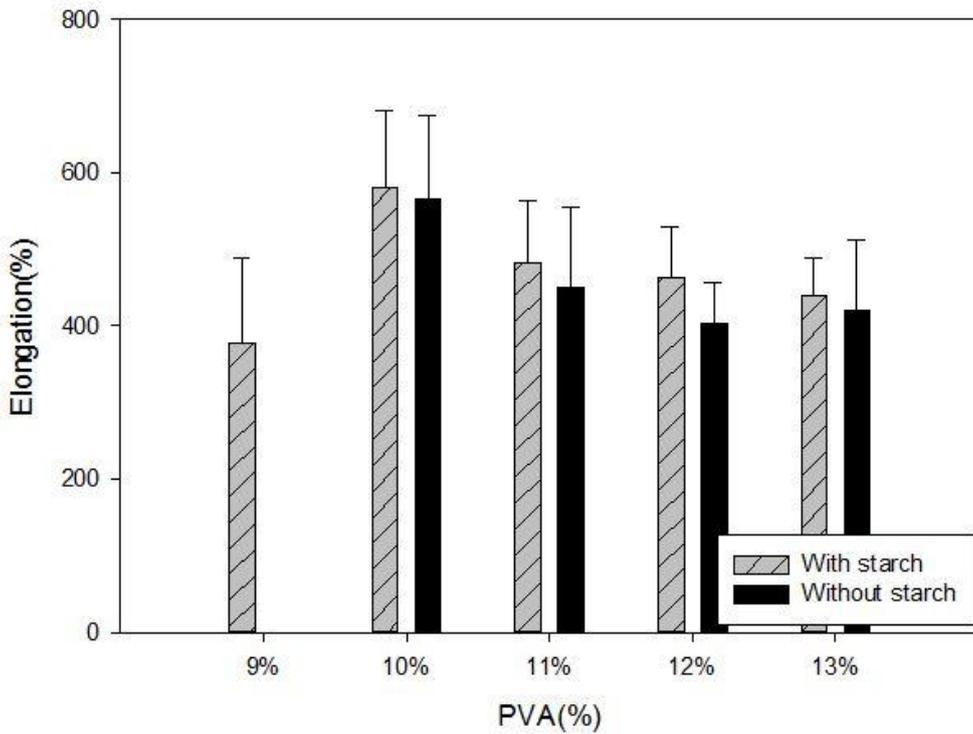


圖 4 - 44 添加小麥澱粉為造孔劑製備的丙醛縮醛泡棉，Instron 整理結果
 ($C_{PVA}=9-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

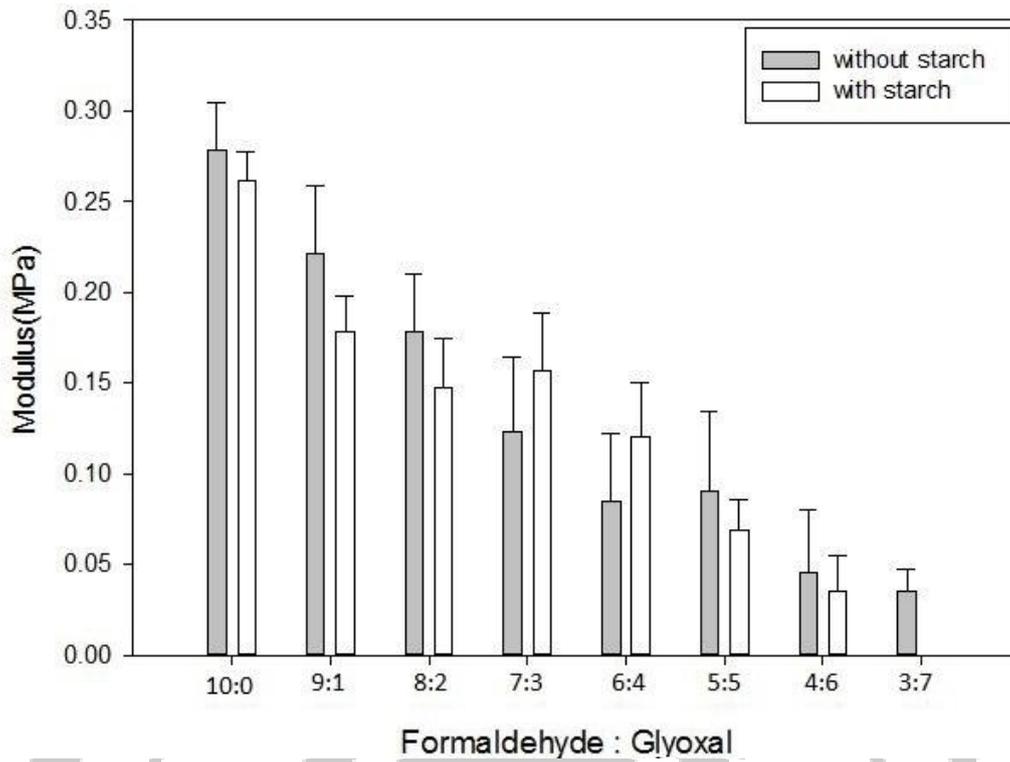


圖 4 - 45 比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，Instron 整理結果
 ($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

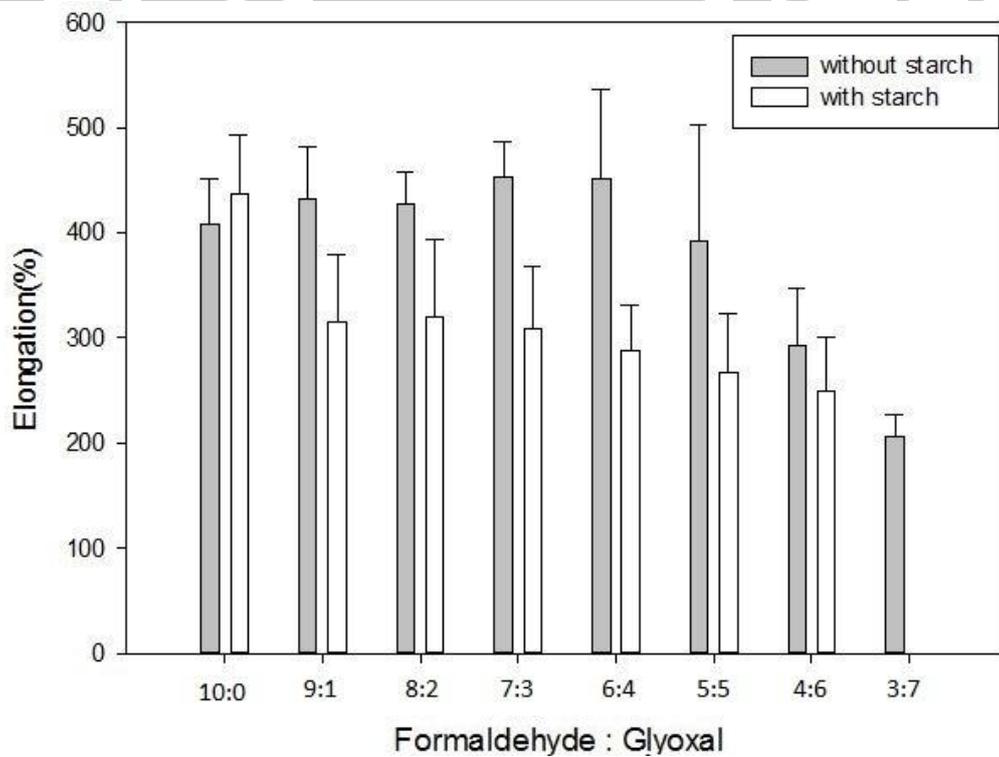


圖 4 - 46 比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，Instron 整理結果
 ($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

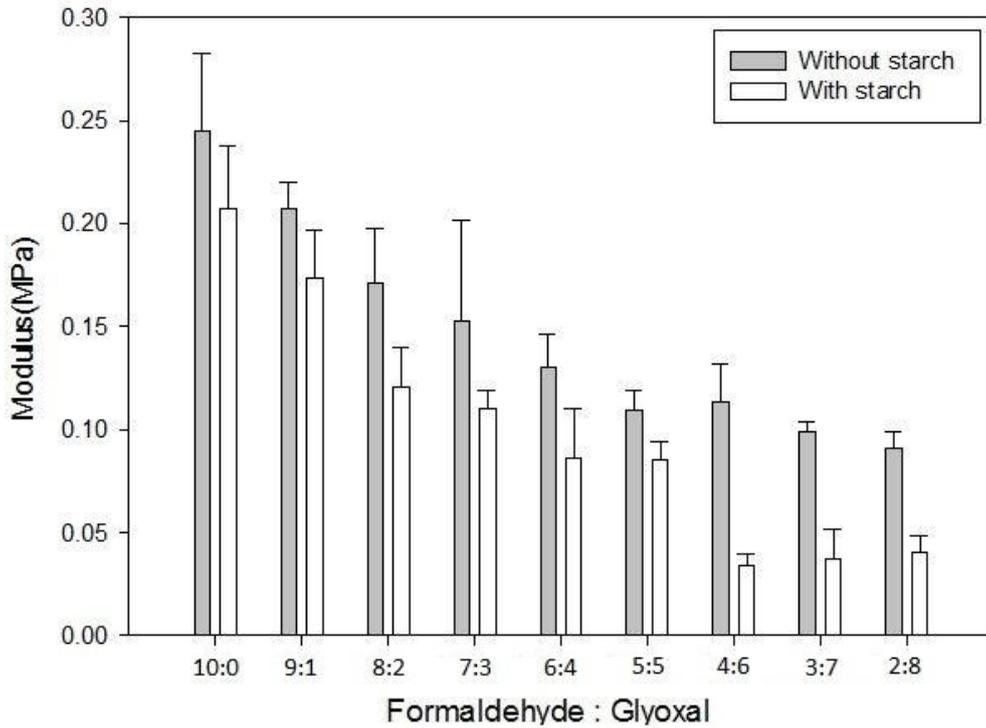


圖 4 - 47 比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，Instron 整理結果
 ($C_{PVA}=12wt\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3wt\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}C$)

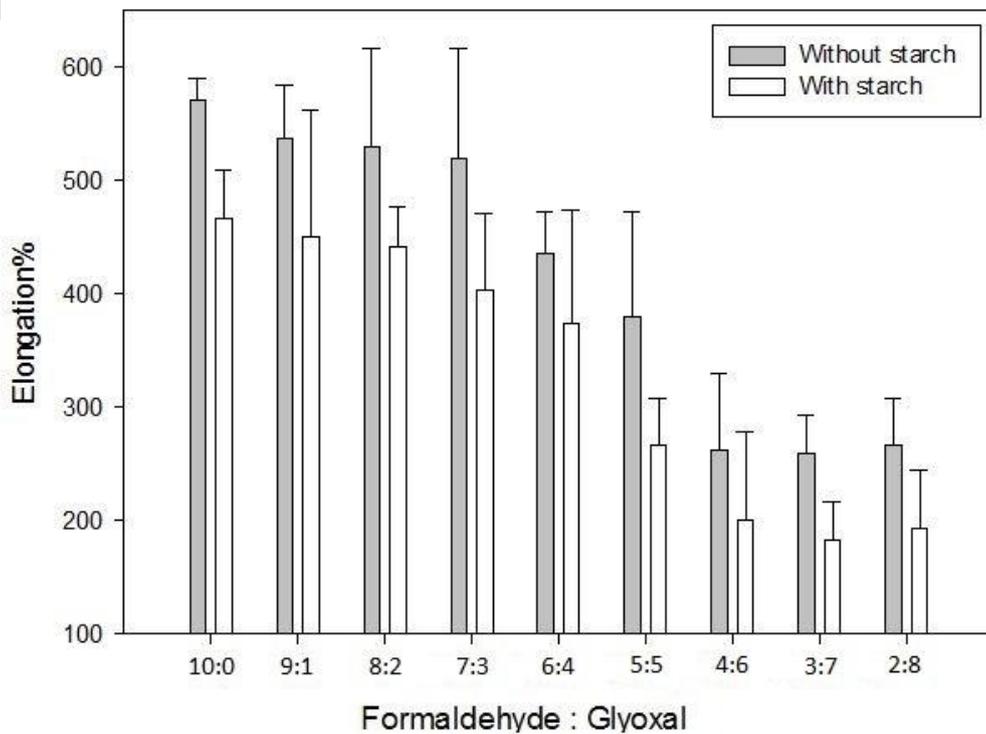


圖 4 - 48 比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，Instron 整理結果
 ($C_{PVA}=12wt\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3wt\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}C$)

4-5 含水率與保水率分析

4-5-1 含水率分析

本實驗使用聚合度 500 完全水解型聚乙烯醇，將泡棉完全吸水後，在升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 500°C ，並在 170°C 時紀錄殘餘重量，結果如圖 4-49 至圖 4-56。

1. 以丙醛為交聯劑製備的縮醛泡棉

圖 4-49 是由相分離法製備縮醛泡棉，結果發現聚乙烯醇濃度增加，在相同體積內生成物所佔有的比例也有偏高的趨勢，所以含水量會相對降低，由先前圖 4-16 中的比色分析法也發現丙醛縮醛泡棉的孔隙率，也是隨著聚乙烯醇濃度升高而降低。

圖 4-50 是添加小麥澱粉為造孔劑製備縮醛泡棉，因為小麥澱粉經全糊化溫度，吸水後的網帶狀結構支撐住整體溶液黏度，樣品孔隙相對比起相分離法的成品穩定，開孔度也較高；所以在不同聚乙烯醇濃度下的含水量沒有明顯差異，聚乙烯醇濃度變化的影響不大。

2. 在不同比例下使用乙二醛取代甲醛為交聯劑

圖 4-51 與圖 4-52 是由反應型相分離製備縮醛泡棉，我們由先前的 SEM 照片可以發現隨著乙二醛添加比例的增加，孔壁形成厚度也增加，當 FA:GA 大於 3:7 後，泡孔塌陷程度也愈高，孔隙結構趨向緻密，所以泡棉的含水量會隨著結構塌陷而減少。

圖 4-53 與圖 4-54 是添加小麥澱粉為造孔劑製備縮醛泡棉，相較於相分離法製備縮醛泡棉，添加小麥澱粉所製備泡棉含水量較高，其原因為小麥澱粉吸水過後，網狀結構在分子溶液中佔有特定體積，有增加泡棉開孔性的作用。

圖 4-55 與圖 4-56 是比較有無添加小麥澱粉為造孔劑製備縮醛泡棉，兩者結果都是隨著乙二醛添加量增加而含水量降低。當聚乙烯醇濃度不同時，聚乙烯醇 10% 有添加澱粉的含水量，相較於聚乙烯醇 12% 有明顯上升；其原因為聚乙烯醇濃度較低時，使得孔壁厚度下降，導致聚乙烯醇濃度 10% 的含水量較高。

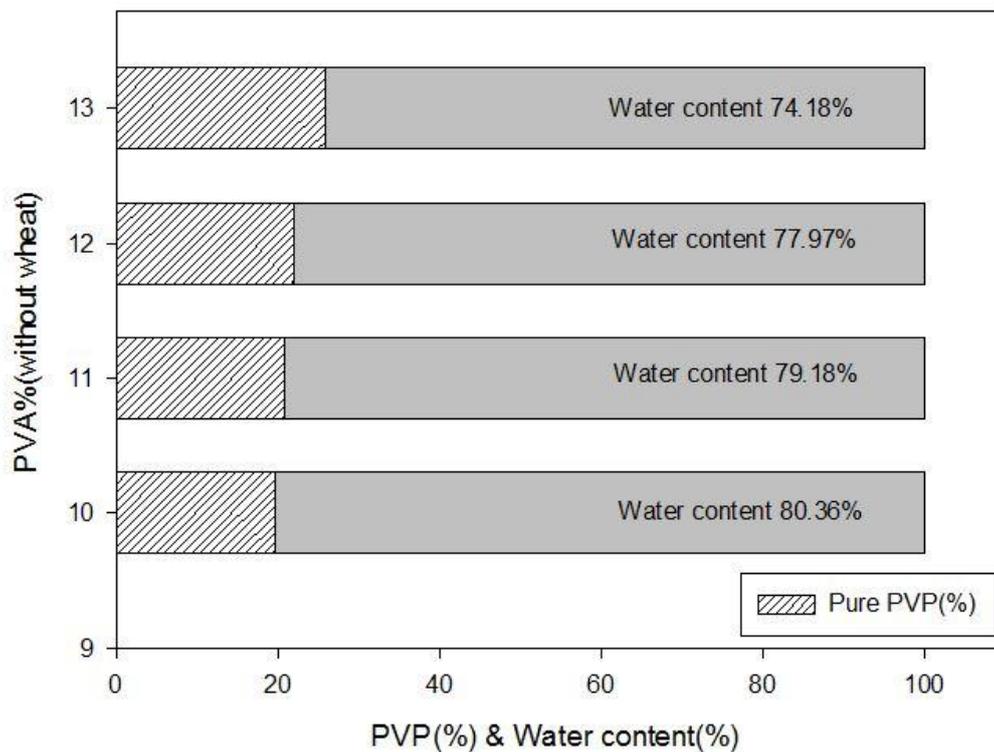


圖 4 - 49 以反應型相分離法製備丙醛縮醛泡棉，含水率整理結果
 ($C_{PVA}=10-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

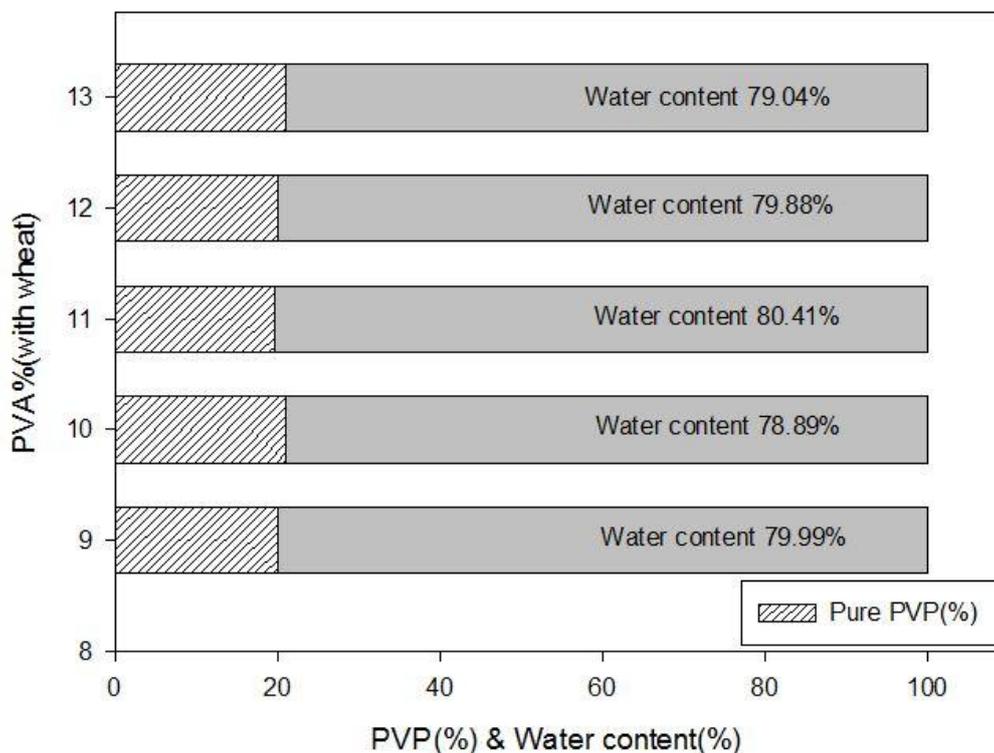


圖 4 - 50 添加小麥澱粉為造孔劑製備丙醛縮醛泡棉，含水率整理結果
 ($C_{PVA}=9-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

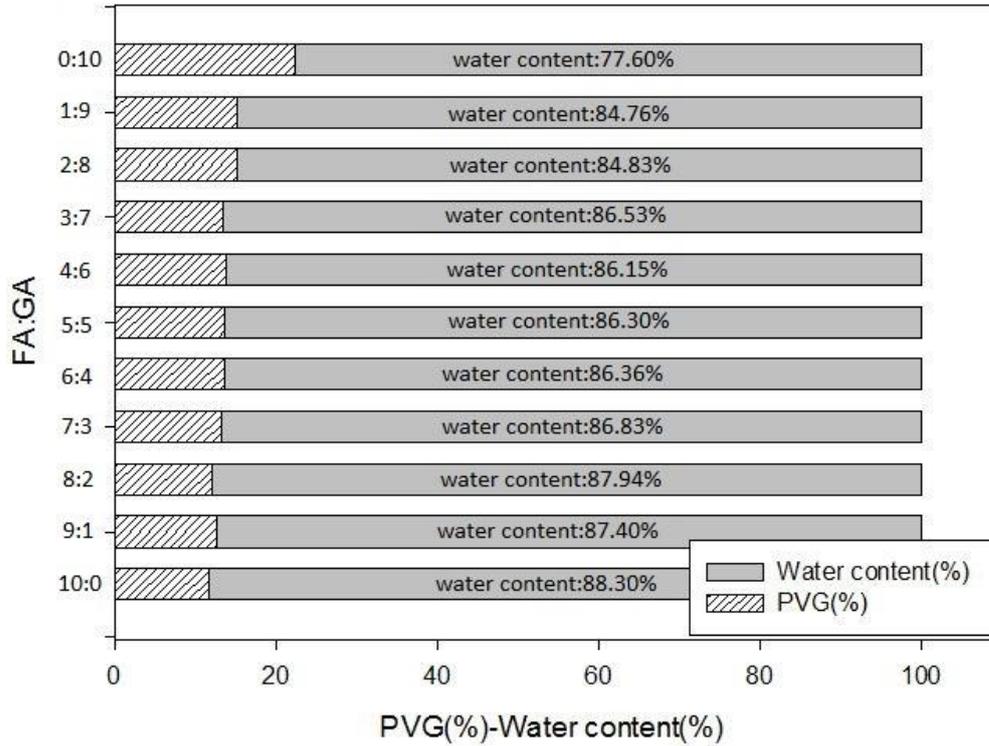


圖 4 - 51 反應型相分離法不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果
 ($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

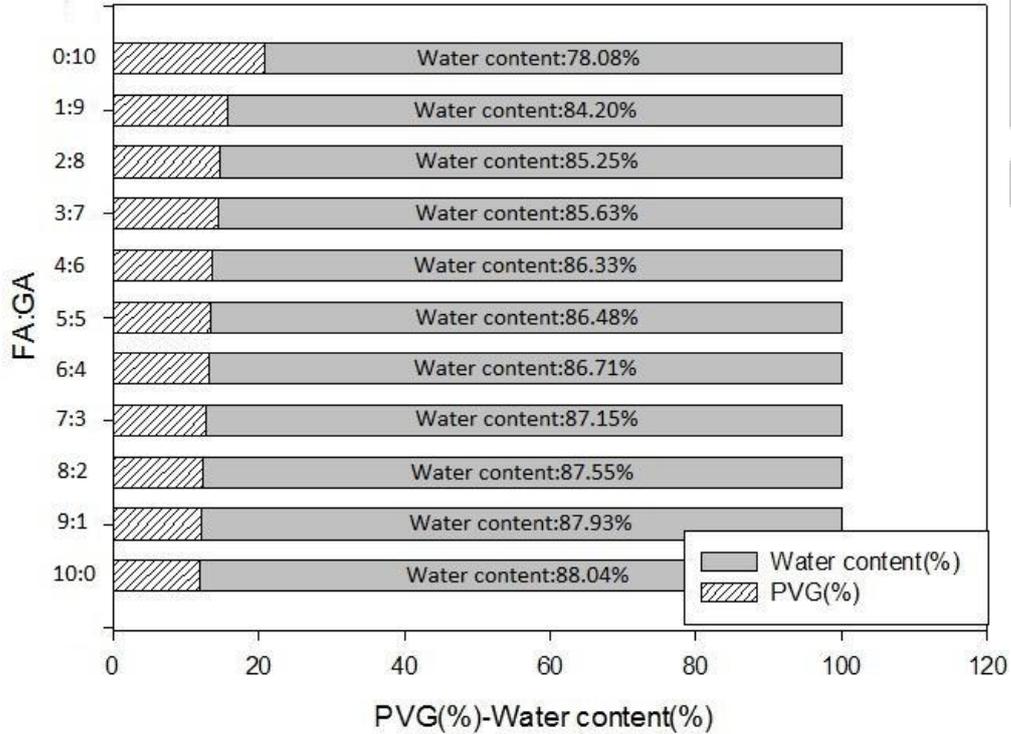


圖 4 - 52 反應型相分離法不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果
 ($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

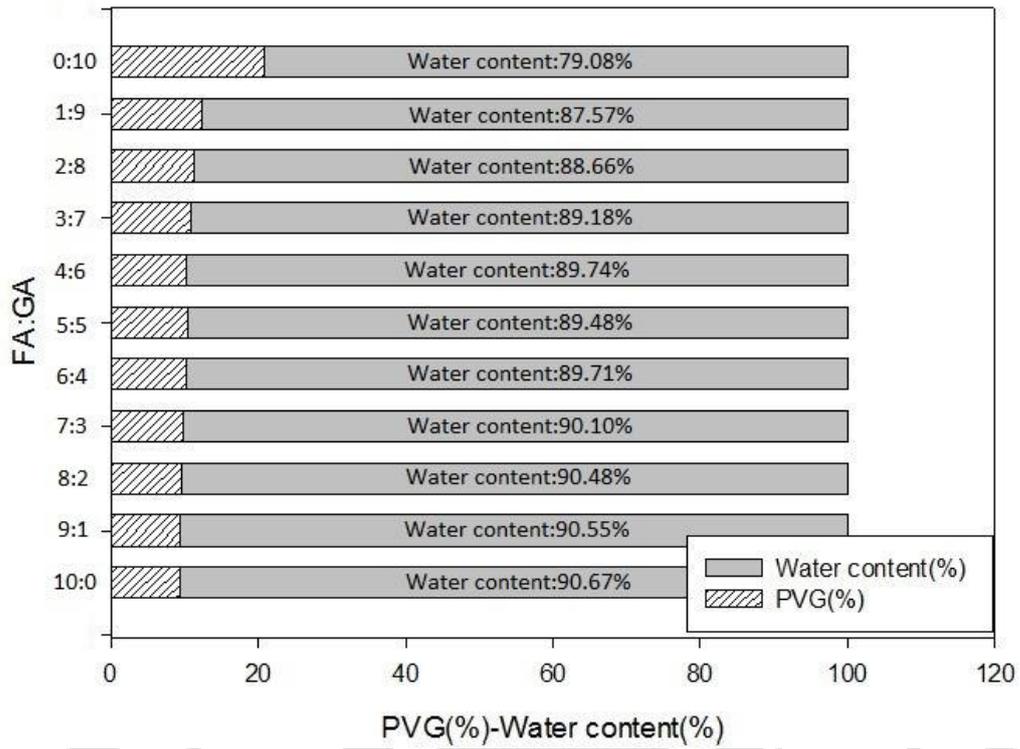


圖 4 - 53 添加小麥澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果
 ($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{\text{wheat}}=3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=40^{\circ}\text{C}$)

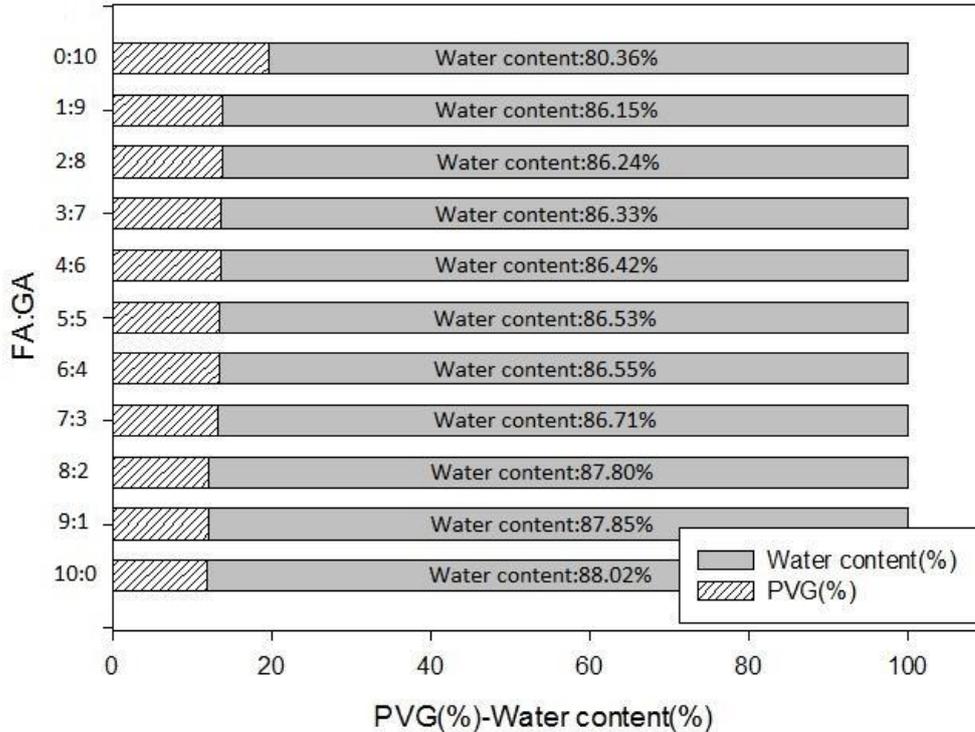


圖 4 - 54 添加小麥澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果
 ($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{\text{wheat}}=3\text{wt}\%$ ； $T_{\text{rxn}}=40^{\circ}\text{C}$)

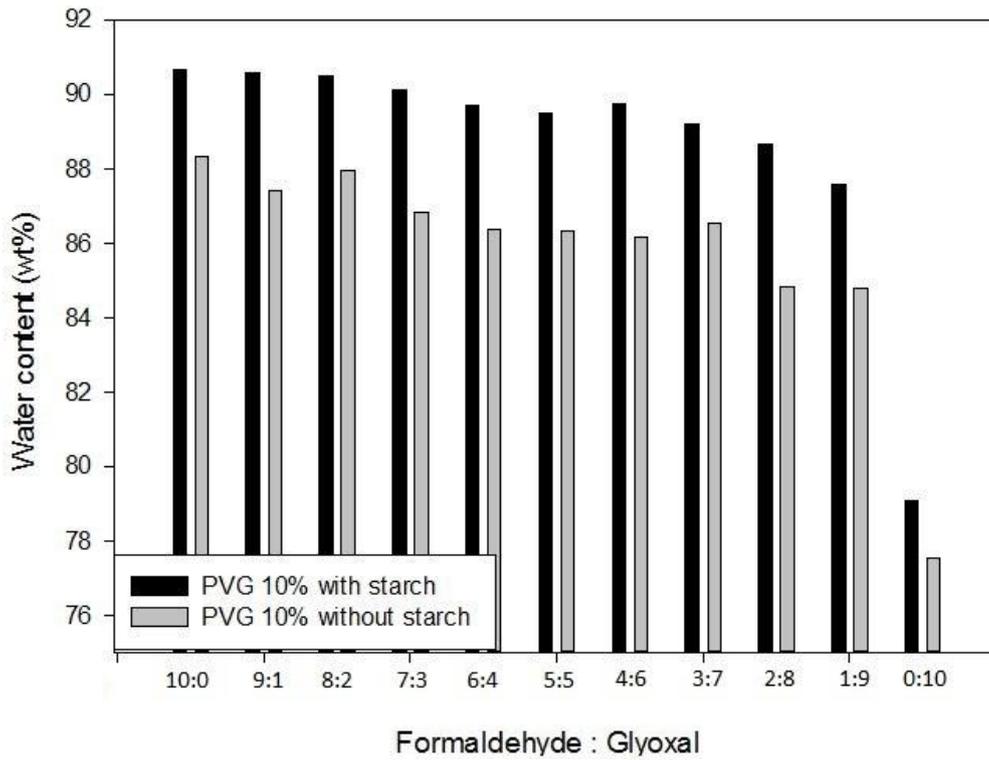


圖 4-55 比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果

($C_{PVA}=10\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3wt\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}C$)

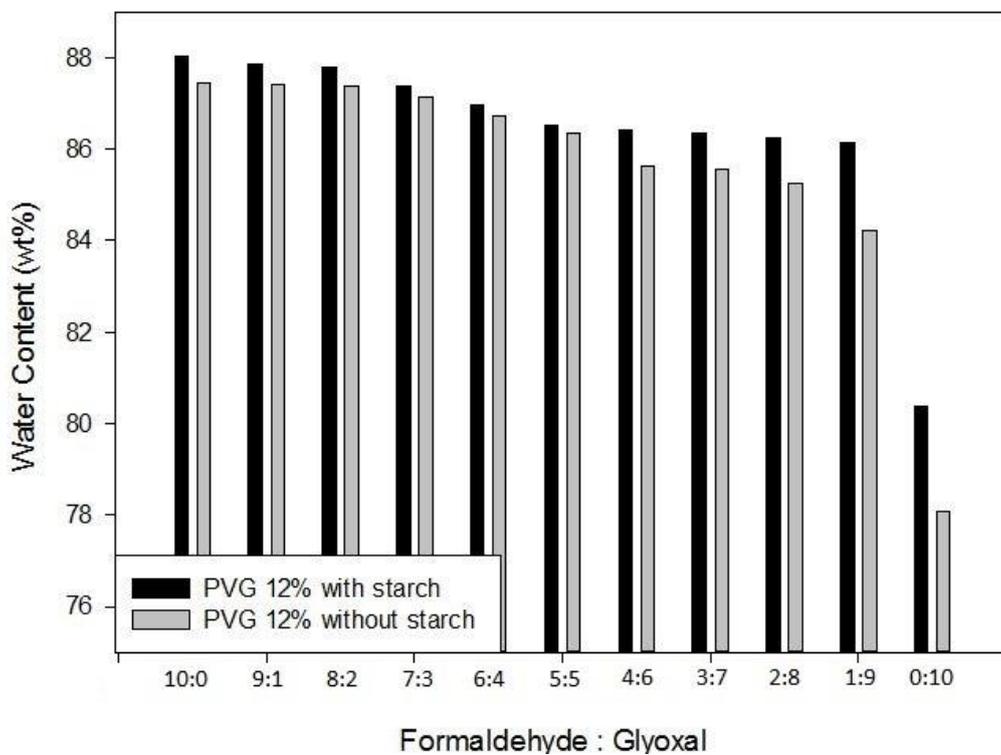


圖 4-56 比較有無澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，含水率整理結果

($C_{PVA}=12wt\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3wt\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}C$)

4-5-2 保水率分析

本實驗使用聚合度 500 且完全水解型聚乙烯醇作為反應物，並且分為(1) 以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉；其中分別包含了反應型相分離法與添加小麥澱粉為造孔劑兩個小部份。與(2) 在不同比例下使用乙二醛取代甲醛為交聯劑。改變聚乙烯醇濃度兩個部份做為樣品；其中分別包含了有無添加小麥澱粉為造孔劑兩個小部份；總共分為四組實驗。

實驗方法為將樣品浸泡在去離子水，並用鑷子將樣品中的空氣完全排出，使其吸飽水分，並且靜置 1 小時，讓樣品得以完全回復原來形狀；使用熱重分析儀進行分析，並設定條件為，升溫速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 恆溫於 50°C 維持 50min；其結果如圖 4-57 至圖 4-62 所示。

1. 以丙醛為交聯劑製備縮醛泡棉

圖 4-57 為使用反應型相分離法製備的縮丙醛泡棉，可以很明顯的發現脫水速率為聚乙烯醇含量 $13\text{wt}\% > 12\text{wt}\% > 11\text{wt}\% > 10\text{wt}\%$ ，主要原因為交聯劑丙醛是隨著聚乙烯醇含量增加而增加(附錄 A-1)，所以反應率也是隨著反應物濃度增加而增加。圖 4-3 紅外線光譜分析結果中發現，隨著聚乙烯醇的增加，羥基含量並未隨之增加，此結果表示增加的聚乙烯醇有與丙醛交聯劑產生縮醛反應，使得羥基含量並未增加。

圖 4-58 為添加小麥澱粉為造孔劑製備縮丙醛泡棉，由結果中發現脫水速率為聚乙烯醇含量 $13\text{wt}\% > 12\text{wt}\% > 10\text{wt}\% > 11\text{wt}\% > 9\text{wt}\%$ ，由圖 4-11 中可以發現聚乙烯醇含量 $9\text{wt}\%$ 的樣品因為濃度過低，使得結構鬆散，有部分塌陷，使得殘餘水份難以排出樣品；隨著聚乙烯醇濃度增加，交聯度也隨之增加，結構較為穩定，即使水份排出後，樣品也不會塌陷，所以聚乙烯醇濃度愈高，脫水速率也增加。由圖 4-43 的 Instron 分析結果中也明顯發現，聚乙烯醇濃度愈高，楊氏係數也愈高。

2. 在不同比例下使用乙二醛取代甲醛為交聯劑

如圖 4-59 所示第一組實驗，為使用反應型相分離法在不同下乙二醛取代甲

醛製備縮醛泡棉，聚乙烯醇濃度固定為 10wt%，由結果中發現脫水速率為乙二醛取代比例為 0% > 40% > 20% > 60% > 80% > 100%，隨著乙二醛取代比例的增加，孔洞愈是呈現塌陷，甚至乙二醛 100% 取代時(圖 4-22)，幾乎無孔洞，使得整體泡棉脫水速率持續下降；而由圖 4-18 與圖 4-19 中發現取代比例為 20% 的樣品孔洞塌陷較嚴重，導致脫水速率比取代比例 40% 的泡棉慢。

如圖 4-60 所示第二組實驗，為使用相分離法，以不同比例下乙二醛取代甲醛製備縮醛泡棉，當聚乙烯醇濃度固定為 12wt%，結果發現脫水速率為乙二醛取代比例 0% > 20% > 40% > 60% > 80% > 100%，圖 4-23 至圖 4-25 中發現隨著乙二醛取代比例的增加，孔徑也隨之降低，但是孔洞開孔比例有上升的趨勢，所以在脫水速率上取代比例 20% 與 40% 非常接近。此外，由於圖 4-26 與圖 4-27 中孔洞已經有明顯的塌陷，所以殘留重量延長至 40 分鐘才接近持平。

如圖 4-61 所示第三組實驗，為添加小麥澱粉在不同下乙二醛取代甲醛製備縮醛泡棉，當聚乙烯醇濃度固定為 10wt%，結果發現脫水速率為乙二醛取代比例 0% > 20% > 40% > 60% > 80% > 100%，殘餘重量大約在 20-30 分鐘呈現持平，相較於圖 4-59 與圖 4-60 的泡棉脫水速率明顯提升；圖 4-34 為乙二醛取代比例 100%，可以發現表面結構呈現許多微小孔洞，導致圖 4-61 中 0:10(FA:GA) 脫水速率相較於 2:8(FA:GA) 慢。

如圖 4-62 所示第四組實驗，為添加小麥澱粉在不同下乙二醛取代甲醛製備縮醛泡棉，當聚乙烯醇濃度固定為 12wt%，結果發現脫水速率為乙二醛取代比例 0% > 20% > 80% > 60% > 40% > 100%，雖然此組結果與圖 4-59 至圖 4-61 的結果較為不規則，但此組下的平均脫水速率卻是四組結果中最穩定的，此組在不同取代比例下的斜率非常接近；其原因由圖 4-35 至圖 4-39 的表面結構中發現，在不同乙二醛取代比例下，開孔度與結構上都無塌陷問題；但是隨著乙二醛取代比例的增加，對於脫水速率都會降低，而以上四組實驗中都有相同的趨勢。

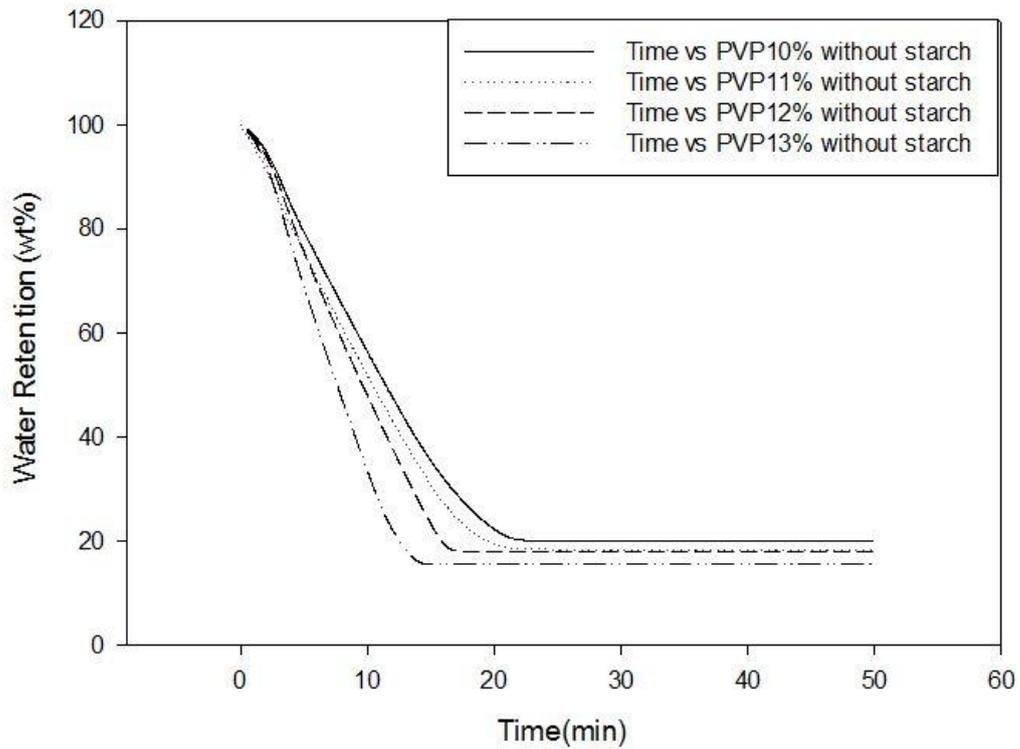


圖 4 - 57 以反應型相分離法製備丙醛縮醛泡棉，含水率整理結果
 ($C_{PVA}=10-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

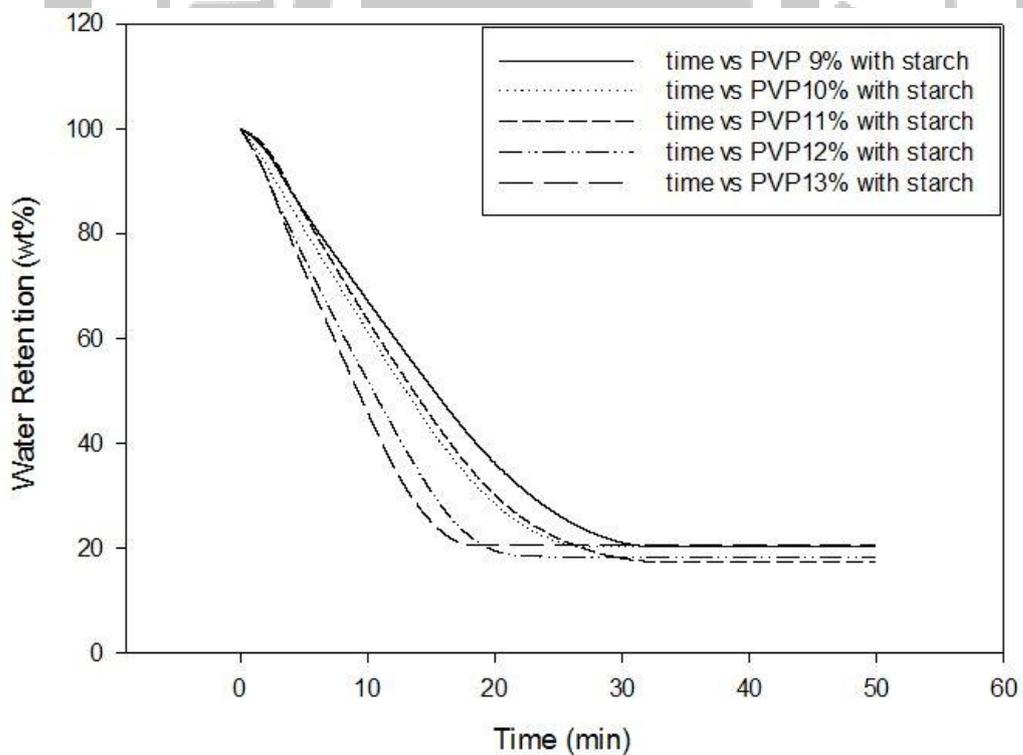


圖 4 - 58 添加小麥澱粉為造孔劑製備丙醛縮醛泡棉，含水率整理結果
 ($C_{PVA}=9-13\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

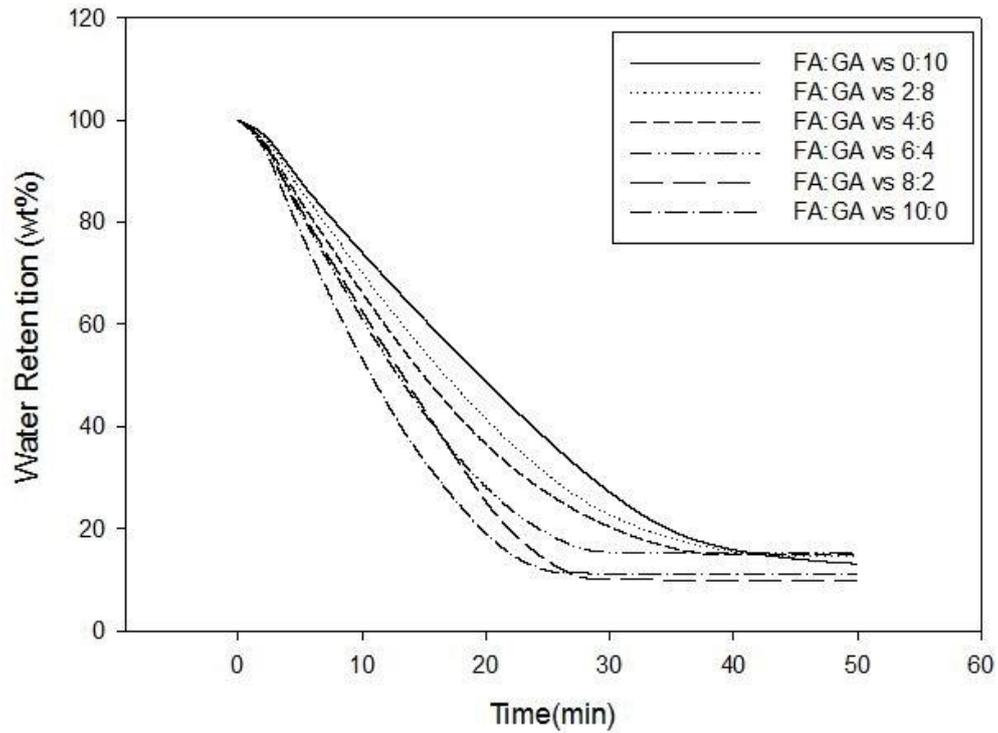


圖 4 - 59 反應型相分離法不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，保水率整理結果
 (C_{PVA}=10wt%、DP=500、DH=98.5 - 99% ; T_{rxn}=40°C)

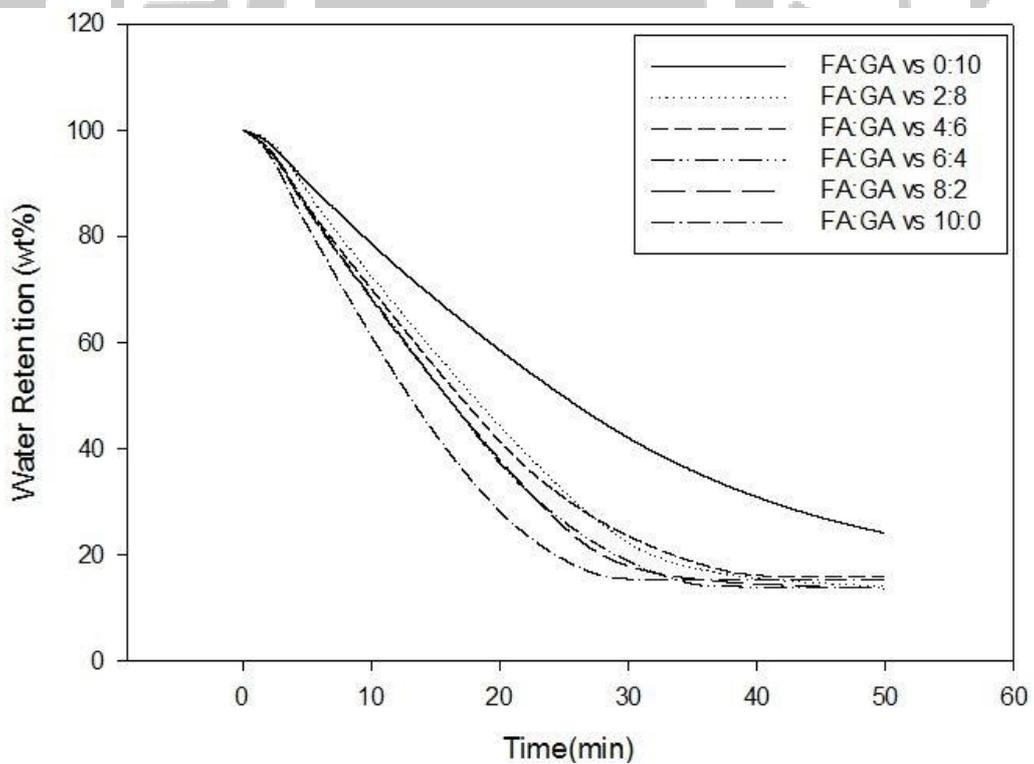


圖 4 - 60 反應型相分離法不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，保水率整理結果
 (C_{PVA}=12wt%、DP=500、DH=98.5 - 99% ; T_{rxn}=40°C)

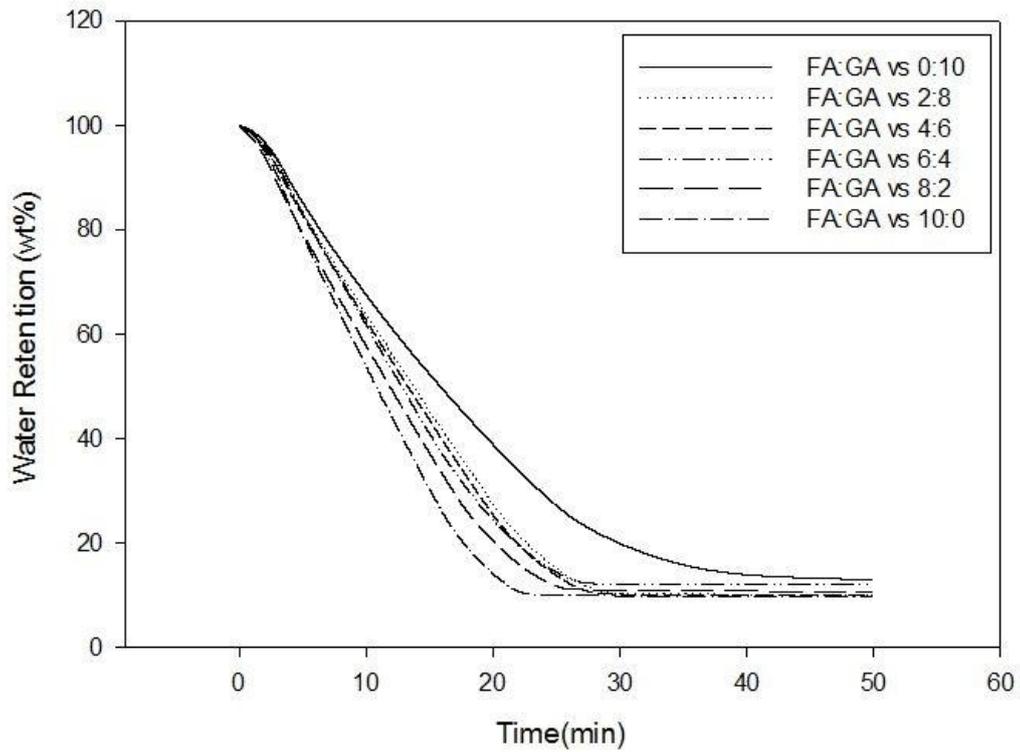


圖 4-61 添加小麥澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，保水率整理結果

($C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

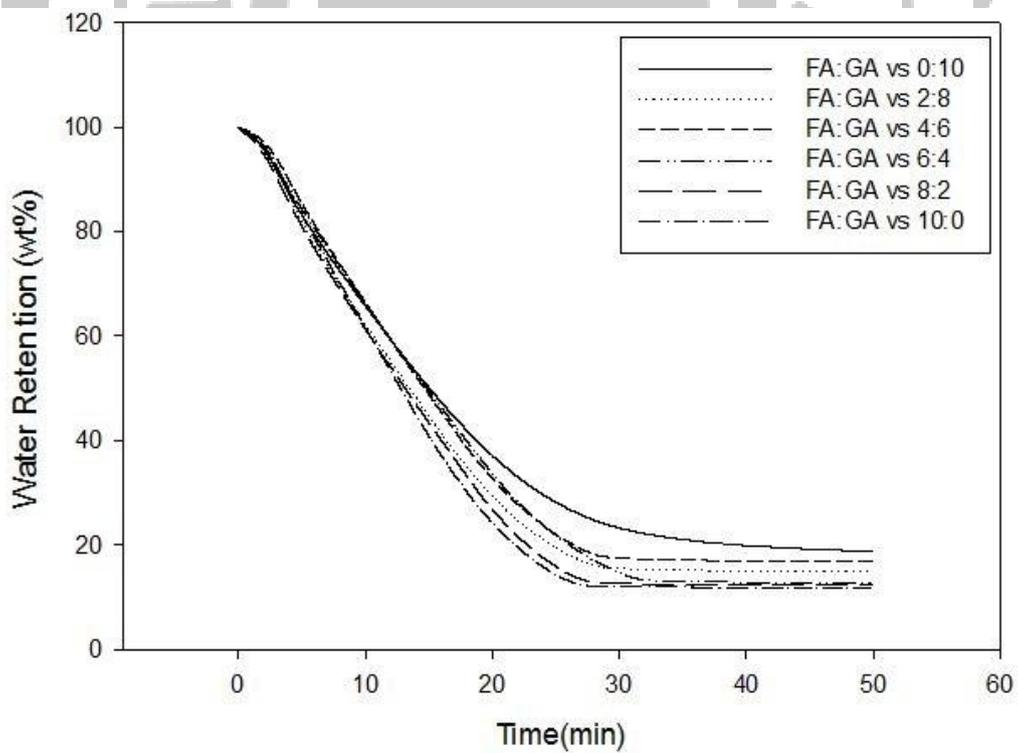


圖 4-62 添加小麥澱粉在不同比例乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，保水率整理結果

($C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5 - 99\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^{\circ}\text{C}$)

第五章 結論與建議

本研究使用完全水解型聚合度 500 的聚乙烯醇作為反應物，經由縮醛反應來製備縮醛泡棉。經由四種不同的方法(1)以丙醛為交聯劑利用相分離法；(2) 以丙醛為交聯劑添加小麥澱粉；(3)在不同乙二醛取代甲醛為交聯劑，利用相分離法；(4) 以不同乙二醛取代甲醛為交聯劑，添加小麥澱粉作為造孔劑，來製備縮醛泡棉。由實驗結果發現：

1. 經由紅外線光譜儀檢測結果:聚乙烯醇與醛類縮醛反應，隨著反應的進行，聚乙烯醇的羥基官能基會逐漸減少，而類醚官能基的產物會逐漸增加；隨著聚乙烯醇濃度增加，醛類加入量增加(附錄 A)，使得反應率得以提升，羥基量也隨之減少。此結果與化學反應式(2-10)的反應機制相符合。
2. 針對玻璃轉化溫度的改變:使用丙醛為交聯劑的玻璃轉化溫度，只有些微的上升，但是比起甲醛為交聯劑，玻璃轉移溫度還是有明顯上升；由文獻中指出，「將較大的側鏈基團導入，可以破壞分子間排列，使得分子間距增加，所以鏈節之間運動所需要的能量降低；但是側鏈基團過大，反而會導致整體鏈節運動空間降低，反而使玻璃轉移溫度提高。」^[9]，但是聚乙烯醇具有大量的羥基，聚有強烈的氫鍵作用力，使得丙醛大基團的側鏈無法明顯干擾聚乙烯醇分子內的排列，反而使得整體分子量增加，進而提升玻璃轉移溫度。當導入乙二醛進行縮醛反應時，由結果中發現當完全甲醛為交聯劑的縮醛泡棉，因為排列較為整齊，所以測得的結果玻璃轉移溫度相較於低乙二醛取代比例的泡棉來的高一些；隨著乙二醛取代比例的增加，玻璃轉移溫度也持續上升；相較完全甲醛與乙二醛比例的泡棉，玻璃轉移溫度有明顯上升。

其中聚乙烯醇分子內的縮醛，是有如在聚乙烯醇分子間導入一個側鏈基團，由玻璃轉移溫度的觀點來看，反應中若大部分是處於這種情況，Tg 會

降低(因為高溫下長鏈狀的聚乙烯醇分子與縮醛後分子間可以做部分運動。); 而分子外的縮醛反應, 醛類交聯劑與其他聚乙烯醇形成網狀結構, 以二醛類的交聯劑較常見, 因為二醛可能與兩個或三個聚乙烯醇形成網狀結構^[21]。此情況在高溫下分子鏈可運動的程度非常有限, 所以反應中產生的分子外縮醛具有較高的 Tg^[40,41]。

3. 表面結構分析結果: 使用丙醛為交聯劑, 相分離法製備縮醛泡棉在低聚乙烯醇濃度時, 因為溶液黏度較低, 液體容易受到毛細現象與重力的影響產生排泄(Drainage)現象, 使得的併泡現象更為明顯, 導致結構厚度降低; 隨著聚乙烯醇濃度上升, 整體的溶液黏度提升, 泡孔之間的併泡現象也逐漸趨緩, 壁孔厚度增加, 結果也使得泡棉的孔隙率下降。但是當加入小麥澱粉為造孔劑時, 由於澱粉支鏈上的網帶狀結構吸飽水分, 使其在聚合物溶液中佔有特定體積, 此時當聚乙烯醇反應物濃度增加時, 分子間的距離也愈近, 相對的反應率也較高, 所以在縮醛泡棉結構上的完整性也較高; 而經由比色分析後也發現, 含有澱粉的樣品在具有較穩定的開孔率; 相對於相分離法的樣品, 因為缺少糊化後溶液黏度的增加與澱粉的支撐性, 導致開孔率隨著聚乙烯醇濃度的增加而降低。
4. 表面結構分析結果: 使用乙二醛為交聯劑, 結果發現相分離法製備縮醛泡棉的聚乙烯醇濃度較高者趨緩了併泡現象, 其中也發現隨著乙二醛取代比例增加泡孔塌陷程度也越高, 孔隙結構也趨向緻密; 而添加小麥澱粉為造孔劑的泡棉, 當聚乙烯醇濃度低時, 孔隙塌陷程度較嚴重; 隨著乙二醛取代比例的增加, 孔隙逐漸萎縮, 而乙二醛完全取代的樣品已經呈現幾乎無孔的結構。
5. 機械性質分析: 使用丙醛為交聯劑的縮醛泡棉, 隨著聚乙烯醇濃度上升, 高分子的交纏現象也愈明顯, 並且反應物濃度提升, 也會使轉化率提升; 所以在聚乙烯醇較高濃度者, 具有較高的楊氏係數。但是添加小麥澱粉, 由於含

有糊化後的澱粉在反應液中佔有一定比例的空缺，所以使得泡棉表面結構密度上鬆散許多，所以含有澱粉的泡棉通常會得到較低的楊氏係數。使用乙二醛為交聯劑的縮醛泡棉，隨著乙二醛取代比例的增加，楊氏係數不斷下降；其原因為在濕潤狀態下，縮乙二醛的泡棉呈現脆性。

6. 含水量分析:使用丙醛為交聯劑的結果發現，隨著聚乙烯醇濃度升高，因為相同體積內縮醛泡棉生成物所佔有的比例也越高，所以含水量相對降低；比色分析法測量孔隙度時有相同的趨勢。添加小麥澱粉造孔劑製備的泡棉分析結果，含水量相較於相分離法高，並且在比色分析法結果得到較高的開孔率；含有小麥澱粉的縮丙醛泡棉含水量與聚乙烯醇濃度變化並無明顯關係。
7. 含水量分析:使用乙二醛為交聯劑的結果發現，隨著乙二醛添加比例增加，孔壁形成厚度增加，孔隙結構趨向緻密，導致含水量降低。添加小麥澱粉為造孔劑的泡棉，含水量也有隨著乙二醛取代量增加而降低的趨勢；其中發現聚乙烯醇濃度過低時，使得泡棉成型時有些微塌陷，而相同聚乙烯醇濃度下，因為添加澱粉，使得反應時黏度較高，在成型上並無塌陷，所以兩種方法製備的泡棉在含水率上與聚乙烯醇濃度的結果有明顯不同。
8. 脫水速率分析:使用丙醛為交聯劑的結果發現，隨著聚乙烯醇濃度升高，脫水速率加快，因為聚乙烯醇濃度的使用量增加，丙醛添加量也隨之增加(附錄 A)；反應物濃度增加使得轉化率提升，所以高濃下的聚乙烯醇縮丙醛泡棉具有較高的疏水性。添加小麥澱粉的縮丙醛泡棉，因為小麥澱粉經過糊化溫度後，澱粉網帶狀結構一方面支撐住了反應物，另一方面因為網帶狀結構吸走附近水份，使得整體反應液的黏度提升；當聚乙烯醇縮醛完成後，洗去破裂的澱粉顆粒與殘餘液，後留下的孔隙，使得該泡棉具有較高的脫水率。

9. 脫水速率分析:使用乙二醛為交聯劑的結果發現，隨著乙二醛取代比例的增加，脫水速率愈低；因為泡棉孔隙率會隨著乙二醛取代量增加而降低，並產生塌陷；在完全乙二醛取代時，表面呈現幾乎無孔型態，使得泡棉難以脫乾。而添加小麥澱粉為造孔劑的泡棉，因為有小麥澱粉幫助開孔，另一方面在反應時黏度較高，使得成品不易塌陷；所以添加小麥澱粉的泡棉比起相分離法的泡棉具有更高的脫水速率；比色分析法中孔隙率分析有相同的結果。

綜合以上研究所得結果，丙醛作為聚乙烯醇縮醛泡棉的交聯劑，具有較短的反應時間，並能些微提升玻璃轉移溫度，但也使得該泡棉在常溫下具有較硬脆的特性^[39]；在含水量上相較於傳統的縮甲醛泡棉還低，但是具有較快的脫水速率；在物性上屬於硬而韌類型的泡棉，雖然在伸長量不比縮甲醛泡棉，但是縮丙醛泡棉具有較高的楊氏係數。使用乙二醛作為聚乙烯醇縮醛泡棉的交聯劑，能夠明顯提升玻璃轉移溫度，並且能增加泡棉的脫水速率，但是該泡棉在濕潤狀態下的機械性質與表面結構，都比傳統型的縮甲醛泡棉差，所以日後的研究方向可以考慮使用更長鏈的戊二醛(Glutaraldehyde)，以少量混入的方式進行縮醛，可以得到更高的玻璃轉移溫度，並能減低原料的使用成本，甚至可以減少甲醛使用量，以降低對環境危害以及人體的負擔。

參考文獻

1. Herrmann, W. O.; Haehnel, W. 1924.
2. Wang Yueh Feng, Preparation of PVA/PCM Composite Film with High Thermal Conversion Performance, 2011, 3-14.
3. Wu Yung Ching, The Fabrications of Polymer Blend with Pseudo-Thermoplastic Starch / Polyvinyl Alcohol, 2009, 4-17.
4. Chang Chun PetroChemical Co., L. Manual of polyvinyl alcohol; 2003.
5. Briscoe, B.; Luckham, P.; Zhu, S., The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer* 2000, 41, 3851-3860.
6. Chang-Chun Petrochemical Co, Directory of Polyvinyl Alcohol, 2002.
7. Marten, F. L.; Zvanut, C. W., Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
8. Noro, K., Emulsion polymerization of vinyl acetate in relation to the chemical structure of polyvinyl alcohol. *British Polymer Journal* 1970, 2, (2), 128-134.
9. Hu De, Polymer Physics and Mechanical Properties, 1999
10. Hallensleben, M. L., Polyvinyl Compounds, Others. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth ed.; Wiley-VCH: 2003; pp 1-18
11. Goodship, V.; Jacobs, D. Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications; 191; Smithers Rapra Press 2005.
12. Wei Yu Cheng, Preparation and Study of Porous Polyvinyl formal Foam, 2011.
13. Marten, F. L., Vinyl Alcohol Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Kroschwitz, J. I.; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: 1989; Vol. 17, pp 167-198.
14. Okaya, T., General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to Its Applications. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.

15. Hara, C.; Matsuo, M., Phase separation in aqueous poly(vinyl alcohol) solution. *Polymer* 1995, 36, (3), 603-609.
16. Komatsu, M.; Inoue, T.; Miyasaka, K., Light-scattering studies on the sol - gel transition in aqueous solutions of poly(vinyl alcohol). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1986, 24, (2), 303-311.
17. Liu, M.; Cheng, R.; Qian, R., Effect of solution concentration on the gelation of aqueous polyvinyl alcohol solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1995, 33, (12), 1731-1735.
18. Finch, C. A., *Chemical Reactions and Stereochemistry of Polyvinyl Alcohol*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
19. Blomstrom, T. P., Vinyl Acetal Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Kroschwitz, J. I.; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: 1989; Vol. 17, pp 136-167.
20. Panero, S.; Fiorenza, P.; Navarra, M. A.; Romanowska, J.; Scrosati, B., Silica-added, composite poly(vinyl alcohol) membranes for fuel cell application. *Journal of The Electrochemical Society* 2005, 152, (2), A2400-A2405.
21. Yeom, C. K.; Lee, K. H., Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *Journal of Membrane Science* 1996, 109, 257-265.
22. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., *Polymer Handbook*. 4th ed.; Wiley-Interscience: 2003.
23. Robb, I. D.; Smeulders, J. B. A. F., The rheological properties of weak gels of poly(vinyl alcohol) and sodium borate. *Polymer* 1997, 38, (9), 2165-2169.
24. Shibayama, M.; Sato, M.; Kimura, Y.; Fujiwara, H.; Nomura, S., 11B n. m. r. study on the reaction of poly(vinyl alcohol) with boric acid. *Polymer* 1988, 29, (2), 336-340.

25. Sakurada, I.; Nakajima, A.; Shibatani, K., Dilute solution properties of partly urethanized polyvinyl alcohol. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1964, 2, (8), 3545-3556.
26. Rhim, J. W.; Yeom, C. K.; Kim, S. W., Modification of poly(vinyl alcohol) membranes using sulfur-succinic acid and its application to pervaporation separation of water-alcohol mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 68, 1717-1723.
27. Arndt, K. F.; Richter, A.; Ludwig, S.; Zimmermann, J.; Kressler, J.; Kuckling, D.; Adler, H. J., Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) hydrogels: FT-IR spectroscopic characterization of crosslinking reaction and work at transition point. *Acta Polymerica* 1999, 50, 383-390.
28. Rhim, J. W.; Sohn, M. Y.; Joo, H. J.; Lee, K. H., Pervaporation separation of binary organic - aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. I. Characterization of the reaction between PVA and PAA. *Journal of Applied Polymer Science* 1993, 50, 679-684.29.
29. Carlotti, S. J.; Beaune, O. G.; Schué, F., Water-soluble poly(vinyl alcohol) grafted with propylene oxide and epichlorohydrin: characterization, mechanical properties and model. reactions. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 81, 2868-2874.
30. Danno, A., Gel formation of aqueous solution of polyvinyl alcohol irradiated by gamma rays from Cobalt-60. *Journal of the Physical Society of Japan* 1958, 13, 722-727.31.
31. Philipp, W. H.; Hsu, L. C. Three methods for in situ cross-linking of polyvinyl alcohol films for application as ion-conducting membranes in potassium hydroxide electrolyte; NASA-TP-1407 NASA Technical Paper: 1979; p 18.
32. Yun Zhang & Peter C. Zhu & David Edgren, Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with glyoxal, *J Polym Res* (2010) 17:725–730.

33. Daniel, J. R.; Whistler, R. L.; Röper, H.; Elvers, B., Starch. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth ed.; Wiley-VCH: 2003; pp 1-25.
34. Fu-Sheng Jhang, Production and Application of propionaldehyde, 1996.
35. Cui-Siao Ming, Production application and market prospect propionaldehyde, 2003.
36. Sun Yuanhua; Zhang Tonglai; Zhang Jianguo; Mao Liqiu, Synthesis and application of Glyoxal, 2003.
37. Scientific Committee on Consumer Products, Opinion on Glyoxal, 4th plenary, 21 June, 2005.
38. Xiao-Rui Li, Study on paper reinforcing-agent of glyoxal modified polyvinyl alcohol, 2006.
39. Warren H. Philipp; Li-chen Hsu, three Methods for In situ cross-linking of polyvinyl alcohol films for application as ion-conduction membrane in potassium hydroxide electrolyte, NASA Technical Paper, April 1979, 1407.
40. Sarah Pourjafar, Ahmad Rahimpour, Mohsen Jahanshahi, Synthesis and characterization of PVA/PES thin film composite nanofiltration membrane modified with TiO₂ nanoparticles for better performance and surface properties. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Volume 18, Issue 4, 25 July 2012, Pages 1398–1405
41. Yun Zhang, Peter Zhua and David Edgrena; CROSSLINKING REACTION OF POLY(VINYL ALCOHOL) WITH GLYOXAL. Polymer Preprints 2009, 50(1), 167-168

附錄

附錄 A. 各種交聯劑配方計算表

1. 聚乙烯醇縮甲醛

甲醛是最簡單的醛類，具有強烈蒸氣壓與刺激性氣體。極易溶於水，在水中濃度 25wt% 時密度接近 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($1.075\text{-}1.085 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。本研究使用 25wt% 的甲醛溶液；由相關文獻得知縮醛反應由兩個羥基與一個醛基，脫去一個水分子產生縮醛結構，由化學計量數得知聚乙烯醇與甲醛之間的添加比例^[1]。



$$\frac{W_{\text{FA}}}{W_{\text{PVA}}} = \frac{\text{甲醛分子量} \times \text{化學計量數}}{\text{PVA 單元分子量} \times \text{化學計量數}} \times \frac{\text{PVA 純度}}{\text{甲醛濃度}}$$

$$\frac{W_{\text{FA}}}{W_{\text{PVA}}} = \frac{30 \times 1}{44 \times 2} \times \frac{98.5}{25} = 1.3636$$

$$W_{\text{FA}} = 1.3431 W_{\text{PVA}}$$

所以經過計算得到，增加每單位的 PVA 量，甲醛添加量以 1.3431 的比例增加。

2. 聚乙烯醇縮丙醛

丙醛密度 $0.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 分子量 $58.08 \text{ g} \cdot \text{gmol}^{-1}$ ，本研究使用的濃度為 20wt% 的丙醛溶液，由文獻得知縮醛反應是由兩個羥基與一個醛基，脫去一個水分子產生縮醛結構，由化學計量數可以得知聚乙烯醇與丙醛相互之間的添加比例^[1]。



$$\frac{W_{\text{PA}}}{W_{\text{PVA}}} = \frac{\text{丙醛分子量} \times \text{化學計量數}}{\text{PVA 單元分子量} \times \text{化學計量數}} \times \frac{\text{PVA 純度}}{\text{丙醛濃度}}$$

$$\frac{W_{\text{PA}}}{W_{\text{PVA}}} = \frac{58.5 \times 1}{44 \times 2} \times \frac{98.5}{20} = 3.2516$$

$$W_{\text{PA}} = 3.2516 W_{\text{PVA}}$$

經過計算得到使用丙醛為交聯劑，增加每單位的 PVA 量，丙醛添加量以 3.2516 的比例增加。因為丙醛分子量較大，而且只有一個醛基，所以用量較大。

3. 在不同比例下乙二醛取代甲醛

算法如同式相同，但是在後面乘上取代比例。計算式如下：

$$\frac{W_{FA}}{W_{PVA}} = \frac{\text{甲醛分子量} \times \text{化學計量數}}{\text{PVA 單元分子量} \times \text{化學計量數}} \times \frac{\text{PVA 純度}}{\text{甲醛濃度}} \times \text{相對比例}(\%)$$

$$\frac{W_{FA}}{W_{PVA}} = \frac{30 \times 1}{44 \times 2} \times \frac{98.5}{25} = 1.3431 \times \text{相對比例}(\%)$$

經由甲醛為交聯劑計算後，得到：

$$W_{FA} = 1.3431W_{PVA} \times \text{相對比例}(\%)$$

在乙二醛為交聯劑下；乙二醛是一種短鏈雙醛類，由兩個醛基相連，是一種最簡單的二醛，常溫下為黃色液體，分子量 $58.04 \text{ g} \cdot \text{gmol}^{-1}$ 密度 $1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，是常用的交聯劑，與聚乙烯醇縮醛的化學反應式如下^[32]：



$$\frac{W_{GA}}{W_{PVA}} = \frac{\text{乙二醛分子量} \times \text{化學計量數}}{\text{PVA 單元分子量} \times \text{化學計量數}} \times \frac{\text{PVA 純度}}{\text{乙二醛濃度}} \times \text{取代比例}(\%)$$

$$\frac{W_{GA}}{W_{PVA}} = \frac{58.04 \times 1}{44 \times 4} \times \frac{98.5}{40} = 0.812 \times \text{取代比例}(\%)$$

由乙二醛為交聯劑計算後，得到：

$$W_{GA} = 0.812W_{PVA} \times \text{取代比例}(\%)$$

若是以總體積 100ml 且 $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $FA:GA=2:8$ 為比例，舉例計算式：

$$W_{FA} = 1.3431W_{PVA} \times 20(\%) = 0.26862W_{PVA}$$

$$W_{FA} = 0.26862 \times 12 = 3.22344 \text{ g}$$

$$W_{GA} = 0.812W_{PVA} \times 80(\%) = 0.6496W_{PVA}$$

$$W_{GA} = 0.812 \times 12 = 9.744 \text{ g}$$

附錄 B. DSC 二次升溫趨勢圖

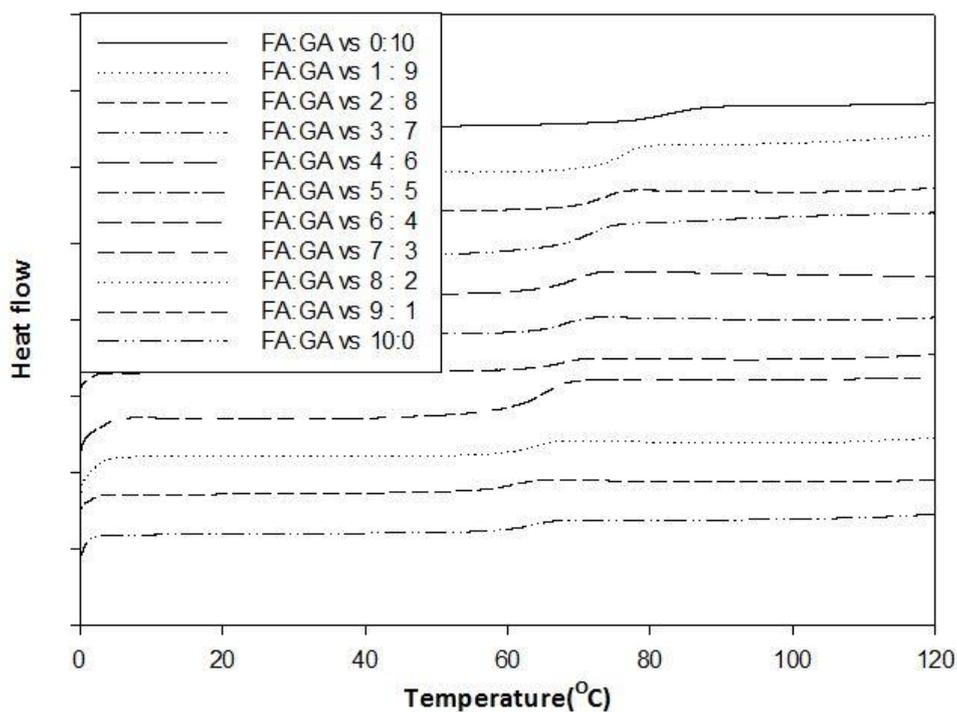


圖 B-1 使用相分離法在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，DSC 分析結果
(聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

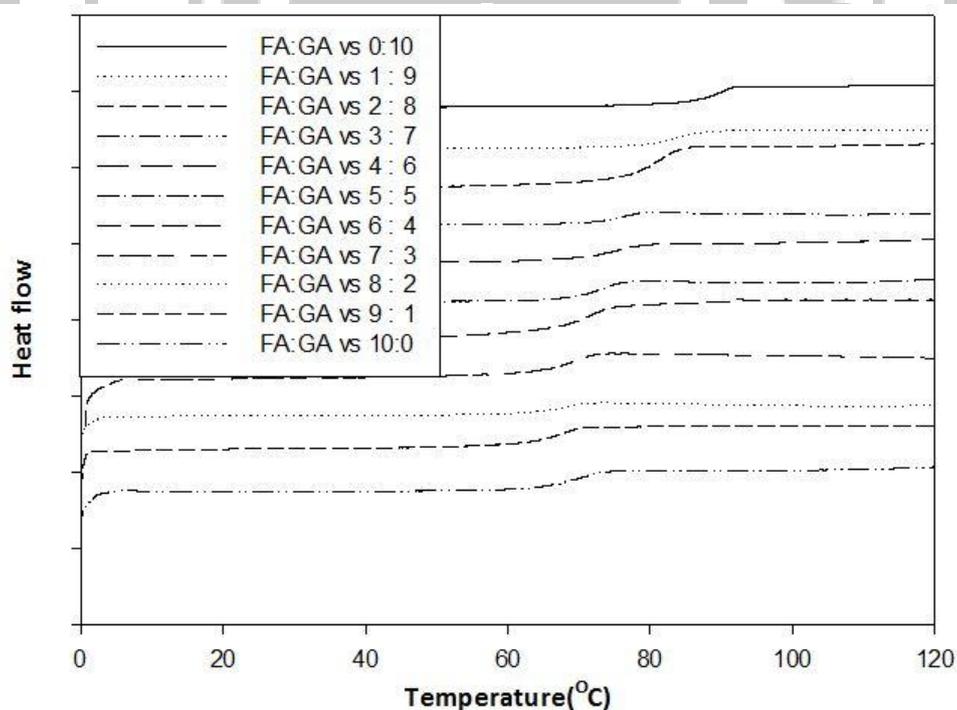


圖 B-2 使用相分離法在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，DSC 分析結果
(聚乙烯醇 $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

附錄 C. TGA 分析含水量結果

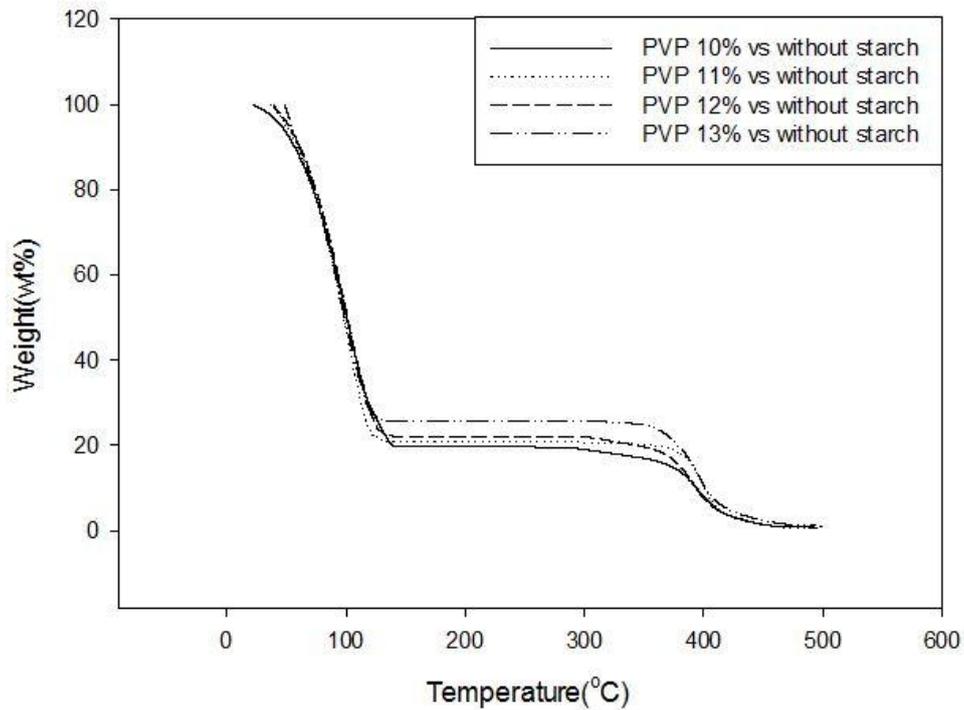


圖 C-1 使用相分離法以丙醛為交聯劑縮醛泡棉，TGA 分析結果
(聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

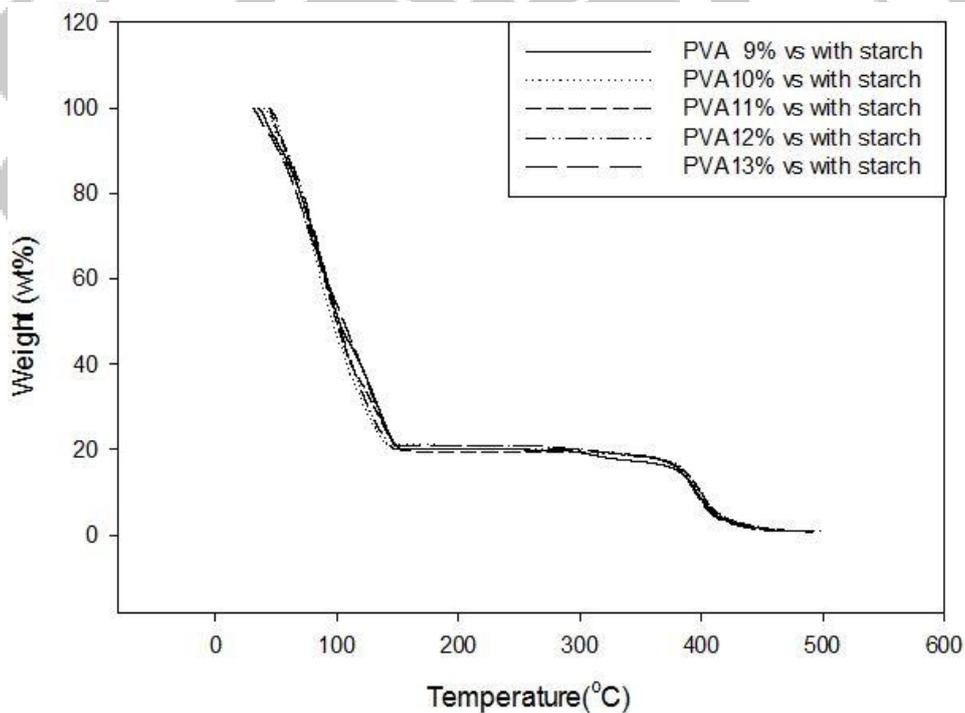


圖 C-2 添加小麥澱粉為造孔劑以丙醛為交聯劑縮醛泡棉，TGA 分析結果
(聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

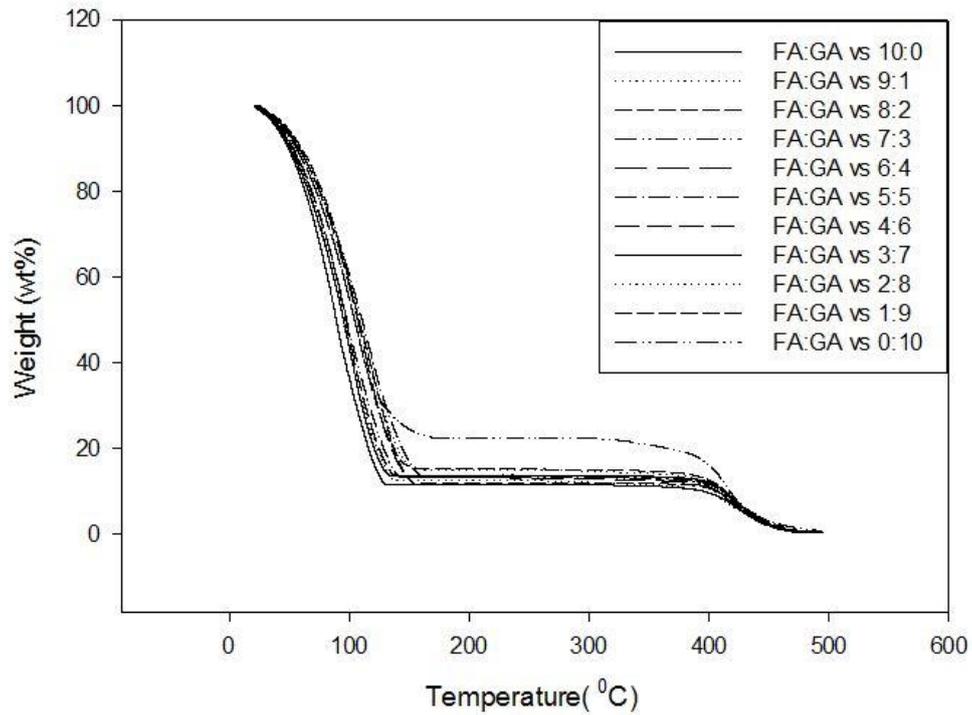


圖 C-3 使用相分離法在不同比例下乙二醇取代甲醛縮醛泡棉，TGA 分析結果
 (聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

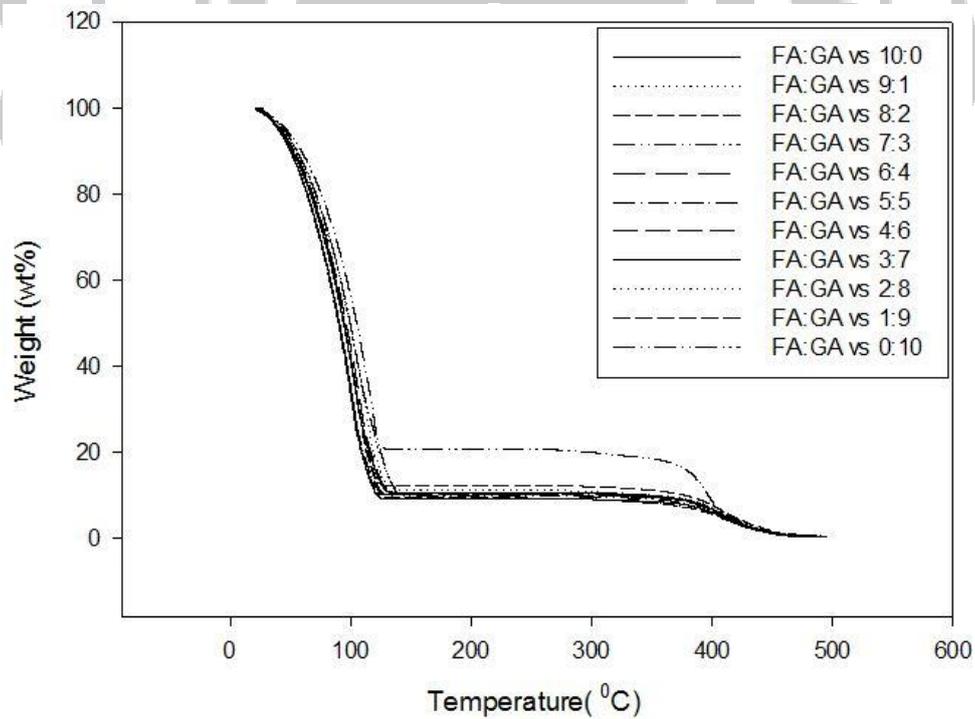


圖 C-4 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醇取代甲醛縮醛泡棉，TGA 分析結果
 (聚乙烯醇 $C_{PVA}=10\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

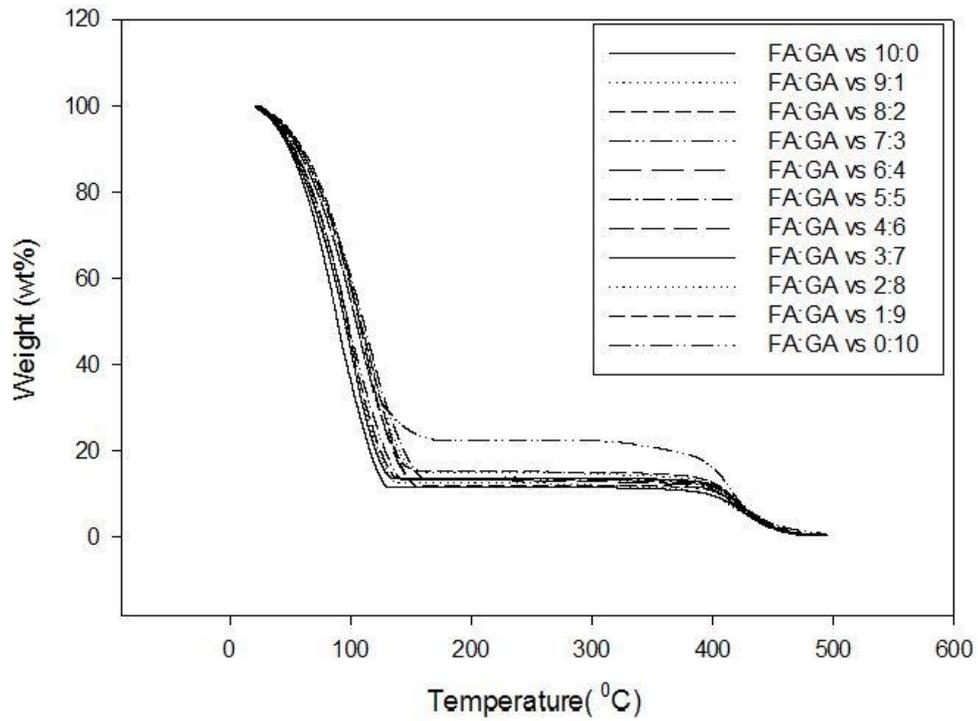


圖 C-5 使用相分離法在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，TGA 分析結果
 (聚乙烯醇 $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)

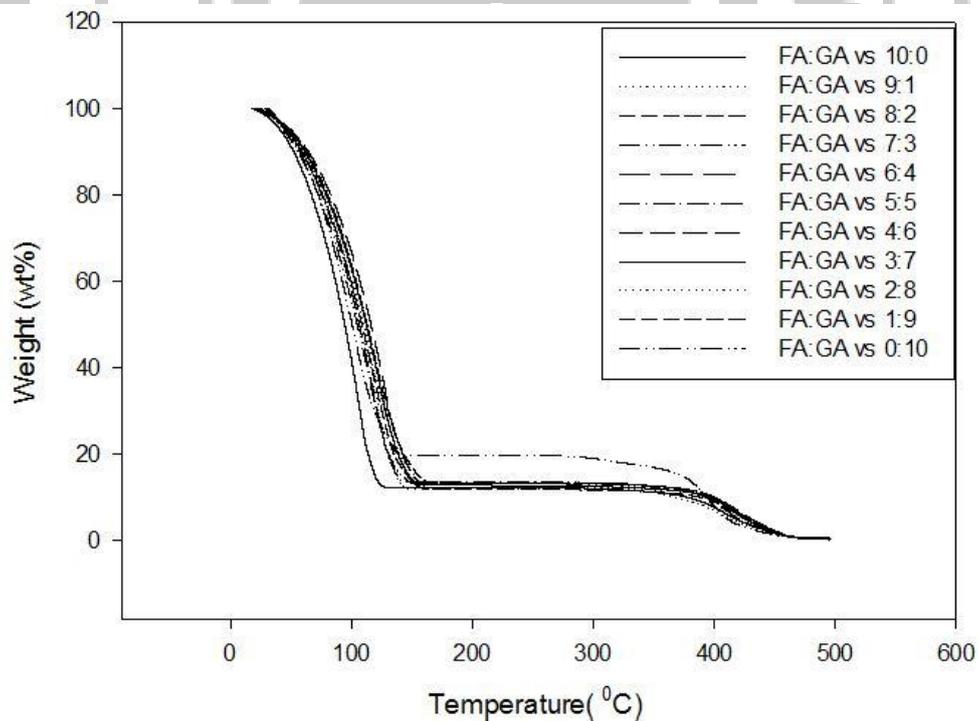


圖 C-6 添加小麥澱粉在不同比例下乙二醛取代甲醛縮醛泡棉，TGA 分析結果
 (聚乙烯醇 $C_{PVA}=12\text{wt}\%$ 、 $DP=500$ 、 $DH=98.5-99.2\%$ ； $C_{wheat}=3\text{wt}\%$ ； $T_{rxn}=40^\circ\text{C}$)