

PVAc-Silica-竹炭粉混成材料之製備及其性質

Preparation and Properties of PVAc-Silica-Bamboo Char Powder

Hybrids

伍允瑄 李文昭 (通訊作者) 彭詩威

台中市南區 402 國光路 250 號 國立中興大學森林學系

Email: [wjlee@dragon.nchu.edu.tw](mailto:wjlee@dragon.nchu.edu.tw)

# PVAc-Silica-竹炭粉混成材料之製備及其性質

伍允瑄<sup>1</sup> 李文昭<sup>2</sup> 彭詩威<sup>3</sup>

**【摘要】** 本研究將四乙基矽氧烷(Tetraethoxysilane; TEOS)之預聚物與溶劑型聚醋酸乙烯樹脂(polyvinyl acetate; PVAc)及竹炭粉混合，其中 TEOS 藉由溶膠-凝膠反應(Sol-gel reaction)形成矽氧(Silica)網狀結構，並與 PVAc 及竹炭粉混成，形成同時具備有機與無機特性之 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料(Hybrid)。由試驗結果得知，PVAc/TEOS 預聚合物混成溶液可於常溫下進行溶膠-凝膠反應形成 PVAc/Silica 有機與無機混成材料，並提升 PVAc 之耐水性能。PVAc/Silica/竹炭粉混成材料製作時，先將 PVAc/TEOS 預聚物攪拌 1 hr，並經 3 hr 靜置後再加入竹炭粉可獲得較佳之成膜性，浸水試驗顯示竹炭粉可固定於混成薄膜中而不被析出，乙酸乙酯溶出試驗則顯示較高之重量保留率，然添加竹炭粉將降低 PVAc/Silica 混成材料之耐水性及機械強度，DSC 熱分析則顯示其吸熱峰溫度向低溫側偏移。PVAc/Silica 及 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜製作時以常溫乾燥硬化者其性能優於加熱硬化者，且成膜 3 週後可達最佳之薄膜機械強度。

**【關鍵詞】** 竹炭粉、有機-無機混成物、聚醋酸乙烯、四乙基矽氧烷。

---

1.國立中興大學森林學系大學部學生。

Undergraduate student, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

2.國立中興大學森林學系教授 (通訊作者)，402 台中市南區國光路 250 號。

Professor, (Corresponding Author), Department of Forestry, National Chung-Hsing University. 250, Kuo Kuang Road Taichung, Taiwan, ROC.

3.國立中興大學森林學系碩士生。

Graduate student, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

# Preparation and Properties of PVAc-Silica-Bamboo Char Powder Hybrids

Yun-Shuan, Wu<sup>1</sup>    Wen-Jau, Lee<sup>2</sup>    Shih-Wei Peng<sup>3</sup>

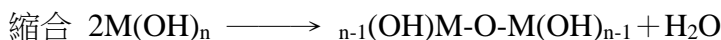
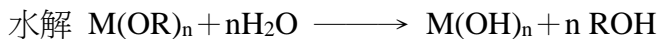
**【Abstract】** In this research, the tetraethoxysilane (TEOS) prepolymer, solvent type polyvinyl acetate (PVAc) and bamboo char powder were mixed. The TEOS would undergo sol-gel reaction to form a silica network structure and blending with PVAc and bamboo char powder to form a PVAc/silica/bamboo char powder hybrids those had both the organic and inorganic characteristics simultaneously. The results showed that PVAc/TEOS prepolymer solution could undergo the sol-gel reaction at room temperature to form an organic-inorganic hybrid and improve the water resistance of PVAc. For the PVAc/silica/bamboo char powder hybrids preparation, the bamboo char powder added after the mixture of PVAc solution and TEOS prepolymer was stirring for 1 hr and standing for 3 hr had the better effect of film-forming. The water immersing test showed that bamboo char powder could be fixed in the hybrid films and would not be separated out. The ethyl acetate dissolving test shown PVAc/silica/bamboo char powder hybrids had high weight retention. However, adding bamboo char powder into the PVAc/Silica hybrids would decrease the water resistance and mechanical strength. DSC thermal analysis shown the temperature of endothermic peak shifted to lower temperature. Both the PVAc/Silica and PVAc/Silica/bamboo char powder hybrids made under room temperature had the performances better than those of heating treatment. The best mechanical strength of the hybrids would be achieved at three weeks after the film formation.

**【Key words】** Bamboo char powder, Organic-inorganic hybrid, Polyvinyl acetate (PVAc), Tetraethoxysilane.

## 一、前言

有機高分子具備低密度、高韌性、易成型之特性，而無機高分子具有良好之機械性質、光學特性及耐熱性，若能將有機材料與無機材料結合而形成新的複合材，則可同時提供有機材與無機材之特性而拓展材料之應用領域，然直接將高分子化之無機材料與有機材料混合時，兩者之間會存在兩相之界面，除影響應力之有效傳遞外，亦無法充分發揮兩種材料之個別特性。

溶膠-凝膠法為一種無機高分子製造技術，可將單體於常溫下進行其高分子化反應，一般常見者有利用醇氧烷化合物(Alkoxide)單體為原料製備無機矽氧高分子，其中如TEOS單體在水及少量酸催化劑存在下，其單體將先行水解(Hydrolysis)形成含羥基化合物，此羥基間可進一步行縮合反應(Condensation reaction)反應而形成以矽氧結構(-Si-O-Si-)為主之三次元網狀無機高分子，其反應式如下：



若於無機高分子形成之溶膠-凝膠反應過程中導入有機高分子，則可形成有機-無機高分子之混成物，此製備方法可使有機材料與無機材料間有良好的相容性，形成互穿之結構體而有效消除兩種材料間存在之兩相界面，並共同發揮個別材料之特殊性能。可應用於有機-無機混成材料製備之有機高分子種類繁多，其中Silveira等人(1995)於TEOS單體進行水解作用時加入甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)單體與反應起始劑製備PMMA/Silica混成材料；Mascia等人(1996)以溶膠-凝膠法製備芳香族之聚亞醯胺(Polyimide, PI)/Silica混成材料，其認為隨矽氧結構比例增加，混成材料之剛性及透明性提高；Yano(1994)則利用羥丙基纖維素(Hydroxypropyl cellulose, HPC)與TEOS單體製備HPC/Silica有機-無機混成材料，其結果顯示混成材料之拉伸性質隨無機相增加而提昇，並且明顯優於傳統混合法所製造之複合材料；Davis等人(2003)利用含環氧基之矽氧烷化合物(3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane; GPTMS)與二次乙基三胺(Diethylenetriamine,

DETA)反應製備Silica/Epoxy混成材料；Lai等人(2005)以熱可塑型聚胺基甲酸酯(TPU)與TEOS單體利用溶膠-凝膠反應製造混成材料，認為矽氧結構的導入可提高TPU之拉伸強度；Cho and Lee(2004)及Xu等人(2006)則利用溶膠-凝膠反應將無機之矽氧結構導入有機之PU材料中而發展具備形狀記憶能力之高分子材料；宋憶青等人(2005、2006)曾探討聚乙烯醇(PVA)種類及混成條件對PVA/Silica混成材料性能之影響，由其結果得知藉由溶膠-凝膠反應使PAV之長鏈結構與無機矽氧之網狀結構混成可改善PVA之耐水性及耐熱性。

聚醋酸乙烯樹脂乃由醋酸乙烯單體藉由自由基之連鎖聚合反應(Free-radical chain polymerization)所形成之長鏈狀高分子聚合物，為一種熱可塑型高分子(Thermoplastic polymer)，其分子構造為不定形線狀高分子，在各分子鏈間僅有弱的極性引力(Polar interaction)或相互糾纏而形成分子間力，致使其硬化高分子缺乏耐水性、耐熱性、抗潛變性等性質而限制其應用領域。Yano 等人(1994)曾利用 PVAc 與 TEOS 混合並使進行溶膠-凝膠反應；宋憶青(2006)亦曾探討不同溶劑 PVAc 與 TEOS 進行溶膠-凝膠反應形成有機-無機混成材料之性質，其結果均認為透過無機矽氧網狀結構可改善 PVAc 之耐水性及耐熱性。

竹炭具有優異性之導電性、遠紅外線釋出能力、吸收電磁波等特性(林裕仁等，2003)，若能將竹炭與其他高分子材料結合，則可利用竹炭所具備之特質而改變原高分子材料之特性。彭詩威等人(2006)曾探討竹炭粉添加對PVA/Silica混成材料性質之影響，由其結果得知添加竹炭粉將改變PVA/Silica混成材料之力學性質及耐熱特性，並進而拓展其應用領域。本研究則以自行合成之溶劑型PVAc樹脂為有機高分子成分，將其與TEOS單體在酸性環境下藉由溶膠-凝膠反應形成PVAc/Silica混成材料，並探討混成過程中不同竹炭粉添加時機對所得PVAc/Silica/竹炭粉混成材料性能之影響。

## 二、材料與方法

## (一) 試驗材料

醋酸乙烯(Vinyl acetate; VAc)、乙酸乙酯(Ethyl acetate)、過氧化苯醌(Benzoyl peroxide; BPO)、對苯二酚(Hydroquinone)、四乙基矽氧烷(Tetraethoxysilane;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ; TEOS)、鹽酸(Hydrochloric acid; HCl)、乙醇(Ethanol)、去離子水(Deionizing water)、溴化鉀(Potassium bromide; KBr)、竹炭粉(Bamboo char powder; 通過 300 mesh 網目者)。

## (二) 試驗方法

1. 溶劑型聚醋酸乙烯樹脂(PVAc)合成：以乙酸乙酯為溶劑，過氧化苯醌為反應起始劑，對苯二酚為反應終止劑，合成時取 400 g 醋酸乙烯(VAc)單體及 350 g 乙酸乙酯於 1000 mL 四口圓底反應瓶，另取過氧化苯醌 4 g (VAc 重 1%)，對苯二酚 1 g (VAc 重 0.25%)於燒杯中，並分別以 50 g 乙酸乙酯溶解之。反應瓶各口分別裝上攪拌器、冷凝管、溫度計及裝有起始劑之分液漏斗，以 300 rpm 轉速攪拌並加熱至迴流溫度，由分液漏斗逐漸滴入起始劑，並控制滴入速度使於 30 min 內添加完畢，將反應液溫度維持在 70~80°C 持續攪拌加熱反應 6 hr，隨後加入對苯二酚溶液並繼續加熱反應 30 min，冷卻至常溫備用，所得合成樹脂固形分含量 47%，粘度 4300 cps。
2. TEOS 預聚合物之製備：取定量之 TEOS、HCl、乙醇及去離子水於 500 mL 玻璃燒杯中，將各成分混合並快速攪拌至澄清狀，此過程為放熱反應，反應液溫度會上升至 50~55°C，持續攪拌反應 1 hr 使形成 TEOS 預聚物。其中 TEOS 與  $\text{H}_2\text{O}$  為聚合反應原料，HCl 為催化劑，乙醇為分散相，TEOS/HCl/ $\text{H}_2\text{O}$  之莫耳比為 1/0.2/5，乙醇添加量為 TEOS 重量之 20%。
3. PVAc/TEOS 預聚合物混成溶液調配及 PVAc/Silica 薄膜製作：將 PVAc 與 TEOS 預聚合物以重量比 7/3 混合，並以 400 rpm 攪拌 1 hr 使混合均勻，隨後於常溫下

靜置 3 hr 使進行溶膠-凝膠反應，期間並於靜置時間 5 min、1 hr、3 hr 時分別取樣測定其粘度及固形分含量，隨後以施膜器將靜置 3 hr 之混成液體塗佈於離型紙表面，溼膜厚度 250  $\mu\text{m}$ 。經塗佈後之混成材料採常溫及加熱兩種乾燥方式，常溫乾燥者於常溫下放置 3 天使形成乾燥之單離薄膜，加熱乾燥者則置於 60°C 烘箱中加熱 1 hr 使乾燥成膜；各薄膜乾燥過程中並以指觸法測定其指觸乾燥時間。

4.PVAc/Silica/竹炭粉混成材料調配及薄膜製作：設定之 PVAc/TEOS 混成溶液與竹炭粉重量比為 1/0.5，同前述方法先將 PVAc 與 TEOS 預聚合物以重量比 7/3 混合，並以 400 rpm 攪拌 1 hr 使混合均勻，於靜置時間 0 hr、3 hr、5 hr 時加入定量竹炭粉，並再攪拌 1 hr，隨後以施膜器將其塗佈在離型紙上，並同前述兩種方法使乾燥成膜。

5.PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之性質分析

(1)FTIR 分析：將混成材料薄膜研磨成粉，並與 KBr 以重量比 1：100 混合均勻。

FT-IR 光譜分析時採用儀器為 Mattson Genesis II 紅外線光譜儀，測定時將混合粉末置於測定載具中，檢測方法為散反射(Diffuse reflectance)檢測法，檢測器為 DTGS，設定之解析度為 4  $\text{cm}^{-1}$ ，測定之波數範圍為 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數為 16 次。

(2)耐水性試驗：將混成材料之乾燥薄膜裁切成規格為 15x50  $\text{mm}^2$  之試片，稱重 ( $W_1$ )，隨後將試片置於 pH 6.0 之蒸餾水中 3 hr，取出後再稱重( $W_2$ )，計算其浸水時之膨潤係數(Swelling coefficient)；另取相同規格之乾燥薄膜試驗片，稱重 ( $W_3$ )，置於 pH 6.0 之蒸餾水中 2 天，取出後於 105°C 烘箱乾燥至絕乾重( $W_4$ )，計算其浸水後之重量保留率。(Sperling, 1992)

$$\text{膨潤係數} = (W_2 - W_1) / W_1。$$

$$\text{重量保留率(\%)} = \{W_4 / [W_3 \times (1 - P)]\} \times 100$$

P：薄膜之含水率

(3)溶出試驗：將混成材料之乾燥薄膜裁切成小碎片狀，取約 0.5 g 試料樣品於玻璃

燒杯中並精稱( $W_1$ )，加入乙酸乙酯 30 mL，密封並靜置室溫下 1 天，隨後以已知重量之玻璃纖維濾紙( $W_2$ )過濾，將殘留物和濾紙置入 105°C 烘箱加熱乾燥至恆重( $W_3$ )，計算其重量保留率。

$$\text{重量保留率(\%)} = [(W_3 - W_2) / W_1] \times 100$$

(4) 拉伸試驗(Tensile test)：將各單離乾燥薄膜依 ASTM 638 標準以 I 字型模具切割刀裁切成標準規格之拉伸強度試片，試片中央平行部位長度 10 mm，並以螺旋測微尺測量其厚度及寬度。以 Shimadzu EZ Tester 型拉力試驗機測定其拉伸強度，測定時採用之拉伸速度 5 mm/min，記錄拉伸試驗過程之應力-應變圖形、最大拉伸強度及破壞伸長率，並依下式計算：拉伸強度 ( $\text{kgf/mm}^2$ ) = 破壞載重/截面積；破壞伸長率 (%) = [伸長量(mm)/10]  $\times$  100。第 1 次拉伸試驗於薄膜製作完成後 1 週進行，隨後每隔 1 週測定一次，至一個月止，共測定 4 次。

(5) 熱示差掃描分析(Differential scanning calorimetry, DSC)：使用儀器為 Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀，將各乾燥薄膜研磨成碎粒狀之試料樣品，取試驗用樣品約 4~8 mg 置於鋁製樣品盤中密封，精稱其重量，加熱槽內流動氣體為氮氣，升溫速度 10°C/min，升溫範圍 40~300°C，測定加熱過程中之熱流變化，並進一步分析其相關之熱分析參數。

### 三、結果與討論

#### (一) PVAc/TEOS/竹炭粉混成溶液之性質

本研究乃利用溶膠-凝膠法使 TEOS 單體進行聚合反應形成三次元網狀之無機矽氧高分子結構，其間並導入長鏈狀之溶劑型 PVAc 高分子以製備有機-無機混成材料，並於混成過程中添加竹炭粉，使形成特殊之 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料。表 1 為重量比 7/3 之 PVAc 與 TEOS 預聚合物所調配混成溶液之粘度及固形分經時變化，由表可知隨時間延長，其混成溶液之粘度逐漸增加，顯示 TEOS 預聚合物在靜置過程中持續進行其溶膠-凝膠反應，逐漸形成三次元架橋結構而使分子量增



大，致混成溶液之粘度提高；而固形分含量測定乃於設定時間點取 PVAc/TEOS 混成溶液置於烘箱加熱，此時 PVAc 之溶劑、TEOS 預聚物中之乙醇、尚未反應之水及 TEOS 將受熱揮發而散失，僅保留 PVAc 分子及已形成架橋之矽氧結構物，由表可知隨靜置延長可提高其固形分，此亦顯示隨時間而進行之溶膠-凝膠反應。

本研究進一步將竹炭粉導入 PVAc/TEOS 預聚物混成溶液中，使形成 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料，表 2 為 PVAc 與 TEOS 預聚合物以重量比 7/3 混合，並攪拌 1 hr 進行混成反應後，於靜置時間 0 hr、3hr、5hr 時加入竹炭粉後之粘度及乾燥後 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之外觀特性，與表 1 比較可知添加固體之竹炭粉將使混成溶液之粘度提高；又在相同竹炭粉添加量條件下，竹炭粉添加時間將影響混成溶液之性質，PVAc/TEOS 預聚合物混成溶液經較長時間靜置後再添加竹炭粉者有較高粘度，在 PVAc 與 TEOS 預聚合物混合後(0 hr)隨即添加竹炭粉者，其乾燥薄膜出現較多不均勻分布之氣泡，且竹炭粉有沉積於薄膜底部之現象，顯示若過早加入竹炭粉，混成溶液中尚存的溶劑將因粘度過高不易揮散，並於乾燥薄膜之結構內部形成氣泡，然此時矽氧網狀結構尚不完整，無法固定竹炭粉而使其易向下沉澱而形成不均質之混成材料。而靜置時間 5 hr 後再添加竹炭粉者，雖無氣泡存在之問題，但所形成之乾燥薄膜呈現硬脆態，此可能因添加時間過慢，使竹炭粉無法有效分散於已形成之矽氧網狀結構中所致。

## (二) PVAc/Silica/竹炭粉混成材料之耐水性及耐溶劑性

本研究所採用 PVAc 樹脂乃以乙酸乙酯為溶劑所合成之溶劑性 PVAc 樹脂，並將其與 TEOS 預聚合物以重量比 7/3 混合形成 PVAc/TEOS 預聚合物混成溶液，再加入混成溶液重 50% 之竹炭粉使形成 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料。前述混成溶液可長時間維持液態，然將其塗佈成薄膜時，由於 PVAc 之溶劑乙酸乙酯易揮發散失，致塗佈後之薄膜短時間內即呈現指觸乾燥之狀態。表 3 為各不同條件混成溶液施膜後之指觸乾燥時間及所形成混成乾燥薄膜之耐水及耐溶劑性質。由表顯

示，PVAc/TEOS 預聚合物混成溶液所塗佈製作之薄膜在常溫下之指觸乾燥時間約 30 min，若以 60°C 烘箱加熱則指觸乾燥時間縮短至 5 min；而添加竹炭粉則由於混成溶液中溶劑含量相對減少，指觸乾燥時間明顯縮短。

膨潤係數可顯示材料於水中的安定性，若膨潤係數較高，則顯示其內部分子因化學之架橋程度較低或物理之氫鍵或分子間引力較弱，其結構較不安定而易被水侵入；而重量保留率較高則表示其分子結構較安定而不易被分解溶出。由表 3 顯示常溫硬化之 PVAc/Silica 混成材料薄膜浸水時之膨潤係數僅 0.15，重量保留率達 97.3%，具備優異之耐水性能，而加熱硬化之 PVAc/Silica 混成材料薄膜浸水時之重量保留率雖可提高至 99.4%，然其膨潤係數亦提高至 0.59，顯示加熱促進硬化雖可提高其架橋程度而有較高之浸水試驗重量保留率，然其薄膜之內部結構較不完整，水分易侵入而有高的膨潤係數，推測其原因可能在加熱條件下，溶劑揮發及矽氧高分子化之縮合反應過於快速，致其內部無法形成較密緻之網狀結構。又添加竹炭粉者所形成之 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜則有較大之膨潤係數，顯示竹炭粉添加後將影響其結構之完整性，使水分易進入乾燥薄膜之內部而有較大之膨潤係數；進一步比較竹炭粉添加時間對膨潤係數之影響，如表 3 所示，將 PVAc/TEOS 混成溶液經較長靜置時間，使進行部份溶膠-凝膠反應後再添加竹炭粉者，其膨潤係數較小，顯示過早添加竹炭粉會影響 TEOS 之溶膠-凝膠反應形成網狀結構之完整性；而加熱促進硬化則對其薄膜性能亦有負面效應。又由表顯示添加竹炭粉之各混成材料浸水後之重量保留率與 PVAc/Silica 混成材料相當，顯示所添加之竹炭粉在混成材料結構中被 PVAc/Silica 混成結構固定之效果良好，故浸水過程中不易被分離析出而有高的重量保留率。

進一步將各混成材料薄膜以乙酸乙酯為溶劑進行耐溶劑試驗，由於本研究所以採用為溶劑型 PVAc，預備試驗中將 PVAc 之乾燥薄膜浸漬於乙酸乙酯中將完全被溶解而無重量保留率可言，然由表 3 顯示此 PVAc 與 TEOS 混合，並經溶膠-凝膠反應形成含無機矽氧結構之混成材料經乙酸乙酯浸漬後均有重量保留。表 4 乃由

其組成原料之調配比例進一步計算 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料之乾燥薄膜中 PVAc、矽氧結構物及竹炭粉理論上所佔有之重量百分率，由表 PVAc/Silica 混成材料中 PVAc 及矽氧結構物所佔比例分別為 80.3% 及 19.7%，然表 3 中常溫硬化之 PVAc/Silica 混成材料薄膜經溶劑試驗之重量保留率為 42.5%，若假設矽氧結構物之理論值 19.7% 可完全保留，則增加之 22.8% 應為未被溶解之 PVAc，此約佔原 PVAc 比例之 28%，顯示部分 PVAc 被 TEOS 所形成之矽氧網狀結構固定而未被溶劑溶出；而加熱硬化者重量保留率反較常溫硬化者低，此可能因加熱時促進溶劑揮發使薄膜過早形成乾燥狀，致使其溶膠-凝膠反應較不完整，故重量保留率較低。進一步分析竹炭粉添加對其混成材料耐溶劑性之影響，若依 PVAc/Silica 之重量保留率及 PVAc/Silica/竹炭粉之乾燥薄膜各成份所佔比例計算，其理論重量保留率應為 73.9% ( $54.9\%+8.9\%+36.2\%\times 0.28$ )，然表 3 中添加竹炭粉者最大之者重量保留率僅 59.1%，顯示部分竹炭粉在乙酸乙酯浸漬過程中被分離析出，且其所形成之矽氧網狀結構可能受竹炭粉添加之影響而較不完整。

### (三) PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之拉伸特性

表 5 為常溫硬化 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之拉伸特性，其中 PVAc/Silica 在薄膜成形後 1 週之拉伸強度為  $2.1 \text{ kgf/mm}^2$ ，然其強度並未隨時間延長而增加，顯示在成膜 1 週後其薄膜內部之架橋結構已發展穩定，因此強度不再發生明顯變化。而添加竹炭粉之 PVAc/Silica 混成材料之拉伸強度及破壞伸長率均降低，顯示添加竹粉將影響其架橋結構之完整性，致強度降低，且性質較偏向脆性材料。而竹炭粉在 PVAc/TEOS 預聚物混合調配 3 hr 後再添加者，其 PVAc/Silica/竹炭粉薄膜之拉伸強度大於 0 hr 添加者，顯示先將 PVAc 與 TEOS 預聚物混合，並反應一段時間使形成局部之架橋網狀結構，隨後再添加之竹炭粉在混成材料薄膜中有較佳之分佈而有助於硬化薄膜之力學強度；又由表顯示兩種竹炭粉添加時間之 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之拉伸強度均隨時間延長而逐漸增加，至 3 週

時可達最大值，顯示竹炭粉之存在會妨礙 TEOS 形成矽氧三次元網狀結構之反應進行，故須較長之反應時間以達其最大強度。表 6 則為加熱硬化 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之拉伸特性，加熱可促進其硬化反應進行，與表 5 比較，加熱硬化者在第 1 週及第 2 週測定時之拉伸強度大於常溫硬化者，然第 3 週及第 4 週測定之強度則降低，顯示加熱硬化者雖有較佳之初期強度，但老化速度較快。

#### (四) PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之 DSC 熱分析

圖 1 及圖 2 分別為常溫乾燥硬化與加熱乾燥硬化之混成材料薄膜之 DSC 熱分析圖，表 7 則為其熱分析所得之相關參數，由圖顯示未添加竹炭粉之 PVAc/Silica 混成材料薄膜在加熱至約 300°C 時出現吸熱峰，其中常溫及加熱硬化者其吸熱峰最高溫度分別為 309.1°C 及 291.7°C，此應為混成材料中 PVAc 成分之乙醯基側鏈斷裂之吸熱峰(Costa *et al.*, 2002)。而添加竹炭粉之混成材料此吸熱峰均向低溫側偏移，顯示竹炭粉之存在將影響 PVAc/Silica 混成材料結構之完整性，致其 PVAc 易受熱而發生乙醯基側鏈斷裂之現象。由表 7 顯示採常溫硬化者，其竹炭粉添加時間 0 hr、3 hr 及 5 hr 所製作薄膜之吸熱峰最高溫度分別為 252.1°C、279.1°C 與 290.0°C；而採加熱硬化者，竹炭粉添加時間 0 hr 及 3 hr 之吸熱峰最高溫度則分別為 293.5°C 及 258.4°C，顯示添加竹炭粉之混成材料製作時，其竹炭粉添加時間及硬化方式均會影響其混成材料之內部結構，進而影響其熱性質。

#### 四、結論

本研究將 TEOS 預聚合物與溶劑型 PVAc 樹脂混合，利用溶膠-凝膠反應使長鏈狀之 PVAc 高分子與三次元網狀之矽氧高分子形成有機-無機混成物，並進一步添加竹炭粉製備成 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料。由試驗結果可知 PVAc/Silica 混成材料製備時採用常溫硬化有較佳之成膜性，而製備 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料時，竹炭粉在 PVAc/TEOS 預聚物混成溶液調配後 3 hr 添加可獲得較佳之薄膜性

質。PVAc/Silica 混成材料薄膜之耐溶劑性可因竹炭粉添加而獲得改善，浸水膨潤係數與重量保留率則不受竹炭粉添加而有明顯改變；然其拉伸強度則降低，熱性質亦產生變化。

## 五、參考文獻

宋憶青 (2006) 溶膠-凝膠法應用於乙烯系樹脂/聚矽氧烷混成材料之基礎研究及其利用。國立中興大學博士論文 台中 pp.85-147。

宋憶青、李文昭、劉正字 (2005) 溶膠-凝膠法製備不同混成比例及催化劑濃度之 PVA/Silica 混成材料。林產工業 24(2)：147-159。

宋憶青、李文昭、劉正字 (2006) 不同種類 PVA 對溶膠-凝膠法製備 PVA/Silica 混成材料性質之影響。中華林學季刊 39(1)：103-117。

林裕仁、黃國雄、王瀛生 (2003) 淺談竹炭之生產與利用。林業研究專訊 10(3)：23-27。

彭詩威、宋憶青、李文昭、陳文祈、汪偉杰 (2006) 竹炭粉添加對 PVA/Silica 混成材料性質之影響。林業研究季刊 28(2)：67-78。

Cho, J. W. and S. H. Lee (2004) Influence of silica on shape memory effect and mechanical properties of polyurethane-silica hybrids. Eur. Polym. J. 40:1343-1348.

Costa, L., M. Avataneo, P. Bracco and V. Brunella (2002) Char formation in polyvinyl polymers I. Polyvinyl acetate polymer. Polym. Degrad. Stab. 77: 503-510.

Davis, S. R., R. A. Brough and A. Atkinson (2003) Formation of silica/epoxy hybrid network polymers. J. of Non-Crystalline Solids 315(1-2):197-205.

Lai S. M., C. K. Wang and H. F. Shen (2005) Properties and preparation of thermoplastic polyurethane/silica hybrid using sol-gel process. J. Appl. Polym. Sci. 97:1316-1325.

Mascia, L., Z. Zhang and S. J. Shaw (1996) Carbon fiber composites based on

- polyimide /silica creamers:aspects of structure - properties relationship. *Composites Part A: Appl. Sci. & Manu.* 27(12): 1211-1221.
- Silveira, K. F., I. V. P. Yoshida and S. P. Nunes (1995) Phase separation in PMMA/silica sol-gel systems. *Polym.* 36(7):1425-1434.
- Sperling, L. H. (1992) Molecular weights and sizes. In. "Introduction to physical polymer science 2<sup>nd</sup>." John wiley & Sons Co. New York. pp.68-71.
- Xu, J., W. Shi and W. Pang (2006) Synthesis and shape memory effects of Si-O-Si cross-linked hybrid polyurethanes. *Polymer* 47:457-465.
- Yano, S. (1994) Preparation and characterizat on of hydroxypropyl cellulose/silica micro-hybrids. *Polymer* 35(25):5565-5570.
- Yano, S., K. Nakamura, M. Kodomari and N. Yamauchi (1994) Preparation and properties of poly(vinyl acetate)/silica-gel microhybrids. *J. Appl. Polym. Sci.* 54:163-176.

表 1. PVAc/TEOS 預聚合物混成溶液之粘度及固形分經時變化  
 Table 1. Viscosity and solid content variation of PVAc/TEOS prepolymer hybrid solution

靜置時間	5 min	1 hr	3 hr
粘度 (cps)	1230	1259	1456
固形分 (%)	41.4	42.6	42.6

\* PVAc/TEOS 預聚物之重量比 7/3。

表 2. 不同竹炭粉添加時間 PVAc/TEOS/竹炭粉混成溶液之粘度及其薄膜外觀  
 Table 2. Viscosity of PVAc/TEOS/bamboo char powder hybrid solution with various bamboo char powder adding time and their film's appearance

添加時間 (hr)	竹炭粉添加後粘度(cps)	乾燥薄膜外觀
0	2148	含許多不均勻分布氣泡，竹炭粉沉積底部
3	2410	均勻薄膜
5	3417	均勻薄膜，但質地較脆

\* PVAc/TEOS 預聚合物混成溶液與竹炭粉重量比為 1/0.5。

表 3. PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之耐水性及耐溶劑性

Table 3. Water resistance and solvent resistance of PVAc/Silica/bamboo char powder hybrid films

混成材料	硬化方式	竹炭粉添加時間 (hr)	指觸乾燥時間 (min)	浸水試驗		溶劑試驗重量保留率 (%)
				膨潤係數	重量保留率 (%)	
PVAc/Silica	常溫	-	30	0.15	97.3	42.5
	加熱*	-	5	0.59	99.4	32.5
PVAc/Silica/竹炭粉		0	6	0.69	99.6	55.6
	常溫	3	7	0.54	99.1	54.3
		5	7	0.32	97.6	59.1
	加熱*	0	1	0.83	98.9	55.9
		3	1	1.01	98.5	55.6

\*. 60°C 烘箱加熱 1 hr 使乾燥成膜

表 4. PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜中各成分所佔比例計算值

Table 4. Calculated value of each component in the film of PVAc/Silica/bamboo char powder hybrid

主成分	混成溶液中各調配成分	固形分重	PVAc/Silica	PVAc/Silica/竹炭粉
			各成分佔有率* <sup>2</sup> (%)	各成分佔有率* <sup>3</sup> (%)
PVAc/TEOS 預聚物 100 g	PVAc	PVAc (A)	PVAc	PVAc
	70 g	33 g	80.3	36.2
	TEOS 預聚物	矽氧(B)* <sup>1</sup>	矽氧	矽氧
	30 g	8.1 g	19.7	8.9
竹炭粉 50 g	竹炭粉	竹炭粉(C)	-	竹炭粉
	50 g	50 g		54.9

\*<sup>1</sup> 由矽氧佔 TEOS 預聚物組成物總重量之重量百分率(27%)計算而得。

\*<sup>2</sup> PVAc 佔有率：A/(A+B)；矽氧佔有率：B/(A+B)。

\*<sup>3</sup> PVAc 佔有率：A/(A+B+C)；矽氧佔有率：B/(A+B+C)；竹炭粉佔有率：C/(A+B+C)。



表 5. 常溫硬化 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之拉伸特性

Table 5. Tensile properties of PVAc/Silica/bamboo char powder hybrid films cured under room temperature

混成材料	竹炭粉 添加時間 (hr)	薄膜強度 測定時間 (week)	拉伸強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	破壞伸長率 (%)	彈性係數 (kgf/mm <sup>2</sup> )
PVAc/Silica	-	1	2.1±0.8	6.1±1.0	69.8±52.5
		2	2.1±0.4	2.3±0.6	131.5±40.4
		3	2.3±0.4	8.5±1.4	42.2±18.5
		4	2.1±0.7	2.2±0.9	127.3±44.2
PVAc/Silica/竹炭粉	0	1	0.9±0.3	1.7±0.1	78.6±28.1
		2	1.1±0.4	1.8±0.5	105.4±20.5
		3	1.5±0.1	1.8±0.4	112.5±34.1
		4	1.2±0.5	2.1±0.4	72.8±13.0
	3	1	0.9±0.4	1.2±0.5	121.5±36.0
		2	1.7±0.3	2.1±1.2	179.0±99.7
		3	2.0±0.5	2.1±0.4	106.1±21.6
		4	1.5±0.5	1.6±0.5	131.1±31.8

表 6. 加熱硬化 PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之拉伸特性

Table 6. Tensile properties of PVAc/Silica/bamboo char powder hybrid films cured with heating

混成材料	竹炭粉 添加時間 (hr)	薄膜強度 測定時間 (week)	拉伸強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	破壞伸長率 (%)	彈性係數 (kgf/mm <sup>2</sup> )
PVAc/Silica/竹炭粉	0	1	2.3±0.4	3.0±0.8	98.8±34.0
		2	2.4±0.3	4.1±0.5	62.1±16.3
		3	1.4±0.4	3.1±0.9	57.2±20.6
		4	1.4±0.5	1.8±0.4	82.3±22.0
	3	1	2.1±0.2	2.1±0.4	139.6±51.9
		2	2.2±0.3	5.4±1.6	71.7±18.2
		3	1.3±0.2	4.2±0.9	44.5±6.0
		4	1.3±0.3	2.2±0.4	68.3±18.5

表 7. PVAc/Silica/竹炭粉混成材料薄膜之 DSC 熱分析參數

Table 7. DSC thermal analysis parameters of PVAc/Silica/bamboo char powder hybrid films

混成材料	竹炭添 加時間 (hr)	硬化 方式	Onset 溫度 (°C)	吸熱峰 最高溫度 (°C)	反應熱 (j/g)
PVAc/Silica	-	常溫	308.0	309.1	120.7
		加熱	291.0	291.7	81.3
PVAc/Silica/竹炭粉	0	常溫	251.2	252.1	58.2
		加熱	292.8	293.5	114.6
PVAc/Silica/竹炭粉	3	常溫	278.6	279.1	45.5
		加熱	257.6	258.4	47.0
PVAc/Silica/竹炭粉	5	常溫	280.0	290.0	79.6

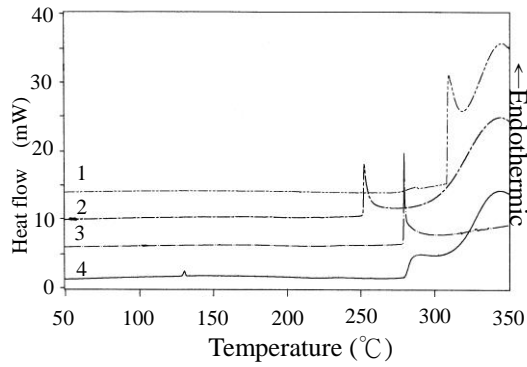


圖 1. 不同竹炭粉添加時間常溫硬化混成材料薄膜之 DSC 熱分析圖

Fig. 1. DSC thermograms of hybrid films prepared with various bamboo char powder added time and cured under room temperature

- 1.PVAc/Silica
- 2.PVAc/Silica/竹炭粉；竹炭粉添加時間：0hr
- 3.PVAc/Silica/竹炭粉；竹炭粉添加時間：3hr
- 4.PVAc/Silica/竹炭粉；竹炭粉添加時間：5hr

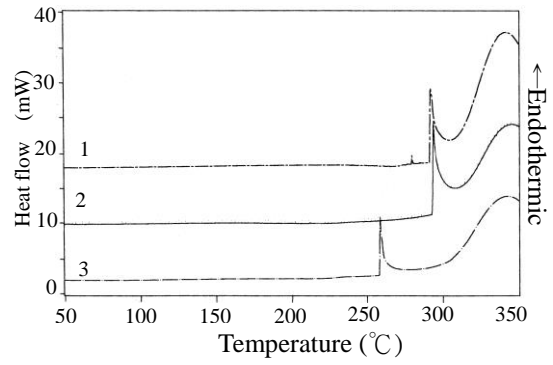


圖 2. 不同竹炭粉添加時間加熱硬化混成材料薄膜之 DSC 熱分析圖

Fig. 2. DSC thermograms of hybrid films prepared with various bamboo char powder added time and cured with heating

- 1.PVAc/Silica
- 2.PVAc/Silica/竹炭粉；竹炭粉添加時間：0hr
- 3.PVAc/Silica/竹炭粉；竹炭粉添加時間：3hr