

聚乙烯醇性質對聚醋酸乙烯乳膠樹脂性能之影響

**Effects of Properties of Polyvinyl Alcohol on the Performance of
Polyvinyl Acetate Emulsion Resin**

李文昭 (通訊作者) 林正勛

Wen-Jau Lee (Corresponding Author) Cheng-Hsun Lin

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

聚乙烯醇性質對聚醋酸乙烯乳膠樹脂性能之影響

李文昭¹ 林正勛²

[摘要] 本研究以兩種皂化度及兩種聚合度之聚乙烯醇(PVA)做為保護膠體合成聚醋酸乙烯(PVAc)樹脂乳液，探討不同種類 PVA 對所合成 PVAc 樹脂乳液性質之影響，試驗過程以乾燥樹脂薄膜之浸水試驗分析其耐水性，以 FTIR 分析其分子結構，以 DSC 分析其熱性質，並以木條膠合進行其膠合強度試驗。由試驗結果得知，以部分皂化型 PVA 或聚合度較大之 PVA 為保護膠體所合成之 PVAc 樹脂乳液有較高之黏度；PVA 分子將留存於乾燥 PVAc 薄膜中，以完全皂化型 PVA 為保護膠體之 PVAc 樹脂薄膜之耐水性質較佳；DSC 分析顯示 PVA 本身之熱熔融及熱裂解溫度受其皂化度所影響，然所合成 PVAc 之熱性質則與 PVA 之性質無明顯關係；不同種類 PVAc 應用於木材膠合時，合成時採用分子量較大之 PVA 為保護膠體者，其膠合強度較佳，皂化度之影響則較不明顯。

關鍵詞：膠合性能、樹脂乳液、聚醋酸乙烯、聚乙烯醇。

¹ 國立中興大學森林學系教授 (通訊作者) 台中市南區國光路 250 號

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

e-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

² 國立中興大學森林學系碩士。

Master, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

Effects of Properties of Polyvinyl Alcohol on the Performance of Polyvinyl Acetate Emulsion Resin

Wen-Jau Lee¹ Cheng-Hsun Lin²

【Abstract】 In this study, polyvinyl alcohols (PVA) with two different degrees of saponification and two different degrees of polymerization were used as the protective colloid in the synthesis of polyvinyl acetate (PVAc) emulsion resins. The effects of various kinds of PVA on the performances of PVAc emulsion resin were investigated. Furthermore, the dried films of PVAc were soaked in water to estimate their water resistance. The FTIR was used to analyze the molecular structure. The DSC was used to analyze the thermal properties. The bonding strength was evaluated with wood specimens. The results showed that PVAc emulsion resins prepared with PVA of partially saponified or higher degree of polymerization as the protective colloid had the higher viscosity. The PVA used would retain in the dried films of PVAc. The films prepared from the PVAc that synthesized with the full saponified PVA as protective colloid had better water resistance. DSC analysis showed that the thermal melting and thermal degradation temperature of PVA would be influenced by the degree of saponification of PVA. But the thermal performance of PVAc was independent with the properties of PVA. As the various kinds of PVAc were used in wood gluing, the PVAc emulsion resins synthesized with higher molecular weight PVA as the protective colloid had better bonding strength. But the influence of degree of saponification was not obvious.

Key words: Bonding properties, Emulsion resin, Polyvinyl acetate, Polyvinyl alcohol.

一、前言

聚醋酸乙烯樹脂(Polyvinyl acetate resin; PVAc)乃由醋酸乙烯單體(Vinyl acetate; VAc)經加成聚合反應(Addition reaction)所得之熱可塑型長鏈狀高分子樹脂，其聚合反應為一自由基聚合反應(Free-radical polymerization)。然由於 VAc 單體僅微溶於水，進一步聚合而形成之 PVAc 則不溶於水，因此若欲獲得水系之膠合劑，則須採用乳化聚合之方式使形成樹脂乳液，此反應系統中包含油溶性 VAc 單體、乳化劑(界面活性劑；保護膠體)、反應起始劑及水(分散相)等。乳液型 PVAc 樹脂又稱"白膠(White glue)"或"冷膠(Cold glue)"，其硬化乃膠合劑之水分蒸發或向木材滲透而乾燥硬化成膜，因此使用時無須添加硬化劑即可常溫硬化，由於與其他樹脂相容性廣、膠合性佳，膠合時所需壓力較小，膠膜無色透明、不污染材面，且膠膜具有可撓性、加工時對刀具損傷小等優點，故用途很廣，常用於木材加工業、紙器、紙袋製造業、包裝業以及家庭中一般目的之膠合等。

然 PVAc 樹脂之分子構造為一無定型長鏈狀高分子，在各分子鏈間僅有弱的極性引力，致其玻璃轉移溫度(Tg)較低，當溫度超過其 Tg 點時，分子鏈之移動性(Mobility)變大，楊格模數快速降低，因此較缺乏耐候性、熱抵抗性及潛變抵抗性(Costa *et al.*, 2002)；且於接觸水或高濕環境下其部份乙醯基(Acetyl group)易被水解成羥基；又乳液型 PVAc 樹脂合成時常用聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol; PVA)做為乳化劑及保護膠體，然 PVA 之結構中含有大量之羥基，親水性佳，易將水分子吸著於膠合層而促使 PVAc 之水解作用發生(Qiao *et al.*, 2001)。因此將 PVAc 樹脂應用於木材膠合時，水分子很容易穿過木材及膠合層而滲透至木材與 PVAc 之界面，引起膠合層的軟化，降低膠合強度及凝聚強度。

由於 PVAc 樹脂具有缺乏耐水性、耐熱性及抗潛變性等缺點，因此有許多研究乃針對此缺點進行改良，其中如劉正字及劉昭吟(1994；1996；1998)曾利用合成條件的改變、共聚合反應的應用及利用游離基添加促進 PVAc 分子鏈間之架橋連結以改善 PVAc 乳膠之耐水性。王建军(1999)在 PVAc 乳膠中添加含羧基苯乙烯-丁二烯

乳膠(SBR)，並加入異氰酸酯 PAPI 為架橋劑，認為可改善其耐水及耐熱性。路国菁等人(1996)將 PVAc 樹脂與 MUF 樹脂混合而改善其耐水性。葛小娟及沈一丁(2007)利用醋酸乙烯與丙烯酸、丙烯酸丁酯行共聚合反應以改變 PVAc 乳膠改質之耐水性能；张伟党(2007)則認為三者最佳之配合比為 10 : 0.7 : 1.5。

PVA 為一線狀高分子，其分子構造中同時具備親水性之羥基和疏水性之烷基及未皂化之乙醯基，在 PVAc 樹脂合成過程中，添加之 PVA 可同時扮演界面活性劑、乳化劑和保護膠體等角色，此 PVA 在反應系統中可形成微胞而分散於水相中，將疏水性之 VAc 單體包覆於此微胞中並進行其分子成長反應，所得之 PVAc 亦被包覆於此微胞中而懸浮於水相而呈乳液狀。Qiao(2002)認為 PVA 之種類及特性會影響所合成 PVAc 樹脂之性質，Nakamae 等人(1999)則認為 PVA 之皂化度將影響所製備 PVAc 樹脂之性質，採用完全皂化型 PVA 為保護膠體所製 PVAc 之粒徑較大，具備近似牛頓流體之特性，但低溫下之黏度安定性不佳，且黏度會隨溫度降低而快速增加，甚至成膠化狀；而採用部分皂化之 PVA 做為保護膠體時，其乳化安定性較佳，所合成出之 PVAc 樹脂粒徑較小，具備觸變性流體之特性，黏度高且安定性佳。徐光胜及杨军(2006)認為採用完全皂化 PVA 為 PVAc 合成時之保護膠體，由於其 PVA 含大量羥基，分子間易形成氫鍵，所合成 PVAc 乳液受其分子鏈相互纏繞而易形成團塊狀，並導致 PVAc 乳液之耐水性、凍融性差，儲存安定性降低，其將 PVA 先利用縮醛化及乙醯化進行改質再做為 PVAc 乳液合成時之保護膠體，認為可提高所得 PVAc 乳膠之耐水性。Magallanes Gonzalez 等人(1996)及 Egret 等人(2001)則認為 PVA 在 PVAc 乳液聚合過程中會與 VAc 單體產生接枝反應而影響其水溶性。高炜斌(2006)嘗試以以聚丙烯醯胺(PAM)、羧甲基纖維素(CMC)和乙基纖維素(EC)代替 PVA 做為醋酸乙烯酯乳液聚合時之保護膠體。

本研究則利用兩種聚合度之完全皂化型 PVA 及部分皂化型 PVA 做為 PVAc 樹脂乳液合成時之保護膠體，探討 PVA 之皂化度及聚合度對所製備 PVAc 樹脂乳液性質及其乾燥膠膜及膠合性能之影響。

二、試驗材料與方法

(一) 試驗材料

醋酸乙烯 (Vinyl acetate; VAc; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)，島久藥品株式會社。

聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol; PVA)，長春石油化學股份有限公司，其種類與規格如表 1 所示。

過硫酸鉀 (Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)，一級試藥，島久藥品株式會社。

亞硫酸氫鈉 (Sodium bisulfite; NaHSO_3)，一級試藥，島久藥品株式會社。

台灣赤楊 (*Alnus japonica*; Formosa alder)，尺寸 $26 \times 2.5 \times 1.0 \text{ cm}^3$ ，膠合用木條，含水率約 12%，比重約 0.40~0.45。

(二) 試驗方法

1. PVAc 樹脂乳液之合成：以 VAc 為反應單體，PVA 為界面活性劑及保護膠體，蒸餾水為分散相， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及 NaHSO_3 混合液為反應起始劑。其中水、PVA、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaHSO_3 對 VAc 之重量比分別為 150/100、15/100、0.5/100 及 0.2/100。合成時先將 PVA 及水置於 500 mL 五口圓底反應瓶，反應瓶各口裝置攪拌器、冷凝管、溫度計及分別裝有 VAc 單體及反應起始劑之分液漏斗，加熱至 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 並持續攪拌至 PVA 完全溶解，冷卻至 50°C 後將 1/4 量之 VAc 單體及起始劑加入反應系統中，並升溫至 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 進行迴流加熱，約 20~30 min 後迴流現象趨於緩和，此時由分液漏斗分別滴入 VAc 單體及起始劑，兩者之滴入速度比為 3：1，全部滴入時間控制為 2 hr，並控制反應液溫度使維持 70°C ，待所有藥品添加完畢後，將反應液升溫至 85°C ，並維持反應 30 min 後，冷卻之。採用 BP-04、BF-04、BP-17 及 BF-17 之 PVA 做為保護膠體所合成之 PVAc 樹脂乳液，其樹脂代號分別為 P-04、F-04、P-17 及 F-17。

2. PVAc 樹脂乳液性質測定

- (1) 固形分：取約 2 g 之 PVAc 樹脂乳液，精稱之，於常溫下靜置乾燥後，以 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 之烘箱加熱乾燥 3 hr 使水分完全散失，再精稱之，計算其固形分含量。

- (2) 黏度：測定時以單一圓筒迴轉式黏度計(Brookfield Model: DV-E)測定之，測定溫度為 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ，單位為 cps。
 - (3) pH 值：將 PVAc 樹脂乳液以 pH 值 7 之蒸餾水稀釋後以 pH meter 測定，測定溫度為 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 。
 - (4) 表面張力：將 PVAc 樹脂乳液置於樣品盤內，以自動表面張力計(FACE CBVP-A3)測定其樹脂液之表面張力，測定溫度 25°C ，單位 dyne/cm。
3. PVAc 薄膜製作：將 PVAc 樹脂乳液以施膜器塗佈於聚四氟乙烯(Teflon)膜表面，濕膜厚度 $250\ \mu\text{m}$ ，於常溫下放置乾燥，將乾燥樹脂薄膜由 Teflon 表面取下並進行各項性質試驗。
4. PVAc 樹脂薄膜性質分析
- (1) 浸水試驗：將 PVAc 之乾燥薄膜裁切成規格為 $10 \times 20\ \text{mm}^2$ 之試片，稱重(W_1)，置於 pH 6.0 之蒸餾水中 3 hr，取出後再稱重(W_2)。依 $(W_2 - W_1)/W_1$ 計算其浸水時之膨潤係數(Swelling coefficient)(Sperling, 1992)。另取相同規格之乾燥薄膜試片，稱重(W_3)，並置於 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)，依 $W_4/W_3 \times 100$ 計算其浸水時之重量保留率。
 - (2) FT-IR 光譜分析：將試片裁切成規格為 $3 \times 3\ \text{cm}^2$ 之 PVAc 薄膜，以傅立葉轉換紅外線光譜儀((Fouier transform infrared spectroscope; FTIR; Mattson genesis II FT-IR)以穿透式檢測模式分析，檢測器為 DTGS (Deuterated triglycine sulfate)，測定之光譜範圍為 $500 \sim 4000\ \text{cm}^{-1}$ ，解析度為 $16\ \text{cm}^{-1}$ ，掃描次數 48 次。
 - (3) 熱示差掃描(Differential scanning calorimetry; DSC)：測定時採用熱示差掃描卡量儀(Perkin-Elmer DSC-7)，將 PVAc 之乾燥薄膜樣品研磨成粉，取約 1~1.5 mg 樣品置於測定用鋁盤中，精稱之，測試環境氣體為氮氣，升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升溫範圍 $20 \sim 500^\circ\text{C}$ ，測定樣品於升溫過程中吸放熱之熱流變化。
5. PVAc 樹脂乳液之膠合性能：以台灣赤楊為膠合試材，佈膠時採用雙面塗佈，每一膠合層佈膠量 $200\ \text{g}/\text{m}^2$ ，佈膠後以膠合鉗加壓，加壓壓力 $10\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ ，時間 24 hr，解壓後放置於室溫下 3 天。隨後依 CNS 11031 標準規定，將膠合木

條裁切成壓縮剪斷膠合試驗片，膠合剪斷面積為 2.5 cm × 2.5 cm，以萬能強度試驗機於 1 mm/min 之載重速度進行其壓縮剪斷膠合強度測定，測試時依試片前處理條件測定其常態及耐 30°C 水(30±1 °C 水浸漬 3 hr，濕潤狀態下測定)之膠合強度。

三、結果與討論

(一) PVAc 樹脂乳液之性質

由於 VAc 單體僅微溶於水，進一步聚合而形成 PVAc 則不溶於水，因此欲獲得水系之 PVAc 樹脂則須採用乳化聚合之方式，本研究以 PVA 做為 PVAc 樹脂合成時之乳化劑及保護膠體，表 1 為所採用 4 種 PVA 之性質，其中 BF-17 及 BF-04 屬於完全皂化型 PVA，其皂化度在 98.5~99.2 mol% 之間，而 BP-17 及 BP-04 則屬於部分皂化型 PVA，其皂化度在 86.0~89.0 mol% 之間；兩種皂化度 PVA 並分別採用聚合度 1700 及 400 兩種。

表 2 則為 4 種不同性質 PVA 為保護膠體所製備 PVAc 樹脂乳液之性質，由表可知 4 種不同條件 PVAc 樹脂乳液均為酸性，其 pH 值在 3.04~3.16 之間，固形分則在 36.5%~37.3% 之間；然其 PVAc 樹脂乳液之黏度則明顯受所採用之 PVA 種類影響，在相同 PVA 聚合度條件下，採用部分皂化型 PVA 為保護膠體所合成之 PVAc 樹脂乳液之黏度大於採用完全皂化型 PVA 者(P-04 對 F-04；P-17 對 F-17)，推測其原因乃部分皂化型之 PVA 本身對水之溶解性較佳，故其水溶液之黏度安定性良好，有助於微胞之形成及安定，而利於 PVAc 之分子成長反應所致；另前人(徐光勝、楊軍，2006；Egret et al., 2001) 研究亦指出部分皂化之 PVA 分子鏈上之乙醯基易與主鏈相連之碳原子產生鏈結斷裂而生成自由基，並引發與 VAc 之接枝反應，此亦有可能使其產生較高之粘度表現。而在相同皂化度條件下，採用聚合度為 1700 之 PVA 做為保護膠體所合成之 PVAc 樹脂乳液之黏度大於採用聚合度 400 者(P-17 對 P-04；F-17 對 F-04)。而 PVAc 樹脂乳液之表面張力則主要受所採用 PVA

之聚合度所影響，採用 PVA 聚合度為 1700 者所合成之 PVAc 樹脂乳液之表面張力大於採用 PVA 聚合度為 400 者。

(二) PVAc 樹脂薄膜之性質

本研究中 4 種不同性質 PVA 為保護膠體所合成之 PVAc 樹脂皆為白色乳液，表 3 則為其乾燥薄膜浸水時之膨潤係數及重量保留率。膨潤係數為乾燥樹脂薄膜吸水率之指標，由其結果顯示 4 種不同條件 PVAc 樹脂薄膜之膨潤係數差異不大，然在相同 PVA 聚合度條件下，採用完全皂化型 PVA 做為保護膠體者(F-04, F-17)，其膨潤係數略低於採用部分皂化型者(P-04, P-17)，此乃由於完全皂化型 PVA 之側鏈結構主要為羥基(-OH)，因此分子排列較整齊，且具有羥基所形成較強的分子間氫鍵引力，故使得水分子較不易進入 PVAc 分子內部；而部分皂化型 PVA 之分子中有較多乙醯基側鏈，影響其分子間氫鍵的形成，並阻礙 PVA 大分子的定向性，因此水分子較易進入 PVAc 分子間而使其有較高之吸水性。

重量保留率亦為耐水性能的指標，由其結果得知，於相同聚合度條件下，以完全皂化型 PVA 做為保護膠體之 PVAc 樹脂薄膜(F-04, F-17)浸水之重量保留率皆高於部分皂化型者(P-04, P-17)，此結果與浸水之膨潤係數相符合，顯示利用完全皂化型 PVA 為保護膠體所製備之 PVAc 樹脂薄膜較具耐水性質。將膨潤係數及重量保留率經變異數分析顯示，不同 PVA 為保護膠體所製備 PVAc 樹脂薄膜浸水 3 hr 後之膨潤係數無顯著差異，然重量保留率則有顯著差異。

圖 1 為 VAc 單體之 FT-IR 光譜分析圖譜，其中 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 為 VAc 分子中 C-H 伸縮振動吸收峰， $1755\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 為其 C=O 伸縮振動之吸收峰， $1670\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 為其 C=C 之伸縮振動特性吸收峰， $1150\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 為其 C-C 伸縮振動之吸收峰。圖 2 則為 VAc 單體經聚合反應所形成 PVAc 樹脂之 FT-IR 光譜分析圖，由圖顯示 4 種不同 PVA 為保護膠體所製備 PVAc 樹脂具備相似之 FT-IR 光譜分析圖；而與圖 1 比較，PVAc 薄膜之 C=C 特性吸收峰減少，而 C-C 特性吸收峰則明顯增

加，顯示 VAc 單體可經由聚合反應形成 PVAc，其 VAc 單體結構中之 C=C 雙鍵將因加成反應而轉化形成 PVAc 結構之 C-C 單鍵。又圖 2 中於 3600~3200cm⁻¹ 出現 OH 之特性吸收帶，此應為 PVA 之 OH 基之吸收峰，顯示在乾燥 PVAc 薄膜中含有 PVA 之分子。

由前述 FT-IR 分析可知，以 PVA 為 PVAc 合成時之保護膠體，此 PVA 高分子將留存於乾燥之 PVAc 薄膜中，本研究進一步以 DSC 探討不同種類 PVA 對 PVAc 熱性質之影響。圖 3 為 4 種不同種類 PVA 本身之熱性質，由 A 圖可知 PVA 於加熱階段會出現兩個吸熱峰，其中以高溫側之吸熱峰為主，低溫側之吸熱峰則相對較不明顯，B 圖則進一步將低溫側之吸熱峰放大顯示，其中完全皂化型 PVA 之吸熱峰溫度較高，且較明顯。Menczel 等(1997)曾指出 PVA 在 150~200°C 時會逐漸發生分解現象，故造成寬廣的熔點溫度範圍。表 4 為不同種類 PVA 之 DSC 熱分析參數，由表可知 BP-04、BF-04、BP-17 及 BF-17 之第一吸熱峰溫度分別為 192.7°C、220.7°C、186.6°C 及 216.9°C，此應為 PVA 之熔點溫度，於相同聚合度條件下，完全皂化型 PVA 之熔點溫度高於部分皂化型 PVA(BF-04 對 BP-04, BF-17 對 BP-17)，且融熔之吸熱量明顯較大，推論其原因為完全皂化型之 PVA 含有較多之 OH 基，具有較強之分子間氫鍵作用力，會產生氫鍵結合而形成結晶性，因此具有較好之耐熱性。而第二吸熱峰為一大且寬廣之吸熱峰，其最高峰溫度分別為 332.3°C、319.1°C、334.4°C 及 339.9°C，此應為 PVA 之熱分解所造成，完全皂化型 PVA 熱分解之反應熱皆大於部分皂化型 PVA(BF-04 對 BP-04, BF-17 對 BP-17)。

圖 4 則為不同種類 PVA 為保護膠體所製備 PVAc 樹脂之 DSC 熱分析圖，由圖可知各 PVAc 樹脂在熱分析過程皆出現兩個連續發生之明顯吸熱峰，表 5 為各 PVAc 樹脂薄膜之 DSC 熱分析參數，其中 P-04、F-04、P-17 及 F-17 乾燥樹脂之第一吸熱峰溫度分別為 298.0°C、302.1°C、319.1°C 及 298.2°C，而第二吸峰溫度則分別為 347.2°C、344.0°C、345.0°C 及 345.1°C，由於此二吸收峰均位於高溫側且為連續出現，推測 PVAc 之熱融熔現象較不明顯，而第一吸熱峰可能為其側掛之乙醯基斷裂

所顯示之吸熱峰，第二吸熱峰則為主鏈結構斷裂之吸熱峰，隨後出現不規則吸放熱現象，則為斷裂產物進一步熱分解之吸放熱現象(Costa *et al.*, 2002)。

圖 5 進一步比較 PVA 與 PVAc 乾燥樹脂之 DSC 熱分析圖，其中 PVAc 在高溫側之熱分解包含兩個放熱峰，且與 PVA 比較，PVAc 樹脂第二吸熱峰之最高溫度向高溫側偏移，顯示其主鏈之耐熱性優於 PVA，推測原因為 PVAc 樹脂乳液乾燥後，由 PVA 所形成之微胞破裂而與 PVAc 線狀高分子產生糾纏，而使其於加熱階段中之吸熱峰向高溫偏移。

(三) PVAc 樹脂之膠合強度

表 6 為利用不同性質 PVA 做為保護膠體所製備 PVAc 樹脂乳液之壓縮剪斷膠合強度，由表可見 4 種不同條件 PVAc 樹脂乳液之常態膠合剪斷強度均可符合 CNS 11031 號標準中對木材常態膠合強度 96 kgf/cm² 以上之要求，且木破率亦可達 60% 以上之要求標準。然耐 30°C 水膠合強度值則偏低，且無木破率發生，顯示 PVAc 樹脂乳液之膠合材缺乏耐水性。而經變異數分析顯示，不同分子量 PVA 做為保護膠體時，耐水膠合強度有顯著差異，其中採用 PVA 分子量較大之 P-17 及 F-17 之膠合強度較佳。而 Nakamae *et al.* (1999)指出，採用完全皂化型 PVA 為保護膠體者，其常態膠合強度低於部分皂化者，但耐水膠合強度則較優，本研究亦有此現象，惟差異並不明顯。

四、結論

本研究以不同特性之 PVA 為保護膠體合成 PVAc 樹脂乳液，由結果顯示 PVAc 樹脂乳液之黏度受所採用之 PVA 性質所影響，以部分皂化型 PVA 為保護膠體所合成之 PVAc 樹脂乳液之黏度大於完全皂化型者，採用聚合度為 1700 之 PVA 為保護膠體者其 PVAc 樹脂乳液之黏度大於聚合度 400 者；以完全皂化型 PVA 為保護膠體之 PVAc 樹脂薄膜浸水時之膨潤係數較低，重量保留率較高，耐水性質較佳；

DSC 分析顯示 PVA 在加熱過程出現熔融及熱分解兩個吸熱峰，其出現溫度以完全皂化型 PVA 高於部分皂化型；然進一步合成之 PVAc 則僅出現高溫側熱裂解之吸熱峰，與 PVA 比較則此熱裂解溫度向高溫側偏移；將不同種類 PVAc 應用於木材膠合時，採用 PVA 分子量較大者之耐 30°C 水之膠合強度較佳，皂化度之影響則較不明顯。

五、參考文獻

- 王建军 (1999) 聚醋酸乙烯酯乳液的改性研究。粘接 20(3)：16-19。
- 张伟党 (2007) 聚醋酸乙烯酯胶粘剂的改性结构与表征。宝鸡文理学院学报 27(2)：134-137。
- 徐光胜、杨军 (2006) 不同性质的聚乙烯醇对聚醋酸乙烯酯乳液性能的影响。中国胶粘剂 15(12)：26-28。
- 高炜斌 (2006) 以 PAM，CMC 和 EC 代替 PVA 作醋酸乙烯酯乳液聚合保护胶体的研究。化学工程师 133(10)：12-14。
- 路国菁、石桂林、宋宁保 (1996) 聚醋酸乙烯乳液胶粘剂的改性。化工时刊 10(6)：17-18。
- 葛小娟、沈一丁 (2007) 耐水性醋酸乙烯乳液的制备及性能。陕西科技大学学报 25(1)：53-56。
- 劉正字、劉昭吟 (1994) 聚醋酸乙烯乳膠性質改良之研究(第一報) -- 合成條件對聚醋酸乙烯乳膠性質之影響。中興大學實驗林研究報告 16(1)：29-40。
- 劉正字、劉昭吟 (1996) 聚醋酸乙烯乳膠性質改良之研究(II) -- 共聚合型聚醋酸乙烯乳膠之合成及其應用。中興大學實驗林研究彙刊 18(2)：19-31。
- 劉正字、劉昭吟 (1998) 添加自由基起始劑對加熱硬化聚醋酸乙烯乳膠耐水性之效應。中興大學實驗林研究彙刊 20(2)：65-70。
- 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.
- Egret, H., V. L. Dimonie, E. D. Sudol, A. Klein and M. S. El-Aasser (2001) Characterization of grafting in the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as stabilizer. *J. Appl. Polym. Sci.* 82:1739-1747.
- Qiao, L., P. K. Coveny and A. F. Easteal (2002) Modifications of poly(vinyl alcohol) for use in poly(vinyl acetate) emulsion wood adhesives. *Pigm. Resin Technol.* 31(2): 88-95.
- Qiao, L. and A. F. Easteal (2001) Aspects of the performance of PVAc adhesives in wood joints. *Pigm. Resin Technol.* 30(2): 79-87.
- Menczel, J. D., M. Jaffe and W. E. Bessey (1997) Films. In "Thermal characterization of polymer materials, Vol. 2" Ed. Tari, E. A. Academic Press. Inc. San Digeego. pp. 2047-2050.
- Magallanes Gonzalez, G. S., V. L. Dimonie, E. D. Sudol, H. J. Yue and A. Klein (1996) Characterization of poly(vinyl alcohol) during the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as emulsifier. *J. Polym. Sci. A* 34: 849-862.
- Nakamae, M., K. Yuki, T. Sato and H. Maruyama (1999) Preparation of polymer emulsions using a poly(vinyl alcohol) as protective colloid. *Colloid. Surface. A* 153: 367-372.
- Sperling, L. H. (1992) Molecular weights and sizes. In. "Introduction to physical polymer science 2nd." John wiley & Sons Co. New York. pp.68-71.

表 1. 聚乙烯醇之種類及性質

Table 1. Kinds and properties of PVA

| 類型 | 商品代號 | 皂化度 (mol%) | 粘度* (cps) | 聚合度 (n) | 分子量 |
|-------|-------|------------|-----------|---------|---------------|
| 完全皂化型 | BF-17 | 98.5~99.2 | 25~30 | 1700 | 75,000~80,000 |
| | BF-04 | 98.5~99.2 | 4~5 | 400 | 18,000~22,000 |
| 部分皂化型 | BP-17 | 86.0~89.0 | 21~26 | 1700 | 84,000~89,000 |
| | BP-04 | 86.0~89.0 | 4~5 | 400 | 21,000~27,000 |

* 粘度測定：4% PVA 水溶液於 20°C 下之測定值

表 2. PVAc 樹脂乳液性質

Table 2. Properties of PVAc resin emulsion

| PVAc 樹脂 | 固形分 (%) | pH | 黏度 (cps) | 表面張力 (dyne/cm) |
|---------|---------|------|----------|----------------|
| P-04 | 36.5 | 3.09 | 8180 | 32.2 |
| F-04 | 37.1 | 3.04 | 120 | 32.5 |
| P-17 | 37.1 | 3.07 | 226400 | -* |
| F-17 | 37.3 | 3.16 | 2220 | 40.9 |

* 黏度過高無法測定

表 3. PVAc 薄膜之耐水性

Table 3. Water resistance of PVAc films

| PVAc 樹脂 | 膨潤係數 | 重量保留率 (%) |
|------------|------|--------------------|
| P-04 | 0.46 | 83.5 ^{a*} |
| F-04 | 0.44 | 96.0 ^c |
| P-17 | 0.47 | 89.9 ^b |
| F-17 | 0.45 | 100 ^c |

* 鄧肯氏多變域分析，顯著水準 95% (P<0.05)

表 4. 不同種類 PVA 之 DSC 熱分析參數

Table 4. Parameters of DSC thermoanalysis of various kinds of PVA

| PVA | Peak1 | | | Peak2 | | |
|-------|-------------------|--------------|----------------|-------------------|--------------|----------------|
| | 最高峰 溫度 (°C) | 反應熱 (J/g) | Onset* (°C) | 最高峰 溫度 (°C) | 反應熱 (J/g) | Onset* (°C) |
| BP-04 | 192.7 | 20.7 | 173.9 | 332.3 | 1562.5 | 288.8 |
| BF-04 | 220.7 | 38.5 | 200.0 | 319.1 | 1630.5 | 284.1 |
| BP-17 | 186.6 | 25.6 | 170.4 | 334.4 | 1265.1 | 325.6 |
| BF-17 | 216.9 | 70.4 | 205.1 | 339.9 | 2137.8 | 297.9 |

* 放熱峰起始溫度。

表 5. 不同種類 PVAc 樹脂薄膜之 DSC 熱分析參數

Table 5. Parameters of DSC thermoanalysis of various PVAc films

| PVAc 樹脂 | Peak1 | | | Peak2 | | |
|------------|-------------------|--------------|----------------|-------------------|--------------|----------------|
| | 最高峰 溫度 (°C) | 反應熱 (J/g) | Onset* (°C) | 最高峰 溫度 (°C) | 反應熱 (J/g) | Onset* (°C) |
| P-04 | 298.0 | 251.5 | 296.0 | 347.2 | 1322.7 | 321.9 |
| F-04 | 302.1 | 48.3 | 294.0 | 344.0 | 1011.3 | 317.2 |
| P-17 | 319.1 | 277.5 | 318.5 | 345.0 | 731.27 | 332.4 |
| F-17 | 298.2 | 222.0 | 297.5 | 345.1 | 1163.5 | 321.7 |

* 放熱峰起始溫度。

表 6. PVAc 樹脂乳液之壓縮剪斷膠合強度

Table 6. Compression shear bonding strength of PVAc resin

| PVAc 樹脂 | 壓縮剪斷膠合強度 (kgf/cm ²) | |
|------------|---------------------------------|----------------------------|
| | 常態 | 耐 30°C 水 |
| P-04 | 107.7±11.3(100) ^{*1} | 34.3±5.7(0) ^{a*2} |
| F-04 | 106.8±5.1(85) | 34.6±2.5(0) ^a |
| P-17 | 113.8±4.1(86) | 39.2±6.0(0) ^{ab} |
| F-17 | 108.8±8.1(98) | 41.9±4.3(0) ^b |

^{*1} ()：木破率，單位：%。

^{*2} 鄧肯氏多變域分析，顯著水準 95% (P<0.05)

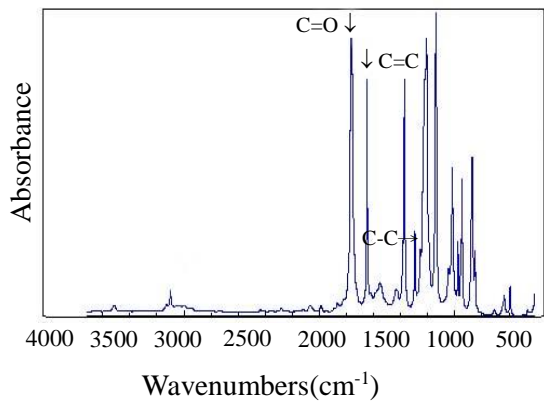


圖 1. VAc 單體之 FT-IR 光譜分析圖
Fig. 1. FT-IR spectra of VAc monomer

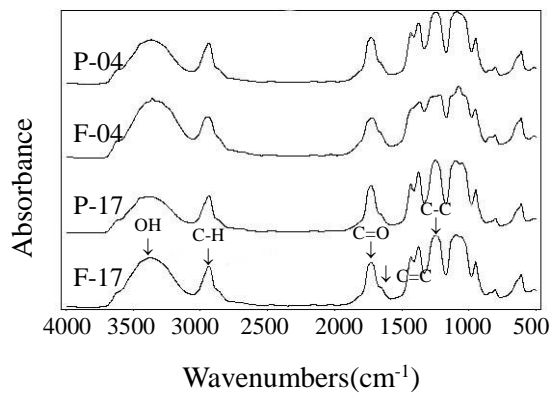


圖 2. 不同 PVAc 樹脂薄膜之 FT-IR 光譜分析圖
Fig. 2. FT-IR spectra of various PVAc films

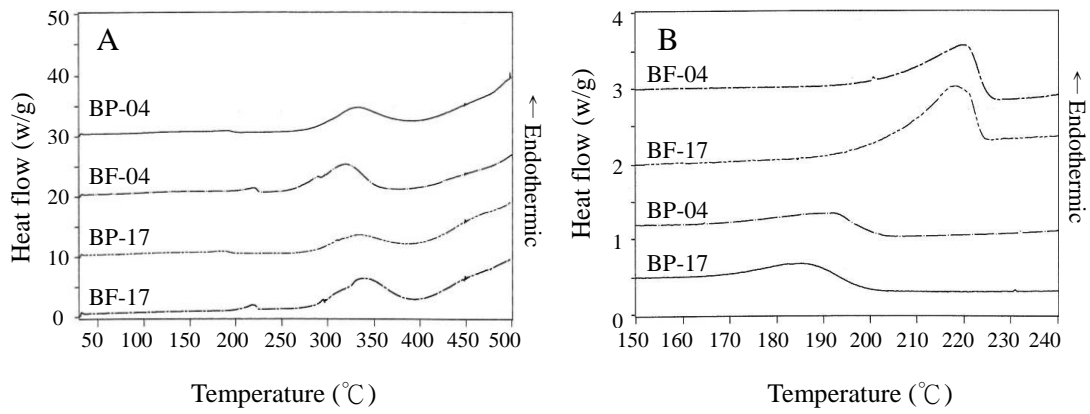


圖 3. 不同種類 PVA 之 DSC 分析圖

A : 熱掃描溫域 40-500°C ; B : 熱掃描溫域 150-240°C

Fig. 3. DSC thermograms of various kinds of PVA

A: Thermal scanning range 40-500°C ; B: Thermal scanning range 150-240°C

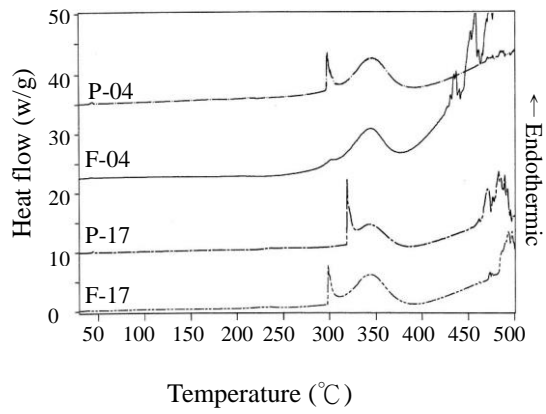


圖 4. 不同種類 PVAc 薄膜之 DSC 分析圖
Fig. 4. DSC thermograms of various kinds of PVAc film

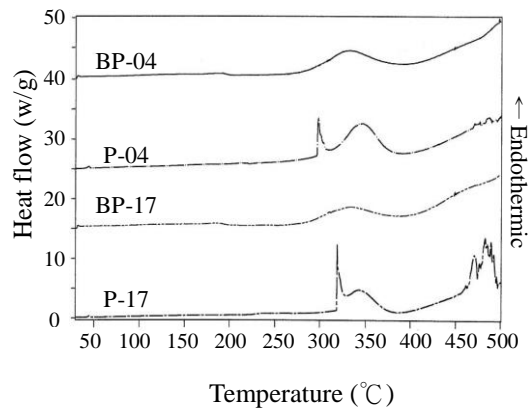


圖 5. PVA 與 PVAc 之 DSC 分析圖比較

Fig. 5. Comparison of DSC thermograms between PVA and PVAc films