

PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合材料 之合成及其物性研究

陳榮輝^{*} 陳文揚^{**} 陸宣伯^{**} 戴子軒^{**}
賴冠瑋^{***} 趙芳鈺^{**} 陳俊宇^{**}

摘要

本研究成功的利用溶膠—凝膠法合成出 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合材料，而合成出之材料有良好之耐熱性、高透光性、遮蔽紫外光能力和光降解能力。首先先利用 pH=2.0 之酸性水溶液將 TMPS 矽氧烷偶合劑水解成矽醇(silanol)中間物，使無機 TiO₂ 粉末經有機改質化反應，使之能成功地共價鍵結在有機基材上，接著將 TMPS/TiO₂ 複合物上的-OH 活性官能基與有機 PVA 基材上之-OH 活性官能基，進行縮合脫水反應合成出 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合材料。

利用 IR 光譜儀的實驗結果，來確定反應的最佳的條件及組成配方比例，接著利用 TGA 量測材料之熱性質、UV-Vis 光譜儀來檢測其透光性質及對染料之光催化降解能力、利用 FE-SEM 來觀察其表面之形態學、以及利用硬度計來測試薄膜之硬度、利用表面電阻儀來測量薄膜之表面電阻。實驗結果顯示，本研究所合成之複合材料其透明度可以達到 90%以上，耐熱性質 Td 點提升到 276.14°C，較純 PVA 的 256.54°C 提升約 20°C，薄膜硬度從 3H 提升至 6H，表面電阻由 2.15x10¹⁰ Ω/cm² 降為 2.13x10⁹ Ω/cm²，由 FE-SEM 觀察其形態學，確認無機 TiO₂ 粉末均勻的分布在有機 PVA 基材中，且無機微粒平均粒徑約在 40nm 左右，符合奈米複合材料的範圍。最後將此奈米複合薄膜進行光催化降解染料的測試，成功的降解亞甲基藍及甲基紅。

關鍵詞：PVA、TiO₂、光催化降解、紫外光遮蔽、奈米複合材料

投稿日期：2019/03/14；接受日期：2019/04/24

^{*} 國立高雄師範大學化學系教授

^{**} 國立高雄師範大學化學系研究生

^{***} 國立高雄師範大學化學系專研生

Synthesis and Properties of PVA/TMPS/TiO₂ Nanocomposites

Jung-hui Chen^{*} Wen-yang Chen^{**} Shiuan-bo Lu^{**}
Tzu-hsuan Tai^{**} Quan-wei Lai^{***}
Fang-yu Chao^{**} Jyun-yu Chen^{**}

Abstract

This research is to synthesize PVA/TMPS/TiO₂ nanocomposites with good heat resistance, UV-shielding, high transparency and photocatalytic degradation by sol-gel methods. At the first, the TMPS was performed to the silanol intermediate by hydrolysis in acid solution of pH=2. In order to couple with the organic matrixes the inorganic TiO₂ powder was modified by silanol. The active -OH functional groups of TMPS/TiO₂ and organic PVA matrixes will progress condensation with each other to synthesize PVA/TMPS/TiO₂ nanocomposites.

The chemical bonding formation and the best weight contents of reaction components were identified by FT-IR spectra. The thermal resistance, optical transmittance and the ability of photocatalytic degradation, morphology of surface, surface resistance, and hardness of these nanocomposites were measured by TGA, UV-Visible, FE-SEM, super megohmmeter and hardness tester respectively. Experimental results showed that these hybrid films had over 90% transmittance and the best Td value of 276.14 °C was 20 °C higher than the Td value of 256.54 °C for PVA. The hardness of these hybrid films was improved from 3H to 6H. The surface resistance of these hybrid films were decreased from 2.15x10¹⁰ Ω/cm to 2.13x10⁹ Ω/cm². The morphology of hybrid films were estimated by FE-SEM. The results of FE-SEM showed that the inorganic TiO₂ powder were well distributed throughout the PVA matrixes and the average particles size of these nanocomposites were about 40nm. Finally, the tests of photocatalytic degradation of methylene blue and methyl red with these hybrid films was successful.

Keywords: PVA, TiO₂, photocatalytic degradation, UV shielding, nanocomposites.

Submitted: 2019/03/14 ; Accepted: 2019/04/24

^{*} Professor, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

^{**} Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

^{***} Graduate Student, Department of Chemistry, National Kaohsiung Normal University

壹、前言

傳統的複合材料大多是直接將高分子聚合物與無機填充物粒用物理摻合的方式，由於結構中會有微弱的作用力，讓有機無機兩相能夠互相的靠近吸引，但是複合材料本身的物理性質和其組成的鍵結有關係，因此如果能夠讓有機無機兩相產生穩定的化學鍵結，複合材料的物理性質應該會有所提升，所以為了讓所合成出的複合材料有良好的化學鍵結，因此在合成的過程中選用好的偶合劑是至關重要的。

聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)，因為具有高度的透明性質、成膜性質、耐磨性質、水溶性性質、生物可分解性，因此常應用在塗料、黏著劑、包裝業……等等應用，是一種環保材料。近年來由於人類環保意識的抬頭，而且 PVA 可以溶於水，再加上 PVA 在土壤中可以被微生物分解產生二氧化碳，因此對於環境的負擔較小，因此選用 PVA 為合成有機／無機複合材料中的有機基材。

近年來，環境汙染越來越嚴重，環境中的有害物質增加許多，在水中、空氣中的許多汙染物、還有暴露的紫外線會對人體造成傷害，因此如何將有效的汙染物分解、以及阻絕紫外線，成為近年來研究的重點。所以科學家開始致力研究以無機半導體材料做為光催化劑，再利用紫外光激發，將危害環境的有機物質進行催化反應分解成無毒的物質。而二氧化鈦(titanium dioxide, TiO₂)為熱門的光催化材料，由於其熱穩定性質佳、良好的紫外光遮蔽、良好的光降解性、對環境無毒等性質，由於這些性質，TiO₂ 做為無機補強材常被添加在有機／無機複合材料中來改善複合材料之性質。TiO₂ 可以用不同的型式進行光催化反應，包括粉體、塊材、薄膜，其中粉末的反應性雖然好，但是反應後的回收較不容易。而塊材的表面積相對於其他兩者較小，造成催化效果下降。而製成薄膜，光催化效果好，而且應用方面更加廣泛，但是相對製備的過程較複雜，成本相對較高[1-3]。

因此本研究利用偶合劑並且使用溶膠—凝膠法來合成讓有機高分子基材 PVA 以及無機填充料 TiO₂ 之間產生化學鍵結，並製備出具有機和無機材料特性之奈米複合薄膜，使此薄膜能夠具有較好的熱穩定性、優良的紫外線遮蔽能力以及自潔性質。

貳、研究動機

PVA 其本身具有良好之透明性、成膜性、環保性……等性質，因此常被利用在包裝工業以及食品工業等應用；而無機 TiO₂ 粉末之良好之熱穩定、抗紫外光、光催化……等性質，常被利用在光電材料、汙染處理、化妝品工業……等應用。

但是由於 PVA 其本身之耐熱性質以及對紫外光遮蔽之能力沒有特別突出，而在 2011 年 Xiang Xianwei 發表了一篇對 PVA 改質的研究，針對 PVA 需要加強的性質去做特定的改質。同樣在 2011 年 Shadpour 以及 Abdolvahid 學者也發表了使用了 KH550 矽氧烷偶合劑對 TiO₂ 進行表面改質，加上利用超聲波震盪法合成 PVA/TiO₂ 奈米複合材料的研究，合成出具有抗紫外線的奈米複合材料，但是透光度，以及分散性不理想，且沒有針對 TiO₂ 擁有良好的光催化性去做研究。因此本研究以無機 TiO₂ 粉末做為補強材，使用不同之矽氧烷偶合劑 TMPS 進行改質，再利

用溶膠—凝膠法將有機 PVA 基材以及無機 TiO_2 粉末制備成複合材料，希望合成出強化有機 PVA 之耐熱性質、紫外光遮蔽能力、光催化降解能力且具有奈米尺度之複合材料。而本研究再利用 PVA 良好之成膜性質，將所合成之複合材料製備成薄膜，增加其應用之層面。

參、實驗部份

一、藥品

實驗所用的藥品聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)購自 Merck；銳鈦礦二氧化鈦(titanium oxide, TiO_2)購自 Fluka；tetrahydrofuran(THF)購自南亞塑膠工業股份有限公司；鹽酸(hydrogen chloride, HCl)購自日本試藥公司；亞甲基藍(methylene blue)購自 Merck；甲基紅(methyl red)購自 Merck。Trimethoxypropylsilane(TMPS)購自 Aldrich。

二、實驗儀器及設備

本實驗所使用的儀器有紅外線光譜儀(Fourier-transform Infrared, FT-IR)、UV-Vis-NIR 光譜分析儀(Varian Cary-5000)、旋轉塗佈機(PM490)、熱重分析儀(Thermogravimetry Analysis, TGA)、鉛筆硬度計(B-3084 T3)、超絕緣儀(SM-8200)、場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)、光化學反應裝置(PR-2000)。

三、實驗步驟

(一) TMPS 矽氧烷改質劑加 HCl 水解反應成矽氧烷中間物 silanol

稱量 0.1g 的 TMPS 矽氧烷改質劑於 20mL 之玻璃閃爍瓶，加入 0.5g THF 溶劑，再滴入兩滴以 37% HCl 稀釋而成 pH 值為 2.0 的鹽酸水溶液，於加熱板隔水加熱攪拌，溫度保持在 70°C ~ 75°C 之間，反應時間 30~60 分鐘，讓 TMPS 矽氧烷改質劑酸水解形成 silanol 中間物。酸水解反應如圖 1：

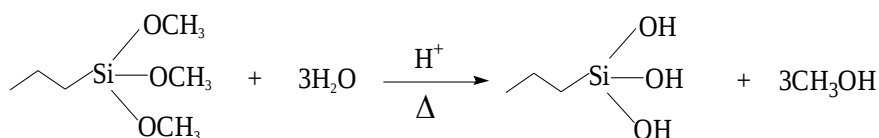
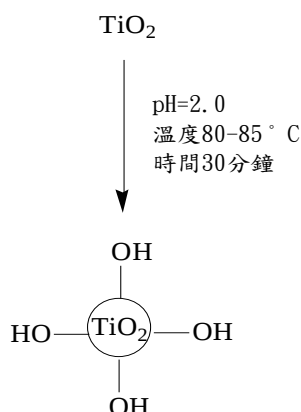


圖 1 TMPS 酸水解反應示意圖

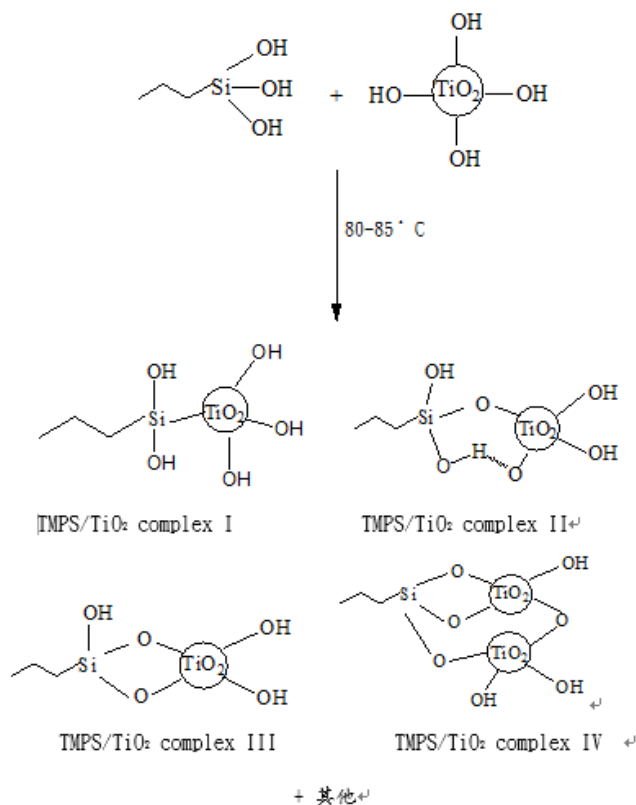
(二) 無機 TiO_2 粉末表面官能基改質反應

分別稱量 0.0167g~0.0835g 的無機 TiO_2 粉末，再加入 0.5g THF 溶劑，加入兩滴 pH 值為 2.0 的鹽酸水溶液，超聲波震盪 30 分鐘後，在加熱板隔水加熱攪拌，溫度維持在 80°C ~ 85°C 之間，反應時間 30 分鐘。無機 TiO_2 粉末表面改質反應之示意圖如 2：

圖 2 無機 TiO₂ 粉末表面有機改質反應之示意圖

(三) TMPS 矽氧烷中間物 silanol/TiO₂ 縮合反應

將上述第一部分得到之 TMPS 酸水解反應的 silanol 中間物與第二部分得到之表面官能基改質之無機 TiO₂ 粉末進行反應，反應溫度維持在 80 °C ~ 85 °C 之間，反應時間 30min，TMPS/TiO₂ 縮合反應之示意圖如圖 3 所示：

圖 3 TMPS/TiO₂ 複合物之示意圖

(四) PVA/TMPS/TiO₂ 之縮合反應

精準秤量 1.5g 的 PVA 置放在玻璃閃爍瓶中，加入 2g THF 溶劑後，再將上述第二部分已經進行表面改質的 TMPS/TiO₂ 與 PVA 均勻混合後，於加熱板進行加熱攪拌，溫度維持在 80°C ~85°C 之間，反應時間 1 小時。PVA/TMPS/TiO₂ 之縮合反應示意圖如圖 4：

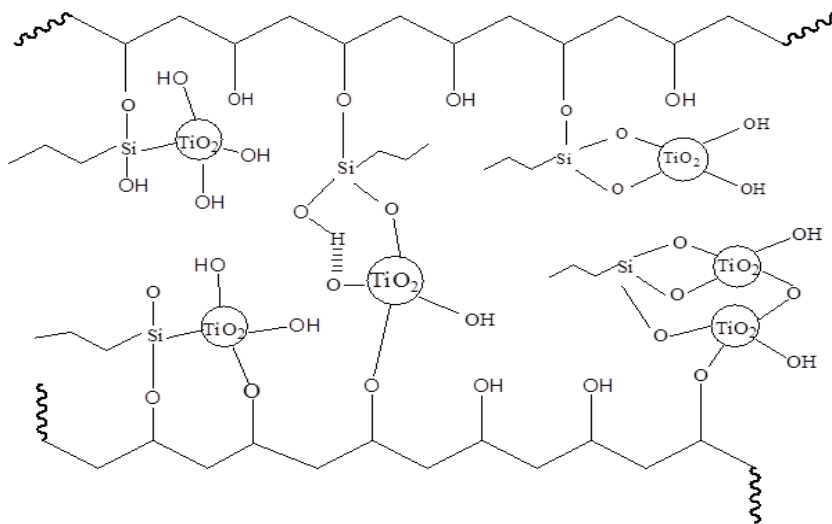


圖 4 PVA/TMPS/TiO₂ 之縮合反應示意圖

(五) 複合薄膜之製備

將所得到之 PVA/TMPS/TiO₂ 分散液放入烘箱，溫度設定 120°C，時間 12 小時，烘乾後可得到粉末狀的產物，精準秤量粉末狀產物 0.5g 後，將產物置入玻璃閃爍瓶中以 9.5mL 的去離子水進行溶解，於加熱板隔水加熱攪拌，溫度從 25°C 緩緩加熱至 95°C 直到粉末狀產物在去離子水中幾乎溶解後，移到超聲波振盪器，時間設定 30 分鐘，溫度設定 60°C。震盪完畢可以得到濃稠分散液，再利用旋轉塗佈儀進行塗佈，塗佈完成後將光學玻璃放入溫度設定之 120°C 之烘箱 3 小時，再放入乾燥箱乾燥 12 小時，即得到 PVA/TMPS/TiO₂ 複合薄膜。下圖 5 為本實驗流程圖：

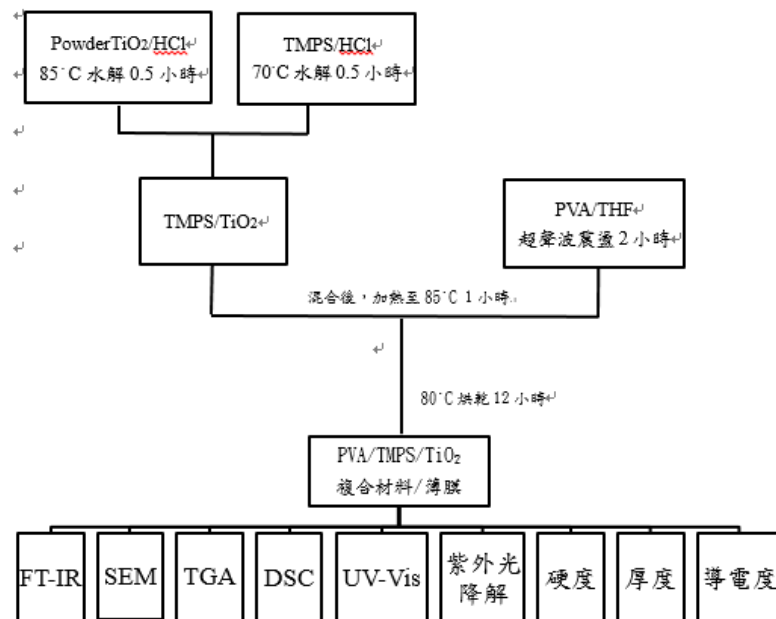


圖 5 本實驗流程圖

四、複合材料分析

(一) 傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)

取合成過程中之待測產物的溶液與乾燥的 KBr 固體進行混合後以壓錠模組壓成薄錠，放入 FT-IR 進行掃描，掃描範圍為 400~4000cm⁻¹，掃秒次數為 32 次／分鐘，利用 FT-IR 來鑑定分子之特定官能基的吸收峰位置，以及判斷 TiO₂ 是否有被改質，PVA 是否與改質後之 TiO₂ 有產生化學鍵結。

(二) 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

藉由電子束撞擊樣品表面，接收反射電子、二次電子、吸收電子和 X 射線的訊號，掃描出樣品的表面結構，以此檢視複合薄膜的表面情形。測試前先將樣品剪裁為 1cm×1cm 的試片，以雙片膠固定在場磁鐵台上，表面鍍金，以 3000 倍的倍率觀察樣品表面。

(三) 熱重量分析儀(TGA)

使用儀器內部之天秤秤量待測樣品約 5~8mg，設定溫度為 50~700°C，升溫速度為 15°C／分鐘，並通入氮氣，氮氣流速為 70mL／分鐘，實驗前應該將待測樣品進行烘乾，避免樣品內含有微量水分子。測定完畢後，記錄重量損失 10%之溫度為熱裂解溫度 Td_{10%}，或者是記錄每單位時間內樣品損失最大的熱裂解溫度 Td，藉此來得之材料的熱學性質，並分析在不同成分比例下與最大熱裂解溫度之間的關係，來探討 TiO₂ 比例對於此複合材料之影響。

(四) 紫外線可見光光譜儀(UV-Visible-NIR)

利用紫外線可見光光譜儀(UV-Visible-NIR)進行複合薄膜的穿透度測量，將製備好之奈米複合薄膜置入光譜儀內，掃描範圍從 800 至 300nm，掃描速度為 500nm/分鐘，掃描間隔 1nm，測量波長對穿透度的變化。

(五) 薄膜硬度及導電度測試

使用鉛筆硬度計，利用不同硬度之筆芯對實驗制備出來之複合薄膜進行刮痕的測試，複合薄膜的需要先經過前處理，先以塗佈棒將樣品塗佈在尺寸為 $150 \times 70 \times 1$ mm 標準冷軋鋼片上，測試前再 120°C 烘箱乾燥 3 小時，待薄膜硬化後即可進行刮痕測試。

本實驗測量所合成之奈米複合薄膜之導電度是使用超絕緣儀 SM8200，將待測之薄膜鍍在光學玻璃上後，等待絕緣儀充電完成，再將待測薄膜製入儀器內，開始測量後觀看螢幕上之數值隨之調整範圍，之後等待 60 秒，即可測得薄膜之電阻值。

肆、結果與討論

一、紅外線光譜分析

在本研究的複合材料的合成中並非是一般的物理摻合，而是希望讓無機 TiO_2 粉末與 PVA 有機基材能夠順利的形成化學鍵結，因此加入矽氧烷偶合劑試圖使無機 TiO_2 粉末表面進行有機化改質，使無機 TiO_2 粉末能夠順利鍵結在 PVA 上。本研究所選用的矽氧烷偶合劑為 Trimethoxy propylsilane(TMPS)，利用 TMPS 來作為無機 TiO_2 粉末的表面有機改質劑。

圖 6 為 TMPS 矽氧烷偶合劑之 FT-IR 光譜圖，由此 FT-IR 光譜圖可以觀察到 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 在約 816cm^{-1} 可以觀察到一吸收峰[4]，此吸收峰為 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 的 symmetrical stretching vibration(對稱伸展振動)特殊吸收峰，另外在 2975cm^{-1} 附近可以觀察到 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2$ 的 C-H stretching(伸展)。

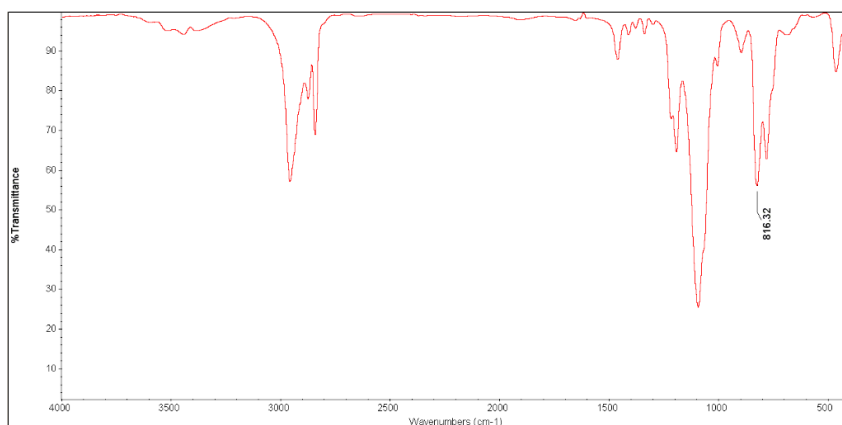


圖 6 TMPS 矽氧烷偶合劑 FT-IR 光譜圖

而在進行無機 TiO_2 粉末的表面有機改質化前，TMPS 需要先進酸水解的步驟，目的是使

TMPS 上之 Si-(OCH₃)₃ 官能基能夠經由酸水解步驟形成具有 Si-OH 官能基的矽醇中間產物 (silanol)，形成含 Si-OH 的 silanol 後才能夠與在酸性溶液中的無機 TiO₂ 粉末上之 -OH 官能基進行脫水縮合反應，進一步形成共價鍵結。

在進行矽氧烷偶合劑 TMPS 的酸水解反應，加入稀釋過後的鹽酸水溶液將 pH 調整為 2.0，反應溫度控制在 70~75 °C 可在大約 30 分鐘內完成 TMPS 的酸水解反應。由圖 7 可看出當尚未反應時(A)在 816cm⁻¹時有一 Si-(OCH₃)₃ 之對稱吸收峰；當反應開始 15 分鐘時(B)在 816cm⁻¹ 的訊號開始降低，此時在 905cm⁻¹ 附近多了一根吸收峰，此吸收峰為 Si-OH 之吸收峰；當反應進行 30 分鐘時(C)，905cm⁻¹ 吸收峰的強度達到最大；反應進行 45 分鐘後(D)，905cm⁻¹ 吸收峰強度比反應 30 分鐘時的強度降低不少，由圖 3-1-2(D)可觀察到在 1000~1200cm⁻¹ 位置之間的 Si-O-Si、Si-OCH₃ 不對稱伸縮振動[5]吸收峰重疊而造成此區間的吸收峰變寬。因此從 TMPS 酸水解的 IR 圖可以得之，TMPS 的酸水解最佳的反應時間為 30 分鐘。

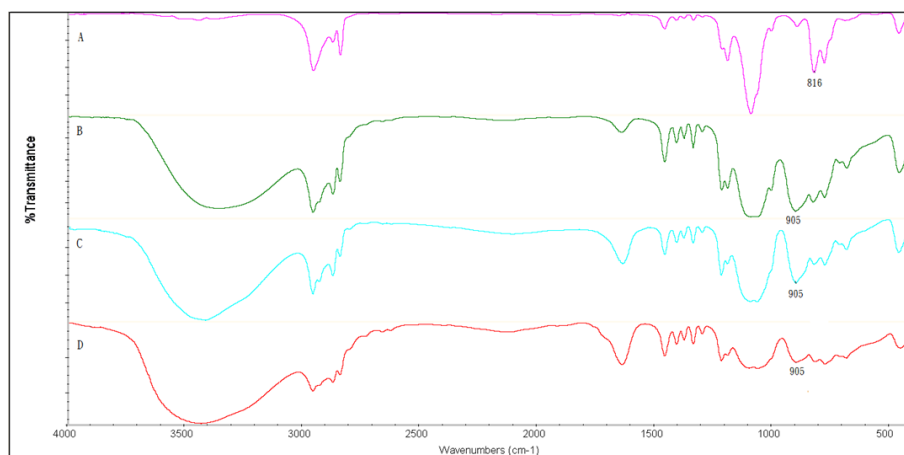


圖 7 TMPS 矽氧烷偶合劑不同時間酸水解 FT-IR 光譜圖

反應時間 (A)0 min (B)15 min (C)30 min (D)45 min

註：溶液 pH=2.0，反應溫度 70-75 °C

當酸水解步驟完成後，緊接著就是要進行無機 TiO₂ 粉末與已經完成酸水解反應的 TMPS 矽醇中間物反應。圖 8 是 TMPS 矽醇中間物與各比例無機 TiO₂ 粉末反應之 FT-IR 光譜圖，無機 TiO₂ 粉末摻合的用量由 0.0167g 增加至 0.0835g 時，可以觀察到原本的 Si-OH 官能基 905cm⁻¹ 吸收峰再加入無機 TiO₂ 粉末反應縮合後強度逐漸減弱，TMPS 矽醇中間物上的 -OH 活性基與無機 TiO₂ 粉末上的 -OH 活性基發生了縮合反應，表示無機 TiO₂ 粉末有確實的經化學共價鍵結結合在 TMPS 矽醇中間物上。而且 1000~1200cm⁻¹ 之間的峰變寬的情形變化不大，代表 Si-OH 自身發生的縮合反應並不明顯。

而由圖 8 的(D)、(E)可觀察到，當無機 TiO₂ 粉末量加到 0.0667g 以上時 Si-OH 官能基之吸收峰已經無明顯降低，因此 TMPS 與無機 TiO₂ 最佳的配方量為 0.1/0.0495~0.0667，此時還留有一些 Si-OH 的官能基能與接下來之有機 PVA 之 -OH 官能基進行縮合反應。

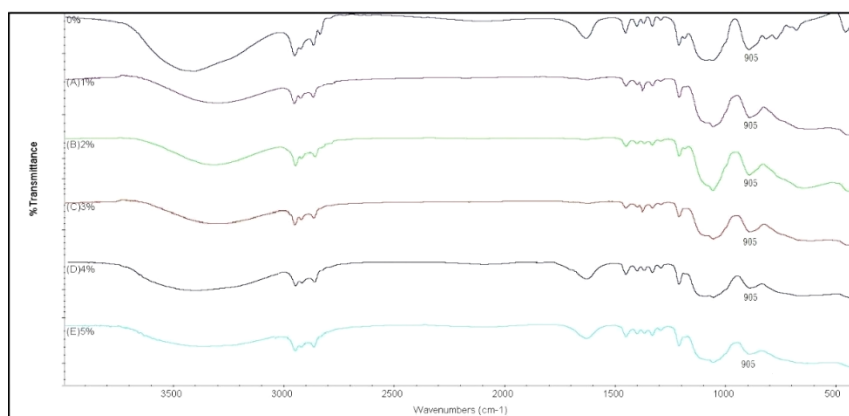


圖 8 TMPS／無機 TiO_2 powder 反應之 FT-IR 光譜圖

(A) TiO_2 0.0167g (B) TiO_2 0.0334g (C) TiO_2 0.0495g (D) TiO_2 0.0667g (E) TiO_2 0.0835g

註：反應時間 30min，溫度 $80\sim 85^\circ\text{C}$

緊接著將 1.5g 之 PVA 與上述所合成 TMPS／無機 TiO_2 複合物進行反應，預計合成含無機 TiO_2 比例為 1、2、3、4、5wt% 的 PVA/TMPS/ TiO_2 複合材料，下圖 9 是 PVA/TMPS 矽醇中間物/ TiO_2 之 FT-IR 光譜圖，圖中(A)是 TMPS 矽醇中間物／無機 TiO_2 比例為 0.1/0.0667，圖 9 中(B)是 PVA/TMPS 矽醇中間物／無機 TiO_2 比例為/1.5/0.1/0.0667，及 TiO_2 所占的比例為總複合材料之 4wt%。由圖 9(B)可看出由於 PVA 鏈上的-OH 官能基與 TMPS 矽醇中間物上的 Si-OH 官能基形成 Si-O-C 鍵結，訊號位置約在 1080cm^{-1} [6]，訊號增強稍微變寬，不過此訊號與 Si-O-Si 的 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 位置重疊，因此主要還是觀察 Si-OH 905cm^{-1} 訊號強度是否有減低，而觀察圖 9 上的 Si-OH 訊號，發現訊號強度有明顯減低之現象，即代表 TMPS 矽醇中間物上的 Si-OH 有和 PVA 上的-OH 官能基進行縮合反應，經由 FT-IR 化學結構鑑定，可以確定 PVA/TMPS/ TiO_2 各組成成分已形成共價鍵結。

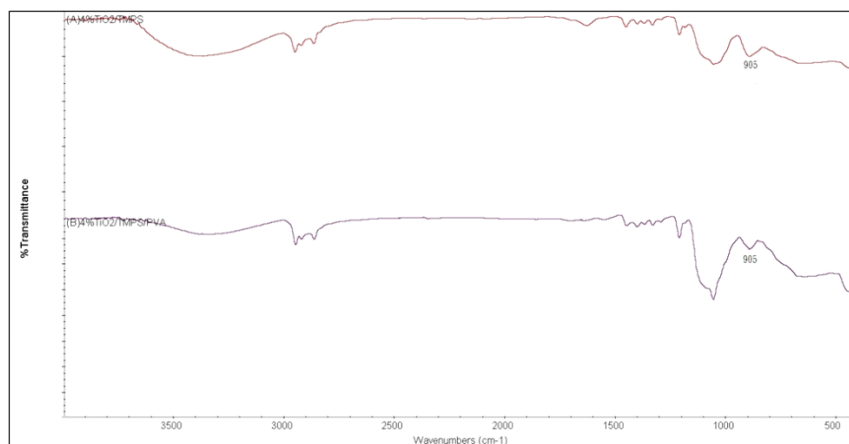


圖 9 PVA/TMPS 矽醇中間物／ TiO_2 之 FT-IR 光譜圖

(A) TMPS/ TiO_2 0.1/0.0167 (B) PVA/TMPS/ TiO_2 1.5/0.1/0.0667

註：反應時間 90min，溫度 $80\sim 85^\circ\text{C}$

二、物性分析

(一) 複合材料熱性質分析

本研究以熱重分析儀來分析含不同比例無機 TiO₂ 粉末之 PVA/TMPS/TiO₂ 複合材料其耐熱性質的變化。將實驗所得到的結果整理程表 1。隨著添加無機 TiO₂ 粉末比例的增加，PVA/TMPS/TiO₂ 複合材料的熱裂解溫度會稍微上升，這是因為 TMPS 的改質使無機 TiO₂ 表面親有機化，將無機 TiO₂ 與有機 PVA 基材良好的鍵結在一起，而因為共價鍵結的強交互作用增加其耐熱性質。但是當無機 TiO₂ 粉末的量添加到 5%時，熱裂解溫度反而降低，推測當無機 TiO₂ 的比例達到某程度後，無機 TiO₂ 分子間脫水聚合的比例會增加，而產生團聚堆積形成立體障礙後，因此與 PVA 之間的鍵結數反而減少，因此熱裂解溫度反而下降。另外純 PVA 做完熱裂解實驗時的灰分殘留量為 1.92%，當加入無機 TiO₂ 粒子時，其灰分隨添加 TiO₂ 比例越多，所殘留之灰分也隨之增加。由表 1 實際與理論灰分之相差值來推論，當 PVA/TMPS/TiO₂ 複合材料進行完高溫裂解後所測得之實際灰分，比起純無機組成的理論灰分高約 2.16~5.35wt%，表示有機 PVA 與經 TMPS 改質之無機 TiO₂ 形成了良好的共價鍵結因此提升了複合材料之耐熱性質。而實際與理論灰分的相差值越大，則代表有機 PVA 與改質後之 TiO₂ 形成之共價鍵結數量越多，有可能形成耐熱性質更好之網狀結構。

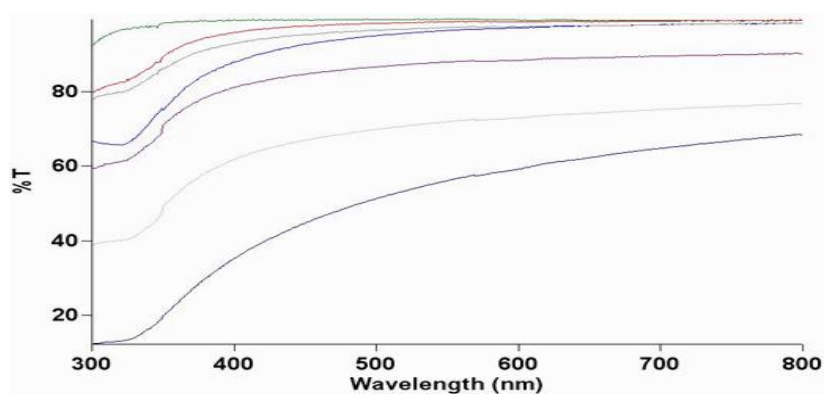
表 1 不同比例 TiO₂ 之 PVA/TMPS/TiO₂ 複合材料 Td 點與灰分

編號	TiO ₂ 比例 (wt%)	Td (°C)	實際灰份 (wt%)	理論灰份 (wt%)	相差值 (wt%)
A	0	256.54	1.92	0	1.92
B	1	266.78	3.87	1.72	2.16
C	2	269.08	5.31	2.32	2.99
D	3	272.65	7.25	2.93	4.32
E	4	276.14	8.79	3.54	5.35
F	5	270.12	10.25	4.16	5.09

(二) PVA/TMPS/TiO₂ 複合薄膜物性分析

1. 光穿透度分析

從圖 10 可以看出來所製備出的 PVA/TMPS/TiO₂ 複合薄膜的光穿透度，以 B 為例的時候的光穿透率可達到 90%以上，透明度良好，但隨著 TiO₂ 添加的比例增加在可見光的光穿透度會逐漸下降。以另外在紫外光區的透光性也隨著 TiO₂ 添加比例的上升，遮蔽紫外光的效果越明顯，以表 2 的 G 為例在紫外光區波長為 300nm 時的光穿透率為 12.1%，代表可以阻擋 87.9% 波長為 300nm 的紫外光。這是因為無機 TiO₂ 粒子本身是具有對紫外光遮蔽的能力，因此當添加的比例越多時所製備出來的複合薄膜的透明度雖然會隨著比例而下降，但相對的遮蔽紫外光的能力會隨著比例上升而上升，故本研究所合成出來的複合薄膜可以做為遮蔽紫外光之應用。

圖 10 不同比例 TiO_2 之 PVA/TMPS/ TiO_2 複合材料 UV-Vis 穿透圖表 2 不同比例 TiO_2 之 PVA/TMPS/ TiO_2 複合薄膜穿透率

編號	TiO_2 比例(wt%)	700nm 穿透率(%)	300nm 穿透率(%)
A	0	99.058	92.297
B	1	98.587	80.136
C	2	97.849	77.345
D	3	97.130	66.364
E	4	90.182	59.132
F	5	76.484	32.169
G	10	68.493	21.100

2. 硬度及厚度測試

厚度的測試是使用 QuaNix 4200S 來測試，將待測之 PVA/TMPS/ TiO_2 複合材料用旋轉塗佈渡在光學玻璃後再放置在厚度計儀器之平台上，將儀器垂直於待測之平台，輕接觸於平台表面即可測得待測薄膜之厚度，重複數次取平均值即可得到數據。

硬度的測試是先將合成出來的 PVA/TMPS/ TiO_2 複合材料用旋轉塗佈儀鍍在光學玻璃後再利用鉛筆硬度計進行刮痕測試。先將鉛筆前端磨平後，固定在測試台車上，調整角度使之能輕觸光學玻璃的表面，輕推鉛筆硬度計台車觀察光學玻璃上之薄膜表模有無鉛筆所留下的刮痕痕跡，此動作重複數次取平均值，下表為將實驗數據整理後所得到之表 3，如下所示：

表 3 不同比例 TiO_2 之 PVA/TMPS/ TiO_2 複合薄膜硬度及厚度

編號	TiO_2 比例(wt%)	硬度	厚度(μm)
A	0	3H	2.05
B	1	5H	2.10
C	2	5H	1.98
D	3	6H	2.12
E	4	6H	2.02
F	5	6H	2.08

3. 導電度測定

下表 4 為合成過程中摻入不同比例無機 TiO₂ 所製備之複合薄膜，薄膜厚度為 1.98~2.12 μm ，利用超絕緣儀 SM8200 來測得 PVA/TMPS/TiO₂ 複合薄膜之表面電阻值，並探討此奈米複合薄膜表面電阻與所添加不同比例之無機 TiO₂ 粉末之關係。所測得之實驗數據整理成下表，從表可以得之當沒有添加無機 TiO₂ 粉末時，所測得之表面電阻為 $2.15 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ ，而當添加無機 TiO₂ 粉末時，發現表面電阻略為下降，從 $2.15 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ 下降至 $2.52 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ ，約下降 10 倍左右，且趨勢有隨著所添加之無機 TiO₂ 粉末比例越多而下降的越多，這是因為隨著添加無機 TiO₂ 比例越多，本身無機 TiO₂ 具有良好的導電性，所合成之無機 TiO₂ 均勻分散在有機基材中，有助於在聚合物基材形成導電通路，但是當添加過量之無機 TiO₂ 有可能會造成在有機 PVA 基材表面分散不均勻，可以從圖 3-5-1 看出在 TiO₂ 比例從 4% 到 5% 的時候導電度下降的趨勢變緩，推測是開始發生團聚現象。而本研究所製備之 PVA/TMPS/TiO₂ 複合薄膜，達到可消除靜電等級的薄膜，表面電阻在 $10^5 \sim 10^{12} \Omega/\text{cm}^2$ 之間。

表 4 不同比例 TiO₂ 之 PVA/TMPS/TiO₂ 複合薄膜之表面電阻

編號	TiO ₂ 比例(wt%)	硬度	厚度(μm)	表面電阻(Ω/cm^2)
A	0	3H	2.05	2.15×10^{10}
B	1	5H	2.10	7.94×10^9
C	2	5H	1.98	5.74×10^9
D	3	6H	2.12	3.81×10^9
E	4	6H	2.02	2.75×10^9
F	5	6H	2.08	2.52×10^9

(三) PVA/TMPS/TiO₂ 複合薄膜表面形態分析

PVA/TMPS/TiO₂ 複合薄膜的表面型態，場發式電子顯微鏡(FE-SEM)來觀察，藉由 FE-SEM 來檢測 TiO₂ 粒子之平均粒徑大小，接著觀察由無機 TiO₂ 粉末經 TMPS 改質後是否有均勻分散在 PVA 基材上。圖 11 為添加 3wt% 無機 TiO₂ 粉末的複合薄膜 FE-SEM 圖，可以觀察到此薄膜內的無機 TiO₂ 粒子平均粒徑約在 30~40nm 之間，且無機 TiO₂ 粒子均勻分散在 PVA 基材中；由圖 12 可以觀察到，當無機 TiO₂ 粉末添加比例至 4wt% 時，由於無機 TiO₂ 粉末添加量的提升使得 TiO₂ 分子間彼此聚集成較大的顆粒，可以觀察到 TiO₂ 的平均粒徑增加至 40~50nm，不過雖然粒徑變大，但還是均勻的分散在有機 PVA 基材中；接著當無機 TiO₂ 粉末添加比例至 5wt% 時，由圖 13 可以觀察到，無機 TiO₂ 粉末聚集的情況變得更加的明顯，此時已經發生較明顯的團聚，由圖可以觀察到粒徑已經達約 100nm 左右。因此在本實驗中，當添加的無機 TiO₂ 粉末比例在 4wt% 以下之粒徑，成功達到奈米尺寸，且在有機 PVA 基材中分散良好，而且沒有明顯的團聚現象，但是當 TiO₂ 添加比例超過 4%，可以觀察到有明顯團聚發生。

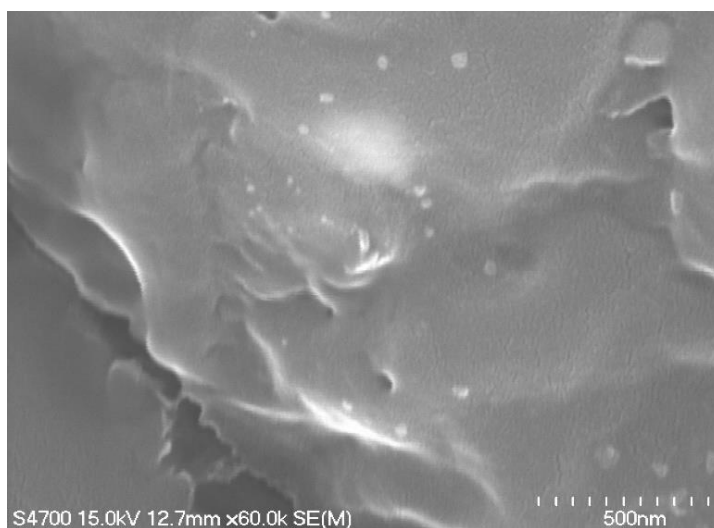


圖 11 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合薄膜之 FE-SEM 圖

註：TiO₂ 粉末含量為 3wt%，粒徑尺寸為 30~40nm

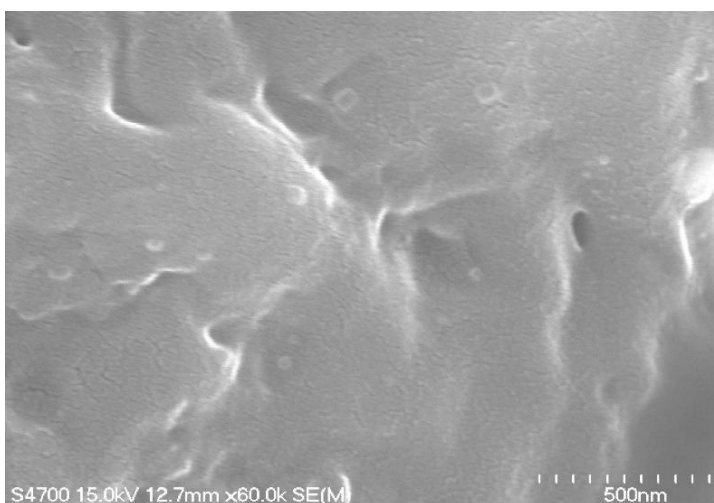


圖 12 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合薄膜之 FE-SEM 圖

註：TiO₂ 粉末含量為 4wt%，粒徑尺寸為 40~50nm

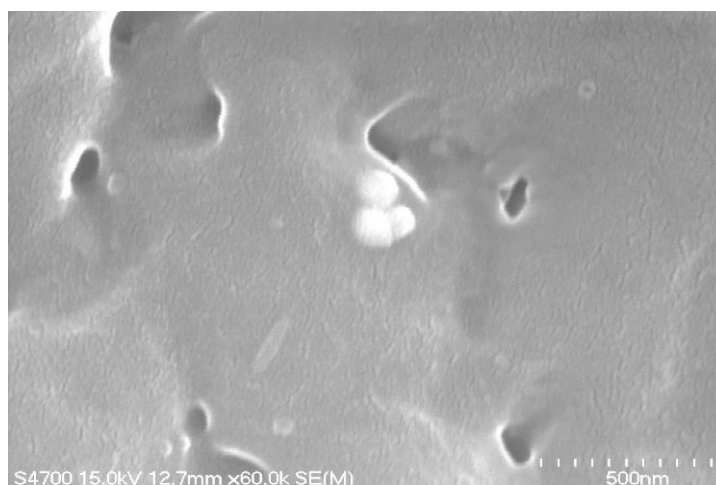


圖 13 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合薄膜之 FE-SEM 圖

註：TiO₂ 粉末含量為 5wt%，粒徑尺寸為 100~150nm

(四) PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合薄膜光降解測試

為了測試所合成出來之 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合薄膜是否有光催化降解的能力，因此進行了光降解實驗，使用紫外光燈管進行照射，燈管波長為 350nm，待降解的溶液是使用 methylene blue(亞甲基藍)以及 methyl red(甲基紅)，濃度皆為 $3 \times 10^{-5} \text{M}$ ，測試儀器使用 UV-Vis 光譜儀，選用的奈米複合薄膜是綜合上述物理性質較好的含 4%無機 TiO₂ 粉末之 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合膜。

圖 14 是 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合薄膜對 methylene blue 進行吸附的 UV 圖，目的是測試本論文製備出來的奈米複合薄膜是否會同時進行吸附以及降解，為了避免這種情況發生，所以先進行吸附測試，達吸附平衡後再進行紫外光催化降解 methylene blue。由圖 15 之 methylene blue 吸附 UV 光譜局部圖，經過一段時間後吸附的吸收度趨於平衡，平衡後即可進行紫外光降解之步驟。從圖 16 可以看到所合成之含 4%無機 TiO₂ 之 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合薄膜在紫外光的催化下對於 methylene blue 的降解效果，可以發現在本研究所合成之薄膜在 30 分鐘左右幾乎能把 methylene blue 降解至 9%。

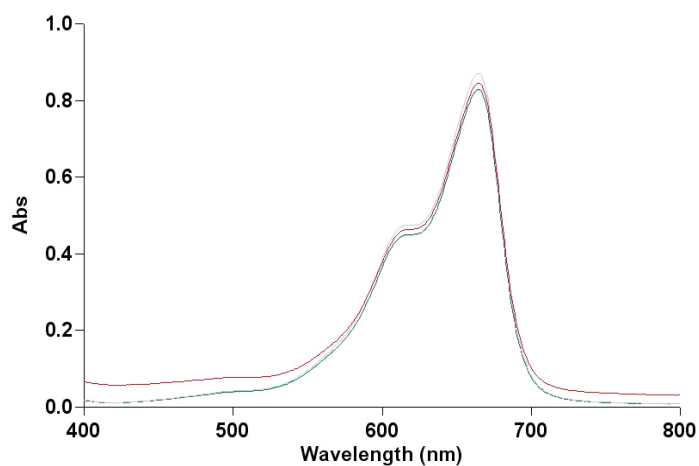


圖 14 methylene blue 吸附之 UV-Vis 光譜圖

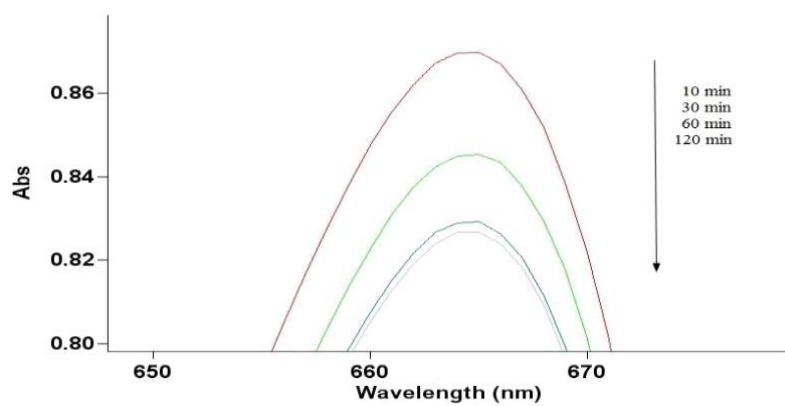


圖 15 methylene blue 吸附 UV-Vis 光譜局部圖

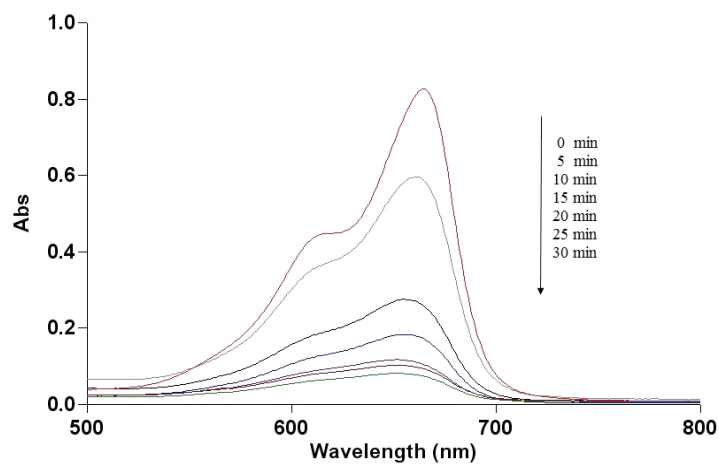


圖 16 methylene blue 經紫外光光催化降解之 UV-Vis 吸收光譜圖

圖 17 本研究製備的 4%無機 TiO₂ 粉末之 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合薄膜對 methyl red 降解前先進行吸附的 UV 光譜圖，在約 90min 的時候吸附達到平衡，接著進行紫外光光催化降解的步驟，圖 18 吸附平衡後進行在紫外光的催化下對於 methyl red 的降解效果，從圖可以看到本研究所製備之薄膜在紫外光的降解大約只要 60min 就能將 methyl red 降解完全。

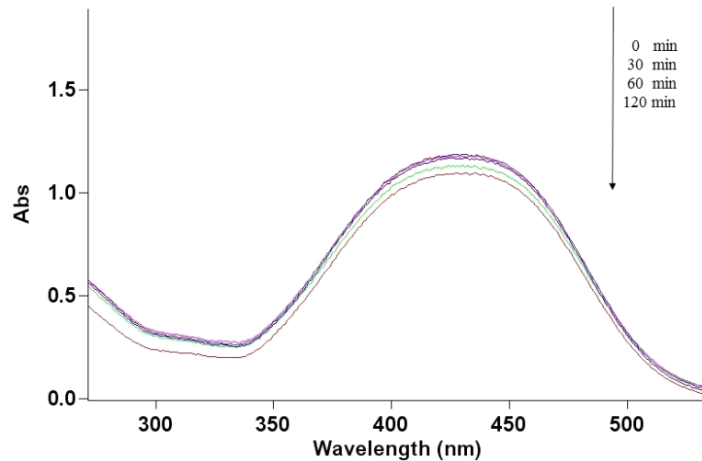


圖 17 methyl red 吸附之 UV-Vis 吸收光譜圖

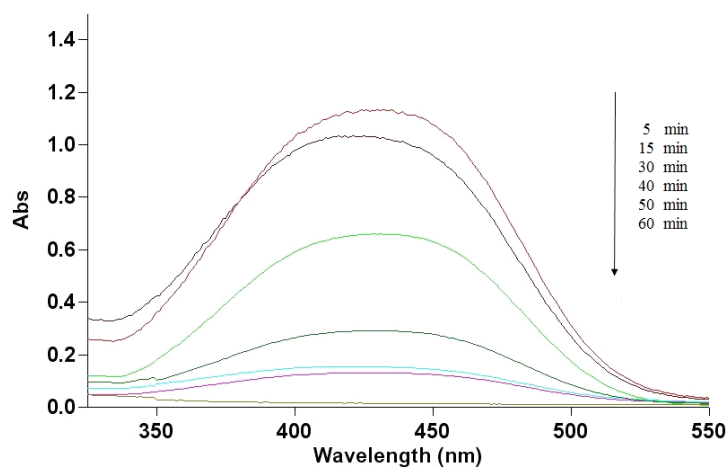


圖 18 methyl red 經紫外光光催化降解之 UV-Vis 吸收光譜圖

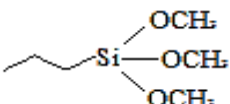
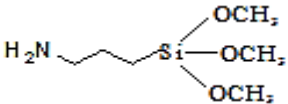
三、相關文獻比較

下表 5 是本研究所合成出含不同比例 TiO₂ 之 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合材料的物理性質，而表 6 為本研究 PVA/TMPS/TiO₂ 奈米複合材料之與文獻[7]所製備之 PVA/KH550/TiO₂ 奈米複合材料之比較。

表 5 不同比例 TiO_2 之 PVA/TMPS/ TiO_2 奈米複合材料物理性質

編號	TiO_2 比例 (wt%)	700nm 穿透率(%)	300nm 穿透率(%)	硬度	厚度 (μm)	表面電阻 (Ω/cm^2)	Td ($^{\circ}\text{C}$)	灰份 (%)
A	0	99.058	92.137	3H	2.05	2.15×10^{10}	256.54	1.92
B	1	98.587	80.136	5H	2.10	7.94×10^9	266.78	3.87
C	2	97.849	77.345	5H	1.98	5.74×10^9	269.08	5.31
D	3	97.130	66.364	6H	2.12	3.81×10^9	272.65	7.25
E	4	90.182	59.132	6H	2.02	2.75×10^9	276.14	8.79
F	5	76.484	32.169	6H	2.08	2.52×10^9	270.12	10.25

表 7 本研究與相關文獻之比較

	本研究	文獻[7]
矽氧烷偶合劑		
合成方法	溶膠—凝膠法	超聲波震盪法
Td($^{\circ}\text{C}$)	276.1	269.3
700nm 穿透率(%)	平均 90 以上	80 以下
300nm 穿透率(%)	12.1	2
分散性	分散均勻	團聚明顯
TiO_2 粒徑(nm)	30~40	80~90
硬度(摩式硬度)	6H	—
表面電阻(Ω/cm^2)	2.52×10^9	—
降解能力(30min)	90%左右	—

伍、結論

綜合以上 IR 結構鑑定、熱性質、光穿透性質、機械性質、導電性質以及表面形態分析結果顯示，PVA/TMPS/ TiO_2 奈米複合薄膜以最佳的配方 1.5/0.1/0.0667 合成出來，且此薄膜具有良好之光催化降解能力。

參考文獻

- [1] R. W. Mattewz, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 3328-3333.
- [2] U. Stafford, K. A. Gary, P. V. Kamat, *J. Catal.*, 1997, 4167, 25-32.
- [3] J. M. Herrmann, *Catal. Today*, 1999, 53, 115-129.

- [4] C. M. Bertelsen, F. J. Boerio, *Prog. Org. Coat.*, 2001, 41, 239-246.
- [5] D. L. Versace, M. Oubaha, R. Copperwhite, C. C. Barghorn, B. D. Mac Craith, *Thin Solid Films*, 2008, 516, 6448.
- [6] W. A. Rahman, N. Adenan, R. Rasit, H. Sulaimman, *J. Appl. Sci.*, 2009, 9, 3041-3047.
- [7] M. Shadpour, B. Abdolvahid, *Prog. Org. Coat.*, 2011, 71, 391-398.

