

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

第一名

052402

有膜有漾-幾丁聚醣&聚乙烯醇薄膜探討

學校名稱：國立花蓮高級中學

作者： 高一 廖祥羽 高一 陳柏熏	指導老師： 林于人
-------------------------	--------------

關鍵詞：親疏水性、抗張程度、抗腐蝕性

得獎感言

科學，是理性的搖籃，是追尋真理的途徑，更重要的是，它是一趟永無終點站的旅程。如今回想起科展的點點滴滴，迴盪在腦海中的，不是上台受獎時的驚喜雀躍，而是這一路走來，最辛苦，卻也是最甘醇的那段回憶。還記得當時的異想天開，只覺得若能夠自己做出塑膠該是件多麼酷的事啊！沒想到，這般無厘頭的想法，卻真的在冷冽的寒假中付諸實行了，頂著寒風，在學校的化學實驗室裡，絞盡腦汁，用盡一切方法，只為了從那一袋袋蝦殼之中，萃取出既量少又不甚純的幾丁聚醣。儘管如此，當在經歷重重失敗後，看到成功製成的薄膜，與夥伴相視的那一剎那，看到的，是疲憊，更是難以言喻的成就感。

在這短短的五個月之中，大半記憶都是在大學的實驗室中渡過，酸甜苦澀，也算是盡嘗一輪，還記得當時僥倖自校內科展中脫穎而出，在老師的介紹下，有幸來到大學來接觸精密儀器，使得我們的研究能夠更加完整，很感謝教授及研究生們，不但願意出借空間讓我們做實驗，還不辭辛勞的從旁協助我們進行實驗。在這段時間裡，早出晚歸對我們來說成了家常便飯，對於實驗的不斷失敗也早已習以為常。科展，讓我們真正體會到，科學，絕非如教科書上的那般完美無缺，能夠使用的數據總是隱身在茫茫的失敗結果之中，大海撈針，就是我們的寫照。

在經過這段時間的磨練，親身體驗從事科學研究真的不是件容易的事，要有發想，再到觀察，進行實驗，最後產出結果。而科展就是要我們把長時間累積下來的努力在短短十分鐘內表達出來，這也是科展為什麼不容易。也就是因為這看似不可能的挑戰，我們希望能藉由我們的作品把它化為可能。

而在全國賽的這五天，不只是各個作品間的較勁，更多的是與同好間的交流，且彼此精進，大家互相討論彼此實驗上的困境，或是抱持著懷疑的精神，建議彼此的作品，讓研究的價值更加提升。但這之後，大家又各自追逐夢想，而仍不忘的是最初那份對科學的熱情，想著那段震撼的見聞，那麼辛苦就值得了。

回首這段參展的過程，從起初我們連題目都未曾確定，到了校內選拔時實驗誤差極大的結果，再到與宜蘭大學合作進行我們材料的檢測，這樣一步一步的聚焦我們的研究，使得我們才能展現一次比一次完整的作品。

這些除了要感謝周末常常陪伴我們在研究室裡做實驗的學長，還要感謝我們的指導老師幫我們找到一個適合我們研究主題的實驗室，讓我們能夠盡情揮灑我們的靈感，另外，要是沒有教授、學長和老師們在旁幫我們拔除不相干的雜草，我們是無法將養分專心的灌輸成一棵大樹，而我們能夠順利地做我們熱愛的實驗，最重要的莫過於有家人們的支持，就像是你們常常已經很晚卻還到學校、火車站接送我們，讓我們安穩穩穩的做研究。我們是相當的幸運能受到那麼多人的協助與指導，才能體驗到這樣一個雖然辛苦卻十分充實的研究歷程。



布置好海報，準備比賽。

摘要

我們的研究主要是將身邊隨處可見的蝦殼，取蝦殼中的幾丁聚醣，將幾丁聚醣與聚乙烯醇混合製成薄膜，探討薄膜不同面向的特性，發現就薄膜表面結構來看，在打過氮氣電漿後，出現-NH 及-CN 基，且 PVA 比例越高，差異越明顯。混合薄膜中幾丁聚醣比例越高，越疏水。純 PVA 薄膜經高溫處理後變得親水性增加，若應用於製作塑膠品，在使用後的回收程序，只要加熱即可輕易溶於水。純 PVA 的應變（延展性）最佳，而 PVA 與幾丁聚醣比例 1：1 混合的薄膜可承受的力最大，可運用於抗形變及耐重的材料。有薄膜的不鏽鋼表面，比單純的不鏽鋼表面有更佳的抗腐蝕性，應用於人體內做生醫用途有其潛力。藉由此薄膜的抗腐蝕性和抗張性，或許可應用於改善血管支架外膜的材料性能。

壹、研究動機

為了解決塑膠帶來諸多麻煩，我們嘗試搜尋解決之道，在讀到基礎化學（二）第四章時，驚訝的發現有許多天然原料也能拿來製造出塑膠，就好比玉米澱粉，或是蝦殼。所以我們選擇日常生活中容易取得的蝦殼著手，利用蝦殼內含有幾丁聚醣，且具有生物可分解性，更重要的是幾丁聚醣對人體無毒無害，但光靠蝦殼中幾丁聚醣形成的膜，會在酸性溶液中分解，因此我們加入另一樣也無毒無害的聚乙烯醇，與幾丁聚醣進行不同比例的混和。我們希望製作出類似塑膠的薄膜，來取代市售的塑膠製品，進而達到永續發展的理念！

貳、研究目的

從蝦殼中萃取幾丁質，經去乙醯化得到幾丁聚醣（Chitosan,CS），再加聚乙烯醇（Polyvinyl Alcohol,PVA）製成不同比例之 PVA/CS 複合薄膜。

- 一、比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的結構
- 二、比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的表面型態
- 三、比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的親疏水性

(一) 比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜經電漿表面處理前後的親疏水性

(二) 比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜經不同溫度熱處理後的親疏水性

四、比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的抗張程度

五、比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的抗腐蝕性




參、研究設備及器材

一、儀器

<p>水接觸角量測儀</p>  A computer workstation with a monitor displaying a contact angle measurement software interface. The monitor shows a dark circular spot on a light background, representing a liquid droplet on a surface.	<p>鍍金機</p>  A gold plating machine with a cylindrical tank containing a yellow liquid. The machine has a control panel with a digital display and several buttons.	<p>掃描式電子顯微鏡 (SEM)</p>  A scanning electron microscope (SEM) with a large objective lens and a camera attached. It is connected to a computer system for image capture and analysis.
<p>大氣電漿機 (APPJ)</p>  A large industrial machine with a gas cylinder on the left and a complex assembly of pipes and valves on the right. It is used for atmospheric plasma jet treatments.	<p>萬能拉力機</p>  A universal tensile testing machine with a vertical frame and a central testing area. It is used for measuring the mechanical properties of materials.	<p>裁壓機</p>  A white compression press machine with a large vertical cylinder and a horizontal platen. It is used for compressing samples into thin films or pellets.
<p>電化學機</p>  An electrochemical workstation with a computer monitor and a control unit. It is used for electrochemical experiments and measurements.	<p>傅立葉轉換紅外線光譜儀</p>  A Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer with a large white body and a black sample compartment. It is used for identifying chemical compounds based on their infrared spectra.	<p>磁石加熱攪拌器</p>  A magnetic heating stirrer with a white top and a metal base. It is used for heating and stirring samples in a laboratory setting.

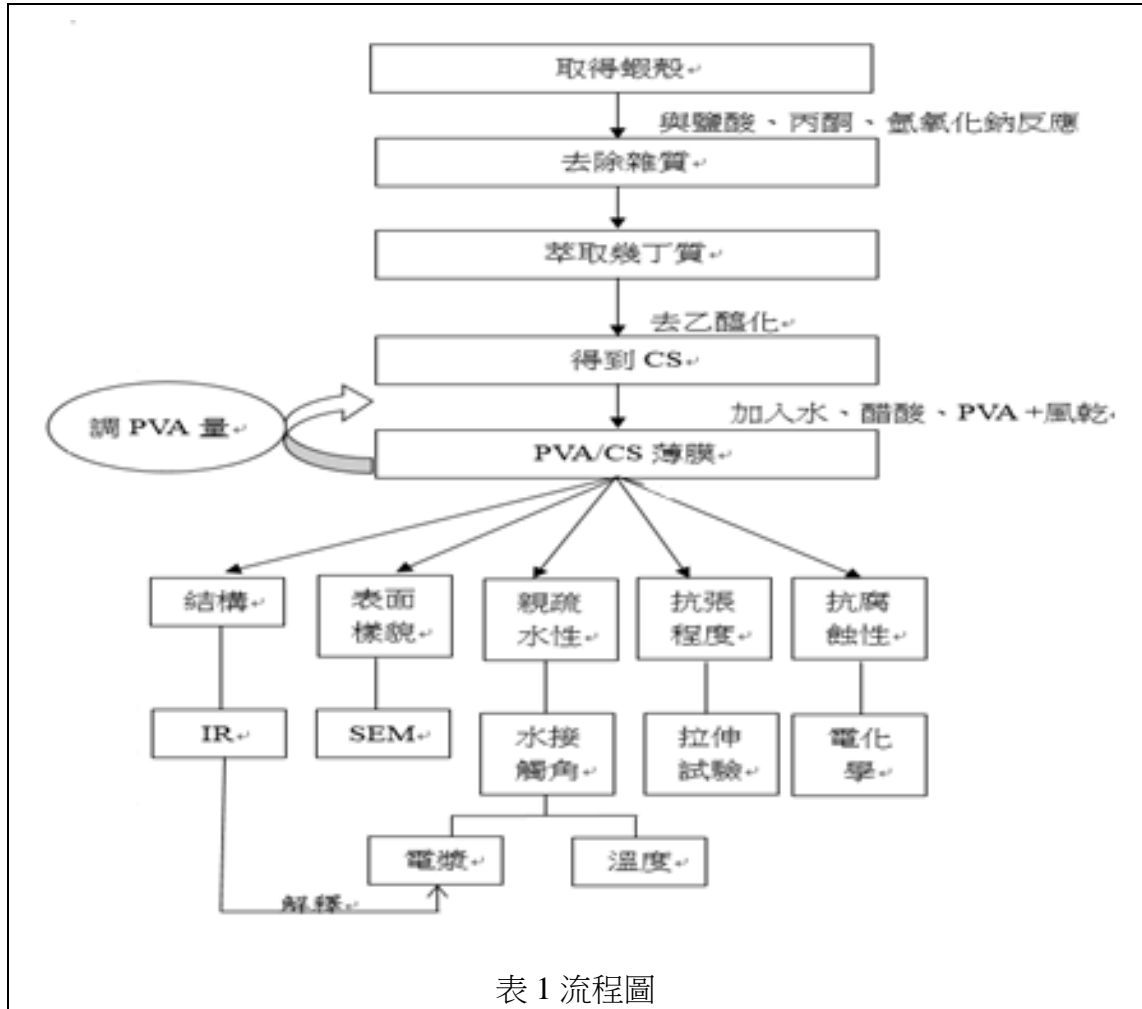
<p style="text-align: center;">pH 計</p> 	<p style="text-align: center;">烘箱</p> 	<p style="text-align: center;">電子秤</p> 
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

二、藥品與器材

<p style="text-align: center;">厚度器</p> 	<p style="text-align: center;">游標尺</p> 	<p style="text-align: center;">裁切模型</p> 
<p style="text-align: center;">氫氧化鈉 (NaOH)</p>	<p style="text-align: center;">鹽酸 (HCl)</p>	<p style="text-align: center;">林格氏液</p>
<p style="text-align: center;">培養皿</p>	<p style="text-align: center;">燒杯</p>	<p style="text-align: center;">量筒</p>
<p style="text-align: center;">金箔片</p>	<p style="text-align: center;">膠帶</p>	<p style="text-align: center;">剪刀</p>
<p style="text-align: center;">316L 不鏽鋼片 (SS)</p>	<p style="text-align: center;">幾丁聚醣 (CS) (蝦殼粉)</p>	<p style="text-align: center;">聚乙烯醇 (PVA)</p>
<p style="text-align: center;">甘汞電極</p>	<p style="text-align: center;">醋酸與丙酮</p>	<p style="text-align: center;">鐵盤</p>
<p style="text-align: center;">玻璃棒</p>	<p style="text-align: center;">滴管</p>	<p style="text-align: center;">容量瓶</p>

肆、研究過程或方法

一、流程圖



二、文獻探討

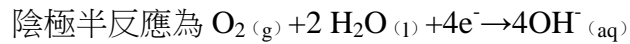
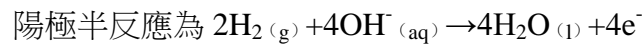
(一) 電化學

1. 腐蝕

在金屬腐蝕作用過程，必然涉及金屬和環境中成分之間的反應，從而發生狀態的變化，導致新化合物（亦即腐蝕產物）的形成。金屬材料在水溶液中（或含水分的大氣環境下）的腐蝕程序，本質是電化學反應，腐蝕反應涉及帶電離子通過金屬-電解質溶液之間界面的電子轉移反應。金屬的被氧化（即失去電子）和水溶液中的特定物種的被還原（獲得電子），可以同時在金屬表面的不同位置進行，只要這些位置是反應所須活化能最低的場所即可。

2. 金屬腐蝕的基本程序

水溶液中金屬腐蝕的基本程序包括金屬的陽極溶解，即陽極氧化半反應，及水溶液中氧化劑的陰極還原半反應。這些反應乃是穿越金屬與水溶液界面而發生的電荷轉移反應，其進行有賴於金屬和溶液界面之電位差的存在。本實驗所使用的溶液為林格氏液，其 pH 值 6.0~7.5（中性、弱酸性溶液）。



3. 裝置圖

甘汞電極是量測試片在目前環境下的電位（參比電極），不鏽鋼片為欲測量的試片，白金為與試片形成迴路供電流通。

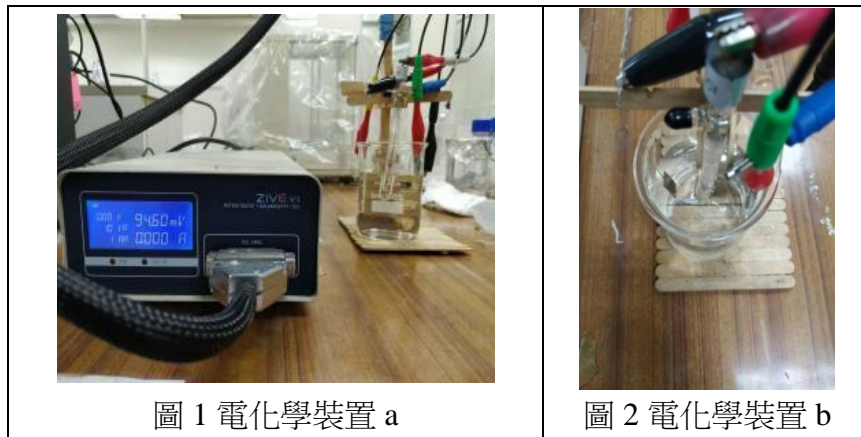


圖 1 電化學裝置 a

圖 2 電化學裝置 b

4. 極化曲線

曲線可分為陰極極化曲線與陽極極化曲線，陰極極化曲線代表整個實驗過程中，水的還原，而陽極極化曲線代表金屬試片的氧化。腐蝕電流（ I_{corr} ）的大小可代表腐蝕速率的快慢，抗腐蝕性越好的材料，其腐蝕反應越慢，腐蝕電流也相對變小，而腐蝕電位（ E_{corr} ）的大小則代表金屬發生離子化（失去電子）的電化學的反應能力，此數值越大代表抗腐蝕性越好，金屬越穩定。

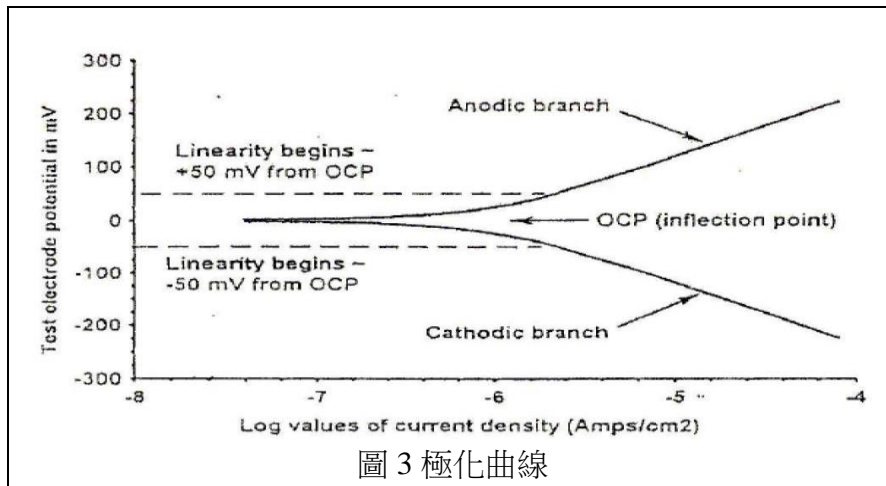


圖 3 極化曲線

(二) 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR)

1. 傅立葉轉換紅外線光譜

利用傅立葉轉換，將微弱的信號從複雜的環境內取出，提升信號的強度，來達到分析圖譜的目的。在 FT-IR 因移動鏡的位置改變而與分光光束產生光程差，再造成干擾，得到特定頻率的紅外光線。因為沒有夾縫造成光線損失的問題，因此透光度大幅提升，且頻率可以精確地控制，使得解析度提高。

2. 分析紅外線光譜

(1) 先分析峰位，即吸收波峰在光譜的位置

(2) 再分析吸收波峰的強度及寬度

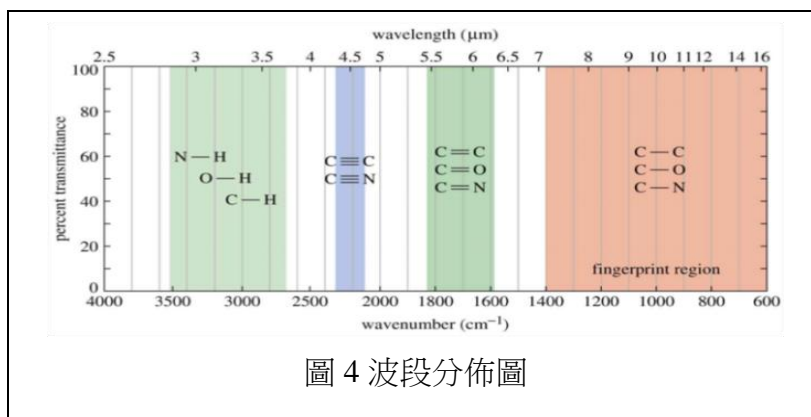


圖 4 波段分佈圖

(三) 水接觸角

水接觸角的大小與表面的親、疏水性習習相關，當物質與水滴的接觸角越大，疏水性越高；物質與水滴的接觸角越小，親水性越高。一般而言，水滴在表面所

形成的接觸角度，若小於 10 度以下的表面，可稱為超親水性；接觸角介於 10~90 度之間為親水性；90~120 度為疏水性，超過 120 度以上者，則稱為超疏水性。

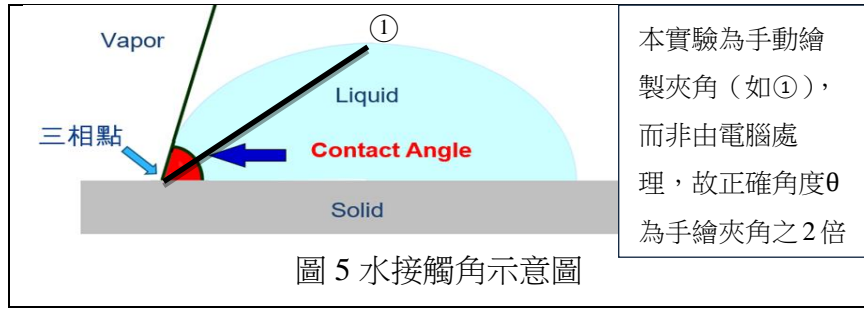


圖 5 水接觸角示意圖

(四) 拉伸試驗

1. 工程應力 (σ) 可定義為：

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{式一})$$

F：垂直試片橫截面的瞬間作用負荷 (N)
 A0：負荷作用前，橫截面面積 (m²)
 σ ：工程應力(MPa) (其中 1MPa=10⁶N/m²)

2. 工程應變 (ε) 可定義為：

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{式二})$$

l₀：負荷前的原來長度 (m) l：受力瞬時長度 (m)
 Δl ：瞬間變形伸長量 (m) ε ：工程應變 (無單位)

3. 結構變形或應變的程度是依據所施加的應力大小而定，在承受較低的拉伸應力情況時，應力與應變可呈如下之比例關係：

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{式三})$$

E：楊氏模數 (MPa)

而應力和應變成比例的變形稱彈性變形，可視為材料抵抗彈性變形的能力。

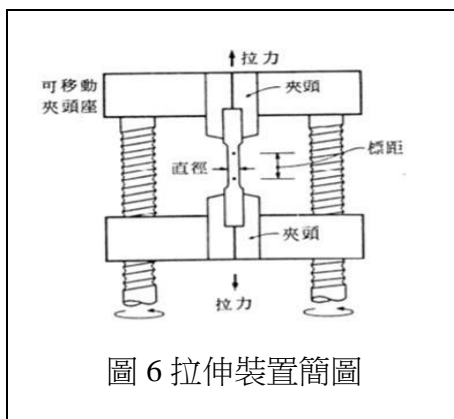


圖 6 拉伸裝置簡圖

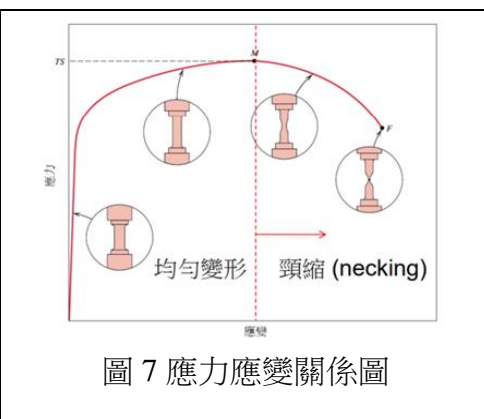


圖 7 應力應變關係圖

(五) 電漿-表面機能化

本實驗使用『氬氣』為電漿進氣來源，在反應過程中，較弱鍵結先被電漿活性粒子破壞，進而與氬離子鍵結成高反應性官能基，達到活化高分子表面的效應，

而本實驗常見的高反應性官能基為-NH₂ (3000-3300)、-CN (1000-1250)、-NH (1500-1800)、-OH (3300-3800)、-CO (700-900)、-CH (2500-2800) 等，可藉此來改變材料表面的反應活性或增加浸潤性等機能。

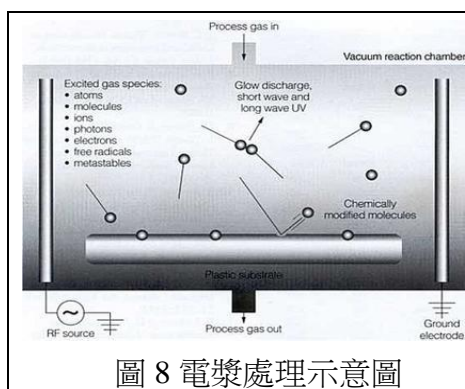


圖 8 電漿處理示意圖

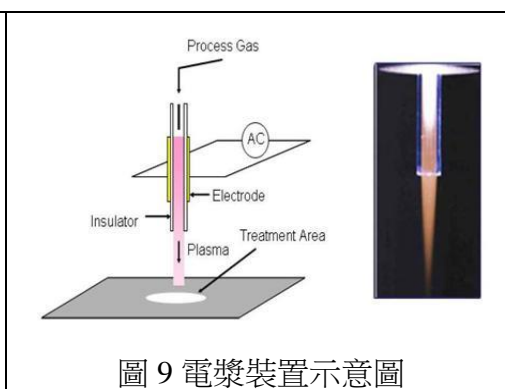
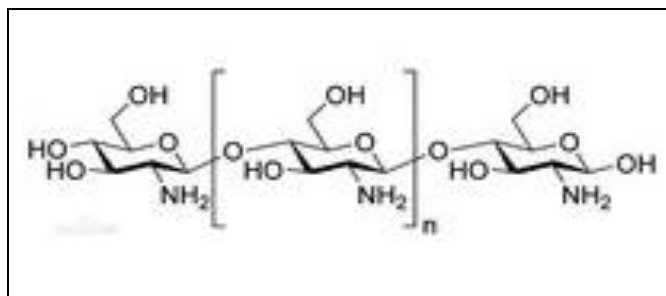


圖 9 電漿裝置示意圖

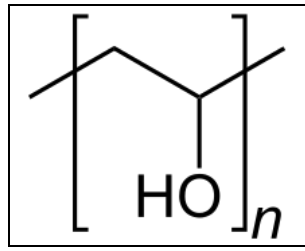
(六) 幾丁聚醣 (CS)

CS 是一種易溶於弱酸的含氮多醣類生物性分子，它的構造類似纖維素的直鏈狀醣類聚合物，不同的是纖維素在 C-2 位置上所接的是羥基 (-OH)，CS 在 C-2 位置上所接的則是乙醯胺基 (-NHCOCH₃) 或胺基 (-NH₂)。CS 廣泛分布在自然界中，主要存在於甲殼動物 (蝦、蟹等) 的外殼、節肢動物 (如昆蟲) 的外甲皮、軟體動物 (烏賊) 的外殼和內骨骼，以及真菌或酵母菌等微生物的細胞壁中。



(七) 聚乙烯醇 (PVA)

PVA 是一種白色顆粒狀，且安定、無毒的水溶性分子。PVA 具有良好的造膜性，形成的膜具有接著力、耐溶劑性、耐摩擦性、伸張強度與氧氣阻絕性。PVA 同時擁有親水基 (-OH) 及疏水基 (-C-C-) 兩種官能基，因此具有介面活性的性質，所以 PVA 可以做為高分子乳化，懸浮聚合反應時的保護膠體。



三、前置作業-薄膜製備

(一) 常見方法

1. 酵素法：主要是利用幾丁質去乙醯基酵素進行去乙醯基作用，酵素本身不會對幾丁質分子鏈作用造成降解。
2. 化學法：由於幾丁質分子鏈間有許多氫鍵，形成很緊密的結構，需要利用高溫強鹼進行去乙醯基反應，可得到幾丁聚醣。

雖然酵素法沒有鹼液污染的問題。但由於酵素反應效率較低，價格昂貴且需要較長的作用時間和適當的反應溫度，因此比較不實用。相對的，化學法所需的時間較短，故本實驗採用此法。

(二) 步驟：

1. 先將薄膜秤重，了解初始重量。(圖 10-1)
2. 取蝦殼和 12M 鹽酸 500ml 反應 30 分鐘，是為了去除蝦殼中的碳酸鈣。(圖 10-2)
3. 反覆以水沖洗，並以廣用試紙檢測，直到 $\text{pH} \approx 7$ 為止。(圖 10-3)
4. 將洗淨之蝦殼泡入丙酮 10 分鐘，去除蝦殼中蝦青素。因蝦青素易溶於丙酮。(圖 10-4)
5. 再將取得的蝦殼洗淨到 $\text{pH} \approx 7$ 後，置入 12.5M NaOH 中，以 80 度均勻攪拌 1 小時以去除蝦殼中的蛋白質。(圖 10-5)
6. 再將蝦殼，置入 50%NaOH 中，以 80 度均勻攪拌 12 小時，去除蝦殼中的乙醯基，使蝦殼中的幾丁質轉成幾丁聚醣。(圖 10-6)
7. 將得到的幾丁聚醣放入烘箱內烘乾。(圖 10-7)
8. 將烘乾的蝦殼，拿去磨碎機絞碎，將得到的粉末秤重，了解改變的重量。(圖

10-8)

9. 將得到的幾丁聚醣粉末分成不同比例，混以醋酸及不等量的 PVA，裝入鐵盤（模板）中，自然風乾。（圖 10-9）

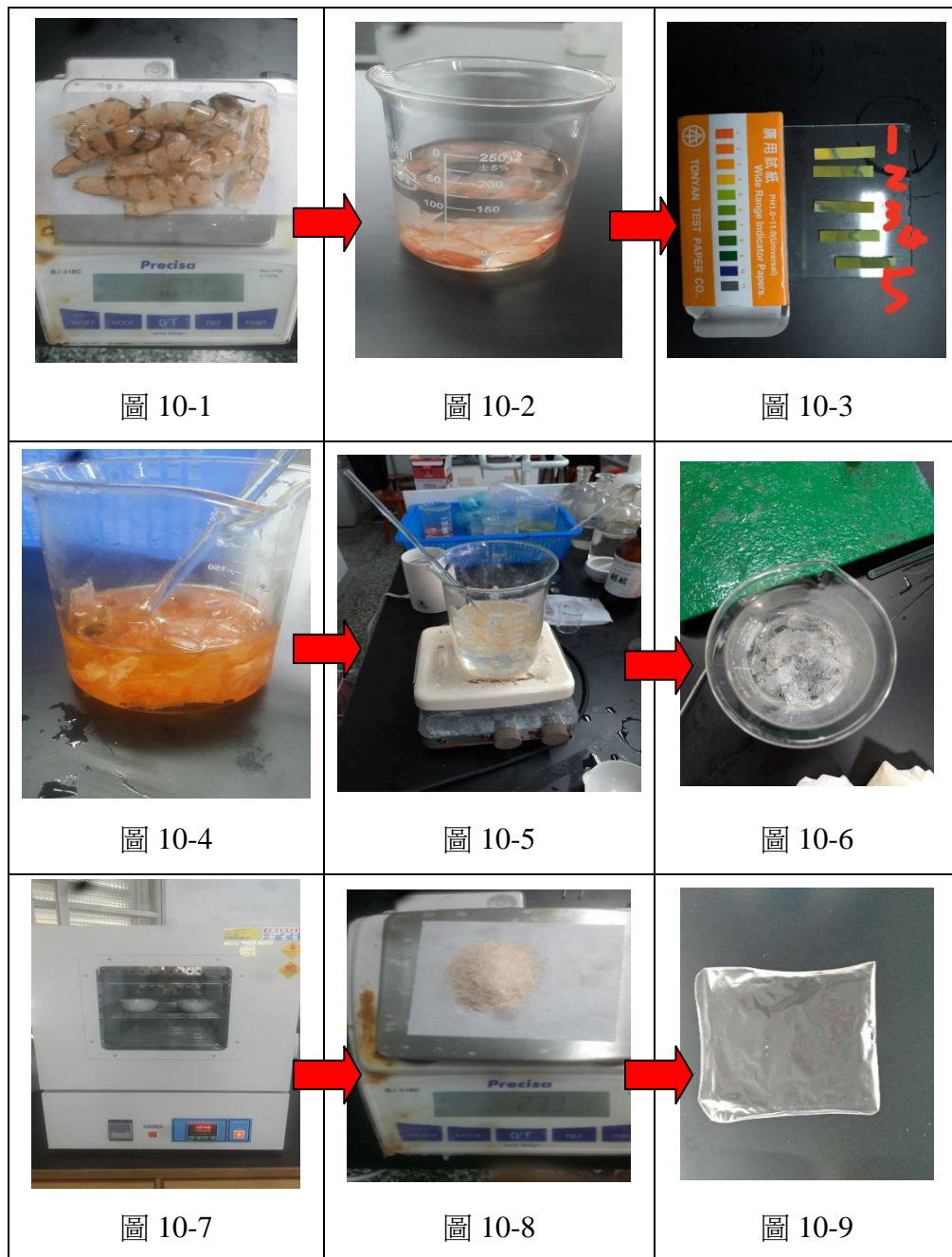


圖 10 製膜流程圖

四、實驗過程

(一) 實驗一：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的結構

1. 先各取一小片薄膜，放入 FT-IR 機中。
2. 經由機器的操控，得到各薄膜的光譜圖。

3. 利用所得的數據，配合 OriginPro 程式得到圖示。

(二) 實驗二：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的表面型態

1. 各取一小片薄膜，先於表面鍍上具導電性的金箔。
2. 再將膜放入 SEM 中，分別進行 10、100、500 倍的觀察。
3. 最後把薄膜表面情形拍下來。

(三) 實驗三：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的親疏水性

1. 比較不同比例的 PVA/CS 膜打電漿前後的親疏水性
 - (1) 取一小片薄膜至於載台上。
 - (2) 接著將針頭內的水，滴至薄膜。
 - (3) 經由電腦操控，計算各薄膜水支撐情形，並拍下結果。
 - (4) 利用所得的數據，配合 OriginPro 程式得到圖示。
2. 比較不同比例的 PVA/CS 膜經不同溫度加熱後的親疏水性
 - (1) 將薄膜置入溫度（40、60、80、100 度）的烘箱中 15 分鐘處理。
 - (2) 取一小片薄膜至於載台上。
 - (3) 接著將針頭內的水，滴至薄膜。
 - (4) 經由電腦操控，計算各薄膜水支撐情形，並拍下結果。
 - (5) 利用所得的數據，配合 OriginPro 程式得到圖示。

(四) 實驗四：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的抗張程度

1. 薄膜先利用裁剪機裁成長條型，並用厚度計及游標尺量測其厚度。
2. 再將條形薄膜架設至萬能拉力機，並調整至歸零狀態。
3. 經由電腦操控，計算各薄膜的應力、應變和楊氏模數。
4. 利用所得的數據，配合 OriginPro 程式得到圖示。

(五) 實驗五：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的抗腐蝕性

1. 先將不鏽鋼泡入調配的 PVA/CS 溶液中，將其表面沾滿溶液。
2. 取出放於培養皿，靜置數天到不鏽鋼表面呈膜。
3. 將各不鏽鋼片利用絕緣膠帶包裹，使不鏽鋼露出 2 平方公分的表面。
4. 接著將結果不鏽鋼片放入林格氏液中進行電化學實驗。
5. 經由電腦操控，計算各試片的 E_{corr} 和 I_{corr} 。
6. 利用所得的數據，配合 OriginPro 程式得到圖示。

伍、研究結果

一、 實驗一：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的結構

(一) FT-IR 圖譜說明：

1. PVA/CS 表聚乙烯醇的量 (g) / 幾丁聚醣的量 (g)。
2. NO 表打電漿前。
3. YES 表打電漿後。

(二) 使用器材：FT-IR。

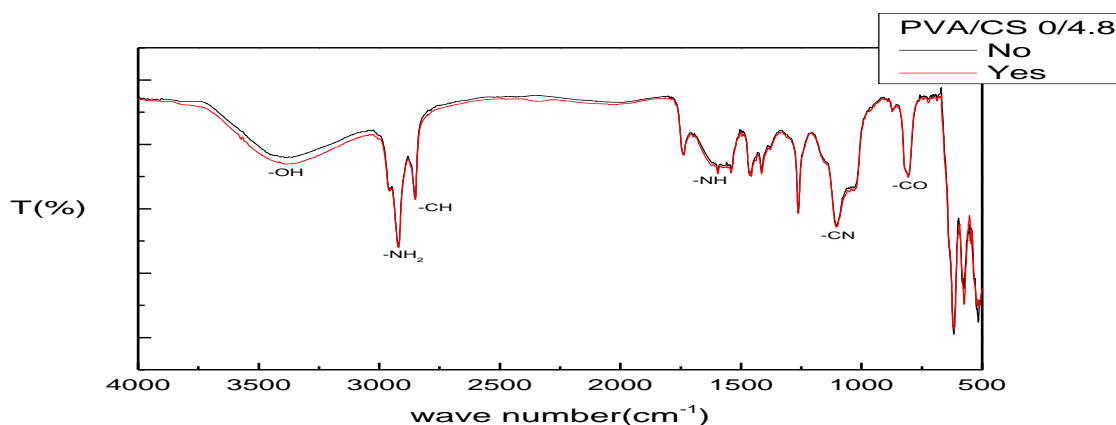


圖 11 FT-IR 圖譜 0/4.8

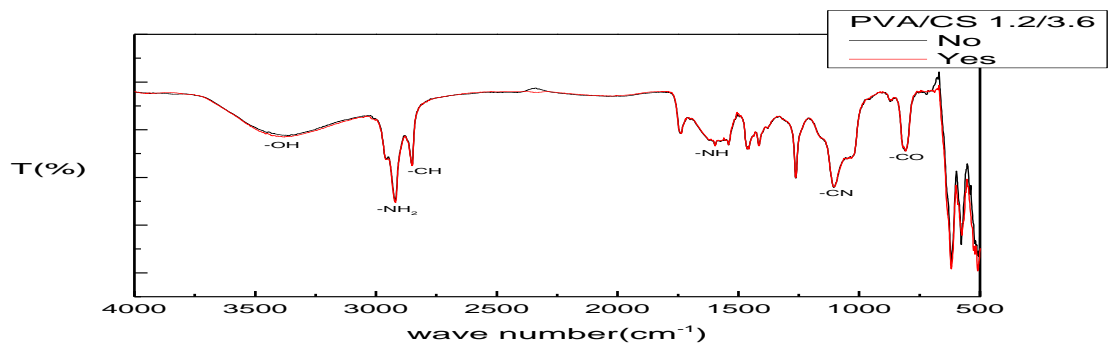


圖 12 FT-IR 圖譜 1.2/3.6

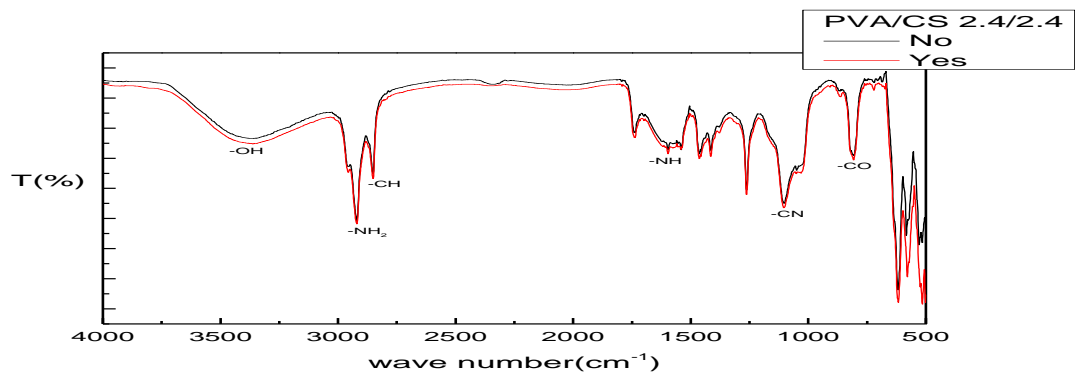


圖 13 FT-IR 圖譜 2.4/2.4

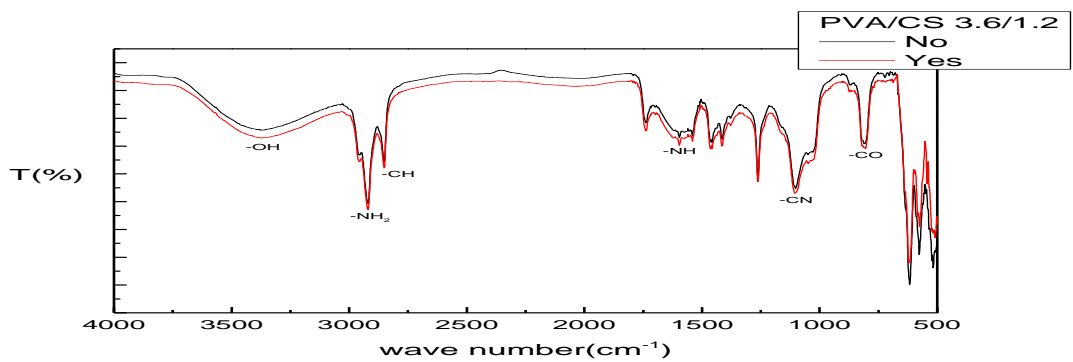


圖 14 FT-IR 圖譜 3.6/1.2

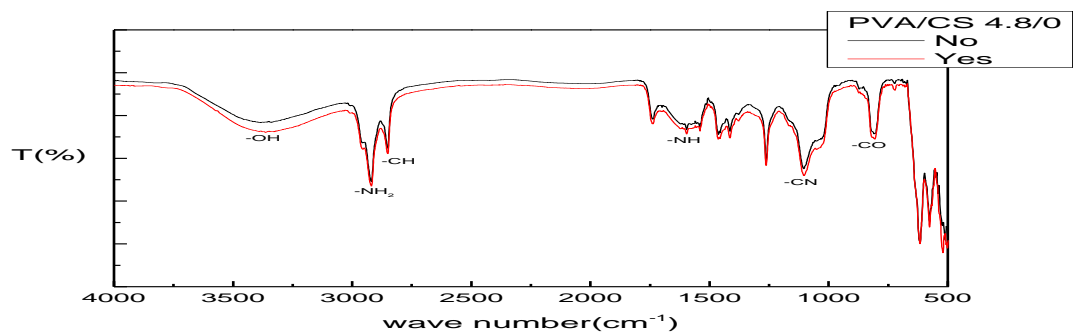


圖 15 FT-IR 圖譜 4.8/0

二、 實驗二：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的表面型態

(一) SEM 圖說明：

1. 表面凸起為製作時產生的氣泡。
2. 100 倍之圖為 10 倍紅圈部分之放大，500 倍之圖為 100 倍紅圈部分之放大。

(二) 使用器材：SEM

0/4.8

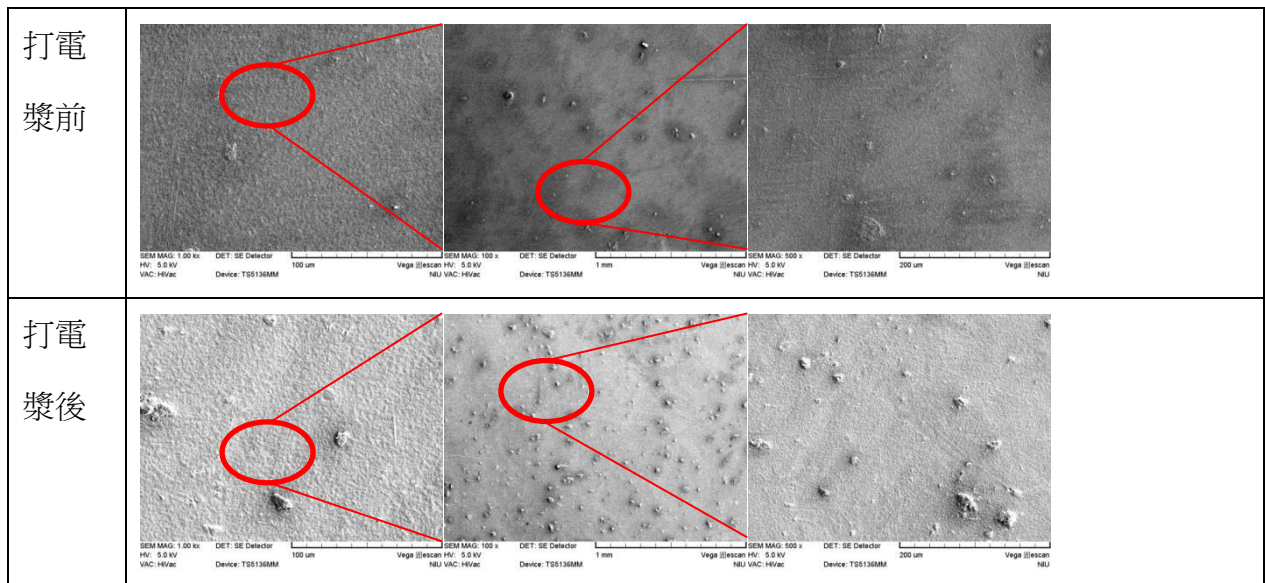


表 2 SEM 圖 0/4.8

1.2/3.6

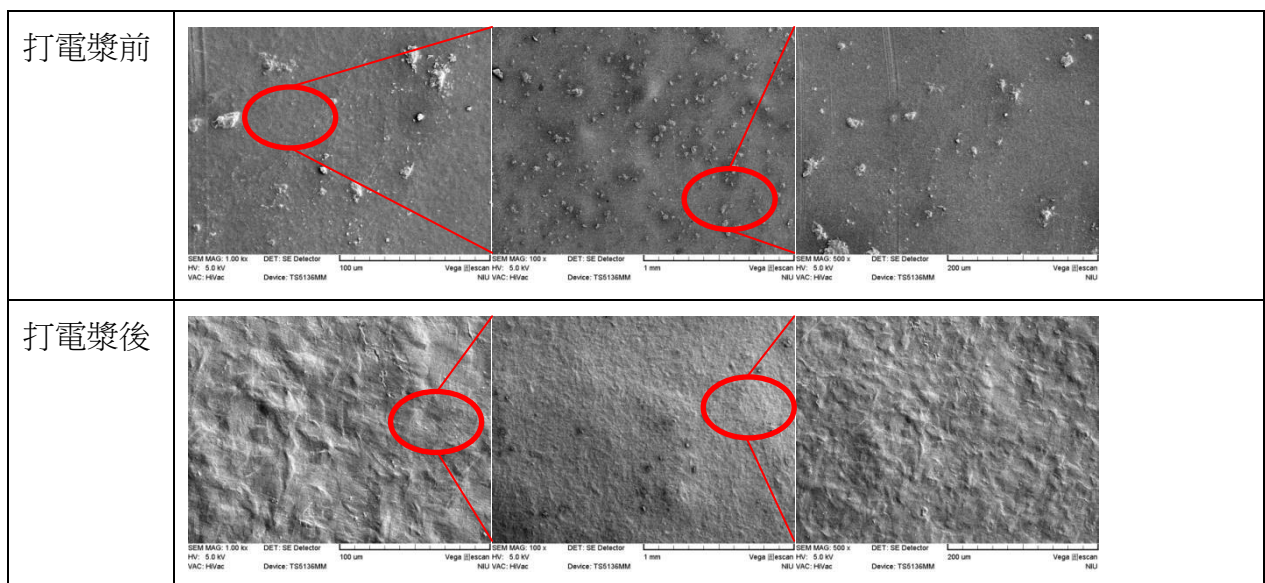


表 3 SEM 圖 1.2/3.6

2.4/2.4

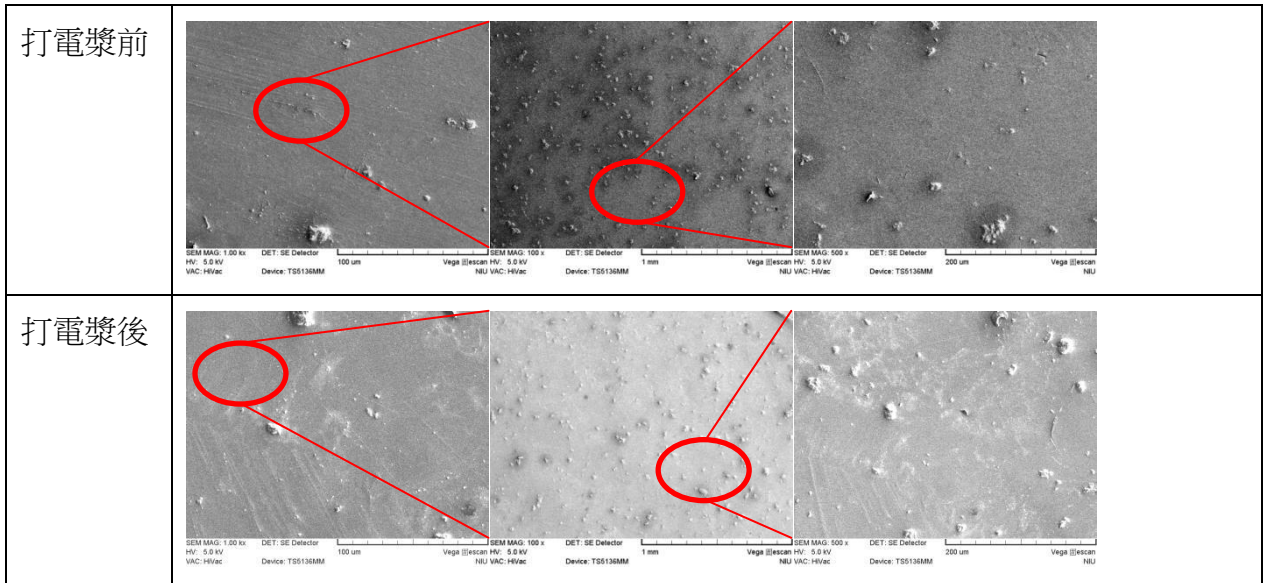


表 4 SEM 圖 2.4/2.4

3.6/1.2

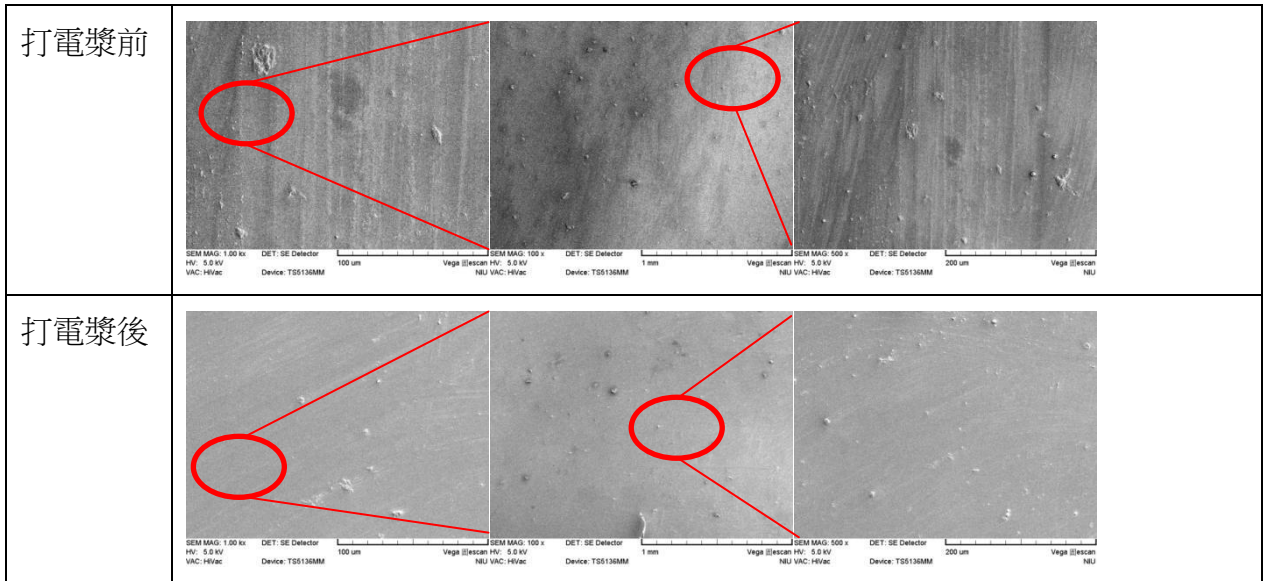
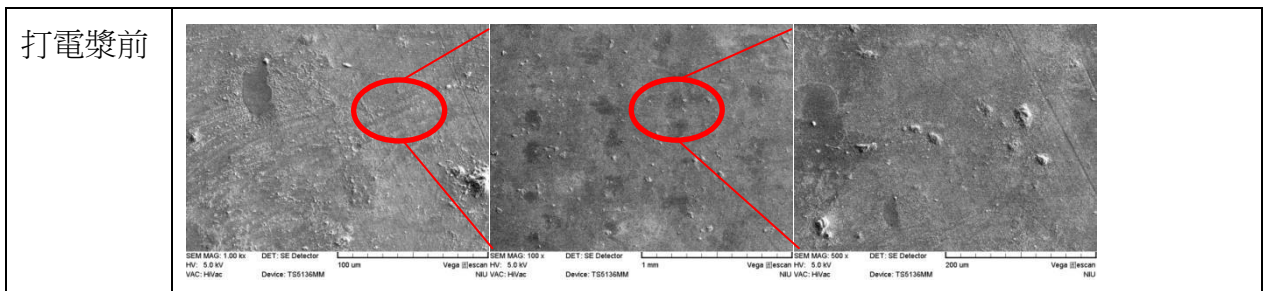


表 5 SEM 圖 3.6/1.2

4.8/0



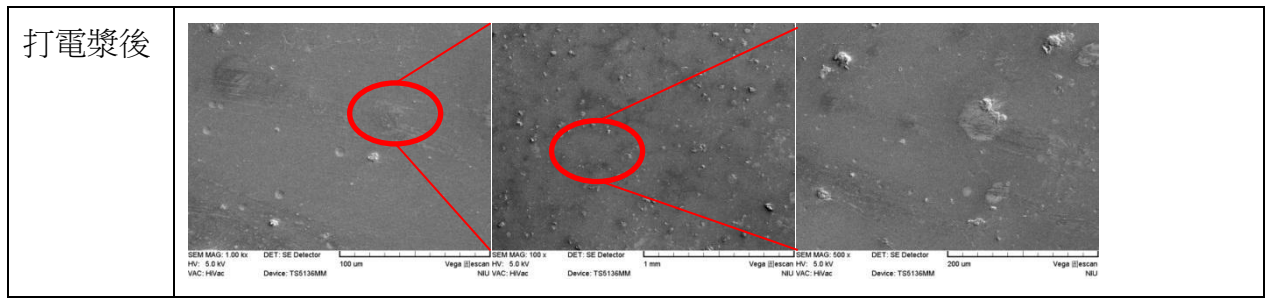


表 6 SEM 圖 4.8/0

三、 實驗三：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的親疏水性

(一) 電漿表面處理前後

1. 水接觸角圖說明：
2. 數據皆四捨五入至小數點後第二位，圖片中紅線角度的 2 倍即水接觸角
3. 使用器材：水接觸角測試機

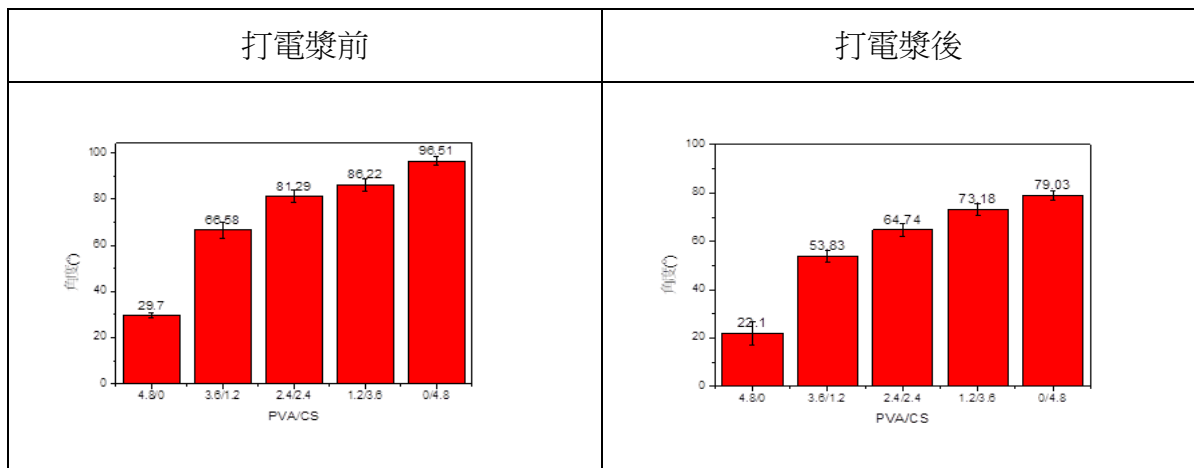


表 7 水接觸角數據

打電漿前（單位：度）

	4.8/0	3.6/1.2	2.4/2.4	1.2/3.6	0/4.8
數據 1	27.80	64.46	78.04	81.76	94.72
數據 2	28.72	70.12	82.54	85.22	95.10
數據 3	30.10	70.34	84.78	86.32	95.76
數據 4	30.76	66.12	83.12	87.82	97.26
數據 5	31.14	61.84	77.96	90.00	99.70
平均	29.70	66.58	81.29	86.22	96.51

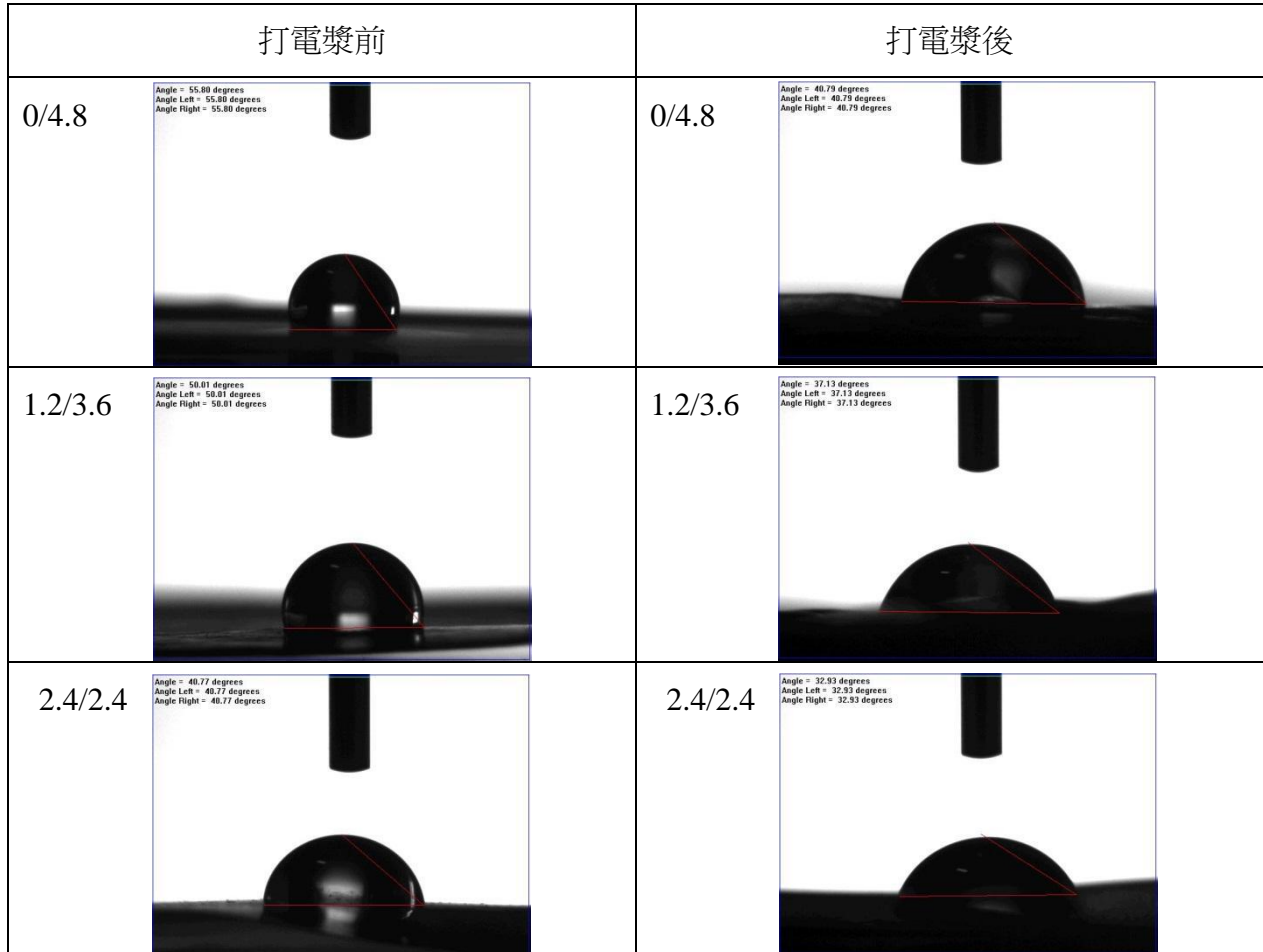
標準差	4.89	2.21	2.80	2.23	2.01
-----	------	------	------	------	------

表 8 水接觸角電漿處理前數據

打電漿後（單位：度）

	4.8/0	3.6/1.2	2.4/2.4	1.2/3.6	0/4.8
數據 1	16.70	50.9	65.86	75.64	79.12
數據 2	21.62	55.84	60.84	74.08	75.44
數據 3	18.42	56.78	62.50	74.26	79.92
數據 4	22.96	53.50	65.68	69.10	79.08
數據 5	30.80	52.12	68.84	72.82	81.58
平均	22.10	53.83	64.74	73.18	79.03
標準差	1.26	3.28	2.78	2.75	1.82

表 9 水接觸角電漿處理後數據



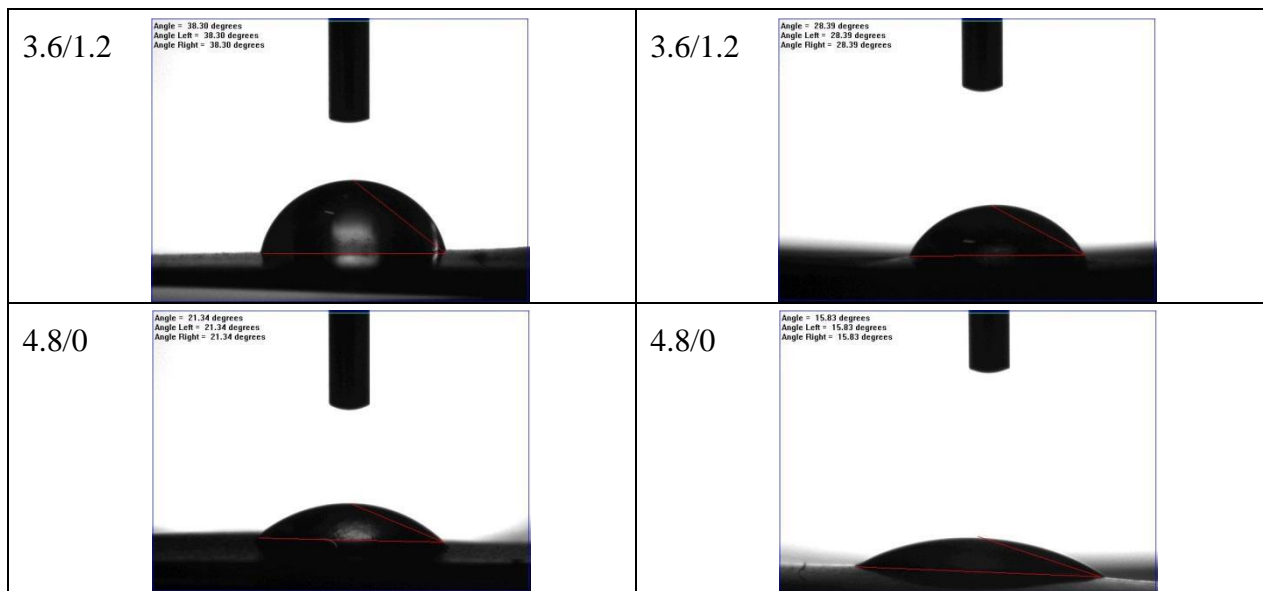


表 10 水接觸角電漿處理前後圖示

$$\text{標準差 } \sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad \left(\text{其中 } \mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \right)$$

(二) 不同溫度熱處理後

1. 水接觸角圖說明：
2. 數據皆四捨五入至小數點後第二位，圖片中紅線角度的 2 倍即水接觸角
3. 使用器材：水接觸角測試機

0/4.8

PVA/CS 0/4.8										
	40°C	60°C	80°C	100°C						
					1°	2°	3°	4°	5°	平均°
40°C°	89.18°	92.66°	88.06°	93.96°	87.28°	90.228°				
60°C°	86.22°	88.2°	86.72°	83.76°	86.7°	86.32°				
80°C°	81.82°	78.64°	83.1°	86.12°	75.82°	81.1°				
100°C°	89.56°	80.12°	92.14°	90.44°	88.58°	88.168°				

表 11 水接觸角圖示及數據 0/4.8

1.2/3.6






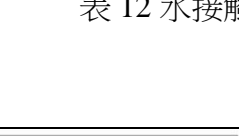


PVA/CS 1.2/3.6							
40°C	60°C	1 _s	2 _s	3 _s	4 _s	5 _s	平均 _s
		69.78 _s	79.82 _s	63.22 _s	74.12 _s	81.08 _s	73.604 _s
		78.42 _s	78.86 _s	81.42 _s	78.56 _s	82.92 _s	80.036 _s
		82.48 _s	78.82 _s	81.62 _s	78.26 _s	83.64 _s	80.964 _s
		63.74 _s	57.18 _s	65.46 _s	63.74 _s	67.86 _s	63.596 _s

表 12 水接觸角圖示及數據 1.2/3.6

2.4/2.4

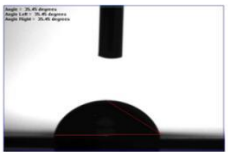




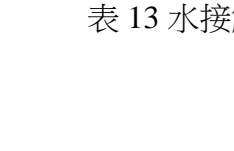
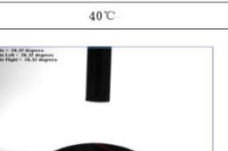

PVA/CS 2.4/2.4							
40°C	60°C	1 _s	2 _s	3 _s	4 _s	5 _s	平均 _s
		61.22 _s	61.82 _s	64.6 _s	70.9 _s	66.64 _s	65.036 _s
		64.28 _s	67.54 _s	65.6 _s	62.88 _s	68 _s	65.66 _s
		64.9 _s	61.74 _s	70 _s	78.24 _s	71.34 _s	69.244 _s
		53.98 _s	80.12 _s	83.42 _s	68.32 _s	73.1 _s	71.788 _s

表 13 水接觸角圖示及數據 2.4/2.4

3.6/1.2






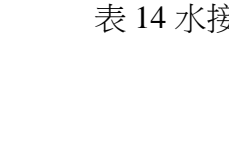


PVA/CS 3.6/1.2							
40°C	60°C	1 _s	2 _s	3 _s	4 _s	5 _s	平均 _s
		52.58 _s	53.52 _s	52.64 _s	55.08 _s	56.76 _s	54.116 _s
		49.64 _s	50.48 _s	58.92 _s	49.56 _s	54.36 _s	52.592 _s
		50.68 _s	53.88 _s	55.62 _s	48.16 _s	48.74 _s	51.416 _s
		48.08 _s	49.26 _s	50.5 _s	61.42 _s	61.3 _s	54.112 _s

表 14 水接觸角圖示及數據 3.6/1.2

4.8/0

PVA/CS 4.8/0							
	40°C	60°C					

	1	2	3	4	5	平均
40°C	30.46°	26.72°	28.3°	28.92°	26.08°	28.096°
60°C	25.44°	26.66°	24.98°	21.86°	26.44°	25.076°
80°C	19.74°	22.2°	21.06°	22.42°	23.18°	21.72°
100°C	17.48°	19.56°	17.04°	20.38°	17.42°	18.376°

表 15 水接觸角圖示及數據 4.8/0

四、 實驗四：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的抗張程度

(一) 拉力圖說明：

1. 前部分斜直線符合虎克定律。
2. 末段急速下降為斷裂點。

(二) 使用器材：萬能拉力機

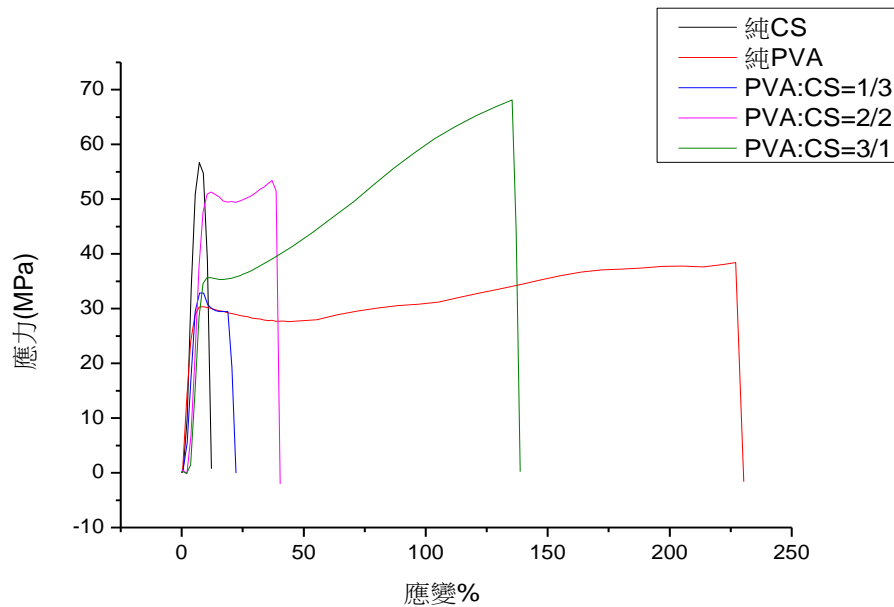
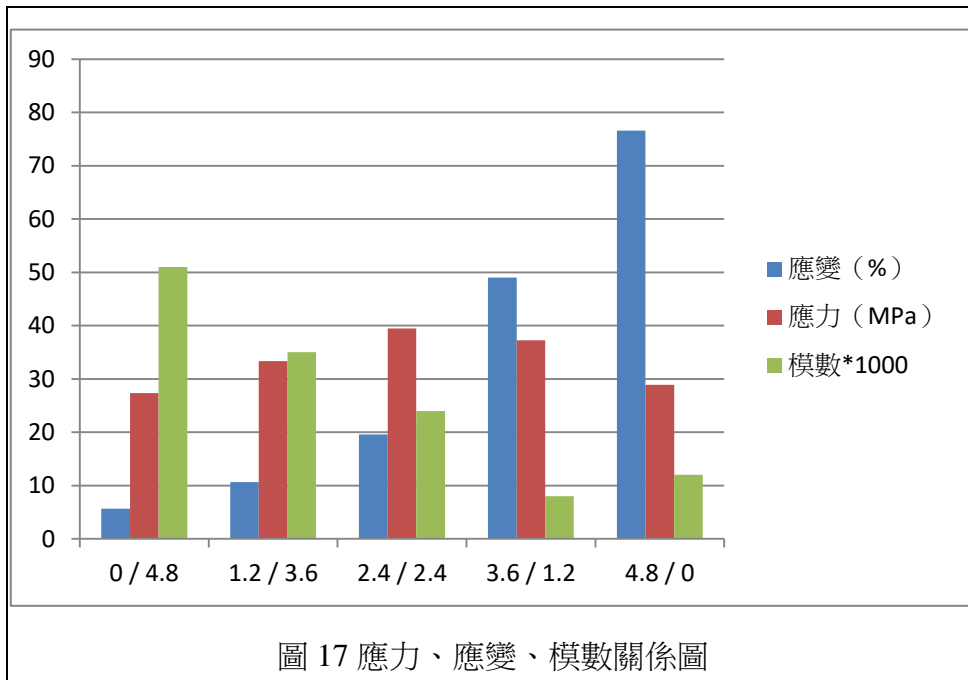


圖 16 應力應變圖示



0/4.8

	伸長量 (mm)	負載歸零	應變 (%)	應力 (MPa)	模數
數據 1	0	0	0	0	-----
2	0.113	0	0.567	0.6242	0.011
3	0.446	0.005	2.233	9.8444	0.044
4	0.780	0.017	3.900	33.598	0.086
5	1.113	0.025	5.567	50.925	0.091
6	1.447	0.028	7.233	56.701	0.078
7	1.780	0.027	8.900	54.721	0.061
8	2.113	0.019	10.567	38.939	0.037

表 16 拉伸數據 0/4.8

1.2/3.6

	伸長量 (mm)	負載歸零	應變 (%)	應力 (MPa)	模數
數據 1	0	0	0	0	-----
2	0.113	0	0.567	0.596	0.011
3	0.447	0	2.233	0.840	0.004

4	0.780	0.010	3.900	19.362	0.050
5	1.113	0.021	5.567	41.515	0.075
6	1.447	0.024	7.233	49.190	0.068
7	1.780	0.024	8.900	47.752	0.054
8	2.113	0.023	10.567	46.234	0.044

表 17 拉伸數據 1.2/3.6

2.4/2.4

	伸長量 (mm)	負載歸零	應變 (%)	應力 (MPa)	模數
數據 1	0	0	0	0	-----
2	0.033	0	0.167	0.031	0.002
3	0.367	0.004	1.833	9.247	0.050
4	0.700	0.017	3.500	36.780	0.105
5	1.033	0.025	5.167	56.078	0.109
6	1.367	0.028	6.833	61.747	0.090
7	1.700	0.027	8.500	59.867	0.070
8	2.033	0.026	10.167	57.122	0.056

表 18 拉伸數據 2.4/2.4

3.6/1.2

	伸長量 (mm)	負載歸零	應變 (%)	應力 (MPa)	模數
數據 1	0	0	0	0	-----
2	0.073	0	0.367	0.269	0.007
3	0.407	0	2.033	0.089	0
4	0.740	0.001	3.700	1.431	0.004
5	1.073	0.007	5.367	14.704	0.027
6	1.407	0.013	7.033	28.427	0.040

7	1.740	0.016	8.700	34.571	0.040
8	2.073	0.016	10.367	35.676	0.034

表 19 拉伸數據 3.6/1.2

4.8/0

	伸長量 (mm)	負載歸零	應變 (%)	應力 (MPa)	模數
數據 1	0	0	0	0	-----
2	0.013	0	0.067	0.004	0.001
3	0.347	0.005	1.733	1.495	0.009
4	0.680	0.011	3.400	2.972	0.009
5	1.013	0.013	5.067	3.729	0.007
6	1.347	0.014	6.733	4.016	0.006
7	1.680	0.015	8.400	4.083	0.005
8	2.013	0.015	10.067	4.098	0.004

表 20 拉伸數據 4.8/0

平均

	應變 (%)	應力 (MPa)	模數
0 / 4.8	5.685	27.346	0.051
1.2 / 3.6	10.640	33.333	0.035
2.4 / 2.4	19.613	39.478	0.024
3.6 / 1.2	49.031	37.234	0.008
4.8 / 0	76.554	28.926	0.012

表 21 拉伸數據平均

五、 實驗五：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的抗腐蝕性

(一) 電化學圖說明：

1. 造成上部分雜訊，可能因為薄膜表面有過多氣泡。

2. 橫軸為電流，軸上之隔點 $1E-n$ 表示 10^{-n}

(二) 使用器材：電化學量測機

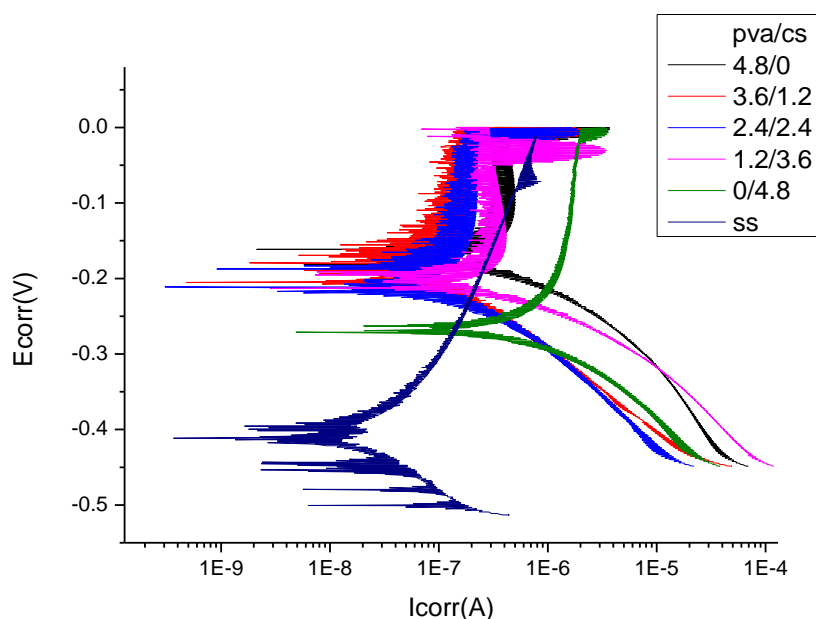


圖 18 腐蝕電位 E_{corr} 腐蝕電流 I_{corr} 關係圖

	0/4.8		1.2/3.6		2.4/2.4		3.6/1.2		4.8/0	
	$E_{corr}(*10^{-3})$	I_{corr}	$E_{corr}(*10^{-3})$	I_{corr}	$E_{corr}(*10^{-3})$	I_{corr}	$E_{corr}(*10^{-3})$	I_{corr}	$E_{corr}(*10^{-3})$	I_{corr}
數據 1	-190.09	298.51	-200.81	119.73	-181.14	121.81	-209.25	96.80	-253.77	223.16
2	-191.53	376.96	-162.03	149.76	-195.06	166.75	-126.14	59.91	-58.15	39.87
3	-193.48	479.43	-172.42	168.27	-213.36	324.17	-75.10	104.60	-114.41	24.37
4	-201.72	327.33	-159.60	169.20	-205.57	194.41	-32.18	57.36	-245.48	455.11
5	-187.97	565.30	-188.09	177.90	-198.36	137.57	-108.15	146.11	-263.94	717.23
平均	-187.44	407.35	-176.59	156.97	-198.70	188.94	-109.04	132.63	-203.23	403.65

表 22 腐蝕電位 E_{corr} 腐蝕電流 I_{corr} 數據

陸、討論

一、討論一：比較不同比例 PVA/CS 膜的結構

(一) 由 FT-IR 實驗結果 (圖 11~15) 可以看出薄膜含 CS 的量越多，越不易看出打電漿的差異，因為 CS 本身就含有氮的相關官能基，但薄膜含 PVA 的量越多，因為 PVA 本身不含有氮的相關官能基，所以在光譜-NH₂ (3000-3300cm⁻¹)、-CN (1000-1250cm⁻¹)、-NH (1500-1800 cm⁻¹) 就能看出差異。

(二) 比較打電漿前後的差異，可以明顯看出在 PVA 量多時，-NH 基及-CN 基的吸收情形更加明顯，表示電漿可以增加薄膜表面的含氮官能基，也是因為我們打入的氣體為氮氣，才會造成薄膜結構有上述差異。

二、 討論二：比較不同比例 PVA/CS 膜的表面樣貌

(一) 由(表 2、表 3)可以看出，當 CS 比例相對高時，打過電漿後的表面變得明顯粗糙許多，尤其以(表 3)的薄膜最為粗糙。

(二) 由(表 4~表 6)可以看出，當 PVA 的比例增加時，打過電漿的薄膜反而變得較為光滑。

三、 討論三：比較不同比例 PVA/CS 膜的親疏水性

(一) 打電漿前後的結果比較

1. 由(表 7)可看出，不論有沒有打電漿，薄膜的接觸角都會隨著膜中 CS 量上升而增加，推測由於 PVA 屬於水溶型，因此其親水程度較好，而 CS 難溶於水，所以親水性較 PVA 差。
2. 由討論一的內容可得知，可以發現凡打過電漿的薄膜，由於其薄膜表面會增加含氮官能基，使薄膜變得更加親水，因此其水接觸角會變小。
3. 由文獻得知，若接觸角小於 10 度以下為超親水性，介於 10~90 度之間為親水性，90~120 度為疏水性，由(表 8、9)可以看出，PVA/CS 薄膜大多屬於親水性，而未打電漿之純 CS 薄膜為疏水性，打電漿後的純 PVA 薄膜則是趨向超親水性。

(二) 不同溫度加熱後的結果比較

1. 由(表 11~15)發現，當薄膜遇熱時，其表面不僅變得較硬，對於親疏水性也有一定的影響，純 PVA 薄膜在經過熱處理後接觸角變小(即親水性增加)，受熱溫度達 80°C 時，甚至變得較經過電漿處理還要來的親水(表 15)。
2. 純 CS、3.6/1.2 及 2.4/2.4 薄膜在加熱後也會變得較親水，然而在經過 100°C

後反而較 60°C、80°C 處理後還要疏水，但接觸角仍較未處理的薄膜小。

3. 但 1.2/3.6 的複合薄膜在 100°C 處理後，變得較 60°C、80°C 處理更親水，這與我們原先的預測有所不同。

四、 討論四：比較不同比例 PVA/CS 膜的抗張程度

- (一) 由 (圖 16、17) 可看出，應變 (伸長量) 以純 PVA 最大，純 CS 最小，整體關係會隨 CS 增加而減少。這和親手拉扯純 PVA 薄膜感到較有彈性，而純 CS 薄膜較脆的感受相符。
- (二) PVA:CS=1:1 有最大應力，若其中一者比例增加，則應力將下降。若要將此薄膜應用於生活之中，建議使用比例各半者效果為佳。

五、 討論五：比較不同比例 PVA/CS 膜的抗腐蝕性

- (一) 如 (圖 18)，不鏽鋼表面有薄膜，相較沒有薄膜在不鏽鋼表面有更佳的抗腐蝕性。
- (二) 由 $E_{\text{corr}}-I_{\text{corr}}$ 關係圖可以看出，當不鏽鋼表面有薄膜覆蓋時，要使薄膜腐蝕所需的電位較高 (較難腐蝕)，不過一旦開始腐蝕，腐蝕速率將會比單純不鏽鋼來得高。
- (三) E_{corr} 越大者有較佳的抗腐蝕性， I_{corr} 越大者有較差的抗腐蝕性。

柒、 結論

- 一、薄膜在打過氫氣電漿後，出現-NH 及-CN 基，且 PVA 比例越高，差異越明顯。
- 二、就表面來看，若 PVA 比例越高，經電漿處理後變得更光滑；反之，當 CS 比例越高時，經電漿處理後變得更粗糙。
- 三、CS 相對 PVA 來得疏水，混合薄膜中 CS 比例越高，其水接觸角越大。
- 四、無論何種比例的薄膜，經高溫處理都變得更加堅硬且親水性增加；純 PVA 薄膜加熱 100 度的親水性較打電漿佳，但延展性下降。親水性增加，代表此膜更容易溶解於水。

- 五、純 PVA 的應變(延展性)最佳，而 PVA 與 CS 比例 1:1 混合的薄膜可承受的力最大。
- 六、有薄膜在不鏽鋼表面，比單純的不鏽鋼表面有更佳的抗腐蝕性。純 PVA 腐蝕時所需要的能量最大(較難腐蝕)，但開始腐蝕後 Icorr 也最大，應用於人體內做傷口敷料有其潛力。

捌、參考資料及其他

一、未來展望

(一) 比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的透氣性

我們將使用複合薄膜包裹住蔬果，然後觀察蔬果的新鮮程度，以檢驗複合薄膜是否具有透氣，且抗菌的效果，還有複合薄膜會不會因水氣的蒸散，而產生破洞的情形(因為 PVA 易吸水)。

(二) 比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜是否能被生物分解，而非僅是碎裂成塑膠碎片

我們將複合薄膜置入用盆栽種植植物的土壤中，觀察木質部內的吸收情況，對植物本身是否有任何影響，還有控制一定的溫度、濕度，檢測土壤中薄膜的分解情形。

(三) 探討薄膜於不同材質上的黏滯性，比較是否會對何種材料再經塗料後，仍無法黏著於表面。

(四) 藉由薄膜的抗腐蝕性和抗張性，可用於生醫上血管支架的外膜。由於現今很多不需經開刀就能將支架裝於冠狀動脈內，而這技術都是將支架做成奈米等級，到了定點後才張大以撐開血管，就能利用其抗張程度強，用於包覆金屬支架，免於支架受鐵離子氧化。

(五) 探討不同比例的複合薄膜對動物血清蛋白吸附的差異，進而可應用於植入血管的支架外層薄膜，藉此希望此複合膜能保護支架不被凝血因子附著。

(六) 因複合薄膜成分中的幾丁聚醣可被人體分解吸收，而文獻資料得知聚乙烯醇對人體無毒，此薄膜可應用於術後傷口敷料，而不必擔心其被人體排斥或無法吸收。

二、實驗誤差及檢討

- (一) 在製作薄膜的過程中，由於幾丁聚醣溶液十分濃稠，攪拌上並不容易，有時會出現少量結塊情形，導致實際成膜克數有所差異。
- (二) 調製好溶液後，由於攪拌過程中會產生氣泡，且因溶液濃稠而無法將其完全排盡，導致成膜後外觀不佳，更可能影響其他性質（如抗張或電化學）的測定。日後再製膜前應先確認其全無氣泡在製膜。
- (三) 將溶液到至模板時，由於溶液黏稠，且是人為操控，以至膜行成後厚度不一。
- (四) 在進行水接觸角實驗時，由於角度非電腦測定，會產生人為繪製上的誤差。

三、參考資料

- (一) 洪瑞和 (2017) ·高中基礎化學 (二) ·第四章：化學與化工 (136-146 頁) ·泰宇出版
- (二) 蘇怡婕、許凱婷、周柏翰、顏廷臻、任奕勳、吳惠中、陳王琨·可分解性塑膠袋分解後的生物毒性試驗·景文科技大學、銘傳大學生物科技系
- (三) 蔡家欣、高行玲·環保塑膠袋-聚乙烯醇的應用·台北市立中山女高
- (四) 呂品葳、王沛星、洪佳妤·蝦殼哇哇挖-幾丁聚醣薄膜之研究·第 56 屆科展農業與食品學科
- (五) 林昱萱、曾怡萍、陳沛享、陳惠萱·國王的新衣—幾丁聚醣在水果保鮮之研究·第 50 屆科展生活與應用科學科
- (六) 韋少茹、葉承齊、林瑋晟·『膜吸膜吸』請問您要吸什麼？—幾丁質聚醣之探討·103 年度化工群專題暨創意製作競賽環工科高職組
- (七) Shih-Hang Chang&Kuan-Wei Tung& Bo-Siang Liao&Kuan-Ying Chu
(2019) ·Surface and protein adsorption properties of 316L stainless steel modified by polyvinyl alcohol and plasma-treated polyvinyl alcohol films ·ElsevierSurface & Coatings Technology 362 (2019) 208–212

【評語】 052402

本作品以廢棄蝦殼，萃取幾丁質，去乙醯獲得幾丁聚醣，再將幾丁聚醣與聚乙烯醇混合製成薄膜，探討不同組成薄膜的結構及物理、化學特性。所製備的幾丁聚醣以氮氣電漿與不同溫度熱處理將表面機能化，改變其親疏水性，並混以聚乙烯醇，設計製作出抗腐蝕性和抗張性強的薄膜。本作品主題明確，實驗設計周全，數據分析完整且邏輯清楚，是相當成熟的作品，作者口頭報告清晰。由於幾丁聚醣對人體無毒且有生物可分解性等優點，在人體生醫應用上具有潛力與價值。未來可針對幾丁聚醣去乙醯度對薄膜抗腐蝕性和抗張性的影響深入探討。

作品海報

摘要

我們的研究主要是將隨處可見的蝦殼，取其中的幾丁聚醣，將幾丁聚醣與聚乙烯醇混合製成複合薄膜，探討薄膜不同特性。我們發現就薄膜表面結構來看，在打過氬氣電漿後，會出現-NH及-CN基。複合薄膜中幾丁聚醣含量越高，則越疏水。純PVA薄膜經高溫處理後變得親水性增加，只要加熱即可輕易溶於水。純PVA的延展性最佳，而比例各半的複合的薄膜可承受的力最大，兩者分別可運用於抗形變及耐重的材料。有薄膜的不鏽鋼表面有更好的抗腐蝕性，可應用於人體內做生醫用途。藉由此薄膜的抗腐蝕性和抗張性，可應用於改善血管支架外膜的材料性能。

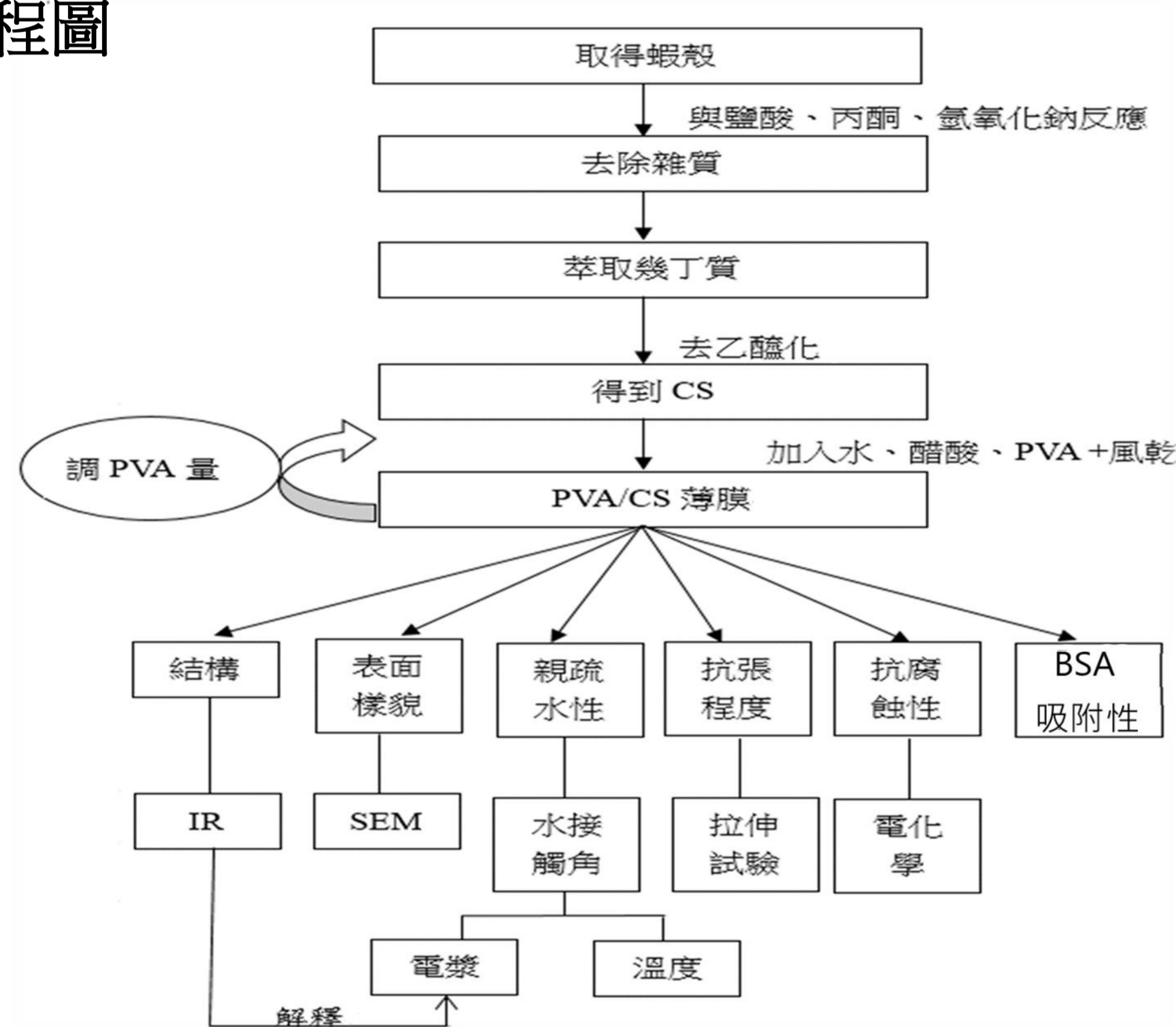
壹、研究動機

為了解決塑膠帶來的麻煩，我們嘗試搜尋解決之道，在讀到基礎化學(二)時，發現有許多天然原料也能拿來製造出塑膠，就好比玉米澱粉，或是蝦殼。所以我們選擇易取得的蝦殼著手，利用蝦殼內含幾丁聚醣，且具有生物可分解性，又幾丁聚醣對人體無毒。但光靠幾丁聚醣形成的膜，會分解在酸性溶液中，因此我們加入另一樣容易成膜的聚乙烯醇，與幾丁聚醣進行不同比例的混和。我們希望製作出類似塑膠的薄膜，並了解其相關特性。

貳、研究目的

- 一、比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的結構
- 二、比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的表面型態(SEM、AFM)
- 三、比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的親疏水性
 - (一) 經電漿表面處理前後親疏水性
 - (二) 經不同溫度熱處理後親疏水性
- 四、比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的抗張程度
- 五、比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的抗腐蝕性
- 六、比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的蛋白質吸附性

流程圖



參、研究設備及器材

一、儀器

水接觸角量測儀、掃描式電子顯微鏡、原子力顯微鏡 (AFM)、大氣電漿機 (APPJ)、萬能拉力機、電化學機、傅立葉轉換紅外線光譜儀 (IR)、磁石加熱攪拌器、烘箱、分光光度計

二、藥品與器材

厚度器、游標尺、裁切模型、氫氧化鈉、鹽酸、林格氏液、培養皿、燒杯、量筒、金箔片、膠帶、剪刀、316L不鏽鋼片 (SS)、幾丁聚醣 (CS蝦殼粉)、聚乙烯醇 (PVA)、甘汞電極、醋酸、丙酮、鐵盤、玻璃棒、滴管、容量瓶、牛血清白蛋白 (BSA)

肆、文獻探討

幾丁聚醣 (CS)

CS是一種易溶於酸的含氮多醣類生物性分子，在C-2位置上所接的是乙醯胺基 (-NHCOCH₃) 或胺基 (-NH₂)。

聚乙烯醇 (PVA)

PVA同時擁有親水基及疏水基兩種官能基，因此PVA具有良好的造膜性，形成的膜具有接著力、高伸張強度與氧氣阻絕性。

電漿-表面機能化

『氬氣』為本次電漿進氣來源，較弱鍵結被電漿活性粒子破壞，與氬離子鍵結成高反應官能基，達到活化高分子表面的效應。

傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR)

先分析吸收峰位，再分析吸收波鋒的強度及寬度。

官能基	波數
-OH	3300-3800
-NH ₂	3000-3300
-CH	2500-2800
-NH	1500-1800
-CN	1000-1250
-CO	700-900

本實驗常見的高反應性官能基

掃描式電子顯微鏡(SEM)

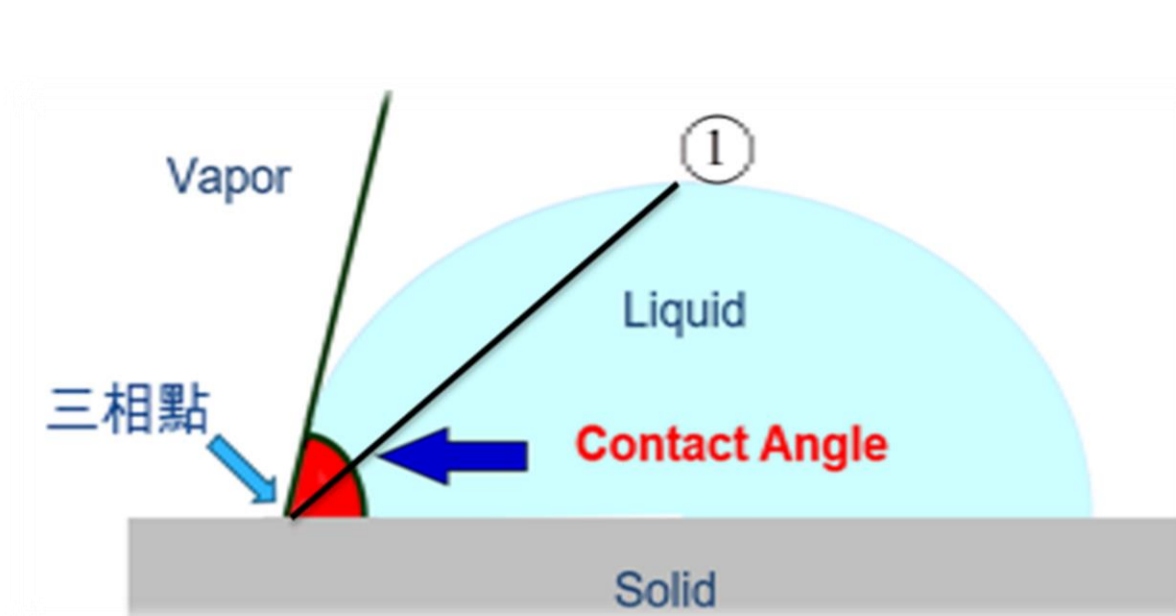
其通過用聚焦電子束掃描樣品的表面，來產生樣品表面的圖像掃描，利用電子與物質作用所產生之訊號來鑑定表面粗糙程度的情形。

輕敲式原子力顯微鏡(AFM)

將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的探針跳動時懸臂的振幅量來回饋控制方式，便能取得高度影像。

水接觸角

水接觸角的大小與表面的親、疏水性習習相關，當物質與水滴的接觸角越大，疏水性越高；物質與水滴的接觸角越小，親水性越高。若接觸角小於 10 度以下為超親水性，介於 10~90 度之間為親水性，90~120 度為疏水性。



本實驗為手動繪製夾角(如1)而非由電腦處理，故正確角度 θ 為手繪夾角之2倍。

拉伸試驗

工程應力 (σ)

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

F:垂直試片橫截面的瞬間作用負荷 (N)
A₀:負荷作用前，橫截面面積 (m²)
 σ :工程應力(MPa) (其中1MPa=106N/m²)

工程應變 (ϵ)

$$\epsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

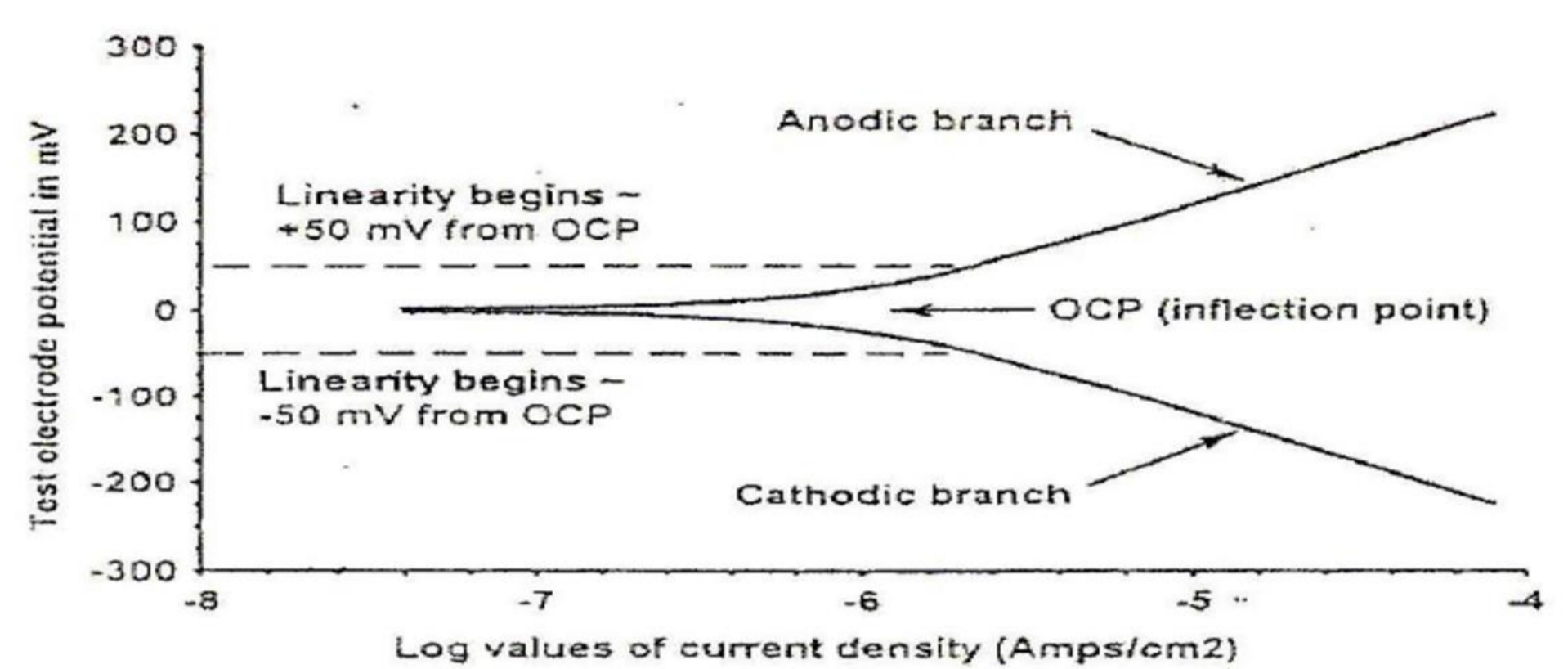
l₀:負荷前的原來長度(m) l:受力瞬時長度(m)
 Δl :瞬間變形伸長量(m) ϵ :工程應變(無單位)

結構變形或應變的程度是依所施加的應力大小而定，在承受較低的拉伸應力情況時，應力與應變之比例關係 $E = \sigma/\epsilon$ (E:楊氏模數 (MPa))

電化學

腐蝕反應涉及帶電離子通過金屬-電解質溶液之間界面的電子轉移反應，其進行是金屬和溶液界面之電位差的存在。我們實驗所使用的溶液為林格氏液，其pH值6.0~7.5。

腐蝕電流 (I_{corr}) 的大小可代表腐蝕速率的快慢，抗腐蝕性越好的材料，其腐蝕反應越慢，腐蝕電流相對變小；腐蝕電位 (E_{corr}) 的大小則代表金屬發生離子化 (失去電子) 的電化學的反應能力，此數值越大表抗腐蝕性越好，金屬越穩定。



蛋白質吸附性

本實驗使用牛血清白蛋白作為蛋白質的吸附，當薄膜表面呈現疏水狀態，具有較高的蛋白質吸附性，而表面性質較親水則具有較低的吸附量。此外薄膜表面越是粗糙，其所吸附的蛋白質也越多。

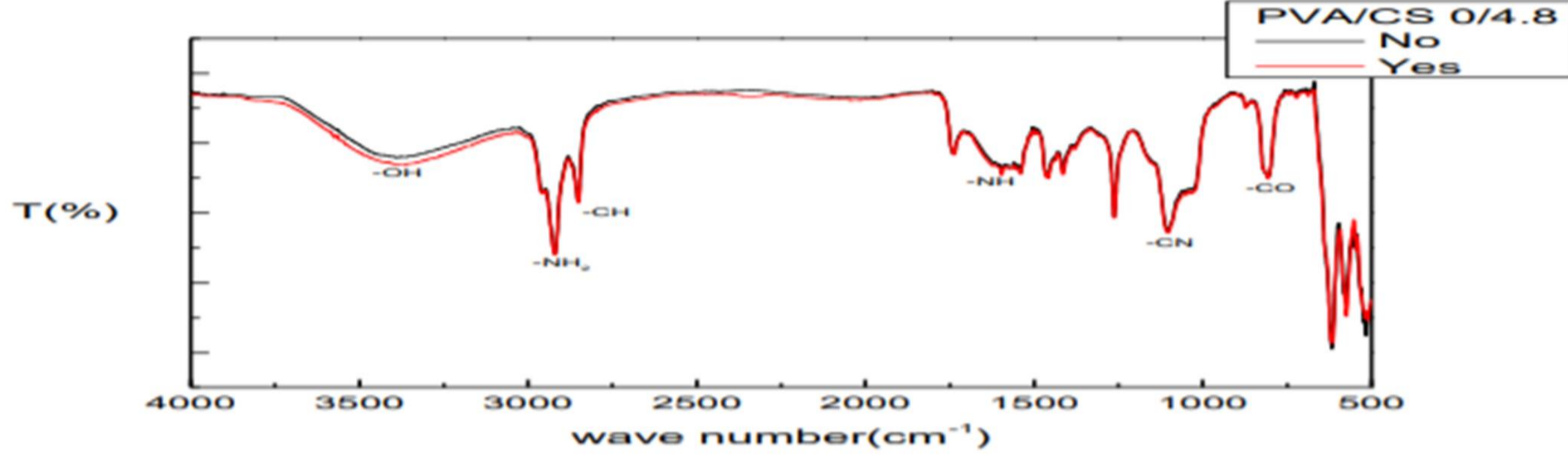
牛血清白蛋白(BSA)

本實驗以水溶性的BCA化學染劑顯色，來測定BSA蛋白質濃度，當溶液的蛋白質含量越高，在鹼性環境會將Cu²⁺還原成Cu⁺，使得Cu⁺離子能與BCA結合成紫色錯合物，並於波長562nm有最大光吸收值。

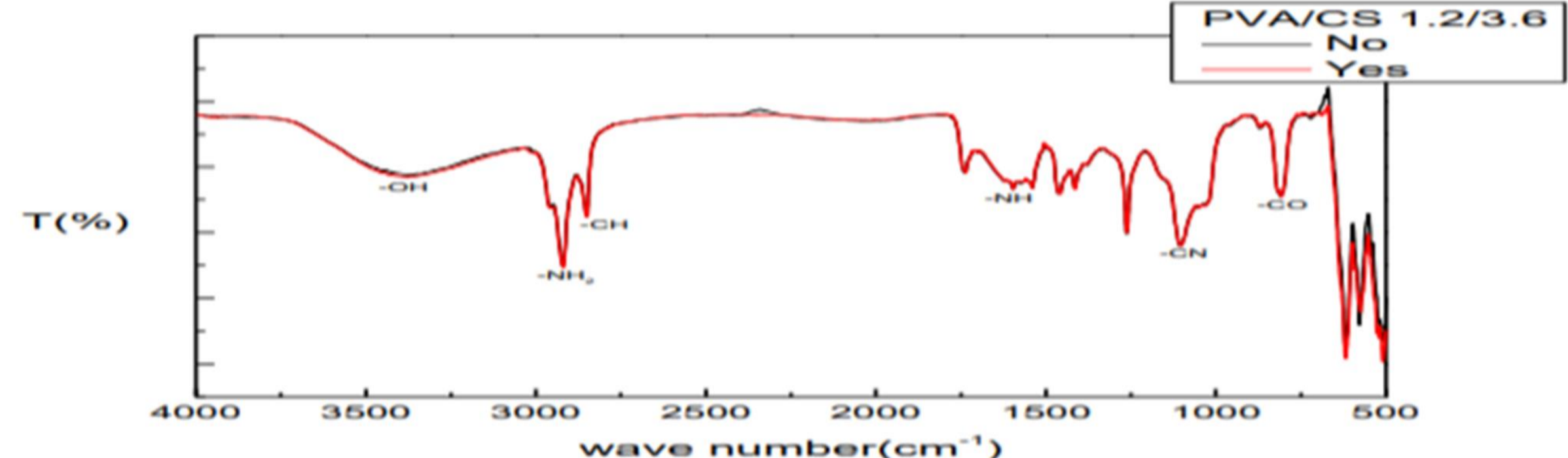
伍、實驗結果與討論

實驗一：比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的結構

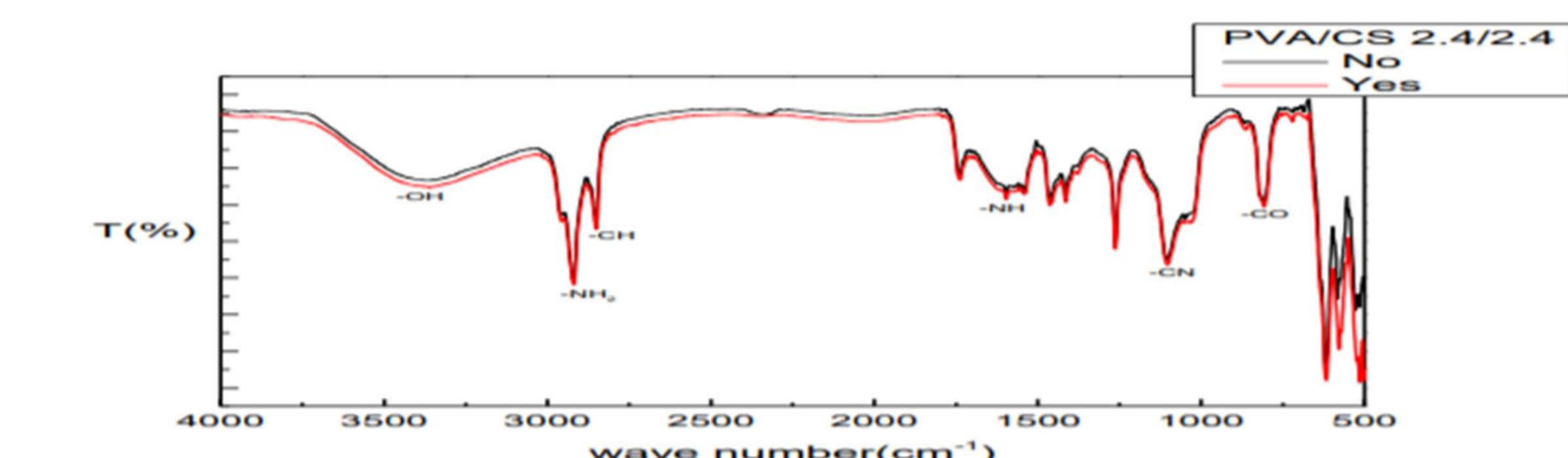
先各取一小片薄膜，放入FT-IR機中。經由機器的操控，得到各薄膜的光譜圖。利用所得的數據，配合OriginPro程式得到圖示。



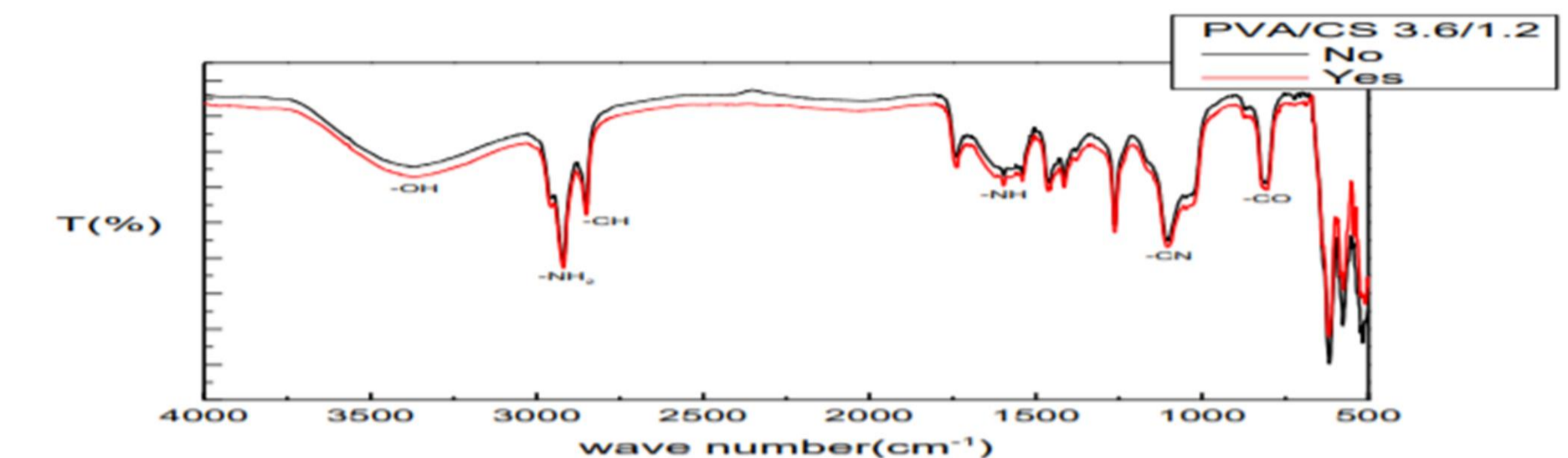
FT-IR 圖譜 0/4.8



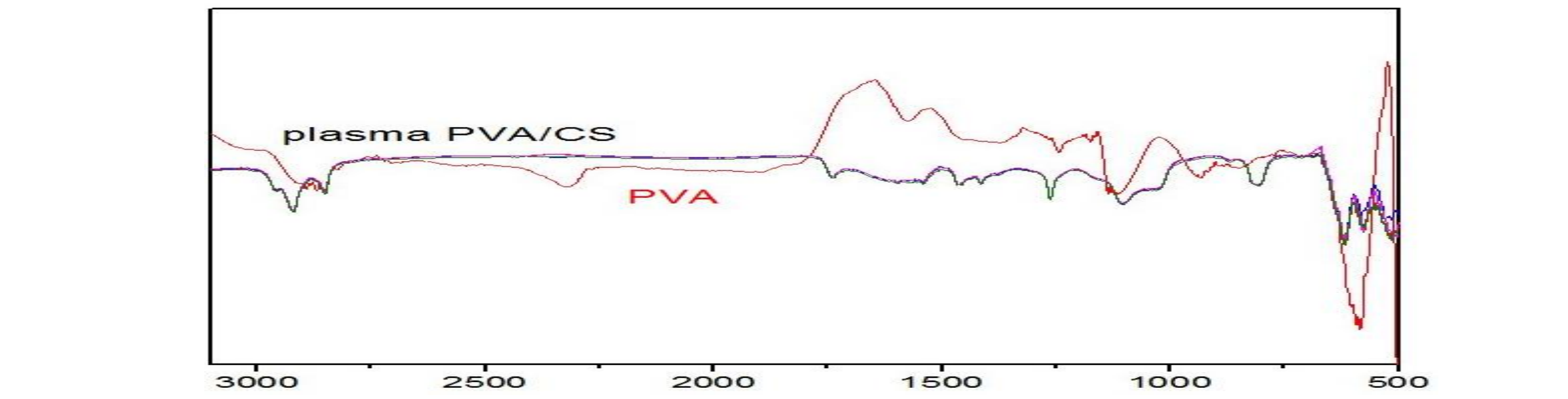
FT-IR 圖譜 1.2/3.6



FT-IR 圖譜 2.4/2.4



FT-IR 圖譜 3.6/1.2



FT-IR圖譜4.8/0

討論一：

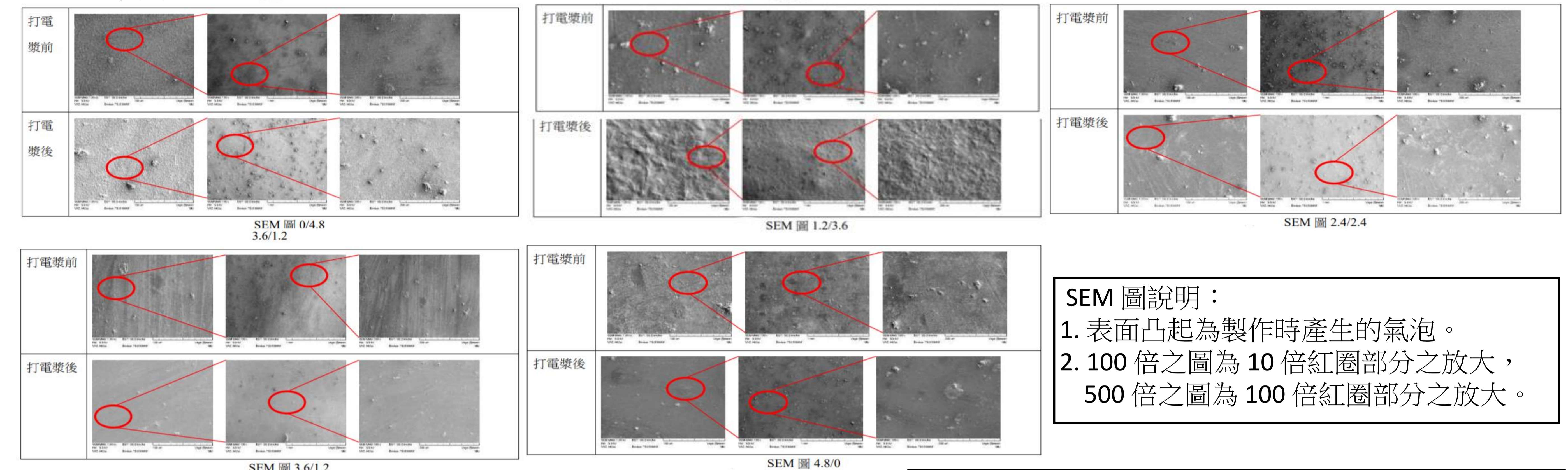
一. 由 FT-IR 實驗結果可以看出薄膜含 CS 的量越多，越不易看出打電漿的差異，因為 CS 本身就含有氮的相關官能基，但薄膜含 PVA 的量越多，因為 PVA 本身不含有氮的相關官能基，所以在光譜-NH₂ (3000-3300cm⁻¹)、-CN (1000-1250 cm⁻¹)、-NH (1500-1800 cm⁻¹) 就能看出差異。

二. 比較打電漿前後的差異，可以明顯看出在 PVA 量多時，-NH 基及-CN 基的吸收情形更加明顯，表示電漿可以增加薄膜表面的含氮官能基，也是因為我們打入的氣體為氮氣，才會造成薄膜結構有上述差異。

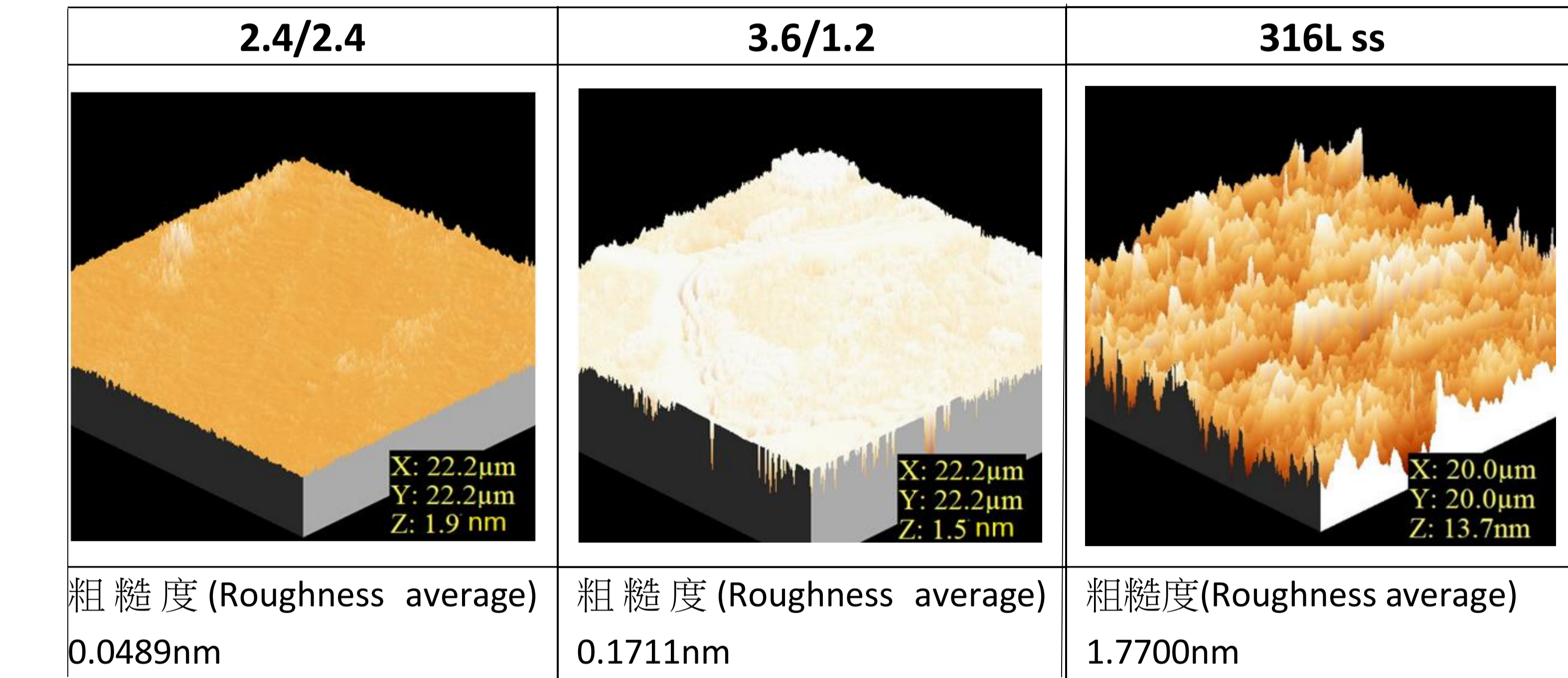
實驗二：比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的表面型態

各取一片薄膜，先以鍍金機於試片表面鍍金，增加導電度，以避免電荷累積影響畫面解析度。再將膜放入SEM中，分別進行10、100、500倍的觀察。最後把薄膜表面型態拍下來。

SEM結果圖



AFM結果圖



AFM 圖說明：

1. 本實驗成膜於316L不鏽鋼上，方能架置於載臺上
2. 由左至右分別為2.4/2.4膜、3.6/1.2膜、純不鏽鋼片
3. 由於AFM對於的平整度要求較高，所以其餘的比例在AFM儀器下皆難成圖

討論二：

一. 當 CS 比例相對高時，打過電漿後的表面變得明顯粗糙許多，尤其以比例 1.2/3.6的薄膜最為粗糙。

二. 當 PVA 的比例增加時，打過電漿的薄膜反而變得較為光滑。

三. 從AFM所拍攝的圖可以看出，薄膜比例3.6/1.2明顯較比例2.4/2.4者起伏明顯，而從平均粗糙度的數值也可以看出此結果。

實驗三：比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的親疏水性

(一) 比較不同比例PVA/CS膜打電漿前後的親疏水性

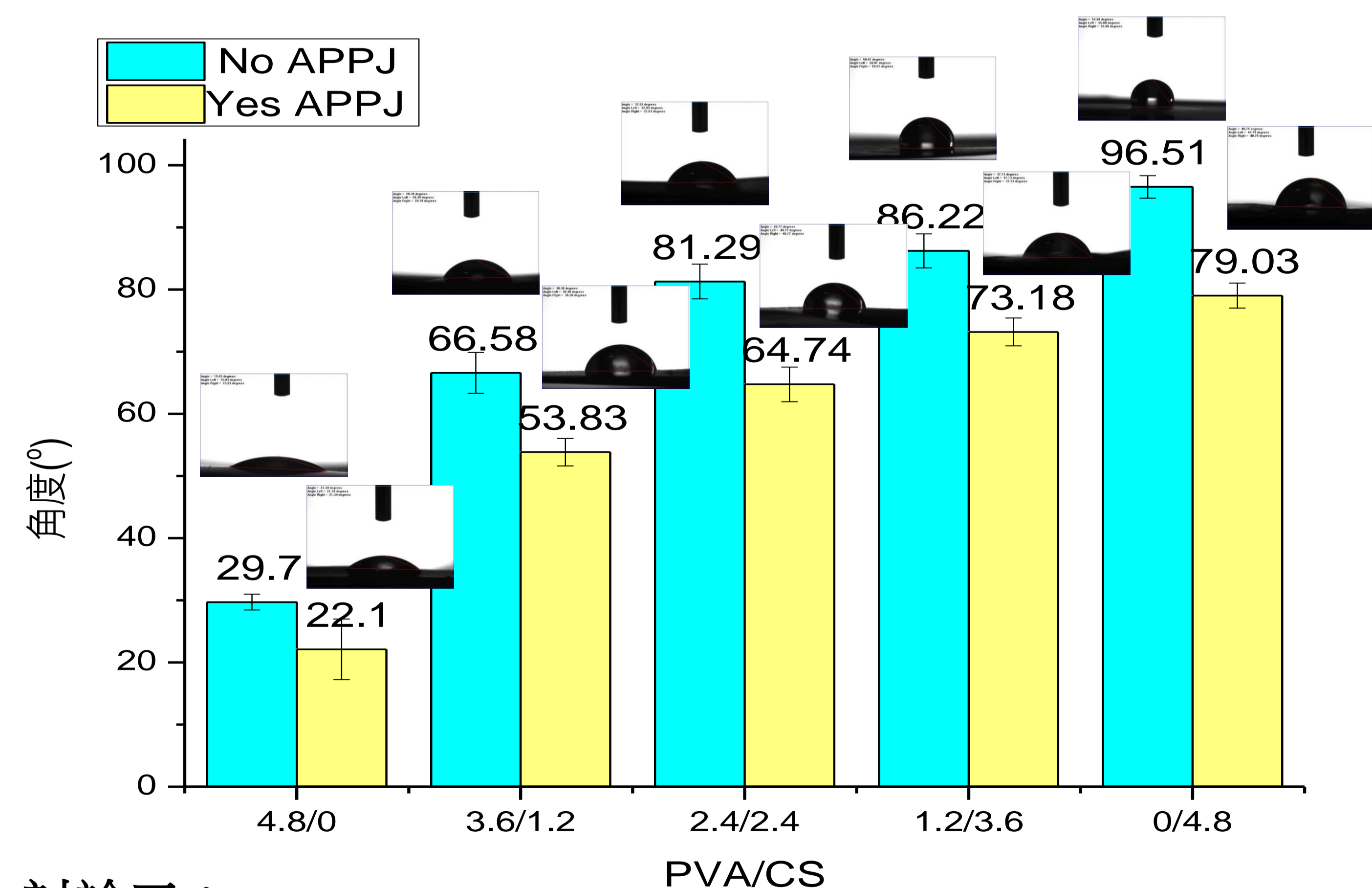
取一小片薄膜至於載台上。接著將針頭內的水，滴至薄膜。經由電腦操控，計算各薄膜水接觸角，並拍下結果。利用所得的數據，配合OriginPro程式得到圖示。

(二) 比較不同比例PVA/CS膜經不同溫度加熱後的親疏水性

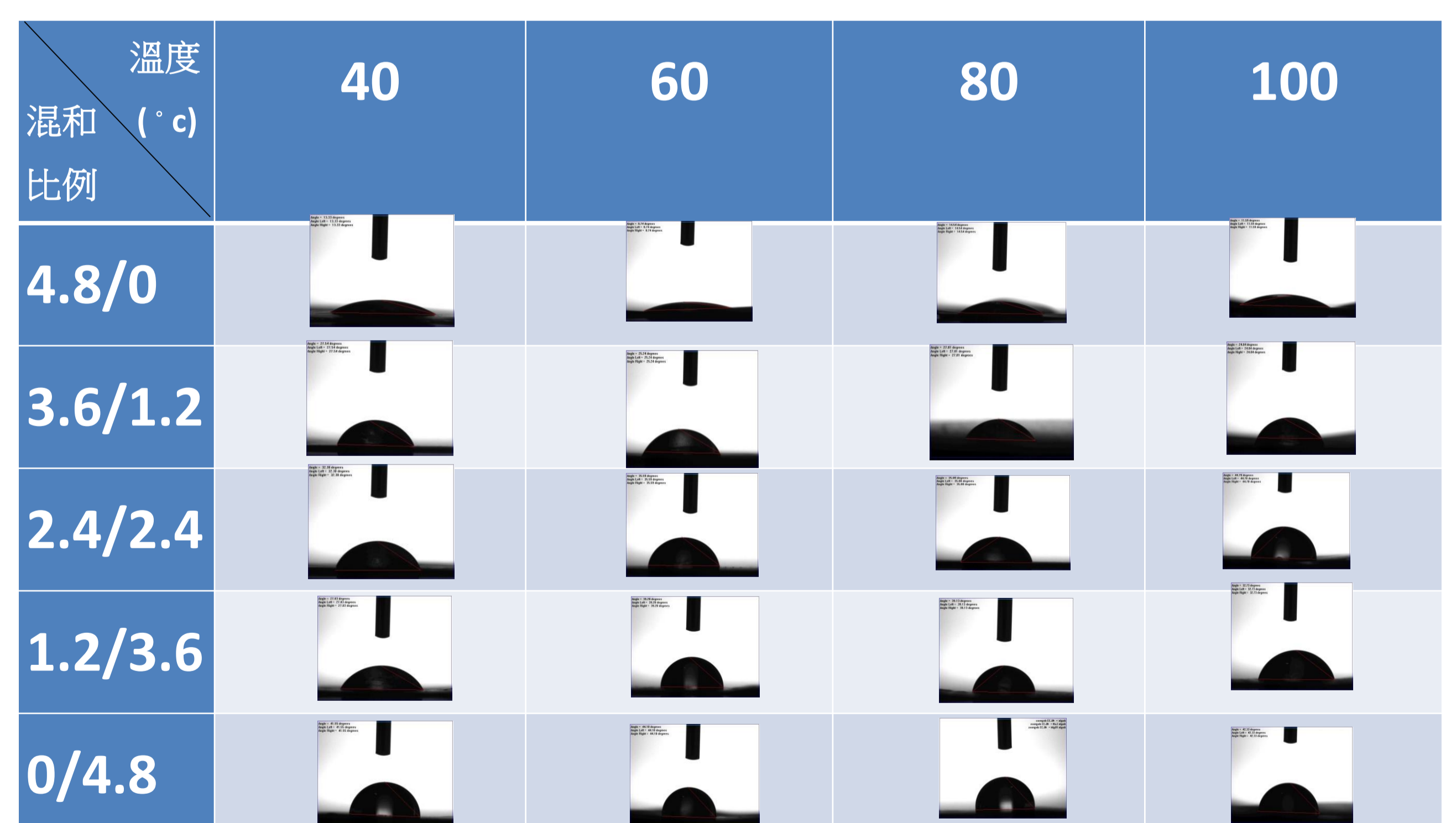
將薄膜置入不同溫度的烘箱中15分鐘處理。取一小片薄膜至於載台上。接著將針頭內的水，滴至薄膜。經由電腦操控，計算各薄膜水接觸角，並拍下結果。利用所得的數據，配合OriginPro程式得到圖示。

一、有無電漿比較

二、受熱溫度比較



水接觸角圖說明：
數據皆四捨五入至小數點後第二位，圖片中紅線角度的 2 倍即水接觸角



討論三：

一. 打電漿前後的結果比較

(一) 不論有沒有打電漿，薄膜的接觸角都會隨著膜中 CS 量上升而增加，推測由於 PVA 屬於水溶型，因此其親水程度較好，而 CS 難溶於水，所以親水性較 PVA 差。

(二) 由討論一的内容可得知，可以發現凡打過電漿的薄膜，由於其薄膜表面會增加高反應性官能基，使薄膜變得更加親水，因此其水接觸角會變小。

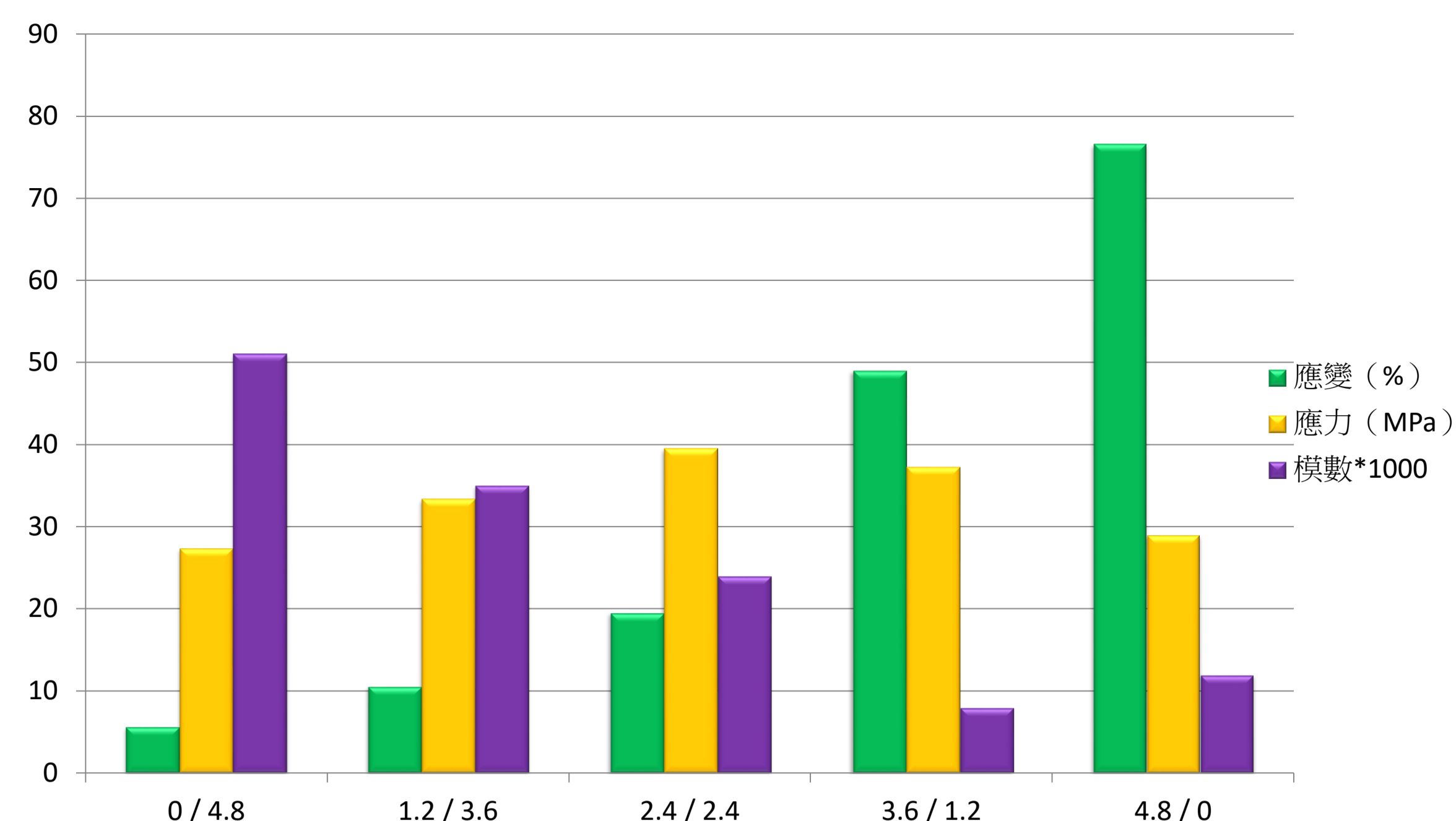
二、不同溫度加熱後的結果比較

(一) 當薄膜遇熱時，其表面不僅變得較硬，對於親疏水性也有影響，純 PVA 薄膜在經熱處理後接觸角變小，受熱溫度達 80°C時，變得較經過電漿處理還來得親水。

(二) 純 CS、比例 3 : 1及比例 1 : 1的薄膜在加熱後變得較親水，在經過 100°C後，反而較 60°C、80°C處理後還要疏水，但接觸角仍較未處理的薄膜小。

實驗四：比較不同比例的PVA/CS複合薄膜的抗張程度

薄膜先利用裁剪機裁成長條型，並用厚度計及游標尺量測其厚度。再將條形薄膜架設至萬能拉力機，並調整至歸零狀態。經由電腦操控，計算各薄膜的應力、應變和楊氏模數。利用所得的數據，配合OriginPro程式得到圖示。



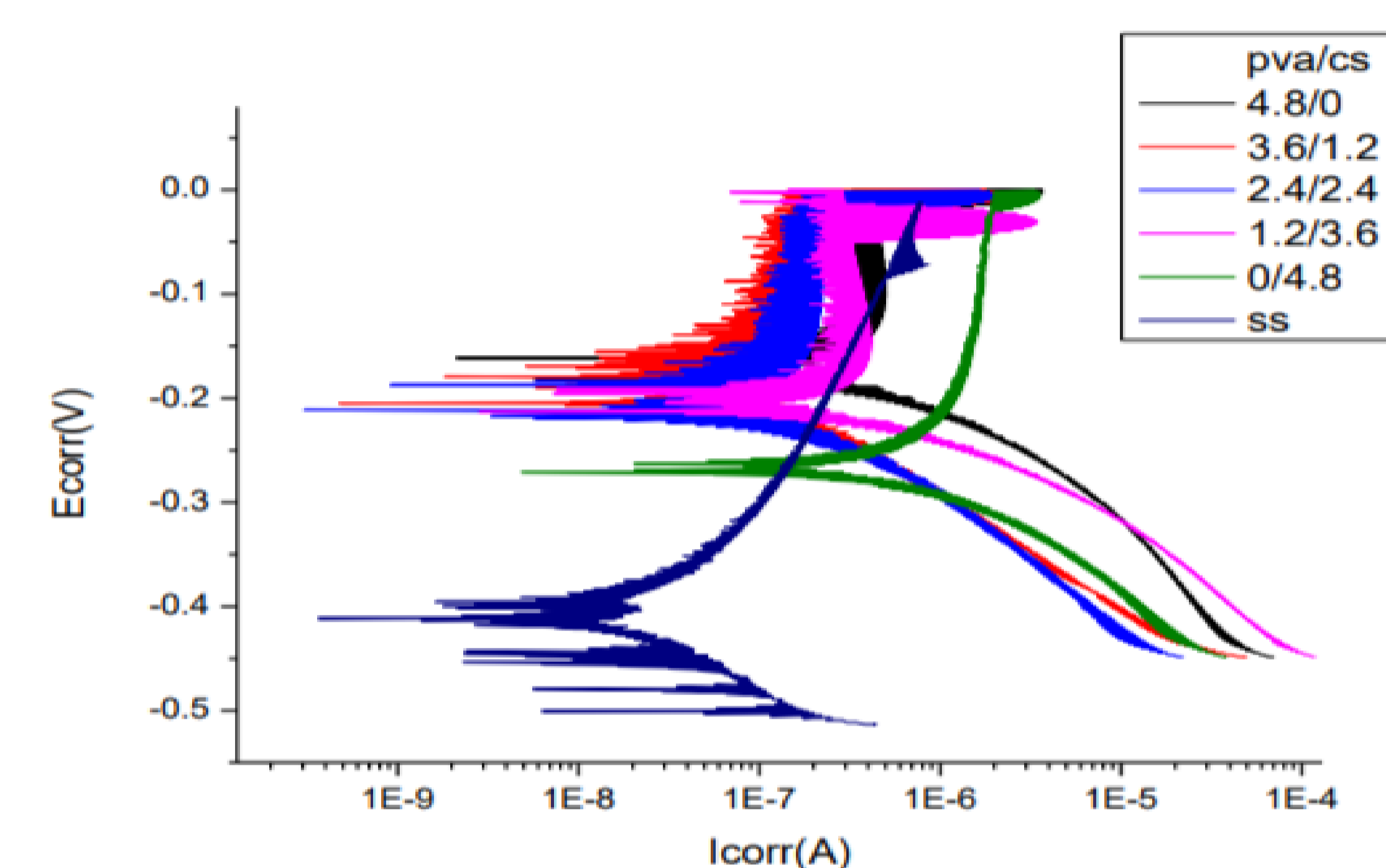
	應變 (%)	應力 (MPa)	模數
0 / 4.8	5.685	27.346	0.051
1.2 / 3.6	10.640	33.333	0.035
2.4 / 2.4	19.613	39.478	0.024
3.6 / 1.2	49.031	37.234	0.008
4.8 / 0	76.554	28.926	0.012

討論四：

一、應變（伸長量）以純 PVA 最大，純 CS 最小，整體關係會隨 CS 增加而減少。這和親手拉扯純 PVA 薄膜感到較有彈性，而純 CS 薄膜較脆的感受相符。

二、PVA和CS比例 1：1有最大應力，若其中一者比例增加，則應力將下降。

實驗五：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的抗腐蝕性



電化學圖說明：

1. 造成上部分雜訊，可能是薄膜表面有過多氣泡。
2. 橫軸為電流，軸上之隔點 1E-n 表示 10^{-n}

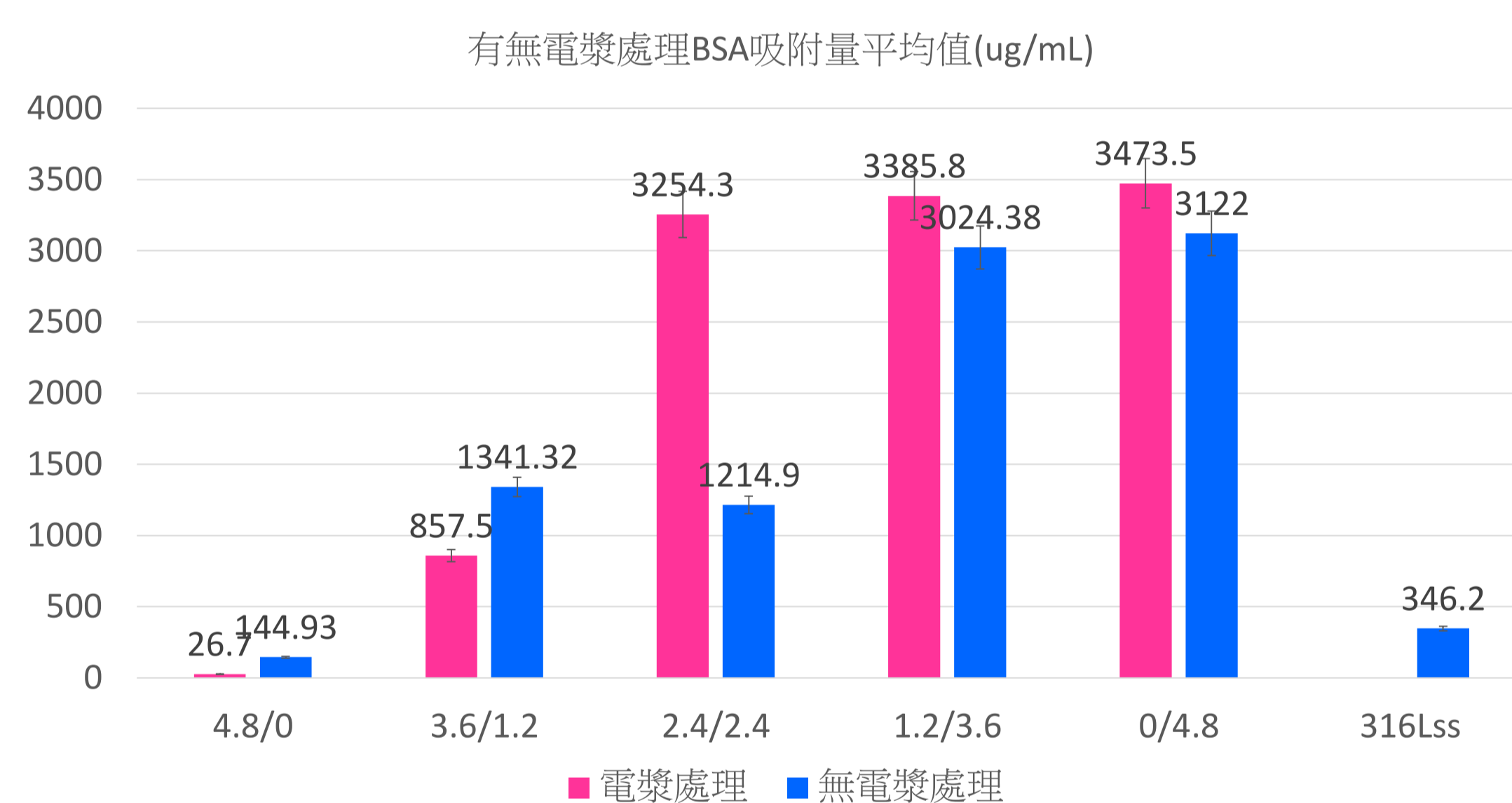
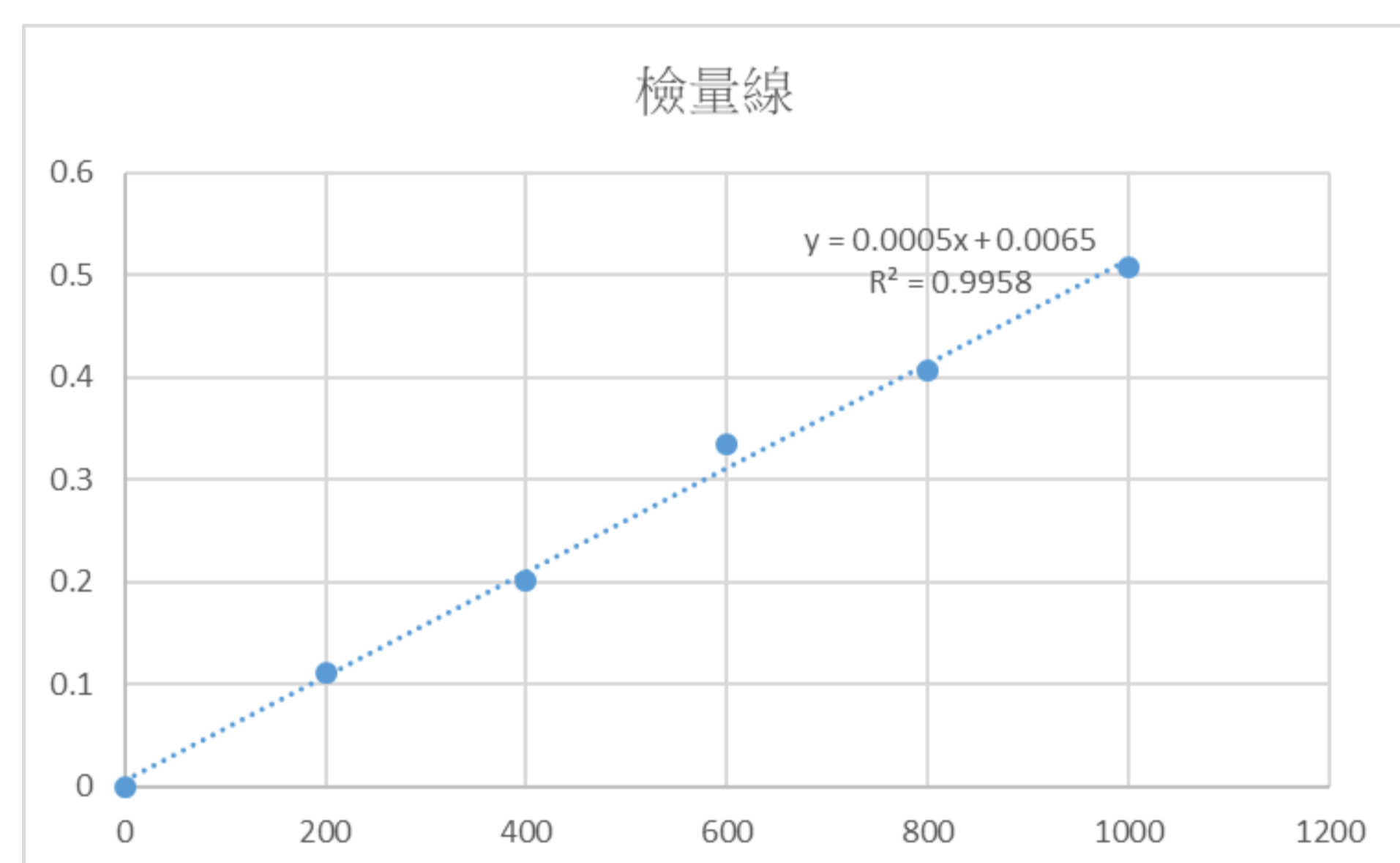
	0/4.8	1.2/3.6	2.4/2.4	3.6/1.2	4.8/0
數據 1	$E_{corr}(*10^3)$: -190.09, I_{corr} : 298.51	$E_{corr}(*10^3)$: -200.81, I_{corr} : 119.73	$E_{corr}(*10^3)$: -181.14, I_{corr} : 121.81	$E_{corr}(*10^3)$: -209.25, I_{corr} : 96.80	$E_{corr}(*10^3)$: -253.77, I_{corr} : 223.16
2	-191.53, 376.96	-162.03, 149.76	-195.06, 166.75	-126.14, 59.91	-58.15, 39.87
3	-193.48, 479.43	-172.42, 168.27	-213.36, 324.17	-75.10, 104.60	-114.41, 24.37
4	-201.72, 327.33	-159.60, 169.20	-205.57, 194.41	-32.18, 57.36	-245.48, 455.11
5	-187.97, 565.30	-188.09, 177.90	-198.36, 137.57	-108.15, 146.11	-263.94, 717.23
平均	-187.44, 407.35	-176.59, 156.97	-198.70, 188.94	-109.04, 132.63	-203.23, 403.65

討論五：

一、不鏽鋼表面有薄膜，相較沒薄膜在表面有更好的抗腐蝕性。

二、由 E_{corr} - I_{corr} 關係圖可看出，當不鏽鋼表面有薄膜覆蓋時，會使薄膜腐蝕電位較高（較難腐蝕），不過一旦開始腐蝕，腐蝕速率將會比單純不鏽鋼來得高。

實驗六：比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的蛋白質吸附性



討論六：

一、由實驗結果可以看出，薄膜比例4.8/0與3.6/1.2在經過電漿處理後，會變得較不經任何處理者對BSA的吸附量降低；然而薄膜比例2.4/2.4、1.2/3.6與0/4.8在經過電漿處理反而吸附量升高，以4.8/0吸附量變化最為明顯。

二、因為PVA表面帶負價的-OH官能基會和牛血清蛋白表面同樣帶有負價的羧酸互相排斥，因此PVA表面的BSA吸附量比較低，而經過電漿改質PVA表面的-OH官能基數目更多，所以BSA的吸附量更少。而當幾丁聚醣摻混PVA時，複合試片表面的-OH官能基會變少，造成複合試片BSA吸附量大幅增加。

陸、結論

- 一、薄膜在打過氬氣電漿後，出現-NH 及-CN 基，且 PVA 比例越高，差異越明顯。
- 二、若 CS 比例越高，經電漿處理後變得更粗糙；反之，當PVA 比例越高時，經電漿處理後變得更光滑。
- 三、CS 相對 PVA 疏水，混合薄膜 CS 比例越高，其水接觸角越大。經高溫處理薄膜會變得更加親水；純 PVA 薄膜100 °C的親水性較打電漿佳，但延展性下降。
- 四、純 PVA 的應變（延展性）最佳，而 PVA 與 CS 比例 2.4/2.4 混合的薄膜可承受的力最大。
- 五、有薄膜在不鏽鋼表面有更好的抗腐蝕性。有膜覆蓋時所需要的腐蝕電位較大，但開始腐蝕後腐蝕速率也最大，其中以比例 3.6/1.2 的薄膜有最佳抗腐蝕性。
- 六、純PVA薄膜在打電漿後，對蛋白質的吸附量有較明顯下降，而CS比例增加，經電漿處理後蛋白質吸附增加。

柒、參考資料及其他

一、未來展望

- (一) 比較不同比例的 PVA/CS 複合薄膜的透氣性，我們將使用複合薄膜包裹住蔬果，然後觀察蔬果的新鮮程度，以檢驗複合薄膜是否具有透氣抗菌的效果，還有複合薄膜會不會因水氣的蒸散，而產生破洞的情形 PVA 易吸水。
- (二) 探討薄膜於不同材質上的黏滯性，比較是否會對何種材料再經塗料後，仍無法黏著於表面。
- (三) 藉由薄膜抗腐蝕性和抗張性，可用於生醫上血管支架外膜。
- (四) 朝向調整PVA/CS複合薄膜比例，使其在電漿改質後表面更加平整光滑，可用於包覆血管支架，免於支架受鐵離子氧化，並減少血漿蛋白吸附量。

二、參考資料

- (一) Shih-Hang Chang & Kuan-Wei Tung & Bo-Siang Liao & Kuan-Ying Chu(2019) ·Surface and protein adsorption properties of 316L stainless steel modified by polyvinyl alcohol and plasma-treated polyvinyl alcohol films ·Elsevier Surface & Coatings Technology 362 (2019) 208–212