

私立東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：張有義 博士

聚乙烯醇縮醛反應的流變性

The Rheological Properties of Polyvinyl alcohol for

Acetalization

研究生：張朕綱 撰

中華民國 一零七年六月

## 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 張朕綱 君所提供之論文

聚乙烯醇縮醛反應的流變性

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：張有義 \_\_\_\_\_  
徐武軍 \_\_\_\_\_  
江以 \_\_\_\_\_

指導教授：張有義 \_\_\_\_\_

中華民國07年6月5日

## 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 張朕綱 君所提供之論文

聚乙烯醇縮醛反應的流變性

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：張有義

日期：107年6月5日

## 中文摘要

本論文使用對環境友好的高親水性聚乙烯醇 (PVA) 作為反應物，與甲醛進行縮醛化的交聯反應，來製備多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉 (PVF Foam)：PVA 在經過縮醛化的反應之後，須放置烘箱八小時，使其製備成多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉 (PVF Foam)，然而我們對這八小時內反應溶液流變性質的變化過程並不了解，因此藉由旋轉式流變儀來檢測，檢測方法為使用聚合度分別為 500 及 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，在其從液態轉變至固態時，測量在不同應力、不同頻率，其黏度與時間的變化關係，藉此流變研究的結果已反應速率來判定反應物的最佳添加比例。

由實驗的結果可以發現：

1. 在長達 2.5 小時的反應過程中，發現在 60 分鐘時為一個分界點，60 分鐘以前為構象反應，而 60 分鐘以後皆為纏繞反應。
2. 由實驗結果可以得知，在 PVA-BF05 (聚合度=500) 中，PVA 含量為 11wt% 添加含量為 3.0% 的小麥澱粉，在環境溫度為 50°C 時，為 PVA-BF05 最佳反應的比例。
3. 在 PVA-BF17 (聚合度=1700) 中，由於 BF17 分子量較大，因此澱粉的黏度對其整體  $Eta^*$  影響較小。
4. 由分段時間  $Eta^*$  的斜率分析結果可以得知，在 PVA-BF17 (聚合度=1700) 中，PVA 含量為 9wt% 並添加 3wt% 小麥澱粉在環境溫度為 60°C 時，此為 PVA-BF17 最佳反應的比例。
5. 不管在 PVA-BF05-或 PVA-BF17 (聚合度 1700) 中，反應溫度皆扮演非常重要的角色，對 PVA 混和溶液來說，反應溫度對反應速率有很大的影響。

## Abstract

The present thesis is to use Poly(vinyl alcohol) (PVA) of two different grades of BF-05 and BF-17, being friendly to the environment and hydrophilic polymer, to react with formaldehyde through the acetalization reaction in order to synthesis the porous Poly(vinyl formal) (PVF) foam.

In the process of preparing the porous PVF foam, the sample must put in an oven for eight hours of acetalization. However, since we don't know the change of rheology behavior during this eight hours reaction, so it will be analyzed the rheology meter RDA-II, at which the relationship of viscosity versus different stress & frequency at different reaction time will be investigated. From those analysis results the best composition of reaction solution can be determined.

We find that:

1. During the first 2.5 hours reaction, the demarcation point is found to be at the 60 minutes. The condition before 60 minutes is belong to the period of the conformation reaction and after 60 minutes is the winding reaction.
2. AT 50°C, the PVA-BF05 of 11wt% solid content and 3wt% of wheat starch are the best reaction composition.
3. Because molecular weight of BF-17 is high, so the viscosity of the starch does not have too much influences on whole  $\text{Eta}^*$  of the reaction solution.
4. From the slopes of  $\text{Eta}^*$  at different reaction periods, we find that the best composition for PVA BF-17 is 9wt%, 3wt% for added wheat starch at 50°C.
5. The temperature plays an important role in the present acetalization no matter what PVA BF-05 or BF-17 is adopted.

## 誌謝

隨著誌謝書寫完畢，代表著學生生涯正式結束，也意味著要與生活很長時間的校園說再見的時候，而人生的劇本終於要邁入另一個全新的章節。至今仍記得當初踏入大學校園時的興奮，以及這些年來發生的大大小小不同的事情，而在校園的各個角落裡，皆充滿著無數回憶的小故事，縱然對這熟悉的環境有很多的不捨，但是有著的卻是更多的感觸和期許。

在此感謝指導老師 張有義教授在這兩年中悉心竭力地給予指導和建議，而且讓我學習到做為一位學者對研究應該具有的態度和熱情，而讓本論文得以順利的完成；而在研究過程中，也遇到許多實驗上的困難，特別感謝鄭偉佑學長和 CME118 的同學給予適時的協助，讓我可以順利地解決實驗上的困難。

感謝本實驗室的張博翔和許曼玉在討論過程中給予我研究方向和建議，使得研究過程得以更為順遂；新鋒、靖毓、怡恩、柏均、宇翔、鈺植、子盈、翊丞和茵茵，感謝你們的相伴與幫助，為寂寞的研究過程中增添許多的生活樂趣，讓我留下難以忘懷的回憶。

最後感謝家人這些年來無私的付出，雖然這一路走來相當的辛苦和漫長，但是有你們不斷的支持和鼓勵，很慶幸自己可以擁有這麼多的愛和關懷，才讓我有勇氣與毅力可以堅持下去。僅以此論文獻給曾經提拔過我的師長、支持我的家人，以及所有幫助過我的人。

# 目錄

中文摘要.....	III
Abstract.....	IV
誌謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XX
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究方向.....	1
第二章 文獻回顧與原理介紹.....	3
2-1 聚乙烯醇 (PVA).....	3
2-1-1 物理性質.....	6
2-1-1-1 結晶性.....	6
2-1-1-2 熔點和玻璃轉移溫度.....	7
2-1-1-3 溶解度.....	8
2-1-1-4 溶液黏度.....	11
2-2 多孔性的聚乙烯醇縮甲醛聚合物 (PVF Foam).....	16
2-2-1 聚乙烯醇縮甲醛反應.....	17
2-2-2 多孔性 PVF Foam 結構的形成與穩定機制.....	18
2-2-2-1 添加造孔劑製備多孔性的 PVF Foam.....	18
2-3 流變性質分析.....	22
2-3-1 高分子聚合物的黏彈性質.....	22
2-3-2 動態流變行為.....	23

第三章 實驗方法.....	25
3-1 實驗流程圖.....	25
3-1-1 實驗反應流程.....	25
3-1-2 製備 PVA BF05 及 BF17 溶液.....	26
3-2 實驗儀器.....	28
3-3 實驗藥品.....	29
3-4 配製硫酸.....	30
3-4-1 配製硫酸.....	30
3-5 旋轉式流變儀分析.....	30
3-5-1 旋轉式流變儀測量.....	30
第四章 結果與討論.....	31
4-1 確認流變儀參數.....	31
4-1-1 使用 Rate Sweep.....	31
4-1-2 使用 Frequency Sweep.....	34
4-2 探討聚乙烯醇 BF05(聚合度 500).....	35
4-2-1 探討聚乙烯醇 BF05 本身性質.....	35
4-2-2 相同溫度，不同澱粉比例之比較.....	44
4-2-3 相同比例的澱粉，不同溫度下之比較.....	49
4-2-4 由 $\text{Eta}^*$ 斜率判斷 PVA 分子間縮合反應的變化.....	53
4-3 探討聚乙烯醇 BF17 (聚合度 1700).....	64
4-3-1 探討聚乙烯醇 BF17 本身性質.....	64
4-3-2 相同溫度，不同澱粉比例之比較.....	73
4-3-3 相同比例的澱粉，不同溫度下之比較.....	77
4-3-4 由 $\text{Eta}^*$ 斜率判斷 PVA 分子間縮合反應的變化.....	82
4-4 最佳比例之比較.....	93
第五章 結論與建議.....	98



參考文獻.....	100
附錄.....	108
App. A    溫度與澱粉黏度的關係.....	108
App. B    拍攝 PVA 混和溶液隨時間變化的圖片.....	110



## 圖目錄

FIGURE 2 - 1	聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖（其中，聚乙烯醇：DP=1,700）	9
FIGURE 2 - 2	聚乙烯醇於水中的溶解度與溫度之間的關係圖（其中，聚乙烯醇：DP=500 - 2,400；DH=80、88和98%）	10
FIGURE 2 - 3	聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙烯醇：DP=500；DH=98.5 - 99.2%）	11
FIGURE 2 - 4	聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙烯醇：DP=1,700；DH=98.5 - 99.2%）	12
FIGURE 2 - 5	聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙烯醇：DP=500；DH=86 - 89%）	12
FIGURE 2 - 6	聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙烯醇：DP=1,700；DH=86 - 89%）	13
FIGURE 2 - 7	聚乙烯醇溶液隨著靜置時間的增加，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙烯醇：DP=1,700 - 1,800；DH=98 - 99%）	13
FIGURE 2 - 8	聚乙烯醇溶液在不同靜置時間與水解程度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，溶液溫度為5°C）	14
FIGURE 2 - 9	聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解程度的相互關係，以及聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間關係的示意圖	15
FIGURE 2 - 10	澱粉顆粒組織的結構示意圖	20
FIGURE 2 - 11	一般常見的澱粉顆粒懸浮液，在不同溫度與操作條件下，整體溶液黏度的變化情形	21

FIGURE 3 - 1 多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備及實驗流程圖...錯誤! 尚未定義書籤。

FIGURE 4 - 1 BF05 10% 分別在 60°C 與 64°C 黏度下降的情況。.....32

FIGURE 4 - 2 BF05 10% 在加熱 8 小時中不同反應時間所取出 3ML 樣品的黏度下降與時間的關係圖。.....33

FIGURE 4 - 3 BF05 10% 在加熱 8 小時中不同反應時間所取出 3ML 樣品的黏度下降與時間的關係圖(取前 200 秒的圖形)。.....33

FIGURE 4 - 4 BF05 10% FREQUENCY 與 TAN\_DELTA(見 EQUATION 2-25)的關係。 .34

FIGURE 4 - 5 BF05 10% FREQUENCY 在 0.5(RAD/S)情況下，時間與 TAN\_DELTA(見 EQUATION 2-25)的關係。.....35

FIGURE 4 - 6 BF05 9% 50°C 情況下，加入 3%澱粉 G'、G"及 ETA\*與時間的變化關係。.....36

FIGURE 4 - 7 BF05 9% 50°C 情況下，加入 3.5%澱粉 G'、G"及 ETA\*與時間的變化關係。.....36

FIGURE 4 - 8 BF05 9% 60°C 情況下，加入 3%澱粉 G'、G"及 ETA\*與時間的變化關係。.....37

FIGURE 4 - 9 BF05 9% 60°C 情況下，加入 3.5%澱粉 G'、G"及 ETA\*與時間的變化關係。.....37

FIGURE 4 - 10 BF05 10% 50°C 情況下，加入 3%澱粉 G'、G"及 ETA\*與時間的變化關係。.....38

FIGURE 4 - 11 BF05 10% 50°C 情況下，加入 3.5%澱粉 G'、G"及 ETA\*與時間的變化關係。.....38

FIGURE 4 - 12 BF05 10% 60°C 情況下，加入 3%澱粉 G'、G"及 ETA\*與時間的變化關係。.....39

FIGURE 4 - 13 BF05 10% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的 變化關係。 .....	39
FIGURE 4 - 14 BF05 11% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變 化關係。 .....	40
FIGURE 4 - 15 BF05 11% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的 變化關係。 .....	40
FIGURE 4 - 16 BF05 11% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變 化關係。 .....	41
FIGURE 4 - 17 BF05 11% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的 變化關係。 .....	41
FIGURE 4 - 18 BF05 12% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變 化關係。 .....	42
FIGURE 4 - 19 BF05 12% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的 變化關係。 .....	42
FIGURE 4 - 20 BF05 12% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變 化關係。 .....	43
FIGURE 4 - 21 BF05 12% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的 變化關係。 .....	43
FIGURE 4 - 22 BF05 9% 50°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的 變化關係。 .....	45
FIGURE 4 - 23 BF05 10% 50°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的 變化關係。 .....	45
FIGURE 4 - 24 BF05 11% 50°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的 變化關係。 .....	46
FIGURE 4 - 25 BF05 12% 50°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的	

變化關係。.....	46
FIGURE 4 - 26 BF05 9% 60°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的 變化關係。.....	47
FIGURE 4 - 27 BF05 10% 60°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的 變化關係。.....	47
FIGURE 4 - 28 BF05 11% 60°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的 變化關係。.....	48
FIGURE 4 - 29 BF05 12% 60°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的 變化關係。.....	48
FIGURE 4 - 30 BF05 9% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度 與時間的變化關係。.....	49
FIGURE 4 - 31 BF05 9% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏 度與時間的變化關係。.....	50
FIGURE 4 - 32 BF05 10% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏 度與時間的變化關係。.....	50
FIGURE 4 - 33 BF05 10% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏 度與時間的變化關係。.....	51
FIGURE 4 - 34 BF05 11% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度 與時間的變化關係。.....	51
FIGURE 4 - 35 BF05 11% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏 度與時間的變化關係。.....	52
FIGURE 4 - 36 BF05 12% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏 度與時間的變化關係。.....	52
FIGURE 4 - 37 BF05 12% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏 度與時間的變化關係。.....	53

FIGURE 4 - 38 BF05 不同 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中與黏度斜率變化的相互比較圖。.....	54
FIGURE 4 - 39 BF05 不同 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中與黏度斜率變化的相互比較圖。.....	55
FIGURE 4 - 40 BF05 在相同溫度下，在不同的 PVA 含量與不同添加比例的澱粉中，黏度斜率的相互比較圖。.....	55
FIGURE 4 - 41BF05 在相同溫度下，在不同的 PVA 含量與不同添加比例的澱粉中，黏度斜率的相互比較圖。.....	56
FIGURE 4 - 42 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中，前 20 分鐘黏度斜率相互比較圖。.....	56
FIGURE 4 - 43 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	57
FIGURE 4 - 44 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同比例的澱粉中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	57
FIGURE 4 - 45 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同比例的澱粉中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	58
FIGURE 4 - 46 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	58
FIGURE 4 - 47 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	59
FIGURE 4 - 48 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同比例的澱粉中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	59
FIGURE 4 - 49 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同比例的澱粉中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	60
FIGURE 4 - 50 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中，40 至 60	

分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	60
FIGURE 4 - 51 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	61
FIGURE 4 - 52 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同添加比例的澱粉中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	61
FIGURE 4 - 53 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同添加比例的澱粉中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	62
FIGURE 4 - 54 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在 50°C 中，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。.....	62
FIGURE 4 - 55 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在 60°C 中，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。.....	63
FIGURE 4 - 56 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在 50°C 中，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。.....	63
FIGURE 4 - 57 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在 60°C 中，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。.....	64
FIGURE 4 - 58 BF17 固成分為 6% 50°C 情況下，加入 3%澱粉 G'、G"及 ETA*與時間的變化關係。.....	65
FIGURE 4 - 59 BF17 固成分為 6% 50°C 情況下，加入 3.5%澱粉 G'、G"及 ETA*與時間的變化關係。.....	65
FIGURE 4 - 60 BF17 固成分為 6% 60°C 情況下，加入 3%澱粉 G'、G"及 ETA*與時間的變化關係。.....	66
FIGURE 4 - 61 BF17 固成分為 6% 60°C 情況下，加入 3.5%澱粉 G'、G"及 ETA*與時間的變化關係。.....	66
FIGURE 4 - 62 BF17 固成分為 7% 50°C 情況下，加入 3%澱粉 G'、G"及 ETA*與時間的變化關係。.....	67

FIGURE 4 - 63 BF17 固成分為 7% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	67
FIGURE 4 - 64 BF17 固成分為 7% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	68
FIGURE 4 - 65 BF17 固成分為 7% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	68
FIGURE 4 - 66 BF17 固成分為 8% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	69
FIGURE 4 - 67 BF17 固成分為 8% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	69
FIGURE 4 - 68 BF17 固成分為 8% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	70
FIGURE 4 - 69 BF17 固成分為 8% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	70
FIGURE 4 - 70 BF17 固成分為 9% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	71
FIGURE 4 - 71 BF17 固成分為 9% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	71
FIGURE 4 - 72 BF17 固成分為 9% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	72
FIGURE 4 - 73 BF17 固成分為 9% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G" 及 ETA* 與時間的變化關係。.....	72
FIGURE 4 - 74 BF17 固成分為 6% 50°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。.....	73
FIGURE 4 - 75 BF17 固成分為 7% 50°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏	



度與時間的變化關係。 .....	74
FIGURE 4 - 76 BF17 固成分為 8% 50°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。 .....	74
FIGURE 4 - 77 BF17 固成分為 9% 50°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。 .....	75
FIGURE 4 - 78 BF17 固成分為 6% 60°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。 .....	75
FIGURE 4 - 79 BF17 固成分為 7% 60°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。 .....	76
FIGURE 4 - 80 BF17 固成分為 8% 60°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。 .....	76
FIGURE 4 - 81 BF17 固成分為 9% 60°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。 .....	77
FIGURE 4 - 82 BF17 固成分為 6% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。 .....	78
FIGURE 4 - 83 BF17 固成分為 6% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。 .....	78
FIGURE 4 - 84 BF17 固成分為 7% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。 .....	79
FIGURE 4 - 85 BF17 固成分為 7% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。 .....	79
FIGURE 4 - 86 BF17 固成分為 8% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。 .....	80
FIGURE 4 - 87 BF17 固成分為 8% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。 .....	80

FIGURE 4 - 88 BF17 固成分為 9% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度 中，黏度與時間的變化關係。.....	81
FIGURE 4 - 89 BF17 固成分為 9% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫 度中，黏度與時間的變化關係。.....	81
FIGURE 4 - 90 BF17 不同 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中黏度斜率的相 互比較圖。.....	82
FIGURE 4 - 91 BF17 不同 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中黏度斜率的 相互比較圖。.....	83
FIGURE 4 - 92 BF17 在相同溫度下，不同的 PVA 含量在不同添加比例的澱粉中， 黏度斜率相互比較的圖。.....	83
FIGURE 4 - 93 BF17 在相同溫度下，不同的 PVA 含量在不同添加比例的澱粉中， 黏度斜率相互比較的圖。.....	84
FIGURE 4 - 94 BF17 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在不同溫度中，前 20 分鐘黏度 斜率的相互比較圖。.....	84
FIGURE 4 - 95 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在不同溫度中，前 20 分鐘黏 度斜率的相互比較圖。.....	85
FIGURE 4 - 96 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 50°C 與不同添加比例的澱粉中， 前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	85
FIGURE 4 - 97 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 60°C 與不同添加比例的澱粉中， 前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	86
FIGURE 4 - 98 BF17 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在不同溫度中，20 至 40 分鐘 黏度斜率的相互比較圖。.....	86
FIGURE 4 - 99 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在不同溫度中，20 至 40 分鐘 黏度斜率的相互比較圖。.....	87
FIGURE 4 - 100 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 50°C 與不同添加比例的澱粉中，	

20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	87
FIGURE 4 - 101 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 60°C 與不同添加比例的澱粉中， 20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	88
FIGURE 4 - 102 BF17 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在不同溫度中，40 至 60 分鐘 黏度斜率的相互比較圖。.....	88
FIGURE 4 - 103 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在不同溫度中，40 至 60 分 鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	89
FIGURE 4 - 104 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 50°C 與不同添加比例的澱粉中， 40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	89
FIGURE 4 - 105 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 60°C 與不同添加比例的澱粉中， 40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。.....	90
FIGURE 4 - 106 BF17 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在 50°C 時，0 至 60 分鐘黏度 斜率變化的相互比較圖。.....	90
FIGURE 4 - 107 BF17 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在 60°C 時，0 至 60 分鐘黏度 斜率變化的相互比較圖。.....	91
FIGURE 4 - 108 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在 50°C 時，0 至 60 分鐘黏 度斜率變化的相互比較圖。.....	91
FIGURE 4 - 109 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在 60°C 時，0 至 60 分鐘黏 度斜率變化的相互比較圖。.....	92
FIGURE 4 - 110 BF05 固成分為 11WT%與 BF17 固成分為 9WT%添加 3.0WT%小麥 澱粉在 50°C 情況下，G' (儲存模數) 與時間的變化關係。.....	93
FIGURE 4 - 111 BF05 固成分為 11WT%與 BF17 固成分為 9WT%添加 3.0WT%小麥 澱粉在 50°C 情況下，G'' (損失模數) 與時間的變化關係。.....	94
FIGURE 4 - 112 BF05 固成分為 11WT%與 BF17 固成分為 9WT%添加 3.0WT%小麥 澱粉在 50°C 情況下，黏度與時間的變化關係。.....	94

FIGURE 4 - 113	BF05 固成分為 11WT%與 BF17 固成分為 9WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 50°C 情況下，黏度斜率變化的相互比較圖。	95
FIGURE 4 - 114	BF05 固成分為 11WT%與 BF17 固成分為 9WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，G' (儲存模數)與時間的變化關係。	95
FIGURE 4 - 115	BF05 固成分為 11WT%與 BF17 固成分為 9WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，G'' (損失模數)與時間的變化關係。	96
FIGURE 4 - 116	BF05 固成分為 11WT%與 BF17 固成分為 9WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，黏度與時間的變化關係。	96
FIGURE 4 - 117	BF05 固成分為 11WT%與 BF17 固成分為 9WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，黏度斜率變化的相互比較圖。	97
FIGURE B - 1	BF05 固成分為 10WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 0 分鐘變化的圖。	110
FIGURE B - 2	BF05 固成分為 10WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 5 分鐘變化的圖。	110
FIGURE B - 3	BF05 固成分為 10WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 10 分鐘變化的圖。	111
FIGURE B - 4	BF05 固成分為 10WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 20 分鐘變化的圖。	111
FIGURE B - 5	BF05 固成分為 10WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 40 分鐘變化的圖。	112
FIGURE B - 6	BF05 固成分為 10WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 60 分鐘變化的圖。	112
FIGURE B - 7	BF05 固成分為 10WT%添加 3.0WT%小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 120 分鐘變化的圖。	113

FIGURE B - 8 BF05 固成分為 10WT% 添加 3.0WT% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 180 分鐘變化的圖。..... 113



## 表目錄

TABLE 2 - 1	直鏈澱粉和支鏈澱粉的物理化學性質.....	19
TABLE 3 - 1	實驗儀器清單.....	28
TABLE 3 - 2	實驗藥品清單.....	29
TABLE A - 1	溫度與澱粉黏度關係.....	108



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

聚乙烯醇 (PVA)，為一種水溶性且不具有毒性的高分子聚合物，為在主鏈上以碳-碳形式所組成的高分子聚合物中，唯一可經由生物降解的高分子，是屬於對環境友好的材料，由於具有優異的物理性質、生物可降解性和生物相容性，因此在各個產業的使用上日益廣泛。

傳統上製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛 (PVF Foam) 的方法，利用 PVA 與甲醛進行交聯反應的過程中，混合入不參與交聯反應的氣體、溶劑或固體，來獲得多孔性的高分子泡棉。由於此製造方式，不僅反應溶液流變性質的變化過程並不了解，因此藉由旋轉式流變儀來檢測，檢測方法為使用聚合度分別為 500 及 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，在其從液態轉變至固態時，測量在不同應力、不同頻率，其黏度與時間的變化關係。

## 1-2 研究方向

在本論文中，使用聚合度分別為 500 及 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，與甲醛進行縮醛化的交聯反應，來製備多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉 (PVF Foam)：分別在 PVA 與甲醛進行縮醛反應過後，藉由旋轉式流變儀來檢測，測量在不同應力、不同頻率，其黏度與時間的變化關係。

### 1. 設定溫度為 50°C 及 60°C：

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，調整 PVA 固成分為 9wt%、10wt%、11wt%、12wt%；使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，調整 PVA 固成分為 6wt%、7wt%、8wt%、9wt%，分別在兩個不同溫度下，探討溫度對黏度的變化。

2. 改變澱粉為 3 wt%、3.5 wt% 及不加澱粉：

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，調整 PVA 固成分為 9wt%、10wt%、11wt%、12wt%；使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，調整 PVA 固成分為 6wt%、7wt%、8wt%、9wt%，分別在添加不同比例的澱粉情況下，探討澱粉對黏度的變化。





## 第二章 文獻回顧與原理介紹

### 2-1 聚乙烯醇 (PVA)

西元 1924 年，德國科學家 Herrmann 與 Haehnel 將聚醋酸乙烯酯溶於乙醇 [Ethanol, 分子式  $C_2H_5OH$ ] 中，再加入氫氧化鈉溶液 [Sodium Hydroxide, 分子式  $NaOH$ ] 進行轉酯化反應來製備聚乙烯醇，此方法亦可稱為皂化反應 (Saponification)，而此反應的原理，至今仍應用於製造聚乙烯醇相關的商業化產品。大約在 1931 年，研製出聚乙烯醇纖維；1939 年，日本纖維家與助手利用熱處理和加入甲醛行縮醛化方法，使得纖維耐熱性提高。

聚乙烯醇 [Poly(vinyl alcohol), PVA、PVAL 或是 PVOH]，化學結構式為 [— $CH_2CH(OH)$ —] $_n$ ，而在自然界中，乙烯醇的單體並不穩定，容易轉換以乙醛 [Acetaldehyde, 分子式  $CH_3CHO$ ] 的形式存在，其本身具有大量羥基，屬於一種親水性 (Hydrophilic) 的高分子聚合物；是目前世界上產量最大的水溶性合成樹脂，因為具有優異的耐藥品性 (Chemical Resistance)、物理性質、生物可降解性 (Biodegradable)、生物相容性 (Biocompatible)、成膜性、耐衝擊性、抗鹼性及耐腐蝕等特點，以及主鏈 (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，是屬於對環境友好的材料，使得聚乙烯醇在日常生活的使用上日益廣泛。

對於聚乙烯醇的性質有兩個主要的決定因素：

#### 1. 聚合度 (Degree of Polymerization, DP)：

表示高分子鏈中，所含重複結構單元的數目，由於高分子的分子量大多不相同，故一般可稱為平均聚合度。聚乙烯醇主要是由聚醋酸乙烯酯經由轉酯化反應而來，因此與聚醋酸乙烯酯的分子結構和聚合度有相當重要的關係，當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 (Tear Strength)、伸長率 (Elongation) 和保護膠體 (Colloid) 的特性，會隨之而

增加；而聚乙烯醇的溶解度與製成薄膜後的柔軟性和滲透性 (Permeability) 等，則會隨之降低，目前商業化產品的聚合度範圍大約為 300 至 2,600 之間。

2. 水解度 (Degree of Hydrolysis, DH) 或稱為鹼化度：

表示聚醋酸乙烯酯轉化為聚乙烯醇時，疏水性 (Lipophilic) 的醋酸基 [Acetate Group, R-OCOCH<sub>3</sub>] 被親水性的羥基 [Hydroxyl Group, R-OH] 取代的程度，可以下列的定義來表示：

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

其中， $x$  和  $y$  分別代表羥基和醋酸基於高分子鏈中的莫耳分率 (Molar Fraction)，而水解程度大於 70% 以上的產品才可被稱為聚乙烯醇。

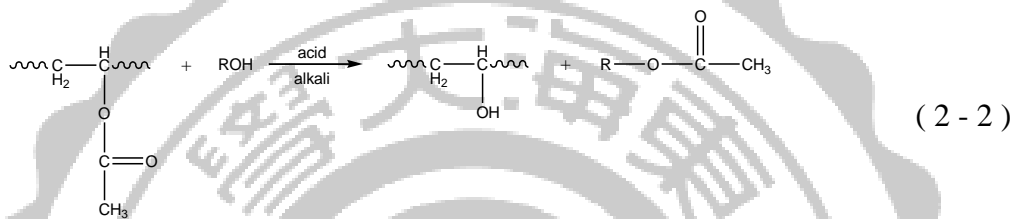
依照水解程度的差異分為：

- (1) 完全水解型 (Fully Hydrolyzed Grade)，水解度範圍大約為 95~99.5%，可以應用於紙的表面上膠 (Paper Coating)、親水性的紡織物經紗上漿 (Textile Warp Sizing)、高強度與親水性的維尼綸纖維 (Vinyon Fiber)、安全玻璃中的複合薄層 (Laminating Film) 和生醫材料 (Biomedical Material) 等用途。
- (2) 部分水解型 (Partially Hydrolyzed Grade)，水解度範圍大約為 85~89%，可以應用於乳液製造時作為保護膠體之用、可再濕性黏著劑 (Remoistenable Adhesive)、縲綦絲 (Rayon Filament) 和聚酯纖維的紡織物經紗上漿、包裝材料 (Package Film) 和食品防潮保護等用途。
- (3) 超低水解型，水解度範圍大約在 70~82%，比起其他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和聚苯乙烯懸浮聚合安定劑 (Stabilizer) 和紙品再濕的黏著。

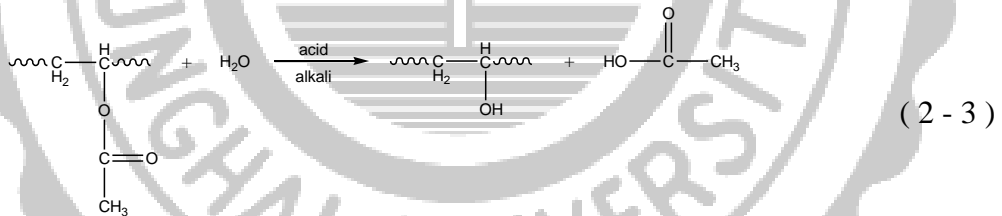
在製作泡棉的過程中，為了得到較高的聚乙烯醇溶液黏度與縮醛反應，本研究以完全水解型的聚乙烯醇作為反應原料。

由前述得知，乙烯單體不穩定，故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(Transesterification)、水解反應 (Hydrolysis) 和胺解反應 (Aminolysis)，其化學反應方程式如下：

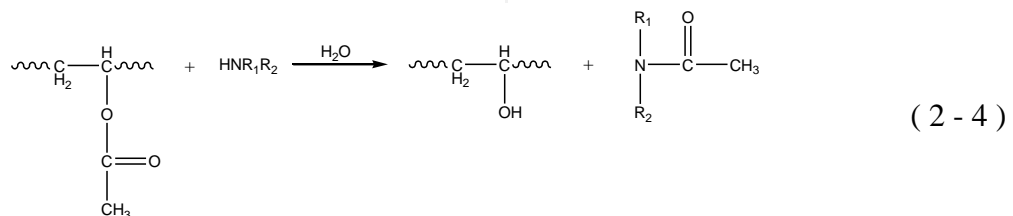
1. 轉酯化反應：



2. 水解反應：



3. 胺解反應：



而現今工業化的製程，主要是以聚醋酸乙烯酯溶解於甲醇〔Methanol，分子式  $\text{CH}_3\text{OH}$ 〕中，再加入觸媒（Catalyst）進行轉酯化反應的方式來製備聚乙烯醇。在反應的過程中，乙酸甲酯〔Methyl Acetate，分子式  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ 〕的濃度會逐漸上升，當其濃度愈高時，於高分子鏈中的醋酸基不是以均勻且分散的方式被羥基取代，而是會以形成部分區塊式的取代方式，造成分子鏈段中的物理性質和化學特性產生不均一的現象，這也是除了聚合度和水解度之外，另一個影響聚乙烯醇性質的因素。

於聚醋酸乙烯酯與甲醇的混合溶液中，水分含量的多寡會影響到水解度的高低，若混合溶液中含有 1% 以下的水分，可以得到高水解度和高純度的聚乙烯醇、減少觸媒的使用量、副反應所產生的醋酸鈉〔Sodium Acetate，分子式  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ 〕較少和減少純化所需要的成本等優點。以此法來製備聚乙烯醇的水解速率較慢，而且會受到立體空間排列的規則性（Stereoregularity）和氫鍵交互作用力（Interaction Force）的影響，得到分子排列為鋸齒型（Zigzag）的緻密結構，使得到的聚乙烯醇不易與醋酸鈉分離；混合溶液中含有 1~2% 的水分時，則可得到部分水解型的聚乙烯醇、水解速度較快和生產量高等優點，但是會造成聚乙烯醇的純度低、副反應多、純化成本高和灰分（Ash Content）偏高的缺點。

## 2-1-1 物理性質

### 2-1-1-1 結晶性

經由聚醋酸乙烯所得到的聚乙烯醇，具有間列型聚合（Syndiotactic）、無規則型聚合（Atactic）和全同型聚合（Isotactic）的立體化學結構（Stereochemistry），其比例分別為 24%、44% 和 32%，由此可知大部份的側鏈（Side Chain）結構為無規則性的排列方式，而一般的高分子若是以此化學結構的形式所構成，是無法形成結晶性的結構（如聚醋酸乙烯），但是經由水解的過程後，可以得到立體空間較小的羥基結構，因此官能基

(Functional Group) 並不會干擾晶格的排列，而形成結晶性的高分子結構。所以聚醋酸乙烯經由水解過程之後，所剩餘的醋酸基比例高低，會影響聚乙烯醇的結晶性，完全水解型的聚乙烯醇的結晶度大約為 40~50%，較部分水解型高，但是未達完全水解型的聚乙烯醇，其結晶度大約為 30~40%。而結晶性的高低，會影響聚乙烯醇溶解度、對水的敏感性、拉伸強度和熱塑性 (Thermoplastic)。

對於聚乙烯醇而言，水份所扮演的角色就有如塑化劑 (Plasticizer) 一般，可以降低分子間及分子內之間的氫鍵，並且減少結晶性的結構形成，在相對濕度 (Humidity) 較低的時候，會呈現硬而脆的性質；相對濕度較高的時候，則會呈現柔軟的特性，此特殊的現象也可以來解釋本研究中所製備親水性聚乙烯醇縮甲醛的多孔性泡棉 (Porous Foam)。所以說，在聚乙烯醇縮醛泡棉除了多孔性質，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 熔點和玻璃轉移溫度

聚乙烯醇的熔點 (Melting Point,  $T_m$ ) 範圍為 180~240°C，與水解程度的高低有關，部分水解型的熔點為 180°C，完全水解型的熔點為 220~240°C，而熔點會隨著結晶度的增加而提高。

若直接將聚乙烯醇原料進行加熱時，溫度高於 100°C 時，會開始慢慢產生變色 (Discoloration) 的現象；溫度高於 150°C 時，顏色會迅速地加深；加熱溫度提高至 180°C 時，聚乙烯醇開始產生裂解的情形，主要是因為在化學結構中，分子間和分子內殘留的水份會被移除掉，甚至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 [Acetic Acid, 分子式  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ]，更加催化裂解反應的進行，所以水解程度愈低的聚乙烯醇，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。

完全水解型的聚乙烯醇，玻璃轉移溫度（Glass-transition Temperature， $T_g$ ）為  $85^{\circ}\text{C}$ ；部分水解型的聚乙烯醇，玻璃轉移溫度為  $58^{\circ}\text{C}$ 。

### 2-1-1-3 溶解度

聚乙烯醇可以溶解於高極性和高親水性的溶劑，而聚乙烯醇主要是以水溶液的方式來應用，以實用的觀點而言，水是最為有效的溶劑。

聚乙烯醇於水中的溶解度，主要與其聚合度(Degree of Polymerization, DP)和水解度(Degree of Hydrolysis, DH)有關，因為是由許多的羥基所構成的官能基，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，羥基的立體障礙較小，反而會在分子間與分子內形成很強的氫鍵，阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度，因此分子鏈中若殘留有少許的疏水性醋酸基時，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，而增加於水中的溶解度；部分水解型的聚乙烯醇，其中少量的醋酸基屬於疏水性的官能基，可以降低鄰近分子間與分子內的氫鍵，所以部分水解型的聚乙烯醇，可以於常溫之下溶解在水中，會隨著醋酸基的含量增加而提高，但是當水解度低於 85% 時，反而會降低聚乙烯醇於水中的溶解度，甚至當水解度達到 65% 時，則近似於聚醋酸乙烯的性質，而不溶於水中。

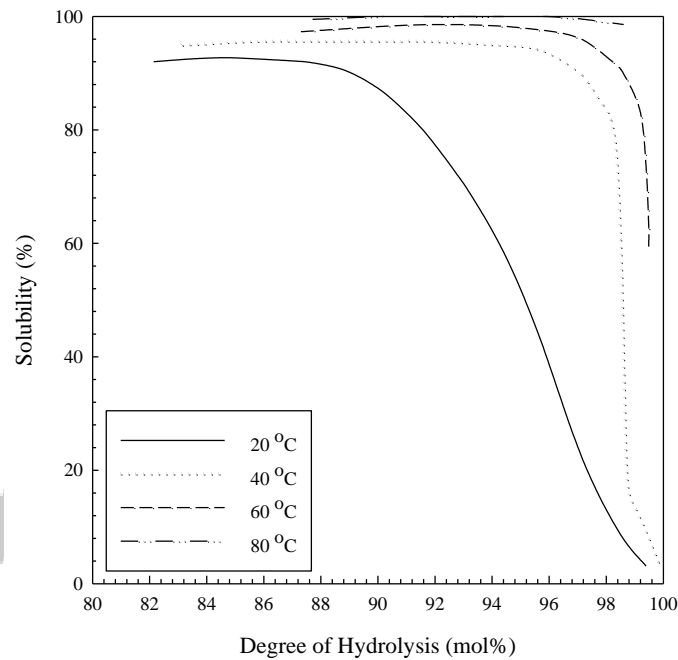


Figure 2 - 1 聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間的關係圖（其中，聚乙烯醇：DP = 1,700）

聚合度為 1700 的聚乙烯醇，如 Figure 2 - 1 表示，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，溶解度曲線急速驟降；由此可以發現水解度越高，聚乙烯醇分子間與分子間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，否則只會產生膨潤 (Swelling) 的情形；而在 20°C 時，部分水解型的聚乙烯醇，幾乎可以完全的溶解於水中。

在實際的溶解過程中，建議將溫度加熱至沸騰的程度，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。

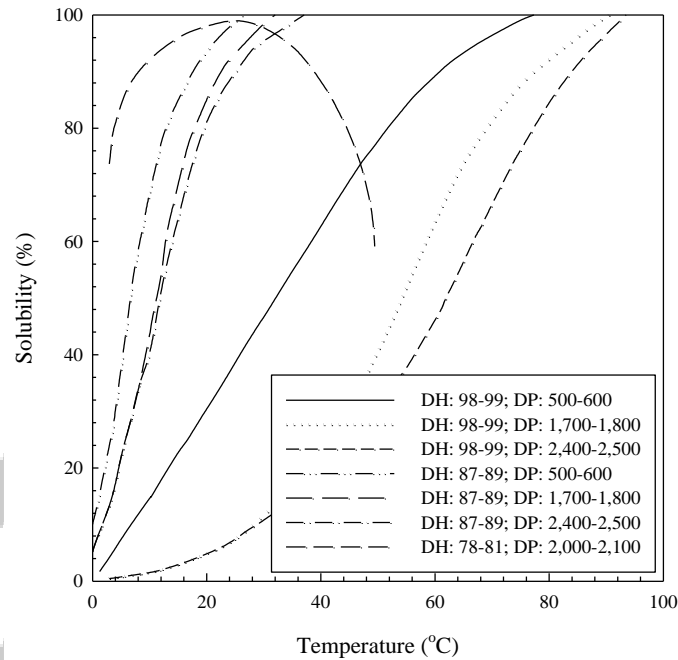


Figure 2 - 2 聚乙烯醇於水中的溶解度與溫度之間的關係圖（其中，聚乙烯醇：DP = 500 - 2,400；DH = 80、88 和 98%）

Figure 2 - 2 不同型號聚乙烯醇在水中的溫度與溶解度之間的關係。當聚合度增加，會使得分子間和分子內的交互作用力提高，於水中的溶解度會隨著聚合度的提高而降低；部分水解型的聚乙烯醇，於水中的溶解度則與聚合度的關係較小；而水解程度為 80% 的聚乙烯醇，因為含有更多的疏水性醋酸基，可以大幅度地減少分子間氫鍵的形成，在低溫的條件下，於水中的溶解度較部分水解型的高，但是當溫度提高時，因為水會隨著溫度的增加而造成氫鍵的解離降低極性，以及較高比例的疏水性醋酸基，會減少聚乙烯醇與水之間的親合性，而產生脫水的情形，讓溶解性下降，因此發生相分離（Phase Separation）的現象，而降低其於水中的溶解度，此現象即為水溶性高分子常見的濁點（Cloud Point）現象。



#### 2-1-1-4 溶液黏度

聚乙烯醇溶液的黏度，主要與聚合度、濃度、水解度和溫度有關，如 Figure 2 - 33 至 Figure 2 - 6 所示。在相同的操作條件下，水解程度的增加會提高分子間和分子內的羥基含量，也會增加聚乙烯醇與水份之間氫鍵的形成，而提高整體溶液的黏度；聚合度和濃度的增加會提高聚乙烯醇分子間和分子內的交互作用力，以及高分子交互纏繞的現象，而提高整體溶液的黏度；溫度的增加會降低分子間和分子內的交互作用力，以及高分子與水分子之間的氫鍵形成，而降低整體溶液的黏度。聚乙烯醇經由加熱過程所提供的熱能，可以降低分子間和分子間的氫鍵，而增加其於水中的溶解度，但是經過冷卻的之後，聚乙烯醇分子間和分子內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，此效應與靜置溫度、水解度和氫鍵的強度有關，如 Figure 2 - 7 所示。

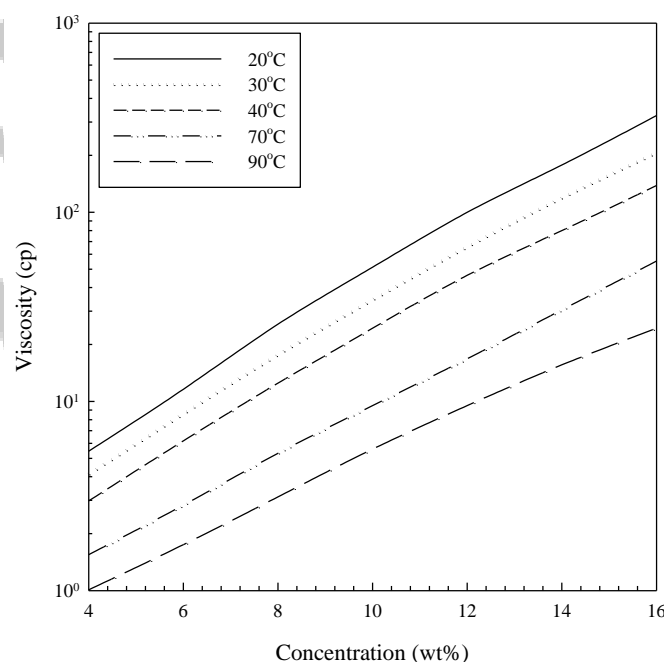


Figure 2 - 3 聚乙烯醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙烯醇：DP = 500；DH = 98.5 - 99.2%）

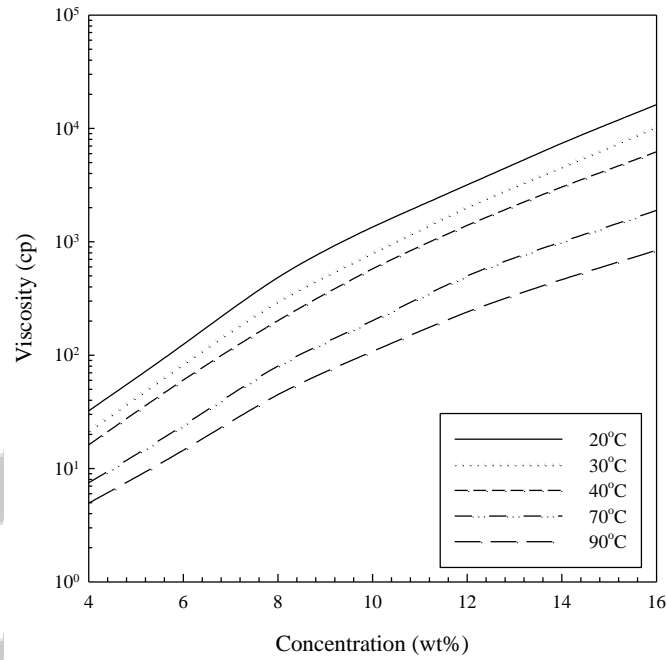


Figure 2 - 4 聚乙炔醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙炔醇：DP = 1,700；DH = 98.5 - 99.2%）

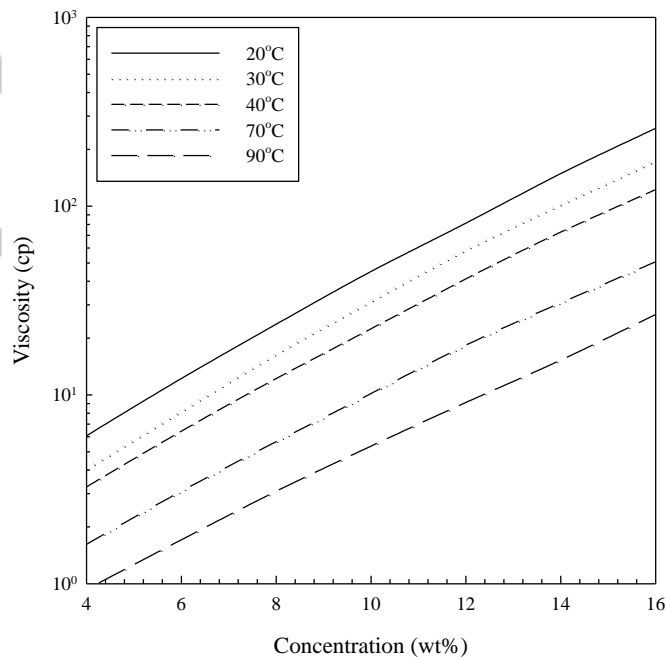


Figure 2 - 5 聚乙炔醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙炔醇：DP = 500；DH = 86 - 89%）

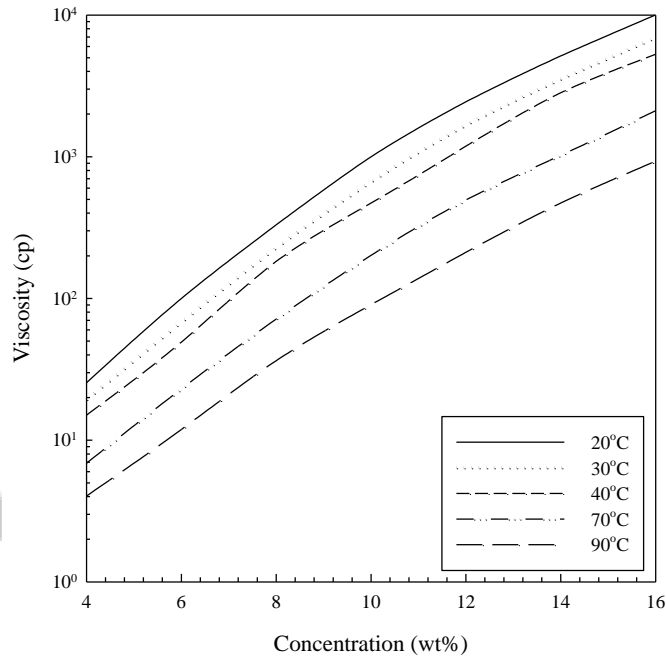


Figure 2 - 6 聚乙稀醇溶液在不同濃度與溫度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙稀醇：DP = 1,700；DH = 86 - 89%）

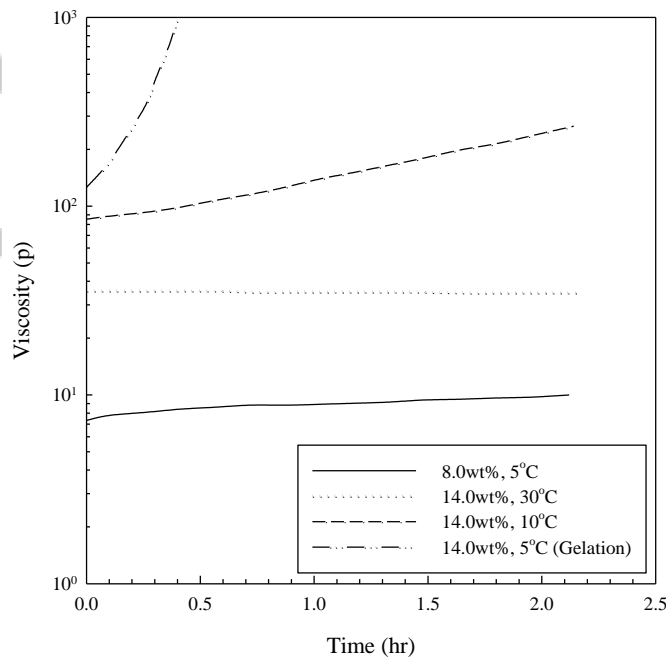


Figure 2 - 7 聚乙稀醇溶液隨著靜置時間的增加，整體溶液黏度的變化情形（其中，聚乙稀醇：DP = 1,700 - 1,800; DH = 98 - 99%）

如 Figure 2 - 8 所示，當水解程度較低時，部分水解型的聚乙烯醇溶液的黏度則較為穩定，因為分子鏈中含有少量的疏水性醋酸基，可以降低分子間和分子內與水分子之間的氫鍵再次形成。

經由前面章節的敘述可以得知：在相同的操作條件下，當聚乙烯醇的水解程度下降時，可以降低分子間與分子內的氫鍵形成與結晶性的結構，因此提高聚乙烯醇於水中的溶解度，但是當水解程度持續降低時，會呈現出聚醋酸乙烯酯的特性，反而不利於在水中的溶解；當增加分子鏈段的醋酸基比例，可以降低溶質與溶劑之間的交互作用力，而使得溶液的黏度下降，但是當醋酸基的含量持續提高時，會呈現出聚醋酸乙烯酯的特性，讓聚乙烯醇高分子產生膠凝化的現象，反而使得溶液的黏度增加，此高分子溶液的性質可以 Figure 2 - 9 表示。

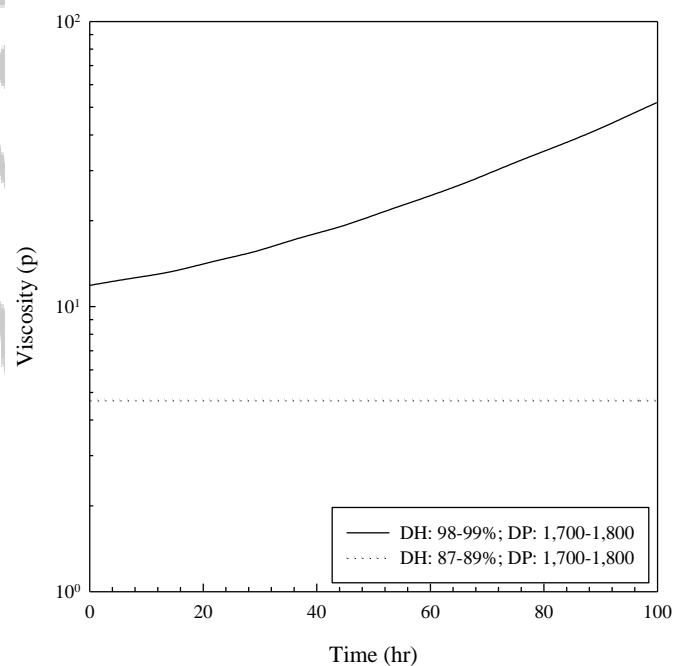


Figure 2 - 8 聚乙烯醇溶液在不同靜置時間與水解程度的條件下，整體溶液黏度的變化情形（其中，溶液溫度為 5°C）

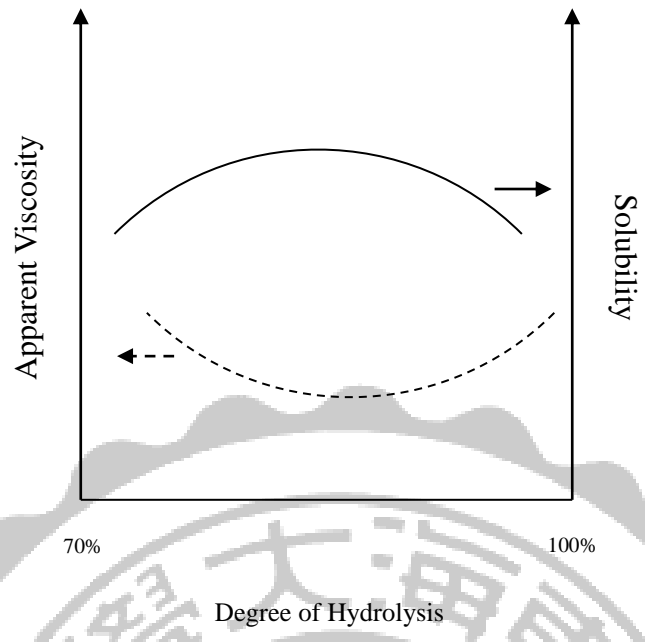


Figure 2 - 9 聚乙烯醇溶液的表觀黏度與水解程度的相互關係，以及聚乙烯醇於水中的溶解度與水解程度之間關係的示意圖

## 2-2 多孔性的聚乙烯醇縮甲醛聚合物 (PVF Foam)

傳統上製備多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的方法，利用添加造孔劑 (Pore-forming Agent) 或是發泡劑 (Blowing Agent)：在聚乙烯醇與甲醛進行交聯反應的過程中，混合入不參與交聯反應的氣體、液體或是固體，於高分子混合溶液中佔有一特定體積的空缺，隨著縮醛反應的增加而形成聚乙烯醇縮甲醛的交聯結構，之後將不參與交聯反應的物質移除，即可獲得多孔性的高分子材料。

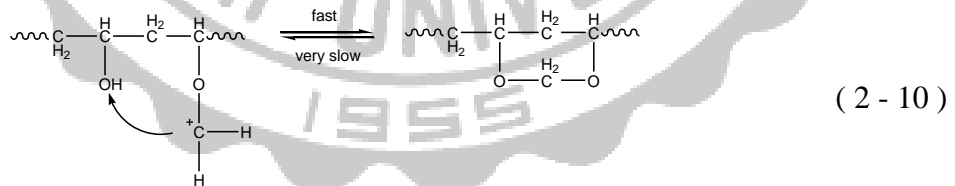
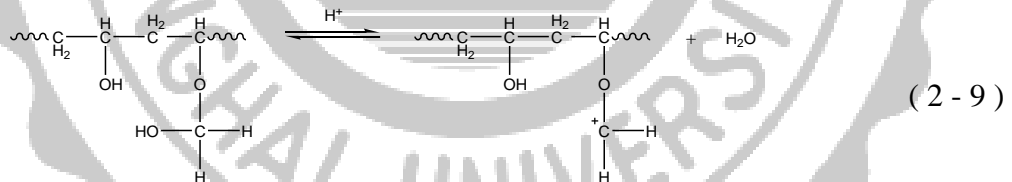
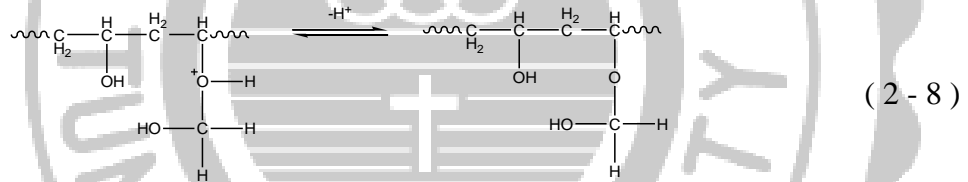
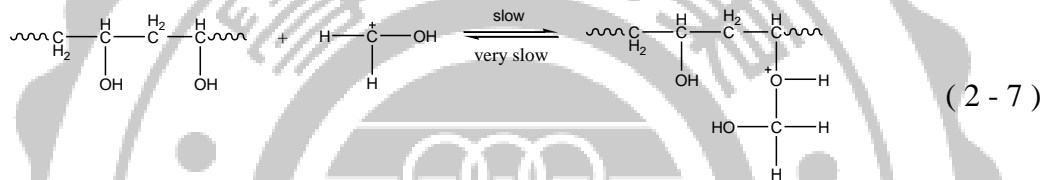
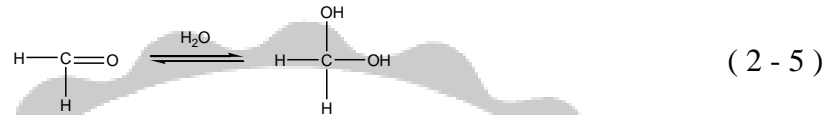
在本研究中，選擇小麥澱粉 [Wheat Starch, 分子式  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ] 作為造孔劑，另外發展出不添加額外的造孔劑或發泡劑，直接經由聚乙烯醇與甲醛進行縮醛反應的過程時，隨著交聯反應性的增加，而發生溶質 (PVF) 與溶劑 ( $H_2O$ ) 之間親合性的降低，使得分子間產生相分離的現象，即可形成多孔性的高分子材料。

聚乙烯醇經縮醛反應所產生的連續相，必須與其他物質所組成的連續相同步生成，否則會因為整體溶液的體積膨脹、密度差異和成形速度的不同，發生發泡氣體逸散過快或是造孔劑的固體受重力沉降，造成聚乙烯醇縮甲醛的多孔性交聯結構，出現過度破泡或是併泡的情形，而產生高分子結構的塌陷，形成整體孔徑分散不均一的情形。

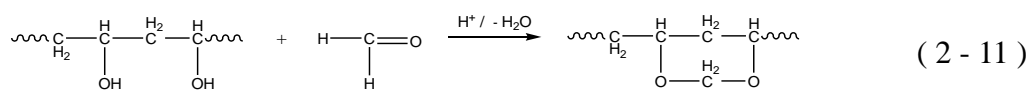
聚乙烯醇縮甲醛的多孔性材料，具有高孔隙率的三維網狀物理結構，在乾燥時形成耐衝擊性和高拉伸強度的硬質多孔性材料；在濕潤的情形下，因為聚乙烯醇具有親水性的官能基，所以可利用水分子來降低分子間及分子內之間的氫鍵，並且減少結晶性的結構形成，則會呈現柔軟、富有彈性且堅韌的吸水泡棉。

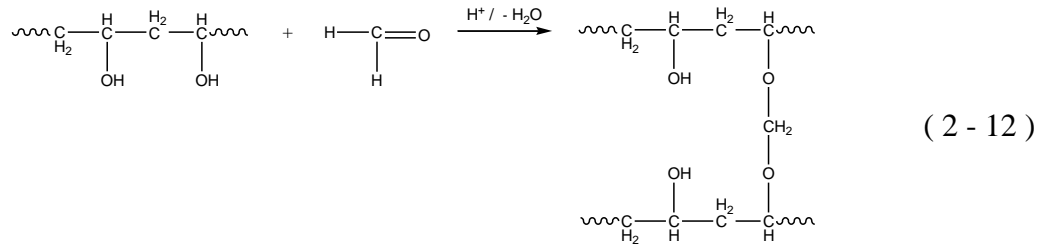
## 2-2-1 聚乙烯醇縮甲醛反應

聚乙烯醇縮甲醛的反應機制，選用完全水解型的聚乙烯醇與甲醛作為反應物和硫酸作為催化劑，化學反應方程式如下：



而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(2-11)和(2-12)的機制。

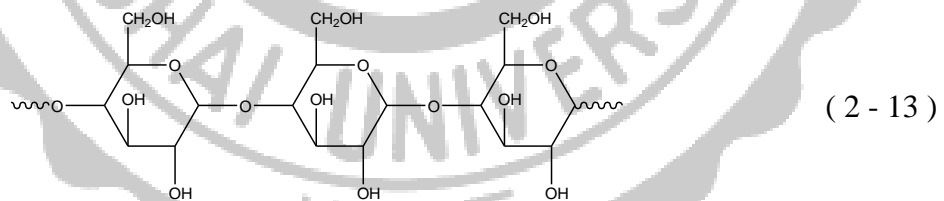




## 2-2-2 多孔性 PVF Foam 結構的形成與穩定機制

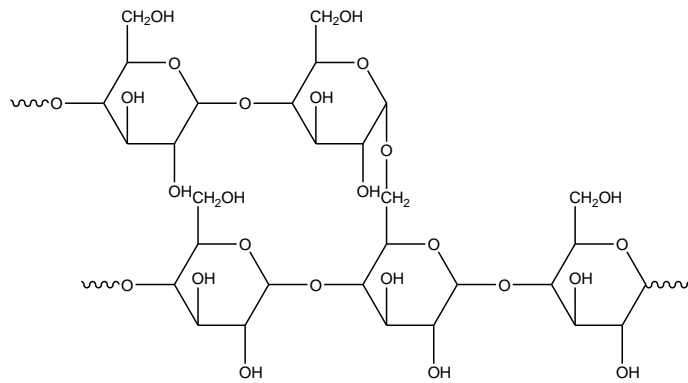
### 2-2-2-1 添加造孔劑製備多孔性的 PVF Foam

本研究使用澱粉為造孔劑，成本低、無毒，且不會參與 PVA 與甲醛的縮醛反應，除了澱粉外，木粉、矽酸鹽、氫氧化鈉……等，也可做為造孔劑。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工業用途，澱粉顆粒一般是由兩種類型的分子結構組成，直鏈澱粉(Amylose)和支鏈澱粉(Amylopectin)。直鏈澱粉為右旋聚葡萄糖(Glucan)組成  $\alpha-1,4$  鍵所組成的直鏈分子，化學結構如下所示：



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：





(2 - 14)

支鏈澱粉較直鏈澱粉具有更大的分子量，如 Table 2 - 1 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 Figure 2 - 10 所示。

天然的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）。

Table 2 - 1 直鏈澱粉和支鏈澱粉的物理化學性質<sup>37</sup>

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)- $\alpha$	(1, 4)- $\alpha$ 、(1, 6)- $\alpha$
回凝現象	高	低
$\beta$ -amylase 作用產物	maltose	maltose, $\beta$ -limit dextrin
葡萄糖澱粉酶產物	D-glucose	D-glucose
分子形狀	基本上是線性	網帶狀

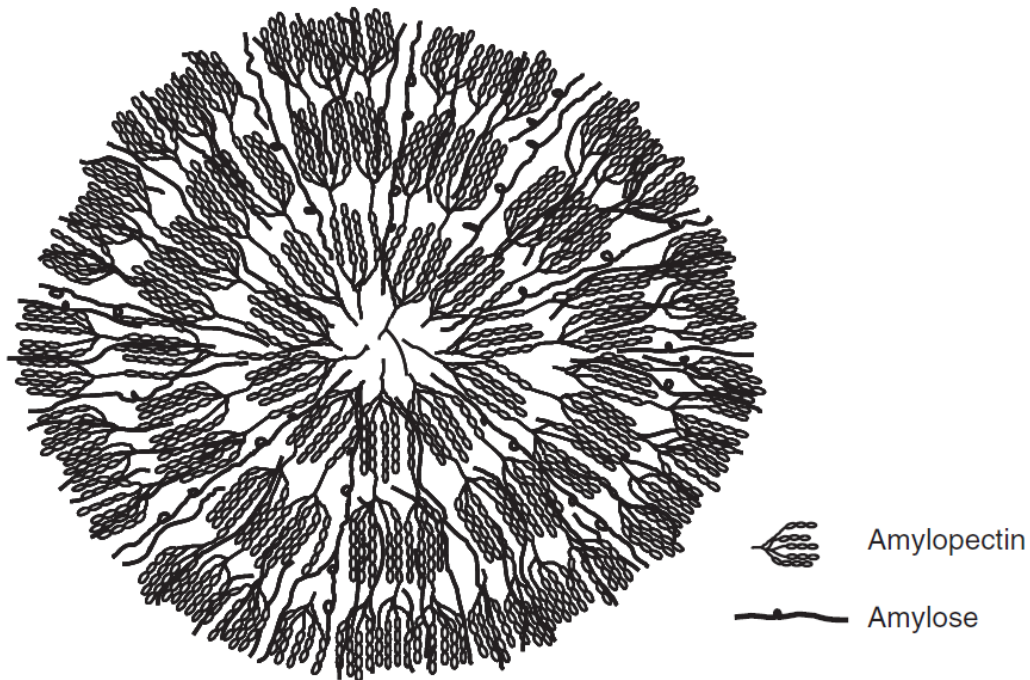


Figure 2 - 10 澱粉顆粒組織的結構示意圖

直鏈澱粉和支鏈澱粉交互排列的結構如 Figure 2 - 10 所描述，其間存在相當多的空隙，當澱粉溶液加熱至糊化溫度時，因為分子間交互作用力的下降以及水分的滲透，會使得澱粉顆粒逐漸膨潤（Swelling）而形成網袋狀的結構，此時整體溶液中剩餘的水份會大量的減少，讓澱粉顆粒相互的靠近而失去流動性，造成溶液的黏度大幅度上升，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彼此相互箝制的氫鍵作用力會逐漸的降低，使得直鏈澱粉容易游離至澱粉顆粒之外，此時澱粉顆粒膨潤的情形會愈趨明顯，甚至會發生過度膨潤的情形，若此時伴隨著持續施予的剪切作用力（Sheer Stress），會造成澱粉顆粒多層次網袋結構的崩解，使得水份重新由澱粉顆粒中釋放出來，造成溶液黏度明顯的下降，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。不同種類的澱粉顆粒，因為直鏈澱粉和支鏈澱粉的莫耳含量

以及聚合度的高低差異，對於溫度的高低與剪切作用力的強弱有不同的敏感度，如 Figure 2 - 11 所示。

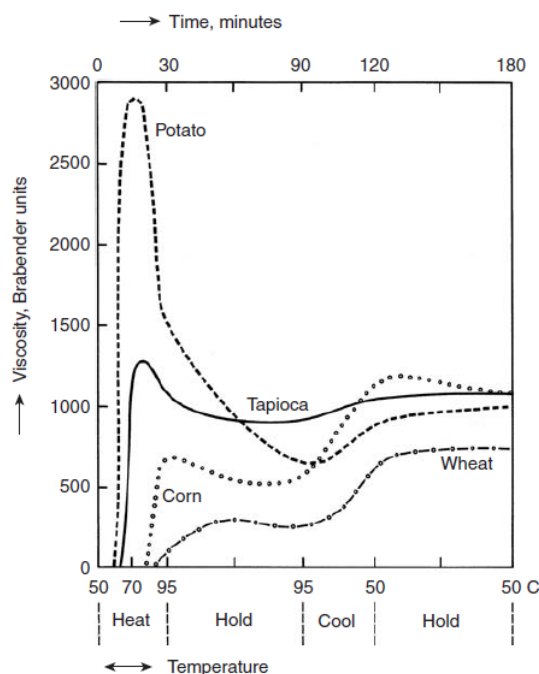
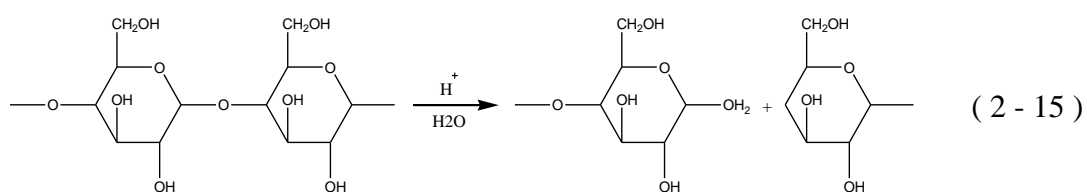


Figure 2 - 11 一般常見的澱粉顆粒懸浮液，在不同溫度與操作條件下，整體溶液黏度的變化情形

本研究選擇粒徑較小、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：



## 2-3 流變性質分析

在連續性物質上的受力狀態稱為應力(stress tensor)，也就是材料中小立方體每一邊的應力分量作用。物體變形是藉由運動量(Kinematic quantities)來描述的，通常用張量(tensor)表示；而應變速率(strain rate)則是測量兩個鄰近材料點間距離對於時間的變化率。

一個物體對其變形程度和作用於其物體本身的應力大小有一定的數學方程式，而且對每個特殊材料而言，均有應力和變形程度的數學關係式。而這個原理依其不同的定義系統，可轉換為質量、動量和能量；從本質上它必須能充分提供一個物理合理邊際和起伏狀況的完全解釋，然而它並不是一個物理定律，僅只是一個數學式子，並不能完全具體的描述所有流變性質。

用來測量材料流變性質的儀器稱為流變儀。流變儀測量的基本方法為將待測材料置於已知的簡單流場中，給予刺激後測量其響應。依給予材料的不同刺激，儀器可將分為兩種控制：應變(strain)控制與應力(stress)控制。應變控制給予材料一定的形變量，測量其應力隨時間的變化；應力控制給予材料一定的力，測量其應變隨時間的變化。

### 2-3-1 高分子聚合物的黏彈性質

在工業上有趣的聚合物系統以及許多工業上的材料所具有的黏彈性遠比簡單的切變更為複雜。聚合物加工時，流動不穩定的半成品或成品熔體的表面常呈不光滑，出現波浪、竹節、直徑有規律的脈動、螺旋形畸變或支離破碎等現象均會影響成品的品質，這些現象主要與熔體的彈性有關。因此，我們把理想的彈性變形和純粹黏性流動視為材料的物性特徵，而影響材料黏彈性質因素除了材料本身的組成外，還有溫度及材料本身的應力。

### 2-3-2 動態流變行為

流動現象是一種連續的變形，而黏性、彈性或黏彈性則意味著外力對材料作功時其過程之可逆性程度。對一完全彈性體，施力使其變形，當外力解除時完全彈性體能完全恢復原狀，並將外力所作的功在釋放出來；對於純粹黏性體而言，當外力使其變形，但不會恢復原狀，而是完全以熱的形式散失動能，而黏彈性材料則介於兩者之間。

在動態流變分析中，給予聚合物熔體一個與時間成正弦函數變化的應力或應變，其公式如下：

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (2-16)$$

其中 $\sigma_0$ 為應力振幅、 $\omega$ 為角頻率(angular frequency radians/sec)、 $t$ 為時間

由上式可知在虎克定律中應力正比於應變，因此：

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (2-17)$$

而 $\gamma_0$ 是回應應力的應變振幅，相當於 $\frac{\sigma_0}{G}$ 。當應力與應變都為已知時，便可計算出模數 $G = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$ 。對於虎克固體而言，應力波與應變波都是相同的，並且頻率變化不會影響到振幅的大小。

因為牛頓流體的應力正比於應變率 $\dot{\gamma}$ ，因此方程是可以改寫成：

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\sigma_0}{\eta}\right) \sin \omega t \quad (2-18)$$

經積分移項後為：

$$\gamma = -\left(\frac{\sigma_0}{\omega\eta}\right) \cos \omega t \quad (2-19)$$

$$\gamma = \gamma_0 \sin\left(\frac{\omega t - \pi}{2}\right) \quad (2-20)$$

在此牛頓流體的應變振幅為 $\gamma_0 = \frac{\sigma_0}{\omega\eta}$ ，而流體的剪應力也應是週期波。對於一個黏彈性材料來說，此公式顯示某種中間的回應，換句話說即是其應力和應變

曲線介於  $0^\circ$  至  $90^\circ$  之間的差值。

當考慮相角差(phase angle,  $\delta$ )，可得：

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2-21)$$

此正弦應力波形在相同頻率下可分解成同相( $\delta = 0^\circ$ ,  $\sin \omega t$ )和異相( $\delta = 90^\circ$ ,  $\cos \omega t$ )。由此剪應力可寫成：

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau'_0 \sin \omega t + \tau''_0 \cos \omega t \quad (2-22)$$

由上式可定義出同相時的儲存模數(storage modulus)為：

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad (2-23)$$

定義儲存模數(storage modulus)為彈性特性及儲存能量的能力。

而異相時的損失模數(loss modulus)為：

$$G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \quad (2-24)$$

定義損失模數(loss modulus)為黏性特性及消耗能量的能力。

一般高分子流體上  $G'$  和  $G''$  的數值接不等於零，相角差介於  $0^\circ \sim 90^\circ$  之間，所以定義  $G'$  和  $G''$  的比值為損耗正切(loss tangent)：

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \text{ 或 } \tan \delta = \frac{\tau''}{\tau'} \quad (2-25)$$

剪力複數模數(complex modulus,  $G^*$ )，表示物質抵抗變形的總阻剪力，即為物質產生形變所需的能量：

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau' + i\tau''}{\gamma_0} = \frac{\tau^*}{\gamma_0} \quad (2-26)$$

另外複數黏度(complex viscosity,  $\eta^*$ )則定義為：

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G^*}{i\omega} \quad (2-27)$$

### 第三章 實驗方法

#### 3-1 實驗流程圖

##### 3-1-1 實驗反應流程

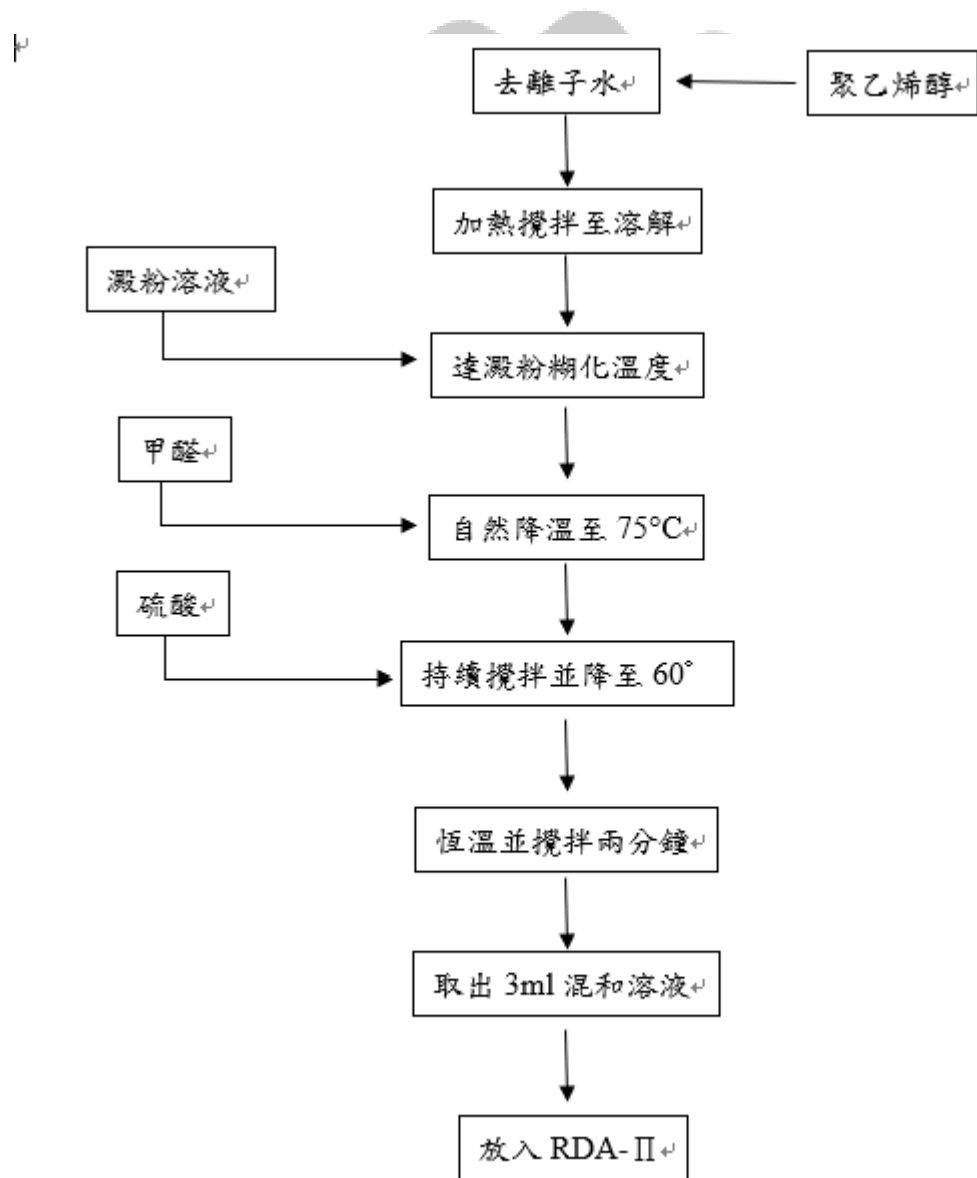


Figure 3 - 1 多孔性聚乙烯醇縮甲醛泡棉的製備及實驗流程圖

### 3-1-2 製備 PVA BF05 及 BF17 溶液

在本研究中，使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，調整 PVA 固成分為 9wt%、10wt%、11wt%、12wt%，添加小麥澱粉濃度為 3wt%、3.5wt% 及未加澱粉，經過完全糊化溫度之後，加入甲醛與硫酸進行縮醛反應，並控制反應溫度為 50°C 和 60°C，最後放入 RDA-II，以 PVA 液濃度為 10wt% 與澱粉 3wt% 並控制溶液溫度為 60°C 的實驗參數為例，實驗方法如下所示：

1. 將攪拌器的器具裝置於電動攪拌機。
2. 使用電子天平，秤取 30g 的聚乙烯醇固體粉末，置於 500ml 的燒杯中備用。
3. 使用電子天平，秤取 9g 的小麥澱粉，置於 250mL 的燒杯中備用。
4. 當步驟 3 完成之後，使用 100mL 的量筒，量取 30mL 的甲醛，加入步驟 3 的燒杯中，利用磁石攪拌器持續攪拌備用。
5. 使用 100mL 的量筒，量取 45mL 的甲醛溶液，置於 100mL 的燒杯中。
6. 使用 50mL 的量筒，量取 20mL 的硫酸溶液，置於 100mL 的燒杯中備用。
7. 當步驟 6 完成之後，使用 50mL 的量筒，量取 10mL 的去離子水，加入步驟 6 的燒杯中並攪拌。
8. 使用數位式電動攪拌機與加熱平台，將步驟 2 的反應物由常溫加熱至沸騰溶解，數位式電動攪拌機的轉速設定為 150rpm，加熱至沸騰後，關閉加熱平台，使其靜置沸騰 10 分鐘。
9. 當步驟 8 完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，並且自然降溫至 85°C。
10. 當步驟 9 完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，將步驟 4 中的混



和溶液倒入燒杯中。

11. 當步驟 10 完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，並且自然降溫至 75°C。
12. 當步驟 11 完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，轉速設定為 200 ~250rpm，將步驟 5 的溶液倒入燒杯中。
13. 當步驟 12 完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，並且自然降溫至 60°C。
14. 當步驟 13 完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌，轉速設定為 250 ~300rpm，將步驟 7 的硫酸倒入燒杯中。
15. 當步驟 14 完成之後，持續使用數位式電動攪拌機攪拌 2min。
16. 當步驟 15 完成之後，關閉數位式電動攪拌機，並使用針筒取出 3ml 混和溶液，放入 RDA-II。

### 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
電子天平	AND (Japan)	HF - 300
微量電子天平	PRECISA (Switzerland)	XB - 120A
可調式真空泵浦	ROCKER (Taiwan)	Chemker 411
超音波洗淨器	DELTA (Taiwan)	D80H
加熱平台	PHILIPS (Netherlands)	HD4412
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
多功能控溫高速離心機	eppendorf (Japan)	5804R
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
旋轉式流變儀	Rhesource Series(USA)	-

### 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
聚乙烯醇 Poly(vinyl alcohol)	CCP (Taiwan)	BF17, 99.3wt%, DP: 1700; DH: 98.5 - 99.2mol% CAS No.: 9002 - 89 - 5
甲醛 Formaldehyde	UCW (Taiwan)	88723, 24wt% CAS No.: 50 - 00 - 0
硫酸 Sulfuric Acid	SIGMA - ALDRICH (USA)	30743, 95 - 97% CAS No.: 7664 - 93 - 9
小麥澱粉 Wheat Starch	SIGMA - ALDRICH (USA)	S5127, Unmodified CAS No.: 9005 - 25 - 8

## 3-4 配製硫酸

### 3-4-1 配製硫酸

本研究中所使用的硫酸濃度為 50wt%，但購買得硫酸濃度為 95~97%，因此需要將濃硫酸預先行稀釋，而配置方法如下：

1. 準備一冰水浴槽
2. 使用 1000ml 量筒，量取 502.9ml 的去離子水，置於 1000ml 血清瓶中，並將血清瓶放入步驟 1 的冰水浴槽中。
3. 使用 500ml 量筒，量取 297.1ml 濃度為 95~97% 的濃硫酸，置於 500ml 燒杯中。
4. 緩慢將步驟 3 的濃硫酸倒入步驟 2 的血清瓶中，並持續攪拌。
5. 當步驟 4 完成後，將血清瓶自然冷卻至室溫，並靜置一天。
6. 幫步驟 5 完成後，即可得到 50wt% 的硫酸。

## 3-5 旋轉式流變儀分析

### 3-5-1 旋轉式流變儀測量

1. 用針筒取出 3ml 混和溶液，放入 RDA-II 載台。
2. 設定待測物高度為 1mm。
3. 設定 RDA-II 模組，時間為 2.5hr、應變為 7、頻率為 10 rad/s(見第四章)
4. 當步驟 3 完成之後，即可開始分析。

## 第四章 結果與討論

在本論文中，使用聚合度為 500 與 1700 且完全水解型的聚乙烯醇 (PVA) 作為反應物，與甲醛進行縮醛化的交聯反應，來製備多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉 (PVF Foam)：分別在 PVA 與甲醛進行縮醛反應的過程後，藉由旋轉式流變儀來檢測，反應物在液態至固態的狀態下，經過時間及高分子在其中的變化，測量在不同溫度、不同組成，其黏度與時間的變化關係，以此研究來檢測反應物之間物性的關係是否達到最佳的比例。

本研究探討的相關內容如下：

- 1 確認流變儀之參數：
  - i. 方法一：使用 Rate Sweep，設定 Rate 為 0.01(1/s)至 0.5(1/s)，測量時間與黏度的關係。
  - ii. 方法二：使用 Frequency Sweep，設定 Frequency 為 0.5(rad/s)至 5(rad/s)，測量 Frequency 與儲存模數跟損失模數間的關係。
- 2 探討聚乙烯醇 BF05(聚合度 500)在各種溫度、組成下，黏彈性的變化。
- 3 探討聚乙烯醇 BF17(聚合度 1700)在各種溫度、組成下，黏彈性的變化。

### 4-1 確認流變儀參數

#### 4-1-1 使用 Rate Sweep

利用 BF05 10%，並加入 9g 澱粉、75ml 甲醛、15ml 硫酸在溫度 60°C 時，使用 Rate Sweep，並且在反應完後每隔一定時間取出 3ml 的混和溶液，放入 RDA-II 載台進行測量。

由於 RDA-II 機器較為老舊，我們發現待測物在機器中測量黏度時的溫度與 60°C 有些許距離，大約相差 4°C。而由 Figure 4-1 中在長時間時可以

看出 64°C 的黏度較 60°C 下降緩慢，因此本研究 RDA-II 的反應溫度設定在 64°C，比進行 8 小時縮合反應的烘箱 60°C 的設定溫度高 4°C。

由 Figure 4-2 及 Figure 4-3 可以看出從 0 分鐘至 60 分鐘，黏度與時間變化的趨勢皆相同，可以假設在這時間內皆為同一種反應，因此設定本實驗的測量時間拉長到 150 分鐘。

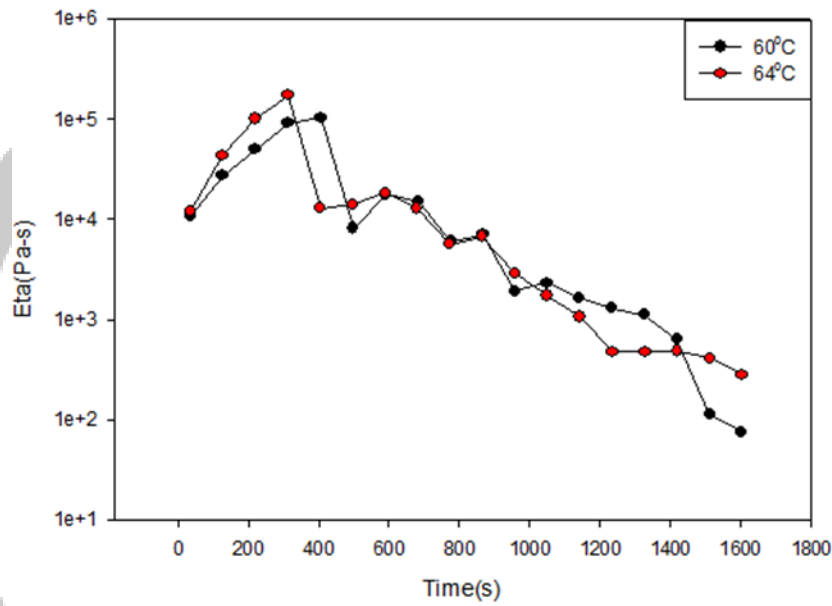


Figure 4-1 BF05 10%分別在 60°C 與 64°C 黏度下降的情況。

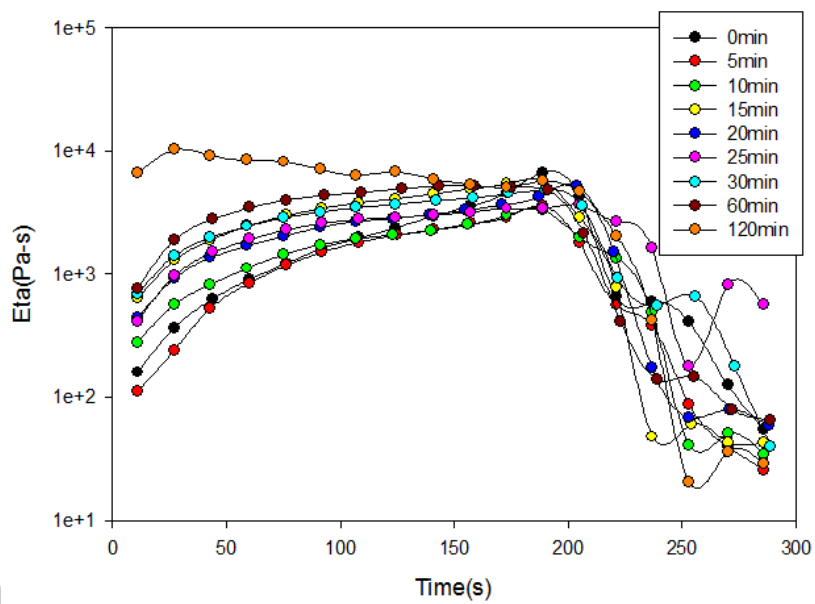


Figure 4 - 2 BF05 10% 在加熱 8 小時中不同反應時間所取出 3ml 樣品的黏度下降與時間的關係圖。

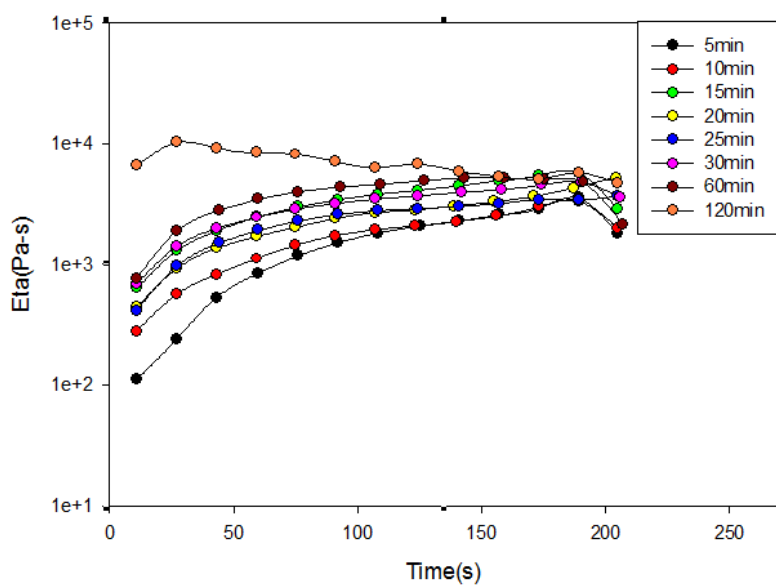


Figure 4 - 3 BF05 10% 在加熱 8 小時中不同反應時間所取出 3ml 樣品的黏度下降與時間的關係圖(取前 200 秒的圖形)。

#### 4-1-2 使用 Frequency Sweep

利用 BF05 10%，並加入 9g 澱粉、75ml 甲醛、15ml 硫酸，使用 Rate Sweep，並且在反應完後每隔一定時間取出 3ml 的混和溶液，放入 RDA-II 載台進行測量。

在 Frequency Sweep 這模式裡，可以看出當 Frequency 越大其  $\tan_{\delta}$  越趨於平穩，即表示越接近材料本身適合之 Frequency，如 Figure 4-4 及 Figure 4-5 所示。而在參考老師及文獻資料後，因此決定本實驗的 Frequency 要設定為 10 (rad/s)。

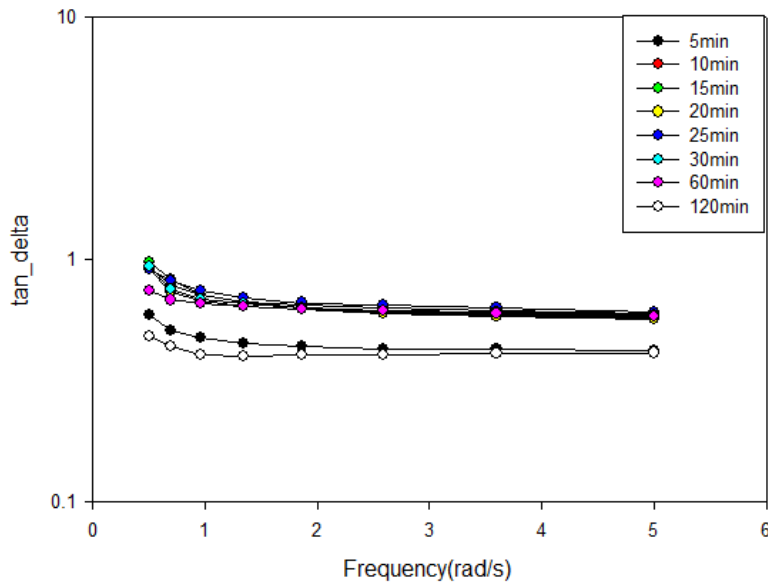


Figure 4 - 4 BF05 10% Frequency 與  $\tan_{\delta}$ (見 Equation 2-25)的關係。



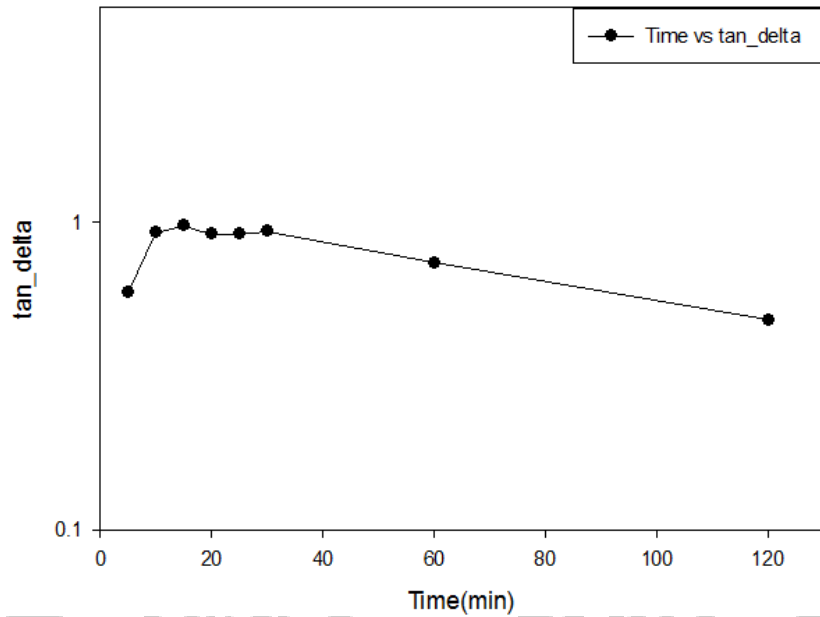


Figure 4 - 5 BF05 10% Frequency 在 0.5(rad/s)情況下，時間與 tan\_delta(見 Equation 2-25)的關係。

## 4-2 探討聚乙醇醇 BF05(聚合度 500)

### 4-2-1 探討聚乙醇醇 BF05 本身性質

使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙醇醇作為反應物，固定溶液中 PVA 含量為 9、10、11 和 12wt%，添加整體溶液含量為 3.0、3.5wt% 的小麥澱粉亦或不加澱粉，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 50°C 及 60°C 下，來製備多孔性的 PVF Foam 並利用 RDA-II 探討時間與  $Eta^*$ (複變黏度)之間的關係，如下圖所示。由 Figure 4 -6 至 Figure 4 -21 皆可以看到儲存模數  $G'$  皆大於損失模數  $G''$ ，表示其高分子狀態為黏性體，然而在 Figure 4 -14 中，其損失模數在時間約為 2 小時與儲存模數產生了交叉，表示其高分子狀態轉變為彈性體，也因此我們可以推斷在 BF05 11% 加入 3% 澱粉，反應溫度為 50°C 的情況下，此時的反應速度最快。

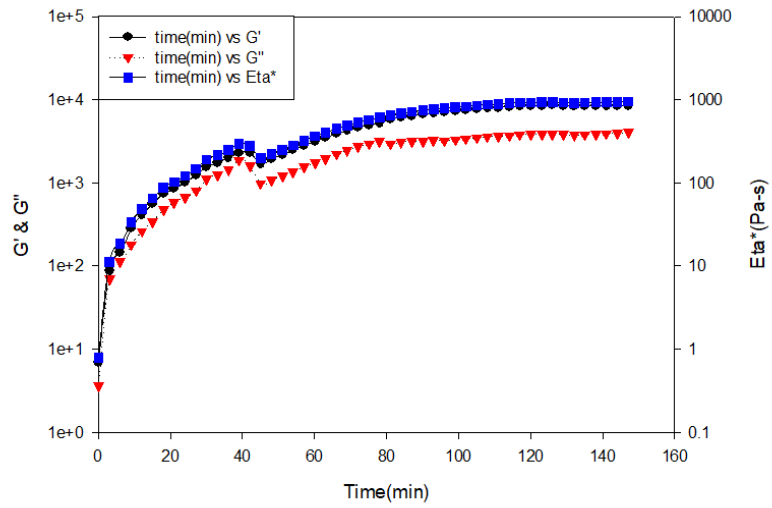


Figure 4 - 6 BF05 9% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

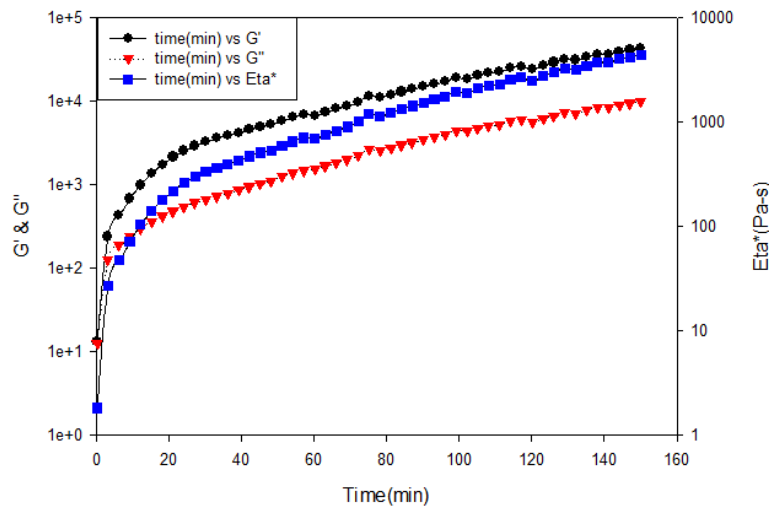


Figure 4 - 7 BF05 9% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

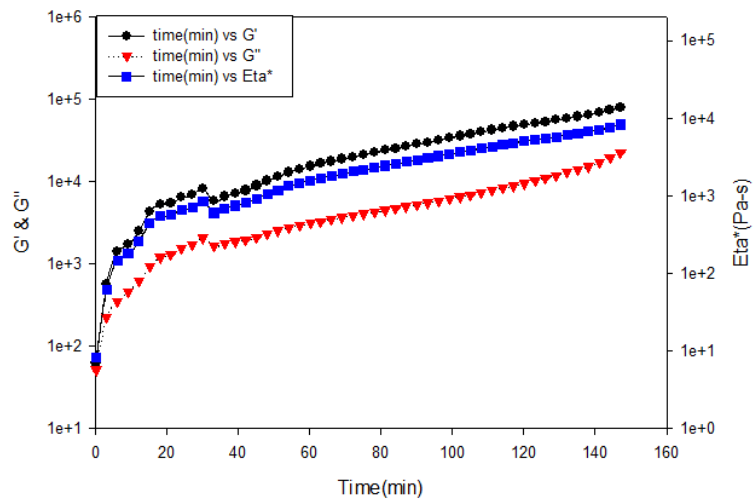


Figure 4 - 8 BF05 9% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

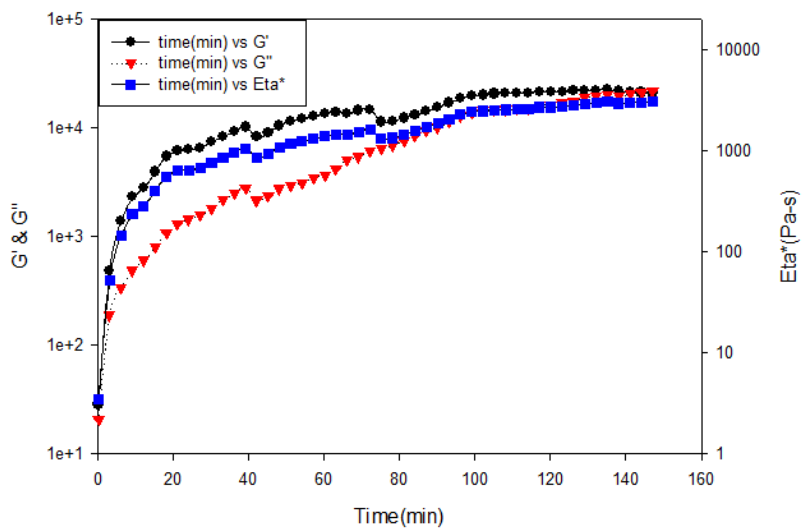


Figure 4 - 9 BF05 9% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

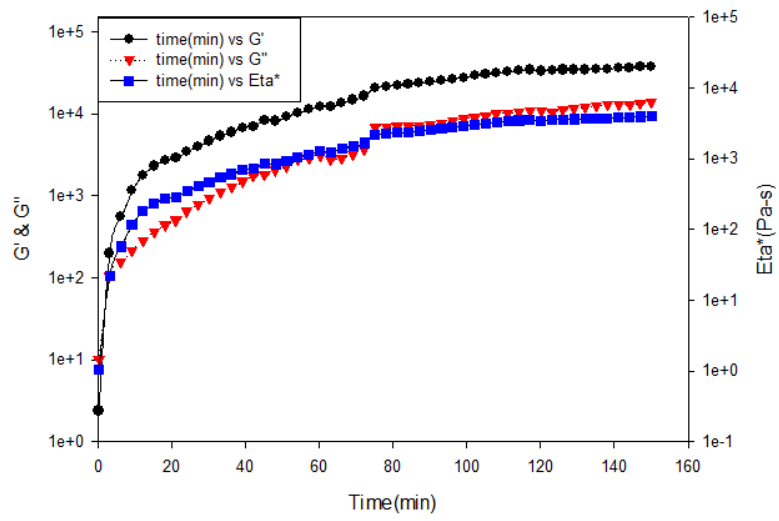


Figure 4 - 10 BF05 10% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

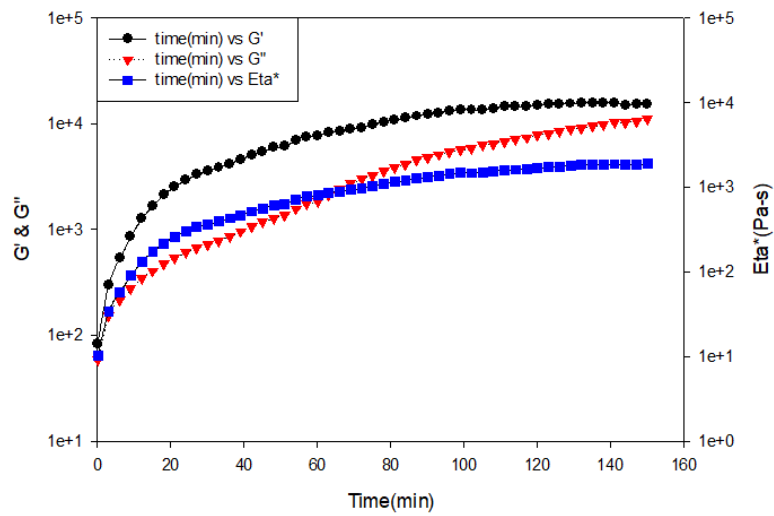


Figure 4 - 11 BF05 10% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

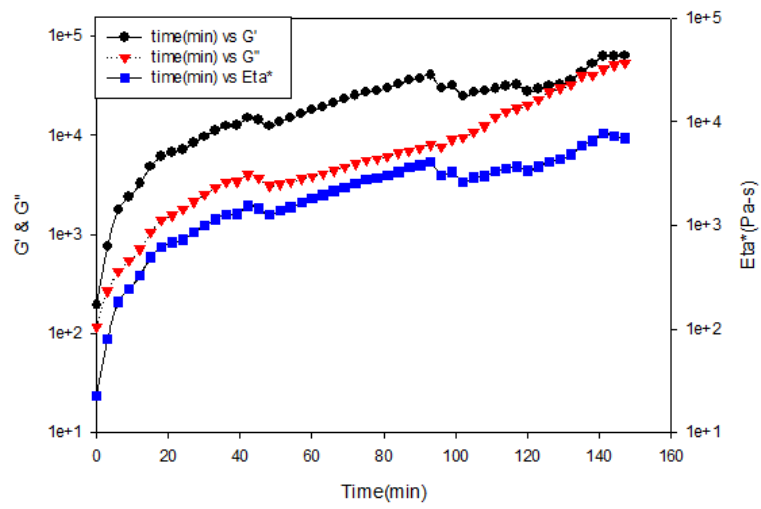


Figure 4 - 12 BF05 10% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

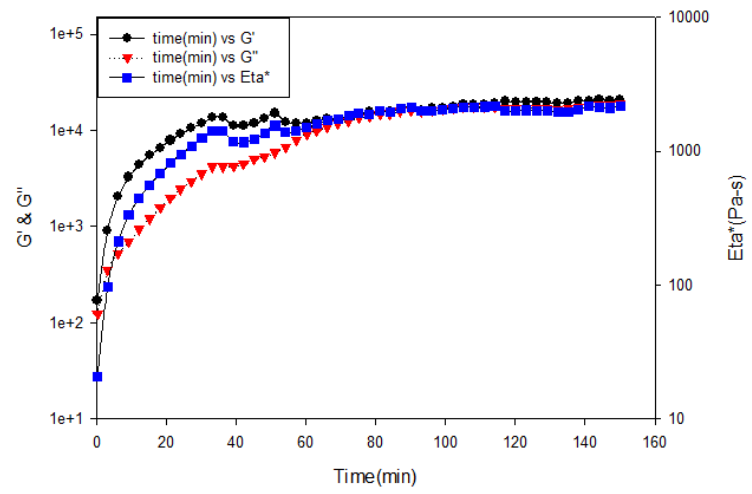


Figure 4 - 13 BF05 10% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

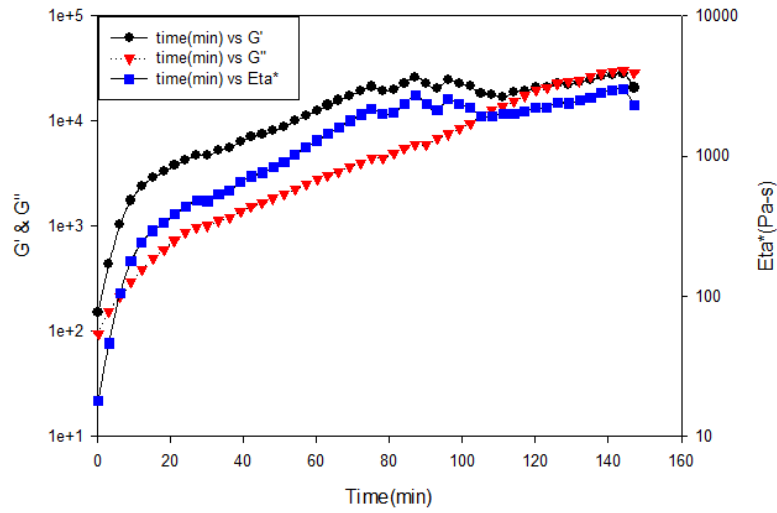


Figure 4 - 14 BF05 11% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

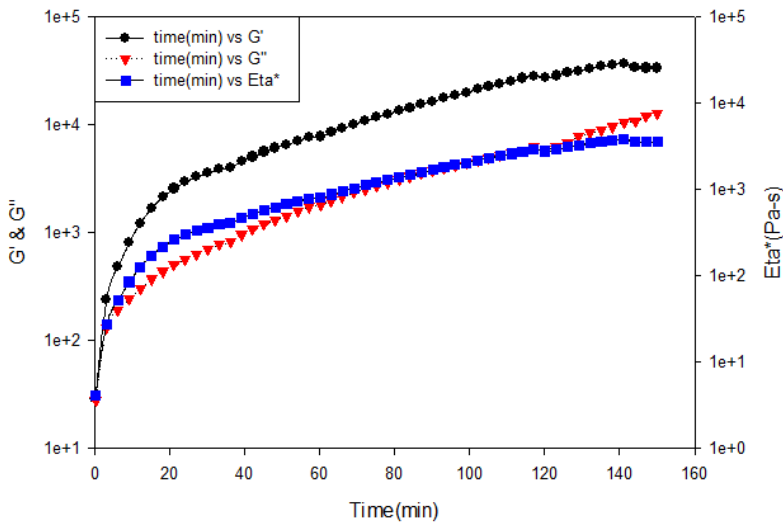


Figure 4 - 15 BF05 11% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

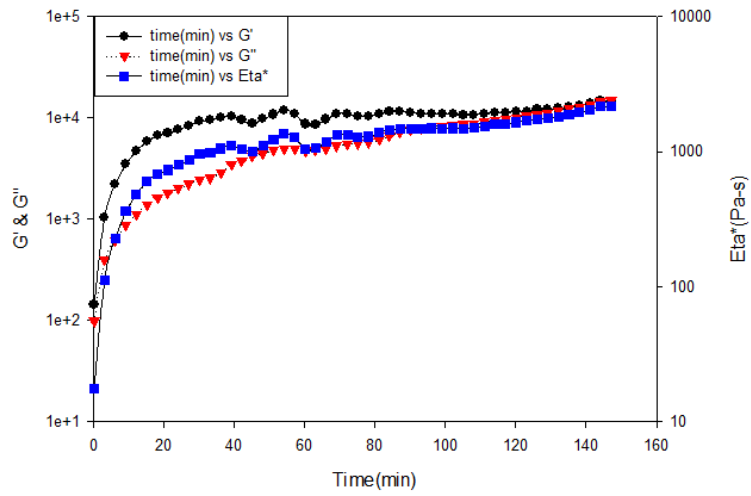


Figure 4 - 16 BF05 11% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

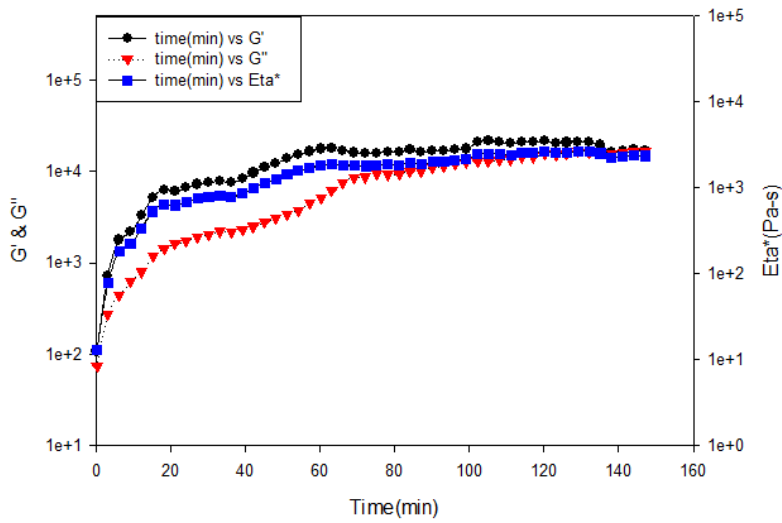


Figure 4 - 17 BF05 11% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

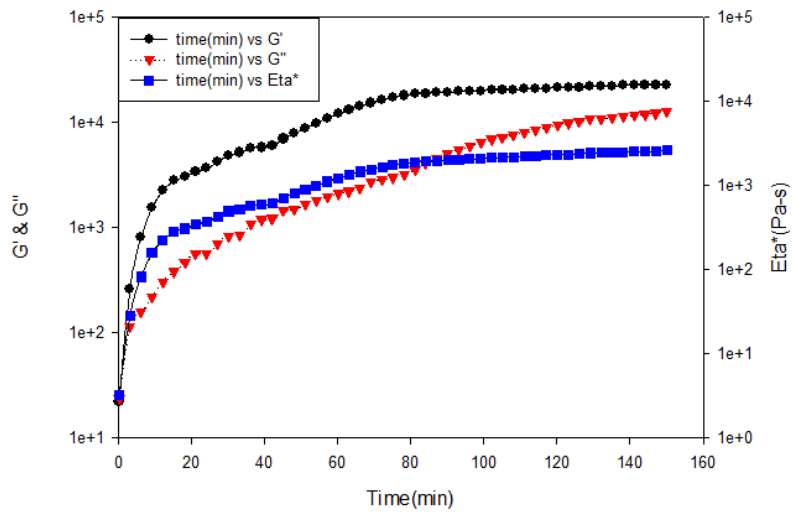


Figure 4 - 18 BF05 12% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

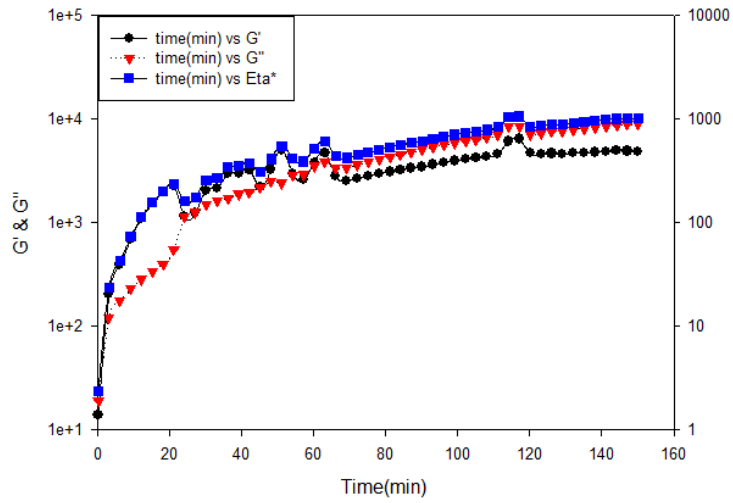


Figure 4 - 19 BF05 12% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。



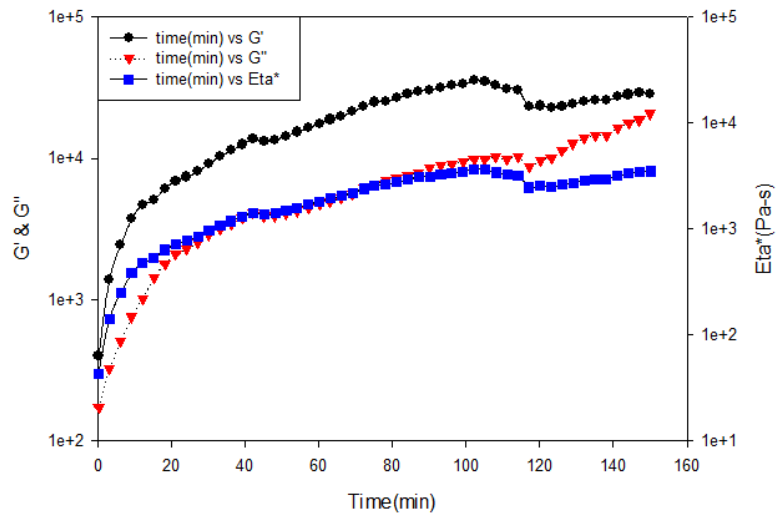


Figure 4 - 20 BF05 12% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

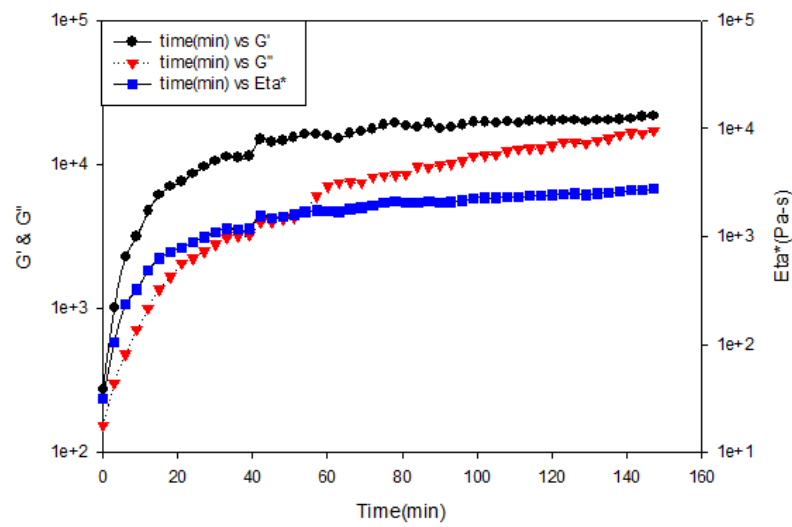


Figure 4 - 21 BF05 12% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

#### 4-2-2 相同溫度，不同澱粉比例之比較

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 含量為 9、10、11 和 12wt%，添加整體溶液含量為 3.0、3.5wt% 的小麥澱粉亦或不加澱粉，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 50°C 及 60°C 下，來製備多孔性的 PVF Foam 並利用 RDA-II 探討時間與  $\text{Eta}^*$ (複變黏度)之間的關係，如下圖所示。由 Figure 4 - 22 至 Figure 4 - 29 中，可以看出在相同溫度下當 PVA 含量越小時，添加 3.5wt% 的小麥澱粉相較於添加 3.0wt% 的小麥澱粉對反應溶液黏度的影響越大，另外在 60°C 的情況下，未加入澱粉的 PVA 混和溶液，在 60 分鐘時皆會有大幅度的上升，因此我們在此推斷說，前 60 分鐘與 60 分鐘後是兩種不同的反應：前 60 分鐘應為構相反應；而 60 分鐘後皆為纏繞反應。

而在 Figure 4 - 22 至 Figure 4 - 25 中，環境溫度為 50°C 的情況下，由於相較於 60°C 低所提供的熱能較低，雖然上升幅度比較小，卻可以看出其線條較為平穩，然而在 Figure 4 - 24 中，相較於其他三張圖可以看到未加入澱粉時，黏度上升的幅度高於有加入澱粉的另外兩條線，因此在此可預測 PVA 含量為 11wt% 為最佳的反應含量。

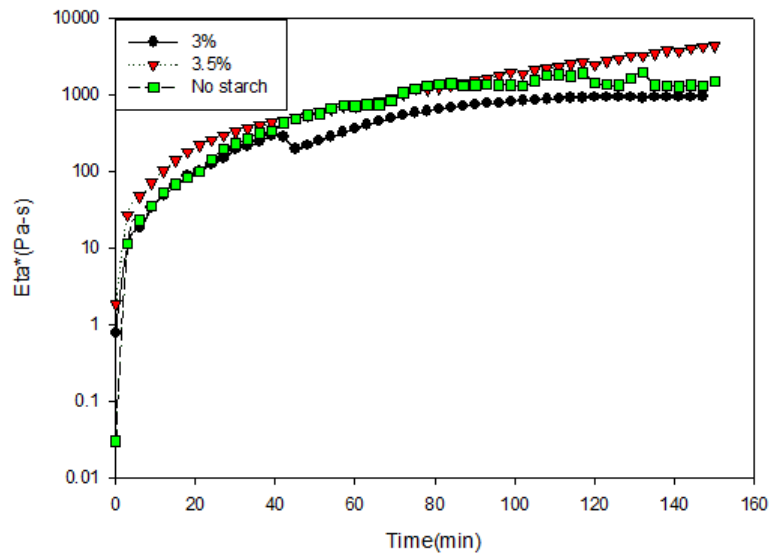


Figure 4 - 22 BF05 9% 50°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的變化關係。

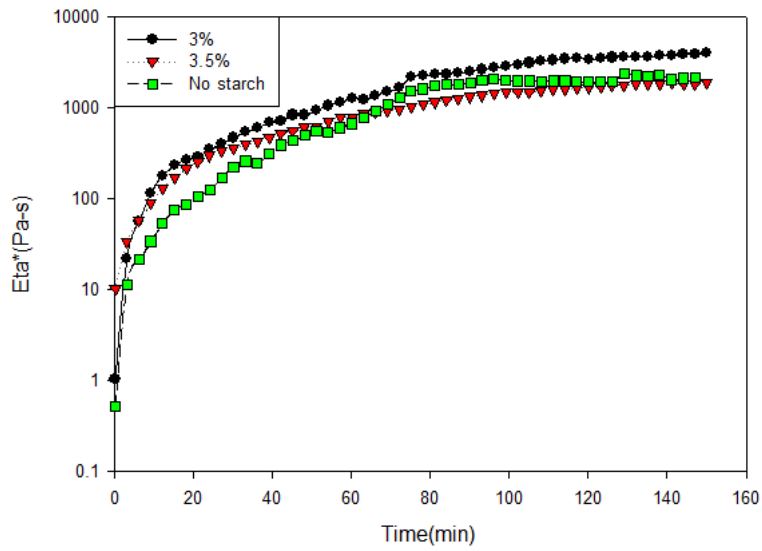


Figure 4 - 23 BF05 10% 50°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的變化關係。

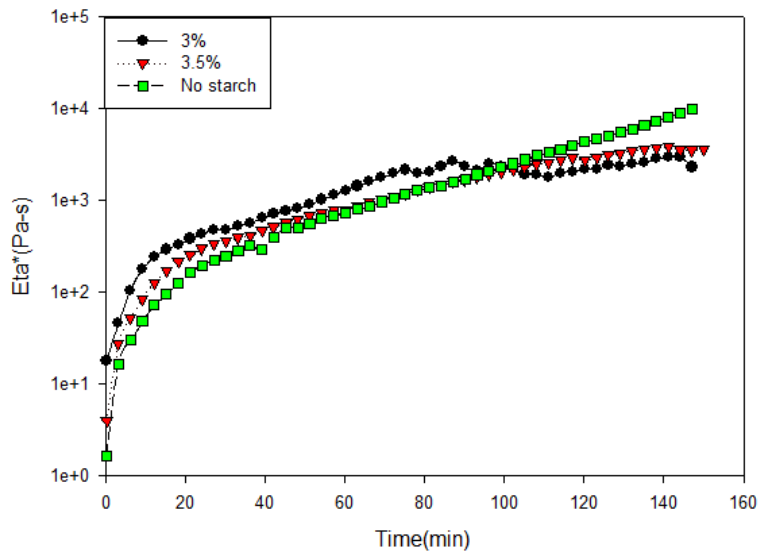


Figure 4 - 24 BF05 11% 50°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的變化關係。

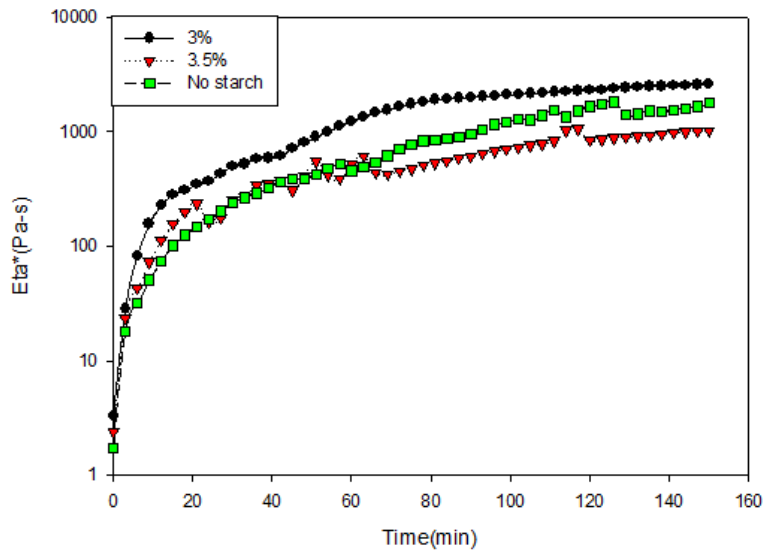


Figure 4 - 25 BF05 12% 50°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的變化關係。

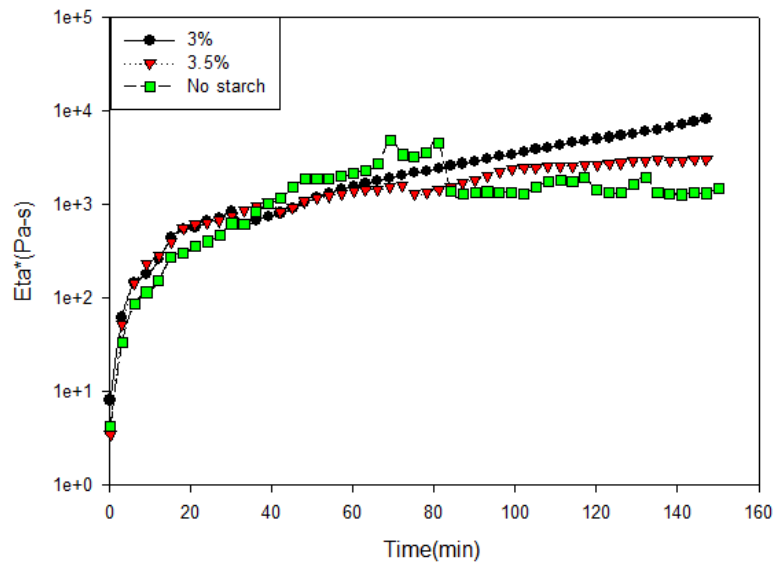


Figure 4 - 26 BF05 9% 60°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的變化關係。

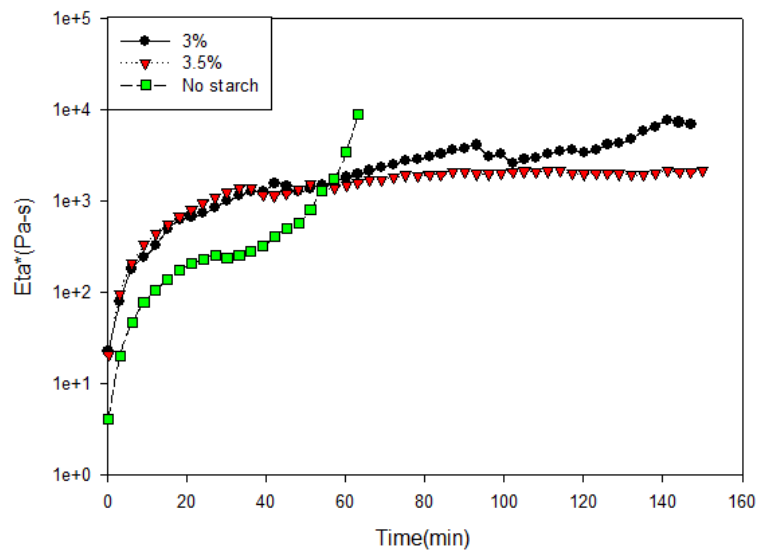


Figure 4 - 27 BF05 10% 60°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的變化關係。

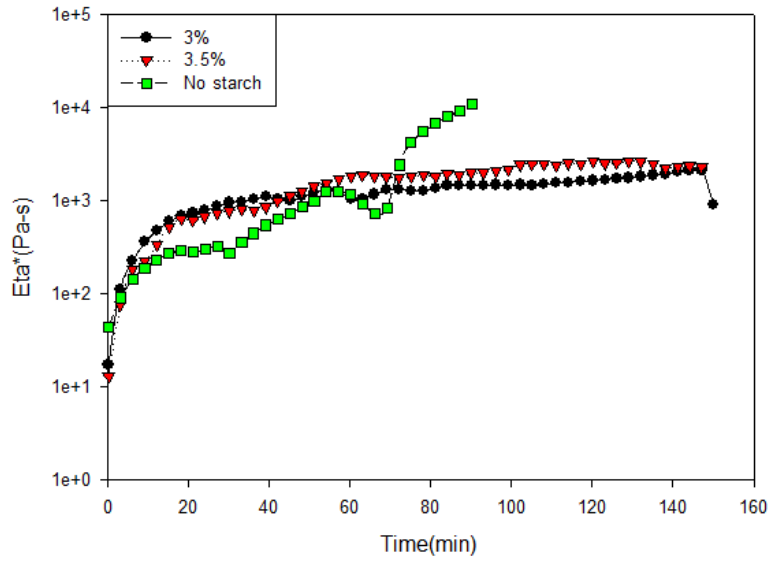


Figure 4 - 28 BF05 11% 60°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的變化關係。

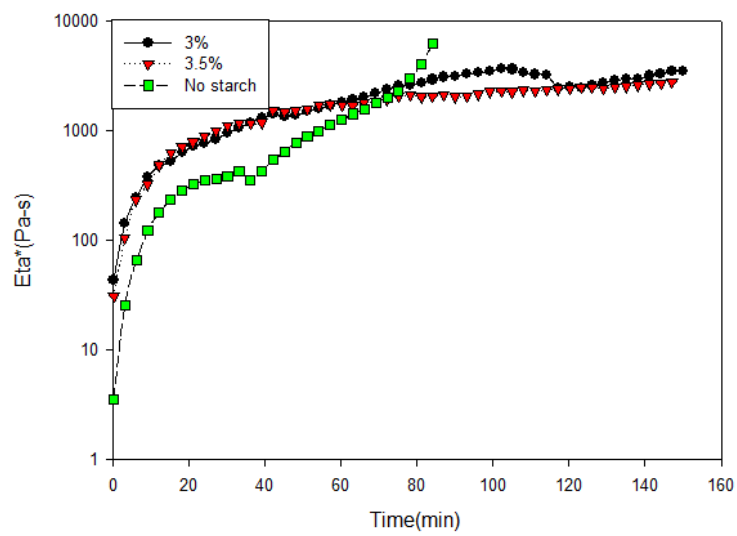


Figure 4 - 29 BF05 12% 60°C 情況下，不同澱粉及未加入澱粉時，黏度與時間的變化關係。

### 4-2-3 相同比例的澱粉，不同溫度下之比較

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 含量為 9、10、11 和 12wt%，添加整體溶液含量為 3.0、3.5wt% 的小麥澱粉亦或不加澱粉，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 50°C 及 60°C 下，來製備多孔性的 PVF Foam 並利用 RDA-II 探討時間與  $\text{Eta}^*$ (複變黏度)之間的關係，如下圖所示。由 4-2-1 節中表示，由於在環境溫度為 60°C 所提供的熱能較多，而 Figure 4 - 30 至 Figure 4 - 37 中皆可看出，60°C 的  $\text{Eta}^*$  曲線上升趨勢均高於 50°C 的情況。

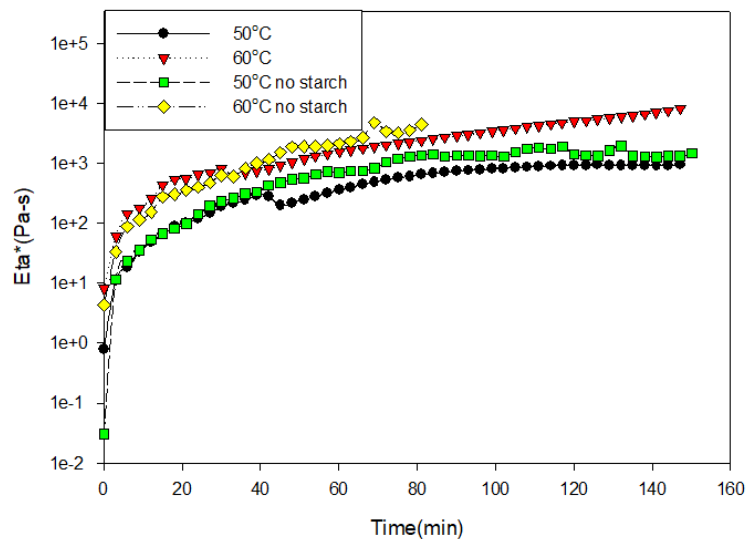


Figure 4 - 30 BF05 9% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

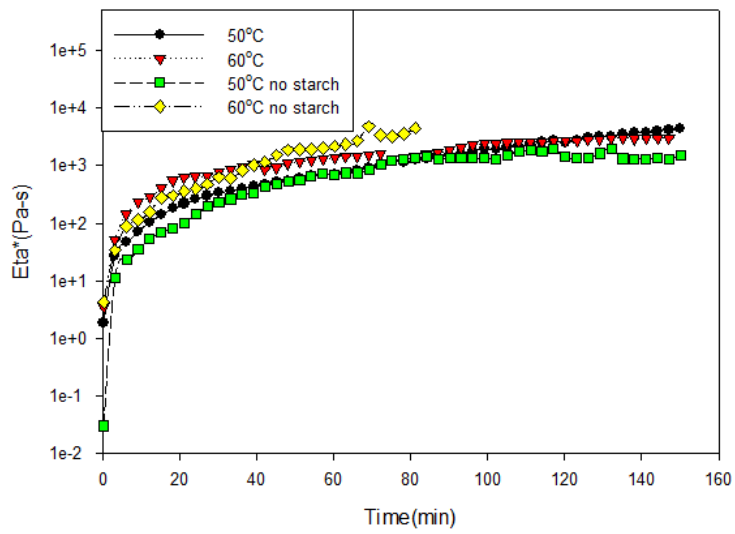


Figure 4 - 31 BF05 9% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

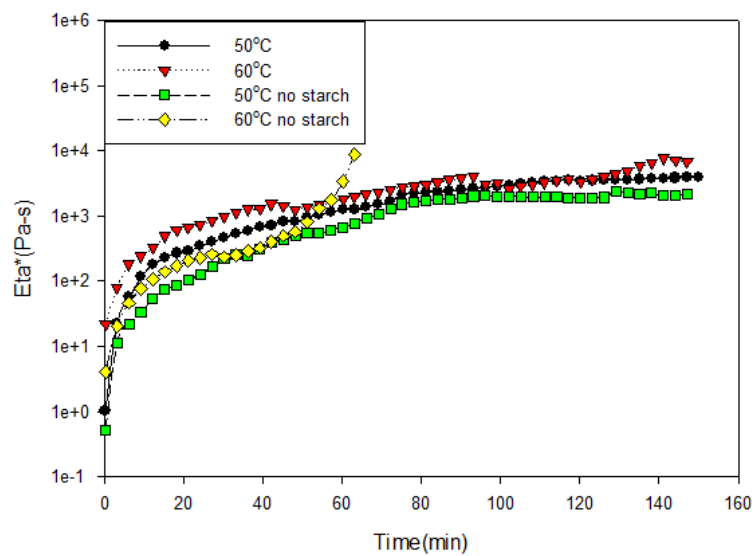


Figure 4 - 32 BF05 10% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。



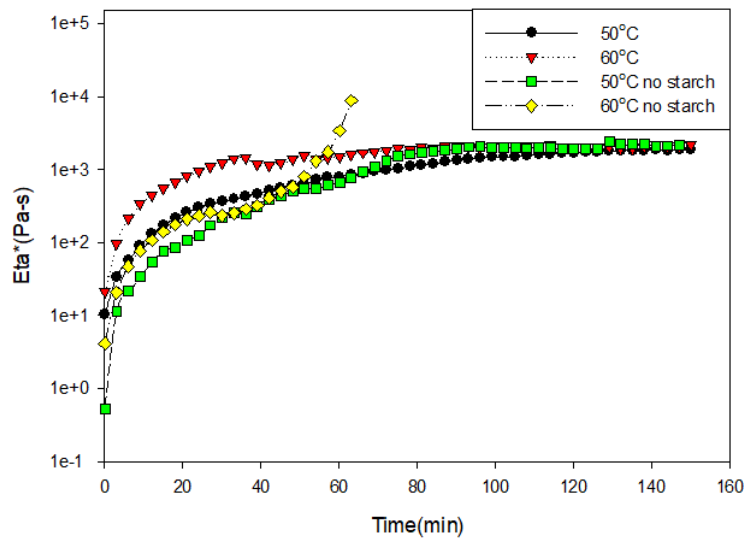


Figure 4 - 33 BF05 10% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

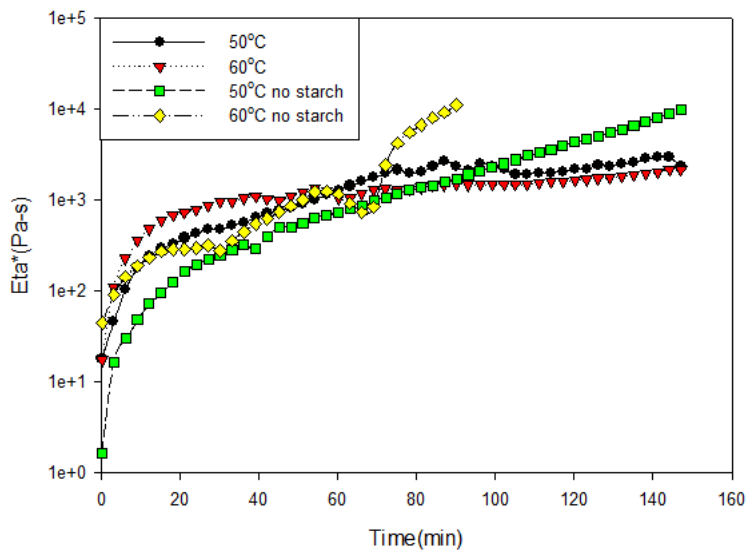


Figure 4 - 34 BF05 11% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

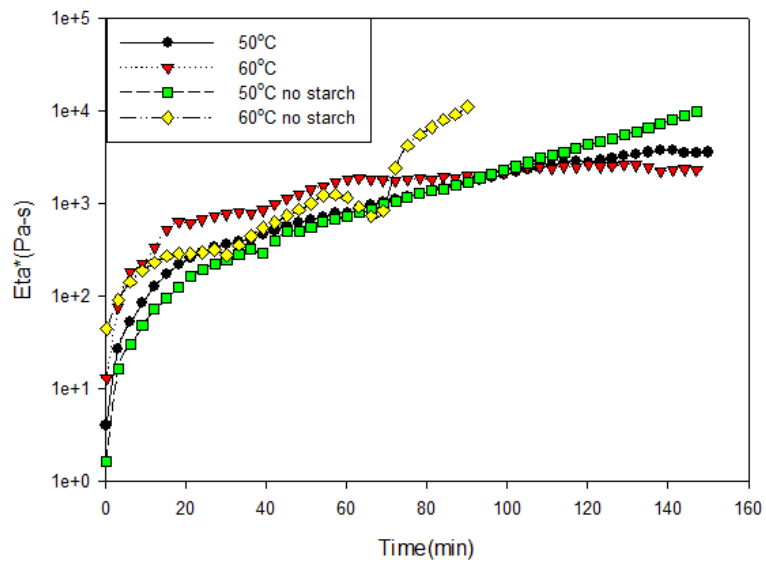


Figure 4 - 35 BF05 11% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

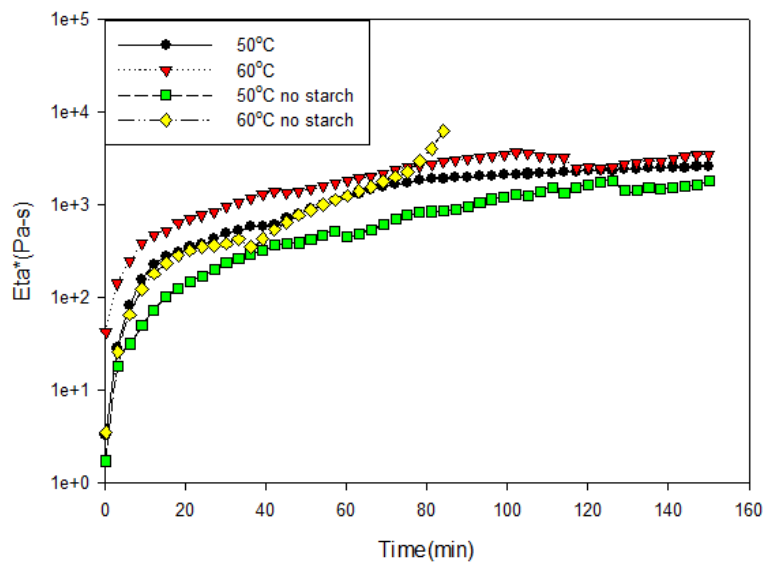


Figure 4 - 36 BF05 12% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

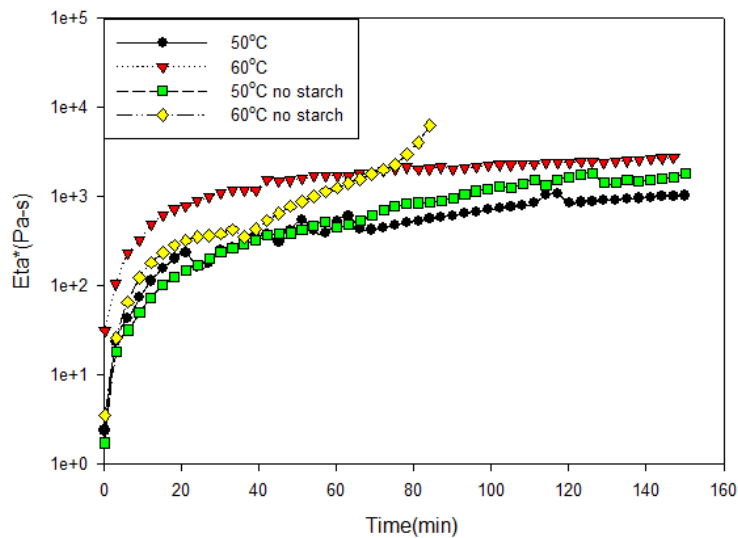


Figure 4 - 37 BF05 12% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

#### 4-2-4 由 $\text{Eta}^*$ 斜率判斷 PVA 分子間縮合反應的變化

為了要知道前 60 分鐘 PVA 的反應速率，因此取  $\text{Eta}^*$ 的斜率來分析，如圖所示，由 Figure 4 - 40 和 Figure 4 - 41 中可以看到 PVA 含量為 11 wt% 未加入澱粉的  $\text{Eta}^*$ 斜率皆高於其他三者，表示在不受澱粉影響下，PVA 含量為 11 wt% 反應速率最快。而在 Figure 4 - 38 中，可以看到環境溫度對反應速率有極大的影響，在 60°C 的情況下所給的熱能較多，使得  $\text{Eta}^*$ 斜率較大，然而在 PVA 含量為 11wt% 添加含量為 3.0% 的小麥澱粉，在環境溫度為 50°C 時，其斜率卻高於在 60°C 的情況，在此推斷在 PVA BF05 (聚合度 500) 在此種比例下為最佳的反應比例；然而在 Figure 4 - 39 中在環境溫度為 50°C 時的  $\text{Eta}^*$ 斜率皆高於在環境溫度為 60°C，推斷澱粉會干擾反應速率。

將 60 分鐘分成三個階段，分為 0~20 分鐘、20~40 分鐘和 40~60 分鐘這三個區段判斷其中的差異。由 Figure 4 - 42、43、46、47 中，0~40 分鐘可以看

到當溫度越高給予的能量越多，對黏度上升有明顯的幫助，即增加反應速率，而在 Figure 4 - 54~57 中，可以看到 20~40 分鐘會低於 0~20 分鐘時的  $\eta^*$  斜率，表示其構象反應因具同一個平衡常數，使其趨於穩定而變得緩慢。

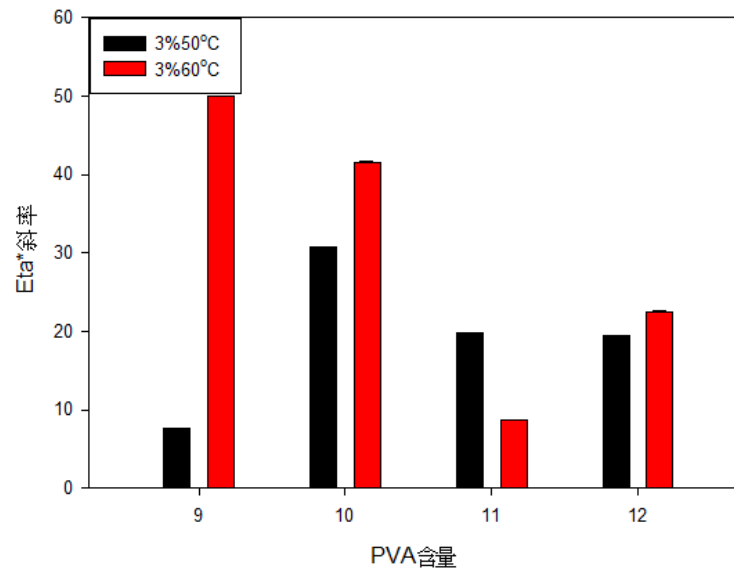


Figure 4 - 38 BF05 不同 PVA 含量加入 3% 澱粉時，在不同溫度中與黏度斜率變化的相互比較圖。

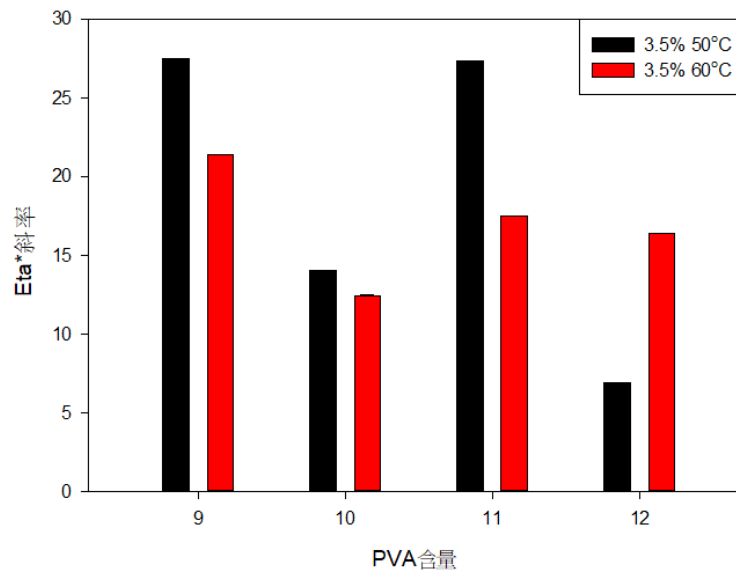


Figure 4 - 39 BF05 不同 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中與黏度斜率變化的相互比較圖。

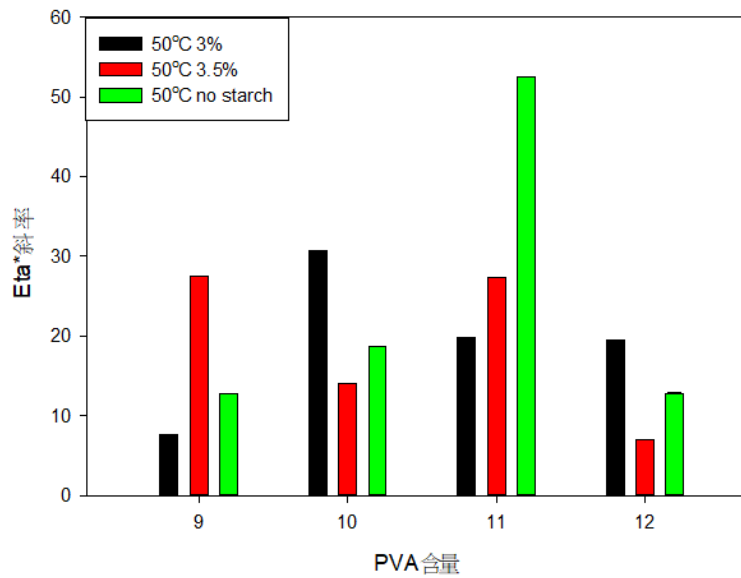


Figure 4 - 40 BF05 在相同溫度下，在不同的 PVA 含量與不同添加比例的澱粉中，黏度斜率的相互比較圖。

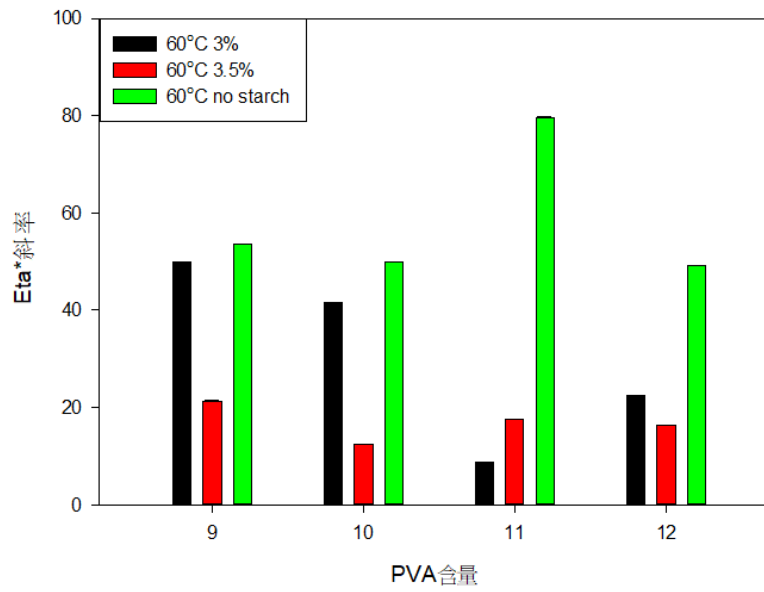


Figure 4 - 41 BF05 在相同溫度下，在不同的 PVA 含量與不同添加比例的澱粉中，黏度斜率的相互比較圖。

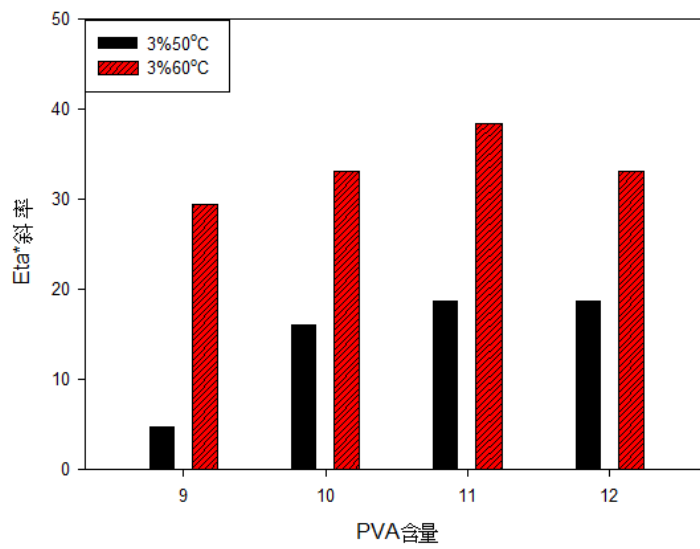


Figure 4 - 42 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中，前 20 分鐘黏度斜率相互比較圖。

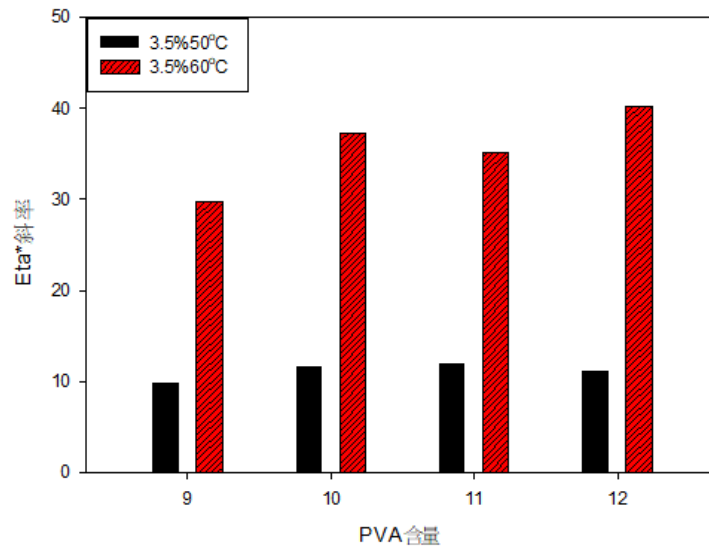


Figure 4 - 43 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

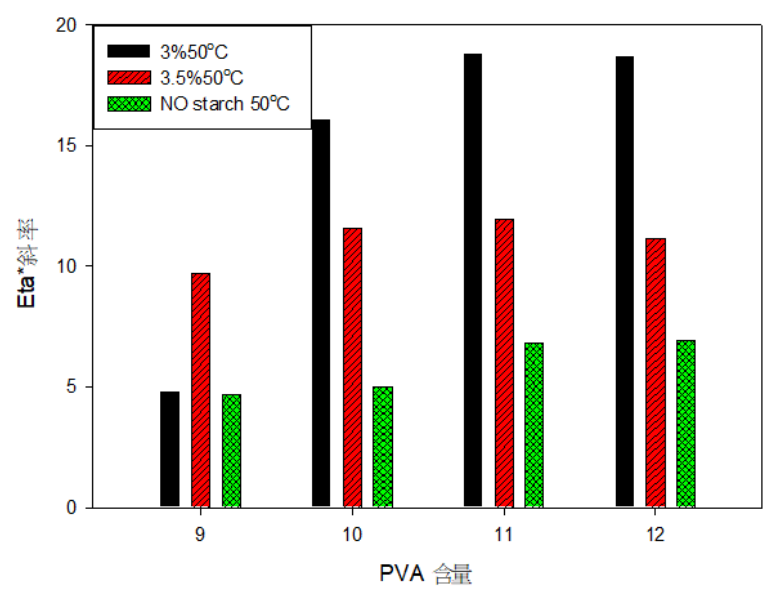


Figure 4 - 44 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同比例的澱粉中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

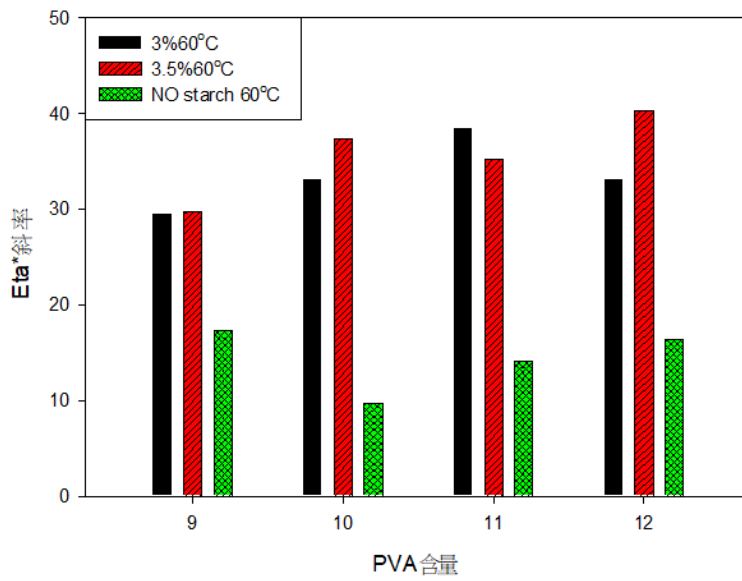


Figure 4 - 45 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同比例的澱粉中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

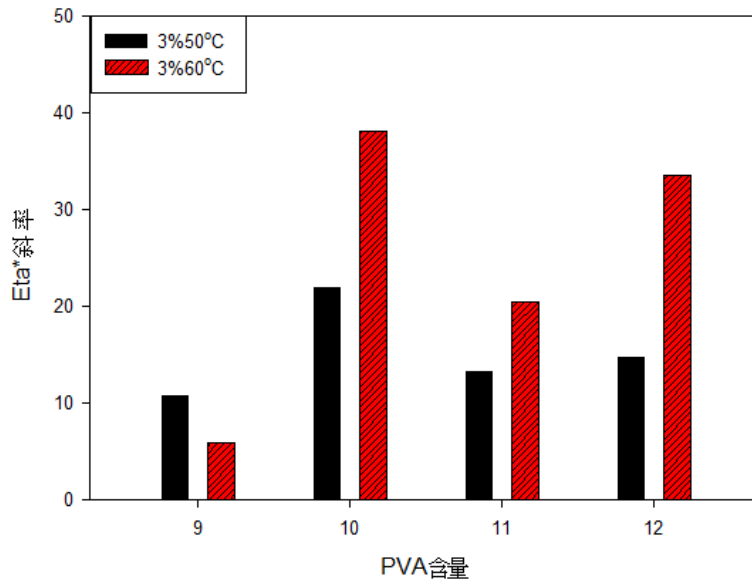


Figure 4 - 46 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。



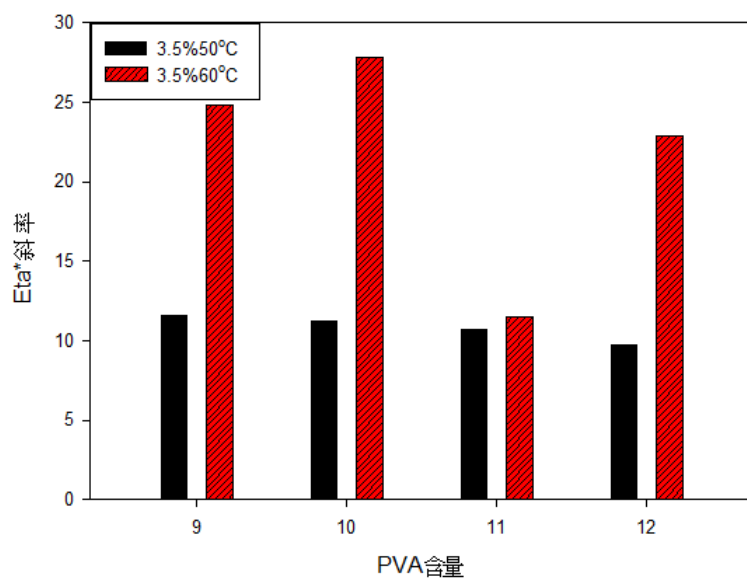


Figure 4 - 47 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

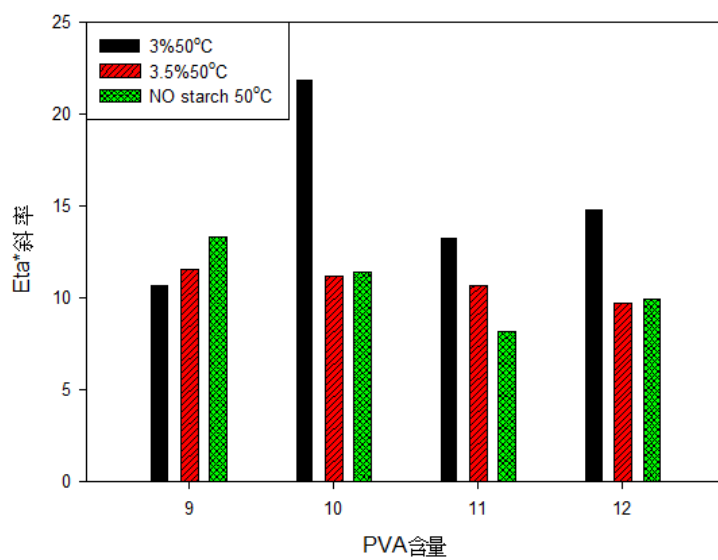


Figure 4 - 48 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同比例的澱粉中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

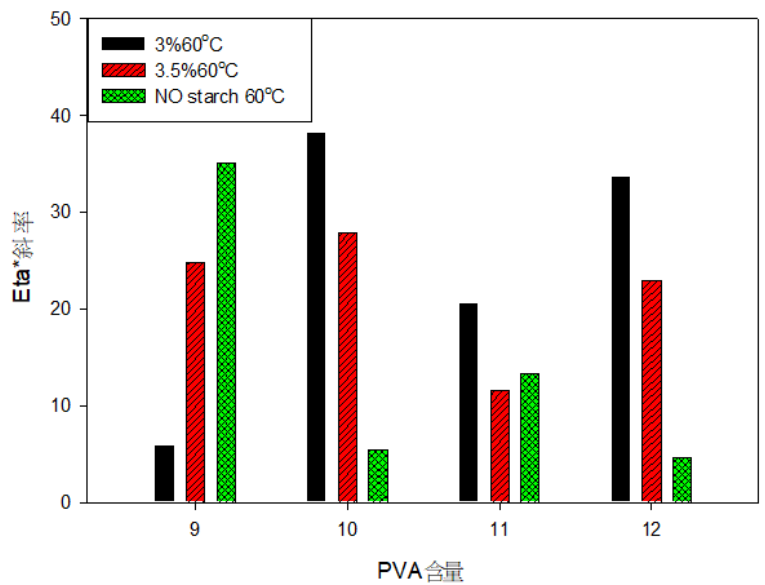


Figure 4 - 49 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同比例的澱粉中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

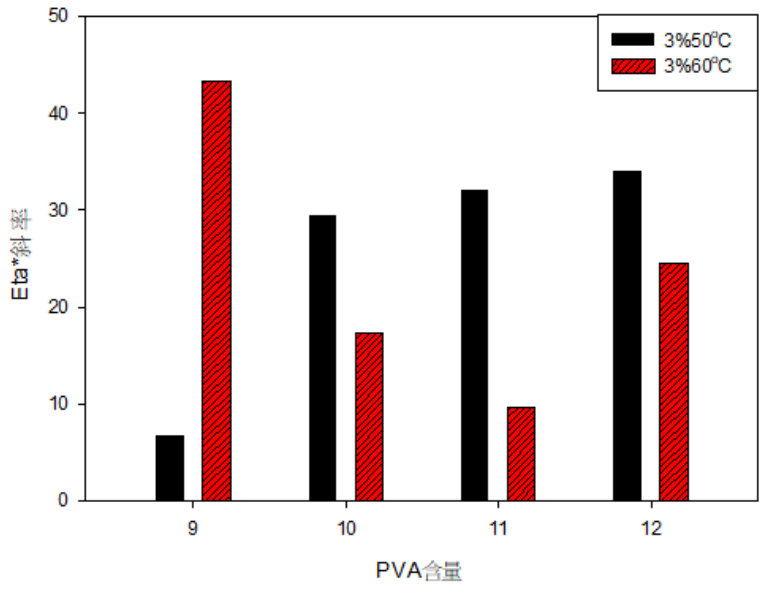


Figure 4 - 50 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

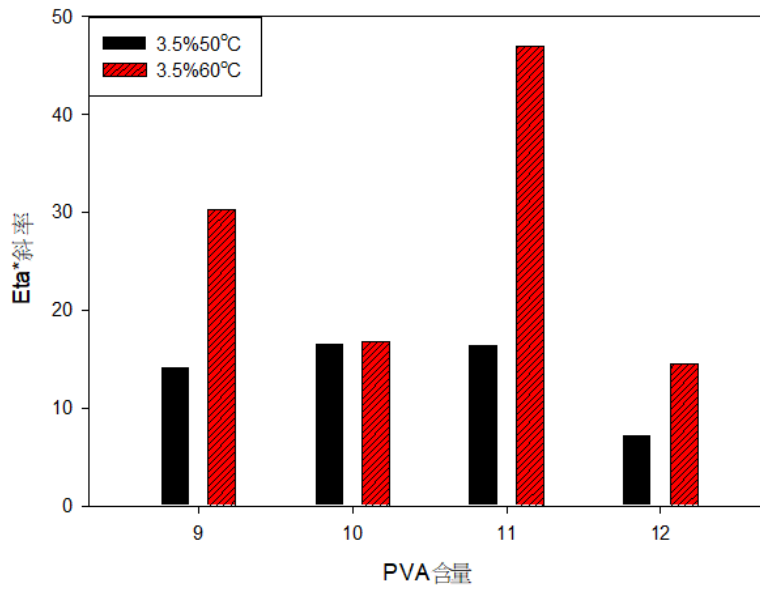


Figure 4 - 51 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

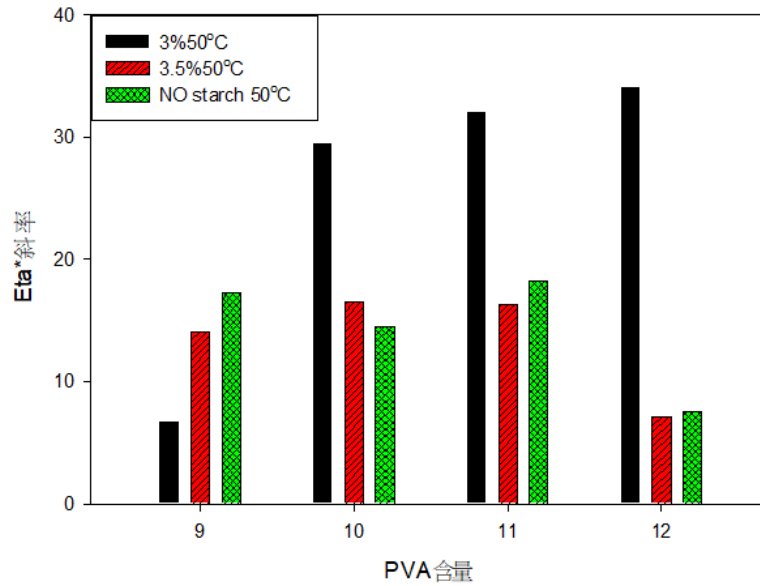


Figure 4 - 52 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同添加比例的澱粉中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

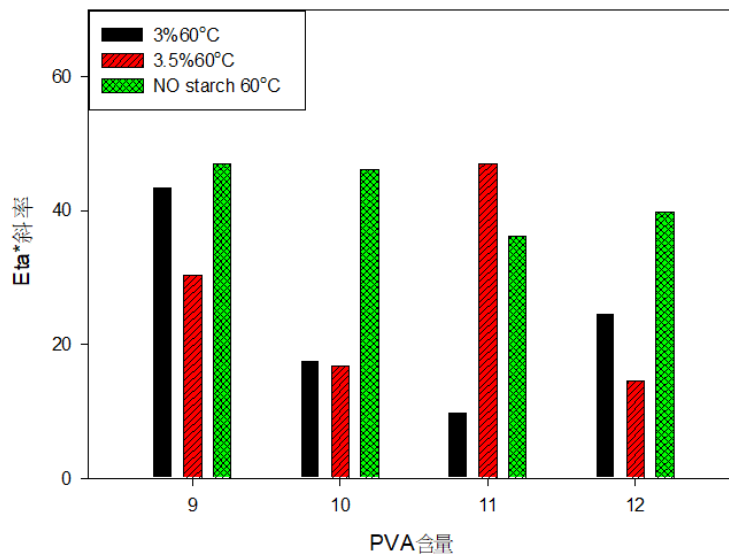


Figure 4 - 53 BF05 不同的 PVA 含量在相同溫度時，在不同添加比例的澱粉中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

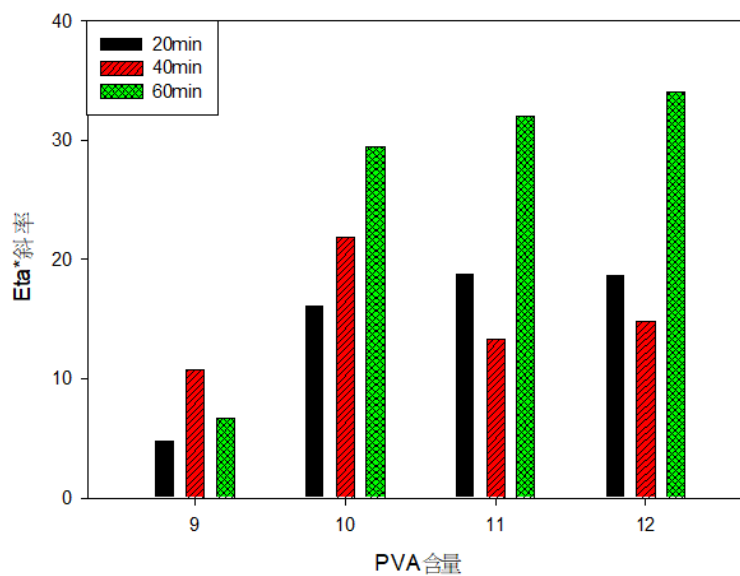


Figure 4 - 54 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在 50°C 中，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。

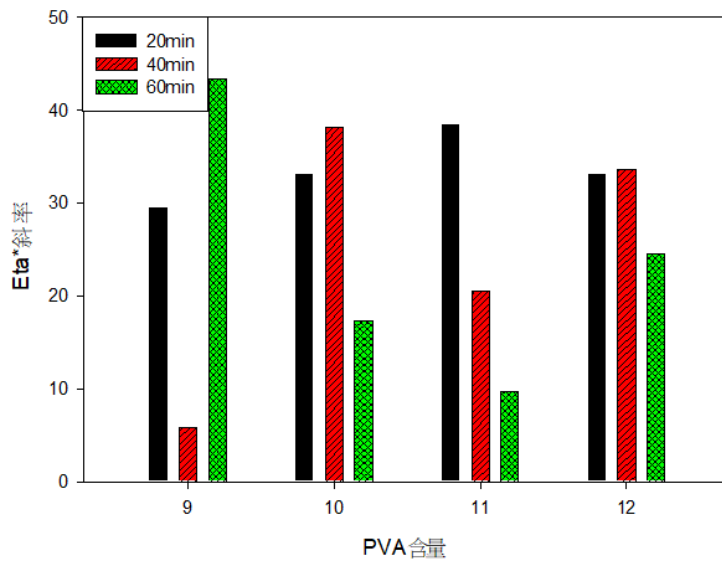


Figure 4 - 55 BF05 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在 60°C 中，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。

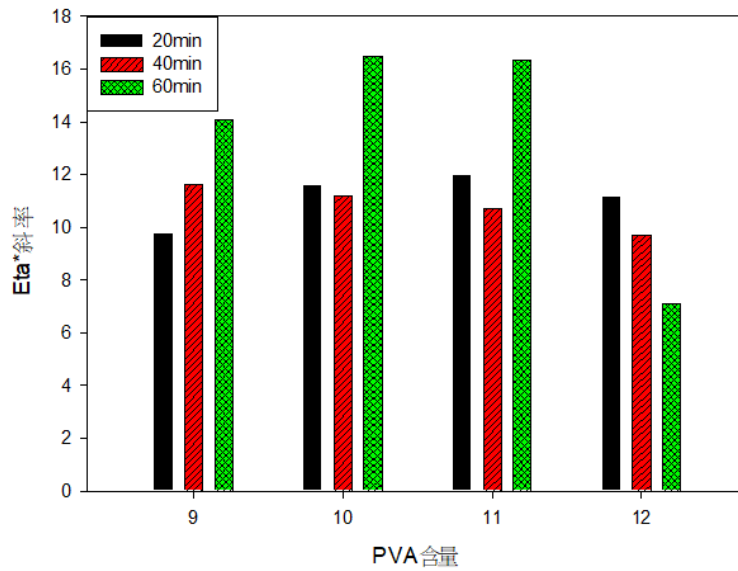


Figure 4 - 56 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在 50°C 中，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。

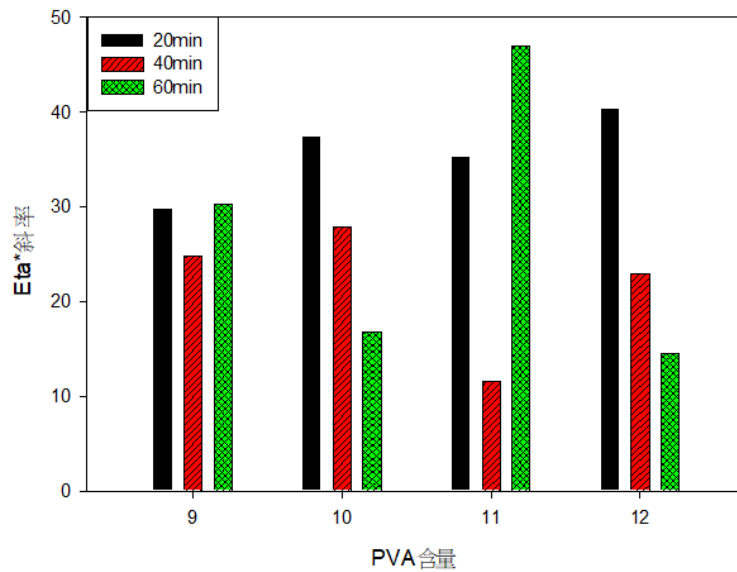


Figure 4 - 57 BF05 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在 60°C 中，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。

### 4-3 探討聚乙炔醇 BF17 (聚合度 1700)

#### 4-3-1 探討聚乙炔醇 BF17 本身性質

使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙炔醇作為反應物，固定溶液中 PVA 含量為 6、7、8 和 9wt%，添加整體溶液含量為 3.0、3.5wt%的小麥澱粉亦或不加澱粉，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 50°C 及 60°C 下，來製備多孔性的 PVF Foam 並利用 RDA-II 探討  $Eta^*$ (複變黏度) 與時間之間的關係，如下圖所示。

由 Figure 4 - 58 至 Figure 4 - 73 皆可以看到儲存模數  $G'$  皆大於損失模數  $G''$ ，表示其高分子狀態為彈性體，然而在 6 和 9wt% 添加含量為 3.0wt% 的小麥澱粉在約 2 小時左右，損失模數  $G''$  均接近儲存模數  $G'$ ，因此判斷在這兩種比例下，其反應較為快速。

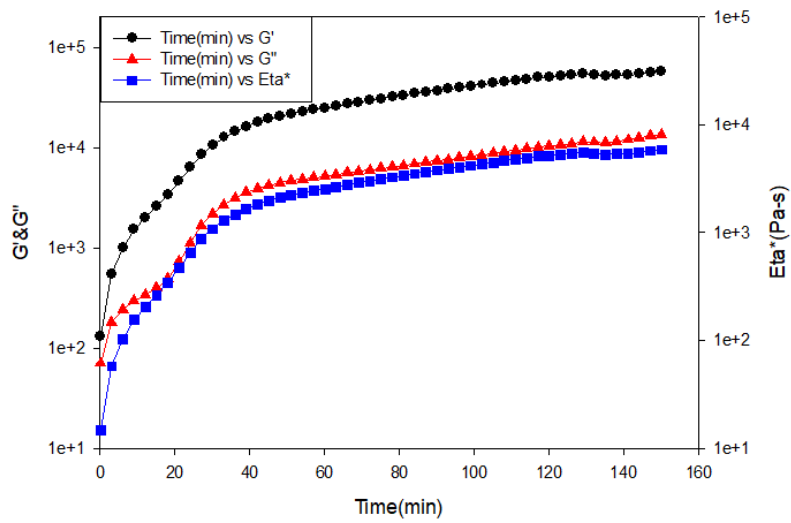


Figure 4 - 58 BF17 固成分為 6% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

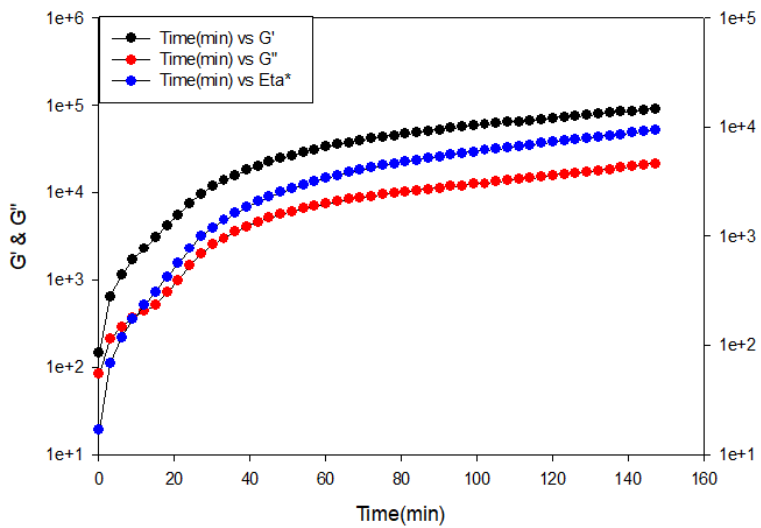


Figure 4 - 59 BF17 固成分為 6% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

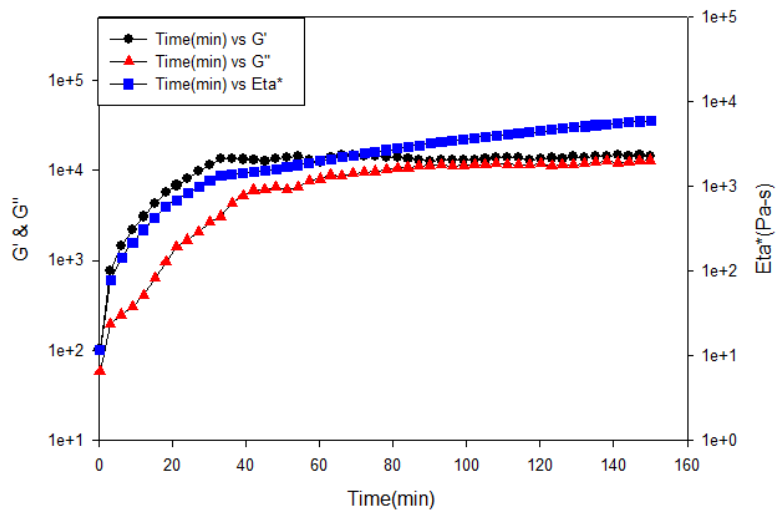


Figure 4 - 60 BF17 固成分為 6% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

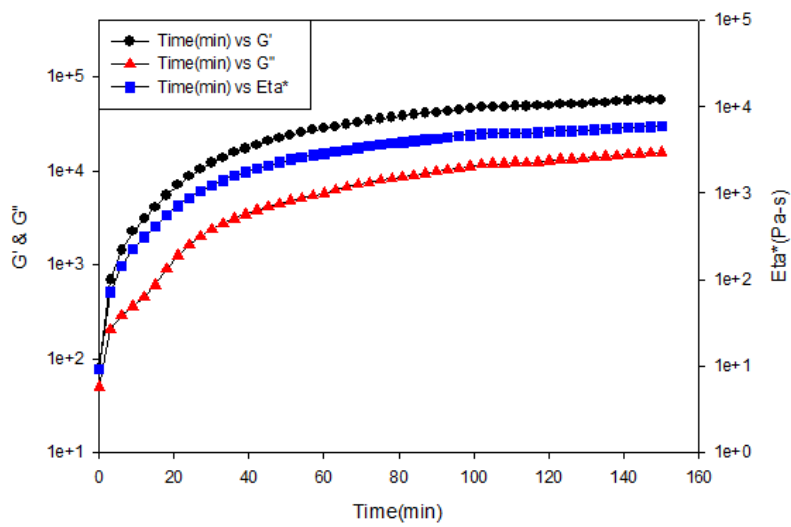


Figure 4 - 61 BF17 固成分為 6% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。



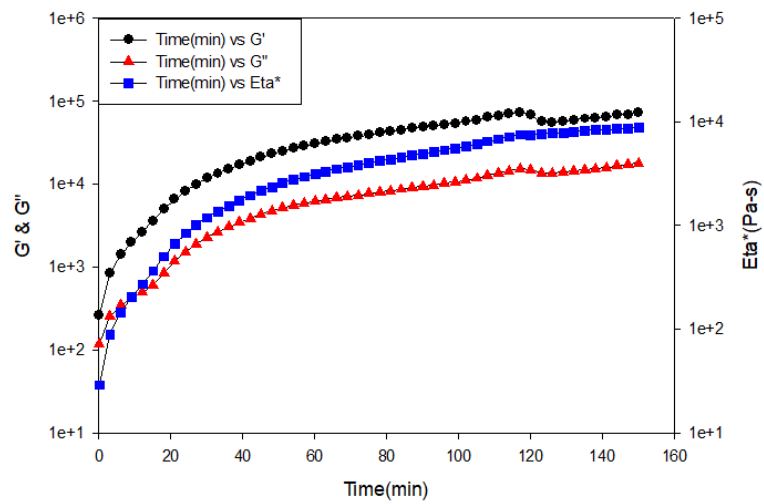


Figure 4 - 62 BF17 固成分為 7% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

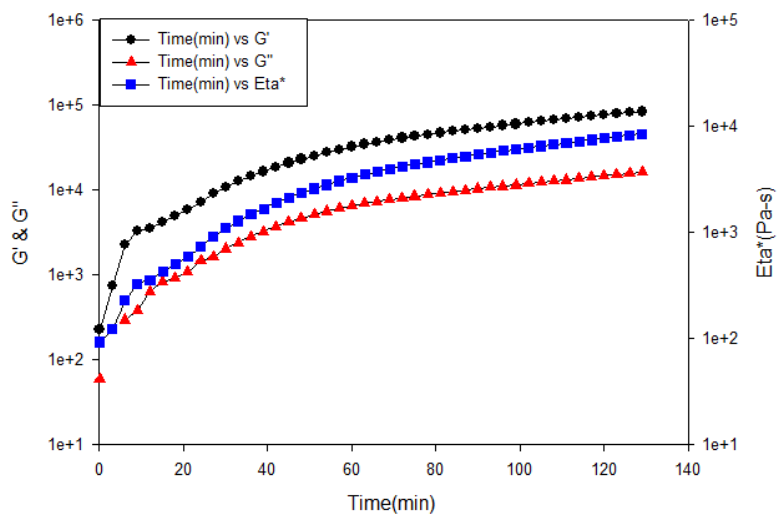


Figure 4 - 63 BF17 固成分為 7% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

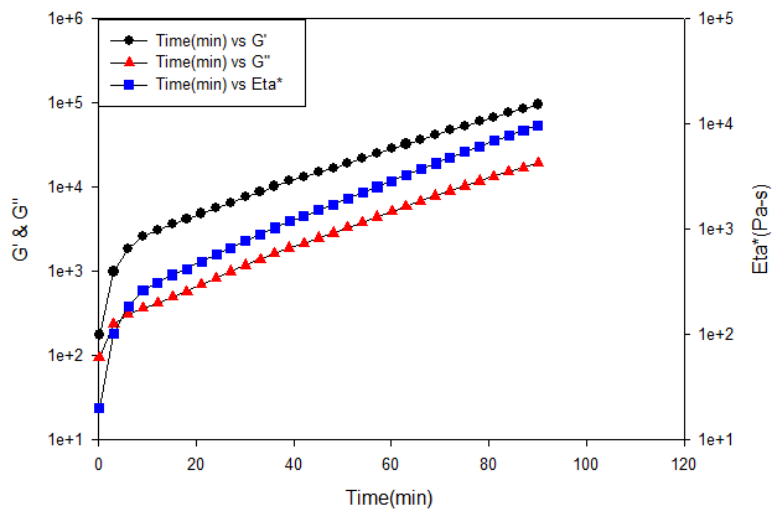


Figure 4 - 64 BF17 固成分為 7% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

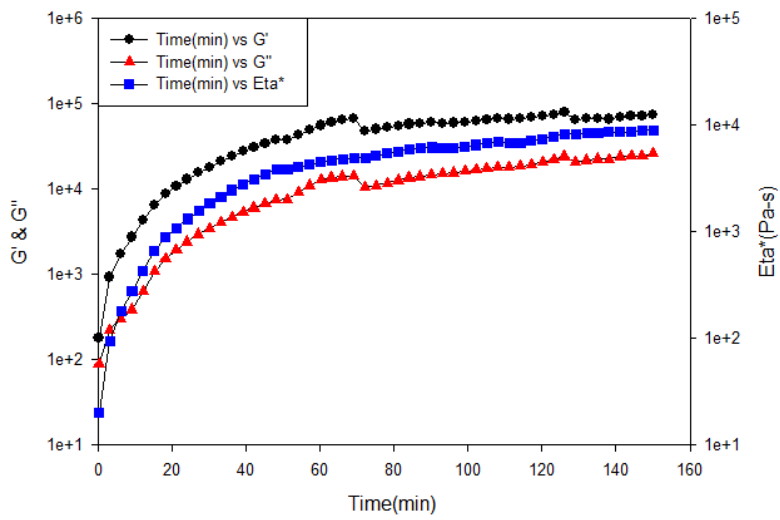


Figure 4 - 65 BF17 固成分為 7% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

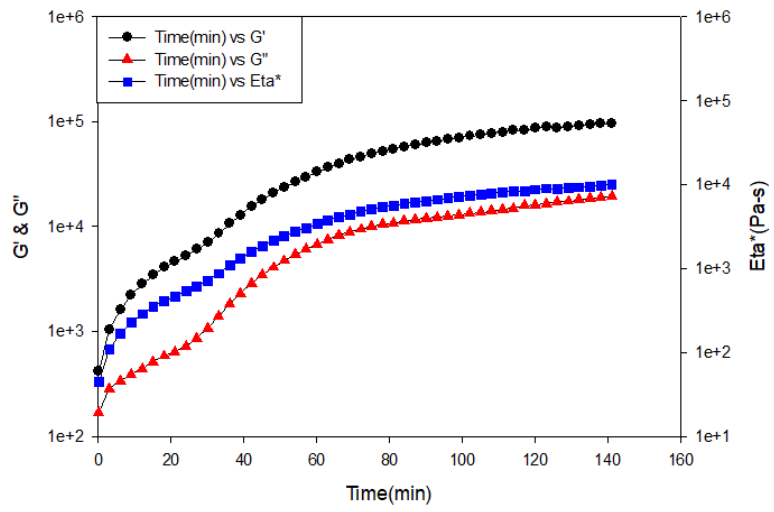


Figure 4 - 66 BF17 固成分為 8% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

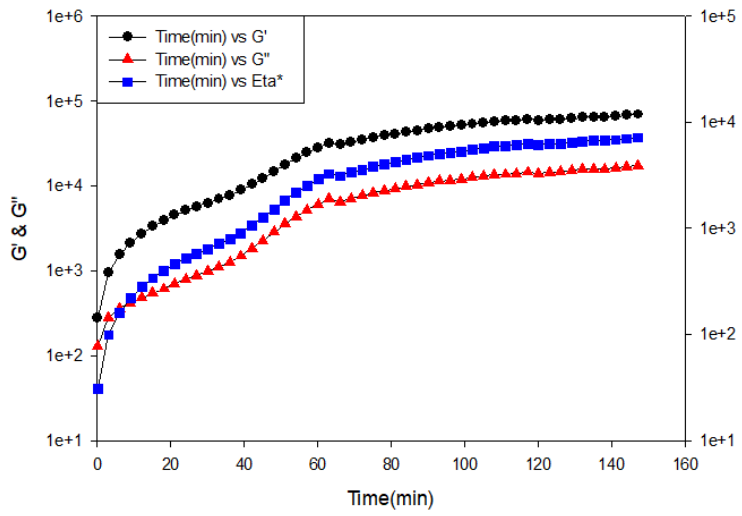


Figure 4 - 67 BF17 固成分為 8% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

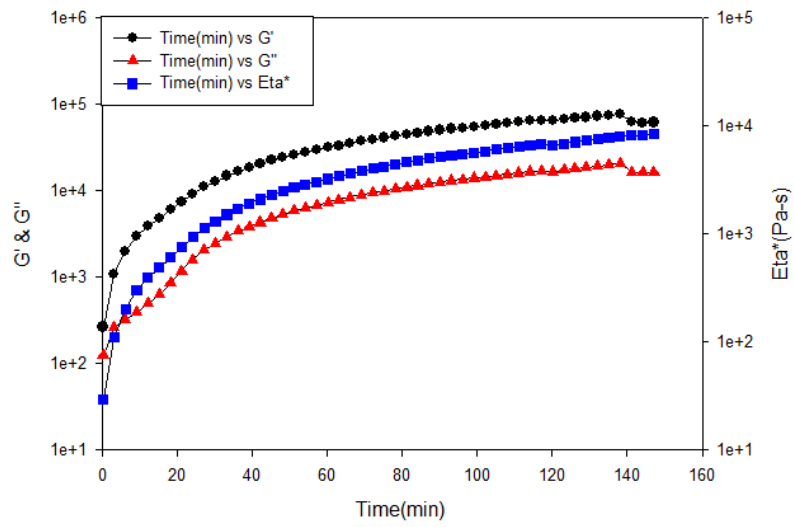


Figure 4 - 68 BF17 固成分為 8% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉 G'、G'' 及 Eta\* 與時間的變化關係。

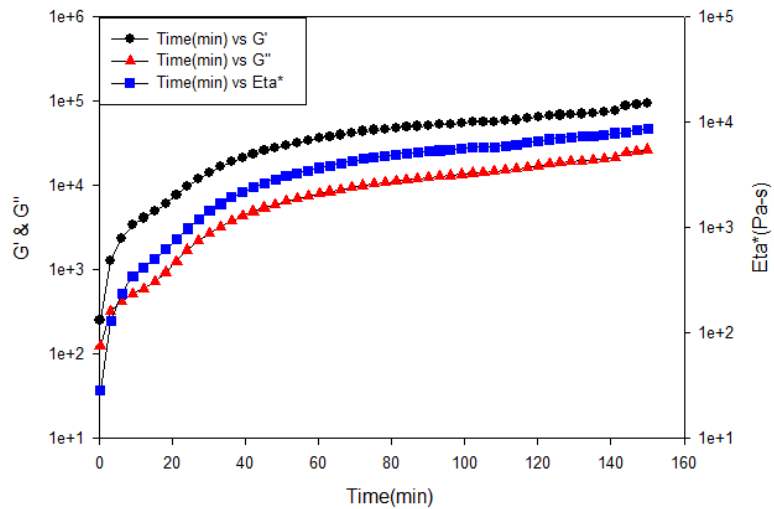


Figure 4 - 69 BF17 固成分為 8% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉 G'、G'' 及 Eta\* 與時間的變化關係。

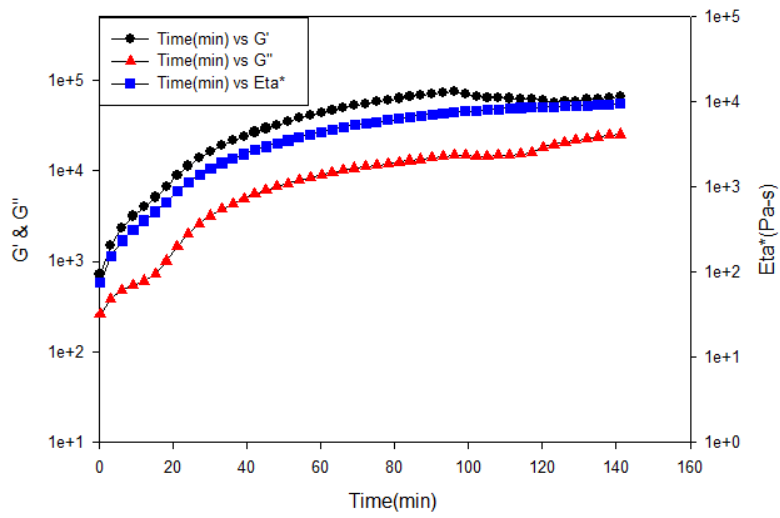


Figure 4 - 70 BF17 固成分為 9% 50°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

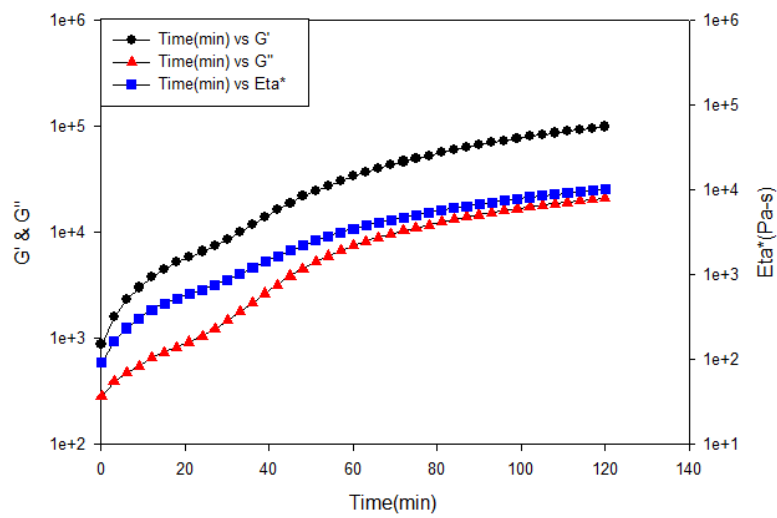


Figure 4 - 71 BF17 固成分為 9% 50°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

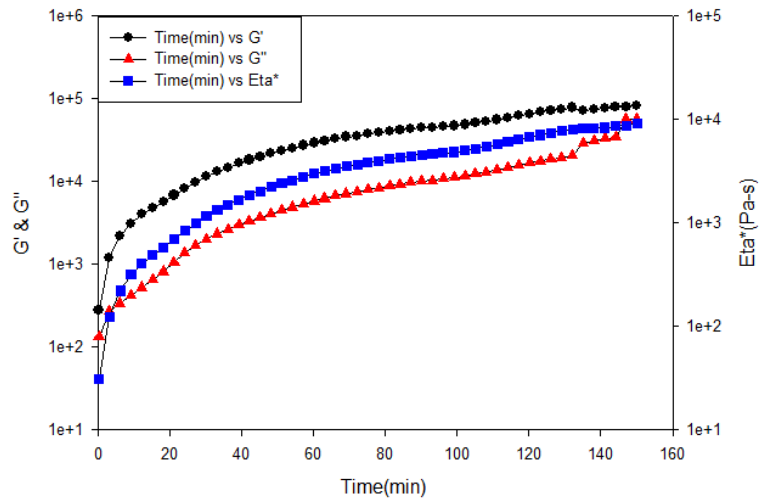


Figure 4 - 72 BF17 固成分為 9% 60°C 情況下，加入 3% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

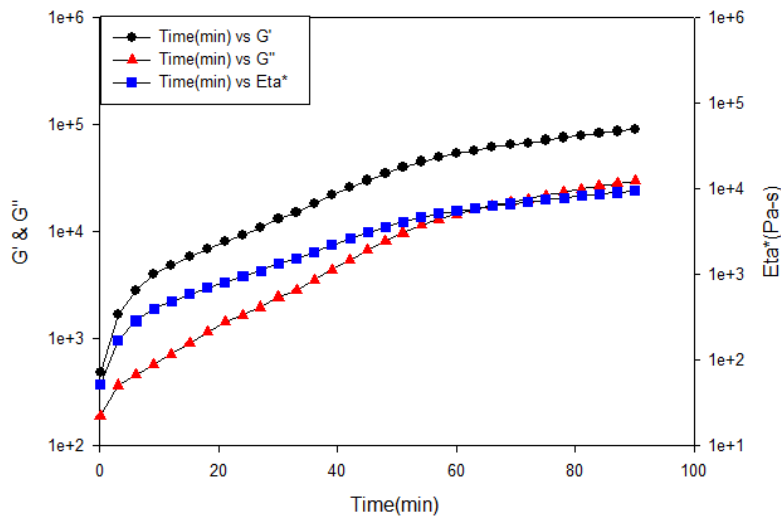


Figure 4 - 73 BF17 固成分為 9% 60°C 情況下，加入 3.5% 澱粉  $G'$ 、 $G''$  及  $\text{Eta}^*$  與時間的變化關係。

#### 4-3-2 相同溫度，不同澱粉比例之比較

使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，固定溶液中 PVA 含量為 6、7、8 和 9wt%，添加整體溶液含量為 3.0、3.5wt% 的小麥澱粉亦或不加澱粉，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 50°C 及 60°C 下，來製備多孔性的 PVF Foam 並利用 RDA-II 探討時間與  $\text{Eta}^*$ (複變黏度)之間的關係，如下圖所示。

由 Figure 4 - 74 至 Figure 4 - 81 中，可以看到在相同溫度下，添加含量為 3.0、3.5wt% 的小麥澱粉，其  $\text{Eta}^*$  斜率的趨勢皆相同，可以推斷在 PVA BF17 (聚合度 1700) 中，由於 PVA 分子量極大，所以澱粉在其中對黏度的影響極小，甚至沒有影響。

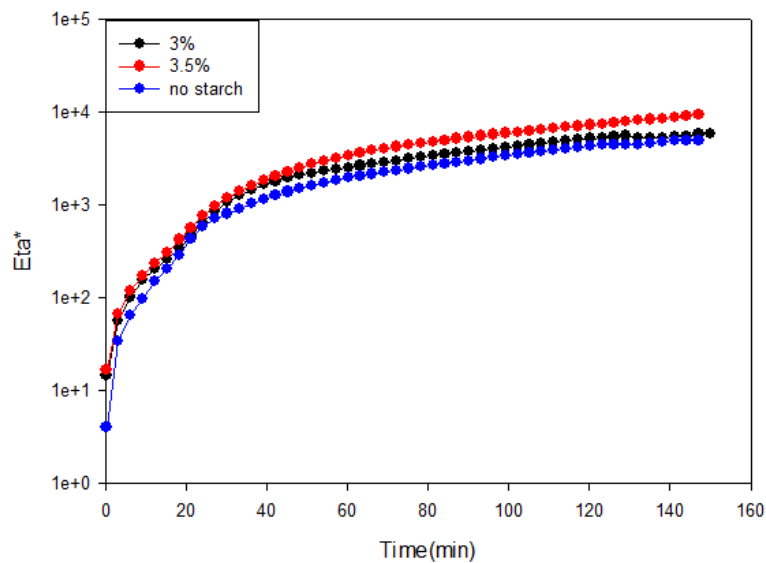


Figure 4 - 74 BF17 固成分為 6% 50°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。

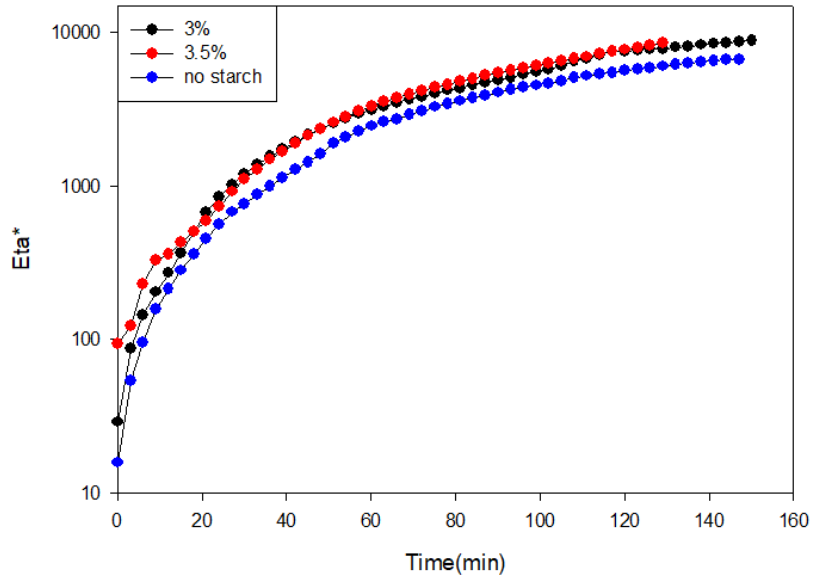


Figure 4 - 75 BF17 固成分為 7% 50°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。

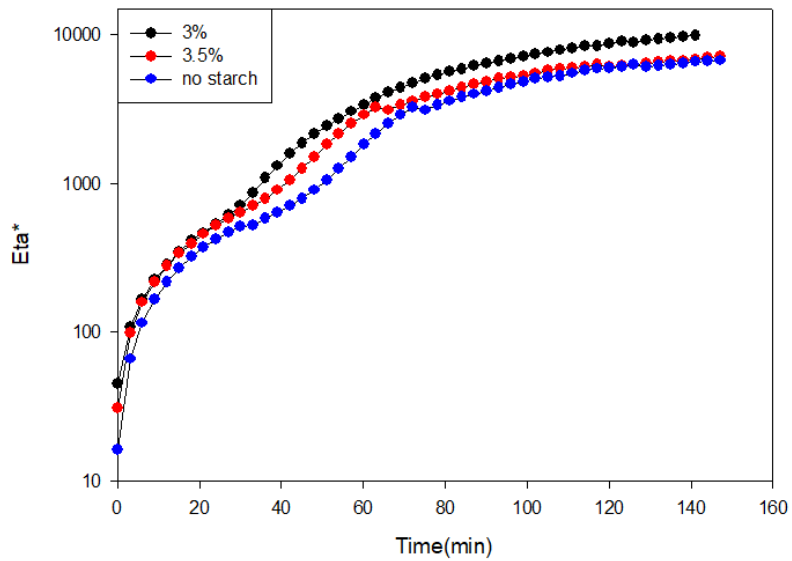


Figure 4 - 76 BF17 固成分為 8% 50°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。



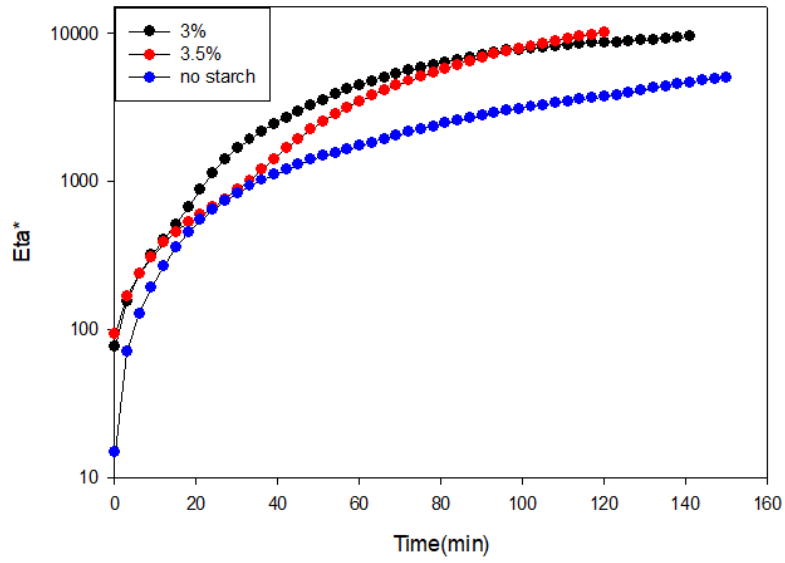


Figure 4 - 77 BF17 固成分為 9% 50°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。

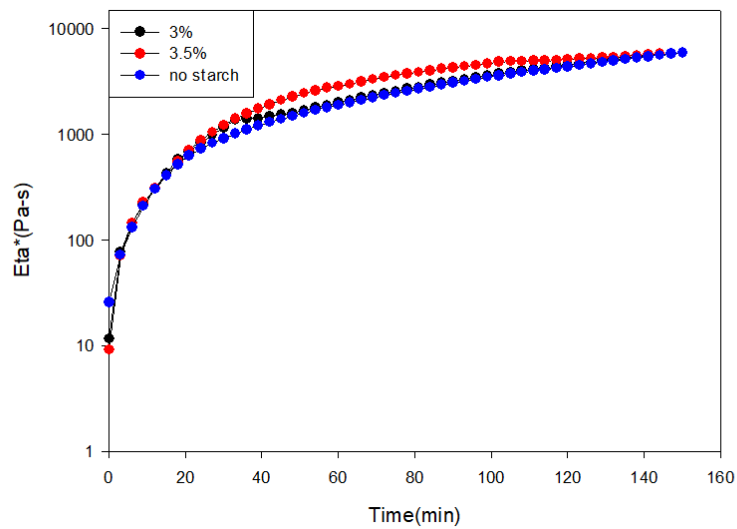


Figure 4 - 78 BF17 固成分為 6% 60°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。

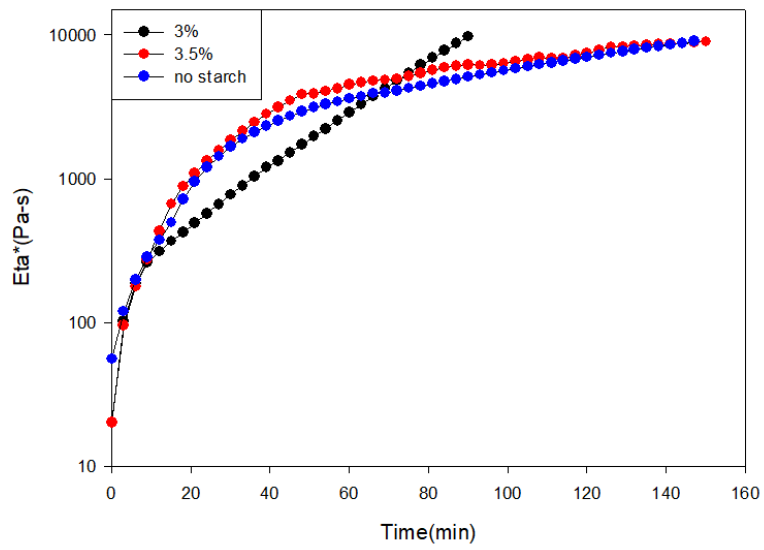


Figure 4 - 79 BF17 固成分為 7% 60°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。

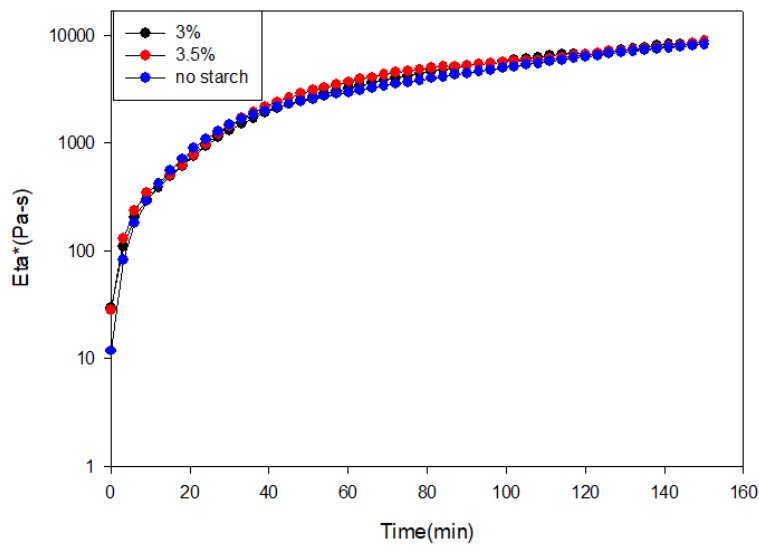


Figure 4 - 80 BF17 固成分為 8% 60°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。

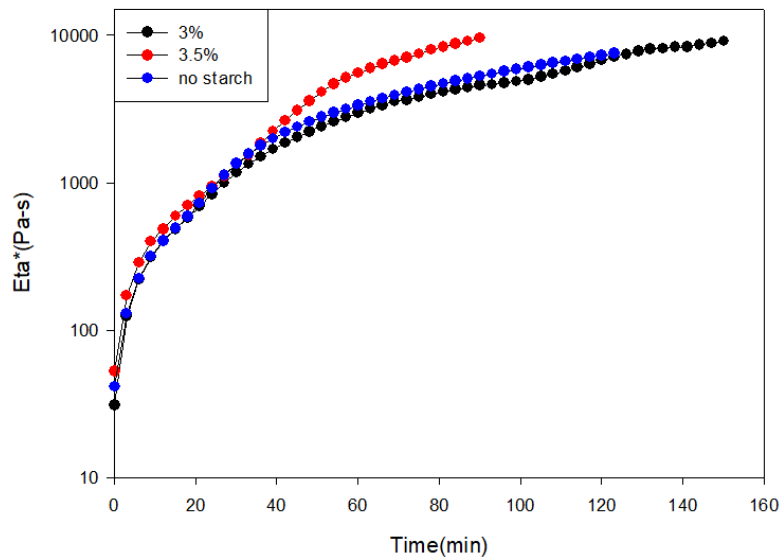


Figure 4 - 81 BF17 固成分為 9% 60°C 情況下，添加不同澱粉及未加澱粉時，黏度與時間的變化關係。

#### 4-3-3 相同比例的澱粉，不同溫度下之比較

使用聚合度為 1700 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物，固定溶液中 PVA 含量為 6、7、8 和 9wt%，添加含量為 3.0、3.5wt% 的小麥澱粉亦或不加澱粉，經過完全糊化的步驟之後，混合甲醛與硫酸進行縮醛反應，控制反應溫度為 50°C 及 60°C 下，來製備多孔性的 PVF Foam 並利用 RDA-II 探討時間與  $\text{Eta}^*$  (複變黏度) 之間的關係，如下圖所示。

由 Figure 4 - 82 至 Figure 4 - 85 中可以看到  $\text{Eta}^*$  斜率變化趨勢皆相同，而自 Figure 4 - 86 後，即當 PVA 含量為 8 和 9wt%，添加含量為 3.0、3.5wt% 的小麥澱粉與不加入澱粉開始有些許不同， $\text{Eta}^*$  在 50°C 下不加入澱粉與其他情形相比下降很多，可以指出在環境溫度為 50°C 下，其所給予的熱能不夠多，使得其反應較慢而有所差異。

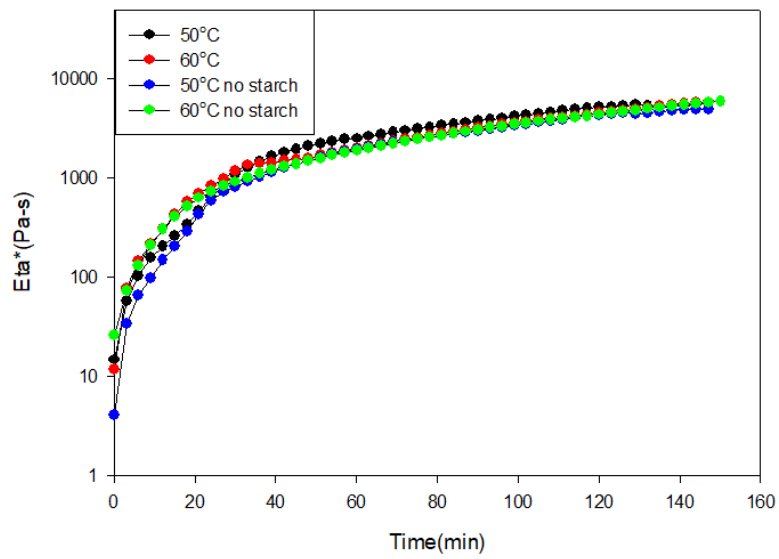


Figure 4 - 82 BF17 固成分為 6% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

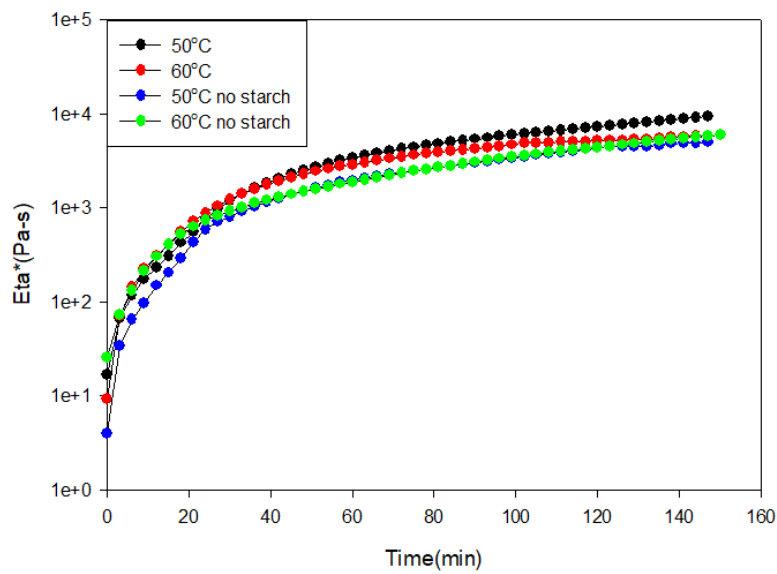


Figure 4 - 83 BF17 固成分為 6% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

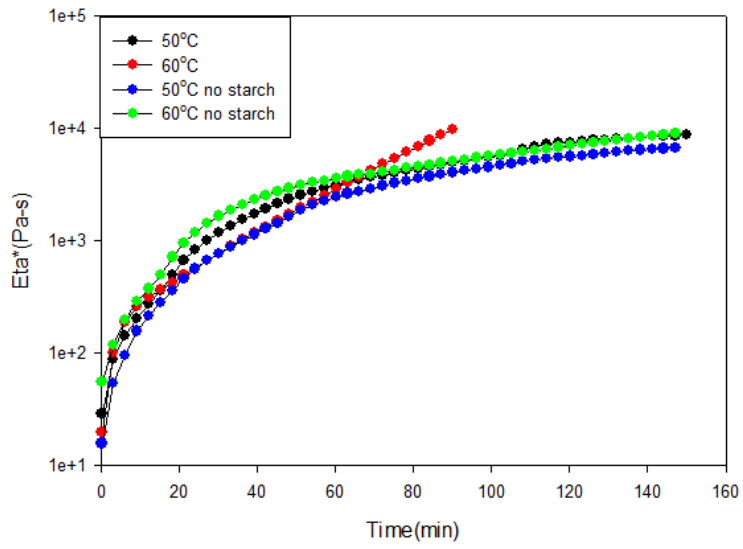


Figure 4 - 84 BF17 固成分為 7% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

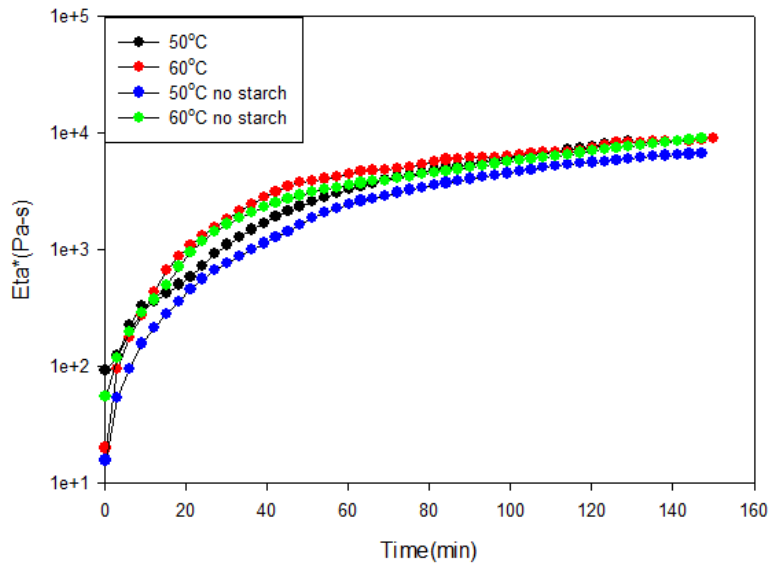


Figure 4 - 85 BF17 固成分為 7% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

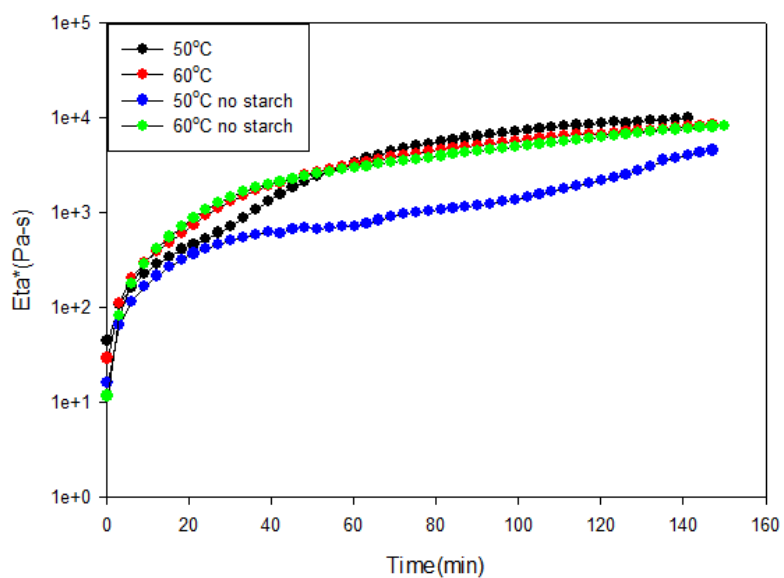


Figure 4 - 86 BF17 固成分為 8% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

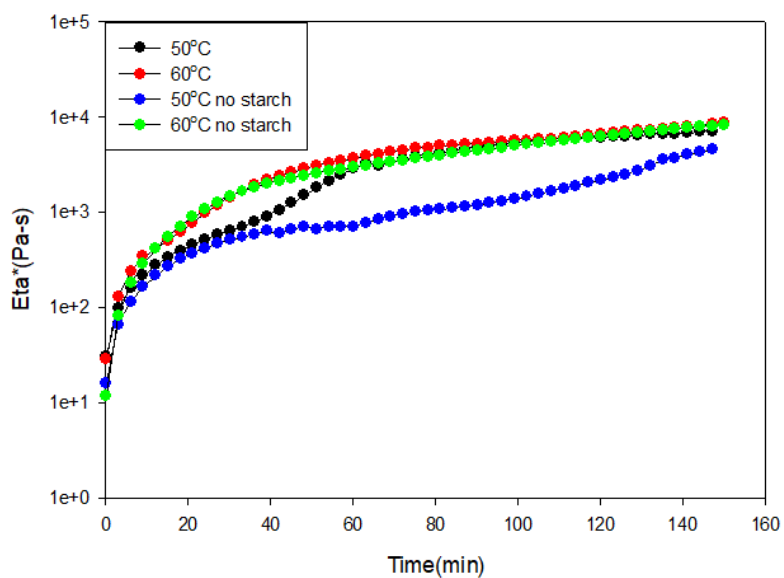


Figure 4 - 87 BF17 固成分為 8% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

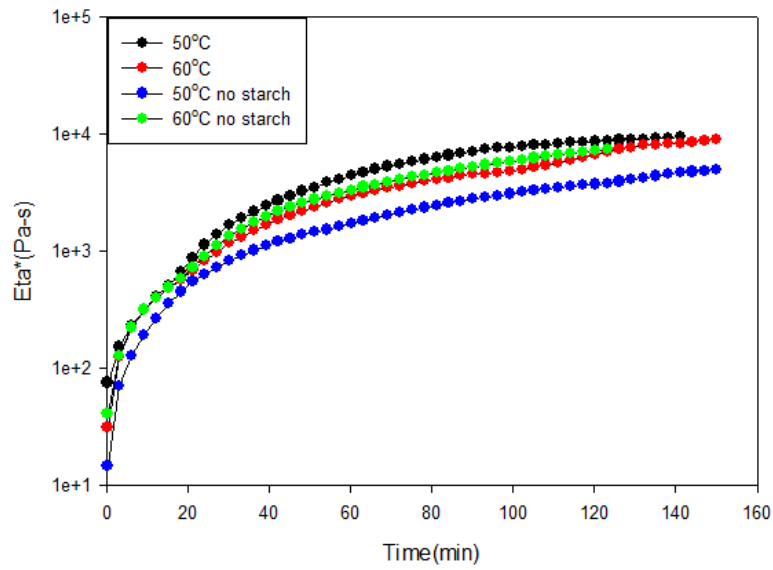


Figure 4 - 88 BF17 固成分為 9% 加入 3%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

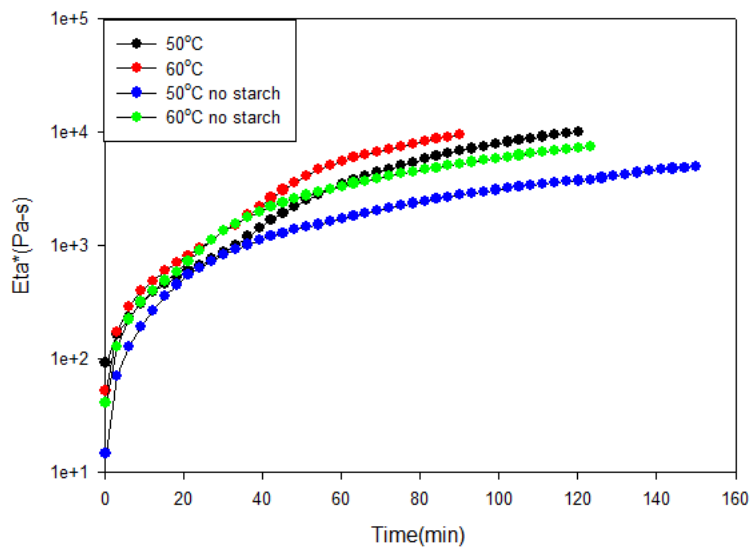


Figure 4 - 89 BF17 固成分為 9% 加入 3.5%澱粉與未加澱粉的情況下，在不同溫度中，黏度與時間的變化關係。

#### 4-3-4 由 Eta\*斜率判斷 PVA 分子間縮合反應的變化

在 4-2-3 節中，針對 PVA BF17 反應的前 60 分鐘 Eta\*斜率判斷何者為最佳的比例做出了比較，然而在 PVA BF17(聚合度=1700) 中，由 Figure 4 - 90 至 Figure 4 - 93 表示，皆無法判斷出其中的差異與趨勢，因此將此 60 分鐘再細分為 0~20 分鐘、20~40 分鐘和 40~60 分鐘這三個區段判斷其中的差異。

由 Figure 4 - 106 至 Figure 4 - 109 中，可以看出溶液中 PVA 含量為 9wt% 其 0~60 分鐘的斜率變化最為平穩且持續上升，然而 PVA 含量為 9wt% 並添加 3wt% 小麥澱粉在環境溫度為 60°C 時，其斜率趨勢相較其他比例更為穩定，可以推斷此比例為最佳反應比例。

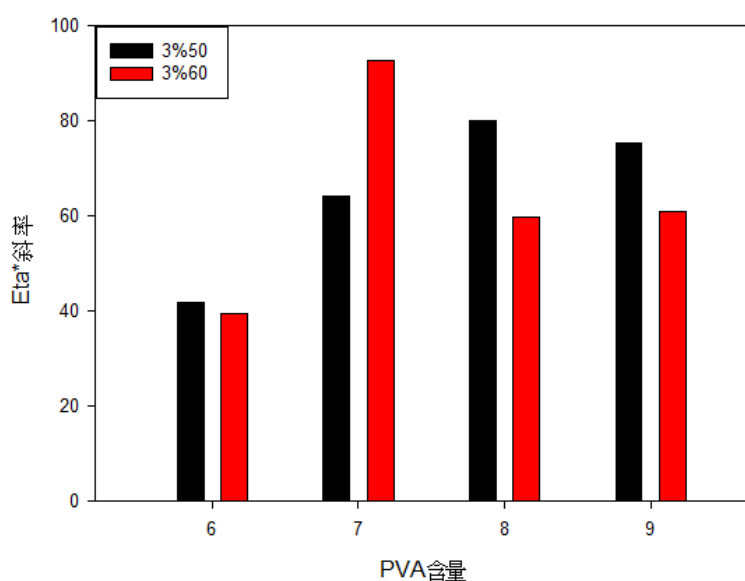


Figure 4 - 90 BF17 不同 PVA 含量加入 3%澱粉時，在不同溫度中黏度斜率的相互比較圖。



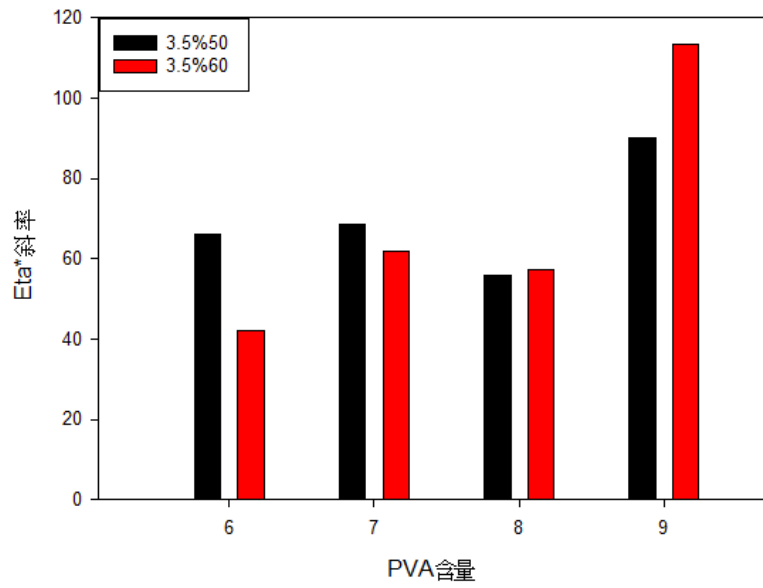


Figure 4 - 91 BF17 不同 PVA 含量加入 3.5%澱粉時，在不同溫度中黏度斜率的相互比較圖。

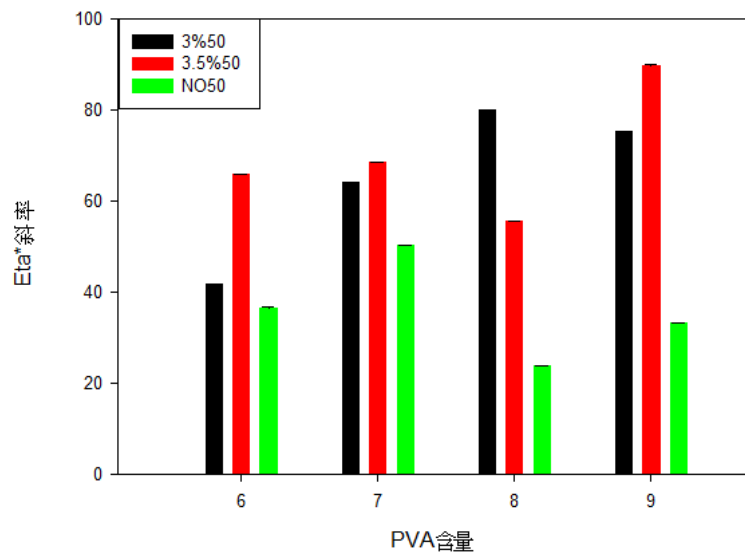


Figure 4 - 92 BF17 在相同溫度下，不同的 PVA 含量在不同添加比例的澱粉中，黏度斜率相互比較的圖。

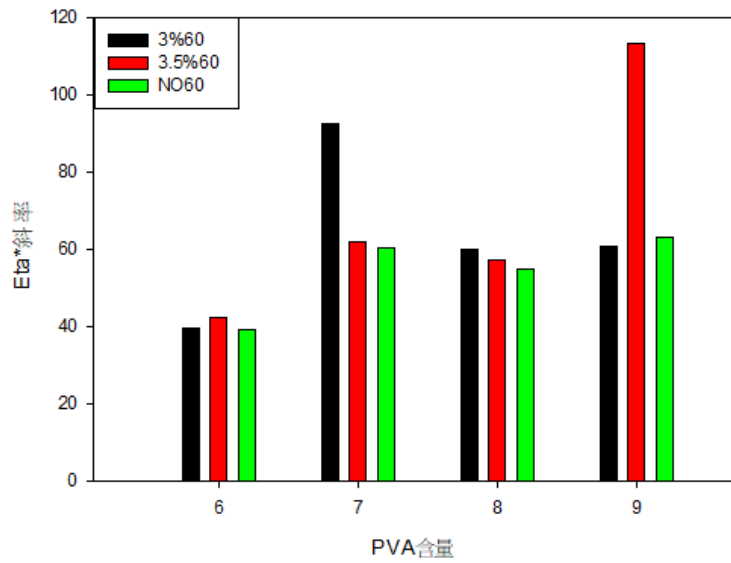


Figure 4 - 93 BF17 在相同溫度下，不同的 PVA 含量在不同添加比例的澱粉中，黏度斜率相互比較的圖。

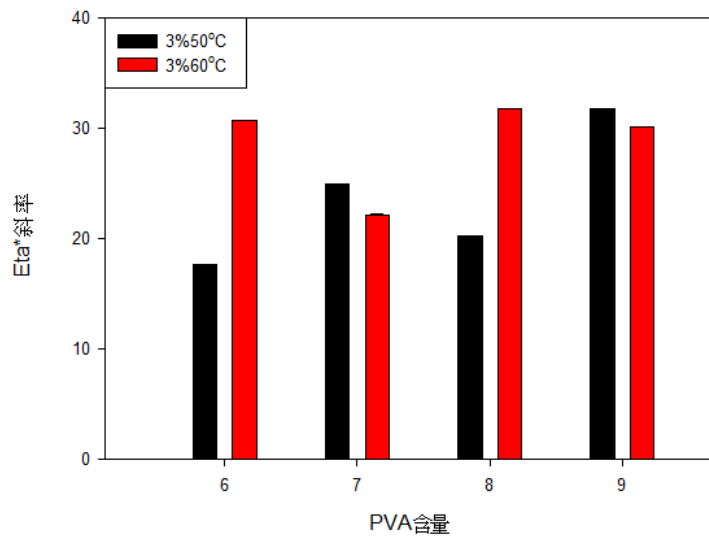


Figure 4 - 94 BF17 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在不同溫度中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

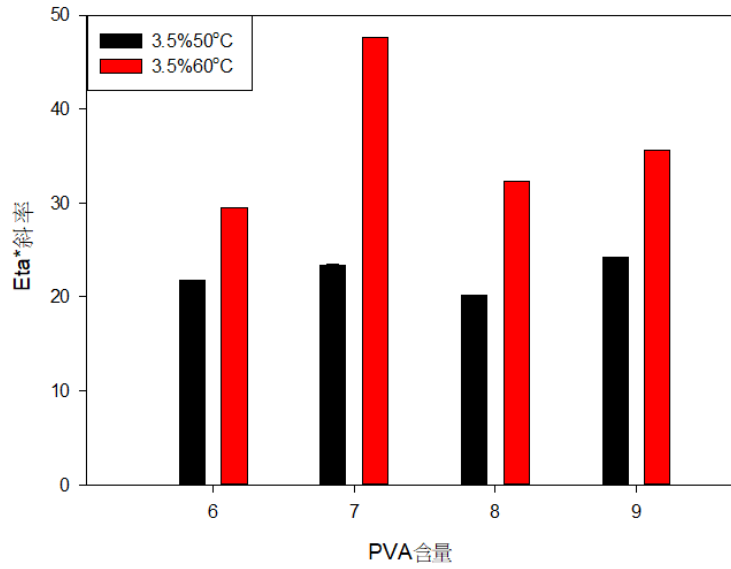


Figure 4 - 95 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5% 澱粉在不同溫度中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

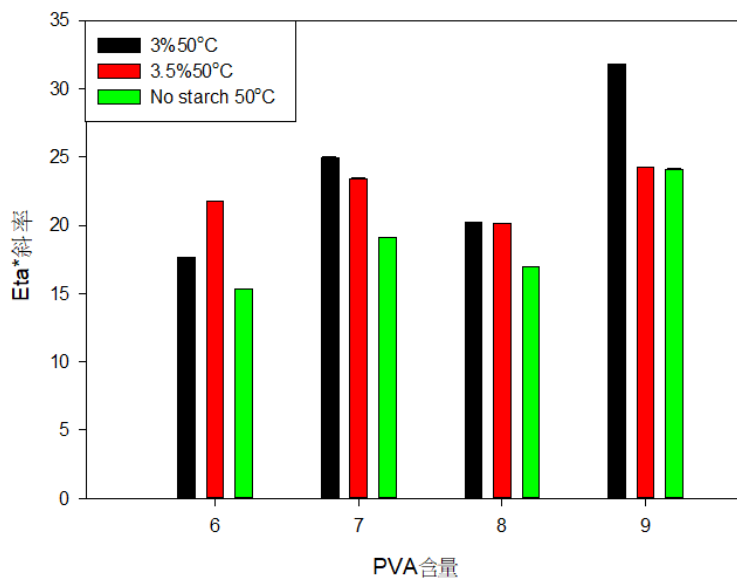


Figure 4 - 96 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 50°C 與不同添加比例的澱粉中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

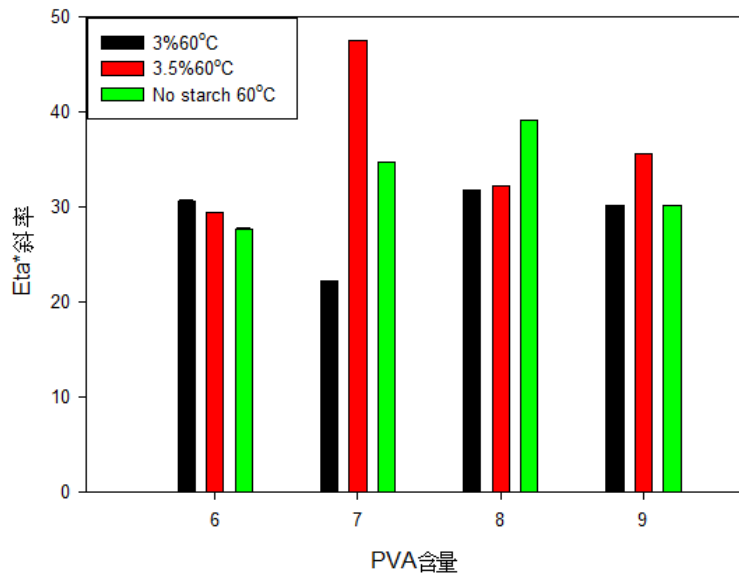


Figure 4 - 97 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 60°C 與不同添加比例的澱粉中，前 20 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

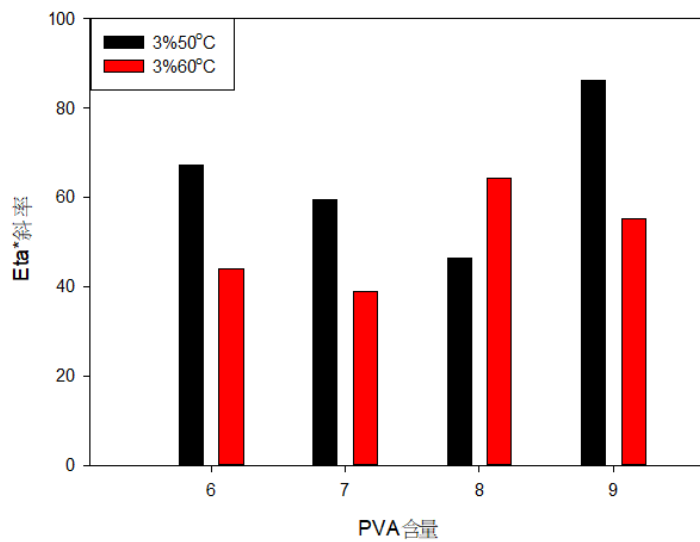


Figure 4 - 98 BF17 不同的 PVA 含量加入 3% 澱粉在不同溫度中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

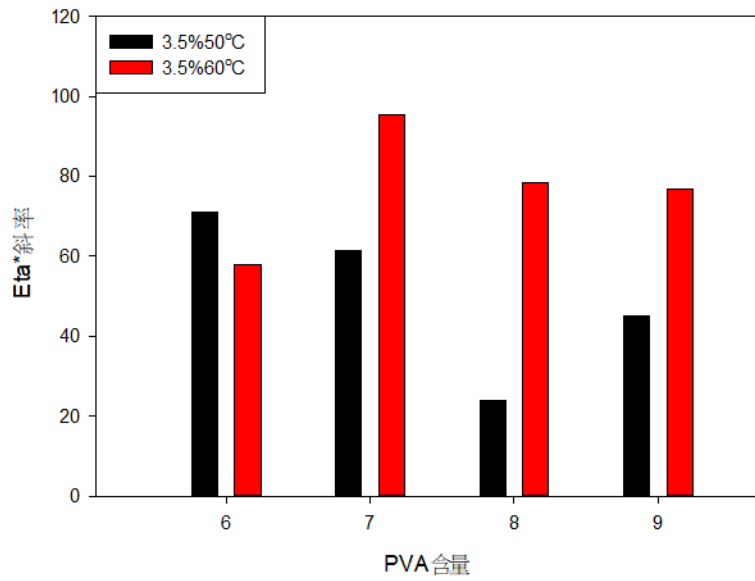


Figure 4 - 99 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在不同溫度中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

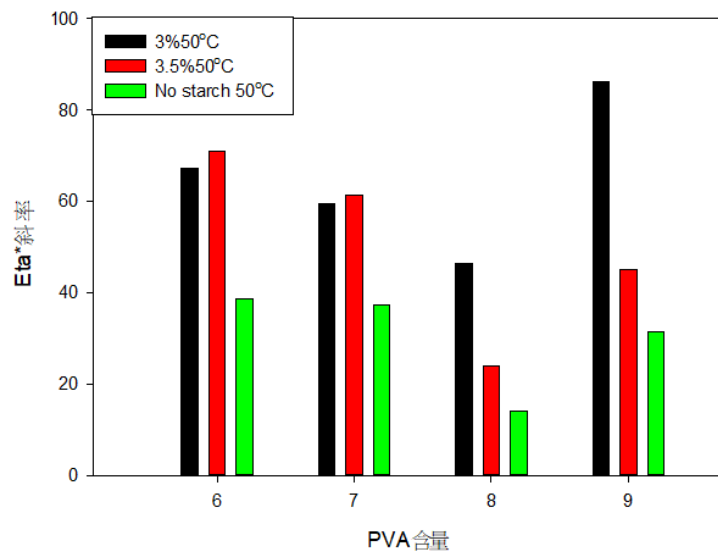


Figure 4 - 100 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 50°C 與不同添加比例的澱粉中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

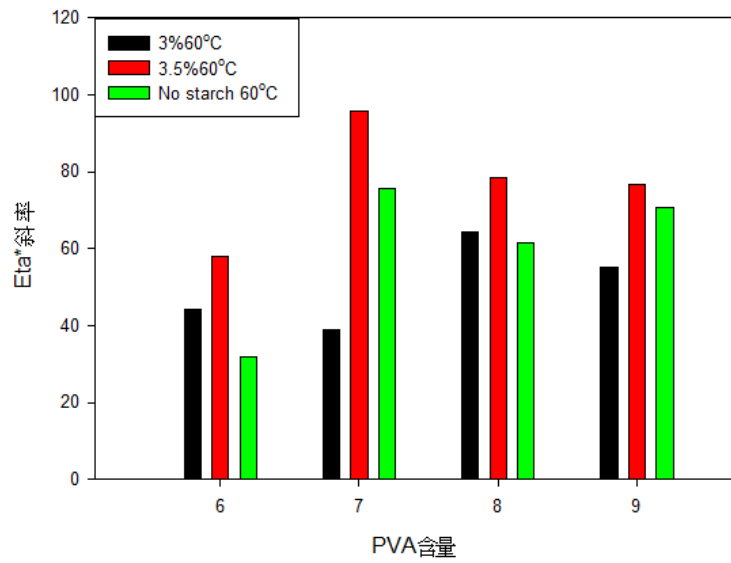


Figure 4 - 101 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 60°C 與不同添加比例的澱粉中，20 至 40 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

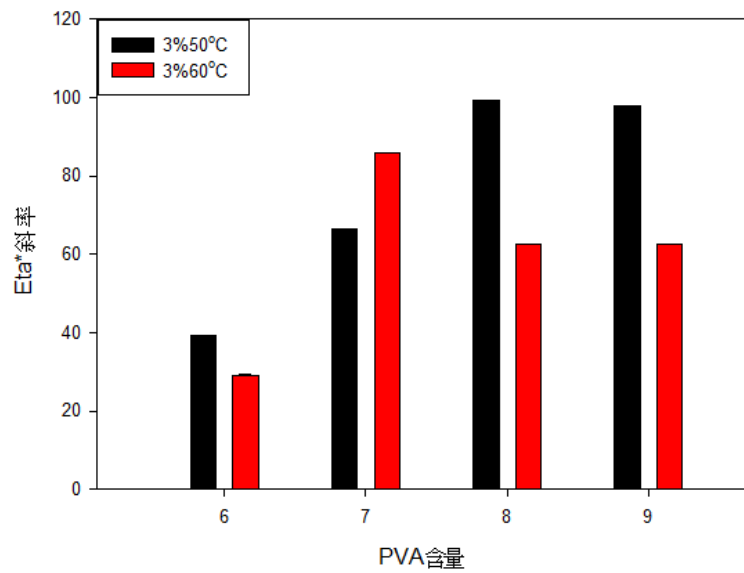


Figure 4 - 102 BF17 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在不同溫度中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

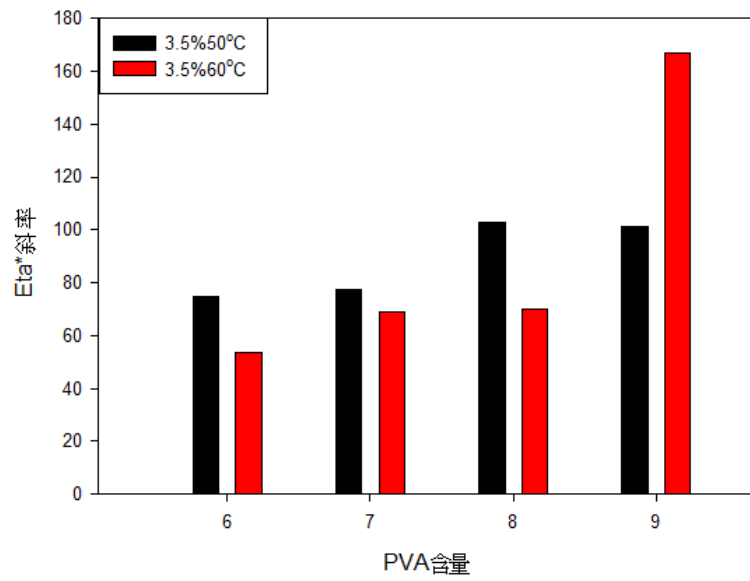


Figure 4 - 103 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在不同溫度中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

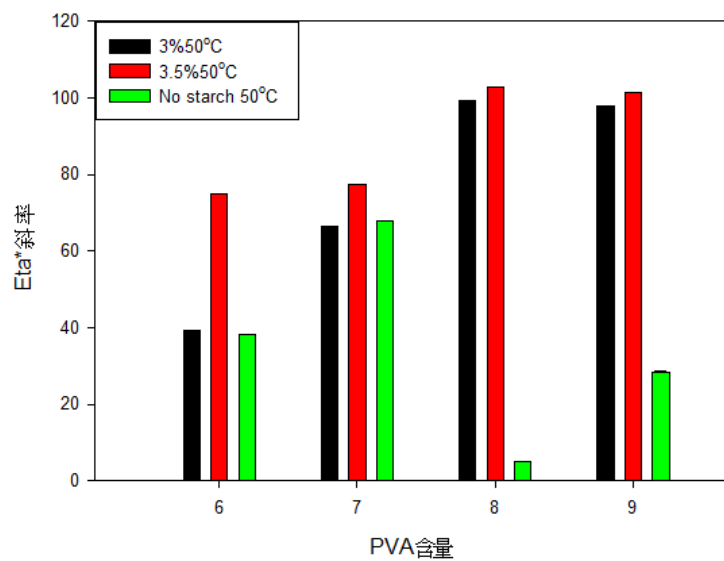


Figure 4 - 104 BF17 不同的 PVA 含量在相同溫度 50°C 與不同添加比例的澱粉中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

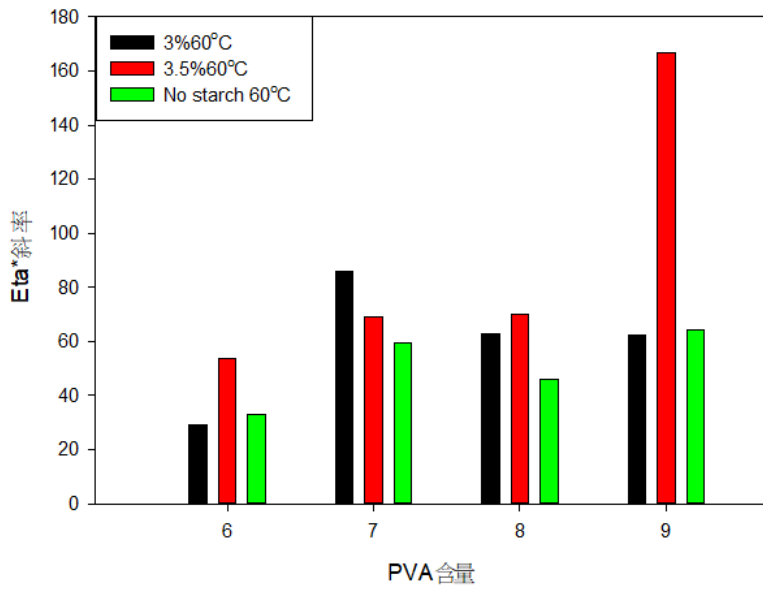


Figure 4 - 105 BF17 不同的PVA 含量在相同溫度 60°C 與不同添加比例的澱粉中，40 至 60 分鐘黏度斜率的相互比較圖。

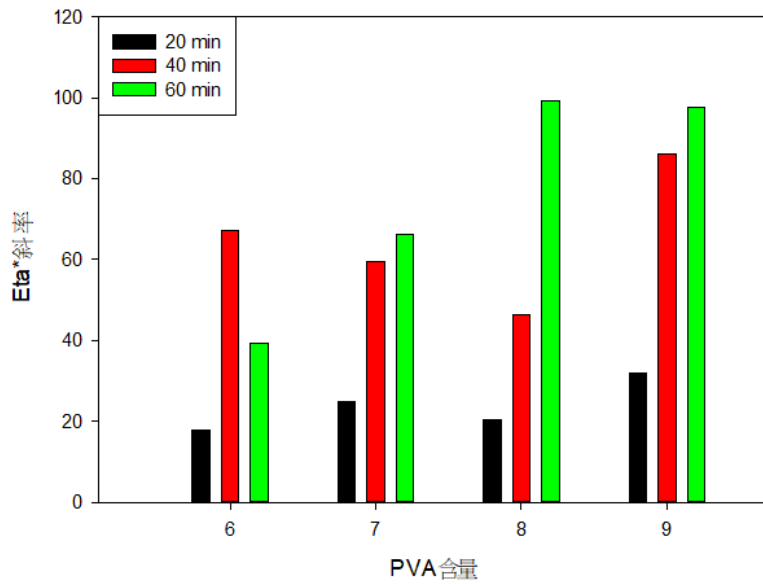


Figure 4 - 106 BF17 不同的PVA 含量加入 3%澱粉在 50°C 時，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。



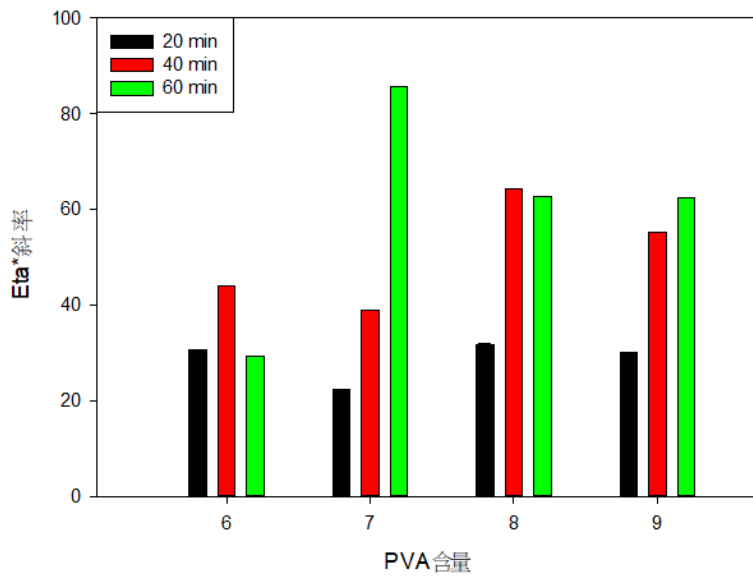


Figure 4 - 107 BF17 不同的 PVA 含量加入 3%澱粉在 60°C 時，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。

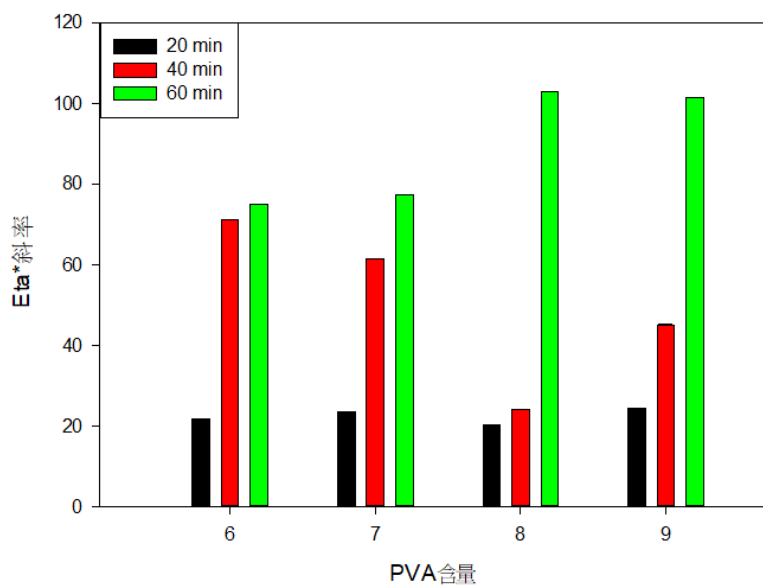


Figure 4 - 108 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5%澱粉在 50°C 時，0 至 60 分鐘黏度斜率變化的相互比較圖。

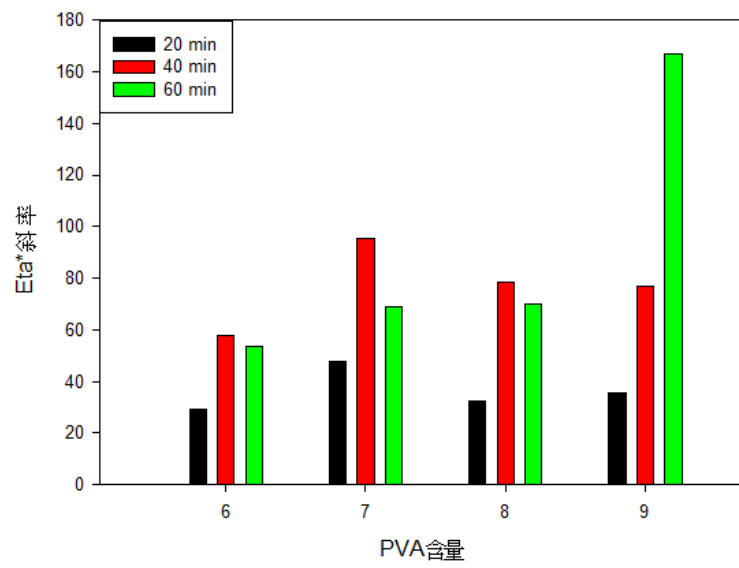


Figure 4 - 109 BF17 不同的 PVA 含量加入 3.5% 澱粉在 60°C 時，0 至 60 分鐘  
黏度斜率變化的相互比較圖。



#### 4-4 最佳比例之比較

將 BF05 (聚合度 500) PVA 含量為 11wt% 添加 3.0 wt% 的小麥澱粉與 BF17 (聚合度 1700) PVA 含量為 9wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉，分別在 50°C 和 60°C 的情況下，比較各個不同的情況。

由 Figure 4-110 至 Figure 4-112 及 Figure 4-114 至 Figure 4-116 中，可以看到  $G'$  (儲存模數)、 $G''$  (損失模數) 及  $\text{Eta}^*$  (複數黏度) 在 BF 17 (聚合度 1700) 皆大於 BF 05 (聚合度 500)，表示分子量越大其反應速度越快；而在 Figure 4-113 和 Figure 4-117 中，BF 17 (聚合度 1700) PVA 含量為 9wt% 的  $\text{Eta}^*$  斜率也大於 BF05 (聚合度 500) PVA 含量為 11wt%。

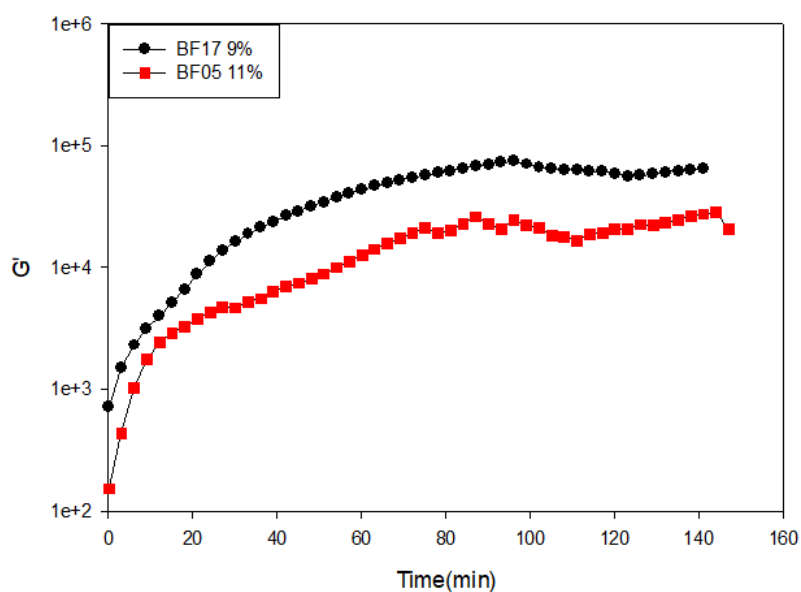


Figure 4 - 110 BF05 固成分為 11wt% 與 BF17 固成分為 9wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 50°C 情況下， $G'$  (儲存模數) 與時間的變化關係。

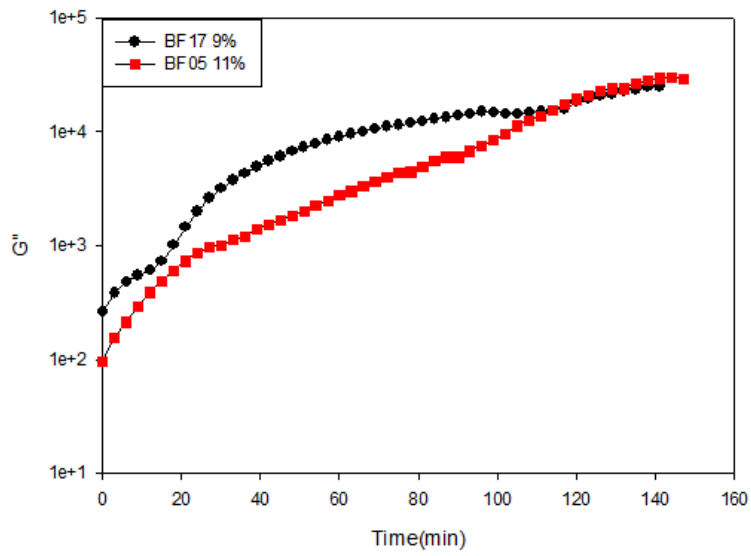


Figure 4 - 111 BF05 固成分為 11wt%與 BF17 固成分為 9wt%添加 3.0wt%小麥澱粉在 50°C 情況下， $G''$  (損失模數)與時間的變化關係。

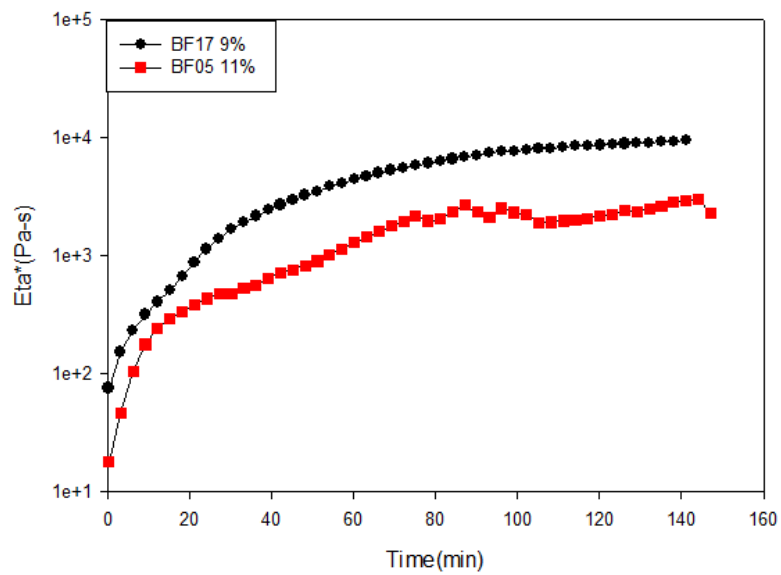


Figure 4 - 112 BF05 固成分為 11wt%與 BF17 固成分為 9wt%添加 3.0wt%小麥澱粉在 50°C 情況下，黏度與時間的變化關係。

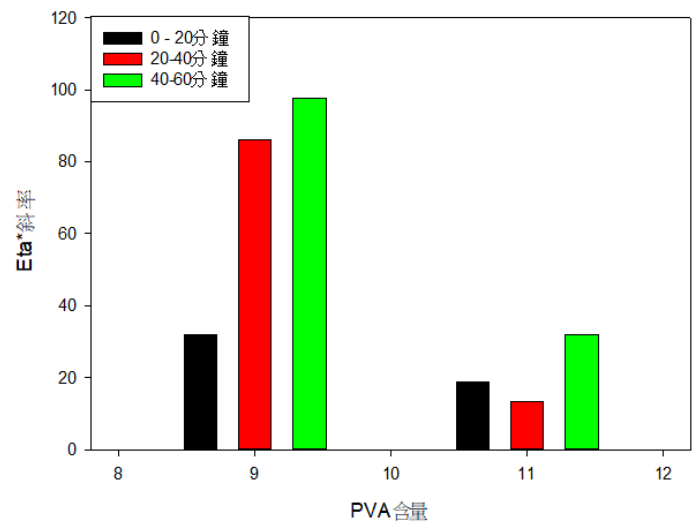


Figure 4 - 113 BF05 固成分為 11wt% 與 BF17 固成分為 9wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 50°C 情況下，黏度斜率變化的相互比較圖。

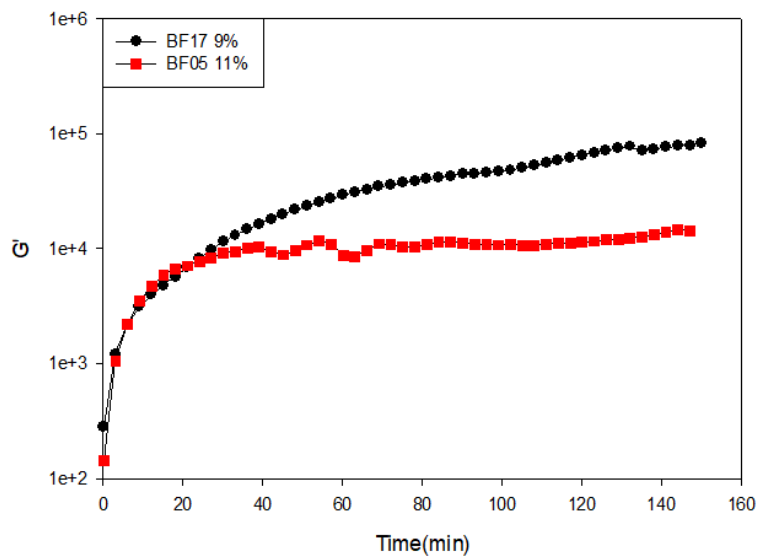


Figure 4 - 114 BF05 固成分為 11wt% 與 BF17 固成分為 9wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，G' (儲存模數) 與時間的變化關係。

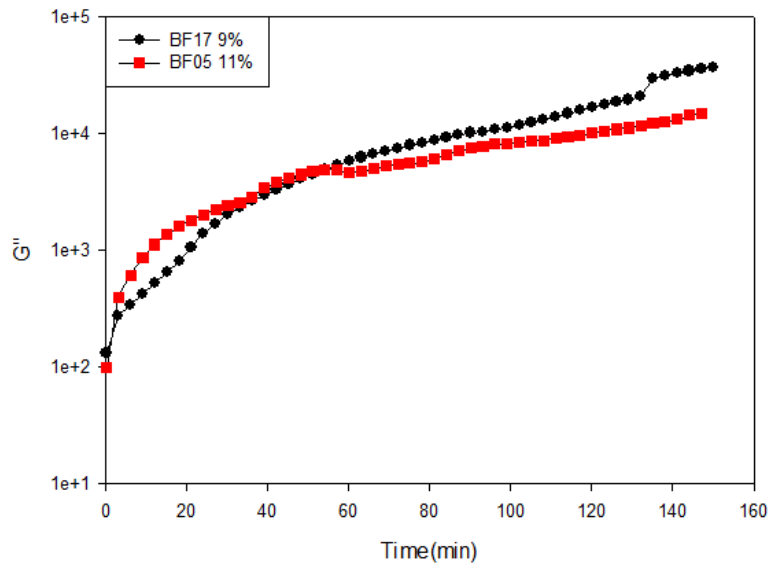


Figure 4 - 115 BF05 固成分為 11wt%與 BF17 固成分為 9wt%添加 3.0wt%小麥澱粉在 60°C 情況下， $G''$  (損失模數)與時間的變化關係。

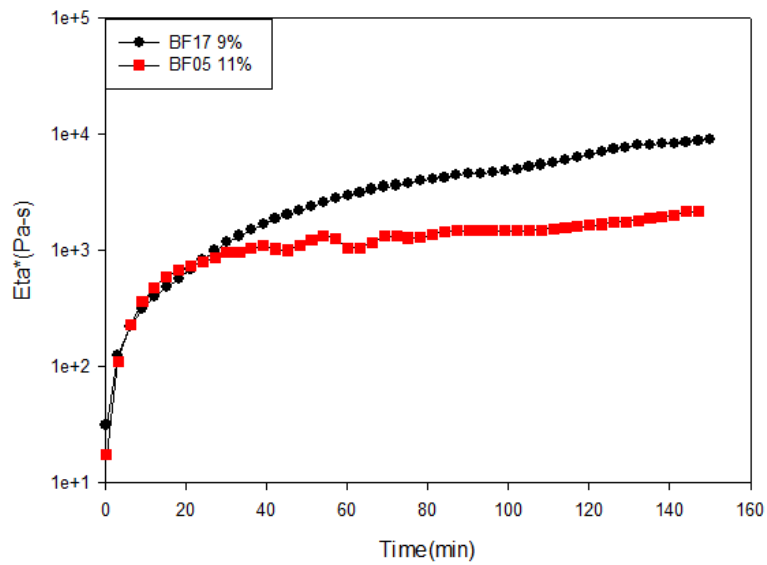


Figure 4 - 116 BF05 固成分為 11wt%與 BF17 固成分為 9wt%添加 3.0wt%小麥澱粉在 60°C 情況下，黏度與時間的變化關係。

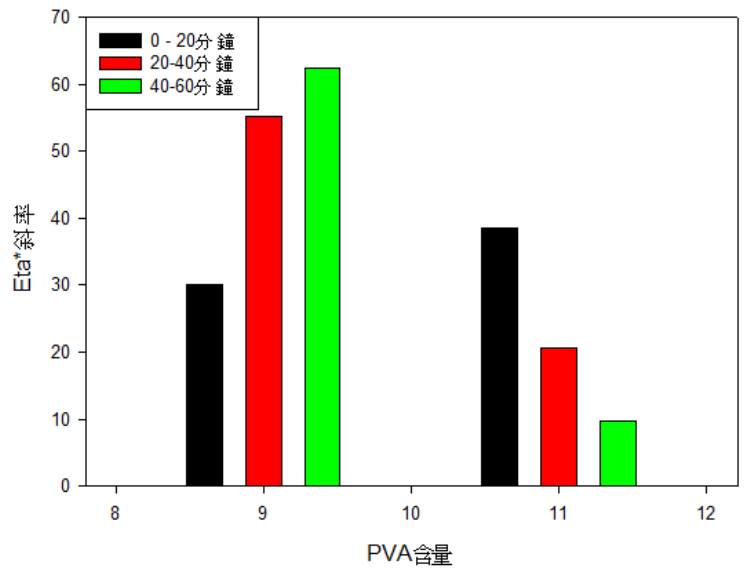


Figure 4 - 117 BF05 固成分為 11wt% 與 BF17 固成分為 9wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，黏度斜率變化的相互比較圖。



## 第五章 結論與建議

根據本研究的結果與分析，探討以聚乙烯醇 (PVA) 作為反應物，與甲醛進行縮醛化的交聯反應，來製備多孔性的聚乙烯醇縮甲醛泡棉 (PVF Foam)：分別在 PVA 與甲醛進行縮醛反應的過程後，藉由旋轉式流變儀來檢測，反應物在液態至固態的狀態下，經過時間及高分子在其中的變化，測量在不同溫度、不同組成，其黏度與時間的變化關係，以此研究來檢測 PVA 反應物之間的關係是否達到最佳的比例。

由實驗的結果可以發現：

1. 在長達 2.5 小時的實驗中，發現在 60 分鐘時為一個分界點，由附錄 B 圖片也可得知，60 分鐘以前為構象反應，而 60 分鐘以後皆為纏繞反應。
2. 在 PVA BF05 (聚合度 500) 中，由於 BF05 分子量較小，因此澱粉的黏度對其影響較大，然而當澱粉添加越多，其反應速率則越慢，此即表示  $\text{Eta}^*$  上升緩慢。
3. 由實驗結果可以得知 20~40 分鐘時，由於構象反應達到平衡，因此  $\text{Eta}^*$  斜率的上升變得緩慢。
4. 由實驗結果可以得知，在 PVA BF05 (聚合度 500) 中，PVA 含量為 11wt% 添加含量為 3.0 wt% 的小麥澱粉，在環境溫度為 50°C 時，此為 BF05 最佳反應的比例。
5. 在 PVA BF17 (聚合度 1700) 中，由於 BF17 分子量較大，因此澱粉的黏度對其整體  $\text{Eta}^*$  影響較小。
6. 在分段時間的斜率分析結果可以得知，在 PVA BF17 (聚合度 1700) 中，PVA 含量為 9wt% 並添加 3wt% 小麥澱粉在環境溫度為 60°C 時，此為 BF17 最佳反應的比例。



7. 不管在 PVA BF05 (聚合度 500) 或 PVA BF17 (聚合度 1700) 中, 溫度皆扮演非常重要的角色, 對 PVA 混和溶液來說, 溫度都對反應速率有很大的影響。



## 參考文獻

1. Herrmann, W. O.; Haehnel, W. 1924.
2. Marten, F. L.; Zvanut, C. W., Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
3. Chang Chun PetroChemical Co., L. Manual of polyvinyl alcohol; 2003.
4. 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.
5. Plastics. Poly(vinyl alcohol) (PVAL) materials. Designation system and basis for specifications. 2006.
6. Saxena, S. K., Chemical and Technical Assessment - Polyvinyl alcohol. In 61st Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 2004.
7. Hallensleben, M. L., Polyvinyl Compounds, Others. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth ed.; Wiley-VCH: 2003; pp 1-18.
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. Yu Fang, L.; Li, M., Production technology and market analysis of polyvinyl alcohol worldwide. *Chemical Industry* 2010, 28, (4), 32-35.
10. 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.
11. Asahina, K., Developments in the Production and Applications of Polyvinyl Butyral and Other Polyvinyl Acetals. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
12. Goodship, V.; Jacobs, D. *Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications*; 191; Smithers Rapra Press 2005.
13. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., *Polymer Handbook*. 4th ed.; Wiley-Interscience: 2003.
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. Bhattacharya, A.; Ray, P., Studies on surface tension of poly(vinyl alcohol): effect of concentration, temperature and addition of chaotropic agents. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 93, 122-130.
  19. Finch, C. A., *Chemical Reactions and Stereochemistry of Polyvinyl Alcohol*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
  20. 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.
  21. 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.
  22. 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.
  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. Huang, R. Y. M.; Rhim, J. W., Modification of poly(vinyl alcohol) using maleic

- acid and its application to separation of acetic acid - water mixtures by the pervaporation technique. *Polymer International* 1993, 30, 129-135.
30. 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.
  31. 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.
  32. 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.
  33. Peppas, N. A., Turbidimetric studies of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Die Makromolekulare Chemie* 1975, 176, 3433-3440.
  34. Hassan, C. M.; Peppas, N. A., Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. Springer: 2000; Vol. 153.
  35. Jiang, M.; Eisenberg, A.; Liu, G.; Zhang, X., *Macromolecular Self-Assembly*. Science Press: Beijing, 2006.
  36. BeMiller, J.; Whistler, R., *Starch: Chemistry and Technology*. 3rd ed.; Academic Press: 2009.
  37. 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.
  38. Jane, J. L., Structural Features of Starch Granules II. 3rd ed.; Academic Press: 2009.
  39. Biliaderis, C. G., Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch. 3rd ed.; Academic Press: 2009.
  40. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* 1968, 26, (1), 62-69.
  41. Chen, S. L.; Dong, P.; Yang, G. H.; Yang, J. J., Characteristic Aspects of Formation of New Particles during the Growth of Monosize Silica Seeds. *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, 180, (1), 237-241.
  42. Yoshida, A., Silica Nucleation, Polymerization, and Growth Preparation of Monodispersed Sols. American Chemical Society: 1994; Vol. 234.
  43. Lee, Y. K.; Yoon, Y. R.; Rhee, H. K., Preparation of colloidal silica using peptization method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2000, 173, 109-116.

44. Tsai, M. S., The study of formation colloidal silica via sodium silicate. *Materials Science and Engineering* 2004, B106, 52-55.
45. Shaw, D. J., *The Electric Double Layer*. 4th ed.; Butterworth-Heinemann: 1992.
46. 張有義; 郭蘭生, 電荷界面—電雙層理論. 2nd ed.; 高立圖書有限公司: 2004.
47. Shaw, D. J., *Colloid Stability - Systems Containing Lyophilic Material*. 4th ed.; Butterworth-Heinemann: 1992.
48. 張有義; 郭蘭生, 親媒性之膠體溶液系統. 2nd ed.; 高立圖書有限公司: 2004.
49. Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N., *Solving Flow Problems Using a Stream Function*. 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: 2006.
50. Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N., *Creeping Flow Around a Sphere*. 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: 2006.
51. 王鳳英, 界面活性劑之複合性能. 5th ed.; 高立圖書有限公司: 2007.
52. Guo, X.; Rong, Z.; Ying, X., Calculation of hydrophile-lipophile balance for polyethoxylated surfactants by group contribution method. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441-450.
53. 張有義; 郭蘭生, 乳化液及泡沫. 2nd ed.; 高立圖書有限公司: 2004.
54. Bhakta, A.; Ruckenstein, E., Decay of standing foams: drainage, coalescence and collapse. *Advances in Colloid and Interface Science* 1997, 70, 1-124.
55. Koerner, C., *Physics of Foaming*. Springer: 2008.
56. Chen, J. P.; Hwang, Y. N., Polyvinyl formal resin plates impregnated with lipase-entrapped sol-gel polymer for flavor ester synthesis. *Enzyme and Microbial Technology* 2003, 33, 513-519.
57. Chen, Z. A.; Rui, S.; Ying, Y. R.; Fu, C. D.; Qun, Z. L., Structure and properties of biodegradable, porous starch/polyvinyl alcohol composite membrane. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research* 2010, 14, (34), 6328-6332.
58. Plieva, F. M.; Karlsson, M.; Aguilar, M.-R.; Gomez, D.; Mikhalovsky, S.; Galaev, I. Y.; Mattiasson, B., Pore Structure of Macroporous Monolithic Cryogels Prepared from Poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100, 1057-1066.
59. Kim, D. S.; Park, H. B.; Rhim, J. W.; Lee, Y. M., Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Membrane Science* 2004, 240, 37-48.
60. 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, (12),

A2400-A2405.

61. Busnaina, A. A.; Lin, H.; Moumen, N.; Feng, J. W.; Taylor, J., Particle Adhesion and Removal Mechanisms in Post-CMP Cleaning Processes. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* 2002, 15, (4), 374-382.
62. Chein, R.; Liao, W., Modeling of particle removal using non-contact brush scrubbing in post-CMP cleaning processes. *The Journal of Adhesion* 2006, 82, 555-575.
63. Ng, D.; Huang, P. Y.; Jeng, Y. R.; Liang, H., Nanoparticle Removal Mechanisms during Post-CMP Cleaning. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2007, 10, (8), H227-H231.
64. Philipossian, A.; Mustapha, L., Effect of Mechanical Properties of PVA Brush Rollers on Frictional Forces during Post-CMP Scrubbing. *Journal of The Electrochemical Society* 2004, 151, (9), G632-G637.
65. Chang, Y. I.; Chan, H. C., Correlation Equation for Predicting Filter Coefficient Under Unfavorable Deposition Conditions. *AIChE Journal* 2008, 54, (5), 1235-1253.
66. Bai, R.; Tien, C., Particle Deposition under Unfavorable Surface Interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* 1999, 218, (2), 488-499.
67. SPSS, 13.0; SPSS Inc.: Chicago, 2004.
68. Vaidyanathan, R.; Tien, C., Hydrosol deposition in granular media under unfavorable surface conditions. *Chemical Engineering Science* 1991, 46, (4), 967-983.
69. Chang, Y. I.; Chen, S. C.; Chan, H. C.; Lee, E., Network simulation for deep bed filtration of Brownian particles. *Chemical Engineering Science* 2004, 59, 4467-4479.
70. Sharma, M. M.; Yortsos, Y. C., A Network Model for Deep Bed Filtration Processes. *AIChE Journal* 1987, 33, (10), 1644-1653.
71. IMSL Fortran Library, 5.0; IMSL Corp.: Michigan, 2005.
72. Fedkiw, P.; Newman, J., Mass transfer at high Péclet numbers for creeping flow in a packed-bed reactor. *AIChE Journal* 1977, 23, (3), 255-263.
73. Payatakes, A. C.; Tien, C.; Turian, R. M., Trajectory calculation of particle deposition in deep bed filtration: Part I. Model formulation. *AIChE Journal* 1974, 20, (5), 889-900.
74. Chow, J. C. F.; Soda, K., Laminar Flow in Tubes with Constriction. *Phys. Fluids* 1972, 15, (10), 1701-1706.
75. Chiang, H. W.; Tien, C., Dynamics of deep-bed filtration. Part I: Analysis of two limiting situations. *AIChE Journal* 1985, 31, (8), 1349-1359.
76. Chang, Y. I.; Chen, S. C.; Lee, E., Prediction of Brownian particle deposition in

- porous media using the constricted tube model. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 266, 48-59.
77. Chang, Y. I.; Whang, J. J., Deposition of Brownian particles in the presence of energy barriers of DLVO theory: effect of the dimensionless groups. *Chemical Engineering Science* 1998, 53, (23), 3923-3939.
  78. Ramarao, B. V.; Tien, C.; Mohan, S., Calculation of single fiber efficiencies for interception and impaction with superposed Brownian motion. *Journal of Aerosol Science* 1994, 25, (2), 295-313.
  79. Tien, C.; Ramarao, B. V., Trajectory equation of Brownian particles. 2nd ed.; Elsevier Science: 2007; p 201-210.
  80. Tien, C.; Ramarao, B. V., Determination of the limiting trajectory. 2nd ed.; Elsevier Science: 2007; p 195-201.
  81. Tien, C.; Ramarao, B. V., External force. 2nd ed.; Elsevier Science: 2007; p 181-183.
  82. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G., On the interaction of two parallel flat plates. Elsevier Publishers: 1948.
  83. Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G., On the interaction of spherical colloidal particles. Elsevier Publishers: 1948.
  84. Elimelech, M., Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions: Mathematical formulation, numerical solution, and simulations. *Separations Technology* 1994, 4, (4), 186-212.
  85. Prieve, D. C.; Ruckenstein, E., Effect of London forces upon the rate of deposition of Brownian particles. *AIChE Journal* 1974, 20, (6), 1178-1187.
  86. Yao, K. M.; Habibian, M. T.; O'melia, C. R., Water and Waste Water Filtration: Concepts and Applications. *Environmental Science & Technology* 1971, 5, (11), 1105-1112.
  87. Rajagopalan, R.; Tien, C., Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE Journal* 1976, 22, (3), 523-533.
  88. Tufenkji, N.; Elimelech, M., Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environmental Science & Technology* 2004, 38, (2), 529-536.
  89. Elimelech, M.; O'Melia, C. R., Effect of Particles Size on Collision Efficiency in the Deposition of Brownian Particles with Electrostatic Energy Barriers. *Langmuir* 1990, 6, 1153-1163.
  90. Elimelech, M., Predicting Collision Efficiencies of Colloidal Particles in Porous Media. *Water Res.* 1992, 26, (1), 1-8.
  91. Vaidyanathan, R.; Tien, C., Hydrosol Deposition in Granular Beds - An Experimental Study. *Chemical Engineering Communications* 1989, 81, (1),

- 123-144.
92. Image-Pro Plus, 4.5; Media Cybernetics, Inc.: Bethesda, 2001.
  93. Socrates, G., Hydroxyl Group Compounds: O-H Group. 3rd ed.; John Wiley & Sons: 2001.
  94. Socrates, G., Ethers: G1-O-G2 Group. 3rd ed.; John Wiley & Sons: 2001.
  95. Socrates, G., The Carbonyl Group: C=O. 3rd ed.; John Wiley & Sons: 2001.
  96. Socrates, G., Polymers - Macromolecules. 3rd ed.; John Wiley & Sons: 2001.
  97. Chang, Y. I.; Cheng, W. Y.; Chan, H. C., A proposed correlation equation for predicting filter coefficient under unfavorable deposition conditions. *Separation and Purification Technology* 2009, 65, 248-250.
  98. Daniels, W., Vinyl Ester 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 393-425.
  99. Klatte, F. 271381, 1912.
  100. Roscher, G., Vinyl Esters. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth ed.; Wiley-VCH: 2003; pp 1-11.
  101. Schnizer, W. Production of vinyl esters. 1958.
  102. Moiseev, I. I.; Vargaftik, M. N.; Syrkin, Y. K., Mechanism of the reaction of palladium salts with olefins in hydroxyl-containing solvents. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 1960, 133, 377-380.
  103. 徐武軍, 乙烯的衍生物—乙醛和醋酸乙烯. 2nd ed.; 五南圖書出版股份有限公司: 2007.
  104. Davidson, W. C.; Fiesemann, B. F. Recovery of rhodium from carbonylation residues. 1982.
  105. Marten, F. L.; Zvanut, C. W., Manufacture of Polyvinyl Acetate for Polyvinyl Alcohol. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.
  106. Baade, W.; Moritz, H. U.; Reichert, K. H., Kinetics of high conversion polymerization of vinyl acetate. Effects of mixing and reactor type on polymer properties. *Journal of Applied Polymer Science* 1982, 27, (6), 2249-2267.
  107. Lowell, A. I.; Mageli, O. L. Polymerization of polyvinyl acetate with an initiator of t-butyl peroxyvalate and subsequent hydrolysis to produce polyvinyl alcohol. 1964.
  108. Noro, K.; Morimoto, G.; Uemura, E., Solution polymerization of vinyl acetate with oxidation-reduction initiators at low temperatures. IV. Polymerization in a diisopropyl peroxydicarbonate:dimethylaniline system. *Kobunshi Kagaku* 1962, 19, 407-412.
  109. Friedlander, H. N.; Harris, H. E.; Pritchard, J. G., Structure - property relationships of poly(vinyl alcohol). I. Influence of polymerization solvents and



- temperature on the structure and properties of poly(vinyl alcohol) derived from poly(vinyl acetate). *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 1966, 4, (5), 649-664.
110. Harris, H. E.; Pritchard, J. G., Determination of 1,2-glycol units in polyvinyl alcohol. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1964, 2, (8), 3673-3679.
111. Bristol, J. E. Preparation of polyvinyl alcohol having improved color properties by treating the polyvinyl ester with an alkali metal borohydride. 1972.
112. Bristol, J. E. Preparation of polyvinyl alcohol having improved color properties by treating the polyvinyl ester with an alkaline earth metal hydride. 1972.
113. Lssh PVA Grades and Specifications; Chang Chun Petrochemical CO., LTD.: Taipei, 2004.
114. 部編大學用書 高分子物性 邱顯堂 著
115. 部編大學用書 高分子物理與機械性質(上) 國立清華大學 胡德教授
116. 部編大學用書 高分子物理與機械性質(下) 國立清華大學 胡德教授
117. 水溶性聚乙烯醇的製造與應用技術 項愛民 田華峰 康智勇 著
118. 吳佳學(2015) 聚乳酸高分子於靜態與連續檢切下之結晶行為與流變性質。東海大學化學工程與材料工程研究所博士論文。

## 附錄

### App. A 溫度與澱粉黏度的關係

Table A - 1 溫度與澱粉黏度關係

T (°C)	$\eta$ (Pa.s) calculated
60.65	6.142894
60.65	5.975377
61.668	5.975377
61.668	5.975377
60.65	5.975377
60.65	5.975377
60.65	5.975377
61.668	5.807859
60.65	5.807859
61.668	5.975377
61.668	5.975377
61.668	5.975377
60.65	5.807859
61.668	5.807859
60.65	5.807859
60.65	6.142894
60.65	5.975377
61.668	5.975377
61.668	5.975377
60.65	5.975377
60.65	5.975377
60.65	5.975377
61.668	5.807859

60.65	5.807859
61.668	5.975377
61.668	5.975377
61.668	5.975377
60.65	5.807859
61.668	5.807859
60.65	5.807859
60.65	6.142894
60.65	5.975377
61.668	5.975377
61.668	5.975377
60.65	5.975377
60.65	5.975377
60.65	5.975377
61.668	5.807859
60.65	5.807859
61.668	5.975377
61.668	5.975377
61.668	5.975377
60.65	5.807859
61.668	5.807859
60.65	5.807859
60.65	6.142894
60.65	5.975377
61.668	5.975377
61.668	5.975377

App. B 拍攝 PVA 混和溶液隨時間變化的圖片

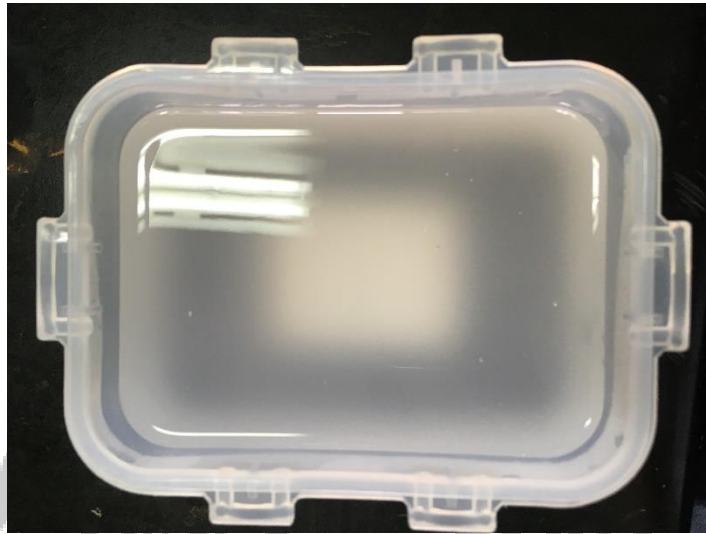


Figure B - 1 BF05 固成分為 10wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 0 分鐘變化的圖。



Figure B - 2 BF05 固成分為 10wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 5 分鐘變化的圖。

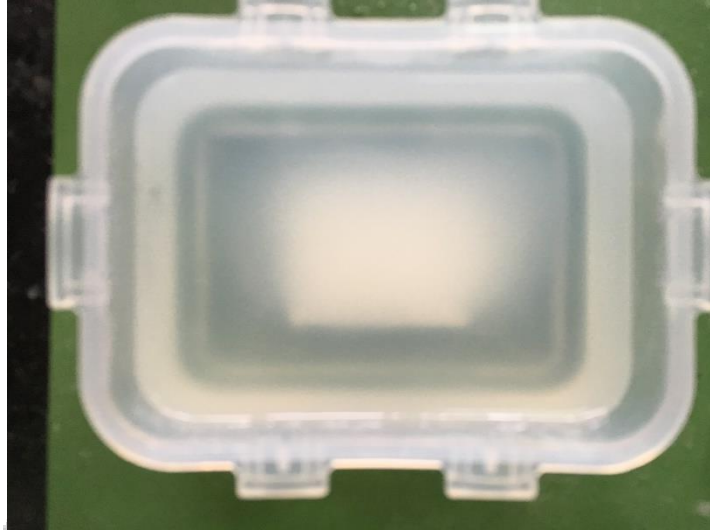


Figure B - 3 BF05 固成分為 10wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 10 分鐘變化的圖。



Figure B - 4 BF05 固成分為 10wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 20 分鐘變化的圖。

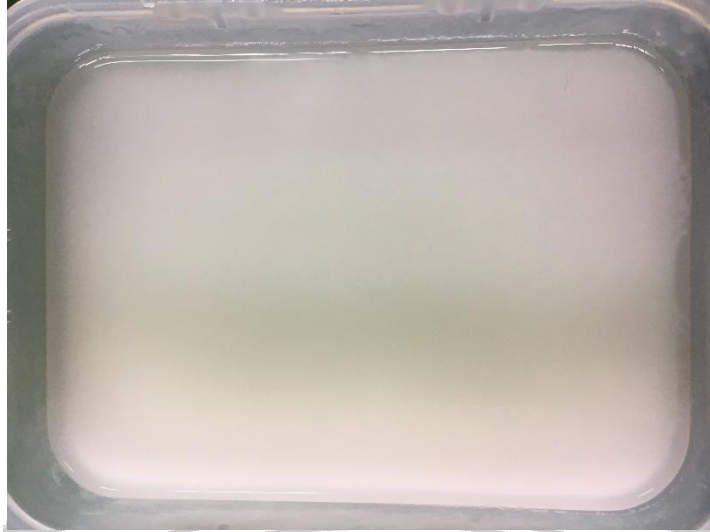


Figure B - 5 BF05 固成分為 10wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 40 分鐘變化的圖。



Figure B - 6 BF05 固成分為 10wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 60 分鐘變化的圖。



Figure B - 7 BF05 固成分為 10wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 120 分鐘變化的圖。



Figure B - 8 BF05 固成分為 10wt% 添加 3.0wt% 小麥澱粉在 60°C 情況下，經過 180 分鐘變化的圖。