

目錄

壹、緒論.....	1
1-1 研究背景與動機.....	1
1-2 研究方法與目的.....	2
貳、文獻回顧.....	3
2-1 生物可分解高分子材料.....	3
2-2 聚乳酸介紹.....	3
2-2-1 聚乳酸之合成.....	4
2-2-2 聚乳酸之光學活性與結晶.....	5
2-2-3 回收聚乳酸之降解.....	7
2-3 聚碳酸酯.....	12
2-4 聚琥珀酸丁酯及其共聚物.....	14
2-5 高分子混摻.....	16
2-5-1 高分子混摻相容性狀態.....	17
2-5-2 溶解度參數.....	19
2-5-3 相容劑.....	19
2-5-4 改質合膠流變性質.....	25
2-6 高分子合膠介面層與介面張力.....	26

2-6-1 介面層的形成	27
2-6-2 介面張力	28
參、實驗方法	29
3-1 實驗材料	29
3-2 實驗儀器裝置	32
3-3 合膠製備方法	33
3-3-1 塑譜儀熔融混煉法	33
3-3-2 官能化回收聚乳酸	34
3-3-3 PC/PLA 共聚物製備	35
3-3-4 PC/PLA 合膠增容劑比例組成	36
3-4 成分分析	37
3-4-1 傅立葉紅外光譜 FT-IR	37
3-4-2 官能度分析	37
3-5 掃描式電子顯微鏡之微結構及分散性分析	39
3-6 熱分析	39
3-6-1 熱重分析	39
3-6-2 示差掃描熱卡計	40
3-6-3 熱變形測試	40
3-6-4 熱機械分析	40

3-7 動態機械性質分析	42
3-8 衝擊測試	42
3-9 旋轉式流變儀	43
3-10 分子篩滲透層析儀	43
肆、結果與討論	44
4-1 官能化 PLA.....	44
4-1-1 PLA 熱水解	44
4-1-2 官能化 PLA 傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)分析	45
4-1-3 官能化 PLA 分子量與官能度分析	48
4-2 官能化 PLA 增容補強 PC/PLA	49
4-2-1 不同型態增容劑之影響	49
4-2-2 不同分子量環氧化 PLA 之影響	65
4-3 PC/PLA/PBSL 三成分合膠改質	88
4-3-1 PBSL 之增韌性質	88
4-3-2 增容劑改質三成分合膠	90
4-4 合膠衝擊斷面 SEM 影像	104
伍、結論.....	106
5-1 官能化 PLA 分析.....	106
5-2 官能化 PLA 增容補強 PC/PLA 合膠.....	107

5-2-1 不同官能基之影響	107
5-2-2 不同分子量環氧化 PLA 之影響	108
5-3 PC/PLA/PBSL 三成分合膠改質分析	109
陸、參考文獻	110

圖目錄

圖 2-1 高分子量聚乳酸合成方法	5
圖 2-2 聚乳酸之不同光學異構物	6
圖 2-3 聚乳酸鹼催化水解隨機斷鏈反應機制	9
圖 2-4 聚乳酸 β 氫轉移反應機制	9
圖 2-5 MA/GMA 接枝 PLA 反應機制	10
圖 2-6 商用鏈延長劑 Joncryl [®] 4368 結構式圖	11
圖 2-7 環氧化 PLA 反應機制	11
圖 2-8 聚琥珀酸丁酯合成酯化反應示意圖	15
圖 2-9 聚琥珀酸丁酯合成中酯交換反應示意圖	15
圖 2-10 聚琥珀酸丁酯-乳酸共聚物合成示意圖	16
圖 2-11 雙成分合膠相容性示意圖	18
圖 2-12 接枝式共聚物分子結構示意圖	22
圖 2-13 嵌段式共聚物分子結構示意圖	22
圖 2-14 加入嵌段式共聚物合膠兩相間介面示意圖	22
圖 2-15 PC 與接枝式 PLA 反應機制示意圖	23
圖 2-16 二級羥基與碳酸酯基團酯交換反應機制示意圖	24
圖 2-17 環氧基與酚基反應機制示意圖	24
圖 2-18 改質合膠流變性質分析圖	25

圖 2-19 介面區兩相擴散示意圖	27
圖 2-20 分散相破碎機制示意圖	28
圖 3-1 聚乳酸結構式圖	29
圖 3-2 聚碳酸酯結構式圖	29
圖 3-3 聚琥珀酸丁酯-乳酸共聚物結構式圖	30
圖 3-4 環氧樹脂結構式圖	30
圖 3-5 馬來酸酐結構式圖	30
圖 3-6 甲基丙烯酸環氧丙酯結構式圖	31
圖 3-7 過氧化二異丙苯結構式圖	31
圖 3-8 塑譜儀圖	33
圖 3-9 環氧化 PLA 塑譜儀混煉圖	34
圖 3-10 改質合膠混煉圖	35
圖 4-1 熱水解 PLA 分子量與重量損失分析圖	45
圖 4-2 官能化 PLA 之 FT-IR 光譜圖	46
圖 4-3 改質 PC/PLA 合膠熱重分析圖	50
圖 4-4 改質 PC/PLA 合膠 DSC 分析圖	53
圖 4-5 改質 PC/PLA 合膠 DMA 分析圖	55
圖 4-6 改質 PC/PLA 合膠 TMA 分析圖	57
圖 4-7 改質 PC/PLA 合膠之熱變形分析	58

圖 4-8 改質 PC/PLA 合膠衝擊強度分析圖	60
圖 4-9 改質 PC/PLA 合膠流變性質分析圖	62
圖 4-10 改質 PC/PLA 合膠 SEM 影像	64
圖 4-11 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠之熱重分析圖	66
圖 4-12 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠之微分曲線圖	67
圖 4-13 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠一次升溫圖	70
圖 4-14 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠一次降溫圖	71
圖 4-15 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠二次升溫圖	72
圖 4-16 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠儲存模數圖	75
圖 4-17 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠損失模數圖	76
圖 4-18 H 增容雙成分合膠 TMA 分析圖	78
圖 4-19 L 增容雙成分合膠 TMA 分析圖	78
圖 4-20 H 增容雙成分合膠 HDT 分析圖	79
圖 4-21 L 增容雙成分合膠 HDT 分析圖	80
圖 4-22 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠衝擊強度分析圖	81
圖 4-23 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 G' 分析圖	83
圖 4-24 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 G'' 分析圖	84
圖 4-25 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 Eta* 分析圖	85
圖 4-26 添加不同濃度環氧化 PLA 合膠 SEM 影像	87

圖 4-27 三成分合膠改質之衝擊強度分析.....	89
圖 4-28 三成分合膠改質之熱重分析圖.....	91
圖 4-29 三成分合膠改質 DSC 分析圖.....	93
圖 4-30 三成分合膠改質 DMA 分析圖.....	96
圖 4-31 三成分合膠改質之熱機械性質分析圖.....	98
圖 4-32 三成分合膠改質之熱變形溫度分析圖.....	100
圖 4-33 三成分合膠改質之流變性質分析圖.....	102
圖 4-34 三成分合膠改質 SEM 影像.....	104
圖 4-35 合膠衝擊斷面 SEM 影像.....	105

表目錄

表 2-1 高分子溶解度參數表	19
表 3-1 實驗儀器裝置表	32
表 3-2 改質劑濃度	35
表 3-3 PC/PLA 中官能化 PLA 比例	36
表 3-4 改質 PC/PLA/PBSL 合膠比例	36
表 4-1 熱水解 rPLA 時間對分子量與重量損失表	45
表 4-2 PLA 於 FT-IR 中之特徵吸收峰	47
表 4-3 環氧化 PLA 於 FT-IR 中之特徵吸收峰	47
表 4-4 馬來酞化 PLA 於 FT-IR 中之特徵吸收峰	47
表 4-5 GMA 接枝 PLA 於 FT-IR 中之特徵吸收峰	47
表 4-6 官能化 PLA 分子量與官能度分析	48
表 4-7 改質 PC/PLA 合膠熱重分析表	51
表 4-8 改質 PC/PLA 合膠 DSC 表	53
表 4-9 改質 PC/PLA 合膠 DMA 分析表	56
表 4-10 改質 PC/PLA 合膠熱膨脹係數與熱變形溫度分析表	59
表 4-11 改質 PC/PLA 合膠衝擊強度分析	60
表 4-12 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠熱重分析表	68
表 4-13 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 DSC 分析表	73

表 4-14 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 DMA 分析表	77
表 4-15 添加 H 與 L 合膠熱膨脹係數與 HDT 分析表	80
表 4-16 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠衝擊強度分析表	82
表 4-17 三成分合膠改質之衝擊強度分析表	89
表 4-18 三成分合膠改質之熱重分析表	92
表 4-19 三成分合膠改質 DSC 分析表	94
表 4-20 三成分合膠改質 DMA 分析表	97
表 4-21 三成分合膠改質之熱膨脹係數與熱變形溫度分析表	100

壹、緒論

1-1 研究背景與動機

在現代工業上，常利用高分子以化學改質或物理共混來製造高性能的新興高分子材料，此技術也是近來塑膠材料發展的重要研究之一。兩種或兩種以上高分子經混煉後取各組成之優勢，並使其缺點獲得改善，展現單一高分子無法達到的性質。

聚乳酸是一種以玉米提煉的乳酸單體經化學合成的新型生物可分解高分子材料，它有良好的細胞相容性、生物可分解性、生物可吸收性，其分解後的乳酸可以參與人體的醣類代謝循環，可應用在生醫材料上^[1]；所以它的出現可以大幅減少人類對石油的依賴。但是聚乳酸本身的加工性不好，例如耐久性、抗衝擊性差與容易水解等，還有小於 10% 的斷裂伸長率，因此它不適合應用於需要高機械性能的加工，除非將它適當地改質。

聚碳酸酯為五大泛用工程塑膠之一，為熱塑性材料，所以無明顯的熔點。聚碳酸酯的高透明性與高韌性為其最大特色，且兼具耐熱性、尺寸安定性及低介電損失等優良性質，廣泛地應用於光學、電子、機械、汽車、醫療和建材等領域上。

1-2 研究方法與目的

聚碳酸酯本身具有高耐熱性與高韌性，而 PLA 正好與之相反，因此本研究選用 PC 與 PLA 進行混煉，以增加 PLA 機械性質與耐熱性，同時也提升 PC 的生分解性。但是 PC/PLA 相容性差，所以在未增容前，各個性質的表現不佳。因此利用馬來酸酐優良的親水性能，與在聚乳酸加工溫度區間反應活性大、極性強、不易發生自聚的特性；甲基丙烯酸環氧丙酯和環氧樹脂的環氧基，易與聚乳酸末端的羧基產生反應而擴鏈的特質，製備了官能化 PLA 作為增容劑，進而達到改質效果。但由於 PLA 本身韌性很低，加入官能化 PLA 後韌性方面的補強有限，因此加入 PBSL 以提升合膠衝擊強度。

貳、文獻回顧

2-1 生物可分解高分子材料

生物可分解高分子材料(biodegradable Materials)，又稱為「綠色塑膠」，一般以可不斷重複取得的天然資源，如微生物、植物、動物，所製成的一種聚合物。傳統的塑膠材料不能被微生物分解成水和 CO₂，如：PE、PVC、PS、PP...等。生物可分解材料曝露在空氣中時，並不會進行分解，但在有足夠的溼度、氧氣與適當的微生物存在的自然掩埋或堆肥環境中，可被微生物所分解。

2-2 聚乳酸介紹

20 世紀以來，以石油等石化資源作為原料的合成高分子產品擴大規模地生產、消費以及廢棄，造成廢棄物無法處理與石油資源減少，塑膠成本上漲等兩大問題，使尋找具有生物降解性的材料日益重要，其中以化學方式合成的生物可裂解性高分子較有發展潛力，主要為脂肪族聚酯(aliphatic polyester)，聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)及聚己內酯(PCL)等。具有生物降解性能的材料在堆肥條件下可分解成二氧化碳及水，降低了有別於石化產品製程中 CO₂ 排放量及固體廢棄物，並可降低對石油的過度依賴。但聚乳酸玻璃轉移溫度、熱變形溫度、韌性都低，因此需加入其他材料，以提升其性質。

2-2-1 聚乳酸之合成

合成聚乳酸主要有兩種方式，一種是將乳酸原液直接進行縮聚合反應 (polycondensation)；另一種是將丙交酯(lactide)進行開環反應(ring-opening polymerization)。縮聚合反應是在真空條件下使之脫水縮聚，產物須移除水分與雜質，因此只能聚合出分子量較低的聚乳酸寡聚物；而開環聚合反應則沒有水分子破壞高分子鏈聚合，可以合成出分子量達百萬的聚乳酸高分子。

縮聚合反應(condensation polymerization)^[1]通常是將乳酸加熱，直接在 130°C ~190°C 反應，反應過程中乳酸縮聚合產生的水，可藉由真空或通氮的方式移除，也可以使用催化劑如質子酸 HBr 或路易士酸 ZnCl₂ 加速反應。

開環聚合反應(ring-opening polymerization)^[2]，乳酸在適當的條件下移除水分產出低分子量的預聚合物(pre-polymer)，預聚合物經過催化及聚合作用脫水變成丙交酯(lactide)，使用丙交酯單體在觸媒催化下進行開環聚合反應，可以得到高純度及高分子量的聚乳酸，是目前製備聚乳酸最普遍的方式。

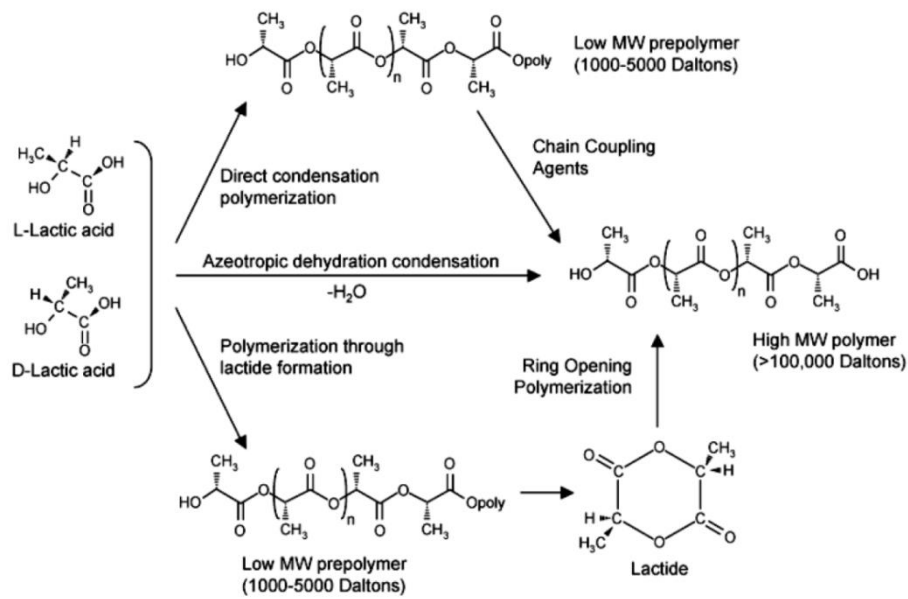


圖 2-1 高分子量聚乳酸合成方法^[2]

2-2-2 聚乳酸之光學活性與結晶

乳酸分子由於具有不對稱碳原子(chiral center)，所以有不同光學活性(optic activity)的光學異構物(enantiomers)，依據碳不對稱中心的周圍分子空間排列順序來定義，由最大的原子或基團排列到次小的，若呈順時鐘排列，標示為D，若呈逆時鐘排列，則標示為L。以不同光學異構物的丙交酯進行聚合，將得到不同結構與特性的聚乳酸，製備獲得3種形式的Lactide化學結構：L-Lactide、D-Lactide和meso-lactide(包含D,L lactide 和L,D lactide 2種)^[3]，而結構中光學活性中心的分佈與含量是影響聚乳酸基本物性最重要的因素。

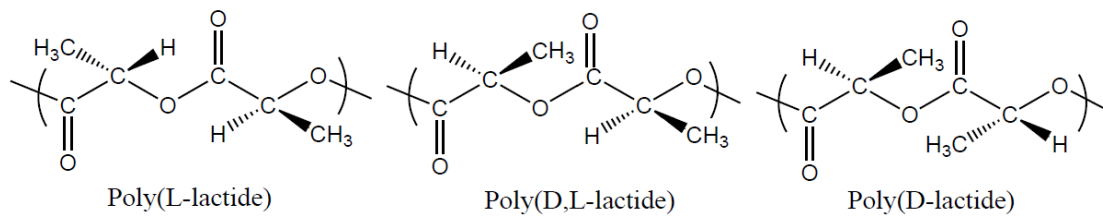


圖 2-2 聚乳酸之不同光學異構物^[4]

結晶度會影響材料的力學性質、膨潤程度與降解的速率。結晶度對應的是高分子材料中結晶區域所佔的比例大小，對聚乳酸分子而言，其結晶度除了受到分子量影響外，主要受合成之環狀雙分子的光學活性影響。具單一光學相的高分子，如 poly(L-lactide)，其結晶性較佳，力學強度也較強，降解速率會較慢。反之，若加入其他光學相的分子所聚合出的高分子，如 poly(DL-lactide)，其側鏈甲基位置隨機不規律，因此會影響原先的結晶性，為非結晶高分子。Cam 等人^[5]的研究顯示，分子量越低的 L 型聚乳酸，較容易生成結晶，其結晶度也較高。此外，聚乳酸屬於結晶速率較慢的高分子，因此除了結晶度高低以外，結晶速率亦是高分子在應用上的主要考量因素之一。

2-2-3 回收聚乳酸之降解

聚乳酸是生物可分解高分子材料且具有熱塑性，能夠和普通高分子一樣進行押出、吹膜、射出、紡絲等各種成型加工製造。廢棄聚乳酸產品有許多回收方式，如自然分解、堆肥、焚化等方式，聚乳酸分子由於受熱和應力作用，在高溫下會受微量水分、酸鹼等雜質及氧的作用而發生分子量降低或分子結構改變等化學變化，這種變化稱為降解，降解程度的大小反應了聚乳酸的物性及化性優劣。

而聚乳酸在自然環境下的降解速率在所有生物降解材料中屬於較慢的一種。土壤研究表明根據土質不同經過幾年能逐步分解，最後變成二氧化碳及水。但在堆肥中聚乳酸降解速度很快。如果在農業、畜牧業廢棄物組成的堆肥中聚乳酸分解速度又更加快速，快則一週慢則一個月能夠完全分解。因此若應用在農業及畜牧業，使用完後直接與農業及畜牧業廢棄物堆肥，可將其快速分解，並改良土質。

i. 聚乳酸降解機制

聚乳酸的生物降解機制不同於纖維素、天然聚合物或是一般生物降解樹脂 PCL、PHB、PBS 等直接與酶反應而通過表面侵蝕方式造成降解作用。大量研究表明^[6]，聚乳酸不直接接受酶的攻擊，而是在自然降解環境或堆肥環境下首先發生簡單的水解作用，使內部分子量降低，分子骨架破裂形成較低分子量的組成。這種降解過程首先會先發生在非結晶區表面，這些最先形成的較低分子量的組分。此時總體重量並不會降低，當降低分子量大約10000~20000 程度方可進一步在酶

的作用下產生作用，變成二氧化碳和水，而使過程得以完成，且在此階段聚乳酸重量開始明顯降低。

ii. 聚乳酸之水解機制

當分子量足夠高時聚乳酸是不溶於水的，酯基水解後可形成可溶性的單具體和單體(圖2-3)。聚乳酸的熱水解包括主鏈鹼催化水解隨機斷鏈與 β 氫轉移反應。因為水解速度較慢，故加入催化劑與提高反應溫度，以加快熱水解速率。聚乳酸的熱水解是在高於 180°C 時，通過主鏈隨機斷鏈而進行。末端基團亦可催化聚乳酸的熱水解，但須在 270°C - 360°C 時。其中 β 氫轉移反應(圖2-4)，可得到乙烯基酯與酸末端基。聚乳酸的水解機制和性質受到很多因素影響，包括材料性質和水解介質的性質，材料性質包括分子量及分子量分佈、異構體含量、結晶度、取向度、材料的尺寸與形狀、殘留的乳酸量、殘留的催化劑量、共聚物／共混物／複合材料的組成含量等，水解介質的性質包括溫度，濕度、水的擴散性質等因素^[7]。

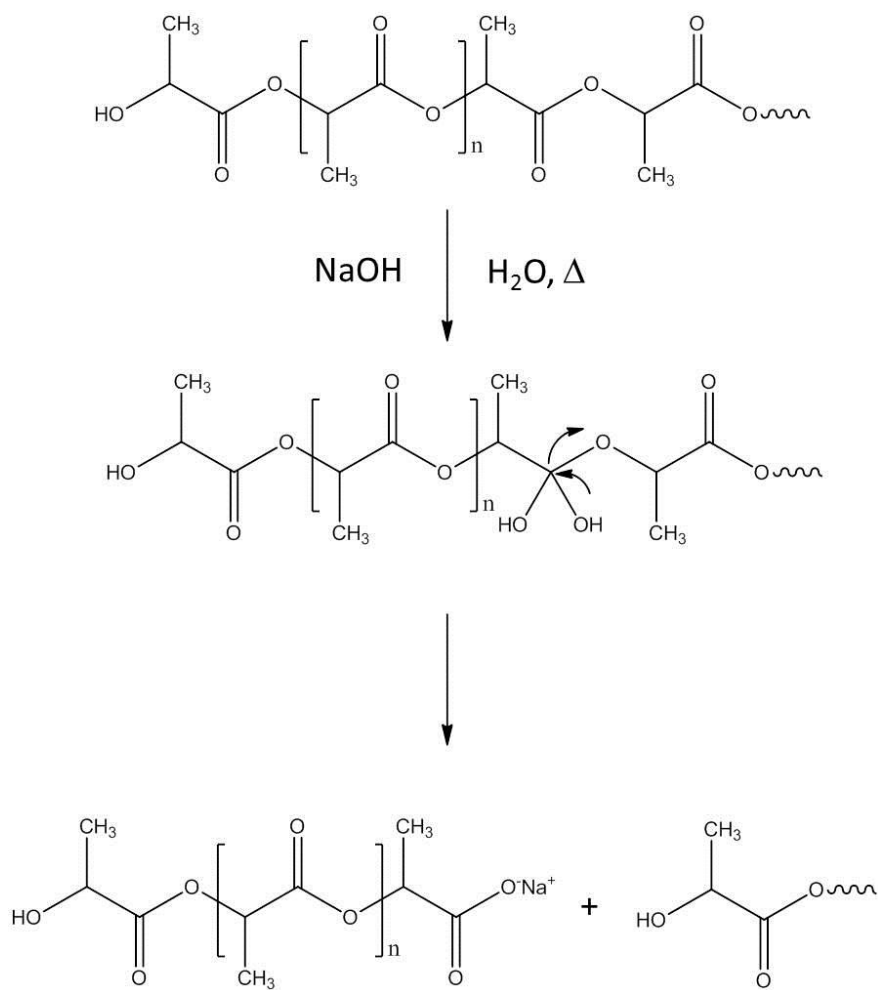


圖 2-3 聚乳酸鹼催化水解隨機斷鏈反應機制^[7]

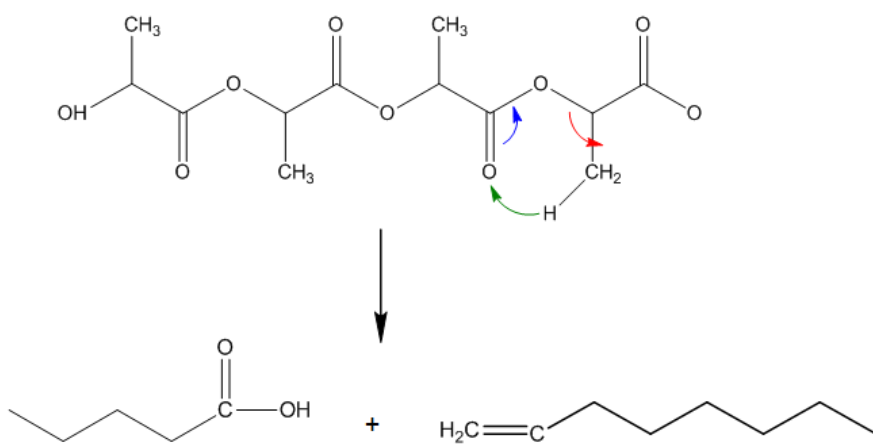


圖 2-4 聚乳酸β氫轉移反應機制^[7]

2-2-4 聚乳酸之官能化

i. MA/GMA 接枝 PLA 反應機制

PLAgMA 接枝的第一步驟是 DCP 分解成自由基($RO\cdot$)，再經由脫氫機制啟動大分子自由基($PLA\cdot$)，但是 MA 因為其結構對稱性與 $-CH=CH-$ 周圍的電子密度低的關係，所以對大自由基的反應不是很高，導致接枝反應並沒有那麼活躍^[8]。

PLAgGMA 是經由自由基聚合而成，是透過作為起始劑的過氧化物，斷掉 PLA 的氫鍵去形成一個大分子的自由基^[9]。

一般商業常用 Joncryl[®] 4368(圖 2-5)作為鏈延長劑^[10]，Joncryl[®] 4368 側鏈具一環氧基，因此改質效果與 GMA 相似。

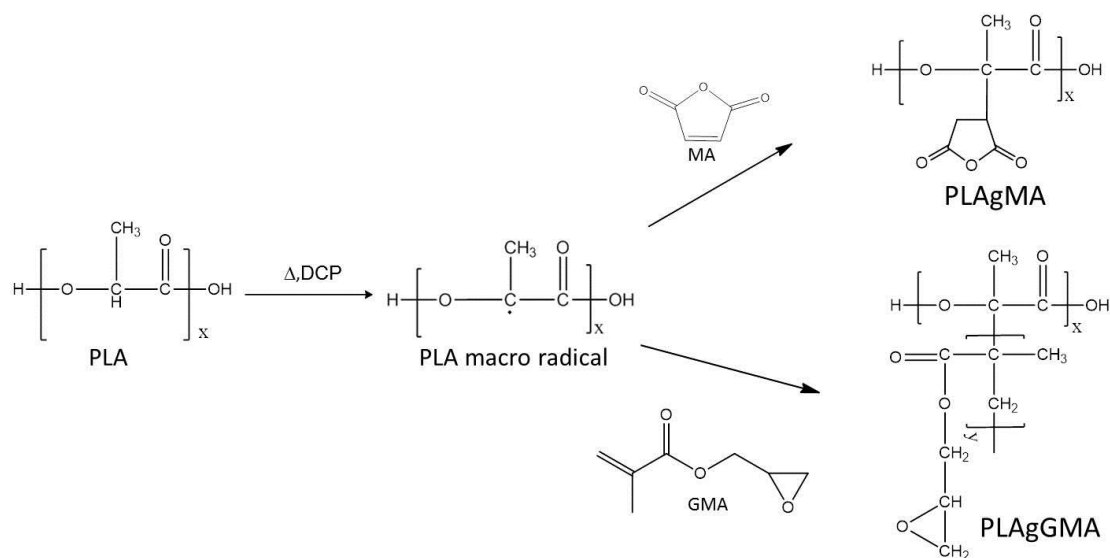


圖 2-5 MA/GMA 接枝 PLA 反應機制

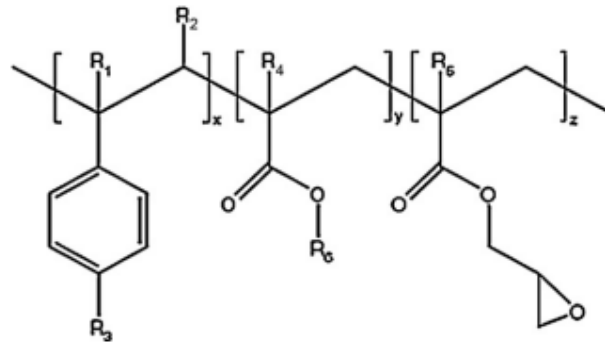


圖 2-6 商用鏈延長劑 Joncryl[®] 4368 結構式圖

ii. 環氧化 PLA 反應機制

PLA 可以藉由與環氧樹脂反應而擴鏈，環氧基可以與羧基和羥基反應，而其中又以羧基反應較為強烈，開環的環氧樹脂會與 PLA 斷了氫鍵的羧基結合在一起。與接枝式複雜的結構不同，環氧化 PLA 為末端官能化，結構較呈線性^[10]。

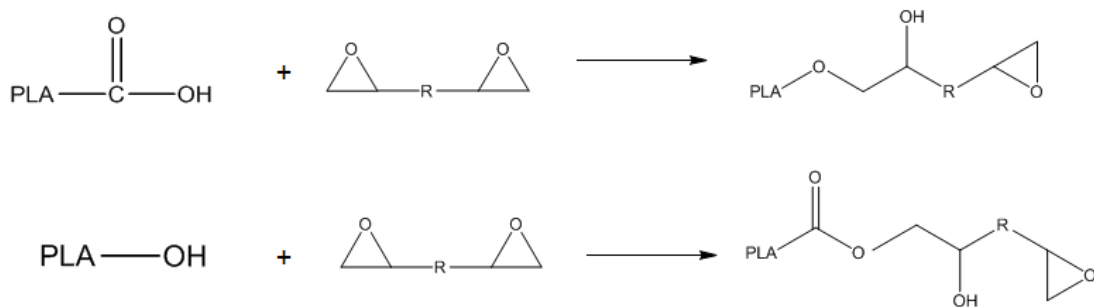


圖 2-7 環氧化 PLA 反應機制

2-3 聚碳酸酯

聚碳酸酯(polycarbonate，簡稱 PC)屬工程塑膠之一種，故 PC 亦具有較高耐衝擊性、耐熱性等工程塑膠特性。PC 為泛用工程塑膠中唯一具有透明性者，其高韌性及高透明度為最大特色，故素有「透明鋼」之稱，兼具耐燃性、耐衝擊性、良好的介電性能、耐熱耐寒性和成型加工性能，廣泛應用於光學鏡片、光碟片基材、電器、建材、汽車等領域。

聚碳酸酯的合成方法很多，工業生產主要有光氣化法^[11] (介面縮聚)和酯交換法(熔融縮聚)兩種，分別得到光氣法聚碳酸酯和酯交換法聚碳酸酯兩種產品，兩種方法均可採用間歇或連續方式生產。

(一)、光氣化法

主要包括縮聚與後處理兩部分。在強烈攪拌下，將光氣通入惰性溶劑和雙酚 A 的氫氧化鈉水溶液中，在兩相介面處進行縮聚反應，反應過程中可加入催化劑。反應產物經破乳、分離、水洗及乾燥，即得白色聚碳酸酯粉末。該法優點是反應在常溫常壓下進行，設備簡單，可製得高分子量的聚合物(分子量 3 萬~10 萬)。缺點是光氣毒性大，需特殊防護，產物需經後處理及造粒，溶劑需精餾回收，流程複雜。

(二)、酯交換法

主要包括酯交換、縮聚和酸浸中和三部分，由碳酸二苯酯與雙酚 A 進行反應，得到分子量為 2.5 萬~5 萬的聚碳酸酯。該法優點是所用原料碳酸二苯酯製備容

易，純度較高，生產的聚碳酸酯可省去後處理，樹脂從縮聚反應器出料後可直接造粒和包裝。缺點是生產條件苛刻，需高溫及高真空，物料熔融黏度大，要求特殊的攪拌裝置，較難製得高分子量的聚碳酸酯。

聚碳酸酯可用注射成型、擠出和熱成型等加工方法製成板、管、棒等型材和各種實用製品，也可用吹塑、流延等方法製成薄膜。聚碳酸酯的模塑製品尺寸穩定性好精確度高，通常不必再進行二次加工。儘管 PC 具有許多優異性能，但它的高剛性與大空間阻位使其具有較高的熔體黏度，且耐溶劑性和耐磨損性較差，因此加工困難，易開裂，所以對 PC 改性研究成為 PC 應用研究最重要的課題，目前聚合物合金化為 PC 改性重要途徑。

聚碳酸酯可用於齒輪等機械、汽車零件與電動工具外殼等。其具有透明性、耐候性以及良好的抗衝擊性，能夠用於製作防彈窗、機器防護罩、照明設備以及電子電器領域；透明性和耐高溫性，使它在食品行業中可用於製造杯子、餐具、水壺和冷水瓶乃至微波爐容器等，特別是在低溫條件下，對抗衝擊強度較高的場合更是聚碳酸酯可以大量應用的領域。

2-4 聚琥珀酸丁酯及其共聚物

聚琥珀酸丁酯 Polybutylene succinate (PBS) 為一種合成脂肪聚酯。合成 PBS 主要有酯交換反應與酯化反應兩種途徑。酯交換反應從琥珀酸二酯與丙二酸開始進行酯化反應。而酯化琥珀酸與 1,4- 丁二醇是產生 PBS 中最常見的方式。首先，將過量的二醇與二酸酯化形成 PBS 寡聚物，同時消除水(圖 2-8)，再將這些寡聚物在真空下進行酯交換反應以形成高莫耳質量聚合物。此步驟需要加入催化劑，如鈦，鋯，錫或鍺的衍生物(圖 2-9)^[12]。

PBS 呈乳白色，無嗅無味，易被自然界多種微生物或動植物體內的酶分解、代謝，而轉為二氧化碳和水，是個典型可生物降解的高分子材料，具有良好的生物相容性和生物可吸收性。PBS 柔韌且具耐熱性。可以用來作為高分子基材或改質劑。PBS 還用於包裝(食品)、覆蓋膜、纖維/紡織品、消費品、電氣和電子、汽車內飾等。密度 1.26g/cm^3 ，熔點 115°C ，玻璃轉移溫度 -30°C 。有良好的熱、機械性能，類似於聚乙烯和聚丙烯^[13]。

聚琥珀酸丁酯-乳酸共聚物[poly(butylene succinate-co-L-lactate)]，又稱聚丁二酸丁二酯-丙交酯，由三菱化學開發之產品，將 1,4-丁二醇(butanediol)與丁二酸(succinic acid)經由脫水聚縮合反應，即可得到聚丁二酸丁二酯-丙交酯(PBSL)，如圖 2-10，商品名稱為 GS PLA。白色顆粒，無嗅無味，其加工性能在目前生分解塑料中最佳，可用於做垃圾袋、包裝袋、化妝品瓶、各種塑料卡片、嬰兒尿布、農用材料及藥物緩釋載體基質等，還有涉及到環境保護的各種塑料製品，如土木

綠化用網、膜等。可用於包裝、餐具、化妝品瓶及藥品瓶、醫療用品、農用薄膜、農藥及化肥緩釋材料、生物醫用高分子材料。一般傳統的加工機械上，同時可以共混大量碳酸鈣、澱粉等填充物，得到價格低廉的製品。另外 PBSL 只有在堆肥、水解等接觸特定微生物條件下才發生降解，在正常的保存和使用下性能非常穩定。

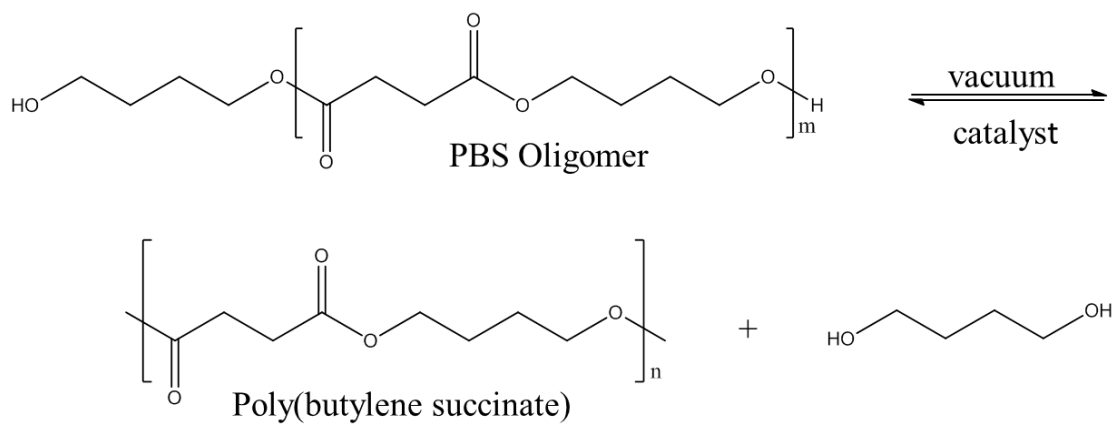


圖 2-8 聚琥珀酸丁酯合成酯化反應示意圖

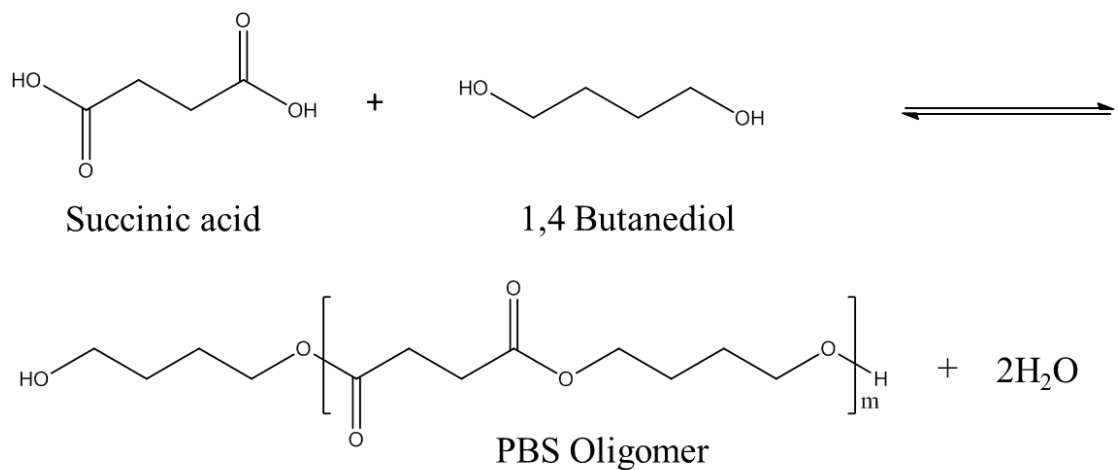


圖 2-9 聚琥珀酸丁酯合成中酯交換反應示意圖

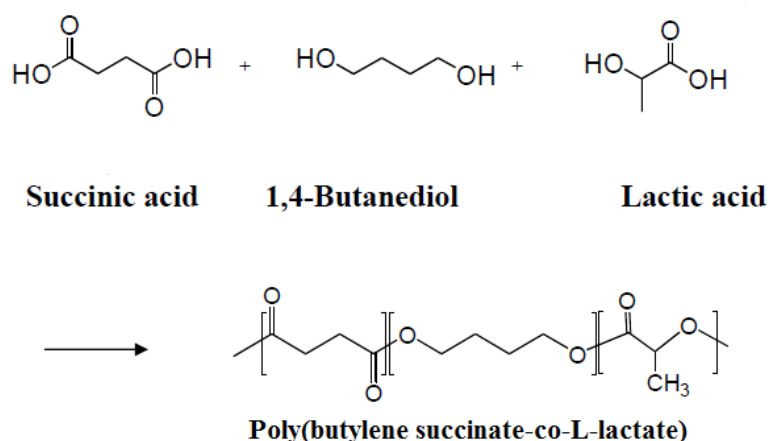


圖 2-10 聚琥珀酸丁酯-乳酸共聚物合成示意圖

2-5 高分子混摻

高分子混摻(polymer blends)技術能根據不同的使用目的創造為其量身訂做、並且符合經濟效益的新材料。使用兩種或兩種以上的高分子材料進行混合的加工技術，是開發新型功能性高分子材料最簡單又快速的方式之一；高分子混摻可藉由改變材料選擇及組成比例調整，設計出不同特性的高分子材料。當混合物達到分子級均勻度就屬於相容性混摻 (miscible blend) 材料；若選擇的材料不相容，則會產生相分離的現象，為非勻相混摻系統。

2-5-1 高分子混摻相容性狀態

合膠是指兩種或兩種以上的高分子經由溶劑或熔融的方式加工混摻。混摻的效果或互容的程度，會影響合膠的物性與實用性，所以合膠中各成分間的相容性成為關鍵性的問題。一般而言，高分子混摻的情況大致可分成三種型態，圖 2-11 中 A 與 B 為 Tg 不同的兩個高分子^[14]：

(a).完全相容 (miscible)

此類型的摻合物能完全均勻混合且無明顯的介面，完全相容的摻合物具有單一的型態與性質，如單一的玻璃轉移溫度或熔點等。

從圖 2-11 DMA 損失模數觀察，兩個高分子的 Tg 峰，融合為一個較寬廣的峰，微結構中兩高分子呈現均一相狀態，無法分辨連續相與分散相。

(b).完全不相容 (immiscible)

此類摻合系統的各成分是以相分離的狀態存在，故不具有均一的型態及性質，大部分的摻合系統均屬此類。相分離的合膠中各成分含量較多者稱為連續相 (continuous phase)，含量較少，並分布在連續相中者稱為分散相 (dispersed phase)。從圖 2-11 DMA 損失模數觀察，有代表兩個高分子 Tg 的峰，Tg 點位置也與原高分子相同；微結構中分散相呈現較大顆粒狀。

(c).增容相容 (partially miscible)

此類型的高分子在某些組成可呈現均勻混合，其餘組成則相分離，其型態及性質由均一性逐漸轉成組成物質各自的特性，或是經由熱處理的溫度可發現其相分離的形態。從圖 2-11 DMA 損失模數觀察，有代表兩個高分子 Tg 的峰，但兩 Tg 峰較完全不相容的互相靠近，峰也變得較寬廣，代表有部分相容。微結構中分散相呈現的顆粒變小，兩相介面間有黏著層。

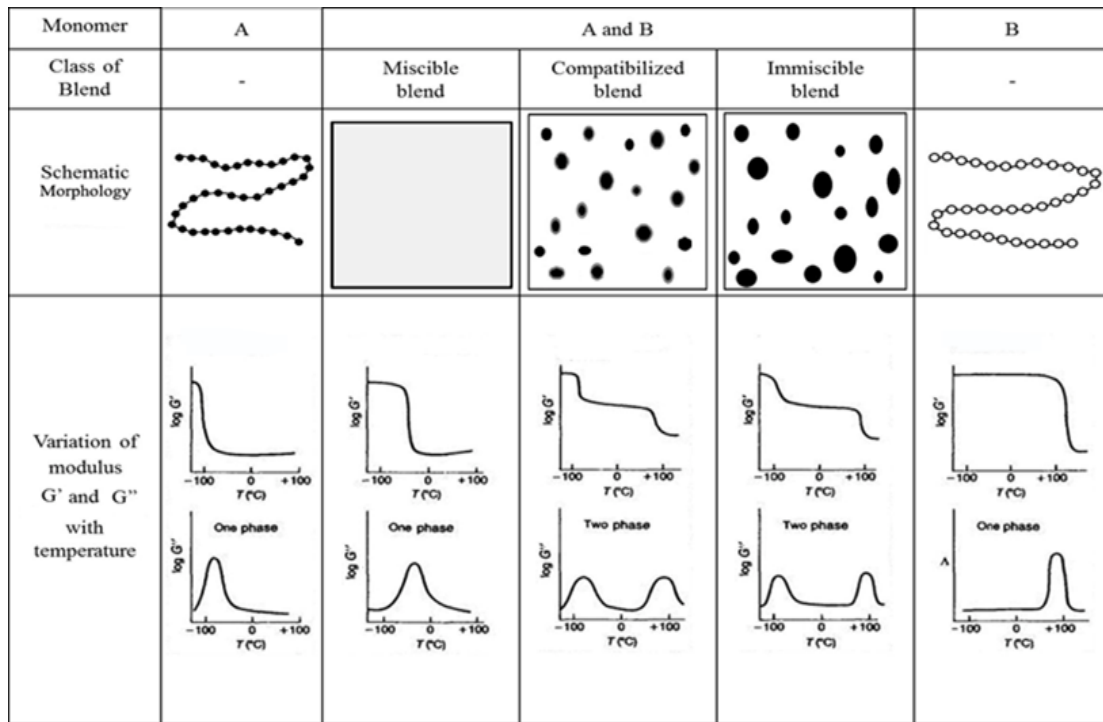


圖 2-11 雙成分合膠相容性示意圖^[15]

2-5-2 溶解度參數(solubility parameter δ)

溶解度參數可以用來估計高分子間相互作用的程度^[16]，它也是高分子間溶解度很好的指標。兩個高分子間若具有相近的溶解度參數，代表它們可能相容性高。而溶解度參數是以內聚能密度的平方根來做計算， $\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}}$ ， E_{coh} (J/mol)為內聚能， V (cm³/mol)為莫耳體積。

	PC	PLA	PBS
E_{coh} (J/mol)	87700	23300	59712
V (cm ³ /mol)	210.2	57.2	136.7
δ	20.4	20.2	20.9

表 2-1 高分子溶解度參數表

2-5-3 相容劑

當混摻合膠組成因不相容產生相分離時，材料使用範圍將受到限制，因此如何改進不相容共混體系的相容性，目前是一個十分重要的領域。增容是對不相容共混物的介面性質和形態進行改性，使用相容劑是一種解決高分子間相容性相當有效的方法，通過形態控制和介面改性，藉由高分子的分子間作用力來降低不相容高分子材料之間的介面張力，於高分子邊界形成黏著層增加相介面黏結力，幫助兩不相容高分子結合，提高相分散程度和形態結構的穩定性，使不相容共混物的性能大大提高，製備出工業上有應用價值的新材料。

相容劑要與高分子 A 或高分子 B 同時相容，應具備以下條件^[15]：①相容劑必須與 A 或 B 的鏈段相近或相似；②通過單體接枝使非極性化的 A 或 B 具有極性化；③可同偶聯劑的作用一樣，促使 A 或 B 的介面相容。相容劑的作用機制是集中在兩相介面處，改善兩相之間的介面結合。此外，相容劑還可以促進分散相組分在合膠中的分散，對提高合膠性能有重要意義。相容劑的類型依據其增容機制，將高分子相容劑分類為：(a)pre-made type(b)in-situ type

(a)pre-made type

顧名思義這類型相容劑需先行製備，在混摻的過程作為第三種組成額外添加；過程中主要是藉由化學結構相容特性為途徑，達到提升組成成分的相容性；過程中沒有任何化學鍵結的形成或破壞。此類相容劑本身沒有反應基團，依靠其大分子結構中同時含有與共混組分 A 或 B 相同或類似的分子鏈，分別與 A 和 B 發生物理纏結，因此可在 A 和 B 的兩相介面處產生“乳化作用”或“偶聯作用”，增加兩聚合物的相容性。

(b)in-situ type

混煉的過程中，在共混中聚合物組分的介面（interface）發生化學反應形成新的化學鍵，所以又可稱為化學增容，使原位（in-situ）形成的共聚合高分子相容劑提升系統中組成成分的相容性。在此通常利用高溫混煉或溶液法把相容劑直接添加至合膠中，使帶有反應性官能基之相容劑先與高性能塑膠或泛用塑膠反應，再與另一組分進行反應，使得高分子邊界上形成黏著層；但高性能塑膠在高溫下相當穩定，較不易與相容劑反應，方法雖然簡單但效果不一定理想。此類相容劑按其反應形式分為三類^[17]：①利用帶反應官能基的組分在熔融共混時就地形成接枝或嵌段共聚物；②加入至少能與其中一種共混組分發生反應的聚合物，通過共價鍵或離子鍵產生增容作用；③加入低分子組分產生催化作用，使共混物的形成與交聯反應同時進行。目前採用最多的是第一種類型，所涉及的官能基組分主要有酸酐、羧酸、胺、羥基化合物、環氧化合物、離子基團等。常用於反應增容的主要化學反應有醯胺化反應、醯亞胺化反應、酯化反應、胺解反應、酯交換反應、開環反應和離子鍵反應。

此外也可利用過氧化物使兩種或數種不同型態高分子經由化學鍵結將分子鍵結(linked)在一起，依據官能基存在的不同位置，形成嵌段型(block)或接枝型(grafting)相容劑。因嵌段型分子團存在不同高分子鏈段，在不同鏈段間不會相互影響，其聚合物具有兩個或兩個以上的玻璃轉移溫度。嵌段型(block)與接枝型(grafting)最大的差異在於分子上延長鍵(chain extension)的位置，接枝型的分枝鍵位於高分子主鏈的側鏈，使結構簡單之高性能塑膠具備可反應官能基，作為聚烯烴高分子與 Nylon 或聚酯類混摻材料之相容劑。

iii. 接枝、嵌段式共聚物與聚碳酸酯反應機制

PLA 與 MA、GMA 接枝後形成接枝式共聚物，能與 PC 的氫氧基反應(圖 2-15)，以增進 PC/PLA 合膠的相容性，其中 GMA 其環氧基與 PC 氫氧基反應性好，而 MA 因為其結構對稱性與 -CH=CH- 周圍的電子密度低的關係，與大自由基的反應不是很高，對 PC 的反應性也相對較低，因此馬來酞化後的 PLA 對 PC/PLA 合膠增容效果較 PLAGMA 有限。

而 PC 與環氧樹脂兩者相容，且酯交換反應性高(圖 2-16)，其中環氧樹脂的環氧基也能與 PC 氫氧基作用(圖 2-17)，再加上 PLA 與環氧樹脂形成結構為線性的嵌段式共聚物，因此 PC 與環氧化 PLA 反應強烈，增容效果較佳。

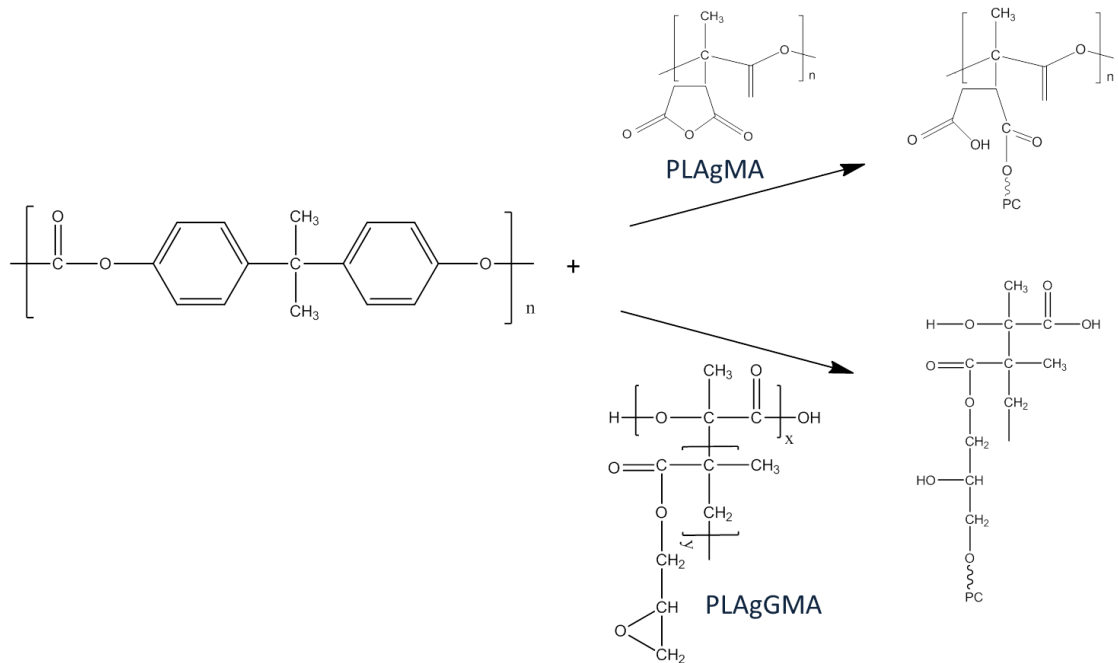


圖 2-15 PC 與接枝式 PLA 反應機制示意圖^[19]

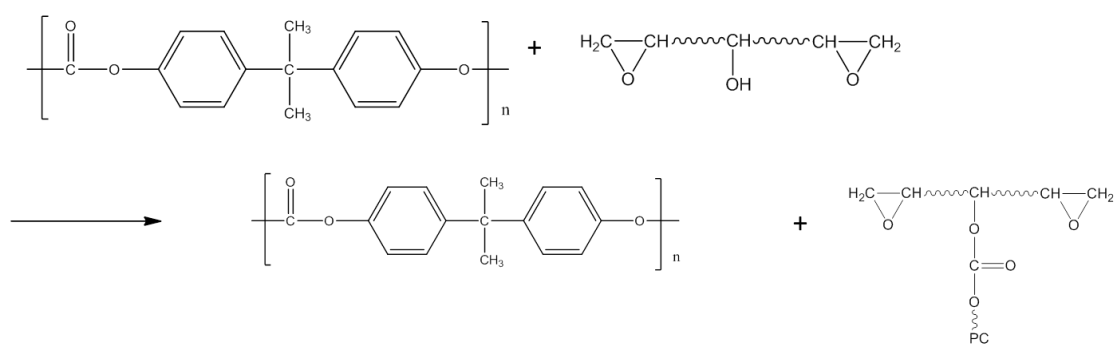


圖 2-16 二級羥基與碳酸酯基團酯交換反應機制示意圖^[20]

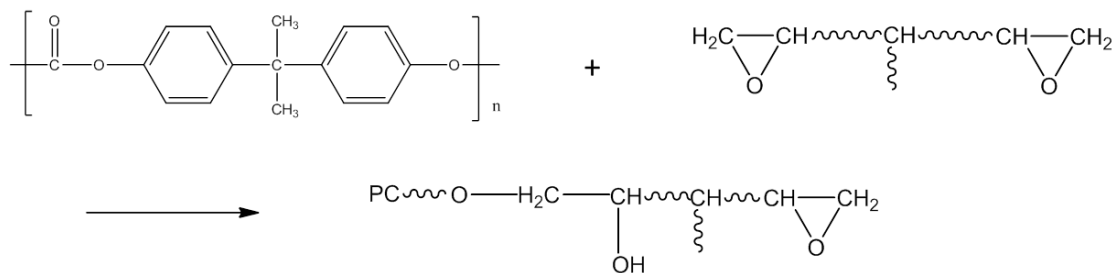


圖 2-17 環氧基與酚基反應機制示意圖^[20]

2-5-4 改質合膠流變性質

圖 2-18 符合 Maxwell model($G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$)純高分子儲存模數斜率為 2，損失模數為 1。混摻後的合膠 G' 和 G'' 都介於兩純高分子間。加入改質劑後， G' 和 G'' 都明顯上升，在低頻時出現平原區，代表在介面間的改質劑，可防止分散相顆粒間的聚集，因此合膠中顆粒變小，相容性增加，改質效果明顯。圖 2-18(c)， $\tan\delta$ 峰右移，且阻尼變低，在低頻時彈性增加^[21]。

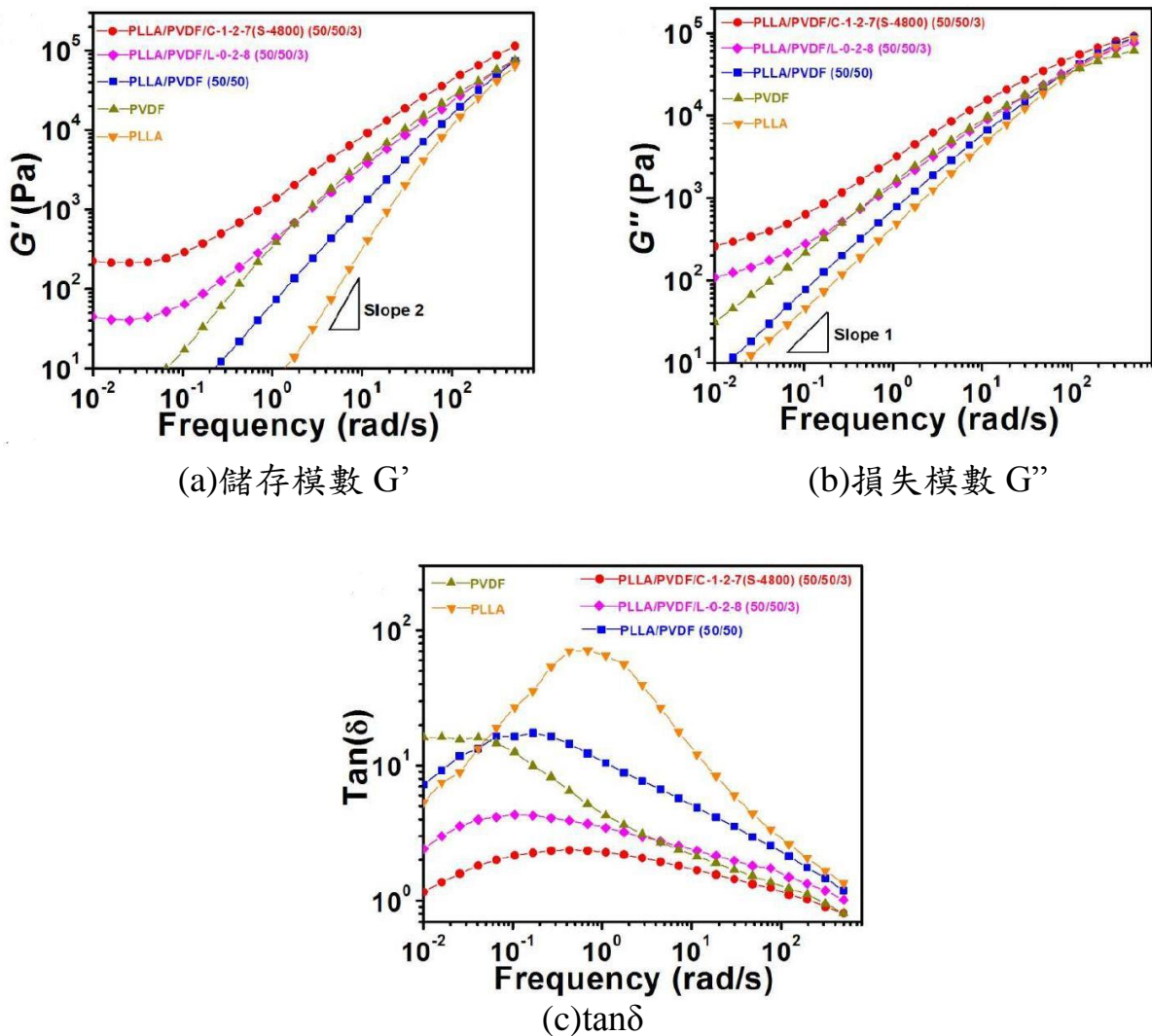


圖 2-18 改質合膠流變性質分析圖

2-5-5 PC/PLA 合膠改質

i. 增韌 PC/PLA 合膠

PLA 本身是低韌性與低耐熱性的高分子，而 PC 為高韌性的工程塑膠，可補強 PLA 韌性與耐熱性，但 PC 與 PLA 不相容，補強效果有限。文獻常使用低 Tg 的高分子來增韌 PLA 合膠，提升衝擊強度，但仍需加入改質劑增容。

ii. PC/PLA 耐溫改性

連續相若為半結晶高分子，它的耐熱性取決於結晶程度跟結晶速率，若無增容，則無補強效果。當高分子結晶度太高時，會對衝擊強度產生負面影響，導致熱變形溫度下降^[22]。通常加入低 Tg 的增韌劑後，熱變形溫度亦會下降。

2-6 高分子合膠介面層與介面張力

高分子合膠中除各相外，還有相與相間的介面層。外場作用特別是力場在合膠共混改性中材料中間的傳遞，介面層對其有決定性的影響。介面層對多相合膠體系性能的影響，尤其是力學性能，在一定程度上比各相本身的結構還重要。

2-6-1 介面層的形成

合膠體系相間介面層的形成可分為兩步，第一步是相間相互接觸，第二步是聚合物大分子鏈段之間相互擴散。增加相間的接觸面積有利於鏈段的相互擴散，提高相間的作用力。在混煉過程中為了增加相間的接觸面積，提高分散程度，可以採用有效的混煉機械或添加相容劑等方法。

聚合物相互接觸時即發生鏈段之間的相互擴散。當聚合物分子具有相近的活性時，聚合物分子的鏈段就以相近的速度相互擴散；若聚合物分子的活性相差懸殊，則發生單向擴散。擴散的推動力是混合熵即鏈段的熱運動。若混合過程吸熱，熵增加最終被混合熱抵銷。擴散使聚合物的相介面兩邊產生明顯的濃度梯度。相介面以及介面兩邊具有濃度梯度的區域構成了相間的介面層(圖 2-19)^[23]。添加相容劑的合膠，因為相容劑能與兩相高分子反應(2-5-3 節)，而形成介面層(圖 2-14)，進而提升合膠相容性。

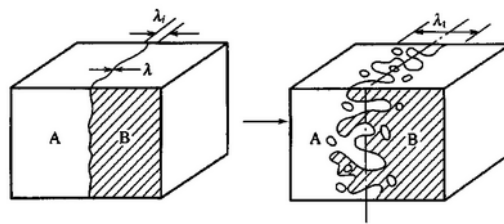


圖 2-19 介面區兩相擴散示意圖

2-6-2 介面張力

在分相合膠中，不僅聚合物本身會影響合膠的性能，聚合物間的介面也影響合膠的應用。介面張力是表徵聚合物介面性質的重要物理量，其對合膠型態和結構的形成及宏觀性能等有重要影響。兩個假想的粒子之間存在相互作用力及分散相粒子的內力。內力是阻止分散相顆粒發生破碎的力，受高分子黏度與介面張力的影響，當分散相受到剪切力作用，會發生拉長而破碎的現象，而顆粒破碎的程度將影響分散相顆粒的尺寸大小以及在合膠中是否分散均勻，進而影響合膠的物性。圖 2-20 為隨著剪切速率由左而右增加，分散相顆粒形狀與方向的變化， m 為分散相與連續相的黏度比^[24]。(a) $m=2 \times 10^{-4}$ ，因為黏度比小，顆粒從尾端破斷。(b) $m=1$ ，顆粒由中間破斷。(c) $m=0.7$ ，黏度比與(b)相近，顆粒皆由中間破斷。(d) $m=6$ ，分散相黏度過大，顆粒無法破斷。

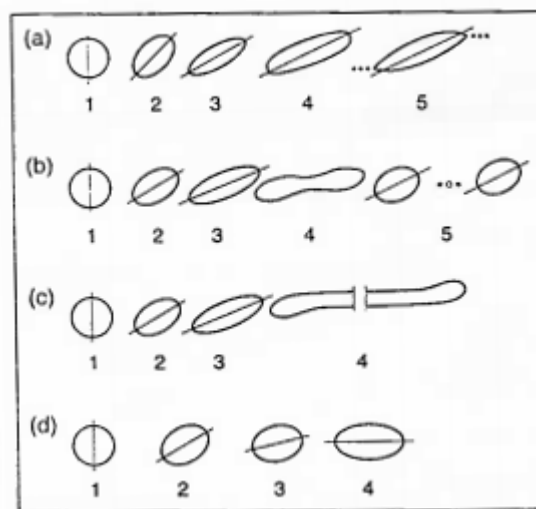


圖 2-20 分散相破碎機制示意圖

參、實驗方法

3-1 實驗材料

基材：

1. 聚乳酸，polylactic Acid (PLA)，又稱聚丙交酯(polylactide)，Naturework® 公司提供，型號 4032D，D-Lactate 2%，玻璃轉移溫度約 60 °C 左右，熔點約 170 °C 左右，MI：3.78(g/10min, ASTM D1238, 180°C, 2.16 Kg)。
2. 回收聚乳酸(rPLA)，瑞興工業提供，玻璃轉移溫度約 58 °C 左右，熔點約 156 °C 左右。

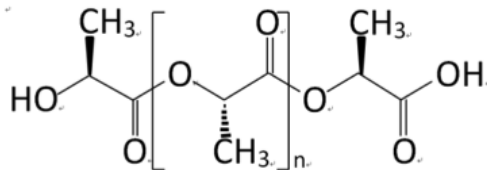


圖 3-1 聚乳酸結構式圖

3. 聚碳酸酯，polycarbonate(PC)，日本 Teijin 公司提供。型號 L1250，射出級，
* MI (g/10min) =9.6，notched izod impact (J/m) =880(ASTM D256)，實測玻璃轉移溫度 155°C，實測 Mn=39237，PDI=1.48。

*ISO 1133, 300°C, 1.2Kg, Provided by Teijin Chemicals

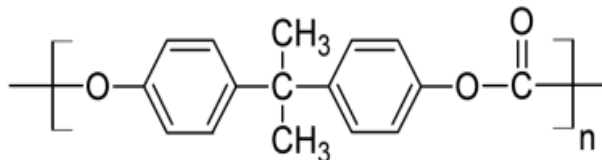


圖 3-2 聚碳酸酯結構式圖

4. 聚琥珀酸丁酯-乳酸共聚物，poly(butylene succinate-co-L-lactate) (PBSL)，Mitsubishi Chemical Corp.，GS-PLA[®]AZ-type，直鏈型含 lactate unit ca. 3 mol%， $T_g = -26^\circ\text{C}$ ， $T_m = 110^\circ\text{C}$ ，MI：6.4(g/10min, ASTM D1238, 180°C , 2.16 Kg)。

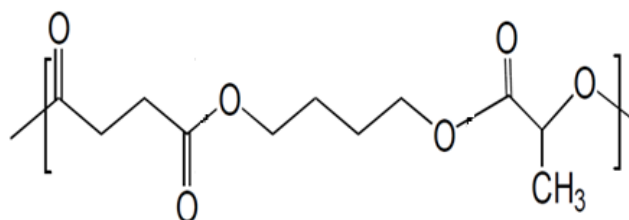


圖 3-3 聚琥珀酸丁酯-乳酸共聚物結構式圖

改質劑：

1. 環氧樹脂(epoxy)，Shell Chemicals 提供，型號 epoxy1010，分子量為 4300g/mol，環氧當量 3030~4760(g/mol)，為非結晶性高分子，玻璃轉移溫度 80°C 。

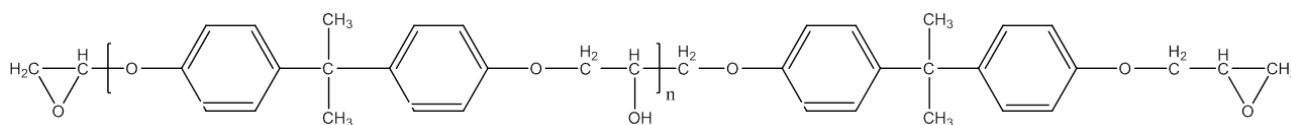


圖 3-4 環氧樹脂結構式圖

2. 馬來酸酐，maleic anhydride(MA)，日本 Showa 提供，沸點 202°C ，熔點 52.6°C ，密度為 1.48g/cm^3 。

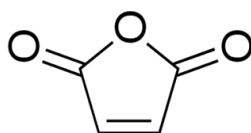


圖 3-5 馬來酸酐結構式圖

3. 甲基丙烯酸環氧丙酯，glycidyl methacrylate(GMA)，日本 Showa 提供，純度 95%，分子量：142.15，沸點：189°C。

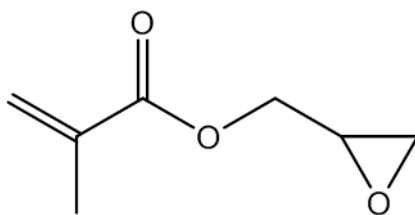


圖 3-6 甲基丙烯酸環氧丙酯結構式圖

起始劑：

1. 過氧化二異丙苯，dicumyl peroxide(DCP)，分子量為 270g/mol，半衰期 171°C:1min。

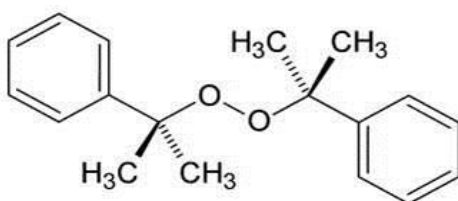


圖 3-7 過氧化二異丙苯結構式圖

催化劑：

1. 氫氧化鈉，sodium hydroxide (NaOH)，日本 Showa 提供。

溶劑：

1. 乙醇，ethanol (C₂H₅OH)，ECHO Chemical Co.提供。

3-2 實驗儀器裝置

儀器	廠牌	型號
塑譜儀(Brabender)	Brabender plasti-corder,corder	W50 EHT
熱壓成型機	駿諺精機	-
循環式烘箱	YOTEC	OVP30
傅立葉紅外光譜(FT-IR)	SHIMADZU	IR Prestige21
掃描式電子顯微鏡(SEM)	JEOL Co.,Japan	JSM-7000F
示差掃描熱卡計(DSC)	Perkin Elmer	Pyris 1 DSC
熱重分析(TGA)	TA Instruments	Q50
熱機械分析(TMA)	TA Instruments	TMA2940
動態機械分析(DMA)	Perkin Elmer	7e
旋轉式流變儀 (Rheometrics RDA-II)	Rhesource Series	-
衝擊測試(Impact test)	ATLAS	CPI
熱變形測試(HDT)	HUNG TA	HT-8054C
分子篩滲透層析儀(SEC)	SHIMADZU	LC-20AT

表 3-1 實驗儀器裝置表

3-3 合膠製備方法

3-3-1 塑譜儀熔融混煉法

塑譜儀混料分析使用之設備為塑譜儀(廠牌為 Brabender plasti-corder, corder)，驅動單元為 Plastograph EC，混煉轉子(型號為 W50 EHT)進行合膠製備，並以電腦設定參數，實驗物料總重為 50g，轉子轉速、溫度與混煉總時間設定視高分子材料決定，將工程塑膠與生質塑膠依據不同配方進行塑譜儀混料試驗，之後再添加不同比例的改質劑，直到混煉時間結束後，取出混料進行其他測試。



圖 3-8 塑譜儀圖

3-3-2 官能化回收聚乳酸

1. 將 50g rPLA、500 毫升超純水與 10phr 氫氧化鈉放入圓底燒瓶。
2. 將上步驟之圓底燒瓶放入 100°C 油浴，加熱攪拌，並架上冷凝回流裝置。
3. 待反應結束後，將 rPLA 倒出，並用超純水潤洗，去除未反應的氫氧化鈉，再放入真空烘箱中烘乾。
4. 使用 rPLA 與低分子量 rPLA(熱水解 8hr 的 rPLA)作為基材，Epoxy 與 MA/GMA 分別作為嵌段式與接枝式的改質劑。
5. 塑譜儀參數設定：溫度 180°C，轉速 100rpm，嵌段式與接枝式總混煉時間分別為 6、30 分鐘。
6. 先進料 PLA，待其完全熔融且扭力穩定後，將改質劑(接枝式則需加入起始劑)倒入塑譜儀中，反應混煉如圖 3-9。
7. 待完成反應後取出混料，進行純化後作為合膠增容劑，並分別以 SEC 與酸鹼滴定測定其分子量與官能度。

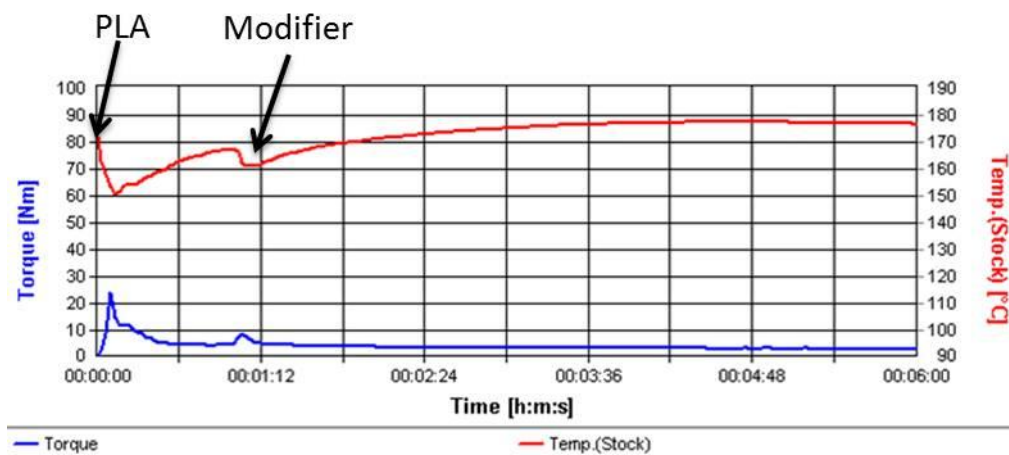


圖 3-9 環氧化 PLA 塑譜儀混煉圖

Matrix	Modifier	Concentration
PLA	Epoxy	Mole ratio(1:5) (23phr)
	MA/GMA	10phr

表 3-2 改質劑濃度

3-3-3 PC/PLA 共聚物製備

1. 將 PC 與 PLA 放入真空烘箱 70°C 下乾燥 4 小時，去除材料中的水分。
2. 塑譜儀參數設定：溫度 220°C，轉速 80rpm，總混煉時間 6 分鐘，反應混煉圖如圖 3-10。
3. 將 PC 倒入塑譜儀中，兩分鐘時將 PLA 倒入，完全熔融且扭力穩定後，將官能化 PLA 與 PBSL 倒入塑譜儀中，待完成反應後取出混料。

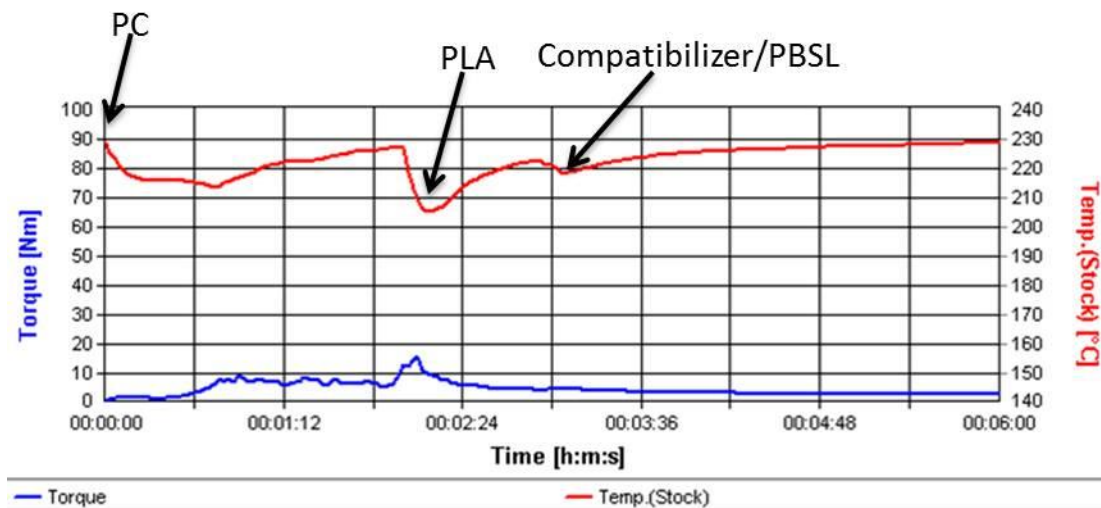


圖 3-10 改質合膠混煉圖

3-3-4 PC/PLA 合膠增容劑比例組成

本實驗基材為 PC/PLA(50/50)合膠，第一部分比較不同型態增容劑在相同濃度下(20phr)對合膠的影響，第二部分比較不同分子量的環氧化 PLA 對合膠的影響以及增容劑組成最適化探討，最後一部分則是加入 PBSL，以提升合膠韌性。

Blends	Concentration	Compatibilizer
PC/PLA 50/50	10phr	PLAgMA
	20phr	PLAgGMA
	30phr	高分子量 PLA-EP
		低分子量 PLA-EP

表 3-3 PC/PLA 中官能化 PLA 比例

PC	PLA-compatibilizer(PLA-EP)	PBSL-toughener
50	40-0	10
	35-5	
	30-0	20
	25-5	

表 3-4 改質 PC/PLA/PBSL 合膠比例

*Note: (H): 高分子量 PLA-EP, (L): 低分子量 PLA-EP, (M): PLAGMA, (G): PLAGMA.

3-4 成分分析

3-4-1 傅立葉紅外光譜 FT-IR

本研究所使用的紅外線光譜儀(廠牌：SHIMADZU，型號：IR Prestige 21)，波數範圍為 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數為128次，解析度為 4 cm^{-1} 。樣品分析前先以KBr鹽片做背景掃描後，將官能化PLA、合膠，利用熱壓機製備成薄膜狀，其厚度約為 $0.05\pm 0.02\text{mm}$ ，再將薄膜裁剪到適合大小放於KBr鹽片上，進行掃描分析，所得之吸收光譜再進一步比較特徵峰的變化情形。

3-4-2 官能度分析

於塑譜儀中，將反應後的官能化PLA取出，進行溶劑純化，將未反應的改質劑去除，再由傳統滴定法來確定PLA官能度。

利用鹽酸-丙酮法^[29]，以酚酞作為指示劑，利用已知濃度 KHP 水溶液標定 NaOH/EtOH 溶液的實際濃度 C ，將官能化 PLA 溶於 THF 溶劑中，並添加鹽酸-丙酮溶液，攪拌均勻後加入酚酞試劑，混合溶液中的 HCl 會與環氧化 PLA 末端與 GMA 接枝 PLA 側鏈之環氧基反應，由使用的 NaOH/EtOH 溶液使用量推算溶液中 HCl 含量，再用背景溶液來扣除含有環氧基溶液的 HCl 含量，即可知待測溶液中含有多少環氧基，重複多次獲得平均含量 V_{NaOH} ，故將 NaOH/EtOH 使用量帶入式(3-1)，可得到環氧化 PLA 與 GMA 接枝 PLA 的官能度，重複數次取平均。

馬來酸酐接枝 PLA 部分也類似，配製 NaOH/EtOH 酸鹼滴定溶液，實際濃度

C 先以 KHP 為標定劑，酚酞為指示劑標定之。將 THF 用 NaOH/EtOH 溶液滴定至溶液變為粉紅色，重複三次，紀錄平均 NaOH/EtOH 溶液使用量為 V_{blank} ；將馬來酞化 PLA 溶於 THF 溶液中，酚酞作為指示劑，用 NaOH/EtOH 溶液滴定至溶液變為粉紅色，重複三次，紀錄平均 NaOH/EtOH 液使用量 V_{NaOH} ，將 NaOH/EtOH 使用量代入式(3-2)，得到馬來酞化 PLA 官能度。

$$\text{DOF} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times [V_{\text{blank}} - V_{\text{NaOH}}] \times \text{Mw}(\text{modifier})}{\text{polymer mass}} \times 100\% \quad (3-1)$$

$$\text{DOF} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times [V_{\text{NaOH}} - V_{\text{blank}}] \times \text{Mw}(\text{modifier})}{\text{polymer mass} \times 2} \times 100\% \quad (3-2)$$

**Note: DOF : Degree of functionalization,*

3-5 掃描式電子顯微鏡之微結構及分散性分析 (Scanning Electron Microscopy, FESEM)

電子顯微鏡的原理為利用特有的掃描線圈讓電子束對固態試片做二度空間的掃描，再藉偵測器對電子束與試片因交互作用而激發出的二次電子或背向散射電子做訊號收集，經由CRT的放大，即可清楚地觀察試片在微小區域的表面形態和影像。將合膠在液態氮的環境下，將其冷剝處理，製得厚度約為2mm的斷裂面試片，並在烘箱中做乾燥處理，利用真空鍍金法於待測試片表面上濺鍍一層白金層，條件為20毫安培、80秒。以場發射掃描式電子顯微鏡加速電壓為5kV，由1000倍逐步放大到1萬倍，以觀察相變化。

3-6 熱分析

3-6-1 熱重分析(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA)

利用熱重分析儀(廠牌為TA Instruments，型號為Q50)檢測，確定經過塑譜儀混煉後，合膠受高溫混煉影響的狀態，確定製備合膠之操作參數不會傷害基材，避免影響合膠之特性。每個樣品重量約18~20mg之間，在純氮氣的環境下，升溫速率為10°C/min，加熱溫度由25°C ~800°C。

3-6-2 示差掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

合膠之熔點(T_m)與結晶行為藉由示差掃描熱量分析儀(廠牌為 Perkin Elmer，型號為 Pyris 1)測量，實驗樣品稱取 3~6mg，掃描溫度範圍為 0°C ~200°C，在 0°C 平衡 1 分鐘後以升溫速率 10°C /min，由 0°C 升溫至 200°C，再恆溫 5 分鐘，降溫速率以 10°C /min 降至 0°C，以此程序來消除合膠之熱歷史，重複一次升溫將合膠在同樣環境條件下進行結晶，並觀測在添加增容劑改質後，對合膠熔點與結晶性質之影響。

3-6-3 熱變形測試(Heat deflection temperature, HDT)

廠牌為 HUNG TA，型號為 HT-8054C，熱變形測定法為 ASTM D648 試驗法，對一定形狀尺寸的試片施加所定荷重而加熱，以達到某一定變形量時的溫度為耐熱溫度，在一標準試片的中心 127×13×3mm 置放 0.455MPa (66psi) 或 180MPa (261psi) 負載，以 2°C /min 條件升溫直到變形量為 0.25mm 時的溫度即為熱變形溫度。

3-6-4 熱機械分析(Thermo Mechanical Analyzer, TMA)

廠牌為 TA instruments，型號為 TMA2940，探針形式為 flat-tipped standard expansion，在通入氮氣的環境下進行實驗，高分子材料的物理性質會受溫度變化而隨之改變，如收縮、膨脹、軟化等，為了解在溫度變化下的物性，量測材料因加熱膨脹下所產生尺寸之膨脹收縮變化。

其方式是利用在樣品上施予一固定大小的力，並藉由可溫控的爐體，在升溫

或降溫時，材料有膨脹或收縮，藉由TMA可量測到探針的變化，藉此量得膨脹係數或收縮係數。一般材料會有相轉移點，如 T_g 、 T_c 、 T_m ，當材料溫度大於 T_g 時，分子鏈運動體積變大，因此TMA可觀察到材料 T_g 點前後膨脹尺寸之變化。合膠隨著溫度的上升而產生膨脹。在溫度高於 T_g 時，合膠從玻璃態轉移至流動態，以致於熱變形量急速增加。

經塑譜儀混煉後之合膠以熱壓成型製備試片，試片大小規格為 $7\times 7\times 3$ mm，放置真空烘箱 70°C 下乾燥12小時。實驗前探針必須先歸零後，等放置好樣品後在進行量測樣品高度，設定作用力控制為 0.05N ，升溫速度為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，溫度範圍為 $25^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ ，可測得熱荷重下樣品尺寸變化及熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)。

3-7 動態機械性質分析(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)

由動態機械性質分析儀(廠牌為 Perkin Elmer，型號為 7e)測量，經塑譜儀混煉後之合膠以熱壓成型機製備試片，試片大小規格為 7×13×3 mm。並採用矩形試片之三點撓曲試驗(3-Point Bending)，為長錐形探針，設定之測試頻率為 1 Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振幅為 5 μ m，並設定升溫範圍為 -50 $^{\circ}$ C ~150 $^{\circ}$ C，以 10 $^{\circ}$ C /min 之升溫速度加熱。當溫度降至-50 $^{\circ}$ C，量測試片之高度，達到測試條件平衡後，平衡 1 分鐘後開始進行損失正切、儲存模數及損失模數與溫度變化關係之量測。

3-8 衝擊測試(Impact test)

衝擊測試採用有 45 $^{\circ}$ 刻痕的衝擊試驗(izod notch test)，試片規格為 12.96×64×3 mm，每個樣品製作六個試片，試片經由熱壓成型。衝擊測試以耐衝擊試驗機(ATLAS 公司製造，型號為 CPI，規格為 ASTM D256)進行測試，擺錘長度為 0.41m，摩擦校正係數為 0.027J，擺錘釋放能量為 10.8J，進行衝擊測試，並計算出衝擊能量。

3-9 旋轉式流變儀(Rheometers, RDA-II)

以旋轉式流變儀進行穩態掃描分析，首先經乾燥之合膠以熱壓成型機，在熱壓溫度為220°C下製成厚度約1mm 之平板試片並將試片置於25mm 的平板模具中，溫度設定為220°C，壓製成0.9mm的gap厚度，並刮去殘餘量，待實驗溫度穩定至220°C，normal force指示器及torque zero 指示器皆在零點時，恆溫3分鐘，最後在線性黏彈性範圍內進行頻率掃描測試，頻率範圍:0.1~100(rad/s)，strain設定為10%。

3-10 分子篩滲透層析儀(Size-Exclusion Chromatography, SEC)

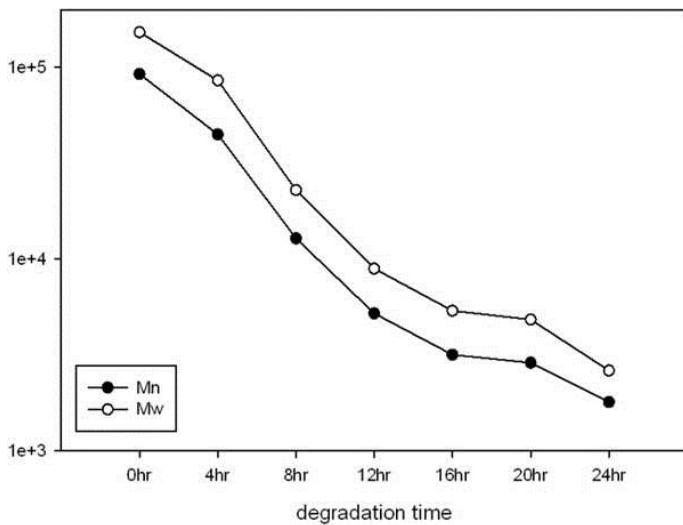
配置樣品為2 mg/ml THF，樣品溶液以Millipore 製的Syringe Driven Filter Unit，0.22 μ m，13mm，PVDF，進行過濾，得到樣品過濾溶液待測。儀器型號為：島津LC-20AT，管柱型號為：H_{XL}-G5000、H_{XL}-G3000、H_{XL}-G2000，儀器設定流量為1ml/min，最大壓力值：60kgf，最小壓力值：2kgf，設定溫度為42°C。

肆、結果與討論

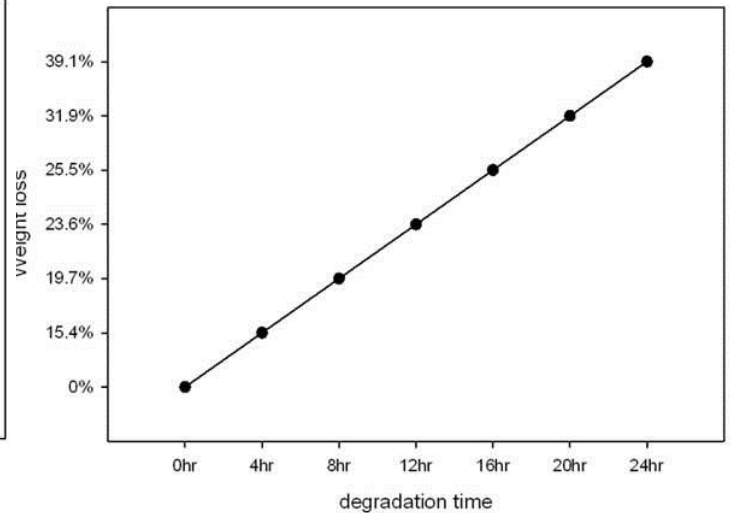
4-1 官能化 PLA

4-1-1 PLA 熱水解

以超純水加入氫氧化鈉作為催化劑，並加熱至 100°C 進行鹼催化熱水解。在水解過程中，氫氧化鈉釋出的氫氧基會隨機攻擊 PLA 上的碳氧雙鍵使氧斷鍵，並接上兩個氫氧基，再加上電子躍動，進而使 PLA 高分子斷鏈。作為催化劑的氫氧化鈉則會加快熱水解的速率。以 SEC 測定分子量，從圖、表一得知，隨著熱水解時間變長，分子量降低，重量損失增加。而熱水解到 12hr 時，Mn 已降為 5213。但若高分子分子量過低，性質較差，不利加工，再加上 PLA 可能已降解為乳酸，因此增容劑選擇 PLA 與熱水解八小時(分子量約為一萬，熔點為 154°C，玻璃轉移溫度為 56°C)的 PLA 作為基材。



(a)分子量



(b)重量損失

圖 4-1 熱水解 PLA 分子量與重量損失分析圖

熱水解時間	Mn	Mw	重量損失
0hr	92356	152387	0%
4hr	44952	85422	15.4%
8hr	12831	22906	19.7%
12hr	5213	8914	23.6%
16hr	3171	5383	25.5%
20hr	2879	4837	31.9%
24hr	1795	2623	39.1%

表 4-1 熱水解 PLA 時間對分子量與重量損失表

4-1-2 官能化 PLA 傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)分析

官能化 PLA 傅立葉轉換紅外光譜分析，圖 4-2(a)純 PLA 在 1768cm^{-1} 時有一個代表 PLA 的碳氧雙鍵的單峰，在 2997 、 2948cm^{-1} 的峰分別代表聚乳酸不對稱與對稱的甲基， 3506cm^{-1} 則為氫氧基。

圖 4-2(b)可以觀察到 PLA 與 epoxy 反應後在 916 和 830 cm^{-1} 出現環氧基特徵峰，在 1509 cm^{-1} 的地方則出現芳香族碳碳鍵的特徵峰，確定利用熔融混煉法可使 epoxy 嵌段於 PLA 高分子末端鏈上，形成線性共聚物。

圖 4-2(c)可以觀察到 PLAGMA 在 wavenumber 1747 cm^{-1} 的峰，表示 MA 水解後的羧基，而 1780 cm^{-1} 的峰，為酸酐的碳氧雙鍵，代表 PLA 有接上 MA。

GMA 其分子內具有碳碳雙鍵與環氧基，可進行自由基與離子型反應，因為 GMA 本身含有 CO 雙鍵，因此在圖 4-2(d) 1723 cm^{-1} 有一個小峰，與 PLA 在 1768 cm^{-1} 的單峰，位置相近，因此峰變得較寬廣。且在 917 cm^{-1} 多出環氧基的特徵峰，故可以判斷 GMA 有接枝於 PLA 上。

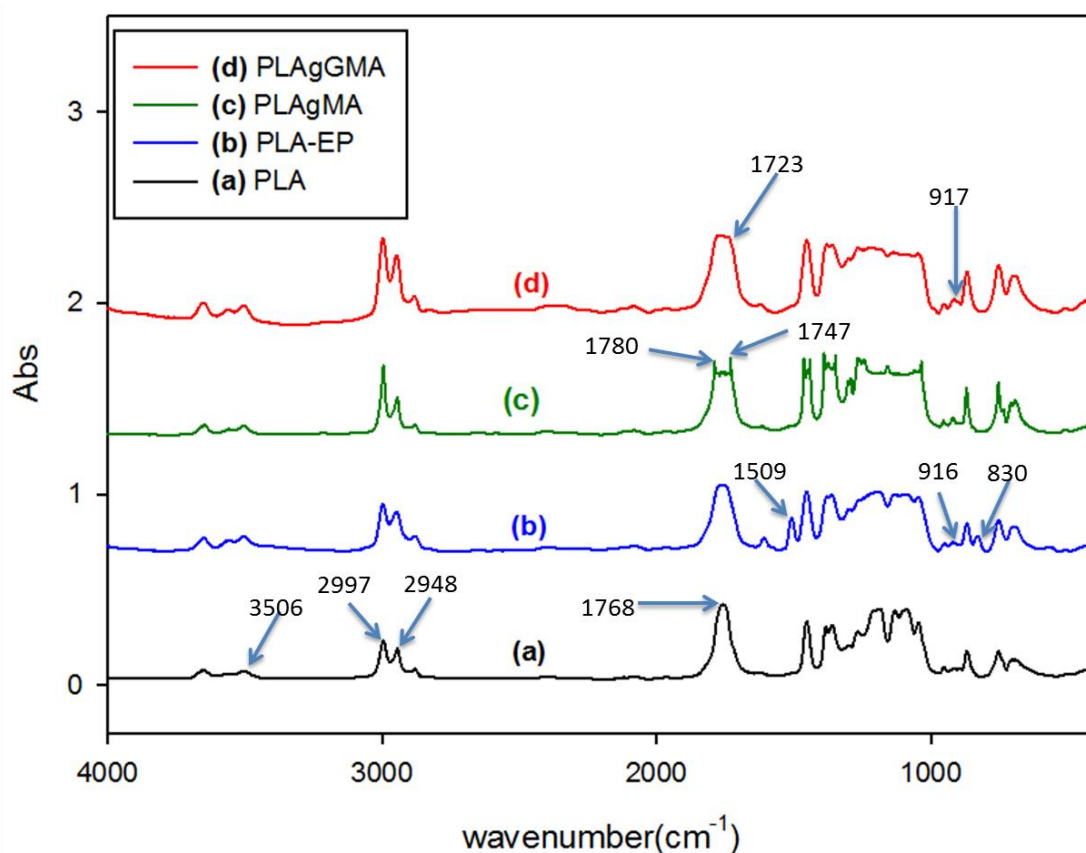


圖 4-2 官能化 PLA 之 FT-IR 光譜圖

wavenumber(cm^{-1})	
3506	O-H stretching
2997	as(CH_3) stretching
2948	s(CH_3) stretching
1768	C=O stretching of ester

表 4-2 PLA 於 FT-IR 中之特徵吸收峰

wavenumber(cm^{-1})	
1509	stretching C-C of aromatic
916	stretching C-O of epoxy ring
830	stretching C-O-C of epoxy ring

表 4-3 環氧化 PLA 於 FT-IR 中之特徵吸收峰

wavenumber(cm^{-1})	
1780	C=O symmetric stretching(anhydride)
1747	C=O stretching(carbonyls)

表 4-4 馬來酐化 PLA 於 FT-IR 中之特徵吸收峰

wavenumber(cm^{-1})	
1723	C=O stretching
917	stretching C-O of epoxy ring

表 4-5 GMA 接枝 PLA 於 FT-IR 中之特徵吸收峰

4-1-3 官能化 PLA 分子量與官能度分析

分別以 SEC 與酸鹼滴定法測定材料分子量與官能度。環氧化 PLA 的環氧基嵌段於 PLA 末端鏈上為線性結構，所以分子量上升。以熱水解後 PLA 作為基材的環氧化 PLA 分子量較低；因其分子鏈較短，容易與改質劑反應，官能度較高。PLAgMA 與 PLAGMA 為接枝型共聚物，因為在反應過程中有添加過氧化物，所以分子鏈有被分解的效果，分子量下降。MA 因為其結構的關係，對大自由基的反應不是很高，而 GMA 因為環氧基較容易與 PLA 反應，因此 GMA 接枝 PLA 官能度比馬來酞化 PLA 高。

Sample	Mn	Mw	Mw/Mn	Degree of functionalized
高分子量 PLA	92356	152387	1.65	---
低分子量 PLA	12831	22906	1.78	---
(H)	93375	155003	1.66	1.55%±0.08
(L)	15420	27045	1.75	1.96%±0.06
(M)	64541	96209	1.49	1.23%±0.08
(G)	79897	123840	1.55	1.29%±0.05

表 4-6 官能化 PLA 分子量與官能度分析

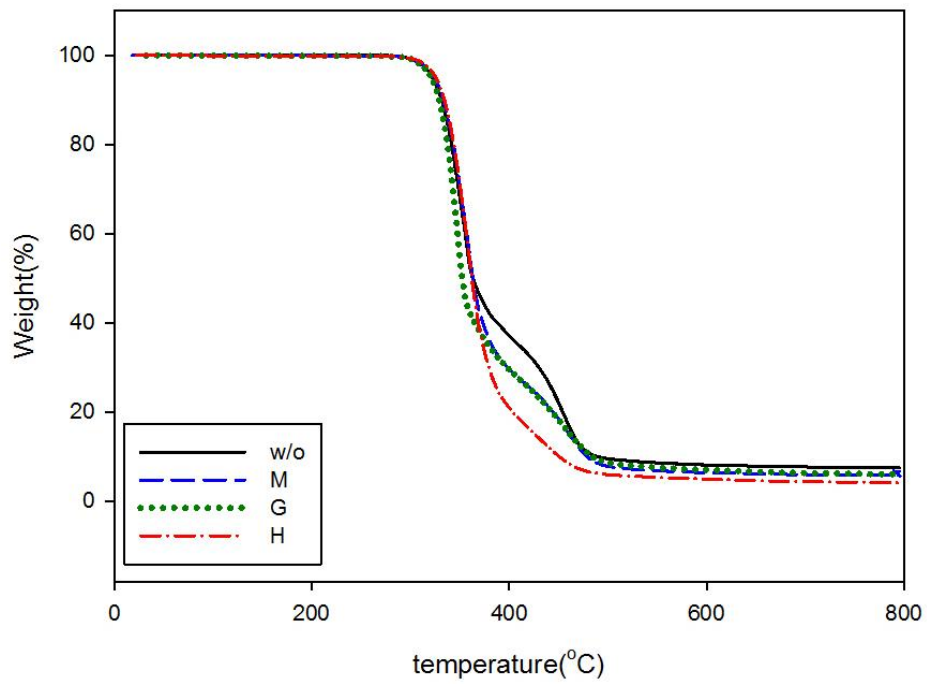
4-2 官能化 PLA 增容補強 PC/PLA

4-2-1 不同型態增容劑之影響

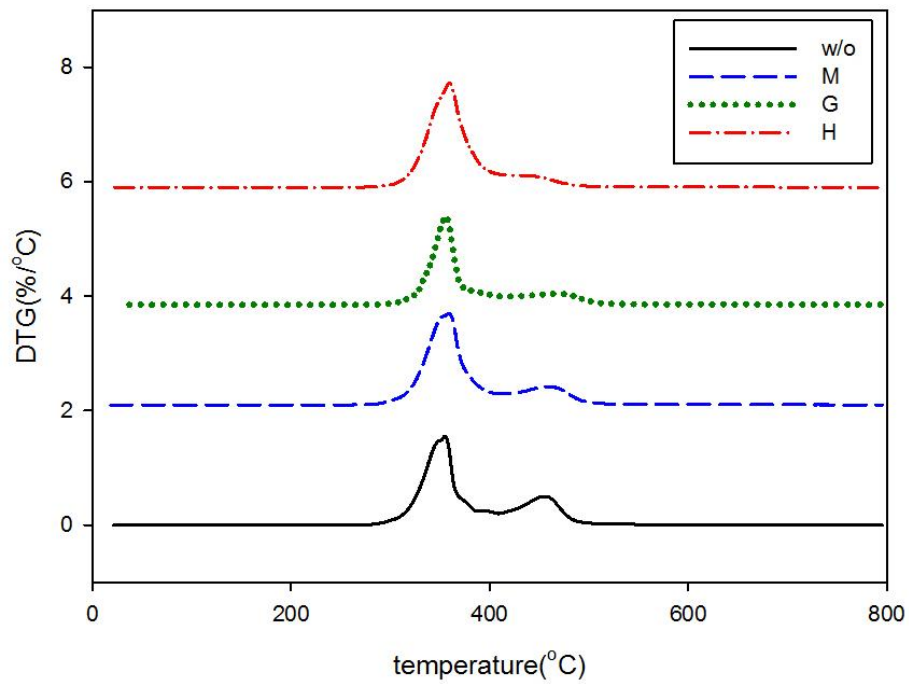
本小節主要以接枝式與嵌段式、環氧基與羧基的比較，來探討不同型態增容劑在相同添加濃度(20phr)下，對 PC/PLA(50/50)合膠之影響。

i. 熱性質分析

TGA 的測試是以 10°C/min 升溫至 800°C，觀察合膠熱安定性與相容性。純 PC 最大裂解溫度約為 510°C，純 PLA 最大裂解溫度約為 350°C。未添加增容劑的合膠，起始裂解溫度為 302.21°C。而加入馬來酞化 PLA、GMA 接枝 PLA、環氧化 PLA 作為增容劑後，合膠起始裂解溫度分別提升至 302.72°C、304.72°C 與 306.58°C；殘餘重量也由 7.5% 分別下降至 5.7%、6.5% 與 4.2%。在微分曲線圖中，PC/PLA 在 355°C 有一個代表 PLA 的特徵峰，在 455°C 附近則有一個代表 PC 的小肩膀，表示 PC 與 PLA 的不相容。加入增容劑後，最大裂解溫度提升至 359.20°C、356.65°C 與 159.22°C，PC 的小肩膀趨於平緩，其中以環氧化 PLA 最明顯，幾乎合為一個較寬廣的峰，其次則為 GMA 接枝 PLA。而 PC 為高耐熱性的材料，但在 TGA 測試中對合膠熱安定性的改善有限，合膠的起始裂解溫度與最大裂解溫度還是受 PLA 影響較大。



(a)熱重分析圖



(b)微分曲線圖

圖 4-3 改質 PC/PLA 合膠熱重分析圖

Modified sample	T _i (°C)	T _d (°C)	殘餘重量(%)
w/o	302.21	355.11 (455.50)	7.533
M	302.72	359.20 (458.51)	5.716
G	304.72	356.65 (456.62)	6.521
H	306.58	359.22 (440.87)	4.216

表 4-7 改質 PC/PLA 合膠熱重分析表

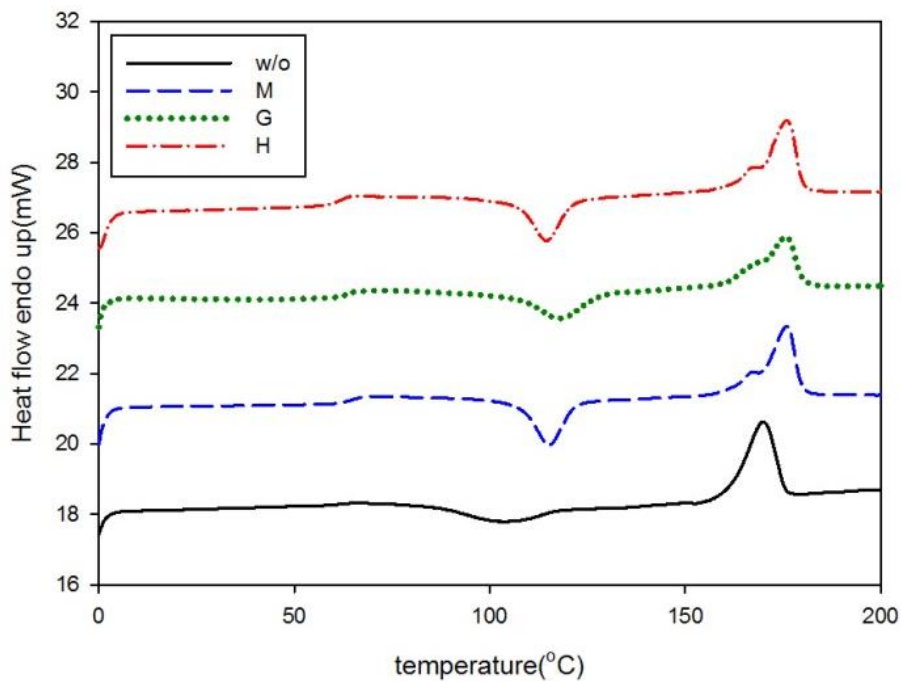
DSC 第一次升溫到 200°C 恆溫五分鐘使測試材料完全熔融，消除熱應力，之後再降溫至 0°C，再做第二次升溫到 200°C。藉由加入官能化 PLA 作為增容劑，改變了 PC/PLA 合膠的分子結構型態，進而達到增容的效果。升溫與降溫皆以 10°C/min 速率進行。

一次升溫時，由於 PC 為非結晶材料，沒有明顯熔點與結晶點，因此 PC/PLA 合膠的熔融峰與再結晶峰分別出現在 169.19°C 和 103.77°C，再結晶焓為 5.20J/g，皆與純 PLA 相近。加入官能化 PLA 後，熔點提升 3~5°C，結晶焓也增加至 7.75~10.21J/g，其中以馬來酞化 PLA 的結晶焓增加最多。

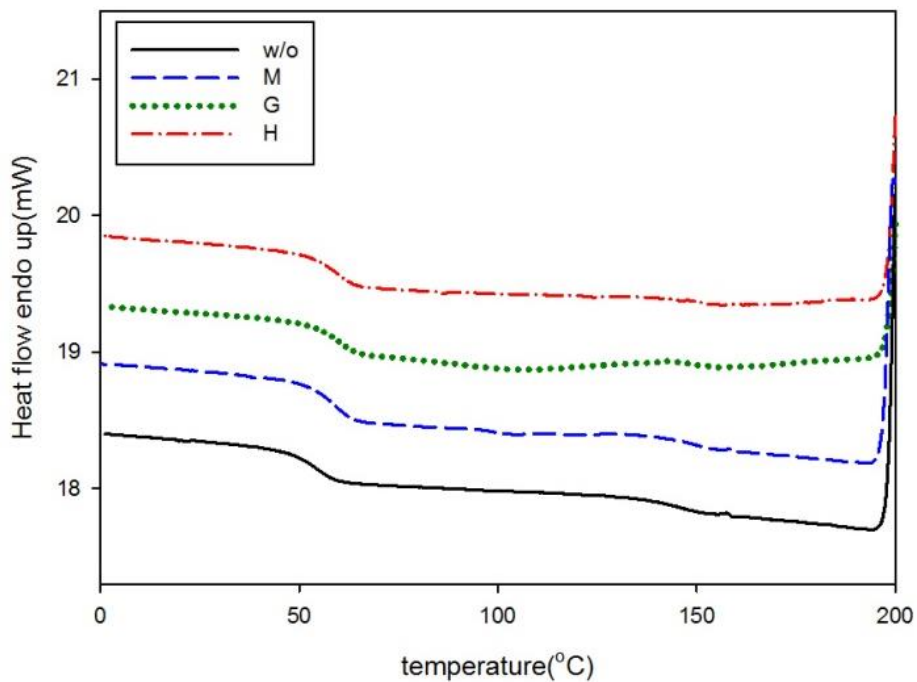
由降溫圖觀察到 PC/PLA 在 54°C 和 143°C 有一個 PLA 和 PC 的 T_g 熱流改變階梯。加入增容劑後，因為分子鏈間規則性增加，使 T_gPLA 和 T_gPC 分別上升至 59°C 和 147°C 左右，而 T_g 的熱流改變階梯也變得不明顯，表示合膠相容性增加。

二次升溫時，在 110°C 附近有一個 PLA 的再結晶峰。加入增容劑馬來酞化

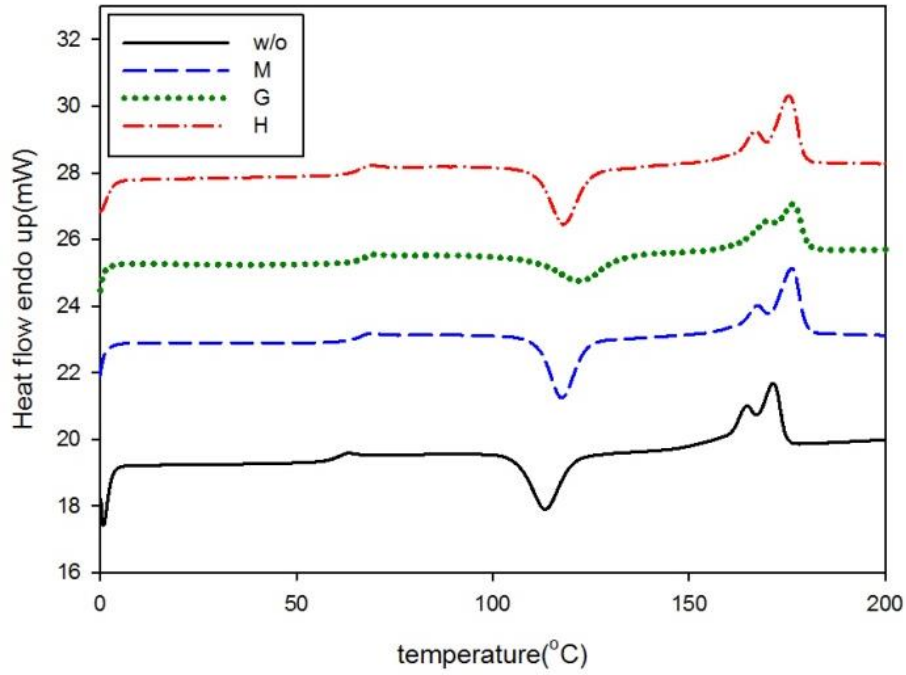
PLA、GMA 接枝 PLA、環氧化 PLA 熔點從原本的 171°C 分別提升至 173.12°C 、 173.65°C 與 175.45°C 。



(a) 一次升溫圖



(b) 一次降溫圖



(c)二次升溫圖

圖 4-4 改質 PC/PLA 合膠 DSC 分析圖

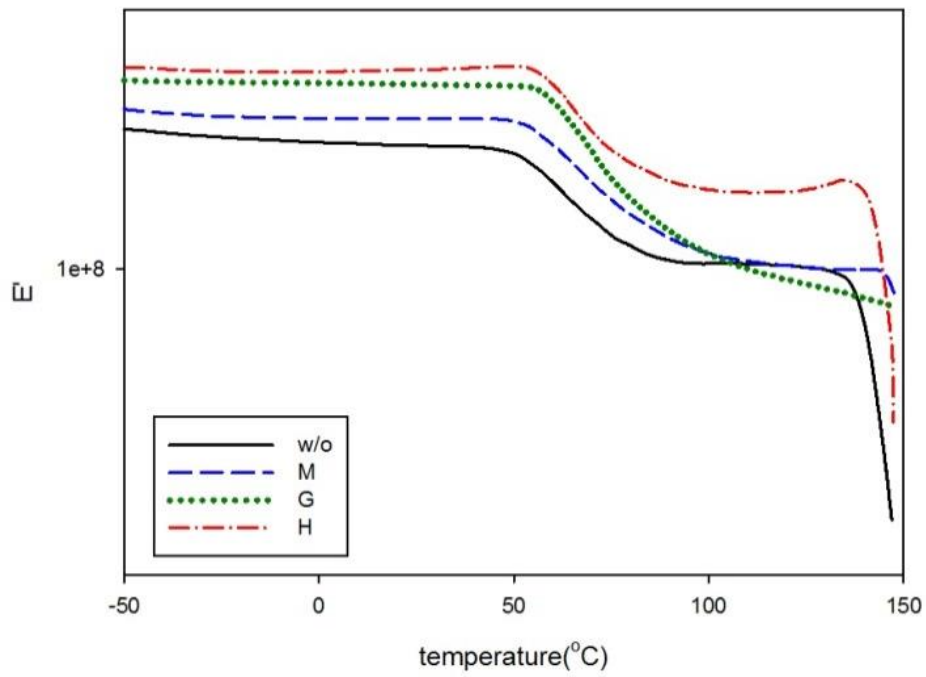
Modified sample	一次升溫					一次降溫		二次升溫			
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_{cc}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{cc}(\text{J/g})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$		$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_{cc}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{cc}(\text{J/g})$
						PLA	PC				
w/o	169.19	17.78	103.77	-5.20	---	54.21	143.43	171.69	14.90	113.38	-9.00
M	173.08	16.27	115.59	-10.21	65.80	58.84	147.50	173.12	15.66	117.90	-14.62
G	173.14	15.03	118.25	-7.75	65.89	58.95	147.56	173.65	14.76	122.37	-7.79
H	175.95	16.43	114.51	-8.23	64.76	59.57	147.86	175.45	16.52	117.96	-13.27

表 4-8 改質 PC/PLA 合膠 DSC 表

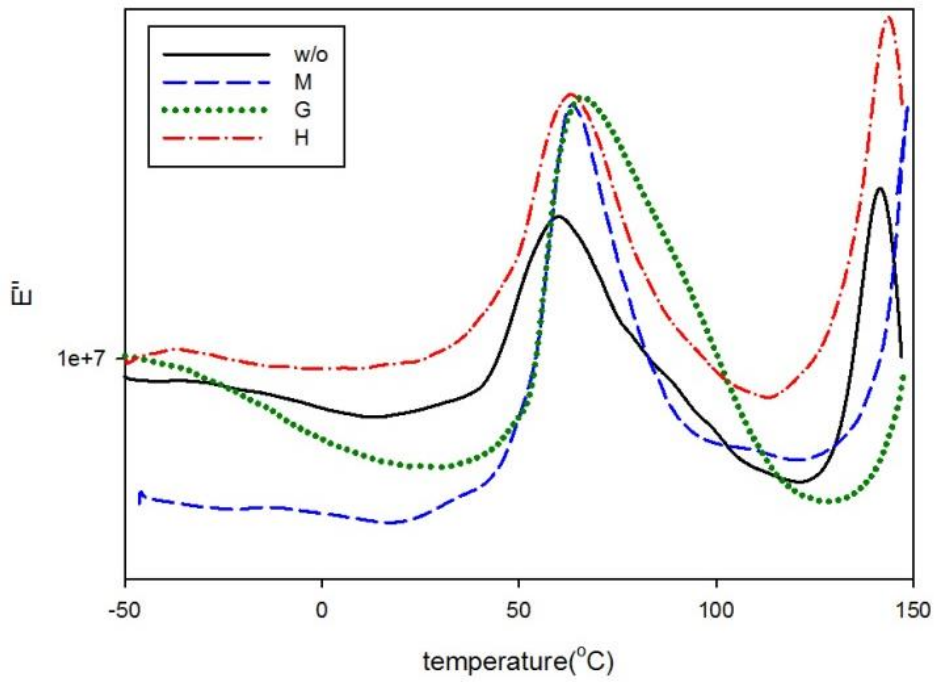
ii. 動態機械性質分析

在圖 4-5(a)儲存模數圖中，純合膠 E'_{30} 為 214.96 MPa，其模數過了 T_{gPLA} 後開始下降，到了接近 T_{gPC} 後，PC 已無法支撐整個合膠的機械性質，模數直接掉落。加入馬來酞化 PLA、GMA 接枝 PLA 與環氧化 PLA 後， E'_{30} 分別提升至 254.37MPa、314.30 MPa 與 345.88 MPa。環氧化 PLA 通過玻璃轉移點後模數下降速率較慢，模數也較同樣具環氧基的 $PLAgGMA$ 高，說明因為環氧化 PLA 是結構為線性的增容劑，較能有效增加兩相間親和性，抑制住合膠模數因過 T_{gPLA} 的下降，機械性質較好。同為接枝式增容劑，馬來酞化 PLA 與 PC 較不易發生介面反應，因此儲存模數相對較低，機械性質的改質效果在所有增容劑中最有限。

圖 4-5(b)損失模數圖中，PC/PLA 在 59.81°C 和 141.5°C 有著代表 PLA 和 PC 的 T_g 峰，說明兩高分子不相容的現象。加入官能化 PLA 後，損失模數的 T_g 峰皆變廣，表示合膠相容性增加，說明加入官能化 PLA 作為增容劑有助於機械性質的提升。



(a)儲存模數圖



(b)損失模數圖

圖 4-5 改質 PC/PLA 合膠 DMA 分析圖

Modified sample	E'30(MPa)	Tg(°C)	
		PLA	PC
w/o	214.96	59.81	141.5
M	254.37	63.02	>150
G	314.30	65.54	>150
H	345.88	63.23	143.4

表 4-9 改質 PC/PLA 合膠 DMA 分析表

iii. 熱機械性質及變形溫度檢測

一般高分子中，在鏈垂直方向上，鄰近的分子鏈間是以微弱的凡得瓦力吸引，再加上分子鏈排列常無規則性，因此鏈間的交互作用對材料熱膨脹有很大的影響；在合膠中則跟兩高分子間的黏合程度與分散性有很大關係。

由合膠 TMA 圖可將合膠熱膨脹曲線分成兩段，第一段為 $T_{g_{PLA}}$ 前(約為 60°C)定義為 α_1 ，第二段則為 $T_{g_{PLA}}$ 到 $T_{g_{PC}}$ (約為 145°C) 定義為 α_2 。在第一段時，PC/PLA α_1 為 72.93($\mu/^\circ\text{C}$)，加入 H 與 G 改質增容的合膠 α_1 分別降至 67.21 ($\mu/^\circ\text{C}$) 與 68.84($\mu/^\circ\text{C}$)；添加 M 增容的合膠， α_1 仍與未添加的合膠相似，為 71.75($\mu/^\circ\text{C}$)。

到第二段時，通過 $T_{g_{PLA}}$ ，純合膠 α_2 為 $150.1(\mu/^\circ\text{C})$ ，比起 α_1 大幅提升。加入官能化 PLA 後開始抑制樣品的熱膨脹，使 α_2 降低。說明官能化 PLA 有助於提升兩相間結合，增加介面間共價鍵結，熱膨脹係數下降。其中以線性嵌段的環氧化 PLA 改質效果最明顯， α_2 為 $130.9(\mu/^\circ\text{C})$ ，其次為 GMA 接枝 PLA， α_2 為 $139.3(\mu/^\circ\text{C})$ ，而馬來酞化 PLA 則因羧基與 PC 反應性較低， α_2 為 $145.6(\mu/^\circ\text{C})$ 較其他兩者高。

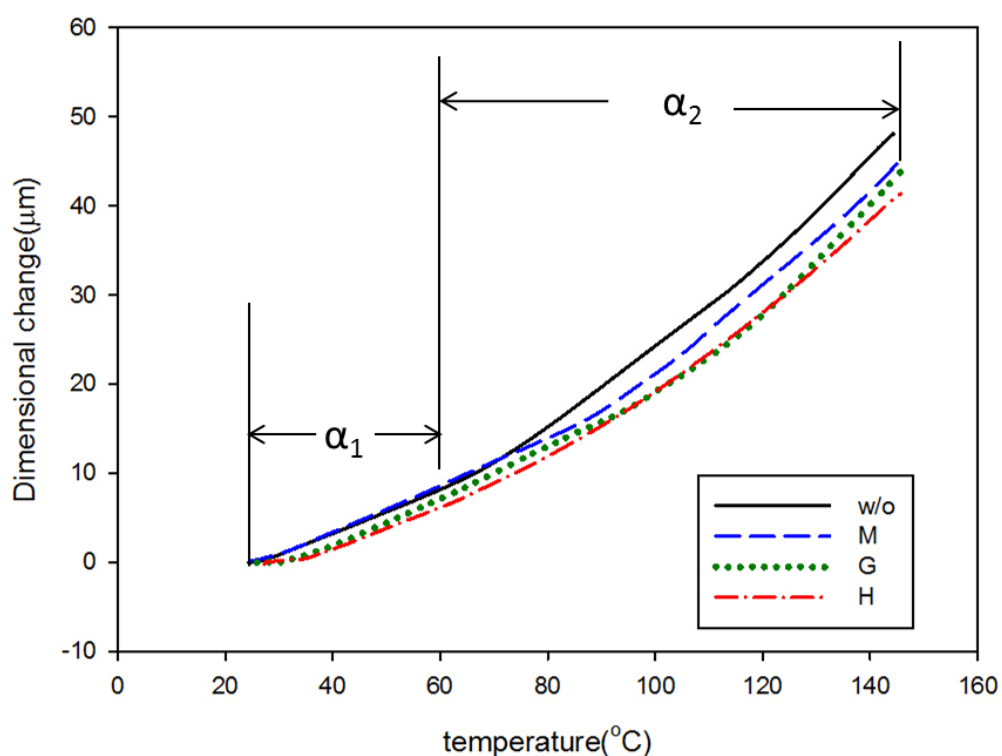


圖 4-6 改質 PC/PLA 合膠 TMA 分析圖

PC/PLA 熱變形溫度 57°C ，與 PLA 的熱變形溫度 56°C 相近，完全無法以 PC 的高耐熱性改進合膠 HDT，推斷 PLA 在合膠中為連續相。從圖 4-7 可觀察到合膠的熱變形量到 PLA 玻璃轉移溫度後開始上升，與 TMA 結果一致，但到 70°C 變形量增加速率減緩，接近 PC 的玻璃轉移溫度時，因為 PC 軟化，造成合膠完全變形，熱變形量迅速提升。加入增容劑後，因為合膠中分散相分散程度變好，熱性質明顯獲得改善；說明官能化 PLA 有助於提升兩相間結合，提高熱變形溫度。合膠添加同樣具環氧基的環氧化 PLA 與 GMA 接枝 PLA，熱變形溫度分別上升至 147.2°C 與 146.8°C 。因為環氧化 PLA 結構為線性，改質效果比接枝式好。而同為接枝式增容劑，因為 PC 與馬來酸酐的羧基較不易發生介面反應，因此 PLAgMA 改質效果比 PLAgGMA 差。

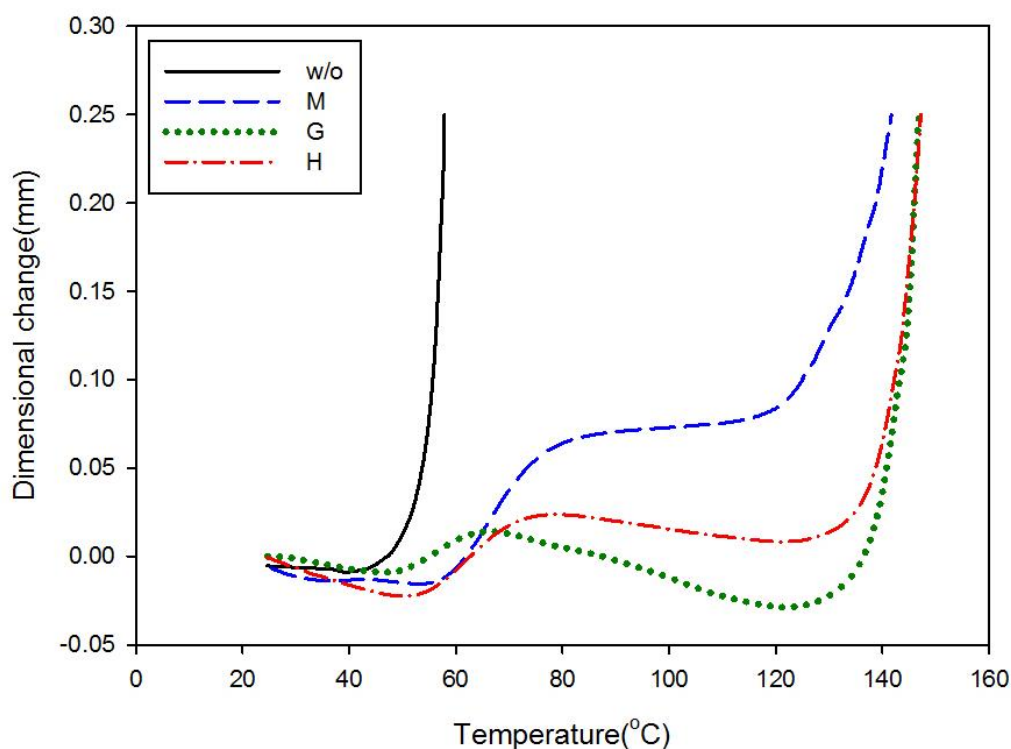


圖 4-7 改質 PC/PLA 合膠之熱變形分析

Modified sample	TMA		HDT(°C)
	$\alpha_1 (\mu/^\circ\text{C})$	$\alpha_2 (\mu/^\circ\text{C})$	
w/o	72.93	150.1	57.85
M	71.75	145.6	141.7
G	68.84	139.3	146.8
H	67.21	130.9	147.2

表 4-10 改質 PC/PLA 合膠熱膨脹係數與熱變形溫度分析表

iv. 衝擊強度測試

PC/PLA 衝擊強度為 14.58(J/m)，由於未經官能化 PLA 改質，純合膠黏合性不佳，容易造成介面缺陷，當在外力作用下介面處會發生相分離而出現空洞，導致應力集中增加，使得純合膠抗衝擊強度較低。添加官能化 PLA 作為增容劑，使共混體的黏度及介面之間的作用力增加，衝擊強度皆大幅提升。加入 H 與 G 的合膠衝擊強度為 32.66(J/m)與 29.15(J/m)，兩者雖然都以環氧基作為反應的官能基，但環氧化 PLA 因為是線性結構，較能有效增加合膠異相介面的形成，衝擊強度最高；而馬來酞化 PLA 因為是接枝型，再加上其側鏈羧基與 PC 較不易發生介面反應，因此添加後的合膠衝擊強度最低，為 28.16(J/m)，改質效果較其他兩者不佳。

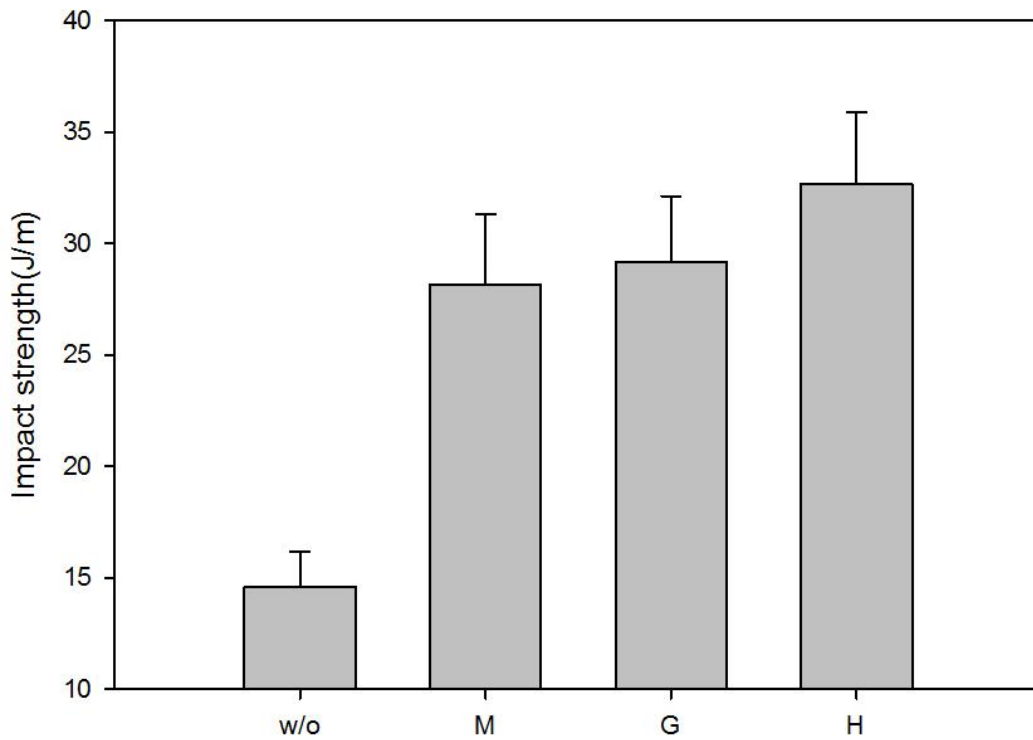


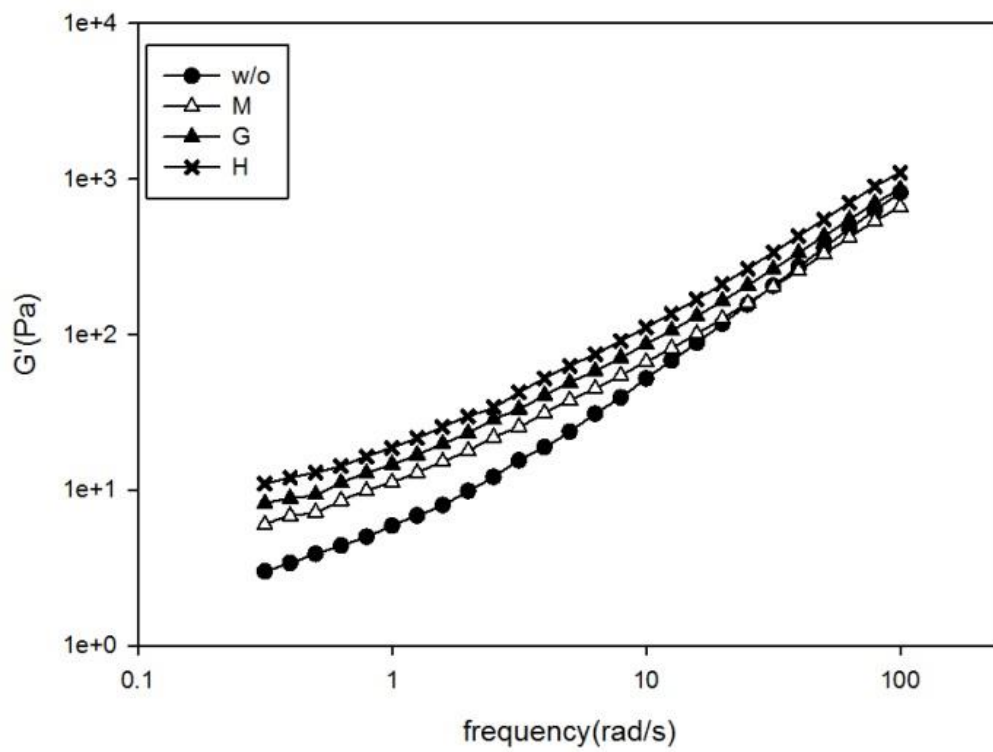
圖 4-8 改質 PC/PLA 合膠衝擊強度分析圖

Modified sample	w/o	M	G	H
IS(J/m)	14.58±10.91%	28.16±10.16%	29.15±10.16%	32.66±9.95%

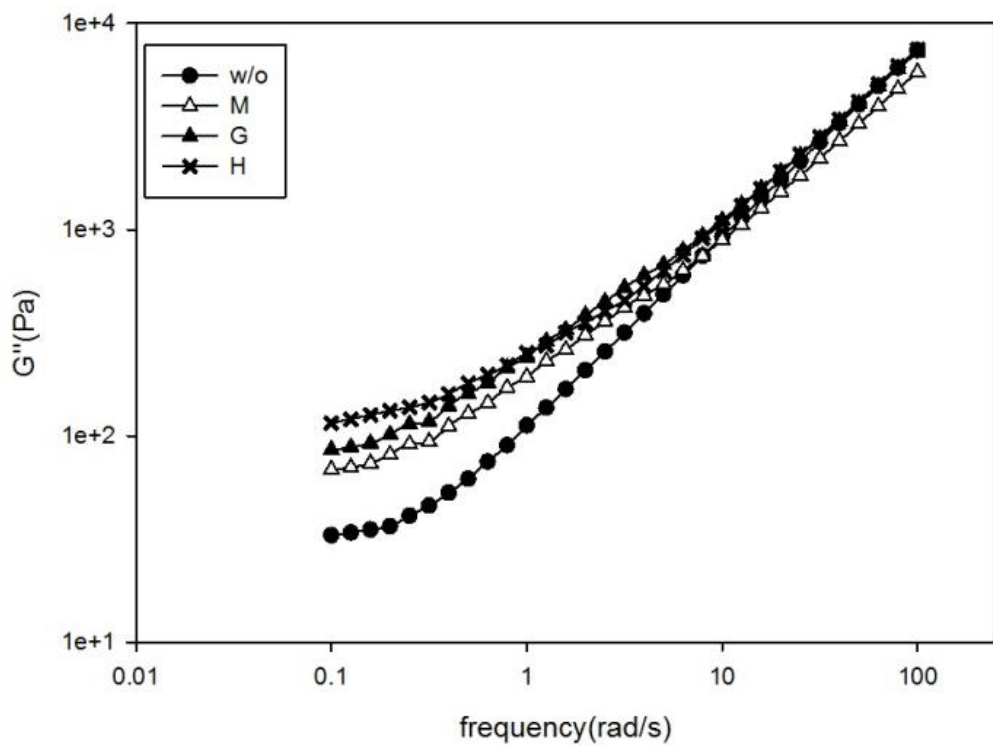
表 4-11 改質 PC/PLA 合膠衝擊強度分析

v. 流變性質測試

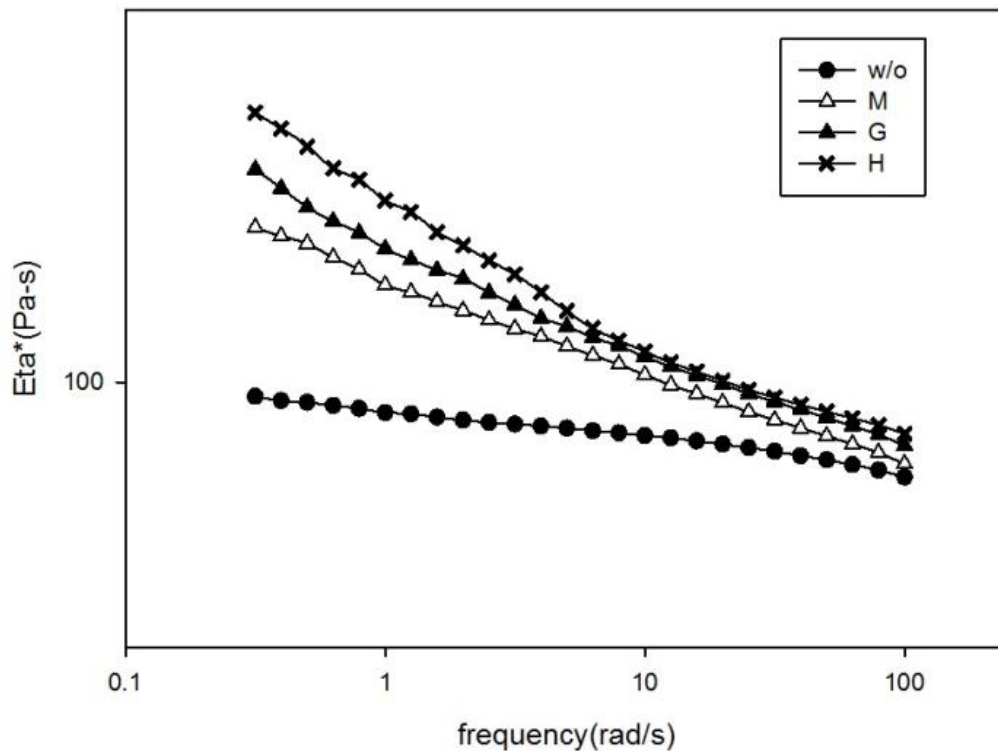
環氧化 PLA 的環氧基與合膠反應性較強烈，使得兩者相容性獲得改善，內部滑移變少，故黏度提升最多，而官能基與合膠反應性不佳的馬來酞化 PLA，改善介面間黏著力的效果有限，導致合膠黏度無明顯提升。從圖 4-9 可觀察到合膠 G' 與 G'' 在低頻時出現平原區，說明增容劑能有效防止分散相顆粒聚集，改善分散程度與粒徑大小，並能阻礙連續相的流動，促進合膠整體黏度增加。



(a) G'



(b) G''



(c)Eta*

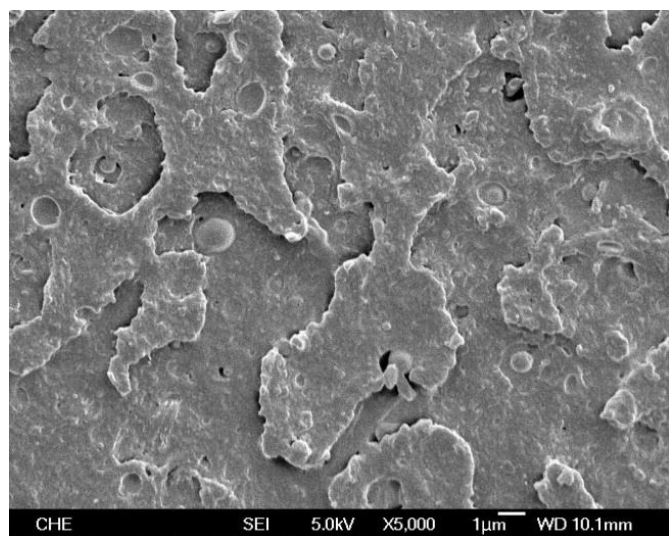
圖 4-9 改質 PC/PLA 合膠流變性質分析圖

vi. 場發式電子顯微鏡分析

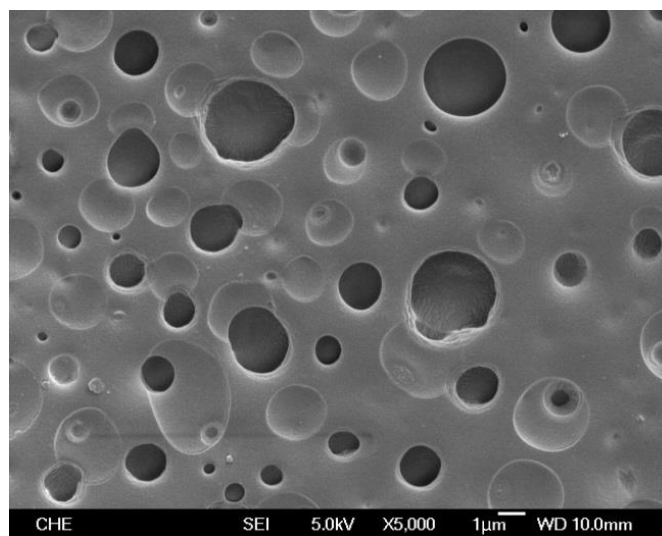
以電子顯微鏡來觀察高分子熔融後分散相與連續相在合膠中分佈的情形及相容性。從圖 4-10(a)中可以觀察到其中一種高分子以顆粒形式分散於另一連續相高分子中，而連續相表面上有些缺陷，顆粒大小分布不均，且兩相之間黏著性較差，說明 PC 與 PLA 彼此間作用力不強，相容性不佳。

將合膠用 THF 蝕刻五秒，以確認顆粒分散相高分子。圖 4-10(b)為純合膠 PC/PLA 經 THF 蝕刻五秒後的冷凍斷面，由於 PC 在 THF 中的溶解速度遠快於 PLA，因此可以從圖中確定被洗掉的空洞為 PC 顆粒，說明低黏度的 PLA 容易把高黏度的 PC 包起來，因此 PC 以顆粒狀型態分散於連續相 PLA 中。

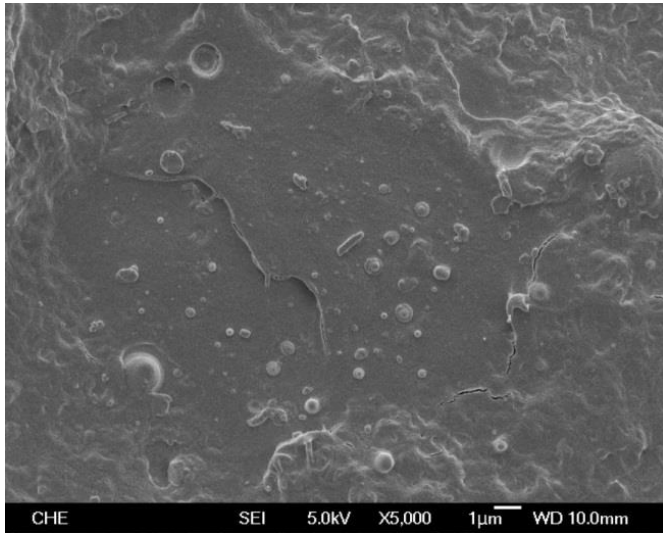
而加入馬來酞化 PLA 的合膠，透過 MA 與 PC 反應（圖 2-15），兩相間作用力增強，合膠表面缺陷明顯減少，分散相粒徑大小與分散度皆獲得改善。加入 GMA 接枝 PLA 的合膠，因 PC 與 GMA 側鏈的環氧基反應（圖 2-15），強化相間的黏接，使介面間缺陷減少許多，分散相顆粒也變得較不明顯。加入環氧化 PLA 合膠，因 PC 與環氧基產生反應（圖 2-16、2-17），有助於兩相間黏合性，使連續相表面比較平滑，介面間的缺陷也變得較不明顯，分散相 PC 顆粒掉落的空洞變少。說明在介面間的增容劑，可防止分散相顆粒間的聚集，使顆粒變小（如圖 2-14），增加介面之間的作用力，提升兩相間相容性。而其中又以 PC 與環氧樹脂間酯交換反應性最佳（圖 2-16），因此加入環氧化 PLA 的合膠增容效果最明顯。



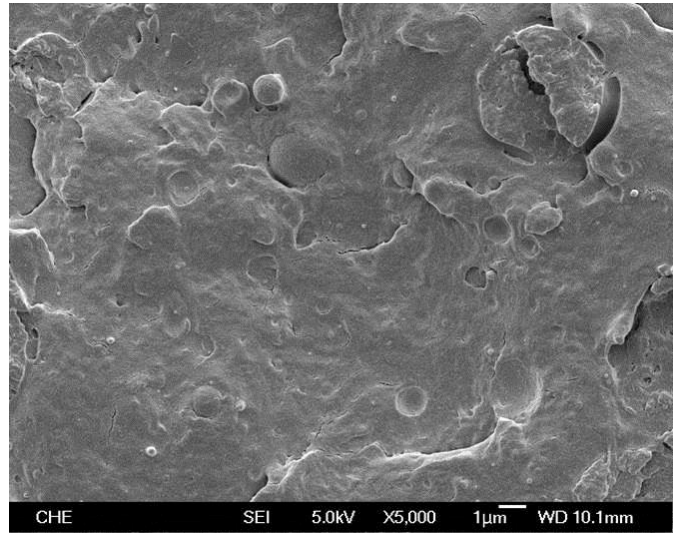
(a)PC/PLA



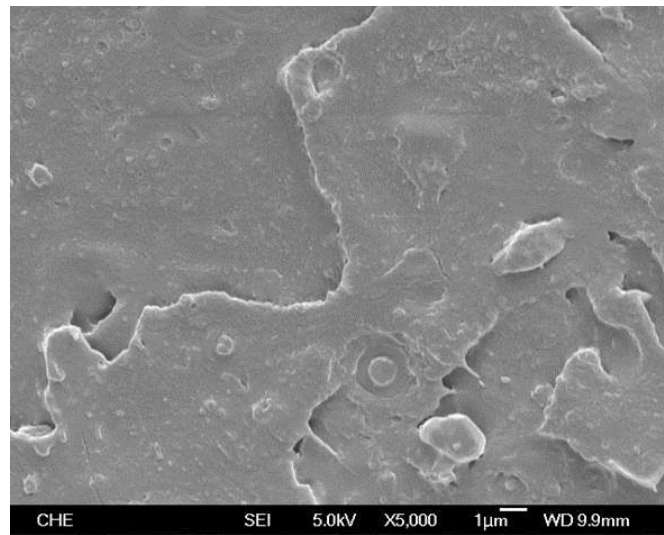
(b)以 THF 蝕刻 5 秒 PC/PLA



(c) M 增容雙成分合膠



(d) G 增容雙成分合膠



(e) H 增容雙成分合膠

圖 4-10 改質 PC/PLA 合膠 SEM 影像

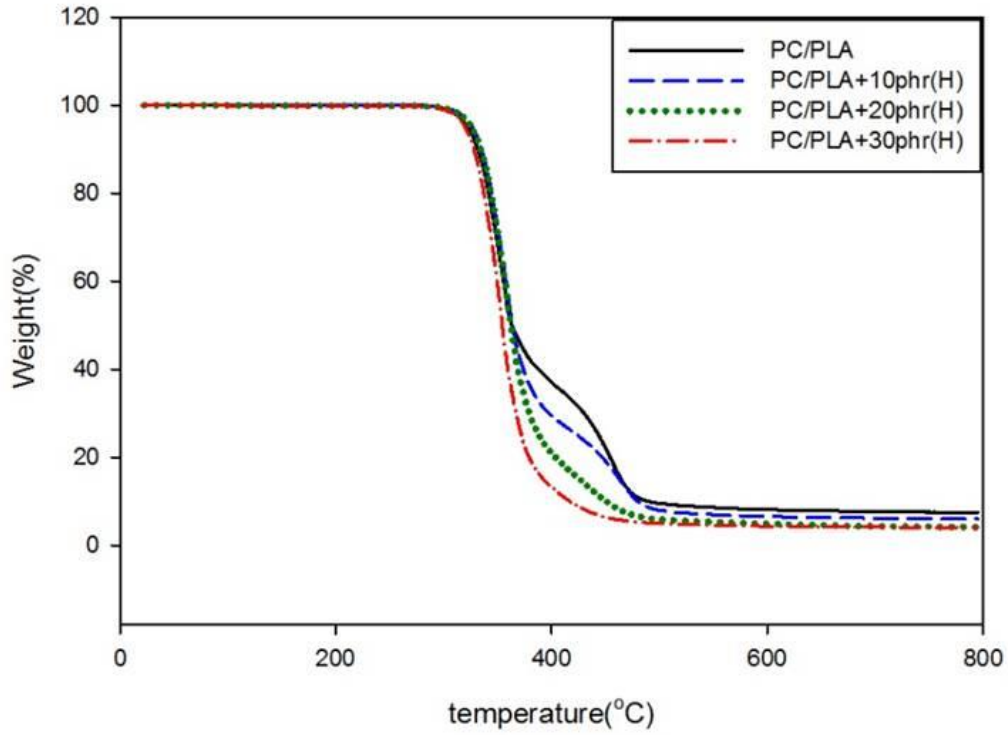
4-2-2 不同分子量環氧化 PLA 之影響

本小節分別添加高、低分子量的環氧化 PLA 改質 PC/PLA 合膠，探討其增容補強的效果；另外經由調整環氧化 PLA 添加量，比較濃度高低對合膠韌性及耐熱性的改質效果，進而找出環氧化 PLA 最適化之組成。

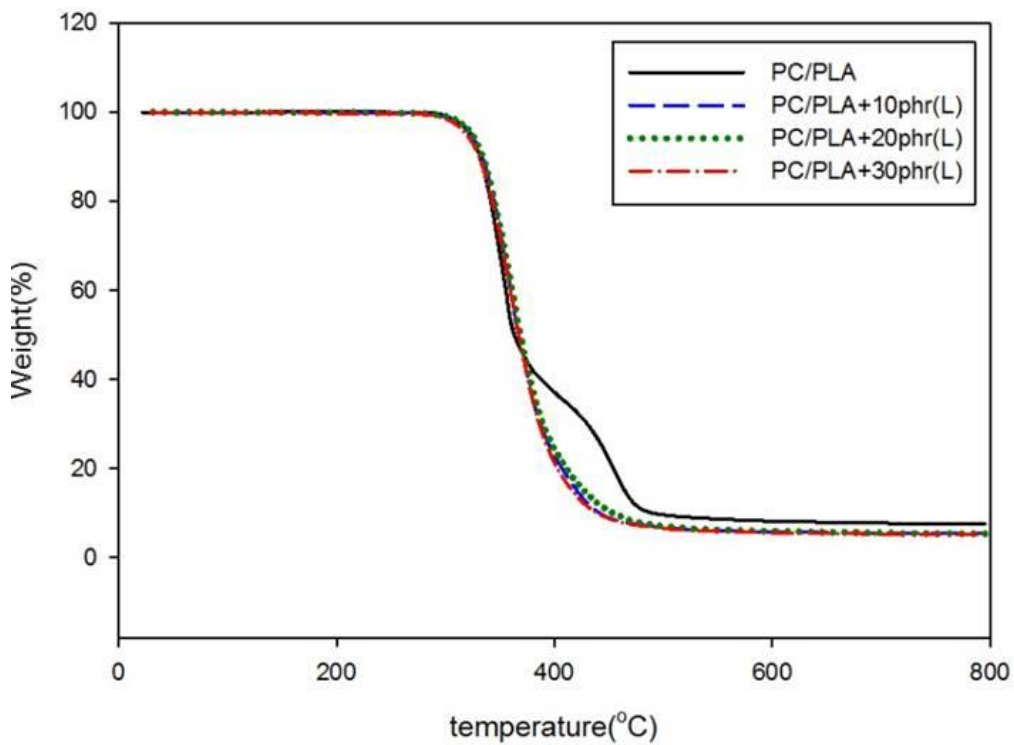
i. 熱性質分析

圖 4-11、4-12 為官能化 PLA 改質合膠之 TGA 分析，純 PC 最大裂解溫度約為 510°C，純 PLA 最大裂解溫度約為 350°C。未加入增容劑的合膠，在微分曲線中，最大裂解溫度為 355.11°C，是代表 PLA 的特徵峰，在 455°C 有 PC 的小肩膀，代表兩個高分子共混後因相容性不佳所引起的分相行為。

加入環氧化 PLA 後，合膠 PC 特徵峰有向 PLA 特徵峰靠近的趨勢，隨著濃度的上升，兩個特徵峰合而為一，裂解溫度上升殘餘重量下降呈現濃度效應。加入高分子量環氧化 PLA 的合膠最大裂解溫度由 355.11°C 增加至 359°C，以低分子量環氧化 PLA 作為增容劑的合膠則提升至 361°C；殘餘重量也由 PC/PLA 的 7.533% 分別降至 4.092% 與 5.112%，說明相容性獲得改善。

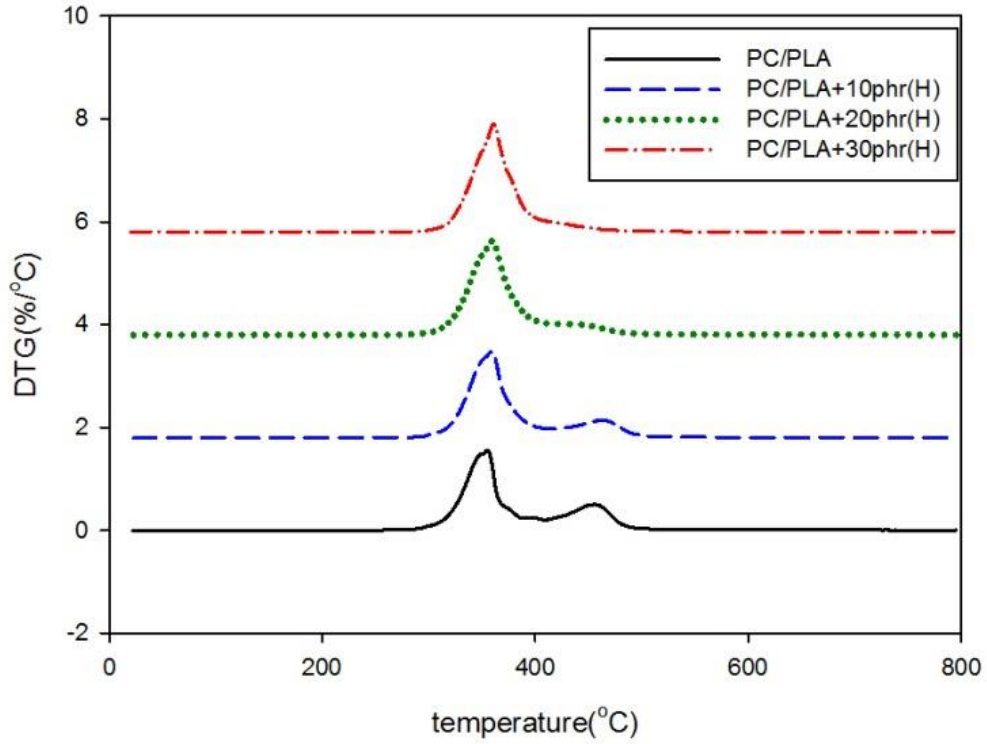


(a) H 增容雙成分合膠

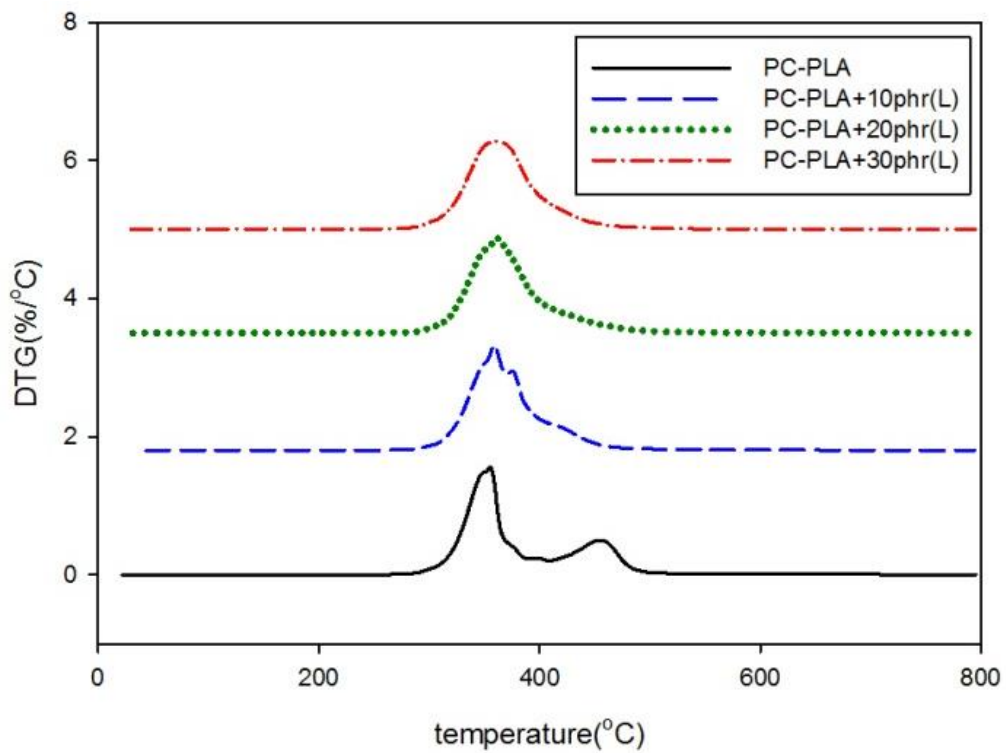


(b) L 增容雙成分合膠

圖 4-11 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠之熱重分析圖



(a) H 增容雙成分合膠



(b) L 增容雙成分合膠

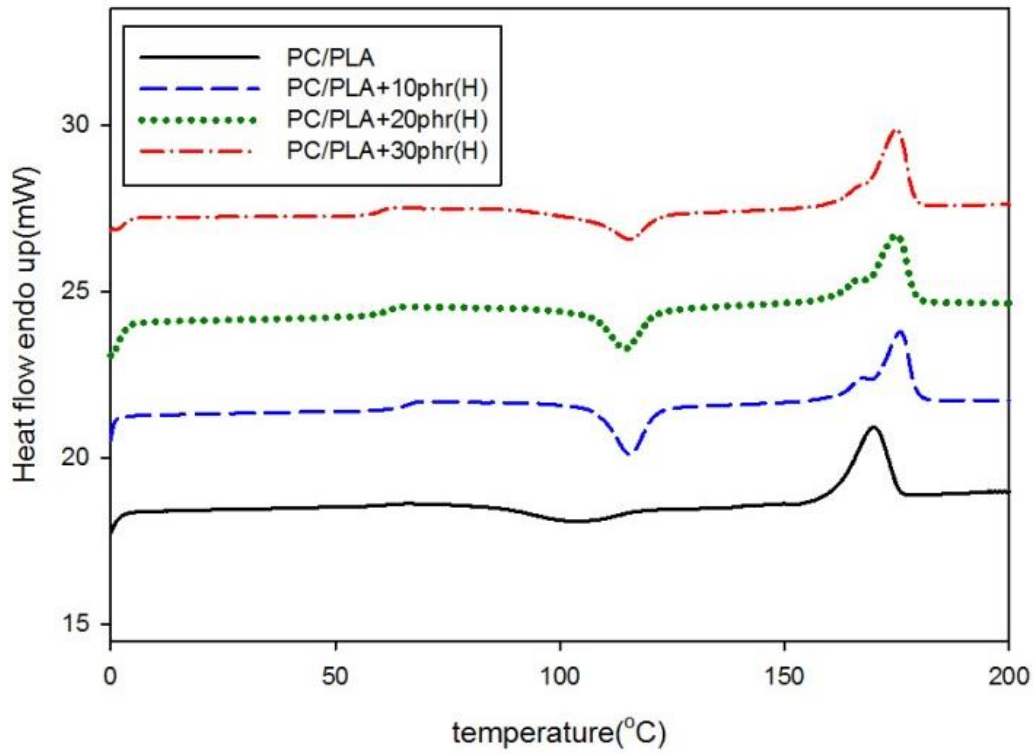
圖 4-12 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠之微分曲線圖

Modified sample	T _i (°C)	T _d (°C)	重量殘餘(%)
w/o	302.21	355.11 (455.50)	7.533
10phr(H)	306.47	359.04 (463.06)	6.102
20phr(H)	306.58	359.22 (440.87)	4.216
30phr(H)	306.68	359.24	4.092
10phr(L)	300.56	359.14 (375.08)	5.314
20phr(L)	301.85	361.68	5.305
30phr(L)	301.99	361.88	5.112

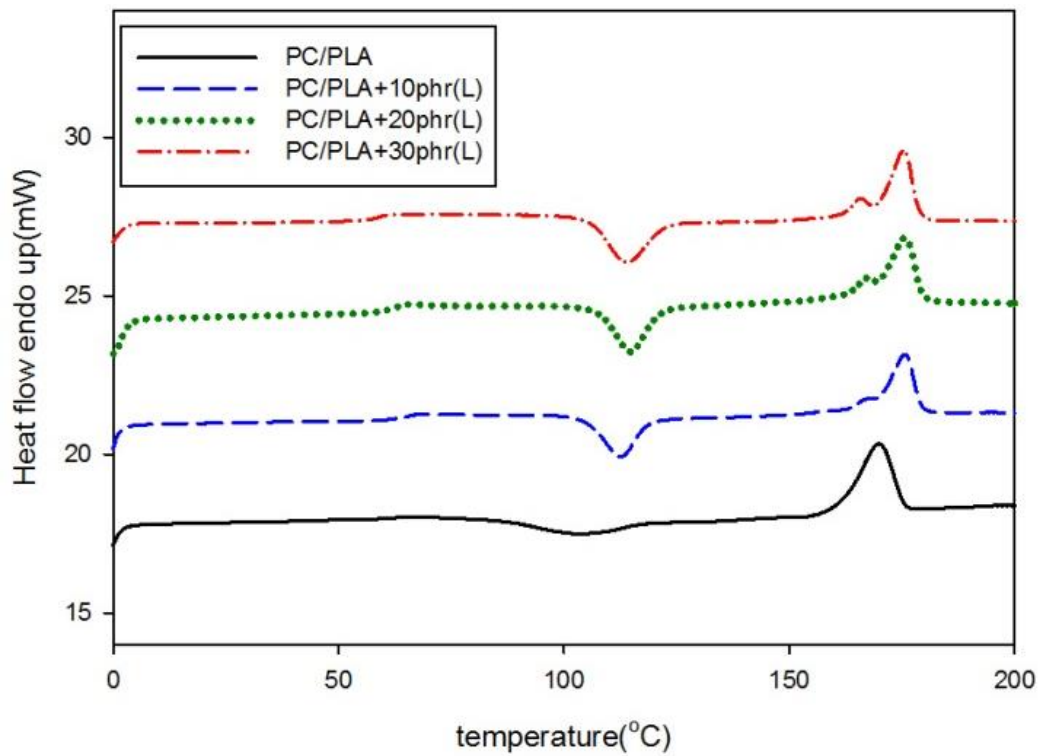
表 4-12 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠熱重分析表

DSC 第一次升溫到 200°C 恆溫五分鐘使測試材料完全熔融，消除熱應力，之後降溫至 0°C，再做第二次升溫到 200°C。藉由加入官能化 PLA 作為增容劑，改變了 PC/PLA 合膠的分子結構型態，進而達到增容的效果。升溫與降溫皆以 10°C/min 速率進行，由於 PC 為非結晶材料，沒有明顯熔點與結晶點，因此在 PC/PLA 合膠中，熔融峰與再結晶峰分別出現在 169.19°C 和 103.77°C，再結晶焓為 5.20J/g，皆與純 PLA 相近。二次升溫時，在 110°C 附近多了一個 PLA 的再結晶峰。

在一次升溫圖中，隨著增容劑添加的濃度增加，兩者熔點從 169°C 上升至 175°C 左右；但當添加濃度達 30phr 時，添加過量，改質效果不再增加，熔點與玻璃轉移溫度下降。在一次降溫的部分，添加高分子量環氧化 PLA 的合膠，玻璃轉移溫度從 54°C 增加至 59°C，加入低分子量環氧化 PLA 的合膠則升至 58°C。PLA 與 PC 的 Tg 熱流改變階梯變得比較不明顯，說明合膠相容性增加。而二次升溫中，與一次升溫結果相似，只有再結晶焓增加，表示二次升溫對合膠有回火效果，使得合膠再結晶行為更明顯。

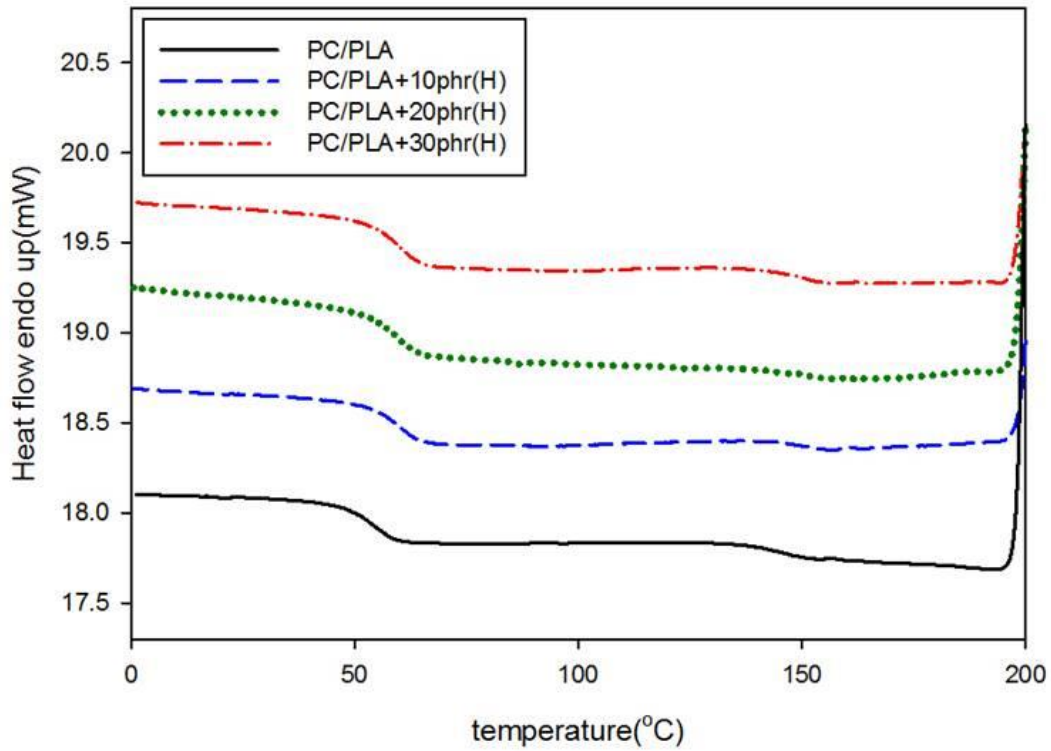


(a) H 增容雙成分合膠

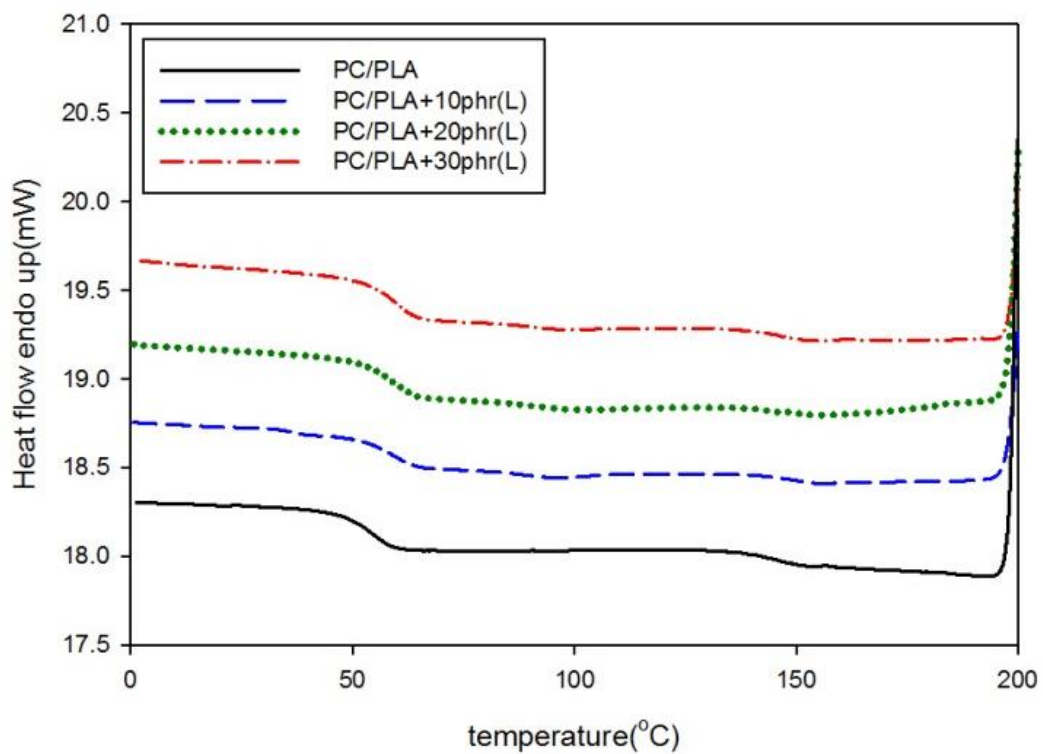


(b) L 增容雙成分合膠

圖 4-13 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠一次升溫圖

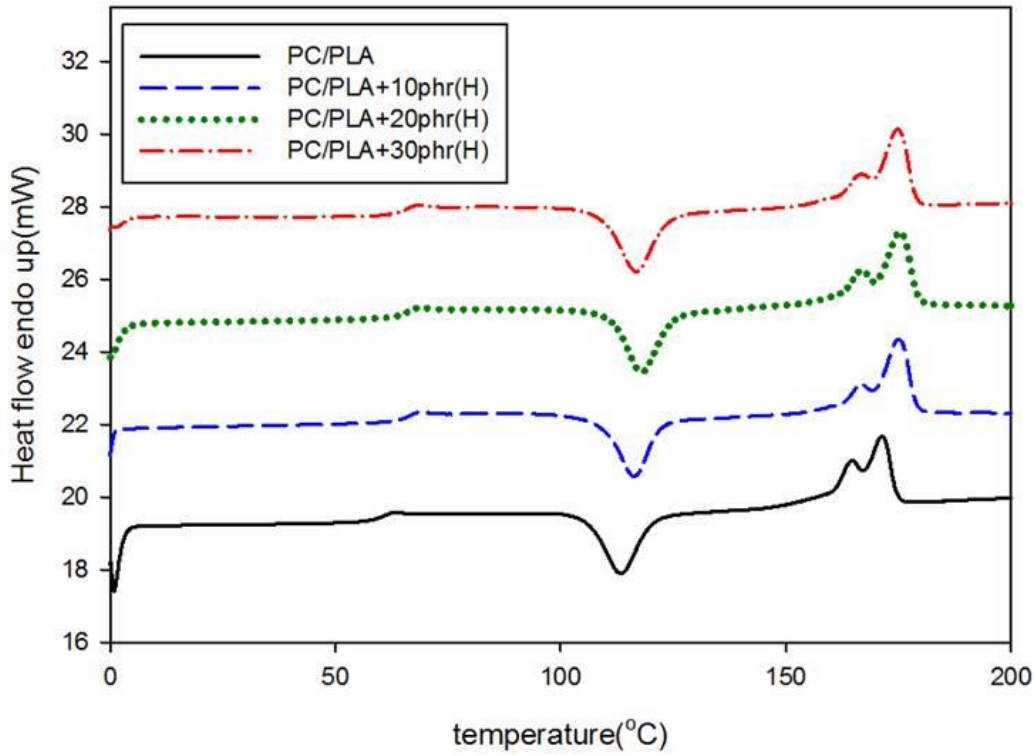


(a) H 增容雙成分合膠

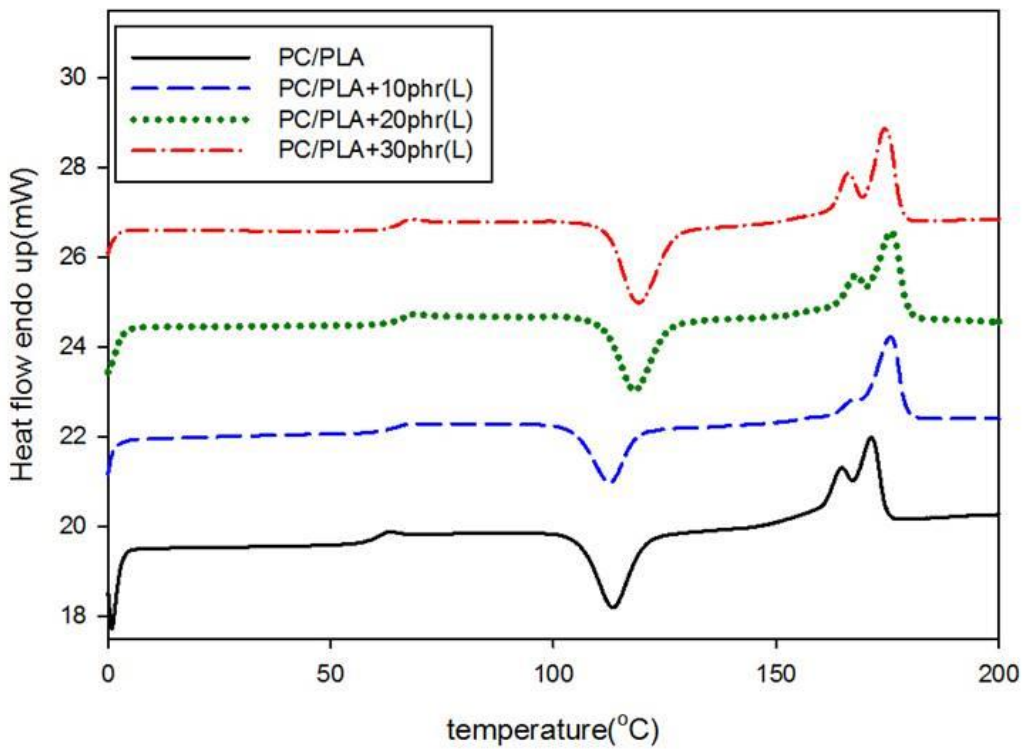


(b) L 增容雙成分合膠

圖 4-14 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠一次降溫圖



(a) H 增容雙成分合膠



(b) L 增容雙成分合膠

圖 4-15 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠二次升溫圖

Modified sample	一次升溫					一次降溫		二次升溫			
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _g (°C)	T _g (°C)		T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)
						PLA	PC				
w/o	169.19	17.78	103.77	-5.20	---	54.21	54.21	171.69	14.90	113.38	-9.00
10phr(H)	175.78	15.81	115.66	-10.91	66.20	59.31	146.67	175.12	15.68	116.31	-13.26
20phr(H)	174.95	16.43	114.51	-8.23	65.36	59.57	147.86	175.45	16.52	117.96	-13.27
30phr(H)	174.97	19.61	115.51	-5.63	61.64	59.51	147.40	174.80	17.35	116.82	-12.29
10phr(L)	175.77	13.91	112.54	-11.40	65.84	57.94	146.79	175.13	14.18	114.34	-13.40
20phr(L)	175.62	16.13	114.85	-11.09	65.00	58.86	146.24	175.77	15.92	118.30	-13.46
30phr(L)	175.45	15.45	113.87	-12.19	59.61	58.36	146.92	174.49	16.68	118.14	-14.06

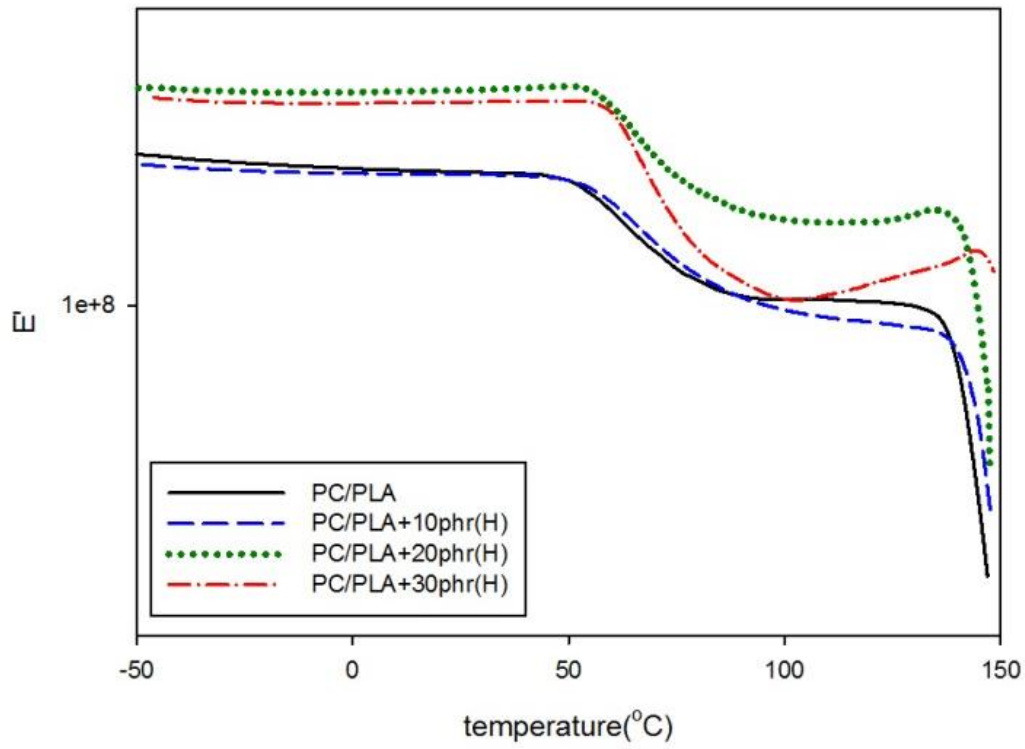
表 4-13 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 DSC 分析表

ii. 動態機械性質分析

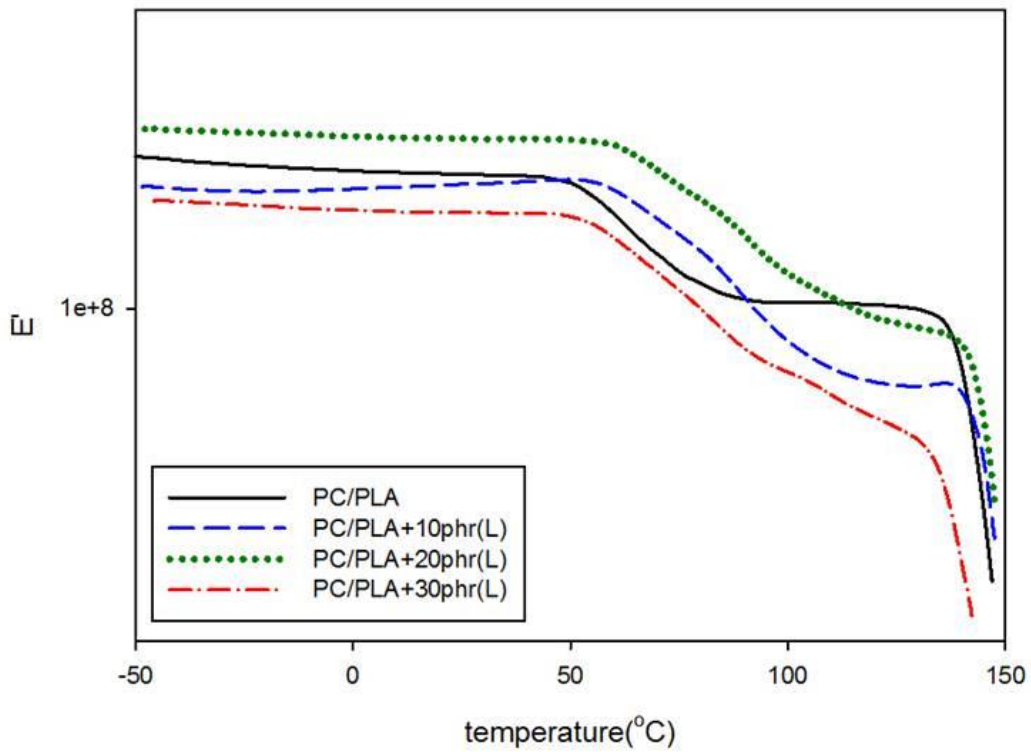
圖 4-16、4-17 為改質合膠之 DMA 動態機械性質分析。當高分子溫度趨近其玻璃轉移溫度時，分子鏈因為受熱而開始有局部移動使高分子的結構改變，型態由玻璃態轉為橡膠態。

儲存模數的部分，PC/PLA 之 E'_{30} 為 214.96 MPa，過了 $T_{g_{PLA}}$ 後開始下降，到 150°C 時，PC 因通過其玻璃轉移溫度，已無法支撐整個合膠的機械性質，模數直接掉落。加入 10phr(H) 增容改質的合膠 E'_{30} 為 212.15 MPa，曲線與純合膠幾乎重疊，改質效果還不明顯。而加入 20、30phr(H) 時，合膠 E'_{30} 分別為 345.88 MPa 與 322.86 MPa，模數明顯提升；但加入 30phr(H) 的合膠，通過 $T_{g_{PLA}}$ 後，模數迅速掉落，無法像加入 20phr(H) 抑制住合膠過 $T_{g_{PLA}}$ 儲存模數的下降，達 PLA 再結晶溫度後模數才又提升，判斷加入 30phr 增容劑時，合膠中 PLA 含量已達六成，因此模數變化與純 PLA 類似，再結晶行為明顯。從損失模數圖發現，添加高分子量環氧化 PLA 至 20phr 後，模數明顯提升， $T_{g_{PLA}}$ 峰右移，為 63.23°C。到 30phr 時，模數增加，但 $T_{g_{PLA}}$ 下降至 60.04°C。

加入 10phr(L) 增容劑模數在 $T_{g_{PLA}}$ 前比純合膠低， E'_{30} 為 204.61 MPa。加入 20phr 模數明顯提升， E'_{30} 為 263.84 MPa，但低分子量的環氧化 PLA 較無法抑制住合膠過 $T_{g_{PLA}}$ 儲存模數的掉落。因為(L)分子量與機械性質都比合膠差許多，所以加入 30phr 後，增容劑添加過量，已沒有存在於介面間，增容劑性質影響到合膠物性，所以 E'_{30} 下降至 173.10 MPa。從損失模數圖發現，加入低分子量環氧化 PLA 損失模數雖無明顯提升，但 T_g 峰都變廣， $T_{g_{PLA}}$ 與 $T_{g_{PC}}$ 最高也分別上升至 69.77°C 與 150°C 以上，說明增容劑有助於提升兩相間的黏合性，使機械性質增加。

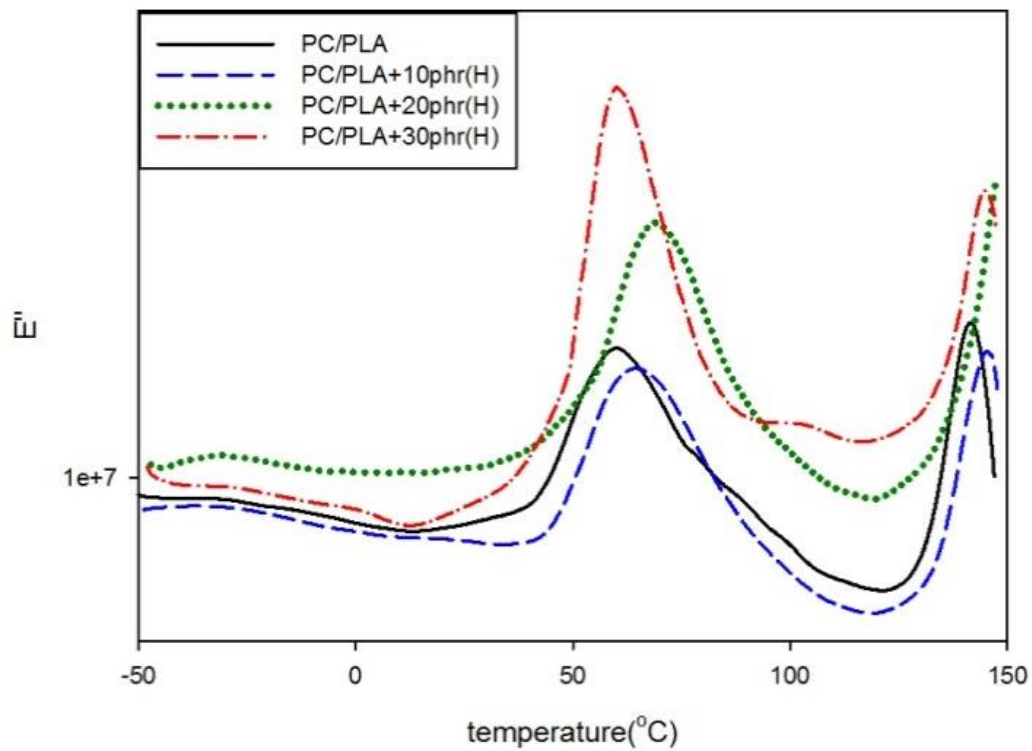


(a) H 增容雙成分合膠

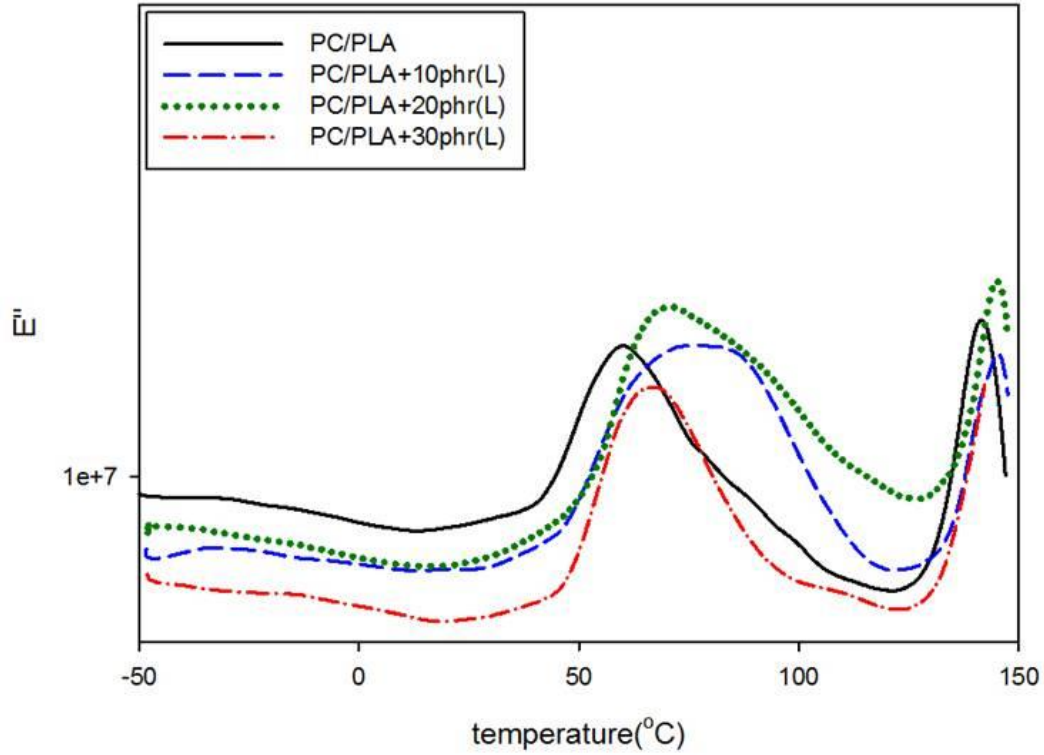


(b) L 增容雙成分合膠

圖 4-16 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠儲存模數圖



(a) H 增容雙成分合膠



(b) L 增容雙成分合膠

圖 4-17 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠損失模數圖

Modified sample	E'_{30} (MPa)	Tg(°C)	
		PLA	PC
w/o	214.96	59.81	141.5
10phr(H)	212.15	62.52	144.2
20phr(H)	345.88	63.23	143.4
30phr(H)	322.86	60.04	144.6
10phr(L)	204.61	73.14	144.2
20phr(L)	263.84	69.77	144.1
30phr(L)	173.10	66.80	>150

表 4-14 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 DMA 分析表

iii. 熱機械性質及變形溫度檢測

圖 4-18、4-19 分別為加入高、低分子量環氧化 PLA 的 PC/PLA 合膠 TMA 分析。在升溫過程中，高分子材料內部分子結構會受熱膨脹，分子鏈運動體積變大，因此可以觀察到材料在不同溫度時膨脹尺寸之變化。

由合膠 TMA 圖可將合膠熱膨脹曲線分成兩段，第一段為 $T_{g_{PLA}}$ 前(約為 60°C)定義為 α_1 ，第二段則為 $T_{g_{PLA}}$ 到 $T_{g_{PC}}$ (約為 145°C)定義為 α_2 。

加入高分子量的環氧化 PLA，在 $T_{g_{PLA}}$ 前只有添加濃度為 20phr 的熱膨脹量有明顯被抑制， α_1 從原本的 72.93($\mu/^\circ\text{C}$)降為 67.21($\mu/^\circ\text{C}$)，而其餘兩種添加濃度的 α_1 與純合膠差異不大。通過 $T_{g_{PLA}}$ ，添加 H 的 α_2 皆降低，其中 20phr α_2 由 150.1($\mu/^\circ\text{C}$)降為 130.9($\mu/^\circ\text{C}$)，抑制效果最佳。

加入增容劑 L 的合膠，添加濃度 10 與 30phr 的合膠在 PLA 玻璃轉移溫度前，熱膨脹變化與純合膠相似，只有 20phr 的 α_1 下降。而過了 $T_{g_{PLA}}$ 點後，添加 10phr(L) 的合膠熱膨脹已稍微有抑制效果，到了 20phr， α_2 已降為 133.2($\mu/^\circ\text{C}$)，添加 30phr

因為增容劑過量，造成改質效果不再增加，熱膨脹量變化仍未添加增容劑前相似。

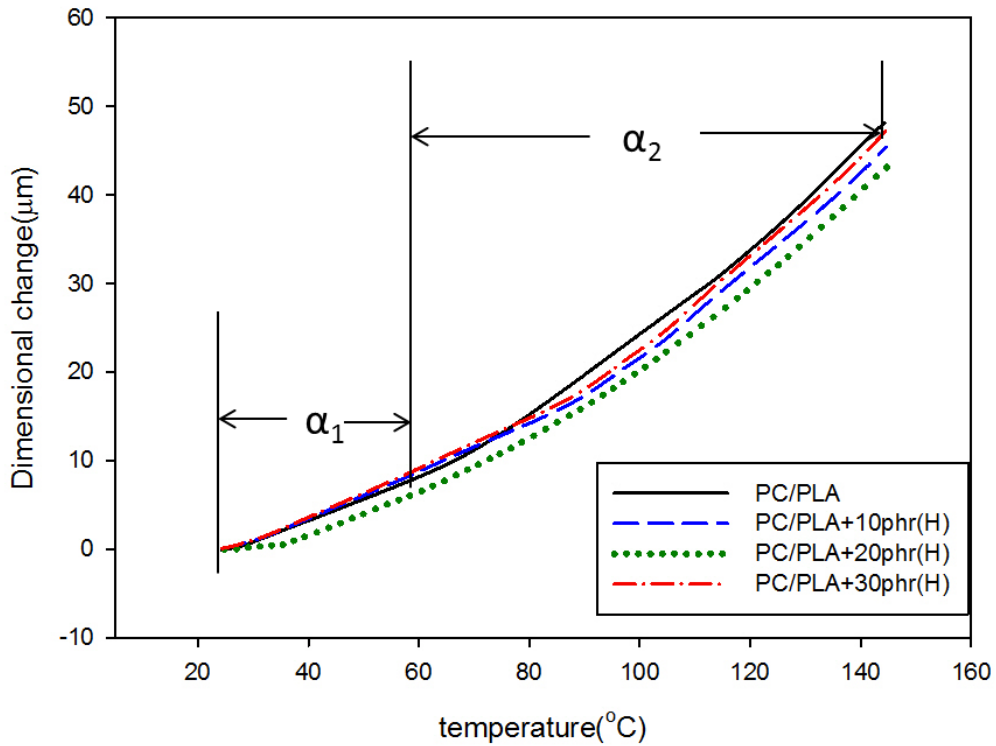


圖 4-18 H 增容雙成分合膠 TMA 分析圖

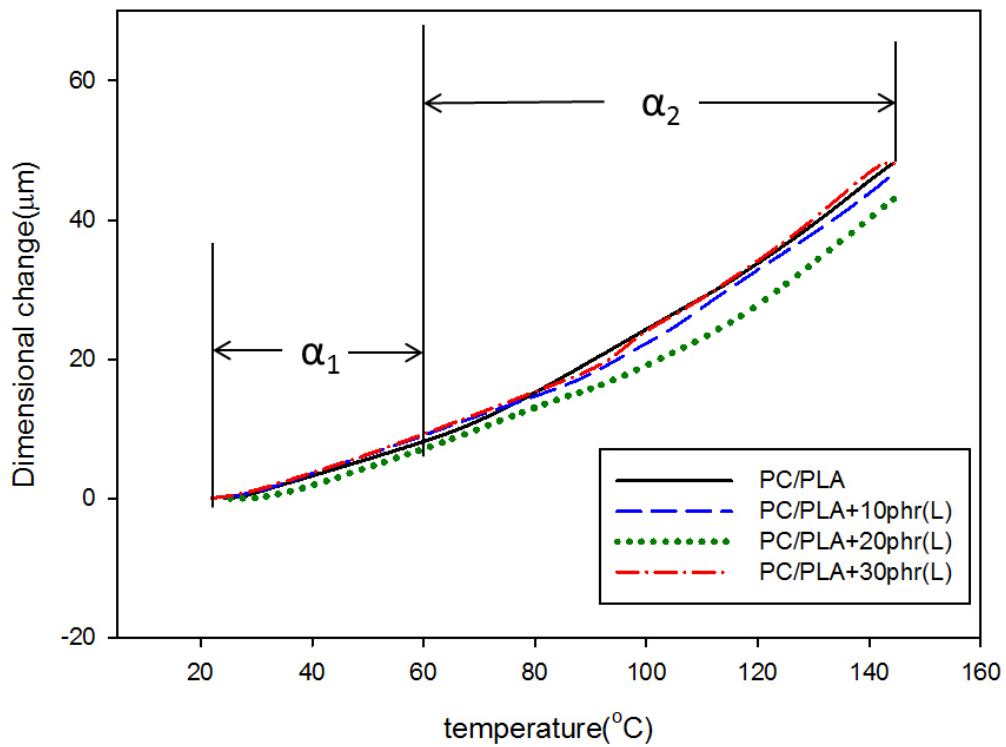


圖 4-19 L 增容雙成分合膠 TMA 分析圖

純合膠 HDT 為 57°C ，與 PLA 的 HDT 56°C 相近，完全無法以 PC 的高耐熱性改進合膠的熱變形溫度。從圖可觀察到熱變形量到 PLA 玻璃轉移溫度後開始上升，加入增容劑的熱變形溫度明顯大幅提升，隨著添加濃度的增加，熱變形溫度也跟著上升，(H)與(L)的 HDT 分別上升至 147.2°C 與 130.5°C ，改質效果顯著。但在加入 30phr 時，添加濃度過量，增容劑已不存在於介面，而是進入到基材當中，因此本身為熱變形溫度較低的環氧化 PLA，會影響到合膠物性，加入(H)與(L)的熱變形溫度分別下降至 136.0°C 與 110.2°C 。而增容劑(L)因為基材為低分子量的 PLA，與 PLA 分子量相差甚遠，因此改質效果較有限，整體熱變形溫度比加入(H)的低。

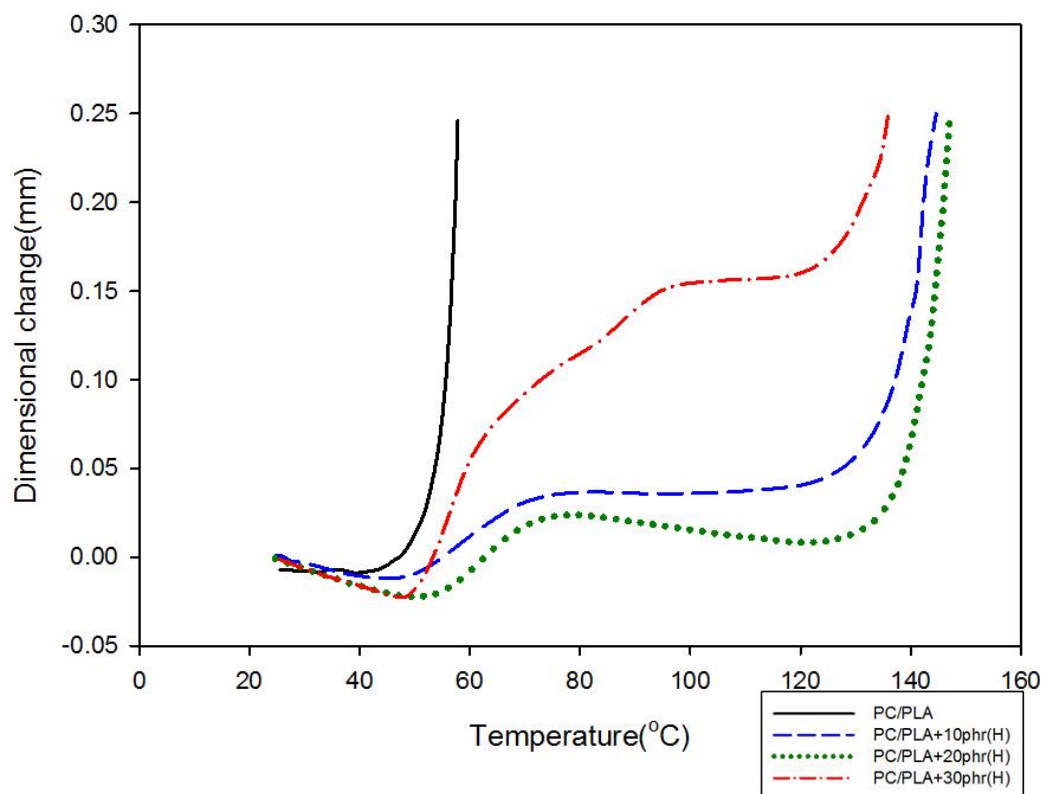


圖 4-20 H 增容雙成分合膠 HDT 分析圖

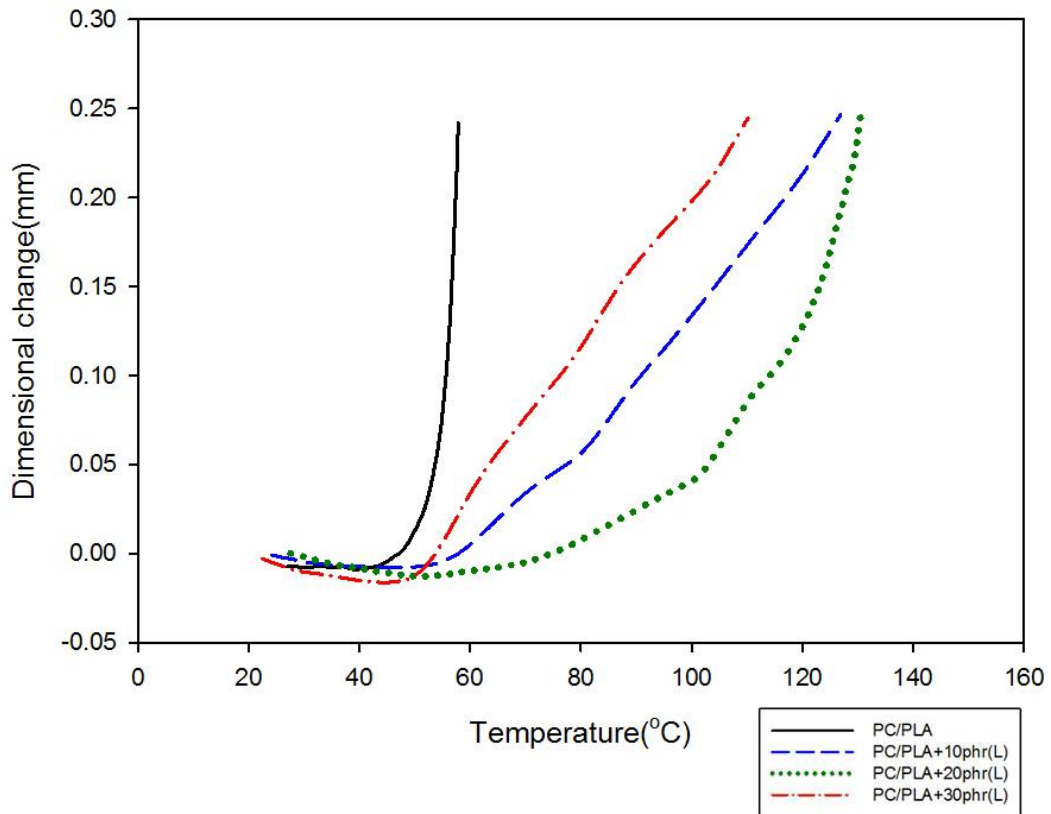


圖 4-21 L 增容雙成分合膠 HDT 分析圖

Modified sample	TMA		HDT(°C)
	$\alpha_1 (\mu / ^\circ\text{C})$	$\alpha_2 (\mu / ^\circ\text{C})$	
w/o	72.93	150.1	57.85
10phr(H)	72.96	144.3	144.7
20phr(H)	67.21	130.9	147.2
30phr(H)	72.89	148.5	136.0
10phr(L)	73.07	148.7	126.9
20phr(L)	69.03	133.2	130.5
30phr(L)	73.06	150.2	110.2

表 4-15 添加 H 與 L 合膠熱膨脹係數與 HDT 分析表

iv. 衝擊強度測試

純 PLA 衝擊強度為 7.5 J/m，為低韌性材料，而有 880 J/m 衝擊強度的 PC 與 PLA 混煉後，衝擊強度為 14.58 J/m，高耐衝擊性的 PC 無法改進合膠的衝擊強度，說明 PC/PLA 兩相間親和性不佳，介面間容易發生相分離而產生缺陷，導致衝擊強度下降。隨著增容劑添加濃度的增加，介面間分子作用力提升，衝擊強度也跟著上升，添加(H)與(L)的合膠最高分別增加至 32.66 J/m 與 26.45 J/m。但因為增容劑本身韌性極低，所以合膠在加入 30phr 後，添加環氧化 PLA 的濃度過量，導致不在介面間的增容劑性質已影響到合膠，所以加入(H)與(L)合膠的衝擊強度分別下降至 27.86 J/m 與 22.80 J/m，但仍比純合膠提升許多。而增容劑(L)因為基材為低分子量 PLA，與 PLA 分子量相差甚遠，增容效果有限，所以添加(L)的合膠衝擊強度比添加(H)的低。

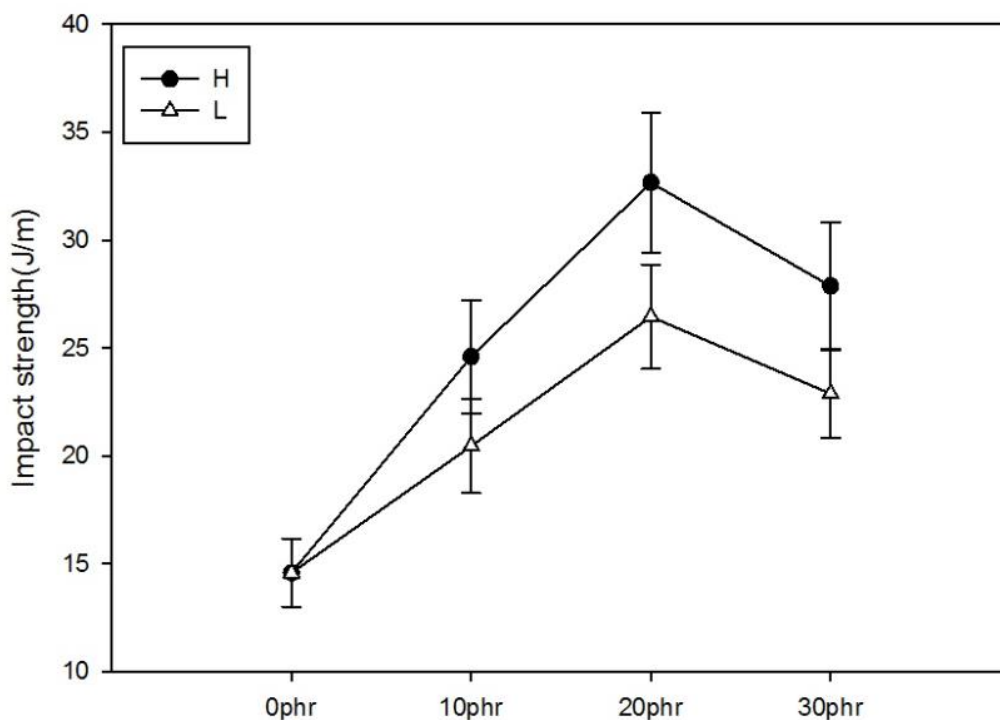


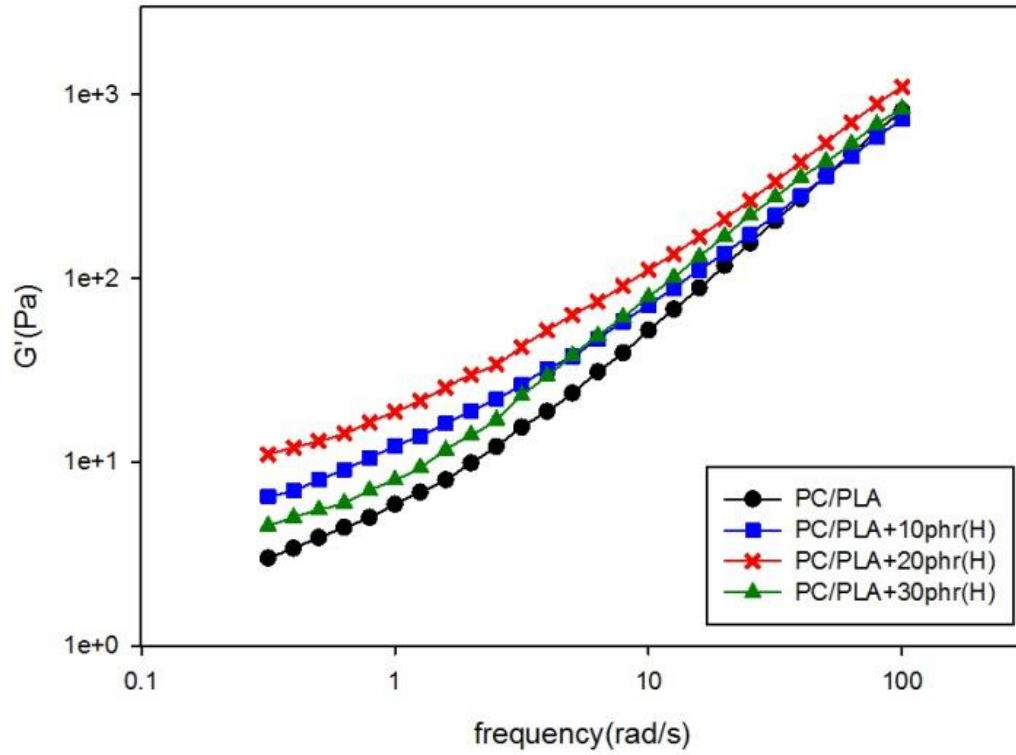
圖 4-22 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠衝擊強度分析圖

Modified sample	IS(J/m)
w/o	14.58±10.91%
10phr(H)	24.59±10.61%
20phr(H)	32.66±9.95%
30phr(H)	27.86±10.62%
10phr(L)	20.45±10.66%
20phr(L)	26.45±9.15%
30phr(L)	22.80±9.04%

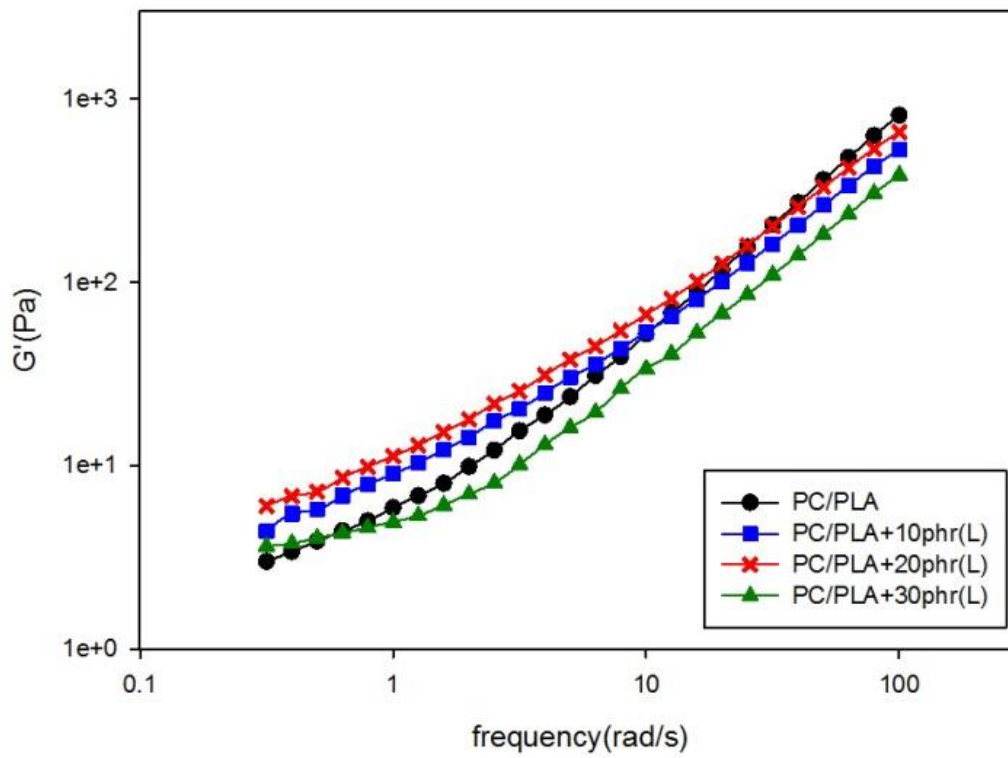
表 4-16 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠衝擊強度分析表

v. 流變性質測試

在介面間的環氧化 PLA，可防止分散相顆粒間的聚集，因此顆粒變小，在低頻時有形成平原區。隨著環氧化 PLA 濃度增加，合膠黏度增加。但到 30phr 時黏度比原合膠下降，說明環氧化 PLA 達到一定的添加量之後，其對 PC/PLA 合膠增容作用不再增加，合膠介面黏結存在一個最佳範圍。而增容劑(L)因為基材為低分子量 PLA，與 PLA 分子量相差甚遠，黏度也相對較低，因此對合膠兩相間黏合性的改善效果較添加(H)差。

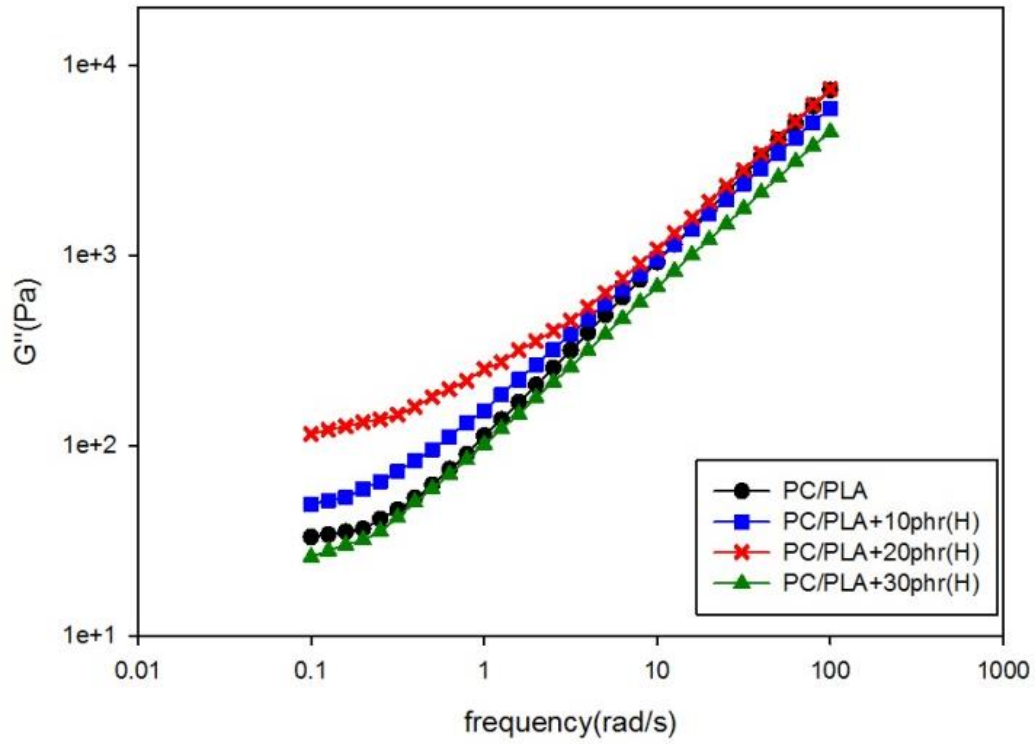


(a) H 增容雙成分合膠

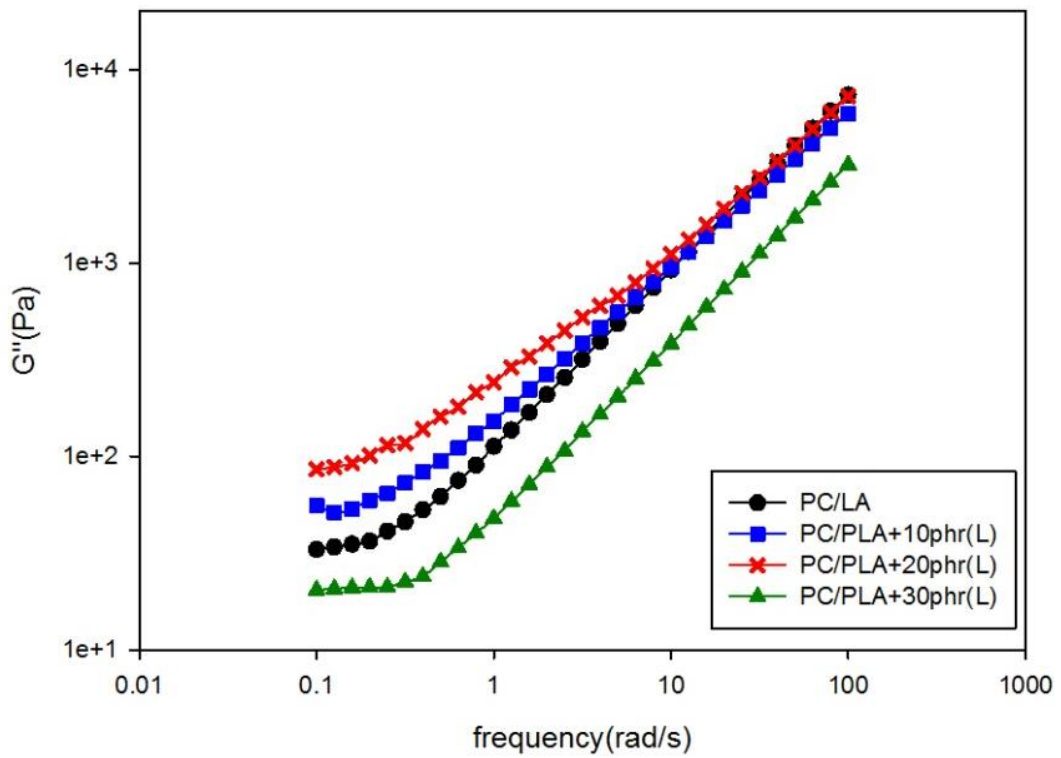


(b) L 增容雙成分合膠

圖 4-23 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 G' 分析圖

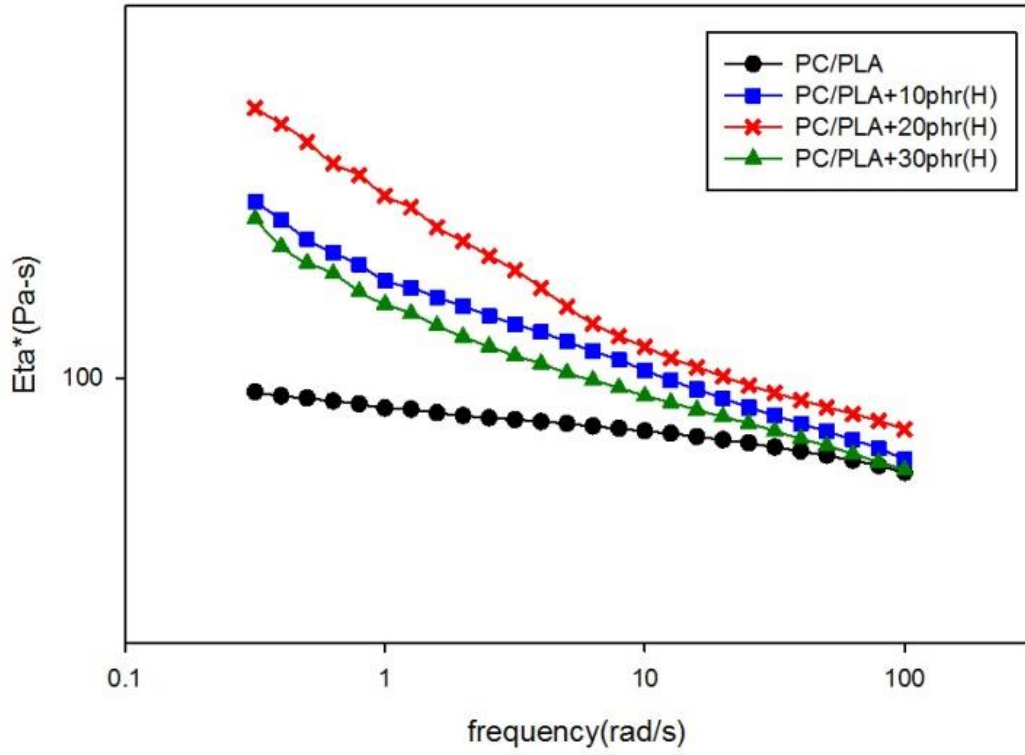


(a) H 增容雙成分合膠

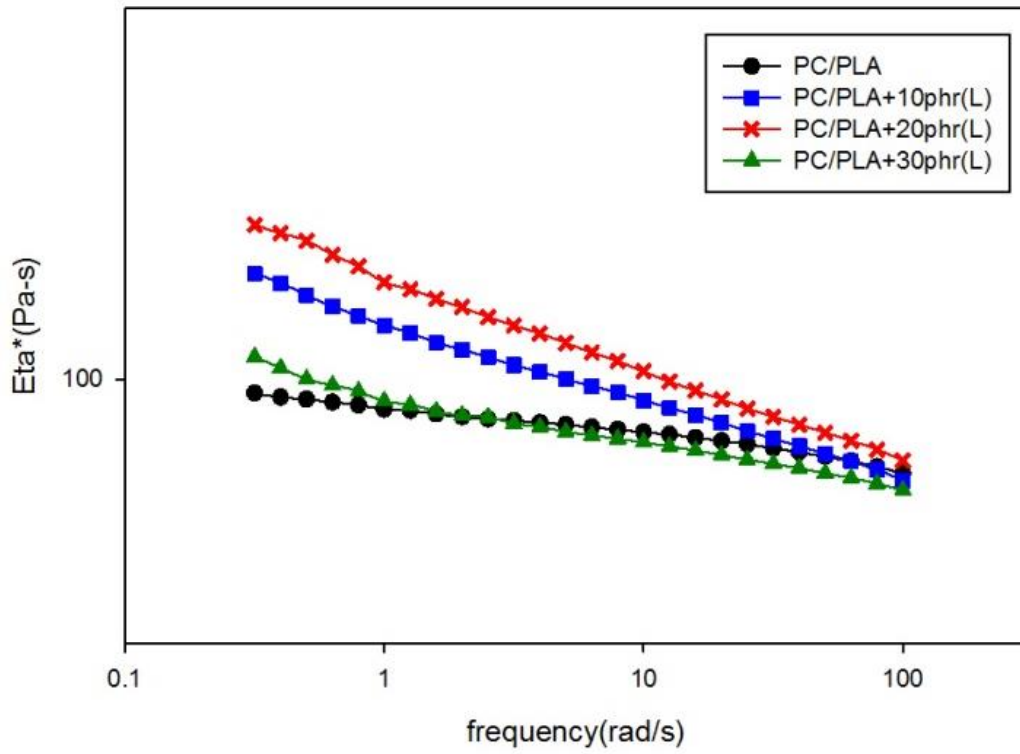


(b) L 增容雙成分合膠

圖 4-24 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 G'' 分析圖



(a) H 增容雙成分合膠



(b) L 增容雙成分合膠

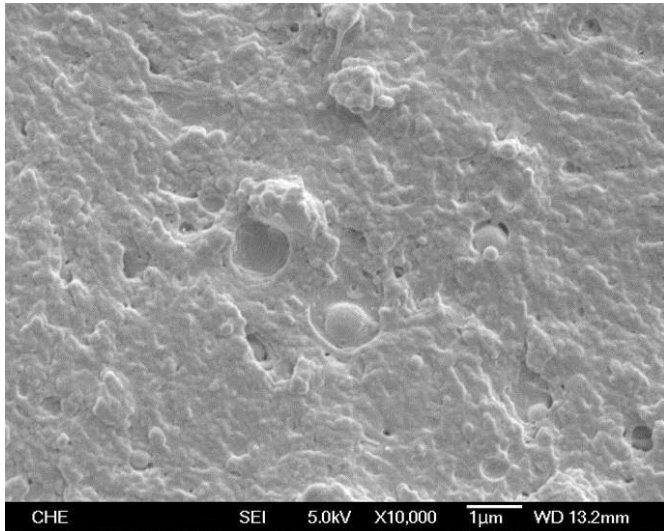
圖 4-25 添加不同分子量環氧化 PLA 合膠 Eta*分析圖

vi. 場發式電子顯微鏡分析

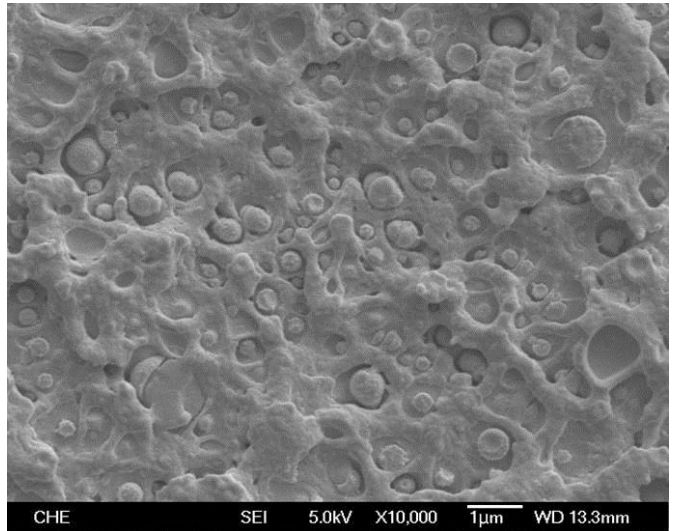
以電子顯微鏡來觀察高分子熔融後分散相與連續相在合膠中分佈的情形及相容性。

PC/PLA+10phr(H)之冷凍斷面，加入高分子量環氧化 PLA 後，顆粒因被包圍在連續相中而變得不明顯，而連續相表面缺陷也變少，說明合膠的相容性得到改善。PC/PLA+20phr(H)之冷凍斷面，分散相顆粒與連續相間產生黏著層，兩相間黏合性增加，因此連續相表面更加平滑，沒有因相容性不佳顆粒掉落形成空洞的現象。PC/PLA+30phr(H)之冷凍斷面，連續相表面平滑，兩相介面間幾乎無缺陷，分散相粒徑變小。

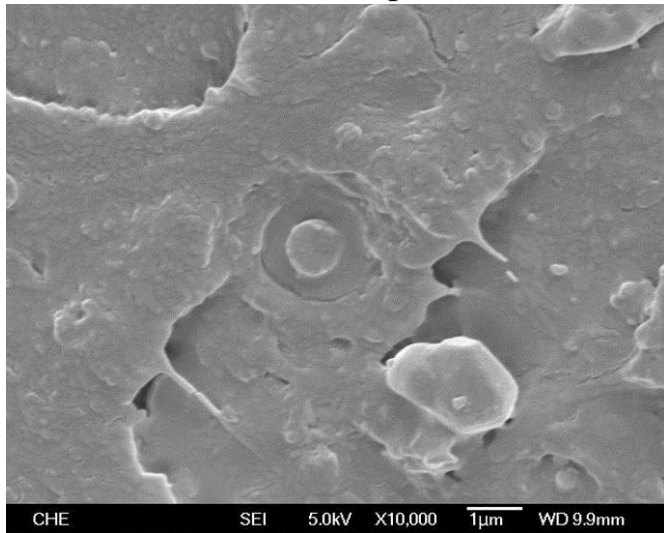
PC/PLA+10phr(L)之冷凍斷面，PC 顆粒大小分佈較均勻，介面間纖維化的現象也更加顯著。PC/PLA+20phr(L)之冷凍斷面，分散相顆粒有變小的趨勢，大部分都與連續相合為一體，且因為介面張力變化，顆粒從圓球狀變為偏圓柱狀。PC/PLA+30phr(L)之冷凍斷面，分散相顆粒變回圓球狀，介面間也沒有明顯的黏著層，說明相容性較添加 20phr 的合膠差。



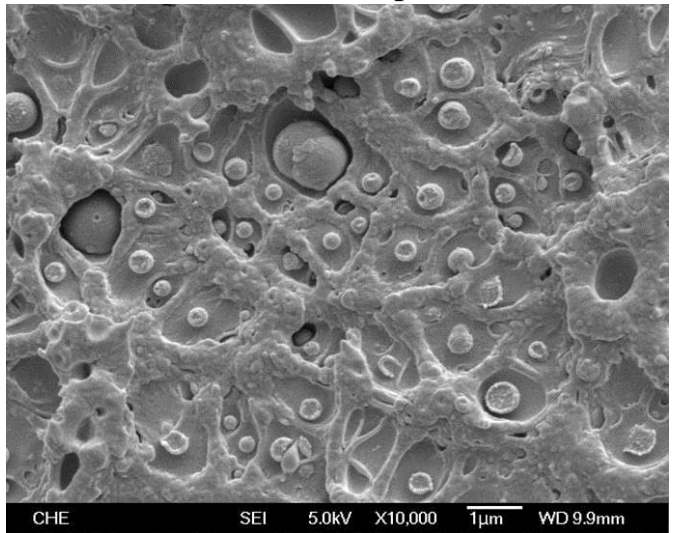
(a)PC/PLA+10phr(H)



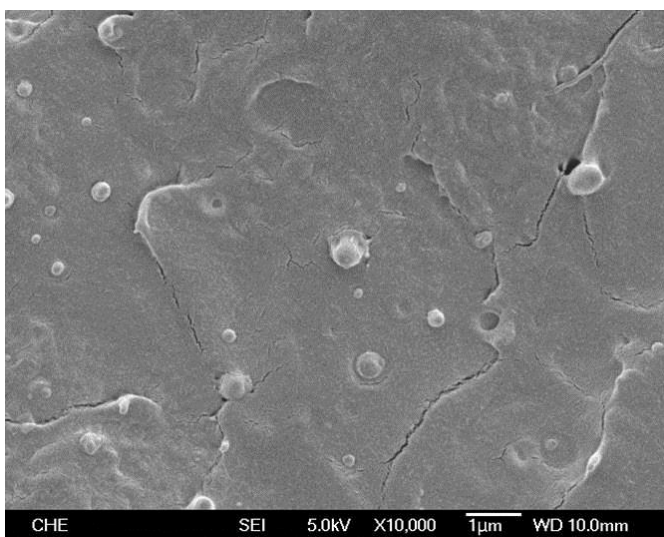
(b)PC/PLA+10phr(L)



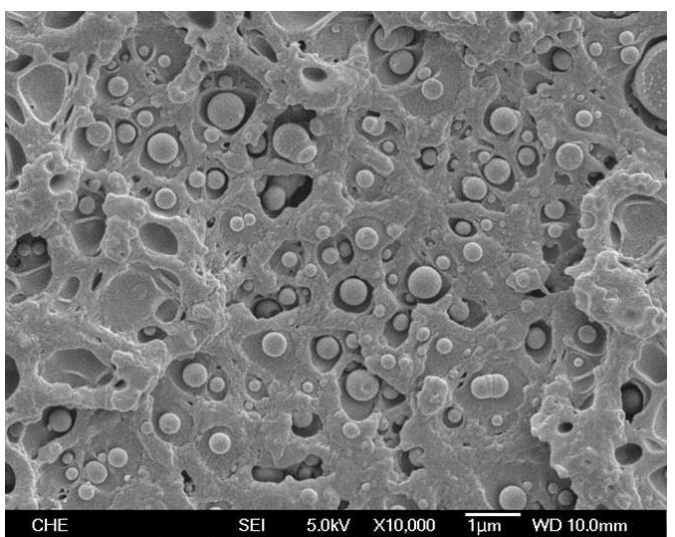
(c) PC/PLA+20phr(H)



(d) PC/PLA+20phr(L)



(e) PC/PLA+30phr(H)



(f) PC/PLA+30phr(L)

圖 4-26 添加不同濃度環氧化 PLA 合膠 SEM 影像

4-3 PC/PLA/PBSL 三成份合膠改質

因為在前兩小節，加入官能化 PLA 作為增容劑後，衝擊強度的提升有限，因此這小節加入低 Tg 之增韌劑 PBSL，製備三成份合膠，並將其改質，希望能有效增加衝擊強度。文獻中顯示，PBSL 本身與 PC 相容性較佳，所以對於 PC/PLA 也有增容效果。此外，PBSL 屬於生物可分解材料，可以減少對環境的危害。

4-3-1 PBSL 之增韌性質

因為 PBSL 本身為低 Tg 之增韌劑，與 PC 相容性較佳，所以 PBSL 的加入，能有效改善合膠在外力作用下介面處會發生相分離而出現空洞的情形，並且提升共混體的黏度，使衝擊強度大幅提升，由原來的 14.58 J/m 增加至 54.74 J/m，加入 20%PBSL 更是到 68.00 J/m，增韌效果顯著。加入環氧化 PLA 的[50-35-5-10]與[50-25-5-20]，因介面之間的作用力增加，衝擊強度也分別上升至 58.41 J/m 與 70.20 J/m。

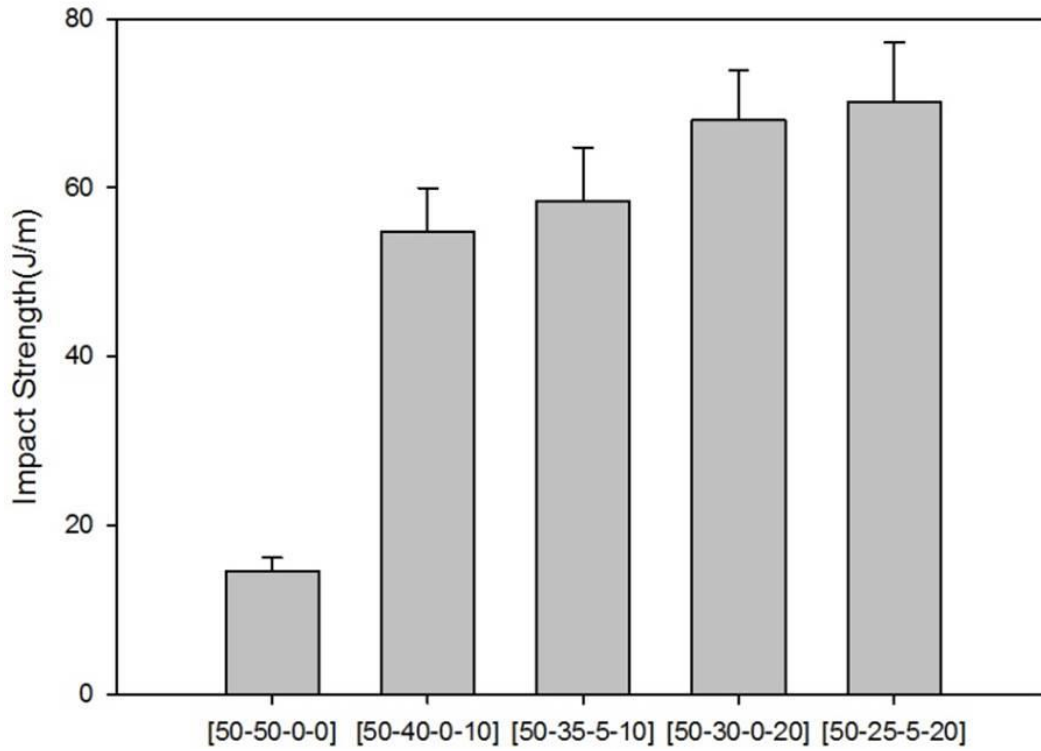


圖 4-27 三成分合膠改質之衝擊強度分析

	IS(J/m)
[50-50-0-0]	14.58±10.91%
[50-40-0-10]	54.74±9.52%
[50-35-5-10]	58.41±10.85%
[50-30-0-20]	68.00±8.63%
[50-25-5-20]	70.20±10.01%

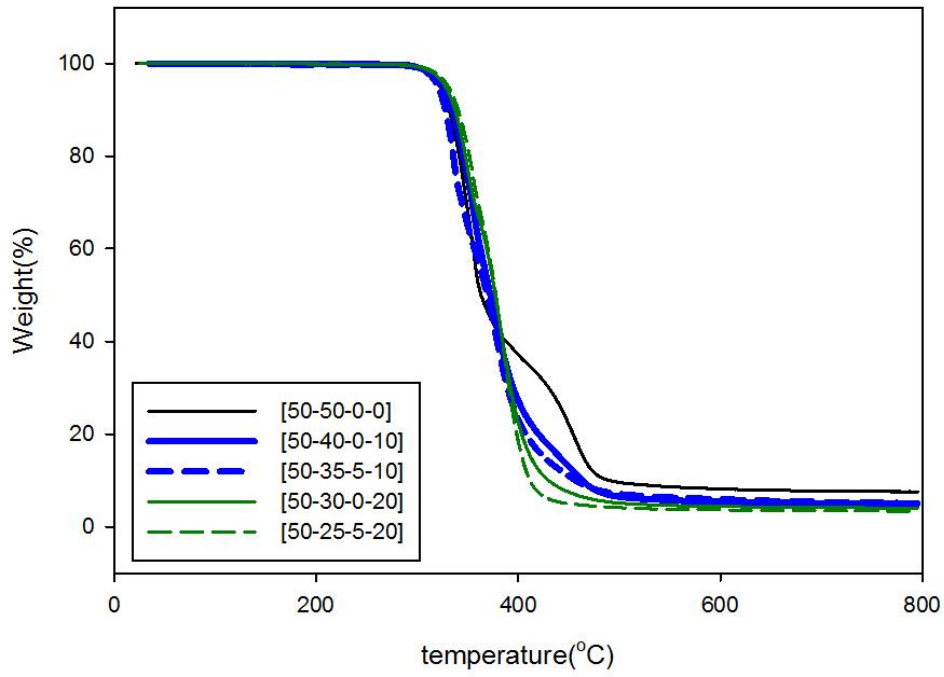
表 4-17 三成分合膠改質之衝擊強度分析表

4-3-2 增容劑改質三成分合膠

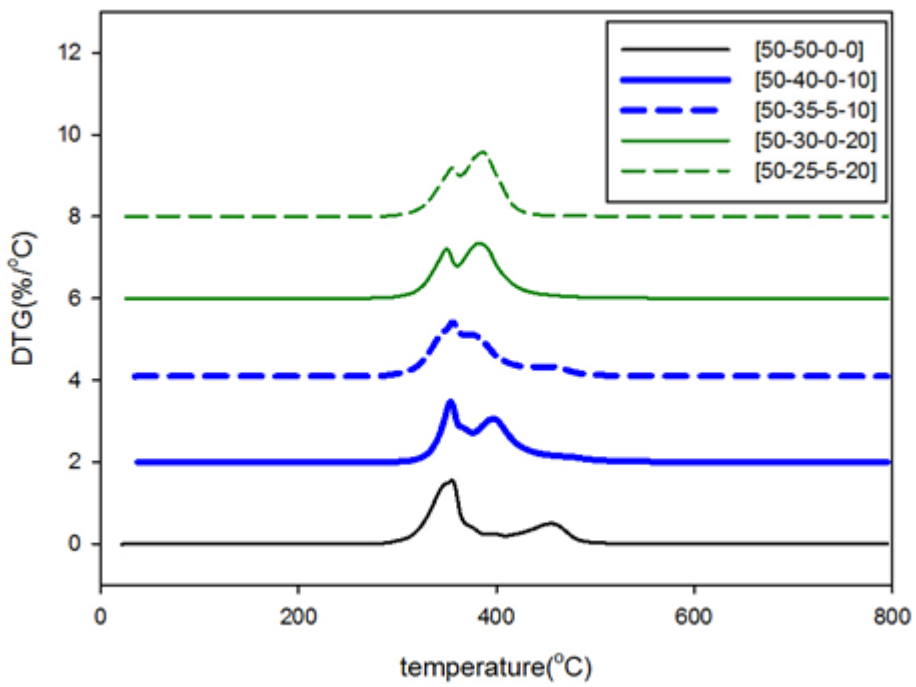
i. 熱性質分析

PC/PLA 合膠起始裂解溫度為 302.21°C ，加入 10%PBSL 的合膠，不論是否添加環氧化 PLA，對起始裂解溫度影響並不大。PBSL 本身與 PC 相容性佳，所以對於 PC/PLA 有些微增容效果。可以從 TGA 微分曲線圖觀察，在加入 10%的 PBSL 後，[50-40-0-10]合膠中，在 355.51°C 有一個 PLA 的特徵峰，PC 的特徵峰幾乎消失，推斷與相容性佳的 PBSL 特徵峰在 378.65°C 合成了一個較小的峰。加入環氧化 PLA 後，[50-35-5-10]合膠的 PC/PBSL 特徵峰向 PLA 特徵峰靠近，進而在 373.83°C 變成一個小肩膀，而 PLA 特徵峰的位置並沒有太大變化，仍維持在 355°C 左右。

將 PBSL 增加至 20%後，因為與 PC 反應性佳的 PBSL 比例提升，使得整個合膠的相容性變好，起始裂解溫度提升至 304.76°C ，加入環氧化 PLA 作為增容劑的[50-25-5-20]更是增加至 308.10°C 。從微分曲線圖觀察，[50-25-5-20]在 382.54°C 的地方，PC 與 PBSL 合成的特徵峰因 PBSL 添加比例提升而變大，反之 PLA 特徵峰就變得比較小。加入增容劑後，PLA 的特徵峰有變小並向 PC/PBSL 特徵峰靠近的趨勢，顯示合膠相容性增加。



(a)熱重分析圖



(b)微分曲線圖

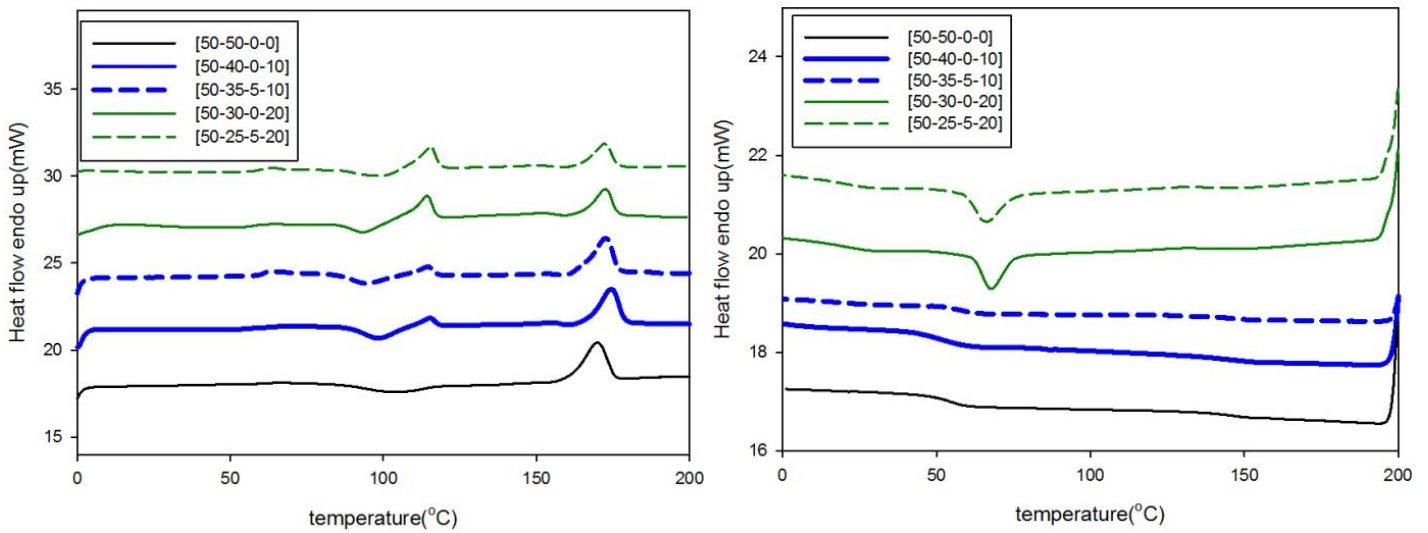
圖 4-28 三成分合膠改質之熱重分析圖

	T _i (°C)	T _d (°C)	殘餘重量%
[50-50-0-0]	302.21	355.11 (455.50)	7.533
[50-40-0-10]	301.34	355.51 (378.65)	5.077
[50-35-5-10]	302.27	355.86 (373.83)	4.982
[50-30-0-20]	304.76	382.54 (349.60)	4.042
[50-25-5-20]	308.10	386.13 (354.01)	3.367

表 4-18 三成分合膠改質之熱重分析表

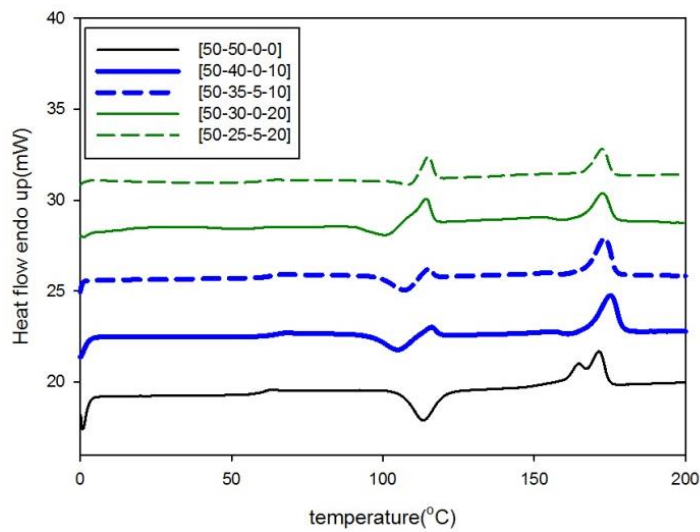
在 DSC 圖中，在一次升溫的曲線中，因為加入 10% 的 PBSL，與純合膠相比在 114.61°C 多一個 PBSL 的熔融峰，PLA 熔融焓也些微下降。加入環氧化 PLA 作為增容劑後，對於 PC/PLA/PBSL 合膠的影響並不明顯。在一次降溫圖中，與純合膠一樣在 53°C 與 147°C 附近有一個 PLA 和 PC 的玻璃轉移熱流階梯，隨著增容劑的加入，玻璃轉移熱流階梯也變得更不明顯，說明 PBSL 與環氧化 PLA 皆有提升 PC/PLA 合膠親和性的作用。而二次升溫結果與一次升溫相似。

隨著 PLA 比例減少，PBSL 增加至 20%，PBSL 的熔融焓增加，由 2.52 J/m 提升至 7.75 J/m。在降溫曲線中，因為 PBSL 在整個合膠中比例已達兩成，因此多出一個 PBSL 的結晶峰，因為 PBSL 結晶溫度與 PLA 玻璃轉移溫度相近，並且相互影響，使得 PLA 的玻璃轉移溫度在降溫曲線圖中較難判定。雖然 PBSL 含有乳酸的官能基，可能可以增加與 PLA 的相容性，但是各自出現 PLA 與 PBSL 熔融峰，說明 PLA/PBSL 系統只是部分相容系統。



(a)一次升溫圖

(b)一次降溫圖



(c)二次升溫圖

圖 4-29 三成分合膠改質 DSC 分析圖

	一次升溫				一次降溫			
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	
							PLA	PC
[50-50-0-0]	169.19	17.78	103.77	-5.20	---	---	54.21	143.43
[50-40-0-10]	174.37 (114.61)	14.06 (2.52)	98.30	-4.89	---	---	52.48	147.63
[50-35-5-10]	173.65 (114.50)	15.55 (2.60)	94.59	-5.25	---	---	59.92	148.55
[50-30-0-20]	172.34 (113.73)	13.84 (7.75)	92.83	-5.14	58.74	-5.46	---	146.64
[50-25-5-20]	172.21 (113.65)	13.64 (7.55)	97.45	-4.08	58.24	-5.36	---	146.57

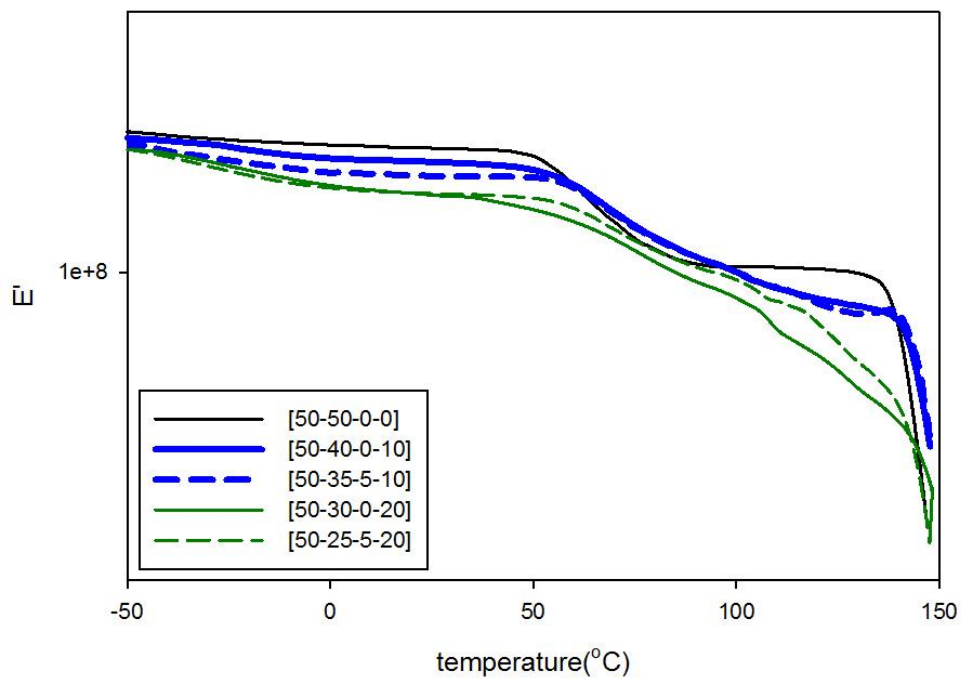
	二次升溫			
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)
[50-50-0-0]	171.69	14.90	113.38	-9.00
[50-40-0-10]	175.19 (115.20)	13.02 (2.46)	104.88	-6.47
[50-35-5-10]	173.16 (114.16)	12.80 (2.42)	107.27	-4.90
[50-30-0-20]	172.45 (113.87)	12.01 (5.62)	104.17	-4.57
[50-25-5-20]	172.18 (113.68)	11.95 (5.71)	108.24	-2.15

表 4-19 三成分合膠改質 DSC 分析表

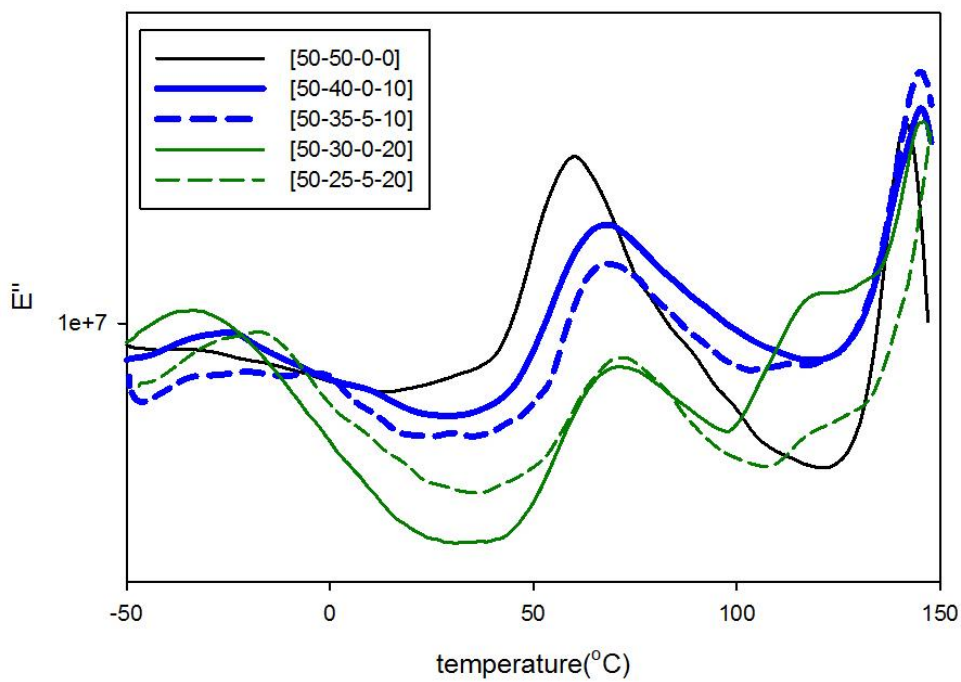
ii. 動態機械性質分析

因為 PBSL 為較軟的材料，加入 10% PBSL 後， E'_{30} 由原來純合膠的 214.96 MPa 降至 197.12 MPa，而透過加入 5% 環氧化 PLA 作為增容劑後，在 PLA 玻璃轉移溫度(約 60°C)前，儲存模數為反而比未添加改質的[50-40-0-10]低， E'_{30} 為 181.08 MPa，而通過 $T_{g_{PLA}}$ 後的儲存模數曲線與 PC/PLA 相似，改質效果不明顯。在損失模數圖中，[50-40-0-10]在 -25.30°C 多了一個 PBSL 的 T_g 峰，而 PLA 與 PC 的 T_g 峰也由 59.81°C 與 141.5°C 提升至 67.08°C 與 145°C，峰變較寬廣。

加入 20% PBSL 後，因為 PBSL 比例增加， E'_{30} 降低至 160.18 MPa，而加入 5% 增容劑的[50-25-5-20]在 $T_{g_{PLA}}$ 前的儲存模數曲線幾乎與未添加的重疊，但 [50-25-5-20]通過 $T_{g_{PLA}}$ 後，增容劑抑制住合膠過 T_g 點模數的下降，改質效果較明顯。在損失模數中，隨著 PBSL 比例增加，PBSL 在 -34.95°C 的 T_g 峰也跟著變明顯。因為加入能增加合膠兩相間作用力的官能化 PLA，再加上 PBSL 本身對 PC/PLA 合膠就有增容的效果，所以合膠相容性提升，損失模數中的 T_g 峰皆變得比較寬廣。



(a) 儲存模數圖



(b) 損失模數圖

圖 4-30 三成分合膠改質 DMA 分析圖

	E'30(MPa)	Tg(°C)		
		PBSL	PLA	PC
[50-50-0-0]	214.96	---	59.81	141.5
[50-40-0-10]	197.12	-25.30	67.08	145.00
[50-35-5-10]	181.08	-22.92	67.48	145.20
[50-30-0-20]	160.18	-34.95	70.01	145.43
[50-25-5-20]	162.25	-18.64	70.41	>150

表 4-20 三成分合膠改質 DMA 分析表

iii. 熱機械性質及變形溫度檢測

圖 4-31 為三成分合膠改質之 TMA 分析，將合膠熱膨脹曲線分成兩段，第一段為 T_{gPLA} (約 60°C) 前定義為 α_1 ；第二段為 T_{gPLA} 到 T_{mPBSL} (約為 110°C) 之間定義為 α_2 ，但第二段因為 PBSL 熔解效應，熱膨脹係數不規律，因此不取平均；第三段為 T_{mPBSL} 到 T_{gPC} (約為 140°C) 之間定義為 α_3 。

加入 10%PBSL 的合膠，在第一段，因為 PBSL 的熱膨脹情況較嚴重，隨著 PBSL 比例增加，熱膨脹係數上升， α_1 由 72.93($\mu/^\circ\text{C}$) 升為 80.85($\mu/^\circ\text{C}$)。加入環氧化 PLA 曲線幾乎與未添加的重疊，只有在通過 PBSL 熔點後，熱膨脹量明顯掉落， α_3 由 166.6($\mu/^\circ\text{C}$) 降至 100.3($\mu/^\circ\text{C}$)，改質效果不明顯。

加入 20%PBSL 後，合膠因 PBSL 比例上升，熱膨脹量變得更高， α_1 與 α_3 為 $93.80(\mu/^\circ\text{C})$ 、 $142.0(\mu/^\circ\text{C})$ ，且過 PBSL 熔點後熱膨脹變化曲線先有明顯的掉落再慢慢回升。加入官能化 PLA 增容後，通過 PLA 玻璃轉移溫度前，熱膨脹量增加的速率已稍微減緩，曲線與加入 10%PBSL 相似， α_1 為 $80.88(\mu/^\circ\text{C})$ ，而過了 $T_{g\text{PLA}}$ 開始明顯抑制樣品的熱膨脹， α_3 大幅下降至 $49.95(\mu/^\circ\text{C})$ 。

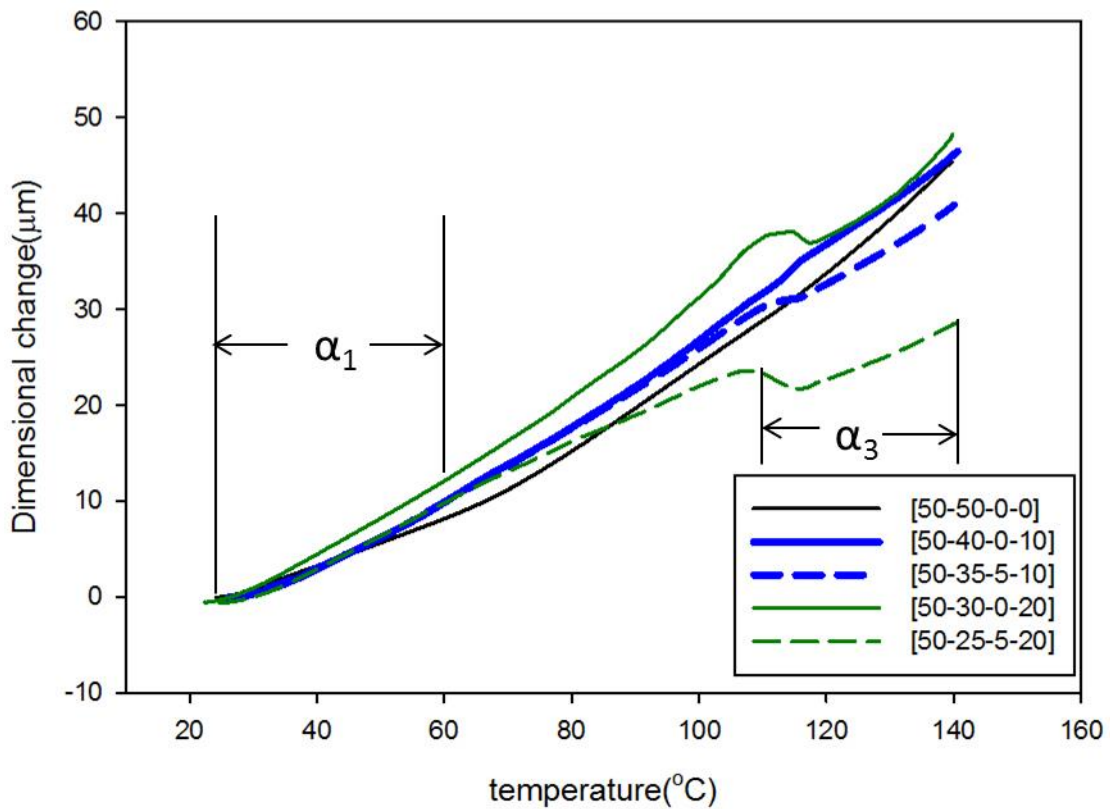


圖 4-31 三成分合膠改質之熱機械性質分析圖

純合膠 HDT 為 57°C，與 PLA 的 HDT 56°C 相近，高耐熱性的 PC 無法抑制住 PLA 過玻璃轉移溫度(約 60°C)後熱變形量的上升。從圖 4-32 可發現，三成份合膠，熱變形量曲線到 PLA 玻璃轉移溫度後開始上升，到了 70°C 增加速率減緩，過了 110°C 因 PBSL 熔解，熱變形量才又迅速提升。[50-40-0-10]合膠，雖然未添加官能化 PLA 增容改質，但 HDT 仍上升至 114.4°C，說明 PC 與 PBSL 存在一定的相容性，能有效提升合膠中分子間的作用力，HDT 大幅增加。但由於 PBSL 熱性質較差，因此隨著 PBSL 比例增加到 20%，HDT 降低為 108.6°C。

在 60°C~110°C 之間，加入環氧化 PLA 改質的三成份合膠，分散相顆粒分散程度變均勻，且介面間作用力提升，明顯抑制住樣品的熱變形，熱變形速率下降許多，[50-35-5-10]與[50-25-5-20]的 HDT 增加至 132.9°C 與 121.1°C，改質效果明顯。

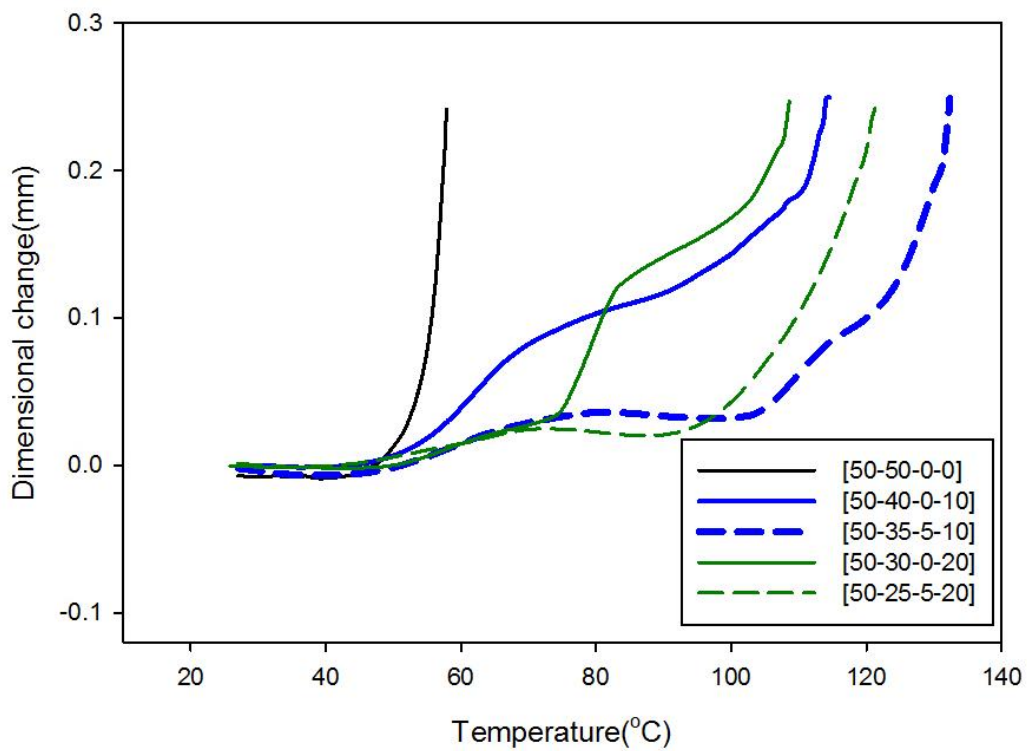


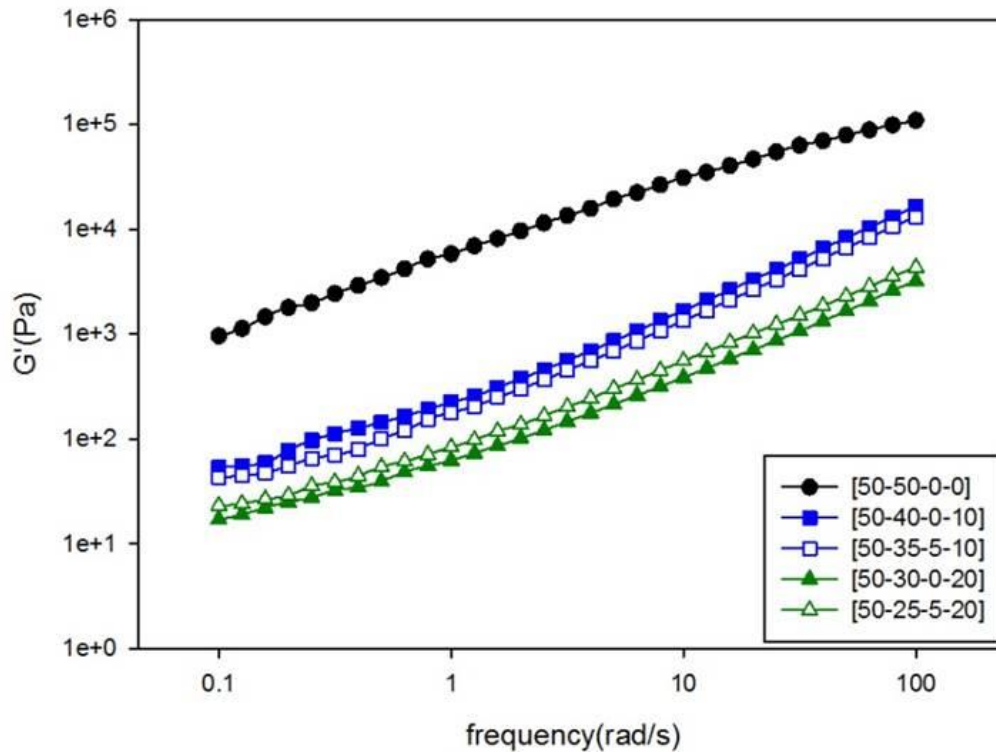
圖 4-32 三成分合膠改質之熱變形溫度分析圖

	TMA		HDT(°C)
	$\alpha_1 (\mu/^\circ\text{C})$	$\alpha_3 (\mu/^\circ\text{C})$	
[50-50-0-0]	72.93	178.6	57.85
[50-40-0-10]	80.85	166.6	114.4
[50-35-5-10]	80.30	100.3	132.9
[50-30-0-20]	93.80	142.0	108.6
[50-25-5-20]	80.88	49.95	121.1

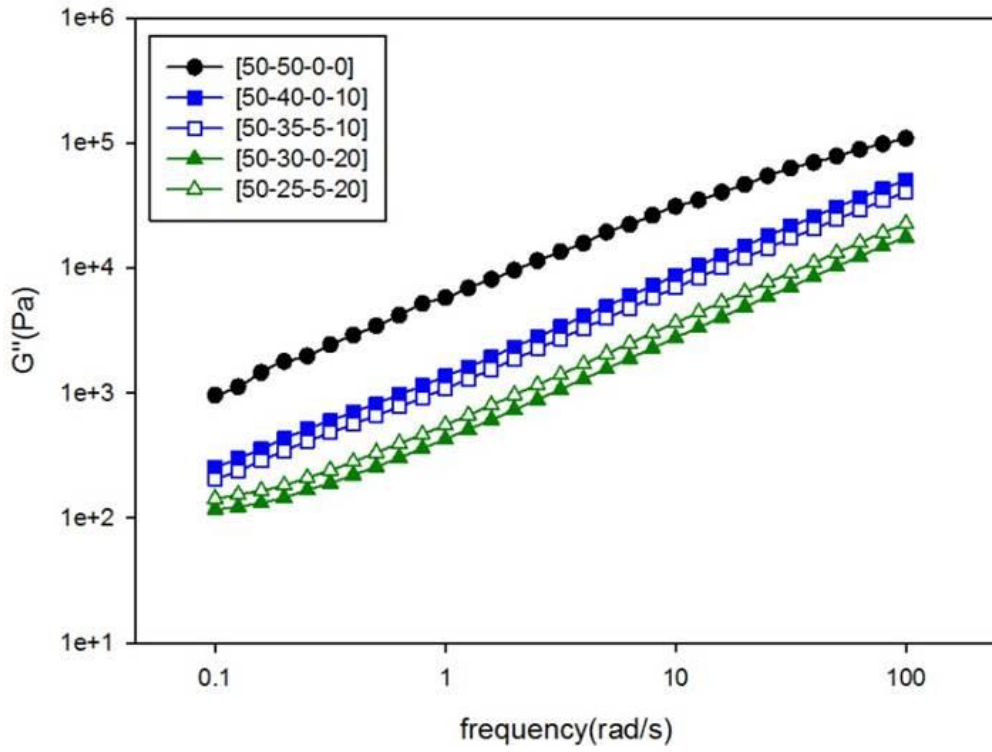
表 4-21 三成分合膠改質之熱膨脹係數與熱變形溫度分析表

iv. 流變性質檢測

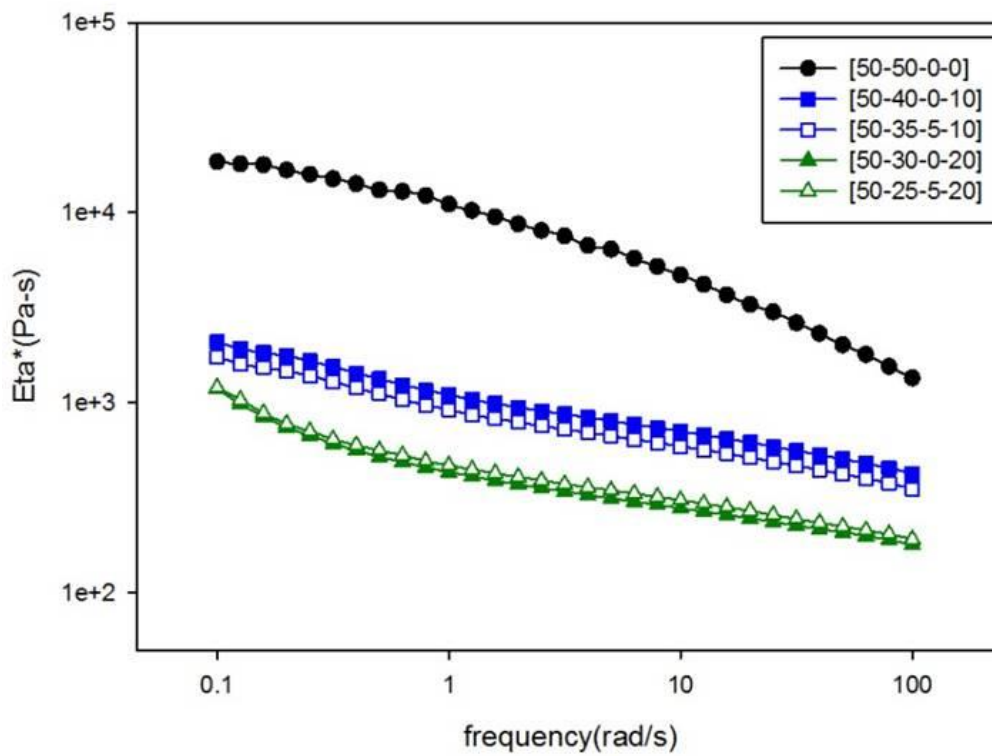
因為 PBSL 本身黏度較低，所以除了純合膠以外，其餘合膠整體黏度降低。添加增容劑的[50-35-5-10]合膠，黏度仍無提升，改質沒有明顯效果。隨著 PBSL 比例上升到 20%，合膠黏度下降。加入環氧化 PLA 後，兩相間發生化學反應及物理相互作用，使得 PC 與 PLA 相容性獲得改善，內部滑移減少，顆粒分散效果提升，有效縮減分散相粒徑，增加了兩相間黏著力，故整體黏度提升。



(a)G'



(b) G''

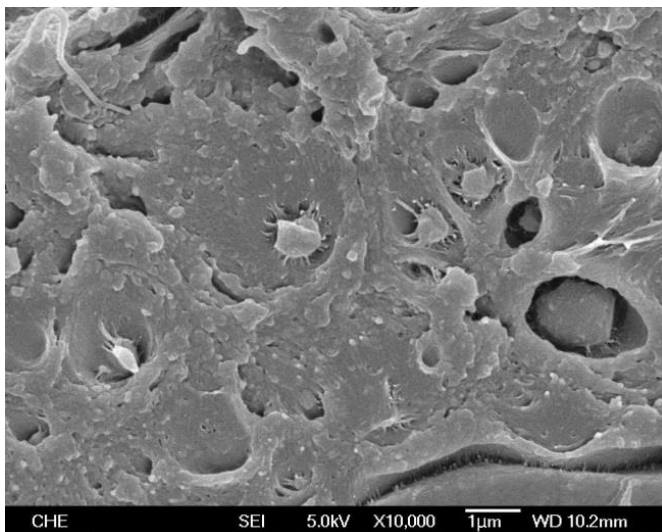


(c) Eta^*

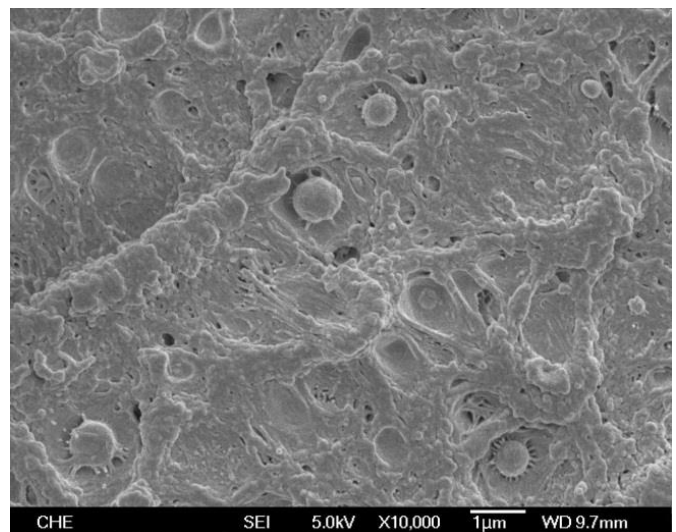
圖 4-33 三成分合膠改質之流變性質分析圖

V. 場發式電子顯微鏡分析

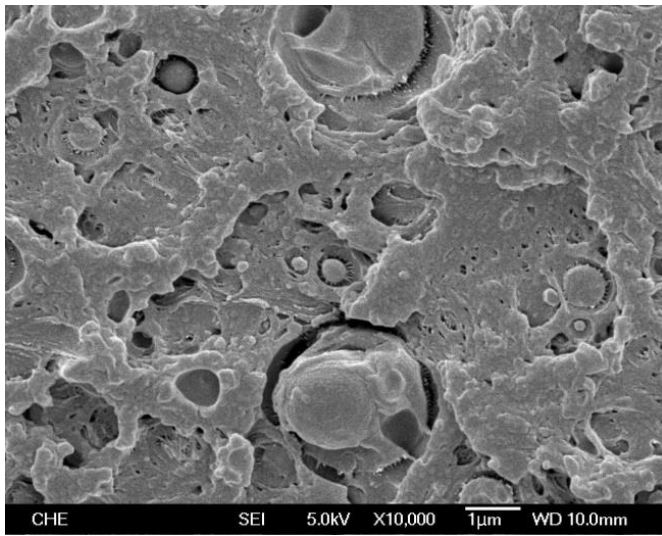
由於 PLA 與 PBSL 屬於低黏度高分子，容易將高黏度的 PC 包住，再加上 DSC 測試中，加入 PBSL 後， T_{gPLA} 下降，往 -30°C 左右的 T_{gPBSL} 靠近，因此可以推斷在 SEM 影像中 PC 以顆粒型態分散在連續相 PLA 與 PBSL 中。由於 PBSL 與 PC 相容性較佳，從 SEM 影像中觀察到分散相 PC 與連續相介面間有纖維化現象，但顆粒大小不均，說明仍需加入增容劑作改質。加入增容劑後，[50-35-5-10] 合膠顆粒大小均勻許多，表面的缺陷也減少。[50-25-5-20] 合膠平均粒徑變小，邊界缺陷獲得改善，說明環氧化 PLA 能有效縮減分散相粒徑，增加了兩相間黏著性。



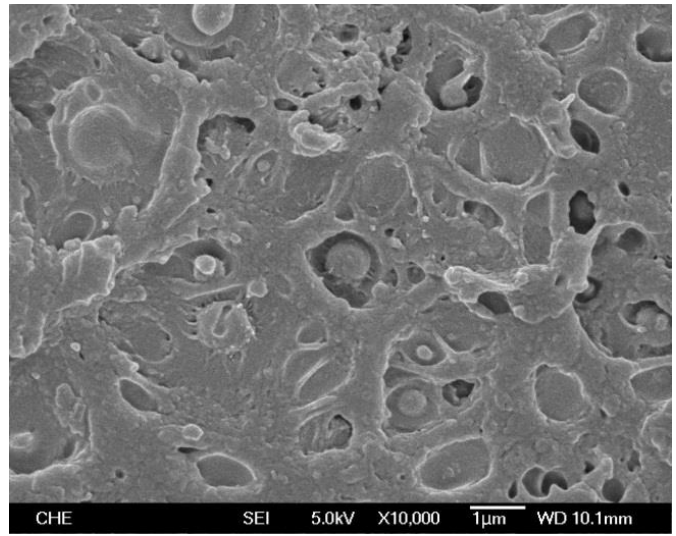
(a)[50-40-0-10]



(b)[50-35-5-10]



(c)[50-30-0-20]

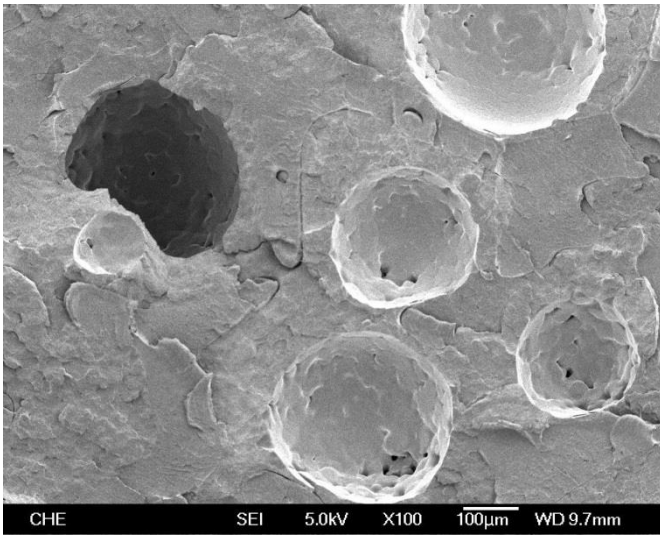


(d)[50-25-5-20]

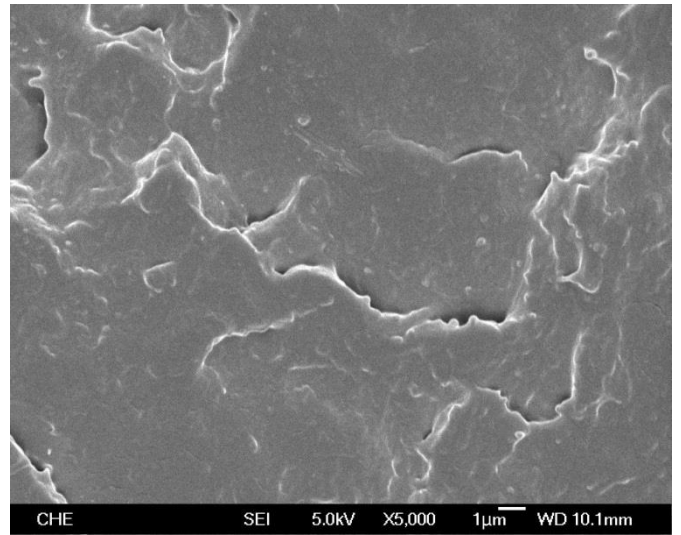
圖 4-34 三成分合膠改質 SEM 影像

4-4 合膠衝擊斷面 SEM 影像

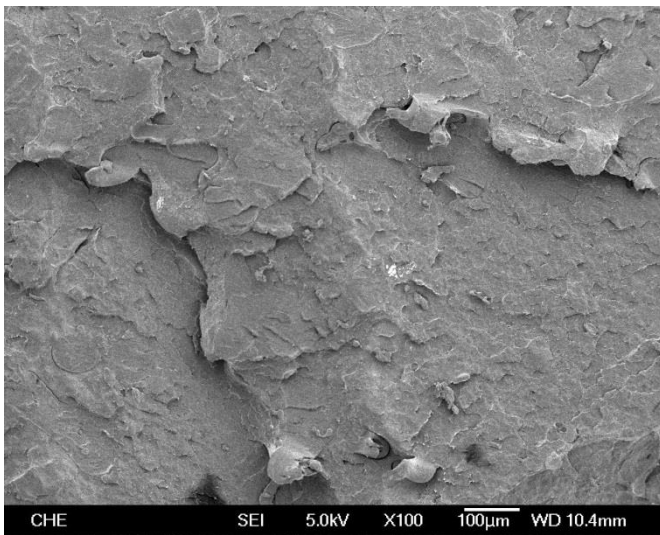
圖 4-35(a)(b)為 PC/PLA 合膠衝擊斷面 SEM 影像，從 100x 可以觀察到合膠表面有衝擊造成 PC 顆粒掉落的空洞，而 5000x 則無明顯變化。圖 4-35(c)(d)為加入環氧化 PLA 增容合膠衝擊斷面 SEM 影像，100x 時因為有加入官能化 PLA 作為增容劑，因此合膠介面間作用力增強，沒有分散相顆粒因衝擊而掉落的空洞。在 5000x 也可觀察到介面間有纖維化的現象。圖 4-35(e)(f)為加入 PBSL 的三成分合膠衝擊斷面 SEM 影像，兩種倍率圖中皆可觀察到明顯的分散相顆粒，說明其並未因衝擊而掉落，而在 100x 中顆粒則有被拉長的現象，表示 PBSL 能有效增加合膠韌性，並提升兩相間的黏著力。



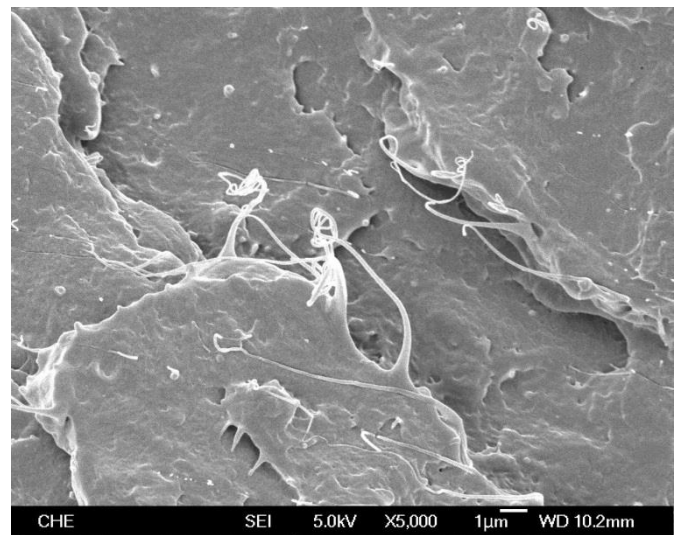
(a)PC/PLA 100x



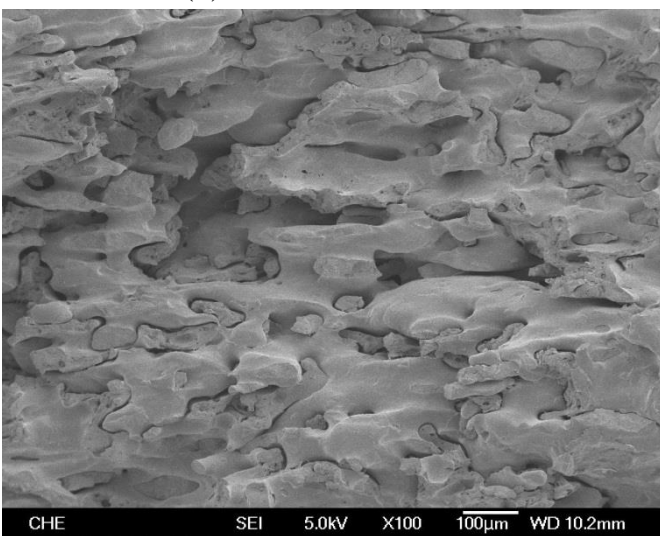
(b)PC/PLA 5000x



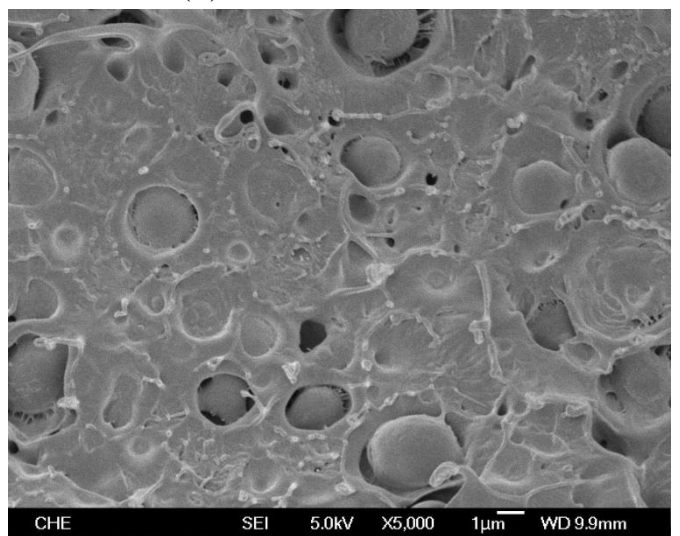
(c)PC/PLA+H 100x



(d)PC/PLA+H 5000x



(e)PC/PLA/PBSL 100x



(f)PC/PLA/PBSL 5000x

圖 4-35 合膠衝擊斷面 SEM 影像

伍、結論

5-1 官能化 PLA 分析

1. 隨著熱水解時間增加，分子量降低，重量損失提升。若熱水解時間過長，PLA 會降解為乳酸。
2. 環氧化 PLA 屬於 PLA 末端鏈官能化，為線性聚合物，因此分子量上升。馬來酞化 PLA 與 GMA 接枝 PLA 為接枝型共聚物，因為在反應過程中添加過氧化物，因此分子鏈有被分解的效果，分子量下降。
3. 以熱水解後 PLA 作為基材的環氧化 PLA 分子量較低；因其分子鏈較短，容易與改質劑反應，官能度較高。
4. 馬來酸酞因為其結構的關係，所以對大自由基的反應較不強烈，而以環氧基作為官能基的 GMA 與 PLA 反應性較高，因此馬來酞化 PLA 官能度比 GMA 接枝 PLA 低。

5-2 官能化 PLA 增容補強 PC/PLA 合膠

5-2-1 不同官能基之影響

1. PC/PLA 黏合性不佳，容易造成介面缺陷，當在外力作用下介面處會發生相分離而出現空洞，使得純合膠韌性、熱性質與機械性質較差。添加官能化 PLA 作為增容劑後，能增加介面共價鍵結，進而提升兩相間相容性，使各方面性質獲得提升。
2. 接枝型增容劑(包括馬來酞化聚乳酸與 GMA 接枝聚乳酸)因為接枝結構較不規則，補強效果較嵌段式增容劑(環氧化 PLA)差；另外，馬來酸酞羧基與 PC 較不易發生介面反應，因此增容效果較具環氧基的 GMA 差。
3. 從 SEM 影像可發現，PC/PLA 合膠中，PC 為分散相顆粒，PLA 為連續相，因此在合膠各性質的表現中，PLA 的效果均較明顯。另外，添加增容劑使分散相粒徑大小與分散度獲得改善。說明在介面間的增容劑，能增加異相介面形成，並防止分散相顆粒間的聚集，使顆粒變小，有效提升兩相間相容性。

5-2-2 不同分子量環氧化 PLA 之影響

1. 因環氧化 PLA 與 PC/PLA 合膠發生介面反應，使得兩高分子相容性獲得改善，內部滑移變少，說明環氧化 PLA 能改善分散相的分布及結合狀態，並阻礙連續相的流動能力，提升合膠物性。
2. 環氧化 PLA 添加過量時，對 PC/PLA 增容無明顯效果，對韌性及熱變形溫度的補強效果不再增加，因此合膠介面黏結存在一個最佳濃度。根據實驗結果顯示，不論高低分子量環氧化 PLA，20phr 能產生最大改質效果；但為維持合膠可分解成分為 50%，三成分合膠增容劑添加量只選擇添加 5%。
3. 增容劑(L)因為基材為低分子量 PLA，與 PLA 分子量相差甚遠，因此對合膠兩相間黏合性的改善效果較不明顯。若添加過量的低分子量 PLA，非存在於介面間，而進到基材中，將影響合膠物性，因此(L)增容效果較(H)的有限。

5-3 PC/PLA/PBSL 三成分合膠改質分析

1. PBSL 屬於低 Tg 之增韌劑，與 PC 相容性較佳，因此隨著 PBSL 比例增加，衝擊強度增加。但也因為 PBSL 本身耐熱性質較差，HDT 下降。加入環氧化 PLA 改質增容後，改善合膠介面分子間作用力，有利於 HDT 增加，衝擊強度也有小幅度的提升。
2. 從 SEM 影像分析中發現，由於 PBSL 與 PC 相容性較佳，所以隨著 PBSL 添加濃度增加，介面間纖維化的現象更加顯著。加入環氧化 PLA 後，平均粒徑變小，分散度也均勻許多，邊界缺陷也獲得改善，說明環氧化 PLA 能有效縮減分散相粒徑，增加兩相間黏合性。
3. PBSL 耐熱性與機械性質較差，隨著 PBSL 添加濃度上升，熱膨脹係數上升，機械性質下降。
4. 在流變性質分析中，黏度低的 PBSL 比例增加，容易產生介面滑動，整體黏度下降。
5. 含有 10%PBSL 的三成分合膠添加環氧化 PLA 後，在各性質中改質效果較不明顯。

陸、參考文獻

1. Hiltunen. K., J. V. Seppala., M. Harkonen., *Macromolecules*, 1997, 30, 373-379.
2. Auras R., Harte B., Selke S.(2004), An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol Biosci.*, 4(9), 835-864.
3. Hutmacher D., Hurzeler M.B., Kirsch A.(1996), *Transactions of the Annual Meeting of the Society for Biomaterials in conjunction with the International Biomaterials Symposium*, 2, 701.
4. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D., Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide, *Chem. Rev.*, 104(12), 6147-6176, 2004
5. Cam D., Hyon S.-H., Ikada Y., *Biomaterials* 1995, 26, 833.
6. 楊斌，「PLA 聚乳酸環保塑膠」，五南圖書出版社，2010
7. Al-ltry R. et al. *Polymer Degradation and Stability*, pp1898-1914, vol.97, October 2012
8. Muenprasat D. et al. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, pp.189-192, Vol.20 No.3, 2010
9. Xu T. et al. *Journal of Applied Polymer Science*, pp.622-627, Vol.125, 2012
10. Corre Y. et al. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp.177-188, vol. 58, 2011
11. Soga K., Hosoda S., Ikeda S., A new synthetic route to polycarbonate, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 15(10), 611-614.,1977
12. Jacquel N. et al., *Polym. Chem.* pp.5301–5312, 49 (24), 2011
13. Oish A. et al., *Polymer Journal*, pp. 710–715, Vol. 38, No. 7, 2006
14. Marcos R. Guilhermea, Adriano V. Reisa, Sue 1en H. Takahashia, Adley F.

- Rubiraa, Judith P.A. Feitosab, Edvani C. Muniza,* Carbohydrate Polymers
61,464–471 , 2005
15. Semba T et al. , The effect of crosslinking on the mechanical properties of polylactic acid/polycaprolactone blends, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, pp1816–1825, 2006
 16. Flory P.J.,Principles of polymer Chemistry, Cornell University Press:Ithaca,New York,1953
 17. 陳緒煌、彭少賢，「聚合物共混改性原理及技術」，北京化學工業出版社，2011.
 18. Sundararajs U. et al. , Macromolecules, vol28, pp2647-2657,1996
 19. Atici O. et al. , Turkish Journal of Chemistry, vol. 25, pp259-266, 2001
 20. DON T. et al. , Journal of Applied Polymer, vol.69, pp2395-2407, 1998
 21. Dong W. et al, ACS Sustainable Chem. Eng., vol. 4 , pp 4480–4489, 2016
 22. Nagarajan V. et al., ACS Sustainable Chem. Eng., vol. 4, pp 2899–2916, 2016
 23. Guerrica-Echevarri ´a G., Eguiaza ´bal J.I., Naza ´bal J., Polymer Testing 19, pp849–854, 2000
 24. Larson R.G, The structure and rheology of complex fluids, Oxford, 1999.
 25. 李文林，牛艷華，王志剛，「聚合物熔體介面擴散理論與研究方法」，高分子學報 no.7, Jul. 2013
 26. Geoghegana M. , Krauschb G., Wetting at polymer surfaces and interfaces, Prog.Polym.Sci.28, pp261-302, 2003
 27. Mo H. , Zhou C. , Yu Wei,J. A new method to determine interfacial tension from the retraction of ellipsoidal dropsNon-Newtonian Fluid Mech. 91, pp221-232,

2001

28. Ito E. et al, Interfacial tension of PBT/SAN blends by the drop retraction method.
Res. Vol.11 no.2 Sao Carlos Apr., June 2008.
29. He Z. et al, Analytical Methods, pp4257-4261, vol.4, 2014