

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：王 曄 博士

PLA及PMMA透明合膠增韌改質  
Transparent Toughening of PLA/PMMA Blend  
by Melt Compounding

研究生：黃俞方 撰

中華民國一百年七月

## 摘要

本研究分成兩部分做討論，第一部分主要是以 PLA 與 PMMA 合膠添加 Paraloid<sup>(TM)</sup> BPM-515 新型透明增韌劑，來提升 PLA 與合膠的衝擊強度。BPM-515 是由羅門哈斯公司所生產，主要為了增強成品的抗衝擊性和防止片材在切割和沖壓過程中產生碎末所開發的新產品，PLA 除了有良好的機械性質，其透明性也是 PLA 的優點之一，當 BPM 添加到 10% 對 PLA 以及合膠有最好衝擊的效果，並維持材料的透明度。由於 PLA 與 PMMA 兩者本身有良好的相容性，因此在製備合膠時不需要添加相容劑來促進兩者相容，且隨著 PMMA 的添加比例上升可以直接提升 PLA 的物性，如  $T_g$ 、機械性質以及熱膨脹係數等，但是 PMMA 相對的也會抑制 PLA 的結晶行為。

第二部分將 PLA 合膠混摻市售改質有機奈米黏土(Cloisite 30B)來製備高分子複材，而 PLA 本身雖然有良好的機械性質，但是其耐熱性差，因此添加有機奈米黏土(Cloisite 30B)增加其應用範圍及商業化的價值，奈米黏土經過有機化改質後，對於混摻高分子能有效的分散在基材當中，在 5% 的有機奈米黏土添加量下，有效的提升 PLA 合膠最大裂解溫度，且可以降低 PLA 的結晶溫度並使得結晶排列緊密而提升結晶速率。另外，在複材增韌部份由於奈米黏土在混煉時會破壞 BPM 的顆粒，因此 BPM 對於複材的增韌改質效果不彰。

# 目錄

摘要.....	I
目錄.....	II
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
<b>壹、緒論 .....</b>	<b>1</b>
1-1 研究背景與動機 .....	1
1-2 研究方法與目的 .....	2
<b>貳、文獻回顧 .....</b>	<b>4</b>
2-1 聚乳酸介紹.....	4
2-1-1 聚乳酸之合成.....	4
2-1-2 聚乳酸之應用與特性.....	5
2-2 聚甲基丙烯酸甲酯介紹.....	10
2-2-1 聚甲基丙烯酸甲酯之應用.....	10
2-2-2 聚甲基丙烯酸甲酯之物性.....	11
2-3 奈米黏土.....	12
2-3-1 黏土介紹與結構特性.....	13
2-4 高分子奈米有機無機複合材料的製備.....	15

2-4-1	高分子奈米複材製備與分散型態.....	15
2-4-2	PLA 無機改質.....	18
2-4-3	PLA 合膠有機改質.....	20
2-5	動態機械分析.....	23
2-5-1	高分子聚合物機械性質.....	25
2-5-2	高聚物的動態力學性能溫度譜.....	26
2-5-3	玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ).....	28
2-6	介電分析.....	30
2-6-1	高聚物的介電常數及介電損耗.....	30
2-6-2	高分子的介電鬆弛譜與奈米黏土複材之介電性質...35	
2-6-3	介電性質與頻率之關係.....	39
2-6-4	高分子之離子導電度與 Electric modulus( $M^*$ ).....	40
<b>參、實驗方法.....</b>		<b>43</b>
3-1	實驗材料.....	43
3-2	奈米複材製備方法.....	45
3-2-1	塑譜儀融熔混煉.....	45
3-2-2	融熔插層製備 PLA/合膠之奈米複材.....	46
3-3	微結構分散性分析.....	48
3-1-1	X-ray 繞射分析(XRD).....	48



3-2-2 OM 光學顯微鏡微結構觀察.....	48
3-3-3 TEM 實驗樣品製備.....	48
3-4 熱分析.....	49
3-4-1 TGA 熱重分析.....	49
3-4-2 DSC 實驗樣品製備.....	49
3-5 動態性質分析.....	50
3-5-1 機械性質分析(DMA).....	50
3-5-2 介電分析(DEA).....	50
3-6 衝擊測試.....	51
<b>肆、結果與討論.....</b>	<b>52</b>
4-1 PLA 與 PMMA 之合膠.....	52
4-1-1 PLA 合膠之融熔混煉.....	52
4-1-2 PLA 與 PMMA 合膠結晶探討.....	54
4-1-2-1 光學顯微鏡之結晶觀察.....	54
4-1-2-2 PLA 合膠之熱性質.....	56
4-1-3 PLA 與 PMMA 合膠之鬆弛行為.....	58
4-1-3-1 DMA 動態機械性質分析.....	58
4-1-3-2 DEA 介電性質分析.....	60

4-2 PLA 與 PMMA 合膠之增韌改質 .....	67
4-2-1 PLA/BPM 增韌改質 .....	67
4-2-1-1 電子顯微鏡之觀察 .....	67
4-2-1-2 熱性質分析 .....	69
4-2-1-2-1 DSC 熱差掃描分析 .....	69
4-2-1-2-2 流變黏度性質 .....	70
4-2-1-3 DMA 動態機械性質分析 .....	71
4-2-2 CM211/BPM 增韌改質 .....	73
4-2-2-1 電子顯微鏡之觀察 .....	73
4-2-2-2 DSC 熱差掃描分析 .....	75
4-2-2-3 DMA 動態機械性質分析 .....	76
4-2-2-4 衝擊強度 .....	78
4-2-3 PLA/CM211/BPM 增韌改質 .....	79
4-2-3-1 熱性質分析 .....	79
4-2-3-2 DMA 動態機械性質分析 .....	81
4-2-3-3 衝擊強度 .....	84
4-2-4 DEA 介電性質分析 .....	85
4-3 PLA 與 PMMA 合膠之奈米複材與增韌改質 .....	92

4-3-1 PLA/30B/BPM 奈米複材與增韌改質 .....	92
4-3-1-1 微結構分析 .....	92
4-3-1-1-1 黏土之 X-ray 分析 .....	92
4-3-1-1-2 光學顯微鏡之結晶觀察 .....	93
4-3-1-1-3 電子顯微鏡之觀察 .....	95
4-3-1-2 熱性質分析 .....	96
4-3-1-2-1 TGA 熱重分析 .....	96
4-3-1-2-2 DSC 熱差掃描分析 .....	97
4-3-1-3 DMA 動態機械性質分析 .....	99
4-3-2 PLA/PMMA/30B/BPM 奈米複材與增韌改質 .....	101
4-3-2-1 微結構分析 .....	101
4-3-2-1-1 黏土之 X-ray 分析 .....	101
4-3-2-1-2 光學顯微鏡之結晶觀察 .....	102
4-3-2-1-3 電子顯微鏡之觀察 .....	103
4-3-2-2 熱性質分析 .....	104
4-3-2-2-1 TGA 熱重分析 .....	104
4-3-2-2-2 DSC 熱差掃描分析 .....	105
4-3-2-3 DMA 動態機械性質分析 .....	108

4-3-3 衝擊強度.....	111
4-3-4 介電性質分析.....	112
<b>伍、結論.....</b>	<b>118</b>
<b>陸、參考文獻.....</b>	<b>122</b>

## 圖目錄

圖2-1 兩種不同形式的乳酸結構立體示意圖.....	7
圖2-2 三種不同形式乳酸的雙環異構物之結構示意圖.....	7
圖 2-3 (a) 二氧化矽四面體單元 (b) 二氧化矽四面體層狀結構 (c) 氧化鋁八面體單元 (d) 氧化鋁八面體層狀結構.....	14
圖 2-4 (2:1)型蒙脫土之結構.....	14
圖 2-5 高分子與黏土混摻之複合材料分散型態.....	16
圖 2-6 黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖.....	23
圖 2-7 溫度與 DMA 呈現高分子行為之示意圖.....	27
圖 2-8 $\alpha$ 、 $\beta$ 轉移之混合示意圖.....	29
圖 2-9 順向極化跟隨電場變化情況示意圖.....	32
圖 2-10 Debye 介電色散曲線.....	33
圖 2-11 各種頻率下介電常數和介電損耗與溫度的關係.....	35
圖 2-12 PMMA 之介電分析.....	36
圖 2-13 MW、鬆弛現象與頻率之關係圖.....	38
圖 2-14 頻率影響極化機構的圖形.....	39
圖 2-15 外加電場對黏土分散性之作用示意圖.....	42
圖 3-1 聚乳酸結構式.....	43
圖 3-2 聚甲基丙烯酸甲酯結構式.....	43
圖 3-3 改質劑結構式.....	43
圖 3-4 BPM-515 微粒示意圖.....	44
圖 3-5 塑譜儀轉子零件示意圖.....	45
圖 4-1 PLA 塑譜儀混煉圖.....	53
圖 4-2 PLA-CM211(80-20)塑譜儀混煉圖.....	53

圖 4-3 PLA 在 120°C 下恆溫結晶.....	54
圖 4-4 PLA-CM211(80-20)在 120°C 下恆溫結晶.....	55
圖 4-5 PLA-CM211(50-50)在 120°C 下恆溫結晶.....	55
圖 4-6 PLA 合膠之 DSC 一次升溫.....	57
圖 4-7 PLA 合膠儲存模數.....	59
圖 4-8 PLA 合膠損失模數.....	59
圖 4-9 PLA 合膠在定頻 100Hz 下溫掃之介電常數.....	61
圖 4-10 PLA 合膠在定頻 100Hz 下溫掃之介電損失.....	61
圖 4-11 PLA 合膠在定頻 10K Hz 下溫掃之介電常數.....	62
圖 4-12 PLA 合膠在定頻 10K Hz 下溫掃之損失常數.....	62
圖 4-13 PLA 合膠之在 80°C 下鬆弛行為.....	64
圖 4-14 PLA 合膠在 130°C 下鬆弛行為.....	64
圖 4-15 PLA 合膠在 80°C 下介電損失模數.....	66
圖 4-16 PLA 合膠在 130°C 下介電損失模數.....	66
圖 4-17 PLA 添加不同比例 BPM 之微結構觀察.....	68
圖 4-18 PLA 增韌改質之 DSC 一次升溫.....	69
圖 4-19 PLA 增韌改質之黏度測試.....	70
圖 4-20 PLA 增韌改質之儲存模數.....	72
圖 4-21 PLA 增韌改質之損失模數.....	72
圖 4-22 PMMA 添加不同比例 BPM 之微結構觀察.....	74
圖 4-23 PMMA 增韌改質之 DSC 一次升溫.....	75
圖 4-24 PMMA 增韌改質之儲存模數.....	76
圖 4-25 PMMA 增韌改質之損失模數.....	77
圖 4-26 PLA 和 PMMA 之衝擊強度.....	78

圖 4-27 PLA-CM211(80-20)增韌改質之 DSC 一次升溫.....	79
圖 4-28 PLA-CM211(50-50)增韌改質之 DSC 一次升溫.....	80
圖 4-29 PLA-CM211(80-20)增韌改質之儲存模數.....	82
圖 4-30 PLA-CM211(80-20)增韌改質之儲存模數.....	82
圖 4-31 PLA-CM211(50-50)增韌改質之儲存模數.....	83
圖 4-32 PLA-CM211(50-50)增韌改質之損失模數.....	83
圖 4-33 PLA 合膠之衝擊強度.....	84
圖 4-34 PLA 合膠增韌改質在定頻 100Hz 下溫掃之介電常數.....	85
圖 4-35 PLA 合膠增韌改質在定頻 100Hz 下溫掃之介電損.....	86
圖 4-36 PLA 合膠增韌改質在定頻 10K Hz 下溫掃之介電常數.....	86
圖 4-37 PLA 合膠增韌改質在定頻 10K Hz 下溫掃之介電損失.....	87
圖 4-38 PLA 合膠增韌改質在 80°C 下鬆弛行為.....	88
圖 4-39 PLA 合膠增韌改質在 130°C 下鬆弛行為.....	88
圖 4-40 PLA 合膠增韌改質在 80°C 下離子導電度.....	89
圖 4-41 PLA 合膠增韌改質在 130°C 下離子導電度.....	89
圖 4-42 PLA 合膠增韌改質在 80°C 下介電損失模數.....	90
圖 4-43 PLA 合膠增韌改質在 130°C 下介電損失模數.....	91
圖 4-44 PLA-30B(95-5)之 XRD 圖.....	93
圖 4-45 PLA-30B(95-5)之結晶分析.....	94
圖 4-46 PLA-30B(95-5)增韌改質之 TEM 圖.....	95
圖 4-47 PLA-30B(95-5)之 TGA 分析.....	97
圖 4-48 PLA-30B(95-5)增韌改質之 DSC 一次升溫.....	98
圖 4-49 PLA-30B(95-5)增韌改質之儲存模數.....	100
圖 4-50 PLA-30B(95-5)增韌改質之損失模數.....	100

圖 4-51 PLA-CM211-30B(75-20-5)之 XRD 圖 .....	101
圖 4-52 PLA-CM211-30B(75-20-5)之結晶分析 .....	102
圖 4-53 PLA-CM211-30B(75-20-5)之 TEM 圖 .....	103
圖 4-54 PLA-CM211-30B(75-20-5)之 TGA 分析 .....	105
圖 4-55 PLA-CM211-30B(75-20-5)增韌改質之 DSC 一次升溫 .....	106
圖 4-56 PLA-CM211-30B(47.5-47.5-5)增韌改質之 DSC 一次升溫 .....	106
圖 4-57 PLA-CM211-30B(75-20-5)增韌改質之儲存模數 .....	109
圖 4-58 PLA-CM211-30B(75-20-5)增韌改質之損失模數 .....	109
圖 4-59 PLA-CM211-30B(47.5-47.5-5)增韌改質之儲存模數 .....	110
圖 4-60 PLA-CM211-30B(47.5-47.5-5)增韌改質之損失模數 .....	110
圖 4-61 PLA 合膠複材增韌改質之衝擊強度 .....	111
圖 4-62 複材增韌改質在定頻 100Hz 下溫掃之介電常數 .....	112
圖 4-63 複材增韌改質在定頻 100Hz 下溫掃之介電損失 .....	113
圖 4-64 複材增韌改質在定頻 10K Hz 下溫掃之介電常數 .....	113
圖 4-65 複材增韌改質在定頻 10K Hz 下溫掃之介電損失 .....	114
圖 4-66 複材增韌改質在 80°C 下之鬆弛行為 .....	115
圖 4-67 複材增韌改質在 130°C 下之鬆弛行為 .....	115
圖 4-68 複材增韌改質在 80°C 下離子導電度 .....	116
圖 4-69 複材增韌改質在 130°C 下離子導電度 .....	116
圖 4-70 複材增韌改質在 80°C 下之介電損失模數 .....	117
圖 4-71 複材增韌改質在 130°C 下之介電損失模數 .....	117



## 表目錄

表 4-1 PLA 合膠之一次升溫結果分析.....	57
表 4-2 PLA 合膠之 DMA 結果分析.....	58
表 4-3 PLA 增韌改質之一次升溫結果分析.....	69
表 4-4 PLA 增韌改質之 DMA 分析.....	71
表 4-5 PMMA 增韌改質之一次升溫結果分析.....	75
表 4-6 PMMA 增韌改質之 DMA 分析.....	76
表 4.7 PLA 合膠增韌改質之一次升溫結果分析.....	80
表 4.8 PLA 合膠增韌改質之 DMA 分析.....	81
表 4-9 PLA-30B(95-5)熱重分析結果.....	96
表 4-10 PLA-30B(95-5)增韌改質之一次升溫結果分析.....	98
表 4-11 PLA-30B(95-5)增韌改質之 DMA 結果分析.....	99
表 4-12 PLA-CM211-30B(75-20-5)熱重分析結果.....	104
表 4-13 PLA 與 PMMA 合膠複材增韌改質之一次升溫結果分析...	107
表 4-14 PLA 與 PMMA 合膠複材增韌改質之 DMA 分析.....	108

# 壹、緒論

## 1-1 研究背景與動機

高分子在工業上常添加不同的添加劑或補強材來強化原本高分子性質，經過加工改質後可增強基材加工性，而在眾多補強材料之中，黏土(clay)為自然界蘊藏最豐富之礦產，擁有高比表面積與離子可交換的特性，不僅價格便宜，更具有優良的機械性質、耐熱性、耐化學腐蝕性及低膨脹係數等特點，常作為高分子的補強材料。

傳統複合材料是將無機層狀黏土與高分子材料進行摻混，由於親水性的無機黏土與親油性的高分子是屬於極端不相容的兩種物質，即使混合結果很均勻，也會造成微觀(micro-phase)的相分離。同時有機高分子多為碳、氫所組成之巨大鏈段，要直接層插入黏土中以達到奈米級分散實屬困難，因此我們須先將黏土經過有機化改質，使黏土表面帶有電荷，再經過混摻使黏土均勻分散在分子，而小分子能夠進入黏土並撐開層間距，達到奈米級的分散。

製備奈米級複合材料之關鍵技術在於無機層材的改質，因為有機與無機質的界面要達到奈米級的接觸，才能發揮此複合材料的最大加成性，只有經由無機層材的改質技術開發，才能延伸多種有機/無機奈米級複合材料之製造，提高原有塑膠之機能性。然而天然黏土改質技術的開發與黏土的純度有極大的相關性，故黏土的改質製程技術也列為研發的重要指標。

聚乳酸屬於生物可分解的高分子之一，其發展潛力在於它的來源可由植物獲得(如玉米、米、小麥等)，近幾年來由於石油價格高漲使得石油製品價格也跟著大幅提升，所以科學家們紛紛在尋找替代石油製品的方法；PLA 的最大優點在於生物可分解的材料對環境不會造成太大破壞，經由細菌和黴菌等微生物在足夠的水氣、氧氣就能在土壤中自我分解成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O，而這兩者透過植物的吸收再製造出 PLA 的原料，成為一種可再生的天然高分子材料。

聚甲基丙烯酸甲酯 Poly(methyl methacrylate) (縮寫為 PMMA)是應用範圍很廣的丙烯酸酯聚合物，因透明、質輕、耐候、耐撞擊、易於成型等優點而被廣泛利用，特別是可射出成型，易於大量生產，且光學性質優良，清晰程度足以取代玻璃，經濟價值極高。

## 1-2 研究方法與目的

前人研究中發現 PLA 在應用上須先克服它的脆性[1, 2]。有許多研究從 PLA 的聚合反應或是混摻生物降解性或非生物降解性的高分子來改善此缺點，有人成功地添加低分子量改質劑或橡膠類成功的改善[1-6]。這些結果顯示出改質後的 PLA 有良好的衝擊強度[3-6]。另外像 PLA 的強度大多數皆添加有機化改質過的蒙托土奈米黏土來增強[7-14]。除此之外高分子奈米黏土也改善了機械強度、提高熱裂解溫度和降低熱膨脹係數，而且添加 5%或更少的奈米黏土對於阻燃性也有相當的提升[15-17]。不過高分子奈米黏土通常可能會降低衝擊強

度和較低的斷裂延伸率。

而我們選用 Cloisite 30B 做為補強材料，因為 30B 和 20A 兩者經過有機化改質後，經由雙螺桿混煉完製備出 PLA 奈米複材的測試結果顯示，由於 30B 相較於 20A 親水，對親水性的 PLA 有較好的補強效果，且插層的程度也比較好[18]。

本研究主要是先探討 PLA 與 PMMA 合膠之間的相容性，以及 PLA 經塑譜儀混摻後物性變化，PLA 因為玻璃轉移溫度不高而在產品使用上有許多限制，而熔融混煉法為工業界最常使用的方法之一，其優點可以大量生產且沒有溶劑，對於高分子奈米複材也較易製備；實驗結果顯示 PLA 與 PMMA 的相容性高，不需添加相容劑，也能直接提升 PLA 的玻璃轉移溫度並保持 PLA 的透明性，增加 PLA 的應用範圍；之後再添加有機奈米黏土提升 PLA 和合膠的機械性質、熱性質等；最後我們針對 PLA 韌性不佳這個缺點，而添加羅門哈斯公司新開發的 PLA 透明增韌劑(Paraloid<sup>(TM)</sup> BPM-515)，將以 PLA 與 PLA-CM211(80-20)為主，找出 PLA 奈米複材與 PLA 合膠最適合的增韌劑添加比例。

## 貳、文獻回顧與研究方法

### 2-1 聚乳酸介紹

聚乳酸(Polylactic acid)，縮寫為 PLA，由乳酸(Lactic acid)聚合而成，乳酸是在 1850 年由美國學者 Pasteur 由酸奶中發現，它存在於酸牛奶和血液中。乳酸有三種結構式，分別為兩種旋光異構型 L-lactide、D-lactide 和無光學活性結構 meso-lactide。其中的 D 型對映體 (Diastereomers) 會影響 PLA 材料的結晶度與熔點等機械性質。聚乳酸最早在 1893 年由 Bishoff 和 Walden 兩位學者所發現，但是早期合成的高分子的分子量都只有幾千，只能稱為聚乳酸寡聚物，此寡聚物不具有商業應用價值；直到 1954 年由 Du Pont 的工程師發現高分子量 PLA 的聚合方法[19]。

#### 2-1-1 聚乳酸之合成

聚乳酸是由植物中萃取出澱粉經過發酵、去水及聚合過程製造而成。原料大概是以玉米、小麥、馬鈴薯等澱粉類植物，並經由酵素分解成葡萄糖之後，再經過發酵得到聚乳酸。PLA 的製備方法有兩種，一種是將乳酸進行縮合聚合反應(Condensation polymerization)製備出分子量較低的聚乳酸，其機械性質較差、易分解，且產物需要在較大的反應爐下進行並移除水分和雜質；另一種則是將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減聚合作用脫水變成丙交酯(lactide)，最後將純化後的 lactide 在觸媒的催化下進行開環聚合反應(Ring-opening polymerization)得到高

純度及高分子量的聚乳酸，此方法也是目前工業上製備最常使用的。

## 2-1-2 聚乳酸之應用與特性

聚乳酸是一種直鏈脂肪族(aliphatic)的熱塑性聚酯類(Polyester)，具有優良的物理化學性質，可耐受消毒處理及易於加工成型。並具有無毒、無刺激性、生物可降解性(biodegradable)及良好的生物相容性(biocompatibility)等優點，聚乳酸的共聚物可藉由合成參數的調控，製備出不同物性、化性、力學和降解性質之產物。聚乳酸為乳酸(lactic acid)所衍生出具生物可分解性之熱塑性物(thermoplastic)，玻璃轉移溫度約為60°C，結晶溫度(crySTALLINE temperature)約為110°C，熔點約在160°C，能提供光滑且較澄淨的表面，但卻較為硬而脆，因此在實際的應用上常需稍作修飾(如添加塑型劑以增加其柔軟性)。

此外，PLA亦可和大多數的熱塑性物(thermoplastic)材料一樣，可以進行擠壓(extrusion)或射出(injection)成形的加工步驟，以方便得到形狀複雜的成品。早期是應用在醫學方面，如骨釘、手術縫合線，而目前市面上也有一些相關的產品：熱成型的餐具，如超商使用的思樂冰杯以及星巴克的冷飲杯；雙軸延伸薄膜的包裝材，如水果盒、花束用包材、瓶子、農業生態用覆蓋膜。

高分子性質與特性會影響其加工與應用上，而影響聚乳酸材料在應用時之性質表現的主要原因有：聚乳酸之光學活性、分子量與結晶性…等。以下即針對此三項來進一步加以討論

### A. 光學活性

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)。光學活性物質依其可將偏極化光旋轉之特性區分，若偏極光穿透過物質後向右旋，標示為+，若偏極光穿透過物質後向左旋，則標示為-；另外，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。乳酸單體分子有兩個光學異構物，分別為D(+)及L(-)，L(-)-Lactic acid 為人體組織的天然代謝物，較容易從體內排除。在分子的結構方面，聚乳酸具有3種晶體結構：(1)具有103螺旋鏈構造(helices chain conformation)之擬斜方晶(pseudo orthorhombic)的 $\alpha$ 結構；(2)具有31螺旋鏈構造之斜方晶(orthorhombic)的 $\beta$ 結構，此結構較不穩定；(3)磊晶結晶(epitaxial crystallization)的 $\gamma$ 結構。化學結構方面，則因為乳酸具有旋光性，因而有2種立體結構L型和D型乳酸的存在，其結構式如圖2-1所示。而由這兩種不同立體結構的乳酸，又可以製備獲得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)，如圖2-2，三種不同形式乳酸的雙環異構物之結構示意圖。除了良好的生物可分解性、高度的生物可相容性外，聚乳酸也擁有良好的物理、機械性質，但是其最大的缺點是柔韌性(flexibility)不佳，使得其本身的應用受到限制。另外，值得注意的是聚乳酸中若含有D型乳酸的成分，其含量的多寡會影響聚乳酸的熔點和結晶度性質，而聚乳酸的結晶性又會對其本身的機械性質和分解性質造成相當大的影響。

若L(-)-Lactide開環聚合可得poly(L(-)-Lactide)，此為L型聚乳酸，簡稱為PLLA，而D(+)-lactide開環聚合可得poly(D(+)-Lactide)，此為D型聚乳酸，簡稱為PDLA，PLLA及PDLA的高分子鏈排列較為規則，

所以較容易有結晶排列，稱為半結晶 (semicrystalline) 的結構；而由 DL-Lactide開環聚合可得poly(DL-lactide)，此為DL 型聚乳酸，簡稱為PDLLA，而由meso-lactide開環聚合可得poly(meso-lactide)，此為meso型聚乳酸，簡稱為meso-PLA，PDLLA與meso-PLA因分子鏈的不規則排列，所以其結構是呈現無定形的 (PDLLA)。在整個光學活性之變化過程，以L型為例，L型的單體乳酸是向右旋光，反應成環狀雙分子時變成向左旋光，而開環聚合成高分子後依舊還是向左旋光 [20]。Hyon 等人[21]研究顯示，使用環狀雙分子 (lactide) 開環聚合而成的聚乳酸，即使反應溫度與時間不同，也不會影響聚乳酸之光學旋轉角度。

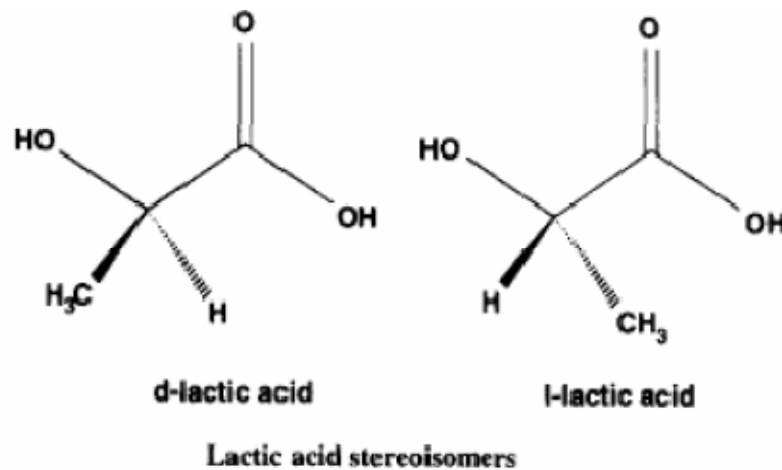


圖2-1 兩種不同形式的乳酸結構立體示意圖

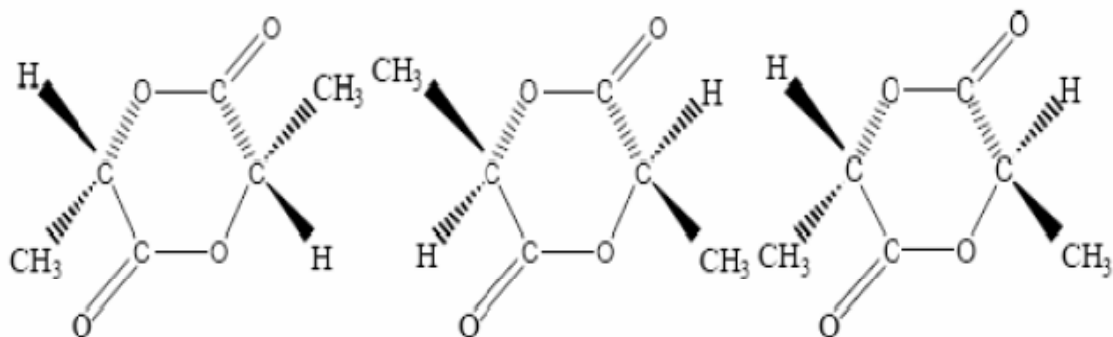


圖2-2 三種不同形式乳酸的雙環異構物之結構示意圖



## B. 分子量

分子量是決定聚乳酸力學與降解性質的重要因素，因高分子量聚乳酸具有較強之力學性質，且降解速率較慢，所以通常應用作為骨外科之固定物（fracture fixation）；而較低分子量的聚乳酸則因其物化性質，使得應用上受到限制，例如其力學強度通常太低，同時降解太過迅速。Jamshidi等人[22]的研究顯示，高分子熔點會隨分子量增加而升高直到達某一定值。Cam等人[23]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。

## C. 結晶性：

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，更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)，則會影響原先的結晶性，使結晶度降低，也致使降解速率變快[24,25]。

因此結晶度高低亦是此高分子在應用上的主要考量因素之一，如無定形的poly(DL-lactide)常用來作為藥物的載體，而半結晶性的poly(L-lactide)因具較強的力學性質，所以常用來做為縫線或骨科固定物材料等，至於poly(D-lactide)則較少被應用到，因為其代謝產物D-lactic acid為非天然產物，較不易被體內代謝掉[26]。

聚乳酸與傳統高分子最大差別在於可自然分解，在堆肥條件下分解成二氧化碳及水，降低了有別於石化產品製程中CO<sub>2</sub>排放量及固體廢棄物，全世界現在都非常注重環保，降低對石油的過度依賴，同時

減少原油煉油製程中排放的氮氣化合物及硫氧化物等污染氣體排放。

	T <sub>g</sub> (°C)	Tensile Yield (Psi)	Elongation (%)	Tensile Modulus (ksi)	T <sub>m</sub> (°C)
聚乳酸 <sup>2</sup> (PLA)	60	8,700	6.0	500	160
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	102	9,200	5.0	13.2	-

\*1.以上資料由 NatureWork 及奇美公司提供

2.ASTM D822

## 2-2 聚甲基丙烯酸甲酯介紹

聚甲基丙烯酸甲酯poly(methyl methacrylate)，縮寫PMMA，俗稱壓克力，壓克力是英文Acrylics 的音譯，Acrylics 則是丙烯酸(酯)和甲基丙烯酸(酯)類化學物品的總稱。

人們常說的壓克力板就是聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 板材，它是由甲基丙烯酸甲酯單體 (MMA) 聚合而成。它有優良的光學性能可以與光學玻璃媲美，折射率與光學玻璃相近，故被稱為光學塑料。

壓克力具有高透明度，透光率達92%，有「塑膠水晶」之美譽。且有極佳的耐候性，尤其應用於室外，居其他塑膠之冠，並兼具良好的表面硬度與光澤，加工可塑性大，可製成各種所需要的形狀與產品。另板材的種類繁多色彩豐富(含半透明的色板)，另有厚板仍能維持高透明度的特點。

MMA 單體的聚合可以採用自由基與陰離子的聚合機構。但目前工廠生產大多利用自由基聚合。它可以受起始劑、輻射、光、熱等激發而聚合。其聚合的方式可以分為本體、懸浮、溶液、乳化聚合等方法。

### 2-2-1 聚甲基丙烯酸甲酯之應用

大多數本體聚合的PMMA，適合於作板材、棒材，而懸浮聚合可以得到顆粒料，適於押出，射出成型，溶液聚合可以得到粉狀料，而乳化聚合主要用來製造膠乳，用於製造皮革及絲織物。

PMMA 經過數十年來的蓬勃發展，提供世人美觀實用的產品，

增進世人多采多姿的生活。未來的趨勢，將朝多用途與多功能的方向使用，特別是針對其多元化的特性及不同鮮豔亮麗的色彩。光學的應用是今後的重點，如照相機、光學透鏡、鏡片、LCD 電子產業，用 PMMA 當做導光板，將線光源變成面光源。PMMA 還廣泛用來製作光盤和光導纖維，在信息紀錄、儲存、傳輸中發揮著重要作用。

### 2-2-2 聚甲基丙烯酸甲酯之物性

壓克力粒的加工一般為注射成型亦可押出或壓縮成型，成型溫度約在 170~240°C，其特別注意如下：(1)吸濕性特高：加工成型前預備乾燥是必需的，預備乾燥溫度需低於樹脂粒軟化點 10~15°C，乾燥時間 4~6hrs 加工前水份射出 $\leq 0.05\%$ ，押出 $\leq 0.02\%$ 。(2)成型加工溫度注意不可過高，因 PMMA 粒有天花板溫度(ceiling temperature)，超過會產生解重合反應，成型品會有燒焦、氣泡現象發生。(3)互混性：高溫料(CM-205)不可以與中低溫料混合(CM-207 and CM-211)。二次加工因表面光滑亦無法電鍍，但能塗裝真空蒸著(燙金)及印刷，產品溶接時可用氯化甲烷，亦可使用超音波熔接。

聚甲基丙烯酸甲酯性質：

1. PMMA 在可見光波長領域的透光率高，與玻璃同等，厚 3mm 時為約 93%，是透明塑膠中透明度最佳的。
2. 耐候性優異，在戶外使用時的變色、透明度減低及力學性質之劣化很少。
3. 硬度高，在透明塑膠中最不易受傷，並且可用表面處理改質為接近玻璃的表面硬度。

4. 玻璃轉移溫度為 110°C，但因為負載彎撓溫度為 100°C 以下，需用共聚法提昇耐熱性。
5. 對酸、鹼、無機鹽類均有耐性，但由於是非結晶性會被有機溶劑侵蝕。需注意 ESC，但會因乙醇等醇類而發生 ESC(溶劑龜裂)。
6. 吸濕性比較大，在濕度 100%，室溫時的飽和吸濕率為 2.1%。
7. 氧指數為 18%，屬於徐燃性。
8. PMMA 以外，壓克力系樹脂有下列特殊機能性用途：
  - (1) 隱形眼鏡：硬質透鏡是 PMMA 等，而軟質透鏡則為親水性壓克力系聚合物。
  - (2) 高吸水性聚合物：吸水性 PMMA 共聚物，多半是橋聯型壓克力系。
  - (3) 感光性聚合物：依紫外線或電子線硬化的。
  - (4) 生醫方面當作骨水泥用途：牙齒或骨頭間黏著劑使用。

## 2-3 奈米黏土

所謂奈米黏土，指的就是層與層之間的距離是奈米級的，首先就是由 TOYOTA 豐田中央研究所發展出來的奈米黏土技術，應用至汽車零件工業，掀起一股奈米黏土的研究熱潮。

有機/無機的混成材料，一般而言是取個別有機及無機兩者之優點相加成而混成出兼具兩者特性之新型材料，但是光靠傳統機械式的分散無法有效地將無機物分散至奈米級的大小，所以必須針對無機的特性來採用其他更有效的分散方法。一般來說，黏

土具有相當好的機械性質與耐化學性質，經常用來作為高分子的補強劑和填充料。

### 2-3-1 黏土介紹與結構特性

黏土(clay)，是自然界產量最富饒的礦產之一，大部分黏土為層狀結構，要得到奈米級的分散，就必須有效的破壞層與層之間的鍵結，使之與高分子間有較大的接觸面積，當然黏土的種類也是相當繁多，即使是同種類的黏土其性質與組成也有所差異。

黏土的種類眾多，比較常見的有 Smectite、Mica、Vermiculite、Brittle Mica...等，其中又以 Smectite 系黏土最常被採用於奈米複合材料的應用研究上，而其又可分為兩大類，每一大類又可以細分為兩種，其典型的理論結構請見表所述[27]。

Octahedrally substituted Smectite :	
<i>Montmorillonite</i>	$M_{x/n}^{n+} [Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4 \cdot yH_2O$
Hectorite	$M_{x/n}^{n+} [Mg_{6-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH)_4 \cdot yH_2O$
Tetraedrally substituted Smectite :	
<i>Beidellite</i>	$M_{x/n}^{n+} [Al_4](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4 \cdot yH_2O$
Saponite	$M_{x/n}^{n+} [Mg_6](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4 \cdot yH_2O$

蒙脫土(montmorillonite)其本身結構是由二層 SiO<sub>4</sub> 四面體(如圖 2-3(a)) 包夾住一層 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 八面體(如圖 2-3(c))，100nm×100nm×1nm，片狀)，構成 2：1 型結構，其結構如圖 2-4

所示，為無機矽酸鹽所組合而成的層狀結構，每層的厚度約 1nm 左右，黏土層的尺寸可由 30nm 以致數個微米或者更大，其層與層之間以規律的凡得瓦爾力與金屬離子鍵緊緊結合，要破壞它，最理想的方式是直接以單體插入黏土層間後，再進行聚合反應。

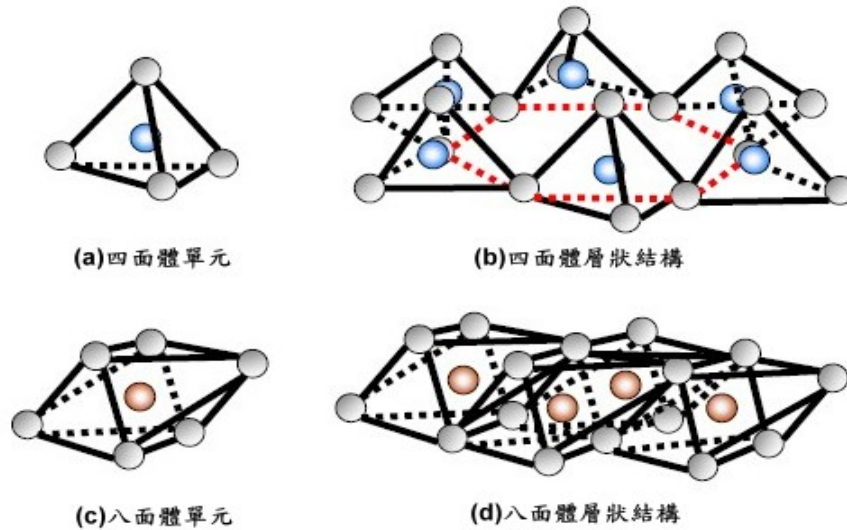


圖 2-3 (a) 二氧化矽四面體單元 (b) 二氧化矽四面體層狀結構  
(c) 氧化鋁八面體單元 (d) 氧化鋁八面體層狀結構

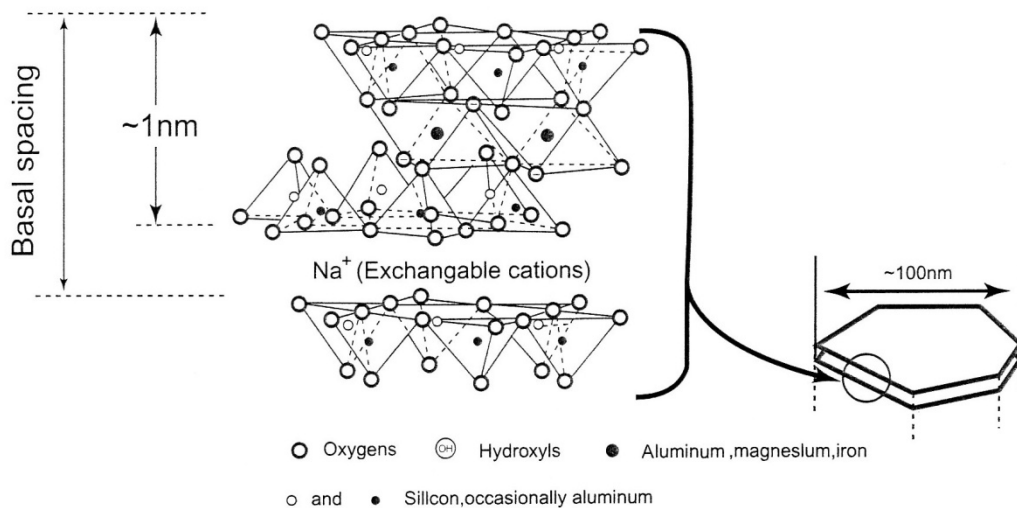


圖 2-4 (2 : 1)型蒙脫土之結構[28]

根據其層與層間所夾繫的離子又可以分為陽離子交換型黏土、陰離子交換型黏土與中性離子交換型黏土，而主要是以陽離子交換型黏土佔大多數，其陽離子大多為  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{2+}$ ...等，同時亦含有部份之結晶水。

這些陽離子則提供了將黏土有機化的絕佳路徑，即陽離子交換反應，依不同黏土其陽離子交換當量數(Cation Exchange Capacity, CEC 值)也不盡相同，CEC 值範圍從 60meq. / 100g ~ 180 meq. / 100g 都有 [29-30]。

## 2-4 高分子奈米有機無機複合材料的製備

### 2-4-1 高分子奈米複材製備與分散型態

奈米混合技術之開發及其應用最困難的瓶頸在於兩相間界面作用力的強弱掌控問題。當相容性良好的界面存在時，其作用力較強，反之，界面作用力較弱時，其相容性較差。目前黏土/高分子複合材料依分散的程度可分為三大類[31]，如下所述：

#### (1) 傳統型複合材料 (conventional composites)：

層狀無機材仍保持其完整的堆疊結構，高分子分佈於其無機層材疊堆之間，有機物與無機物之間，彼此沒有很強而有力的鍵結，其機械性能有時反而比單一聚合物來得差些。

#### (2) 插層型奈米複合材料 (intercalated nanocomposites)：

層狀無機材保有其層狀結構，聚合物嵌合穿梭於層狀無機材之間，



會形成很強的有機-無機之鍵結，其機械性質通常會比單一高分子要優異許多。

(3) 脫層型奈米複合材料 (exfoliated nanocomposites)：

層狀無機材已完全不具規則性而完全分散於高分子中，層與層之間距已超過 $200 \text{ \AA}$  以上，一般認為是混成最均勻的奈米級複合材料，其某些性質會大幅提高，亦有可能出現一些驚人的特性。

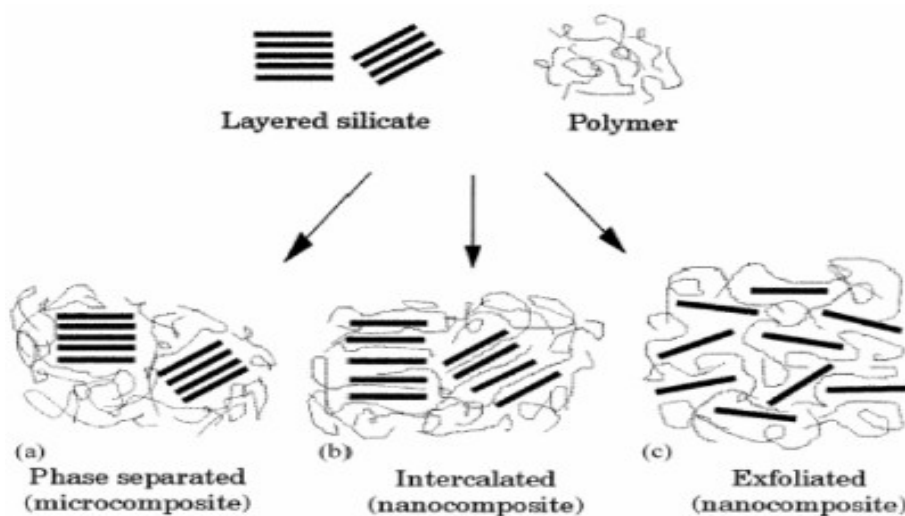


圖 2-5 高分子與黏土混摻之複合材料分散型態

而一般的混摻法大致上分為兩種，一種為溶液混摻法，另一種為融熔混摻法：

(a) 溶液混摻法

在高聚物單體溶液插層過程中，包含兩個主要的步驟：溶劑小分子和高聚物單體分子對有機黏土的插層過程；以及高聚物單體在層狀矽酸鹽層間及溶液中的原位聚合反應。在這一方法中，溶劑的作用就是透過對有機黏土片層間有機陽離子和高聚物單體二者的溶劑作用，

使得高聚物體能夠順利插入有機黏土的片層之間。所以溶劑的選擇在這裡至關重要，不僅要求溶劑小分子自身能夠對層狀矽酸鹽進行有效插層、同時溶劑與聚合物單體的溶劑化作用要大於與有機黏土層間有機陽離子的溶劑化作用，還必須要求它能夠溶解在層狀矽酸鹽間進行聚合反應。這樣才能確保引發聚合反應後，所生成的聚合物分子鏈能夠穩定。

一般要求有機黏土和高聚物能同時溶解於同一溶劑中，通常難以符合此要求，但其特點是奈米粒子的分散較好，因此可得到分散良好的奈米複合材料。應用成功的此類聚合物有PVA、PAA、PEO等。

在不適宜溶液共混的一些情況下，懸浮液或乳液共混也是一類有用的方法，可分為單體乳液插層聚合法和聚合物乳液插層法。聚合物乳液插層法是指聚合物乳膠粒子通過與蒙脫土片層的物理吸附和凡德瓦爾力作用以及機械剪切混合作用，插入蒙脫土的片層，形成奈米複合材料；單體乳液插層聚合法是利用有機物單體通過擴散和吸引等作用力進入蒙脫土片層，然後在蒙脫土層間引發單體進行乳化聚合，利用聚合熱將蒙脫土片層打開，形成奈米複合材料，採用乳化聚合方法製備聚合物/MMT插層複合材料，不僅反應操作方便，而且有利於環境保護，乳液也可以直接應用，是一種很有前途的方法。

#### (b) 融熔混摻法

對大多數聚合物來說，溶液插層技術有其侷限性，因為可能找不到合適的單體來插層，或者沒有合適的溶劑來同時溶解聚合物和分散黏土。將熱塑性聚合物和有機黏土直接進行融熔共混，加工過程中高分子進入黏土片層間，同時由於外力場的作用，黏土也可達

到一定剝離的效果，而對於一些非極性聚合物則可通過加入增容劑等方法來提高聚合物與有機黏土的相容性。融熔混摻法簡單易行，可在常規的擠出機等加工設備上直接進行，是目前製備插層型聚合物/黏土奈米複合材料的主要方法[32]。

### 2-4-3 PLA 無機改質

#### (A) PLA 混摻奈米黏土

典型的複合材料是將兩種或兩種以上不同性質的材料，經由特定的加工方法製成混合材料，其性質通常會介於兩種原材料之間，利用其配方成份之不同，可得到較原有兩種材料更優越的性能之新材料。

生分解高分子雖然有可分解的優勢且較具有經濟價值，但是卻有部分缺點，如：PCL 的透明度差、受熱易變形、低黏度等缺點；PLA 的玻璃轉移溫度不高且易脆而在產品使用上有許多限制。而 PLA 添加 Cloisite 30B, 15A, 20A, 25A, 93A 和  $\text{Na}^+$  這六種不同的奈米黏土，在 1%時可從 XRD 看出 30B 的分散性優於其他黏土的種類，當添加少量的 30B 可以增加  $T_g$ ，是因有機化改質的 30B 雙醇和 PLA 的 C=O 分子間的吸引力造成交聯，且添加 30B 使奈米複材的自由體積減少[33]， $T_g$  的變化是一種複雜的現象，它與鏈段的伸縮性、分子量、分支/交聯、分子間吸引力以及空間阻隔效應等因素有關[34,35]。

奈米黏土優點大概有以下幾點：提升 PLA 原本的熱裂解溫度[33]，增加機械強度、儲存模數和損失模數，並且提高材料的複變黏度，另外還能當成 PLA 的成核劑，由於 PLA 屬於結晶型態較慢的高分子，

所以奈米黏土也能降低結晶溫度、增加結晶速率的優點[36]，還有一點對於 PLA 相當重要，PLA 由於可降解優點對於加工方面有著很大的障礙，分子量的降解會影響到 PLA 的物性，添加奈米黏土能夠降低混煉時受到高溫作用而降解，進而提高 PLA 的熱穩定性[37]。

Ray等人[38]將PLA/經有機改質後的層狀矽以融熔壓出成型方式作為複合材料，oligo(caprolactone)(o-PCL)作為相容劑，從表面分析與機械性質作為主要探討方向，發現經插層後的奈米複合材料在材料的固態與融熔態，對材料的性質有顯著的改善。

Pluta等人[39]研究PLA/montmorillonite(MMT)奈米複合材料，以融熔混摻的方式混合改質後之MMT 與未改質之MMT，從XRD 可知改質過後的MMT 與PLA彼此之間有良好的親合性，於複合材料中形成插層結構；從TGA 也可得知在空氣環境下，此複合材料改善PLA 的熱穩定性。

Chang等人[40]研究兩種有機黏土，以hexadecylamine 進行改質後MMT(C16-MMT)和以氟素化合的雲母(C16-Mica)，將兩種改質後的材料以溶液插層的方式分散於PLA 中，結果顯示C16-MMT 含量達4wt%時，張力強度和彈性模數皆會提升，而C16-Mica 則於8wt%時也開始上升。

## **(B) PMMA 混摻奈米黏土**

由於本研究使用 PMMA 來改質 PLA 製成合膠，因此回顧 PMMA 奈米複材。早期的 PMMA 奈米複合材料主要是以 MMA 的聚合行為對矽酸鹽層的影響，將黏土有效的撐開並均勻分散。

Lee[41]使用乳化聚合製備 PMMA 奈米複材，將 MMA 單體在十二烷基硫酸鈉分散於水中，再用過硫酸鉀為起始劑 70°C 下聚合 12 小時，結果為 Clay 不會影響其分子量，其層間距由 11.5 Å 撐開至 17.3 Å，並提升熱性質、模數和強度。

Al-Esaimi[42]使用不同起始劑(KPS)濃度與溫度，添加經  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \cdot \text{H}_2\text{O}$  離子交換處理過的蒙脫土，探討 MMA 於蒙脫土表面的催化聚合，結果發現 1g 的蒙脫土可使原本 31.6%的產率提升到 81.3%，且加入蒙脫土後使反應活化能(Activation Energy )由原本的 56.9KJ/mol 降低到 43.0KJ/mol，而熱裂解溫度平均增加 5°C 左右，熱穩定有明顯提升，其硬度、與壓縮強度均有增加，MMA 聚合速率也與起始劑的濃度和溫度成正比，且有添加蒙脫土之聚合速率比沒添加的快，可能是因為 KPS 使其蒙脫土形成活性錯合物(active complex) 所造成。

Chen[43]用親水性蒙脫土和四級胺鹽作表面改質劑，用總體聚合來製備 PMMA-clay hybrid resin，從 XRD 和 TEM 反映出蒙脫土均勻分散在 PMMA 中，並加大蒙脫土層間距，而 PMMA-clay hybrid resin 與可塑劑 PVC 混摻後，有良好的阻隔性可防止可塑劑從基材移到複材表面。

### 2-4-3 PLA合膠有機改質

由於 PLA 本身的透明度高，為了保持此優點我們也添加 PMMA 來製備合膠，提升 PLA 的  $T_g$ ，從 PLA 與 PMMA 合膠的文獻指出，兩者之間有一定的相容性存在，而且隨著 PMMA 的比例增加合膠的

$T_g$  隨著上升[44]。另外，有部份研究發現 PLA 與 PMMA 合膠在不同比例下，經過熱處理後兩者之間會出現一種共連續相，稱為 PG80，此連續相分布很寬，大約從 70~100°C [45,46]。

Wu 等人[47]則是將兩種降解性高分子 PLA 與 PCL 混摻，用熔融混煉法製備七種不同比例下的合膠，針對合膠的相行為和流變行為探討。從 SEM 可看出各個比例下的分相情形，尤其在 PLA 為 60% 會出現共連續相；流變行為則用 Palierne model 和 G-M model 去預測合膠的線性黏彈性行為，但是在共連續相兩種模式皆無法預測，因此利用時間溫度重疊原理(TTS)成功地將共連續相的流變數據預測出來。

#### (A) PLA 增韌劑

橡膠當作高分子的增韌已經有非常多的文獻，對於一些脆性高分子，如：Epoxy、PP、PMMA、PS[48-57]等。通常球型的橡膠顆粒被當作應力集中的地方，當材料受到應力作用會產生 craze，此現象常發生在材料的表面，而增韌劑的效果主要是橡膠顆粒能夠吸收衝擊斷裂時所產生能量[58-60]。以往針對 PLA 添加橡膠的相容性、相行為和機械性質的相關研究較其他不可分解高分子少，PLA 由於近幾年的發展快速，因而漸漸受到重視，因此許多公司開始開發新的 PLA 增韌劑來改善 PLA 的韌性不足之缺點，相關研究也跟著蓬勃發展。

Ishida [61]等人利用四種橡膠ethylene-propylene copolymer (EPM)、ethylene-acrylic rubber (AEM)、acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)和 isoprene rubber (IR)加入PLA中，然而結果顯示NBR效果最好，隨著添加比例越多而衝擊強度越好。

Zhang [62]等人則是用 Polyamide elastomer (PAE)來當作增韌劑，透過 DMA 可知道 PAE/PLA 兩者互溶，PAE 可增加 PLA 的斷裂伸長率，PAE 可以將衝擊能量分散以防止 PLA 斷裂，並且經過升溫可以釋放應力而使材料恢復成原本的形態。

Wang[63]等人利用同樣是可降解的 PBS 增韌 PLLA，並添加相容劑 DCP(dicumyl peroxide)使兩者相容性更好，主要以 PLLA/PBS(80/20)為主，加入 0.05-0.2 phr 的 DCP 加以分析其熱性質、相變化及黏度等性質。當 DCP 的濃度增加會使得模數和強度減低，但低頻率時材料的黏度以及透光度皆隨著 DCP 增加而上升，從 SEM 圖看出 DCP 使得 PBS 的顆粒能與 PLLA 的界面更加相容且均勻分散；另外，研究結果也顯示 PBS 主要當成 PLLA 的成核劑，可加速 PLLA 產生結晶，影響 PLLA 結晶度。

## **(B) PLA與PMMA合膠混摻奈米黏土**

Żenkiewicz[64]等人也將 PLA 與 PMMA、PEG 兩種高分子製成合膠，再混摻奈米黏土去測試氣體通透率，PMMA 與奈米黏土皆能有效地阻隔 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 等氣體的通透率。

## 2-5 動態機械性質分析(DMA)

動態機械測試是測試材料對於正弦或其它週期應力的回應，如圖 2-6。而應力和應變通常是不同相，兩個量可以由模數(modulus)或相角(phase angle)或阻尼(damping)來說明。測試動態機械性質的儀器有很多種，平時所用的動態機械儀器有自由震動、共振強迫震盪、非共振強迫震盪或脈波傳遞。每一種儀器都有其頻率使用範圍，可從 1Hz 到百萬 Hz。大多數的儀器是測試切變或抗張，也有的是測總體性質(bulk properties)。

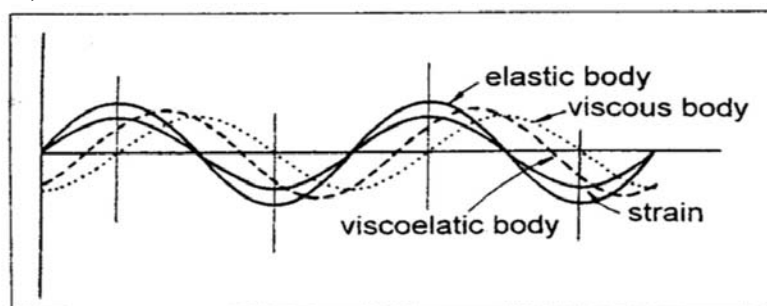


圖 2-6 黏彈性材料施以正弦應變之應力回應圖

由於塑膠的物理或化學結構對溫度或頻率的感應相當敏感，動態機械測試大致上比其他種類的測試方法提供更多的材料數據資料。這種測試用來研究玻璃轉移和二級玻璃轉移(secondary transition)非常有效。為獲得高分子的動態機械性質，如儲存模數(storage modulus,  $E'$ )為彈性特性及儲存能量之能力，即為動態機械強度之指標，由此可觀察材料之加工特性、剛性、老化現象及凝膠點之決定等特性；及損失模數(loss modulus,  $E''$ )為黏彈性及消耗能量之能力，還有阻尼因子(damping factor)或損失正切(loss tangent)等。一般而言，若對一材料加以一週期性的正弦波型的應變，則彈性體、黏性體及黏彈性體各自呈



現不同的回應，如圖 2-6。在彈性體中其應變與應力同相，黏性體中應變與應力成  $90^\circ$  之相差，而高分子之黏彈性則居於兩者之間(即  $0\sim 90^\circ$ )。當輸入一正弦之週期變化之應變於高分子中，則其應力的回應情形與相位角應如下所示：

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2-5-1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2-5-2)$$

其中  $\varepsilon$ ：應變

$\varepsilon_0$ ：應變極大值

$\omega$ ：角頻率 ( $\omega = 2\pi f$ )

$\delta$ ：相位角

$\sigma$ ：應力

$\sigma_0$ ：應力最大值

$$\text{又 } \sigma = \sigma_0 (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta) \quad (2-5-3)$$

$$= \varepsilon_0 \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \cos \omega t \right) \quad (2-5-4)$$

$$= E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (2-5-5)$$

$$\text{其中 } E' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\varepsilon_0} \quad E'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\varepsilon_0}$$

若施加的應力與產生的應變有時差(time lag) $\delta$ ，則可以定義散逸因素(dissipation factor):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2-5-6)$$

而  $\tan \delta$  是阻尼項測量一個週期震動內能量以熱的形式散逸與儲存的最大能量比。

### 2-5-1 高分子聚合物機械性質

高分子機械性質隨溫度的變化而改變在足夠的低溫下，無定形高分子不但是硬的，且還類似玻璃的性質。此時，具有較高的機械強度。此種狀態一直保持著，直到溫度上升至一臨界溫度為止。在此段溫度變化的範圍內，高分子將由硬的，類似玻璃且不易彎曲的材料轉變為軟的，似橡膠狀易彎曲的材料。

高分子聚合物另一特性即是能夠表現橡膠彈性(rubber elasticity)。在玻璃轉移區溫度，透過機械性質的測試而量得模數急烈的下降，其中  $T_g$  即被定義為玻璃化溫度中的臨界溫度。另外，結晶性高分子也表現了一個與低分子量有機化合物相類似的結晶熔解轉變(crystalline melting transition)，在結晶熔解轉變附近的臨界溫度  $T_c$ ，其機械強度便有劇烈的損失。與低分子量結晶物質不同的是，結晶性高分子之熔解溫度乃是在一溫度範圍內，而非在某一明確的單一溫度上，此現象是受到強烈的遲滯效應(hysteresis effect)所導致的。對半結晶性高分子(crystal crystal slip)而言，具有兩個機械性質軟化區：(1)  $T_g$  附近由非晶相中的分子鏈作熱運動所構成；(2)  $T_g$  以上為結晶相中的結晶區間分子鏈作熱運動產生。

## 2-5-2 高聚物的動態力學性能溫度譜

高聚物在固定頻率下動態力學性能隨度的變化稱為動態力學性能溫度譜，簡稱 DMA 或 DMTA 溫度譜。高聚物的結構複雜，種類繁多。依高分子的形狀區分，有線性、枝化和交聯高聚物；按凝聚態結構區分，有非晶態高聚物、部分結晶高聚物和液晶高聚物；按相結構區分，有均相與多相高聚物，因此它們的 DMA 溫度譜也各不相同，目前就部分結晶高聚物與聚合物填充體系加以探討：

### (a) 半結晶性高聚物 (Semi-crystalline)：

分子鏈結構規則因而有結晶能力的高分子，在條件合適時能結晶，如聚乙烯、聚四氟乙烯、同排聚丙烯等以及一些液晶高分子。但是，由於高分子鏈空間結構的複雜性，結晶一般不完善，所以結晶高聚物都是由晶相與非晶相構成的兩相體系。一般而言，結晶度較低(<40%)時，晶相為分散相，非晶相為連續相；結晶度較高時，晶相為連續相，而非晶相為分散相。其中的非晶相，隨溫度的變化，會發生上述玻璃化轉變和次級轉變，雖然這些轉變在一定程度上會受到晶相對它們的限制。其中的晶相，在溫度達到熔點  $T_m$  時，將會熔化，即相變；在低溫下也會發生與晶相有關的次級轉變。對於由同一種高分子鏈構成部分結晶高聚物，非晶相的  $T_g$  必然低於晶相的  $T_m$ 。所以在升溫過程中，將首先發生非晶相的玻璃化轉變，然後發生熔化。作為兩相體系，半結晶性高聚物的儲存模數介於晶相儲能模數與非晶相儲能模數之間。由於晶相

儲能模數高於非晶相儲能模數，所以半結晶性高聚物的結晶度越高，則儲能模數越高。

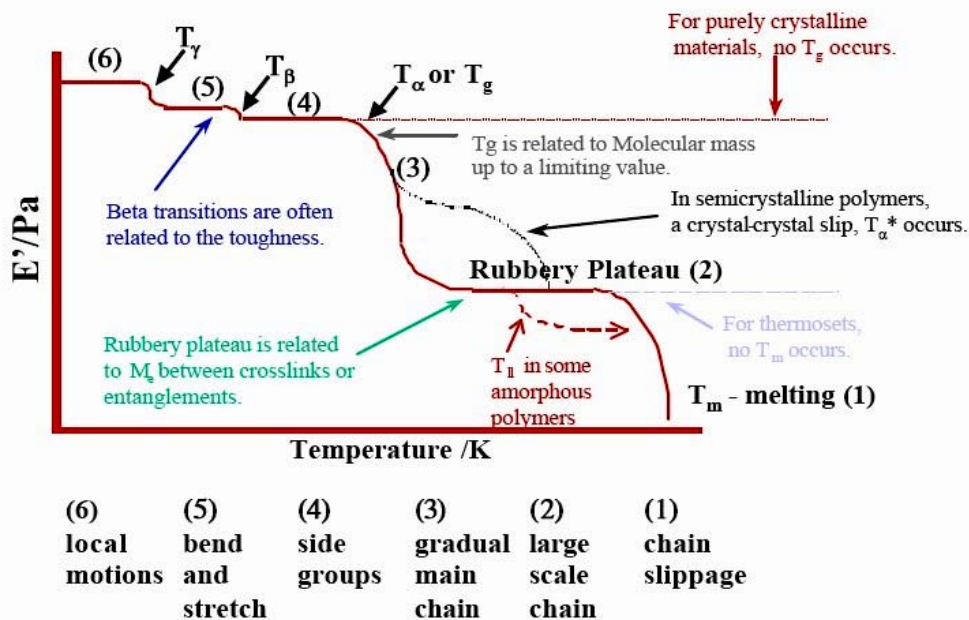


圖 2-7 溫度與 DMA 呈現高分子行為之示意

(b) 非結晶性高聚物 (Amorphous) :

當  $T < T_g$  時，非晶相處於玻璃態，但由於非晶相(玻璃)的儲能模量與晶相的儲能模數差別不大，整個材料的儲能模數受結晶度的影響較小。當  $T_g < T < T_m$  時，非晶相轉變高彈態，整個材料相當於橡膠增韌塑料。材料的儲能模數受結晶度的影響很大。結晶度越低，材料的儲能模數就越小。在  $T \sim T_g$  時，散料的儲能模數發生明顯跌落。結晶度越低，跌落富度越大。儲能模數跌落的同時，也出現損耗模數和  $\tan\delta$  峰。當  $T > T_m$  時，所處的非晶態有兩種可能，一是高彈態，二是黏流態，取決於分子量的大小。

### 2-5-3 玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )

高分子的玻璃轉化溫度(Glass transition Temperature,  $T_g$ )是意指溫度在此  $T_g$  點以下時，高分子內部的分子鏈會被凍結無法在運動而變成堅硬固體(rigid)。當溫度升至  $T_g$  點以上會因為高分子內部的分子鏈可以部分自由旋轉而造成高分子漸漸由硬變軟，也就是由玻璃態(Glass State)轉變到橡膠態(Rubbery State)。在  $T_g$  點以上由於吸收了較高能量的狀態，故造成高分子的內部分子鏈不僅可以自由旋轉，分子鏈與分子鏈之間的間隙也增加，分子間的運動也更加的容易、頻繁，高分子之比熱值(Specific Heat)也將升高。因此，可由熱分析圖形中可以觀察到一個基線轉變的訊號。

影響  $T_g$  改變可簡單歸納為：

- (a)側鏈基的分子量增加會使鄰位的分子鏈距離拉開，使得互相容易運動，造成  $T_g$  點降低。但當側鏈基的分子量增加太大，反而會阻礙運動造成  $T_g$  點上升。
- (b)有極性官能基的高分子的鄰位分子間的引力比無極性官能基的高分子大得多(互相阻礙運動)。因此具極性官能基的高分子其  $T_g$  點較高，且官能基的極性基強， $T_g$  越高。
- (c)添加可塑劑會降低分子間之引力，使得分子運動容易， $T_g$  點降低。
- (d) 橡膠會因加硫催化後行成架橋結構，並因極性官能基的導入而提升  $T_g$  點。

大多數聚合體，除了主要玻璃轉變對應阻尼峰外，還有一個或更多的阻尼峰。這些阻尼峰當中，有一些與結晶相有關。然而，

大部分的阻尼峰是由於不定型相所造成的，它們被稱為「二級玻璃轉變」，也稱為  $\beta$  轉變、 $\gamma$  轉變等。當溫度高於  $T_g$  時，聚合物鏈的各種運動都有可能發生。在  $T_g$  以下，這些運動幾乎都被凍結。不過在某些情況下，一些特定形式的運動會發生，而且引起二級轉變。二級轉變可以用動態機械測試以外的其他方法檢測。兩個較靈敏的技術為介電性質測量以及核磁共振測量。DEA 分析如圖 2-8 所示，也具有  $\alpha$  轉移、 $\beta$  轉移圖形。

圖 2-8 為  $\alpha$  轉移、 $\beta$  轉移模擬圖形，在此模式下，代表  $\alpha$  轉移的彈簧為  $\beta$  轉移的 100 倍大，首先，彈簧常數的近似值應不受溫度的影響而改變，而整個系統中僅有表示 dashpot 的黏性受溫度的影響。再者，假設黏度的 dashpot( $\alpha$ )受溫度的指數次方影響很大，而 dashpot( $\beta$ ) 的影響則不大。利用這些假設，Koppelman(1961)計算出此系統下不同頻率的頻率圖譜。結果如圖 2-8，在低溫時， $\alpha$ 、 $\beta$  峰很明顯的分開，藉由增加溫度， $\alpha$  峰轉移至較高頻率直至合併進入  $\beta$  峰， $\beta$  峰在低溫時不受影響，且會在高溫時會轉移進入低頻，此結果就如同  $\alpha$ - $\beta$  的作用。

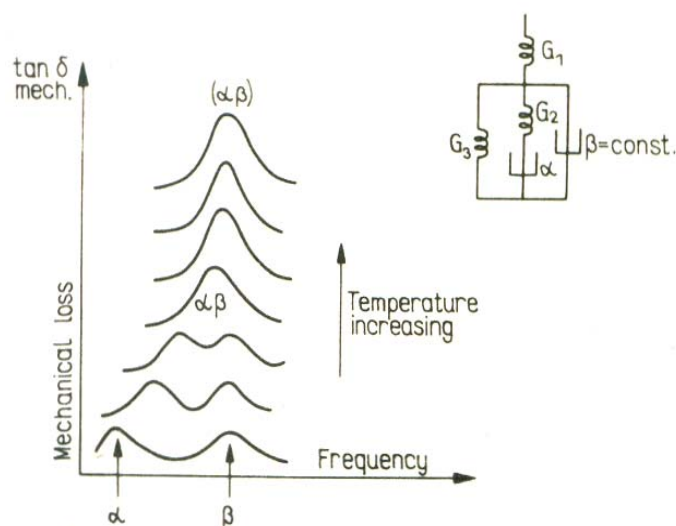


圖 2-8  $\alpha$ 、 $\beta$  轉移之混合示意圖

## 2-6 介電分析(DEA)

將材料於熱壓成型機壓成直徑1.5cm，厚度為的1mm的圓形試片進行測試。實驗所使用之介電分析儀(DEA 2970, dielectric analyzer)在氮氣的環境下，將試片放於二個平板感測器之間，平板以250N力將試片壓緊以確保試片可完全碰觸平板，升溫速度為2°C/min，溫度範圍為-30°C~120°C；定溫頻率掃瞄範圍為0.01Hz~100000Hz，可測得介電常數、損失因子、Tan $\delta$ 及離子導電度。

### 2-6-1 高聚物的介電常數及介電損耗

#### A、 高聚物的介電常數

介電常數的數值決定於介質的極化，而介質的極化與介質的分子結構及其所處的物理狀態有關。由上述關於極化的討論可知，介質的極化依其機理可分為電子極化、離子極化、順向極化以及缺陷極化，其中以順向極化的影響最大，而順向極化只有極性分子才能發生，而且其強弱直接與介質分子的極性大小有關。因此分子極性大小是介質介電常數大小的主要因素。

極性基團在分子鏈上的位置不同，對介電常數的影響就不同。一般來說，主鏈上的極性基團活動性小，它的取向需要伴隨著主鏈結構的改變，因而這種極性基團對介電常數影響較小。而側基上的極性基團，特別是柔性的極性側基，因其活動性較大，對介電常數的影響較大。而與主鏈連接的那些極性基團，它們對高聚物介電常數的貢獻大

小，強烈地依賴於高聚物所處的物理狀態。在玻璃態下，鏈段運動被凍結，這類極性基團的順向運動有點困難，因而它們對高聚物的介電常數的貢獻就很小，而在高彈態時，鏈段可以運動，極性基團順向運動得以順利進行，對介電常數的貢獻也就大了。

## B、高聚物的介電損耗

介質在交變電場中，由於消耗一部分電能，使介質本身發熱，這種現象就是介電損耗。產生介電損耗有兩個原因：

- (1) 介質中含有能導電的載流子，它在外加電場的作用下，產生電導電流，消耗掉一部分電能，轉變為熱能，稱為電導損耗。
- (2) 介質在交變電場下的極化過程中，與電場發生能量交換。順向極化過程是一個鬆弛過程，電場使偶極子轉向時，一部分電能損耗於克服介質的內黏滯阻力上，轉化為熱量，發生鬆弛損耗，變形極化是一種彈性過程或諧振過程，當電場的頻率與原子或電子的固有振動頻率相同時，發生共振吸收，損耗電場能量最大。

極性電介質在電場中發生極化時，如果電場的頻率很低，偶極的轉向完全跟得上電場的變化(如圖 2-9a)，則電場變化的一周中，電場的能量基本上不被損耗。當交變電場的頻率提高時，由於介質的內黏滯作用，偶極子的轉向受到摩擦阻力的影響(如圖 2-9b)，在電場作用下發生強迫運動，因此電場損耗的能量很大。如果交變電場的頻率再提高，偶極子終將完全跟不上電場的變化，順向極化就不發生，因而每周期內所損耗的能量又降低了。變形極化實質是分子中原子或電子在交變電場作用下作強迫振動。當電場頻率與原子或電子的固有頻率



相差較大時，變形極化引起的電場能量損耗很小，可以忽略，當電場頻率與原子或電子的固有振動頻率相等時，發生共振現象，吸收較多的電場能量，使介電損耗出現極大極。

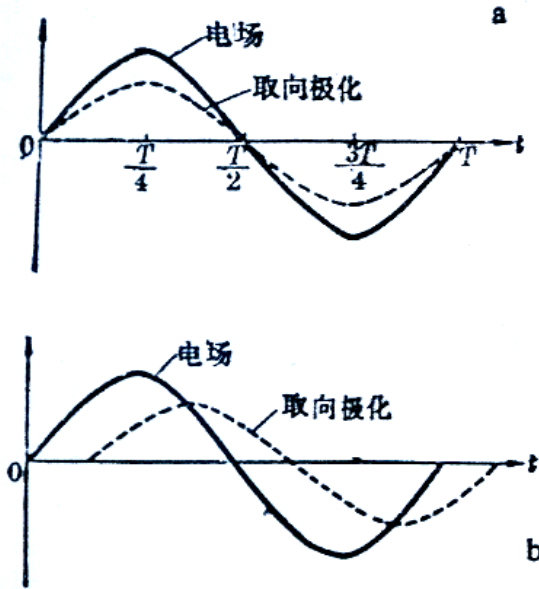


圖 2-9 順向極化跟隨電場變化情況示意圖

影響介電損耗有以下幾個因素：

(1) 分子的結構影響 決定高聚物介電損耗大小的內在原因，一個是高聚物分子極性大小和極性基團的密度，另一個是極性基團的可動性。通常高聚物分子極性愈大，極性基團密度愈大，則介電損耗愈大。

(2) 頻率的影響

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2-6-1)$$

上式稱為 Debye 色散方程式。將上式分解便可得到複介電常數的實部  $\varepsilon'$ 、虛部  $\varepsilon''$  和介電損耗角正切  $\tan \delta$ ，圖 2-10 可以清楚表示 Debye 介電色散。

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-6-2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-6-3)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2-6-4)$$

從(2-6-2)式可以看出，當 $\omega \rightarrow 0$ 時， $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_s$ ，即一切極化都有充分的時間，因而 $\varepsilon'$ 達到最大值 $\varepsilon_s$ ；當 $\omega \rightarrow \infty$ 時，則 $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty$ ，即在極限高頻下，偶極由於慣性，來不及隨電場變化改變取向，只有變形極化能夠發生。從式(2-6-3)可以看出，當 $\omega \rightarrow 0$ 時， $\varepsilon'' \rightarrow 0$ ，即頻率低時「偶極取向完全跟得上電場的變化，能量損耗低；當 $\omega \rightarrow \infty$ 時， $\varepsilon'' \rightarrow 0$ ，表示頻率太高，取向極化不能進行，損耗也小。

$$\varepsilon''_{(\omega\tau=1)} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (2-6-5)$$

$$\varepsilon''_{mf} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (2-6-6)$$

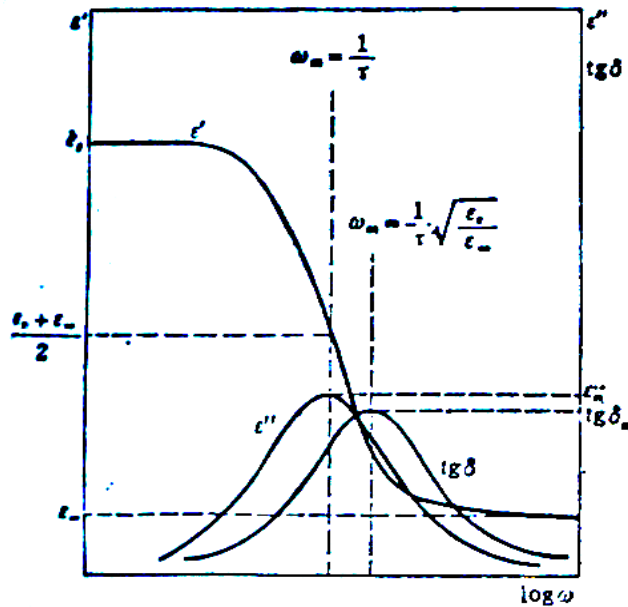


圖 2-10 Debye 介電色散曲線

- (3) 溫度的影響 溫度對介電損耗的影響如圖 2-11，溫度變化，高聚物的黏度隨之改變，因而介質中極化建立過程所需的時間也起變化。對於一個固定的頻率，溫度太低時，介質黏度過大，極化過程建立太大，甚至於偶極轉向完全跟不上電場的變化，因此  $\epsilon'$  小， $\epsilon''$  也小，隨著溫度的升高，介質的黏度減少，偶極可以跟隨電場變化而轉向，但又不完全跟得上，因此  $\epsilon'$  增大， $\epsilon''$  也增大，當溫度升高到足夠高之後，偶極轉向已完全跟得上電場的變化，因此  $\epsilon'$  增至最大，而  $\epsilon''$  又變得很小了。溫度對取向極化有兩種相反的作用，一方面溫度升高，分子間相互作用力減弱，黏度降低，使偶極轉動取向容易進行，極化加強；因一方面，溫度升高，分子熱運動加劇，對偶極取向的干擾增大，反而不利於偶極取向，使極化減弱。因此，極性高聚物的介電常數隨溫度的變化要視這兩個因素的消長而定。
- (4) 電壓的影響 對同一高聚物，當外加電場的電壓變大時，一方面有更多的偶極依電場的方向取向，使極化程度增加，因一方面流過高聚物的電導電流的大小與電壓成正比，這兩個方面都將導致高聚物介電損耗的增加。
- (5) 增塑劑的影響 加入增塑劑能降低高聚物的黏度，使向極化容易進行，相當於溫度升高的效果，對同一頻率的電場，加入非極性增塑劑可使介電損耗峰向低溫方向移動。
- (6) 雜質的影響 導電雜質或極性雜質的存在會增加高聚物的電導電流和極化率，因而使介電損耗增大。

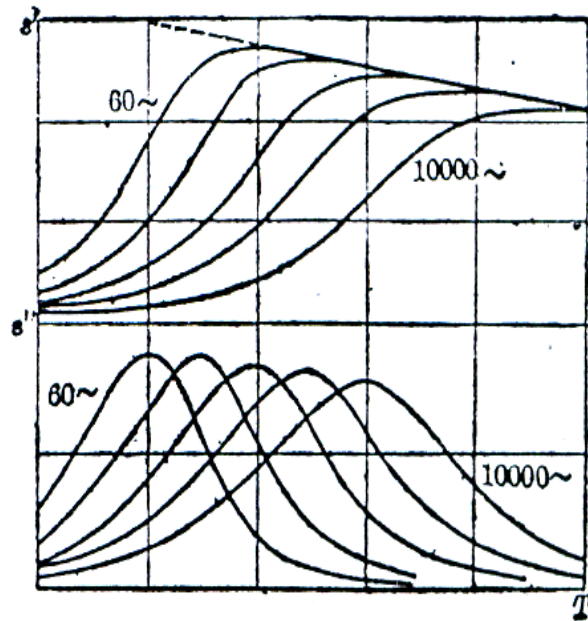


圖 2-11 各種頻率下介電常數和介電損耗與溫度的關係

## 2-6-2 高分子的介電鬆弛譜與奈米黏土複材之介電性質

### A、 高分子的介電鬆弛譜

固體高聚物當頻率固定時在某個溫度範圍內，或當溫度固定時在某頻率範圍內觀察其介電損情況，可以得到一特征的圖譜，稱為聚合物的介電鬆弛圖譜，前者為溫度譜，後者為頻率譜。在這些圖譜上，聚合物的介電損耗一般都出現一個以上的極大值，分別對應於不同尺寸運動單元的偶極在電場中的鬆弛損耗。習慣上按照這些損耗峰在圖譜上出現的先後，在溫度譜上從高溫到低溫，在頻率譜上從低頻到高频，依次用  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  命名[65]。如圖 2-12 為介電分析儀下，PMMA 在玻璃轉移溫度之下可以很清楚的看到  $\beta$  鬆弛行為，代表意義為在主鏈 C-C 鍵上之側鏈  $-\text{COOCH}_3$

酯基所貢獻， $\beta$  鬆弛行為過渡區在  $0-100^{\circ}\text{C}$ ，隨著頻率的提升  $\beta$  鬆弛行為溫度也跟著上升。而  $\alpha$  鬆弛行為主要是整體高分子主鏈上的布郎運動所產生，此時的鬆弛現象可視為玻璃轉移區之溫度 ( $T_g$ ) [66-68]。在高頻低溫時為  $\beta$  鬆弛行為，低頻高溫時為  $\alpha$ 、 $\beta$  結合鬆弛行為，溫度與頻率掃描曲線在高溫時會有重合之現象，其高分子鏈運動鬆弛行為也類似 DMA 低頻分析下之結果。

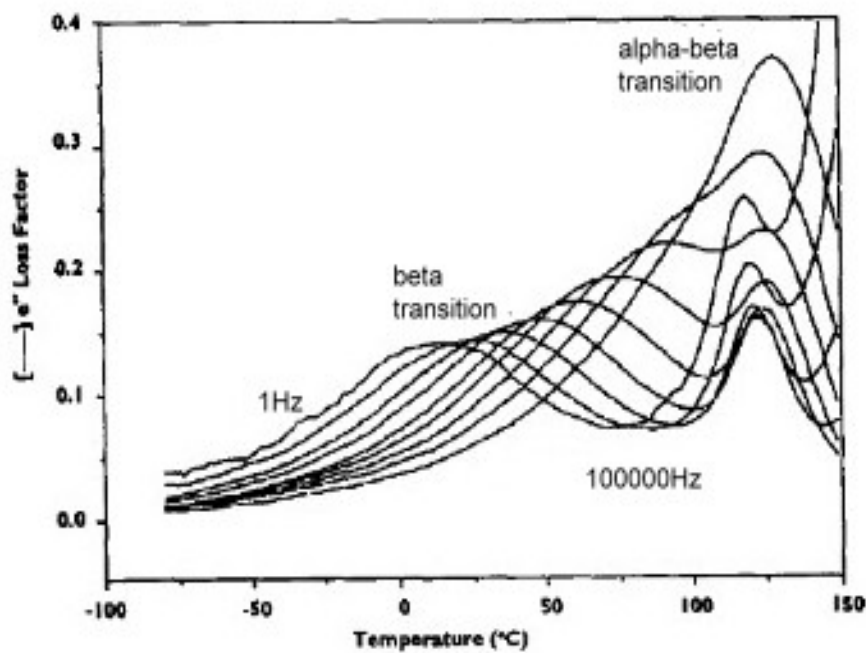


圖 2-12 PMMA 之介電分析

## B、奈米黏土複材之介電性質

文獻中[69]研究指出一般而言，當基材上添加入黏土之後，材料的介電性質會升高，且導電度亦會上升，這是因為黏土上帶有離子，當施加電場後，其導電性質增加。對任一高分子而言，有機黏土的加入會因在有機黏土/聚合物表面上造成因介面極化而形成額外之鬆弛分散。Rick D.等人分別測試了插層型複材與剝離型複材於介電光譜中的差異。就以導電度而言，填充於高分子基材中的層狀矽酸鹽受到外加電場的作用，離子就會累積在有機黏土的表面而形同電容器。任何電容器的電容都直接與表面積成正比，因此，若是黏土在基材中的剝離程度增加，則奈米複材的介面極化效應就會增加。因此作者相信若剝離情形的增加，則能促進介面極化現象發生。

Lee[70]等人以 Nylon 11/ clay 複合材料進行研究。他們認為對純的 Nylon 11 而言，在升溫過程中應僅有一個鬆弛現象 $\alpha$ ，而對於添加黏土之複材而言，則可在過程中發現二個鬆弛行為， $\alpha$ 以及 Maxwell-Wagne 介面極化(MW)。MW 可用來描述在聚合物與填充物且界面的極化現象，因每個高分子/填充物界面間具有不同界面幾何形狀，故對於 MW 之極化將較 $\alpha$ 具有較廣的鬆弛時間分佈，且其極化現象也有較明顯的時間範圍。 $\sigma_{dc}$  為  $\omega \rightarrow 0$  時，低頻平緩區時複材之離子導電度， $\sigma_{dc}$  變大則  $\epsilon''$  變小，其中  $\sigma_{dc}$  可以由損失常數( $\epsilon''$ )求出， $\epsilon'' = \sigma_{dc} / \omega \epsilon_0$ 。MW 的鬆弛頻率可由高分子複材中之填充物分散度和剝離度間的相關性中得到，對於擁有高度剝離的層狀矽酸鹽之複材而言，此系統較易在低的 MW 頻率

下容易觀察到，如圖 2-13。而一般添加黏土之奈米複材，介電分析下的損失常數( $\epsilon''$ )由此三種分量所構成，分別為界面極化效應、偶極矩極化效應以及離子導電度效應。

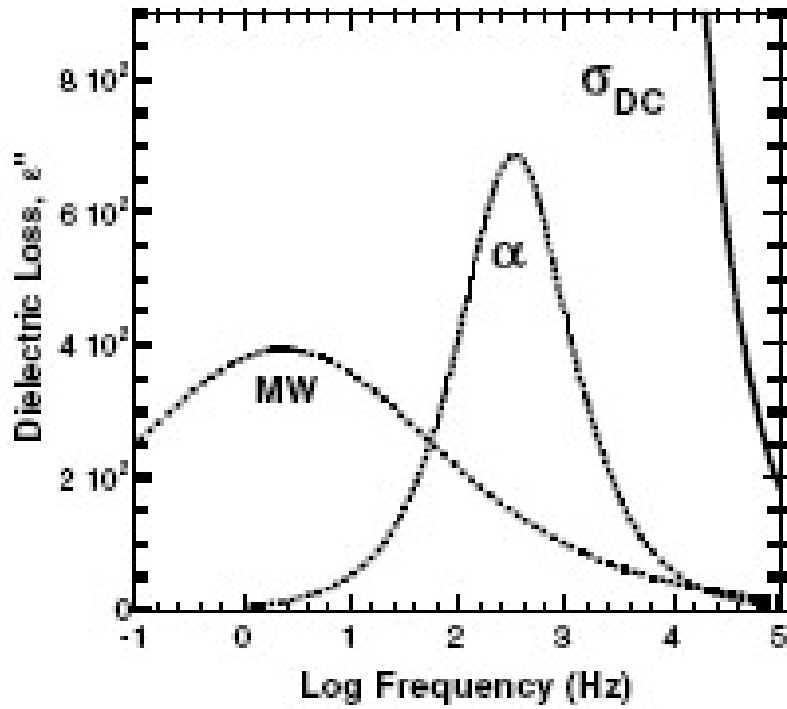


圖 2-13 MW、鬆弛現象與頻率之關係圖

### 2-6-3 介電性質與頻率之關係

介電性質為電場頻率的函數，故頻率對介電性質的量測有很大的影響。發生極化現象與施加電場頻率的關係為：低頻時，會產生電子、離子、順向與界面極化，但以界面極化為主，因界面極化的發生牽涉整體電荷的活動，因此極化發生較慢，故在鬆弛頻率現象發生約在 1000Hz；在高頻時，就只有電子與離子極化；而其他介於中間的頻率範圍，偶極矩則是主因，如圖 2-14 所示。

在低頻時，偶極運動可與電場變化保持同相(in-phase)，同步旋轉，當頻率增加時，偶極矩的順向極化可能不會迅速發生，不能在一定時間內完成，偶極矩變為異相(out-phase)。如電子和偶極矩所造成的極化現象，前者僅涉及電子的運動，而後者需要部份至整個分子之運動，而分子運動有一定的時間，直到偶極矩定向時間相近於頻率倒數時，偶極矩將受到限制，因而偶極矩極化效應和介電係數將減少；當頻率再增大時，極化現象將趨於僅依賴電子極化[71-72]。

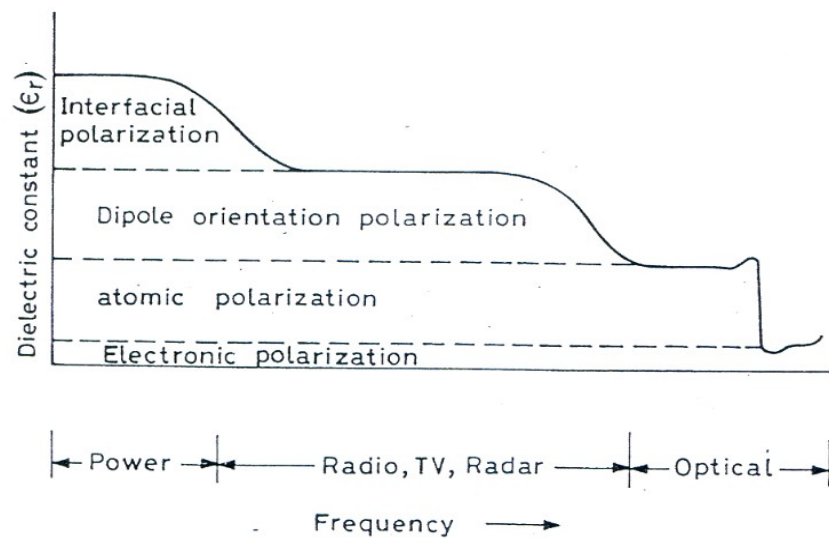


圖 2-14 頻率影響極化機構的圖形



## 2-6-4 高分子之離子導電度與 Electric modulus (M\*)

### A、 高分子之離子導電度

$\varepsilon''$  可測得偶極依電場排列或移動離子所需之能量。離子導電度僅在為高分子為流體的時候才顯得其重要性，因此， $\varepsilon''$  為偶極排列在低於  $T_g$  時所需之能量。 $\varepsilon''$  在經  $T_g$  點時可以看到明顯的峰，高於  $T_g$  時， $\varepsilon''$  可用來計算離子導電度，方程式如下：

$$\sigma = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0 \quad \varepsilon''(\omega) = \varepsilon'' - \frac{\sigma_{dc}}{\omega \varepsilon_0}$$

其中： $\sigma = \text{ionic conductivity}$

$\omega = \text{angular frequency } (2\pi f)$

$f = \text{frequency (Hz)}$

$\varepsilon_0 = \text{absolute permittivity of free space } (8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})$

離子導電度( $\sigma$ )可用來模擬發生在熱塑性高分子加工的流變情形，以及熱固性塑膠的硬化，離子導電度和黏度有關，因為流動性象徵了離子雜質可在樣品中移動的難易度，且離子導電度與頻率成正比關係： $\sigma_{ac} \sim \omega^s, 0 \leq s \leq 1$ 。當溫度固定時，離子導電度為  $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s$ ，在  $\omega \rightarrow 0$  低頻時， $\sigma(\omega) = \sigma_{dc}$ ；反之在  $\omega \rightarrow \infty$  高頻時，離子導電度同時反應了直流電效應與交流電效應 ( $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}$ )，A 和 s 為參數。介電損失 ( $\varepsilon''$ ) 可判斷偶極在電場下排列情形與移動離子所需之能量依據之外，如果消除直流電效應 (離子導電效應， $\sigma_{dc}$ )，使其鬆弛效應更加明顯，可以容易討論界面極化在高溫低頻時之鬆弛現象 ( $\varepsilon''(\omega)$ ) [73-75]。

## B、 Electric modulus ( $M^*$ )

在一個奈米複材系統而言，介電分析是由三種基本極化現象所構成，分別為偶極矩極化、界面極化以及離子導電度，HN 公式如下：

$$\begin{aligned}\epsilon^* &= \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \epsilon_{dip}^* + \epsilon_{inter}^* + i\frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0} \\ \epsilon_{dip}^* &= \frac{\Delta\epsilon_d}{(1+(i\omega\tau_d)^{\beta_d})^{\alpha_d}} \quad \epsilon_{inter}^* = \frac{\Delta\epsilon_i}{(1+(i\omega\tau_i)^{\beta_i})^{\alpha_i}}\end{aligned}$$

其中： $\epsilon_{dip}^*$  = dipole polarization

$\epsilon_{inter}^*$  = interfacial polarization

$\sigma_{ac}$  = ionic conductivity

$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  = field intensity

高分子材料內因為含有永久偶極矩，如分子或錯離子中當有不平衡電荷分佈存在，當外加一電場作用時，這些偶極矩會隨著電流方向的改變而產生交換電場，其中 $\Delta\epsilon$ 表示材料中的介電強度； $\Delta\epsilon$ 可用來判斷複材中界面極化之情況，對 $\epsilon''$ 和 $\epsilon'$ 做 Cole-Cole Plot， $\Delta\epsilon$ 可視作 Cole-Cole Plot( $\alpha=1$ )之半徑，介電強度越高界面極化現象比例越高。Electric modulus  $M^*$ 的機械鬆弛模數公式如下：

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i\frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$$

其中吾人討論為 Electric loss modulus[76]， $M''$ ( $M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$ )對頻率作掃描。因為 MWS 極化之頻率僅發生在低頻區，因此吾人將

判斷在低頻區之鬆弛現象應為界面鬆弛所造成。而  $M''$  可以消除離子導電效應，使其鬆弛效應更明顯，在濃度效應上更容易判斷其極化反應的時間。吾人欲了解界面鬆弛現象則需選擇低頻區之轉移，因此在不同溫度下之  $M''$  鬆弛現象所對應之頻率作  $\log f_{max}$  vs.  $1/T$  之圖形，作線性回歸後可得到一斜率  $(\Delta E_a / R)$  則可得到不同濃度之界面極化之活化能。

### C、 外加電場下之黏土分散性

一般而言，當基材上添加入黏土之後，材料的介電性質會升高，且導電度亦會上升，這是因為黏土上帶有離子，當施加電場後，其導電性質增加。對任一高分子而言，有機黏土的加入會因在有機黏土/聚合物表面上造成因介面極化而形成額外之鬆弛分散。Rick D[69]等人分別測試了層插型複材與剝離型複材於介電光譜中的差異。就以導電度而言，填充於高分子基材中的層狀矽酸鹽受到外加電場的作用(如圖 2-15)，離子就會累積在有機黏土的表面而形同電容器。因此，若是黏土在基材中的剝離程度增加，則奈米複材的界面極化效應就會增加。

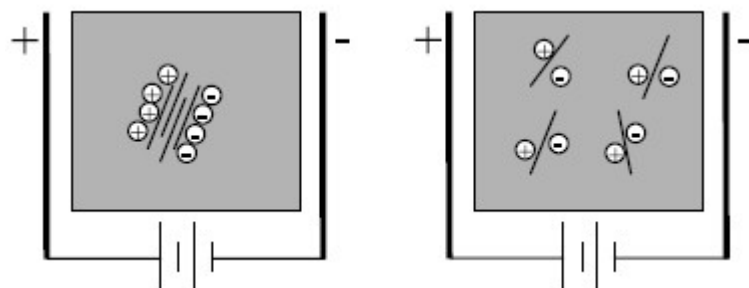


圖 2-15 外加電場對黏土分散性之作用示意圖

## 參、實驗方法

### 3-1 實驗材料

基材：

1. 聚乳酸(PLA)，又稱聚丙交酯(Polylactide)，NatureWork®公司提供，型號 2002D，L/D 比為 24:1~32:1，玻璃轉移溫度約 60°C 左右，熔點約 150°C 左右。

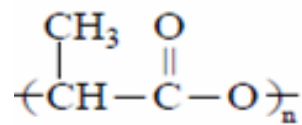


圖 3-1 聚乳酸結構式

2. 聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethylmethacrylate)，奇美實業股份有限公司提供。型號 CM211，耐熱型射出級，Mn=32000，實測 Mn=43399，成型溫度約在 170~240°C。

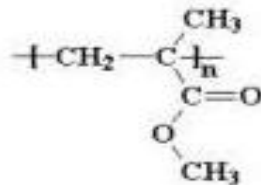


圖 3-2 聚甲基丙烯酸甲酯結構式

商用黏土：

- 有機黏土(Closite 30B)：Southern clay 提供，含水率 < 2%，d=1.834nm (2θ=4.81 實測)，無機成份 71%。T：親油端(~65% C18；~30% C16；~5% C4)陰離子：Cl。

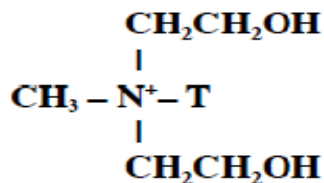


圖 3-3 改質劑結構式

增韌劑：

Paraloid<sup>TM</sup> BPM-515，由羅門哈斯化學工業股份有限公司提供，成分含微量Sodium lauryl sulfate，單一顆粒大小約為0.1~0.5  $\mu\text{m}$ ，外觀為白色粉末，熱分解後會產生丙烯酸單體，密度0.48-0.56g/cm<sup>3</sup>，百分比揮發性<1%。

ROHM HAAS PLASTICS ADDITIVES

### Paraloid<sup>TM</sup> impact modifiers

- Rubbery additives, predefined size and shape
- Core-Shell structure

**Rubbery Core (Cross-linked)**

- Uniform Consistent particle size
- Not sensitive to processing

**Higher Tg Shell**

- Enables isolation and handling
- Facilitates dispersion in the matrix
- Interacts with the matrix

**Taylor made performances**

Impact efficiency

- Particle size and distribution
- Rubber relaxation
- Shell/matrix interaction
- Rubber content (core/shell ratio)

Transparency

- Refractive index (chem. comp.)

Wheatherability

- Chemical composition

Single core/shell particle 0.1~0.5u  
Coalesce sphere ~ 250u

22/03/2011

1

圖 3-4 BPM-515 微粒示意圖

## 3-2 奈米複材製備方法

### 3-2-1 塑譜儀融熔混煉

塑譜儀混料分析使用之設備為塑譜儀(廠牌為 Brabender plasticorder，型號為 Plastograph EC，使用 Mixer 混合轉子，型號 W50)進行複材混合，並以電腦設定參數)如圖 3-5 所示，實驗物料總重設定為 50g，進料溫設定為 160°C，轉速為 100r.p.m，將基材與 5%黏土進行塑譜儀混料實驗，之後再增加不同比例的增韌劑，混料總時間設定為 10~12min，直到達混料時間後，取出混料進行測試。



圖 3-5 塑譜儀轉子零件示意圖

### 3-2-2 融熔插層製備 PLA/合膠之奈米複材

A. PLA/有機黏土之奈米複材製備(以總重 50g 依照所需比例加入)

以 PLA-30B(95-5)為例：

1. 先把 PLA 放入真空烘箱 50°C 下真空乾燥一晚，再將有機黏土置於 70°C 烘箱乾燥一晚，去除材料中的水分。
2. 將塑譜儀溫度設定在 160°C，轉速 100r.p.m，總混煉時間約 10~12 分鐘。
3. 秤取適量的 PLA 以及有機黏土，先將 PLA 倒入直至完全融熔後，再慢慢加入有機黏土，製備奈米複材。
4. 將 PLA-30B(95-5)複材利用熱重分析儀(TGA)，測其黏土含量百分比，實測黏土 30B 含量 5%。

B. 合膠/有機黏土之奈米複材製備

以 PLA-CM211-30B(75-20-5)為例：

1. 先把 PLA 放入真空烘箱 50°C 下真空乾燥一晚，再將有機黏土和 PMMA 置於 70°C 烘箱乾燥一晚，去除材料中的水分。
2. 將塑譜儀溫度設定在 160°C，轉速 100r.p.m，總混煉時間約 10~12 分鐘。
3. 秤取適量的 PLA、PMMA 以及有機黏土，先將 PLA 倒入直至完全融熔後，再加入 PMMA 直至完全融熔，最後再慢慢加入有機黏土，製備奈米複材。
4. 將 PLA-CM211-30B(75-20-5)複材利用熱重分析儀(TGA)，測其黏土含量百分比，實測黏土 30B 含量 5%。

### C. PLA/有機黏土/BPM-515 之奈米複材製備

以 PLA-BPM-30B(90-5-5)為例：

1. 先把 PLA 放入真空烘箱 50°C 下真空乾燥一晚，再將有機黏土以及 BPM-515 置於 70°C 烘箱乾燥一晚，去除材料中的水分。
2. 將塑譜儀溫度設定在 160°C，轉速 100r.p.m，總混煉時間約 10~12 分鐘。
3. 秤取適量的 PLA、有機黏土以及 BPM-515，先將 PLA 倒入直至完全融熔後，再慢慢加入 BPM-515，最後加入有機黏土，製備奈米複材。

### D. 合膠/有機黏土/BPM-515 之奈米複材製備

以 PLA-CM211-BPM-30B(72-18-5-5)為例：

1. 先把 PLA 放入真空烘箱 50°C 下真空乾燥一晚，再將有機黏土和 PMMA 置於 70°C 烘箱乾燥一晚，去除材料中的水分。
2. 將塑譜儀溫度設定在 160°C，轉速 100r.p.m，總混煉時間約 10~12 分鐘。
3. 秤取適量的 PLA、PMMA 以及有機黏土，先將 PLA 倒入直至完全融熔後，再加入 PMMA 直至完全融熔，再慢慢加入 BPM-515，最後加入有機黏土，製備奈米複材。



### 3-3 微結構分散性分析

#### 3-3-1 X-ray 繞射分析(XRD)

將試片用熱壓機製成直徑為 1.5cm，厚度為的 1mm 的圓形試片。實驗中使用之 X 光繞射儀(廠牌：SHIMADZU，型號：XRD-6000)之操作電壓為 40kV，電流 40mA；使用之銅靶之激發波長( $\lambda=0.154\text{nm}$ )，繞射範圍為  $1.5^{\circ}\sim 20^{\circ}$ ，速度為  $2^{\circ}/\text{min}$ 。

#### 3-3-2 OM 光學顯微鏡微結構觀察

將複材放置熱壓機上於溫度  $160^{\circ}\text{C}$  上熱壓成  $0.05\text{mm}$  薄膜後，放置在載玻片及蓋玻片之中，以光學顯微鏡(Nikon，E400)加上 Hot Stage 加熱恆溫觀察其黏土顆粒分散狀況及複材是否有黏土聚集狀況，尺標為  $50\mu\text{m}$ 。

#### 3-3-3 TEM 實驗樣品製備

將複材用熱壓成型機壓成直徑為  $1.5\text{cm}$ ，厚度為的  $1\text{mm}$  的圓形試片後，再以鑽石刀進行超薄切片，以穿透式電子顯微鏡(中興大學貴重儀器中心，機型：JEOL JEM-1200CX II，製造商：Jeol Co. Japan)，電壓為  $120\text{kV}$ ，並由 1 萬倍放大到 6 萬倍進行觀察黏土的分散狀況。

## 3-4 熱分析

### 3-4-1 TGA熱重分析

利用熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analysis, 廠牌為 TA Instruments, 型號為 Q50)檢測, 以確定經過塑譜儀混煉後, 奈米複材中所含的黏土含量百分比是否準確與均勻。每個樣品重量約 10~20mg 之間, 在純氮氣的環境下, 升溫速率為 10°C/min, 加熱溫度由室溫~800°C。

### 3-4-2 DSC實驗樣品製備

由熱分析儀(廠牌為 Perkin Elmer, 型號為 Pyris 1 DSC)測量, 經塑譜儀混煉後之複材先置於真空烘箱 50°C 下烘 24 小時, 以確認樣品無水分殘留。並設定升溫範圍 25-180°C(含 BPM-515 材料則由 -60~180°C), 在 25°C 平衡 1 分鐘後, 以 5 °C/min 之升溫速度加熱, 再以 20 °C/min 之降溫速度, 進行不同複材濃度下其玻璃轉移溫度之觀察。

## 3-5 動態性質分析

### 3-5-1 機械性質分析(DMA)

由動態機械性質分析儀(廠牌為 Perkin Elmer, 型號為 7e)測量, 經塑譜儀混煉後之複材以熱壓成型機製備試片, 試片大小規格為 12×13×3 mm, 放置真空烘箱 50°C 下回火 24 小時。並採用矩形試片之三點撓曲試驗, 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 3 $\mu$ m, 並設定升溫之範圍為 -80<sup>0</sup>C~120<sup>0</sup>C, 以 5<sup>0</sup>C/min 之升溫速度加熱。當溫度降至 -80°C 左右, 則進行量測試片之高度, 接著開始使達到測試條件平衡後, 於 -80°C 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, 以作為進一步之分析。

### 3-5-2 介電性質分析(DEA)

將材料於熱壓成型機壓成直徑 1.5cm, 厚度為 1mm 的圓形試片。測試前試片置入 50°C 真空烘箱中 24 小時。實驗所使用之介電分析儀 (DEA 2970, dielectric analyzer) 在氮氣的環境下, 將試片放於二個平板感測器之間, 平板以 250N 力將試片壓緊以確保試片可完全碰觸平板, 可測得介電常數、介電損失及離子導電度等。

掃描條件如下：

1. 定頻溫度掃描：頻率範圍 10<sup>0</sup>Hz~10<sup>5</sup>Hz, 溫度範圍為 -30°C~120°C, 升溫速度為 2°C/min。

2. 定溫頻率掃描：頻率範圍 $10^{-2}\text{Hz}\sim 10^5\text{Hz}$ ，溫度範圍為 $30^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，升溫速度為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

### 3-7 衝擊測試

衝擊測試採用有 $45^{\circ}$ 刻痕的衝擊試驗(Izod notch test)，試片規格為 $12.9\times 6.4\times 3.0\text{cm}$ ，每個樣品製作10個試片，試片在 $170^{\circ}\text{C}$ 的熱壓機成型。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，擺錘重量為 $0.47\text{Kg}$ ，擺垂長度為 $0.41\text{m}$ ，摩擦校正係數為 $0.027\text{J}$ ，擺錘釋放能量為 $2.830\text{J}$ ，進行衝擊測試，並計算出衝擊能量。

## 肆、結果與討論

### 4-1. PLA 與 PMMA 之合膠

本研究主要對於 PLA 進行混摻改質，首先用塑譜儀融熔混煉方式添加 PMMA 到 PLA 內。一般合膠相容性較差者需添加相容劑或是介面活性劑來促進彼此相容，如 PLA 和 PC 兩者可添加 Epoxy 與四級銨鹽改善其合膠之介面相；而本實驗結果顯示 PLA 與 PMMA 合膠兩者相容性良好，也能維持 PLA 本身的透明性，合膠的  $T_g$  隨著 PMMA 比例增加而有明顯提升效果。

#### 4-1-1 PLA 與合膠之融熔混煉

PLA 由於在高溫時會降解而降低分子量，因此在混煉時要控制在適當的溫度下，先將溫度控制在  $160^{\circ}\text{C}$  使 PLA 能夠流動，之後再依比例加入 PMMA 製備合膠，從圖上可看到剛開始溫度會因為塑料溫度較低而下降，隨著攪拌時產生的摩擦熱和分子間黏滯力產生的黏滯熱造成整體溫度上升，混煉 10 分鐘後其溫度及 Torque 值皆達到穩定，因此停止混煉並馬上取出塑譜儀內的材料，防止 PLA 持續降解。因此接下來的實驗皆以  $160^{\circ}\text{C}$  混煉 10 分鐘來做為製備基材和複材的條件。

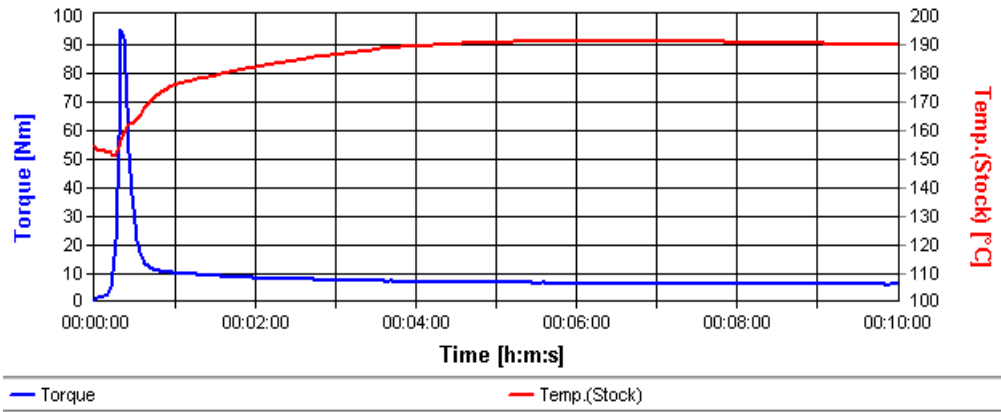


圖 4-1 PLA 塑譜儀混煉圖

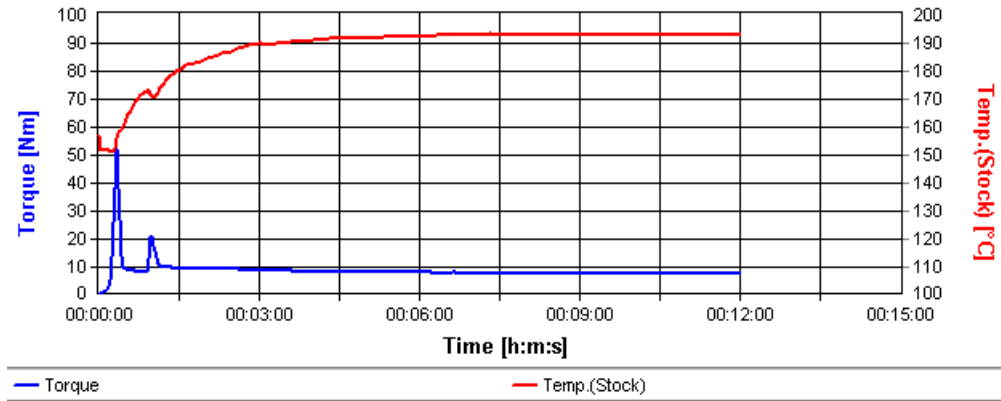


圖 4-2 PLA-CM211(80-20) 塑譜儀混煉圖

#### 4-1-2 PLA 與 PMMA 合膠結晶探討

首先利用 POM 對 PLA 作恆溫結晶觀察，並且將合膠以相同的恆溫時間和溫度做對照組，發現從 POM 可以清楚看到結晶逐漸變少，由於 PLA 與 PMMA 兩者互溶，且 PMMA 為非結晶高分子，因此降低了 PLA 的結晶生成，再從 DSC 的結果來確認合膠的結晶的確隨著 PMMA 比例增加而減少。

##### 4-1-2-1 光學顯微鏡之結晶觀察

在光學顯微鏡觀察下，PLA 與合膠經過 Hot stage 加熱到 160°C 熔融後，再快速降溫到 120°C 做恆溫結晶觀察，放大倍率在 800X 下可以看到 PLA 的結晶佈滿整個畫面，但 PLA-CM211(80-20)時結晶已經明顯減少，而在 PLA-CM211 (50-50)已經看不到結晶。

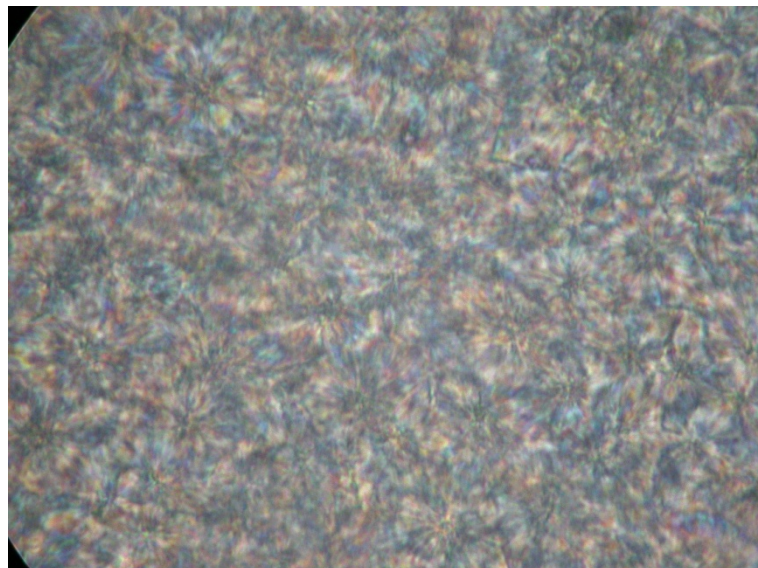


圖 4-3 PLA 在 120°C 下恆溫結晶

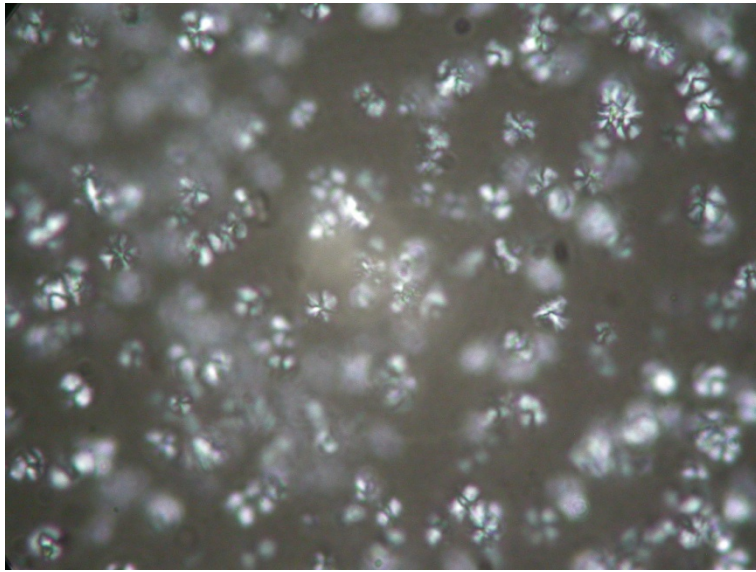


圖 4-4 PLA-CM211(80-20)在 120°C 下恆溫結晶

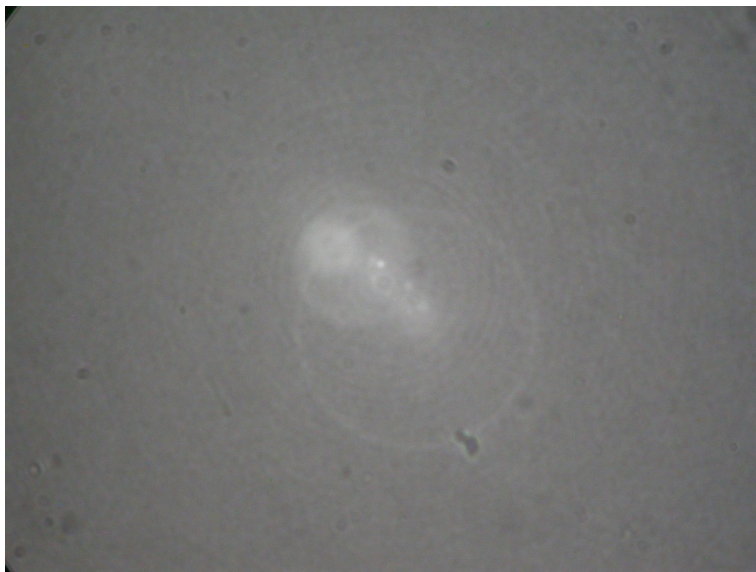


圖 4-5 PLA-CM211(50-50)在 120°C 下恆溫結晶



#### 4-1-2-2 PLA 合膠之熱性質

PLA 本身屬於結晶型高分子，但是結晶速度較一般結晶型高分子慢，從 DSC 圖上看到 PLA 與 PMMA 合膠皆有一個不同斜率變化的轉折點，此為材料的玻璃轉移溫度( $T_g$ )，轉折點隨著 PMMA 的比例增加而右移，且看不到 PMMA 的  $T_g$ ，代表兩者的相容性良好；亂排的壓克力因為側鏈為不規則排列之酯基，因此在一般情形下 PMMA 本身為非結晶性高分子，然而在 100~120°C 之間有一下凹區域，其為 PLA 的冷結晶峰，混摻 PMMA 使得 PLA 長晶受到影響而漸漸看不到融熔峰以及結晶峰。

在 PLA 融熔雙峰部分，可根據融熔再結晶說的解釋，是因為 DSC 在升溫過程，介穩晶態可以進行連續性的融熔-再結晶-再融熔 (continuous melting-recrystallization-remelting) 的動力機構現象[77]，一部分的高分子可以從 DSC 上觀察到三種不同的熱焓變化峰，也就是原本的介穩態的融熔峰、再結晶放熱峰和再結晶之新晶態融熔峰。

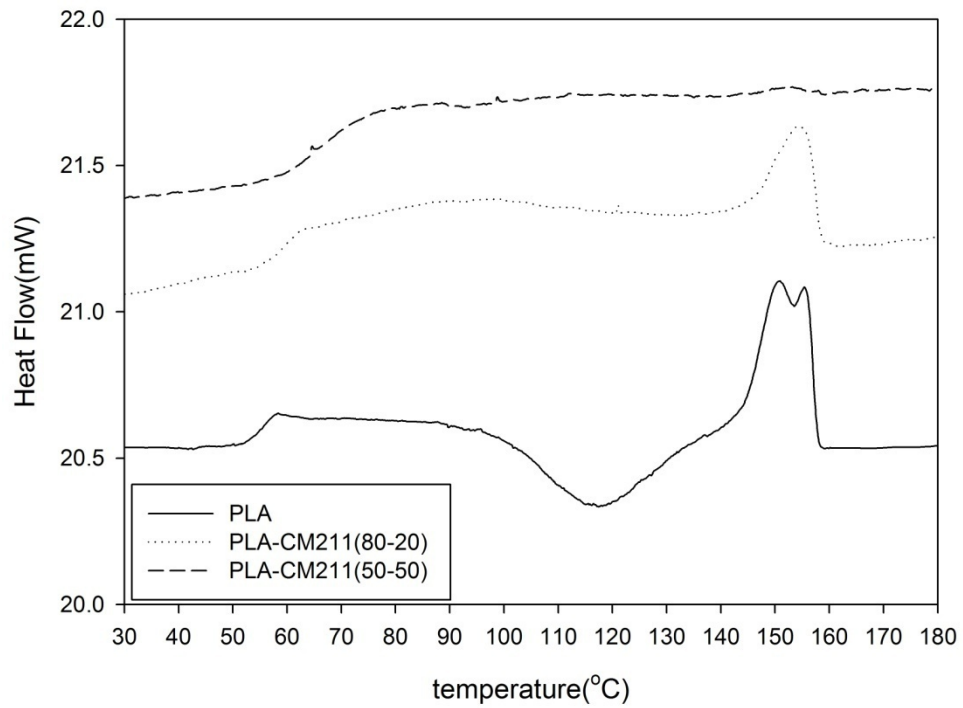


圖 4-6 PLA 合膠之 DSC 一次升溫

一次升溫	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	
PLA	54.63	117.44	16.06	155.91	22.95	
PLA-CM211 (80-20)	59.34	-	-	155.48	10.74	13.43
PLA-CM211 (50-50)	64.35	-	-	-	-	

表 4-1 PLA 合膠之一次升溫結果分析

### 4-1-3 PLA 與 PMMA 合膠之鬆弛行為

從動態測試可以看出材料的鬆弛行為，當施以一個固定外力，施加一溫場(DMA)或是施加電場(DEA)使分子鏈有足夠的動能足以轉動，這兩種動態測試皆能得到兩種不同模數，一為儲存能量的能力(儲存模數)，另一種為消耗能量的能力(損失模數)；這兩種模數皆能表現出材料的鬆弛現象，一般大多以損失模數來做較客觀的鬆弛行為判斷依據。

#### 4-1-3-1 DMA 動態機械性質分析

從圖 4-7 可知混摻 PMMA 不會改變 PLA 原本的儲存模數( $E'$ )，但是在損失模數( $E''$ )可以明顯看到  $T_g$  明顯往高溫移動，合膠也只有一個  $T_g$  表示兩者相容性佳。

另外，在純 PLA 的低溫有一個大範圍的  $\beta$  轉移峰存在，而且 PLA-CM211 (50-50)在 20°C 左右也有一個 PMMA 的  $\beta$  轉移峰出現，但 PLA-CM211 (80-20)則看不清楚 PMMA 的  $\beta$  轉移峰；PMMA 的  $\beta$  轉移峰出現也導致(50-50)的儲存模數在 0~50°C 之間的值會高於(80-20)，此為 PMMA 的濃度效應所造成。

	$E'_0$ (MPa)	$E'_{25}$ (MPa)	$E'_{50}$ (MPa)	$T_g$ (°C)
PLA	355	350	345	64.27
PLA-CM211 (80-20)	364	349	334	66.15
PLA-CM211 (50-50)	367	357	344	77.44

表 4-2 PLA 合膠之 DMA 結果分析

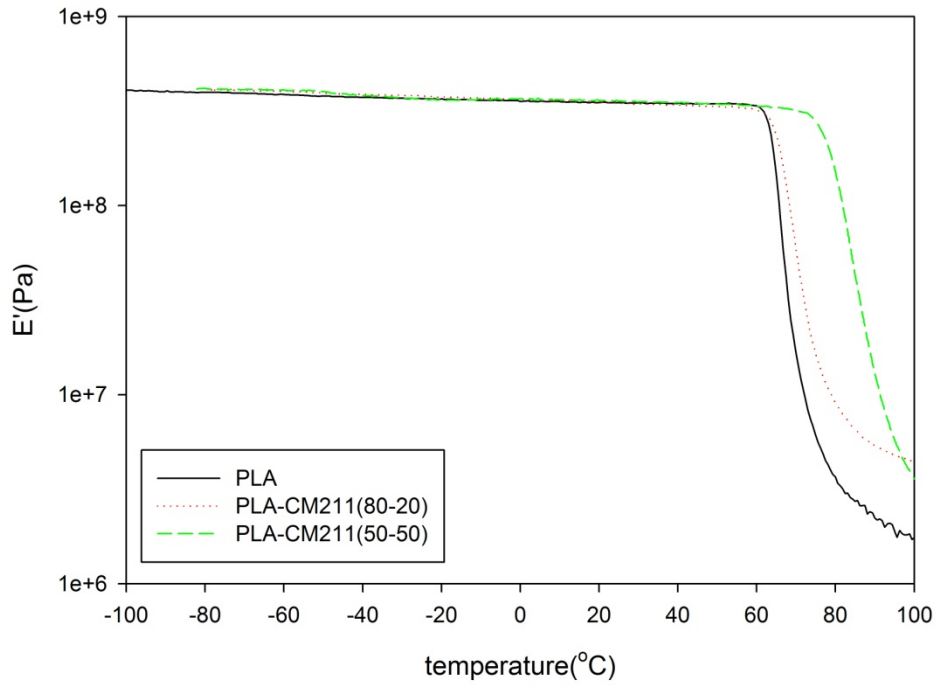


圖 4-7 PLA 合膠儲存模數

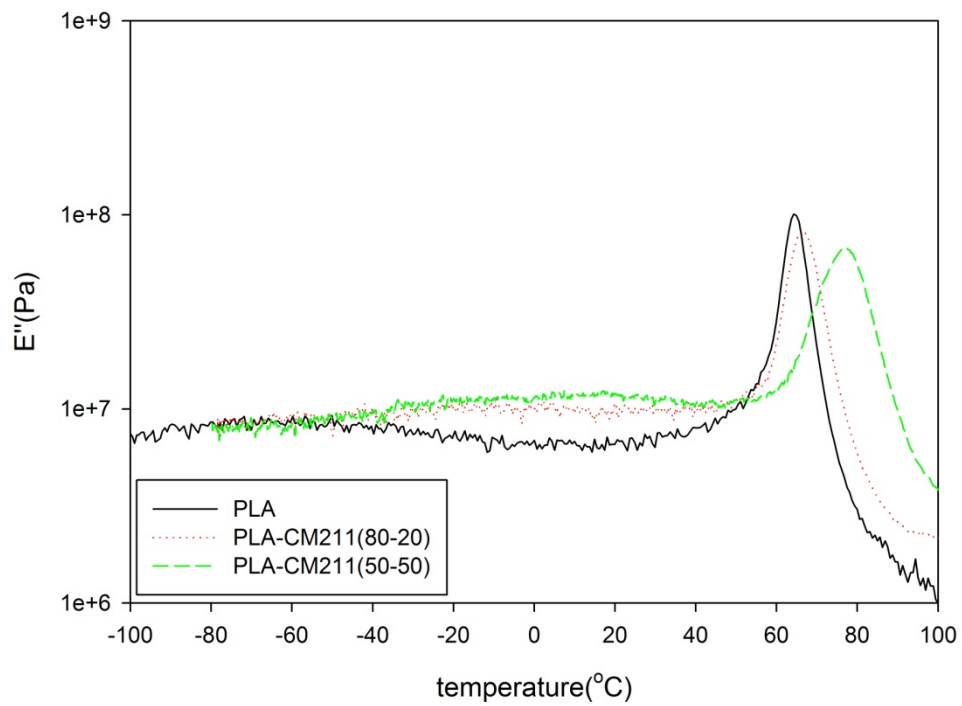


圖 4-8 PLA 合膠損失模數

#### 4-1-3-2 DEA 介電性質分析

介電分析的方法分為兩種，一種是溫度掃描，在固定頻率  $f=1$ 、 $10$ 、 $100$ 、 $1000$  和  $10\text{KHz}$  五種特定頻率，經由升溫( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) 至  $120^\circ\text{C}$  的過程中，高分子因受熱而使得內部的分子鏈開始轉動，因而造成分子的自由體積及亂度漸漸變大，也在升溫過程中易產生相變化，PLA 屬於 Type-A 型的高分子(偶極與主鏈方向平行)，而 PMMA 則是 Type-B 型(偶極與主鏈方向垂直)[78]；另一種則是頻率掃描，藉由固定溫度，頻率從低頻 ( $f=0.01\text{Hz}$ ) 到高频 ( $f=10\text{KHz}$ ) 的過程中，高分子或帶電黏土顆粒對頻率的改變而產生的回應來觀察材料的介電性質。

圖 4-9 到 4-12 為合膠溫度掃描之分析，可以觀察出當溫度太低 ( $T < T_g$ )，介質處於玻璃態，長程鏈運動無法實行，熱擾亂能量不夠大，無法克服分子運動與糾纏的阻礙，所以偶極轉向完全跟不上電場的變化，因此  $\epsilon'$  小， $\epsilon''$  也小，隨著溫度的升高，介質的運動自由度減少，偶極可以跟隨電場變化而轉向，因此  $\epsilon'$  增大， $\epsilon''$  也增大；在非定型區域 ( $T > T_g$ ) 此時熱擾亂能已足夠克服分子段運動的阻礙，複材中高分子鏈開始運動，此時  $\alpha$  鬆弛可視為整體高分子鏈段運動。在溫度掃描範圍  $-30\sim 120^\circ\text{C}$  下，不同頻率下合膠的  $\alpha$  鬆弛現象與 PMMA 的比例有關，PMMA 的濃度效應會造成  $\alpha$  鬆弛現象越往高溫右移的。

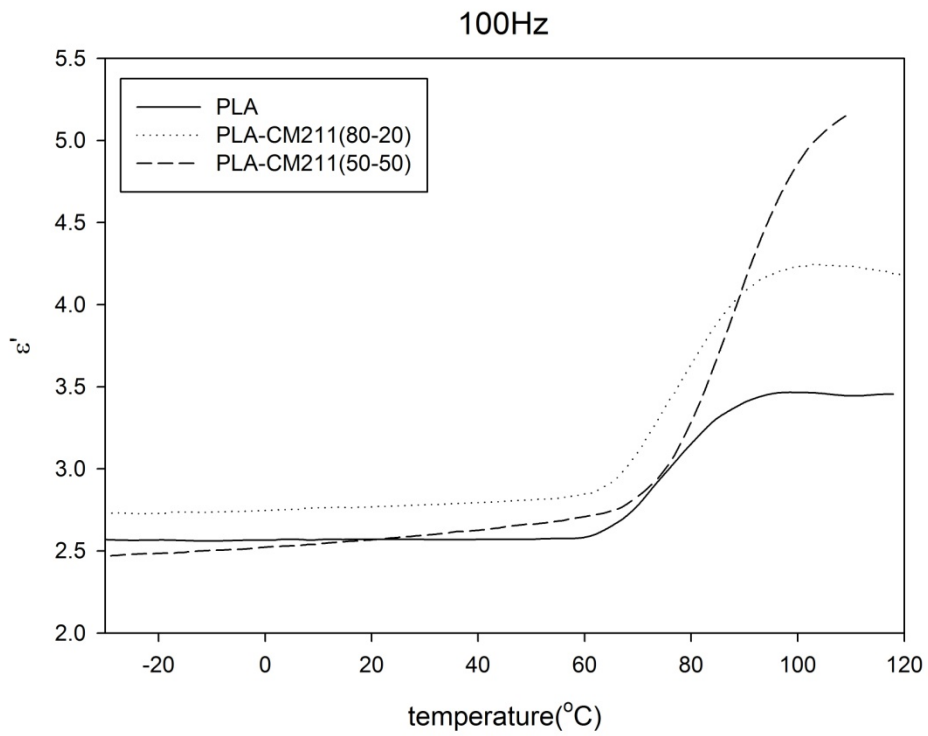


圖 4-9 PLA 合膠在定頻 100Hz 下溫掃之介電常數

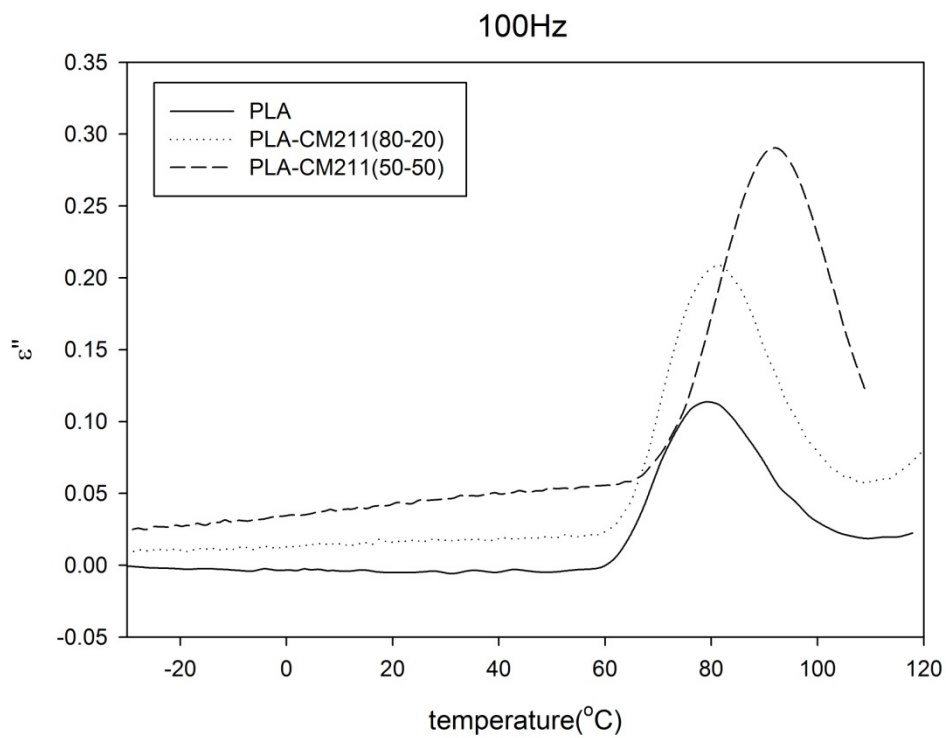


圖 4-10 PLA 合膠在定頻 100Hz 下溫掃之介電損失

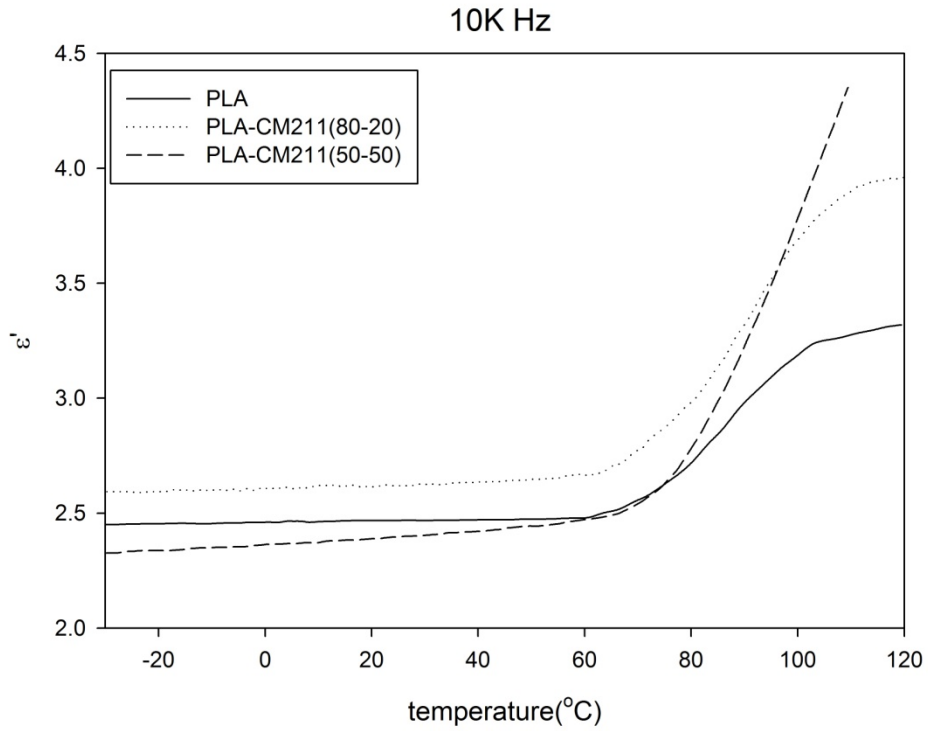


圖 4-11 PLA 合膠在定頻 10K Hz 下溫掃之介電常數

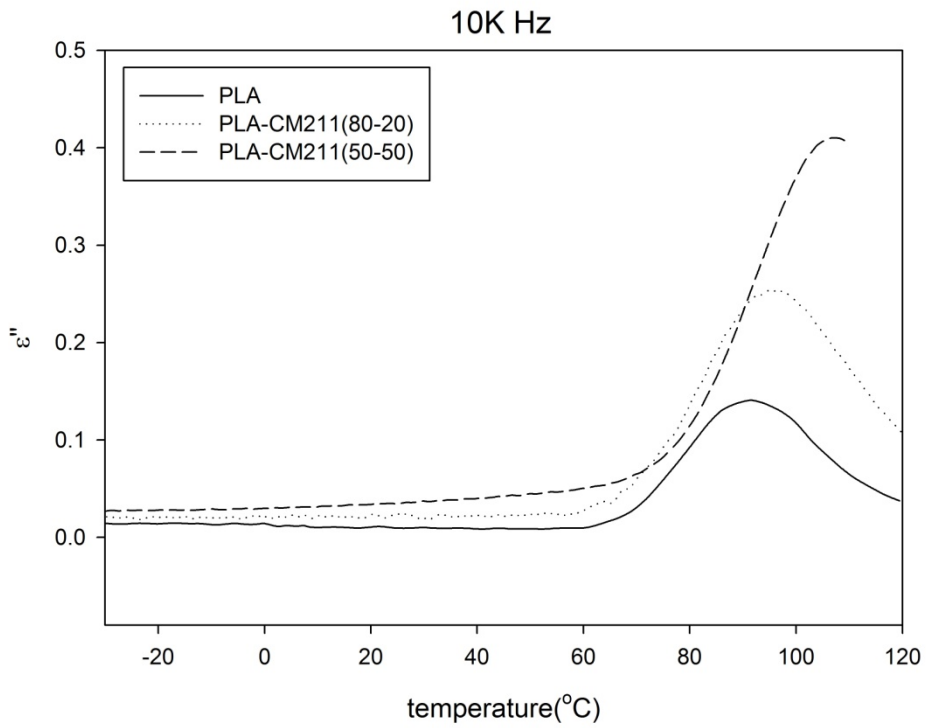


圖 4-12 PLA 合膠在定頻 10K Hz 下溫掃之損失常數

由圖 4-9 到圖 4-12 之 DEA 的溫度掃描可觀察到不同頻率之鬆弛溫度大約落在 60°C~120 °C 之間，因此在這溫度區間內每 10°C 做頻率掃描。而  $\epsilon''$  對頻率所做之圖，在高頻時可視為低溫之狀態，在低頻時可視為高溫之狀態。

PLA 與合膠在橡膠態  $T > T_g$  時，由於溫度的增加使得偶極矩在基材中變得容易轉動，造成  $\epsilon''$  明顯的提高，而在 70~80°C 可看到一個很寬的  $\alpha$  鬆弛現象，是因為離子導電度有一轉折區域而表現出的鬆弛現象，70°C 時表現出交流導電率，而在 80°C 低溫低頻開始有直流導電率所表現出的平原區，因此在 70°C 以下不易看到鬆弛現象主要與離子導電率較寬廣有關，在高溫高頻時也應該有相同的鬆弛現象；由於 DMA 測得 PLA 的玻璃轉移區在 60~70°C 之間，所以低溫部分取 80°C，高溫部分取 130°C 出來加以討論。



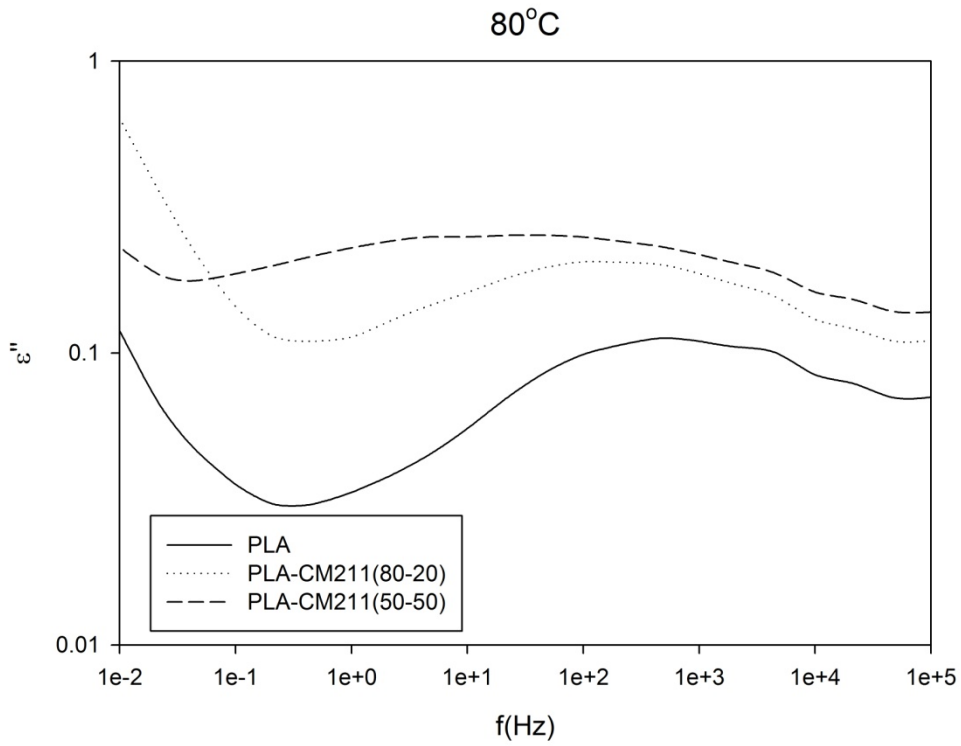


圖 4-13 PLA 合膠之在 80°C 下鬆弛行為

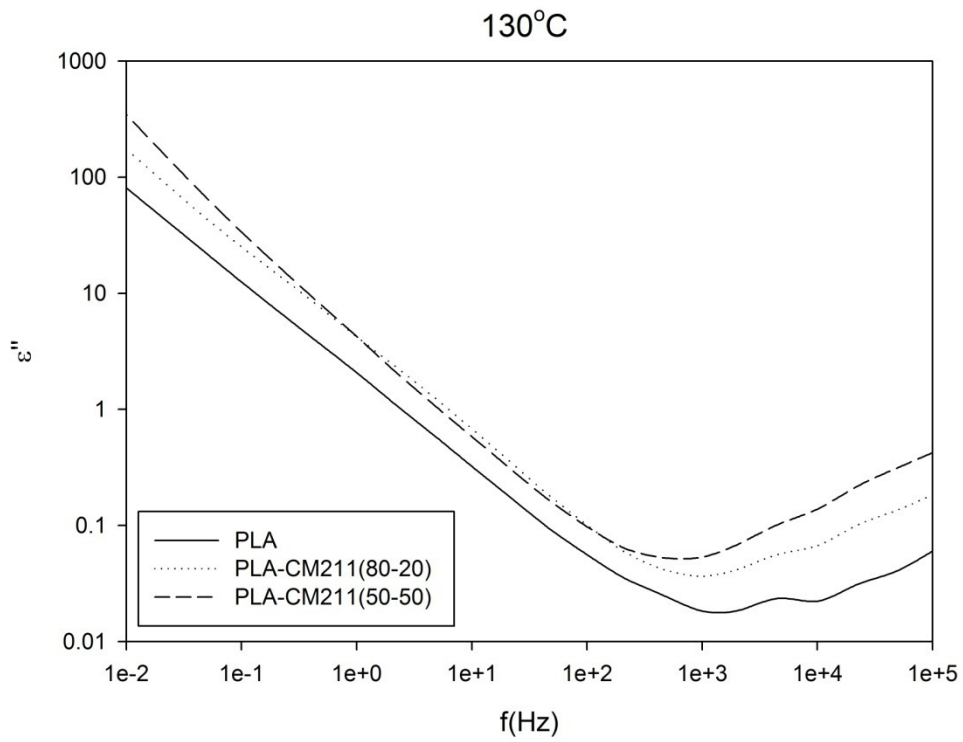


圖 4-14 PLA 合膠在 130°C 下鬆弛行為

頻率掃描之介電損耗 ( $\epsilon''$ )，因為受到電場的交流電效應影響，離子導電度的增高導致遮蔽了原本基材該有的介電性質，為了排除離子導電效應，故討論極化現象在基材中的變化。通常結晶高分子內部存在某些特定的缺陷，如晶格空位、雜質中心、錯位等，這些缺陷結構會累積電場作用下通過晶體遷移的自由電子，並發生局部電荷累積，因而導致材料的極化現象。

極化現象對  $\alpha$  鬆弛行為具有較廣的鬆弛時間分佈，所以在低頻區域可以觀察到極化現象，且其極化現象也有較明顯的時間範圍。由於圖 4-13、4-14 看不到 PLA 在低溫時的  $\beta$  鬆弛行為，我們將對 Electric loss modulus 進行討論，主要是將  $M''(M'' = \epsilon'' / \epsilon'^2 + \epsilon''^2)$  對頻率掃描作圖找出 PLA 與 PMMA 合膠的  $\alpha$  與  $\beta$  鬆弛行為。

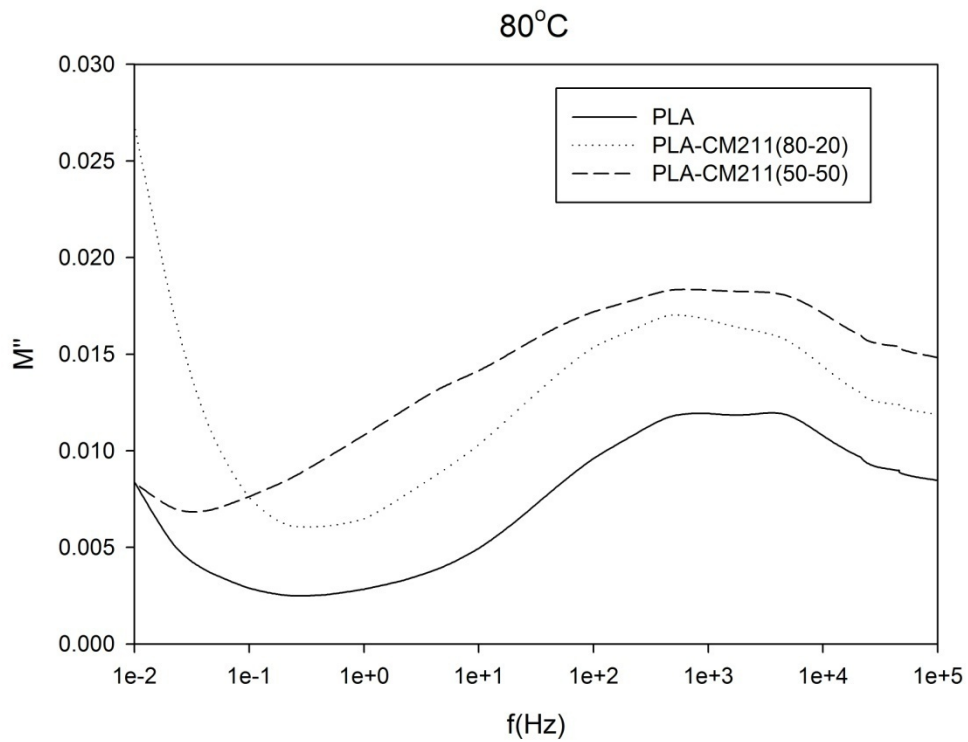


圖 4-15 PLA 合膠在 80°C 下介電損失模數

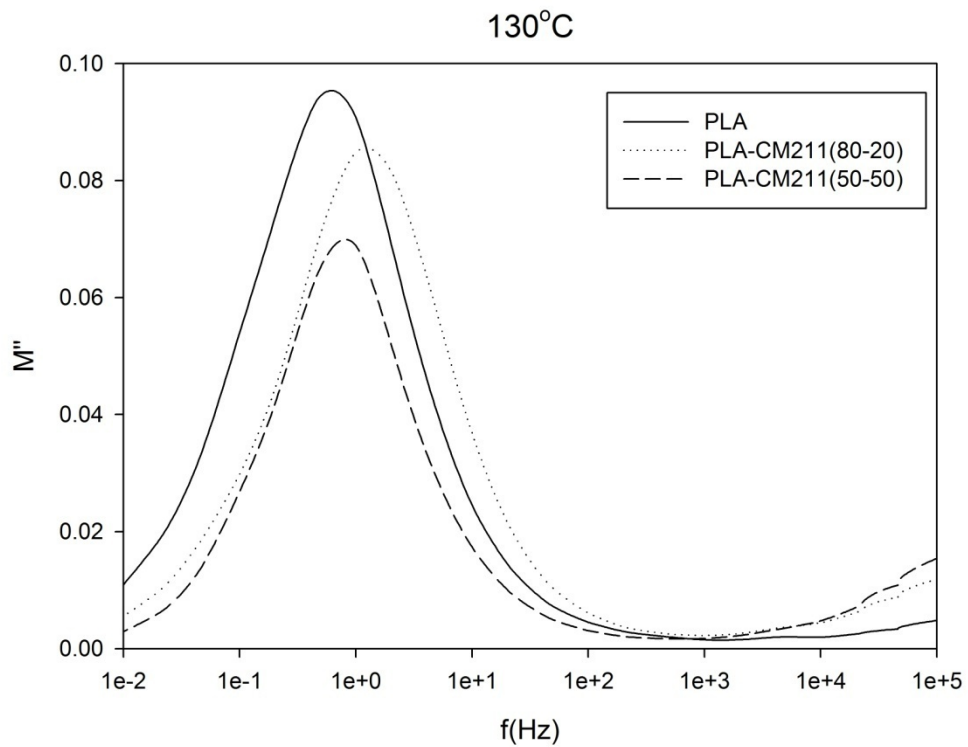


圖 4-16 PLA 合膠在 130°C 下介電損失模數

## 4-2. PLA 與 PMMA 合膠之增韌改質

為了增加 PLA 本身低韌性這個缺點，本實驗利用新型的 PLA 透明增韌劑(BPM-515)來加強韌性，並保持 PLA 與 PMMA 合膠透明性這個優點，BPM 也不會造成  $T_g$  有大幅度的降低。此增韌劑在 5~20% 四種不同比例下，以 10% 為最明顯的增韌效果，在高濃度時因為 PLA 與聚集的 BPM 分相，造成衝擊強度降低。

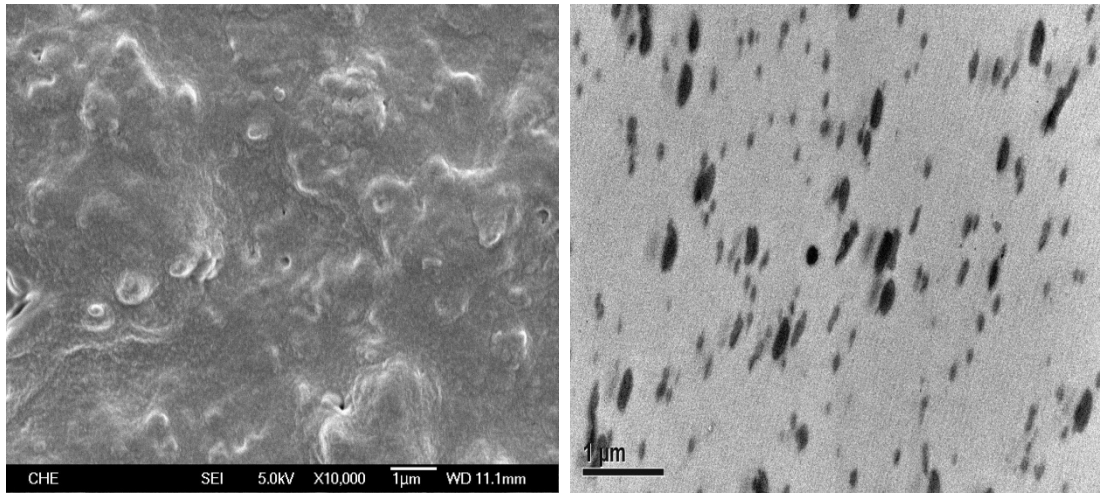
### 4-2-1 PLA/BPM 增韌改質

#### 4-2-1-1 電子顯微鏡之觀察

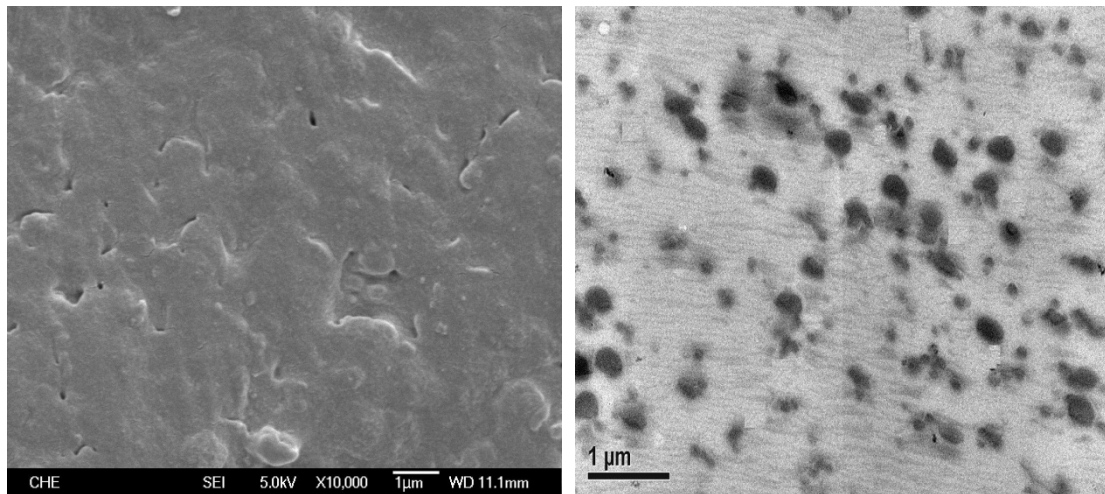
BPM 本身為一種核—殼式結構的橡膠顆粒，單一顆粒大小約為 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ ，一般光學顯微鏡不易清楚判斷出分散情形，必須配合放大倍率更高的電子顯微鏡來做更仔細、更清楚的觀察。

在 TEM 的三萬倍底下觀察 BPM 的濃度效應以及分散情形較光學顯微鏡來的清楚許多，而且從 5% 和 10% 兩者互相比較，BPM 的顆粒顯得越大，且 PLA 與 BPM 之間界面相較不容易分出，其 BPM 表面與 PLA 相容性較好。

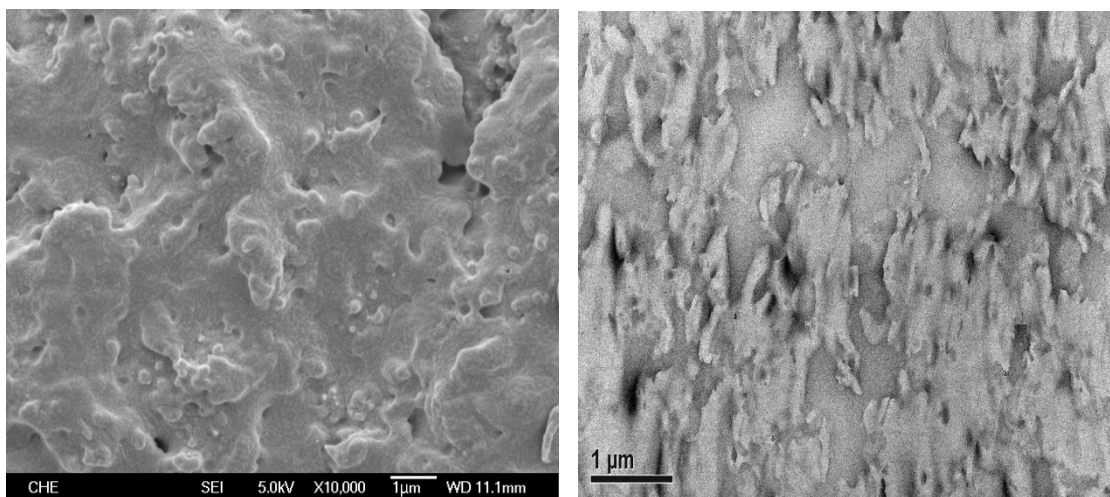
根據文獻指出，增韌劑的顆粒大小與增韌效果有關，其有效的顆粒範圍大約在 0.05~0.5  $\mu\text{m}$  為最適合範圍。因此在 10% 有較好的衝擊效果也是因為 BPM 顆粒在 0.05  $\mu\text{m}$  的數量高於 5%，但是高濃度的 BPM 則是會自聚成一片一片的區域。而 SEM 則用衝擊斷面觀察，可以看到 BPM 越多則缺陷越多，且聚集越嚴重。



(a) PLA-BPM(95-5)



(b) PLA-BPM(90-10)



(c) PLA-BPM(80-20)

圖 4-17 PLA 添加不同比例 BPM 之微結構觀察

## 4-2-1-2 熱性質探討

### 4-2-1-2-1 DSC 熱差掃描分析

從 DSC 熱分析結果顯示，PLA 與 PMMA 合膠增韌改質後改變結晶情形，但是 BPM 的  $T_g$  在 DSC 掃描中看不到，因為 DSC 機台的低溫無法降到  $-100^{\circ}\text{C}$ ，因此需要 DMA 來輔助判斷 BPM 的  $T_g$ 。

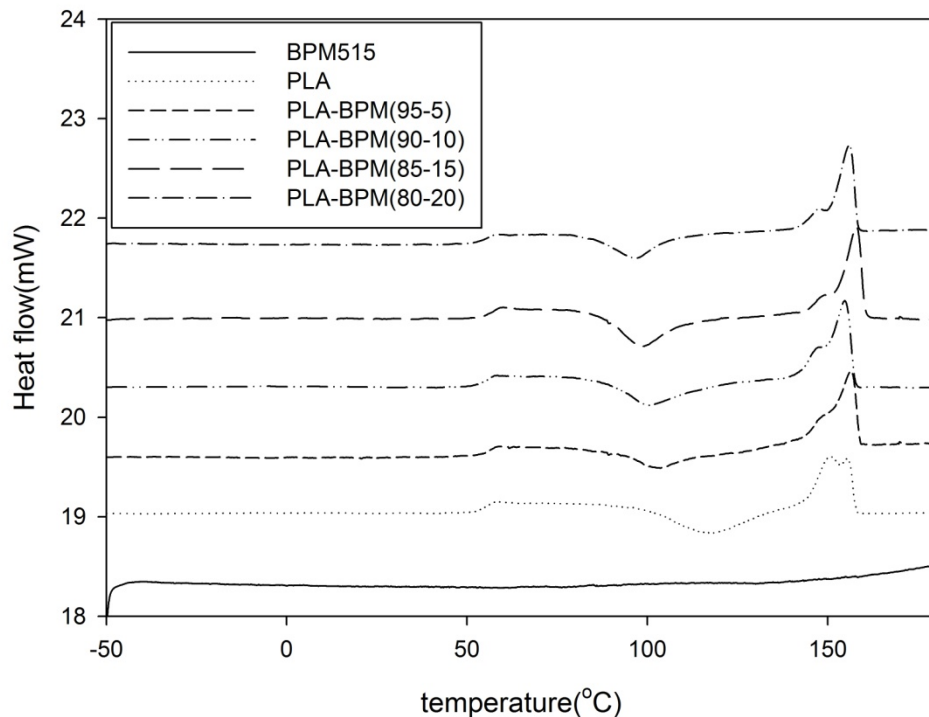


圖 4-18 PLA 增韌改質之 DSC 一次升溫

一次升溫	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$		$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	
PLA	54.63	117.44	16.06	-	155.91	22.95	-
PLA-BPM (95-5)	55.68	103.68	17.38	18.29	156.44	21.14	22.25
PLA-BPM (90-10)	55.89	100.53	16.56	18.40	154.72	22.95	25.5
PLA-BPM (85-15)	55.89	98.48	15.57	18.32	157.94	22.45	26.41
PLA-BPM (80-20)	55.78	96.77	14.05	17.56	155.99	22.34	27.93

表 4-3 PLA 增韌改質之一次升溫結果分析

#### 4-2-1-2-2 流變黏度性質

PLA 在加工時溫度不僅與降解有關，PLA 的流動性也相當的重要，由於增韌劑會降低塑膠的熔融黏度，因此我們將增韌改質後的 PLA 做黏度測試，利用毛細管流變儀在 160°C 下以相同的剪切速率下測得各比例下的黏度變化，發現 BPM 越多其流動性越好，所以添加 BPM 的 PLA 在加工時不需太高的操作溫度就有良好的流動性，對於減少 PLA 加工時造成降解的情形也有幫助。

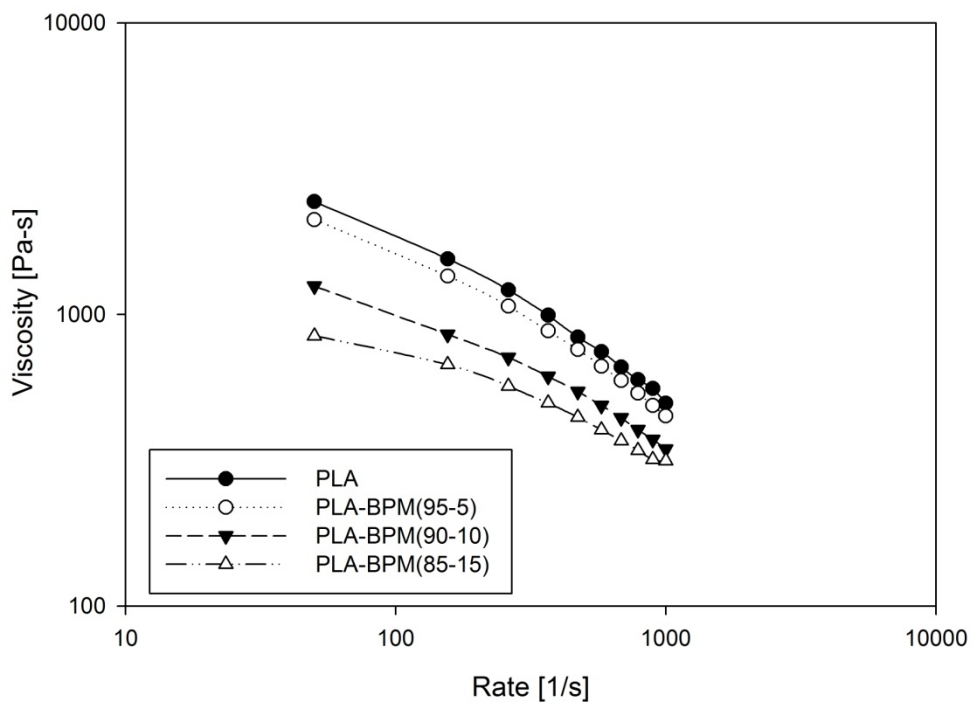


圖 4-19 PLA 增韌改質之黏度測試

### 4-2-1-3 DMA 動態機械性質分析

從圖 4-21 上可以看到 BPM 的  $T_g$  範圍，大約是  $-40\sim-50^{\circ}\text{C}$  左右，而且在儲存模數也能對應出 BPM 的  $T_g$ ，添加的比例越多 BPM 的儲存模數下降越明顯，因為韌性增加使材料變得更有柔韌性，因此會比基材的機械性質更低，但增韌改質後並不影響到原本 PLA 的玻璃轉移溫度。

	$E'_0(\text{MPa})$	$E'_{25}(\text{MPa})$	$E'_{50}(\text{MPa})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	BPM $T_g(^{\circ}\text{C})$
PLA	355	350	345	64.27	-
PLA-BPM(95-5)	300	292	282	65.71	-50.13
PLA-BPM(90-10)	298	290	281	65.18	-48.67
PLA-BPM(85-15)	280	270	260	63.65	-44.04
PLA-BPM(80-20)	244	233	228	64.89	-46.63

表 4-4 PLA 增韌改質之 DMA 分析



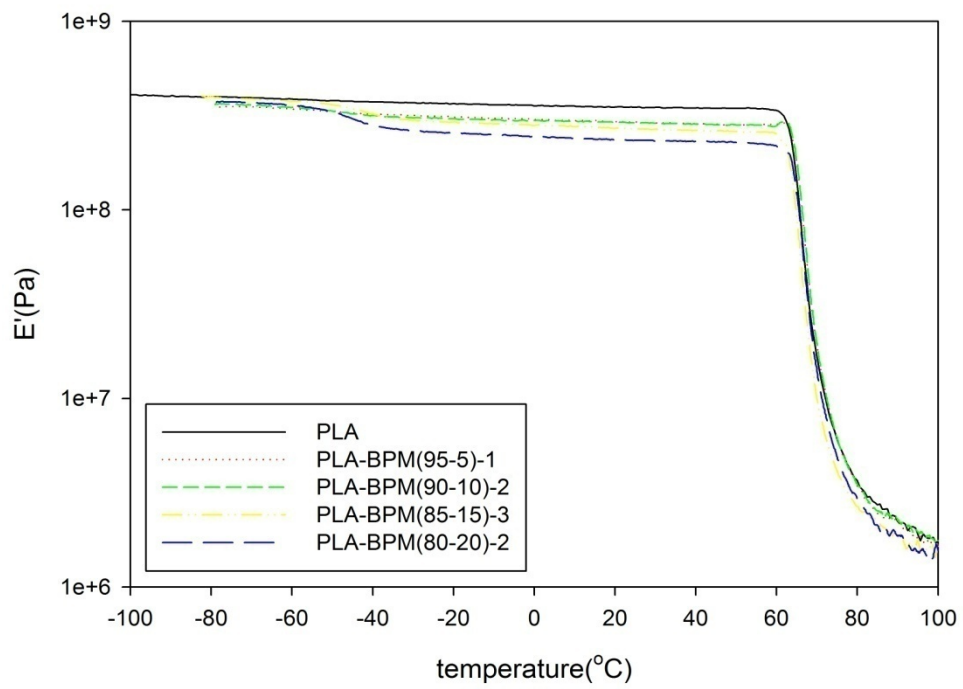


圖 4-20 PLA 增韌改質之儲存模數

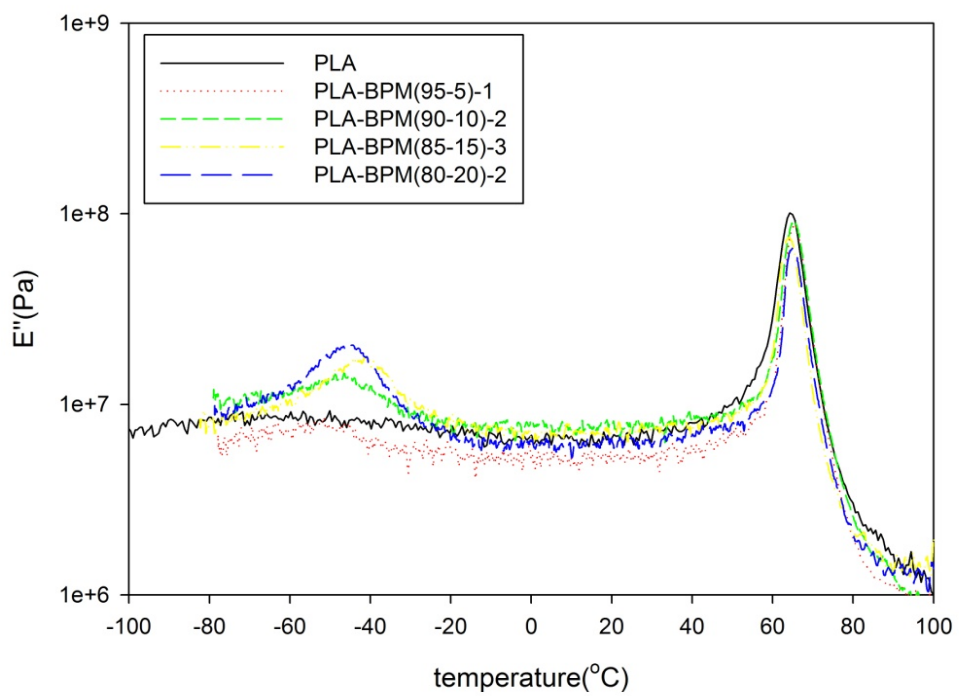


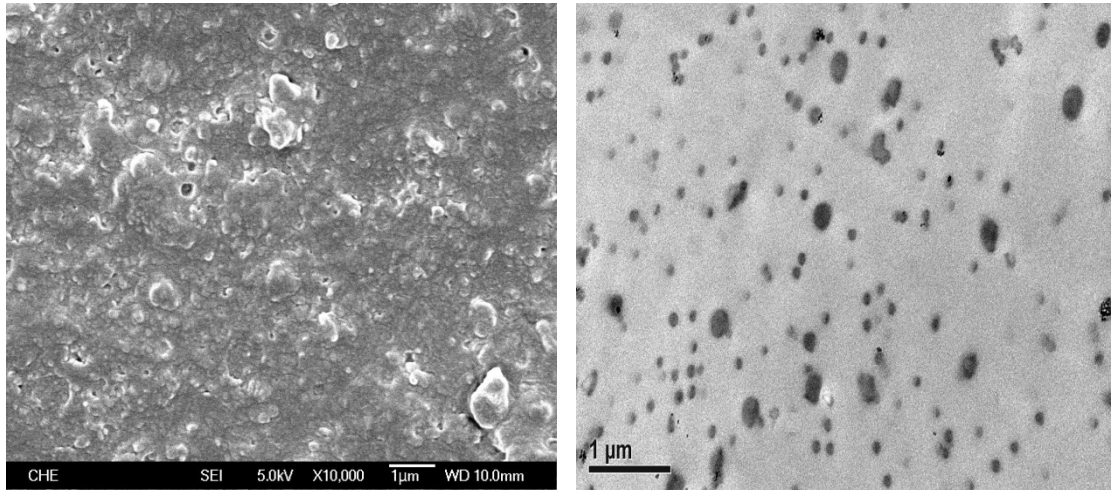
圖 4-21 PLA 增韌改質之損失模數

## 4-2-2 CM211/BPM 增韌改質

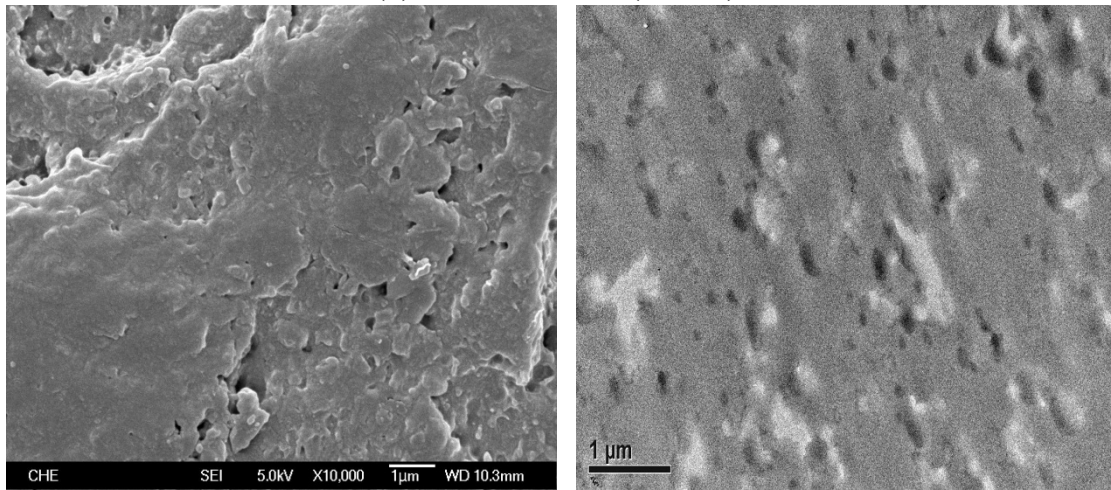
由於合膠內含有 PMMA，因此先針對 PMMA 對於增韌改質的影響先作分析討論，從影像分析到儀器測試皆顯示出 BPM 對 PMMA 的增韌效果較 PLA 差。

### 4-2-2-1 電子顯微鏡之觀察

將 CM211 增韌改質後對照 SEM 與 TEM 來比較 BPM 顆粒，從 SEM 看到衝擊斷面，發現 BPM 的顆粒相明顯有變多，且聚集的情形很嚴重；而 TEM 所照出來的 BPM 顆粒也明顯變大且變多，而且 BPM 在 PMMA 內分散得較均勻，對於增韌劑顆粒大小明顯都較 PLA 小，BPM 與 PMMA 的界面相也清楚許多，因此導致 PMMA 與 BPM 的增韌效果不佳。



(a) CM211-BPM(90-10)



(b) CM211-BPM(80-20)

圖 4-22 PMMA 添加不同比例 BPM 之微結構觀察

#### 4-2-2-2 DSC 熱差掃描分析

從 PMMA 的 DSC 熱分析結果顯示，純 PMMA 原本的  $T_g$  大約在  $100^{\circ}\text{C}$  左右，然而添加 BPM 透明增韌劑雖然衝擊的效果沒有提升太多，但卻對 PMMA 的  $T_g$  有微微的增加，提升約  $2\sim 3^{\circ}\text{C}$  左右。

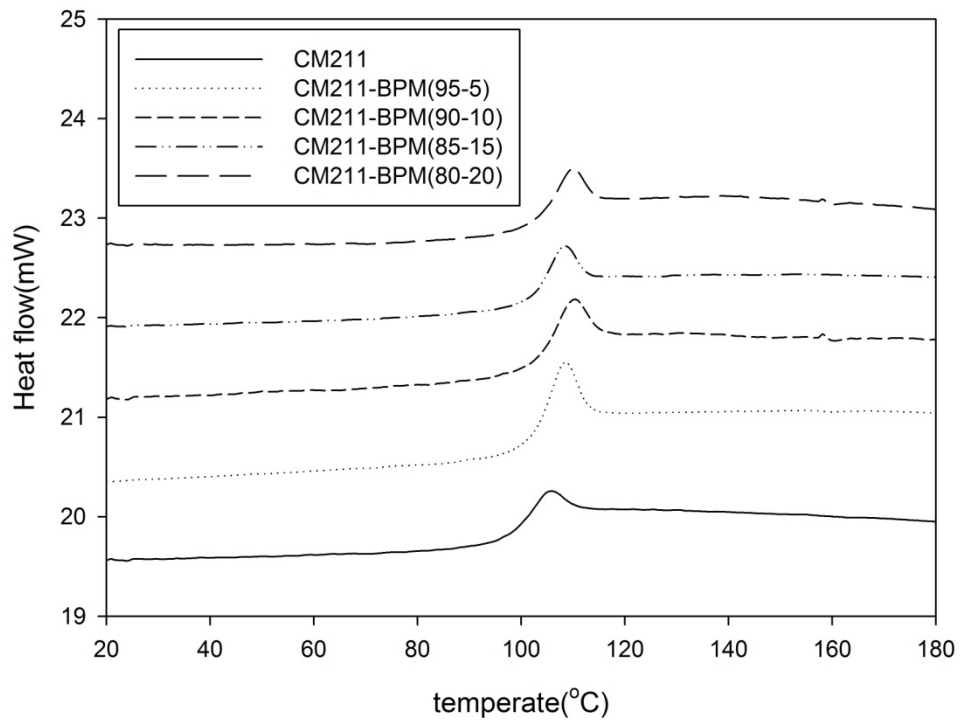


圖 4-23 PMMA 增韌改質之 DSC 一次升溫

一次升溫	CM211	CM211-BPM (95-5)	CM211-BPM (95-5)	CM211-BPM (95-5)	CM211-BPM (95-5)
$T_g$	100.12	102.65	103.45	102.81	103.21

表 4-5 PMMA 增韌改質之一次升溫結果分析

### 4-2-2-3 DMA 動態機械性質分析

BPM 添加到 PMMA 中也會降低 PMMA 的機械性質，隨著比例增加也越明顯，對於 PMMA 的  $\beta$  鬆弛行為沒有太大改變，但是 BPM 在高比例有微微地增加一點  $T_g$ ，雖然 BPM 沒有增加衝擊，但也不會降低 PMMA 的  $T_g$ 。

	$E'_0$ (MPa)	$E'_{25}$ (MPa)	$E'_{50}$ (MPa)	$T_g$ (°C)	BPM $T_g$ (°C)
CM211	373	311	266	103.98	-
CM211-BPM(95-5)	344	298	256	108.85	-
CM211-BPM(90-10)	330	285	243	108.39	-
CM211-BPM(85-15)	322	279	234	108.71	-48.47
CM211-BPM(80-20)	295	254	215	108.02	-50.06

表 4-6 PMMA 增韌改質之 DMA 分析

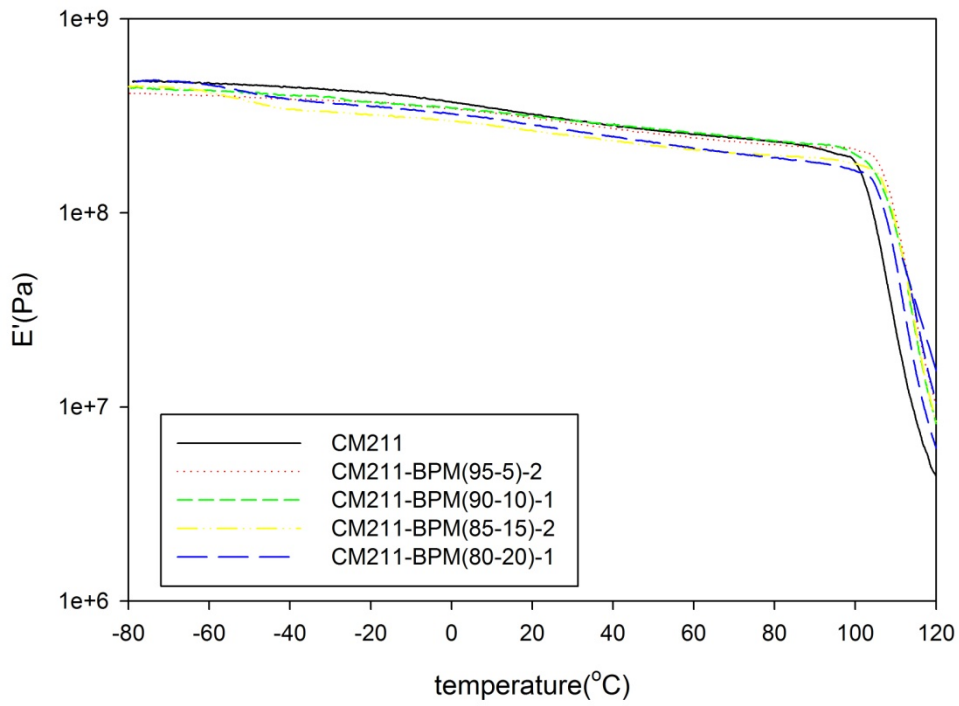


圖 4-24 PMMA 增韌改質之儲存模數

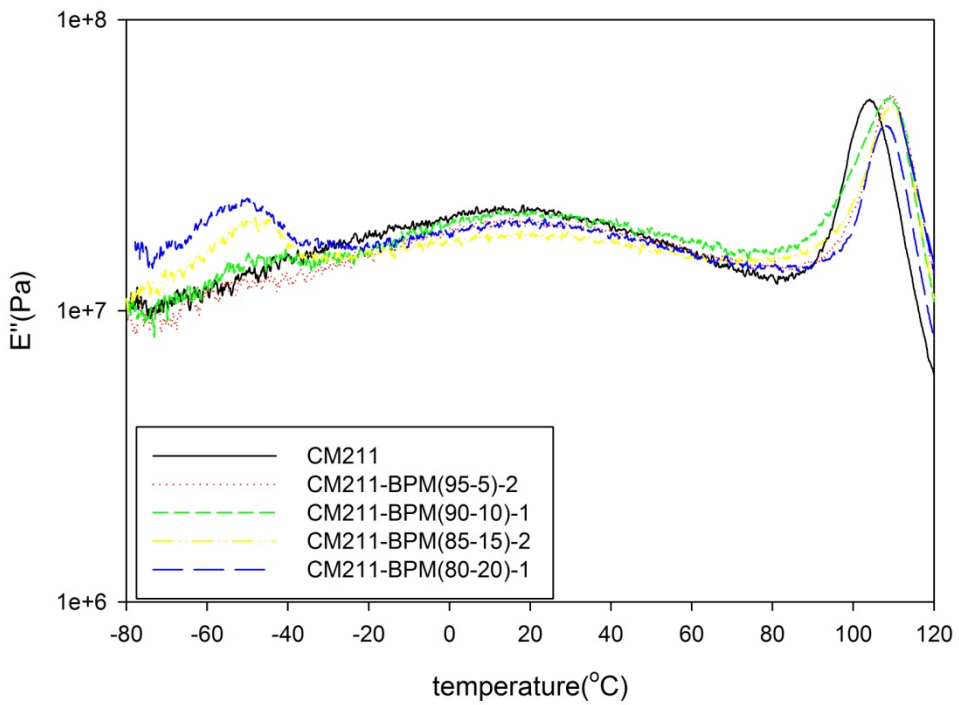


圖 4-25 PMMA 增韌改質之損失模數

#### 4-2-2-4 衝擊強度

PLA 的衝擊強度在 10%時有最好的衝擊強度，由於電子顯微鏡可以看到 BPM 的有效增韌顆粒尺寸在 10%是最多的，而且 PLA 與 BPM 的界面效應不清楚，其表面親和性比 PMMA 更好，但是 BPM 到了高比例就會造成聚集而降低衝擊強度；再從 DSC 來看 PLA 增韌後的熱性質，BPM 有助於 PLA 結晶，因此會影響到 PLA 的結晶溫度以及熱焓的變化。

PMMA 則在電子顯微鏡下分散的不錯，可是其有效增韌顆粒尺寸遠低於 PLA，PMMA 與 BPM 界面清楚；而 DSC 的熱性質也因為 PMMA 不結晶而無法增加韌性。

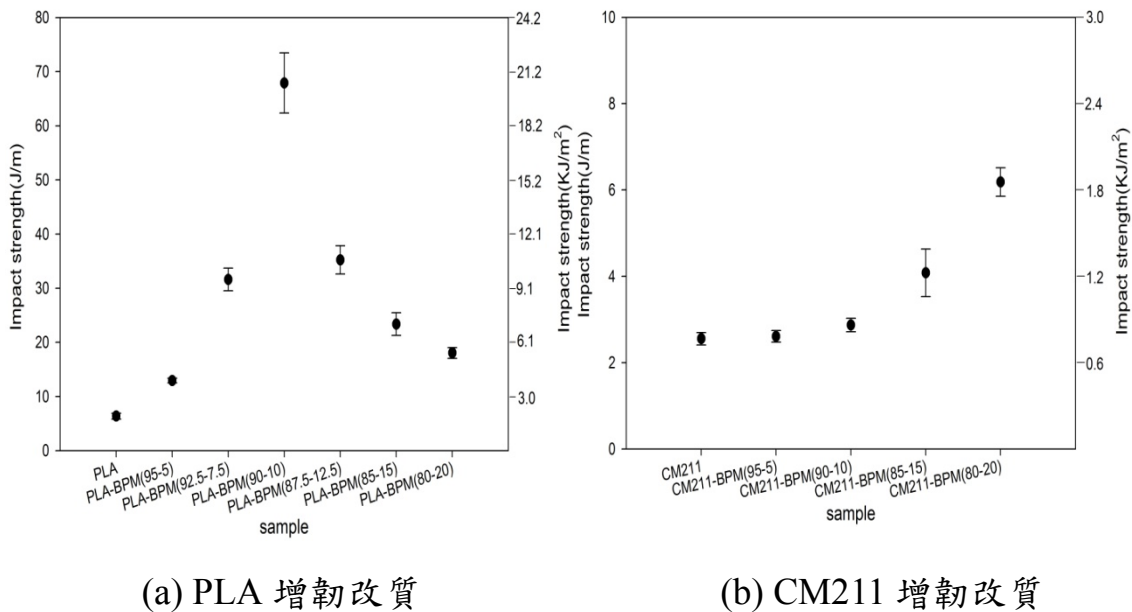


圖 4-26 PLA 和 PMMA 之衝擊強度

### 4-2-3 PLA/CM211/BPM 增韌改質

接下來針對合膠部分來做增韌改質的討論，在 PLA-CM211(80-20) 添加到 10% 有最好的增韌效果，PLA-CM211(50-50) 則因為 PMMA 的關係而沒有明顯的增韌效應。

#### 4-2-3-1 熱性質分析

因為 PLA-CM211(80-20) 中 PLA 比例較高，因此還保有 PLA 的結晶特性，由於添加 BPM 會影響 PLA 的結晶行為，在此部分也能看到結晶溫度有降低的趨勢，並影響結晶型態。但是 PLA-CM211(50-50) 本身已經無法結晶，加入 BPM 也不會使其結晶，所以在(50-50)的衝擊效果也不好，此部分與 PMMA 增韌改質類似。

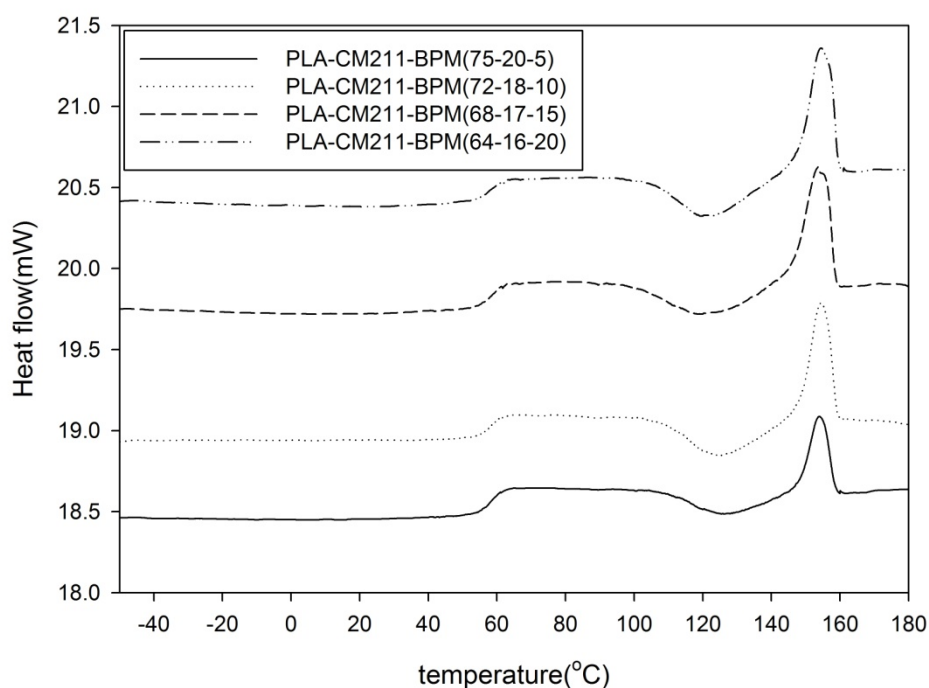


圖 4-27 PLA-CM211(80-20)增韌改質之 DSC 一次升溫



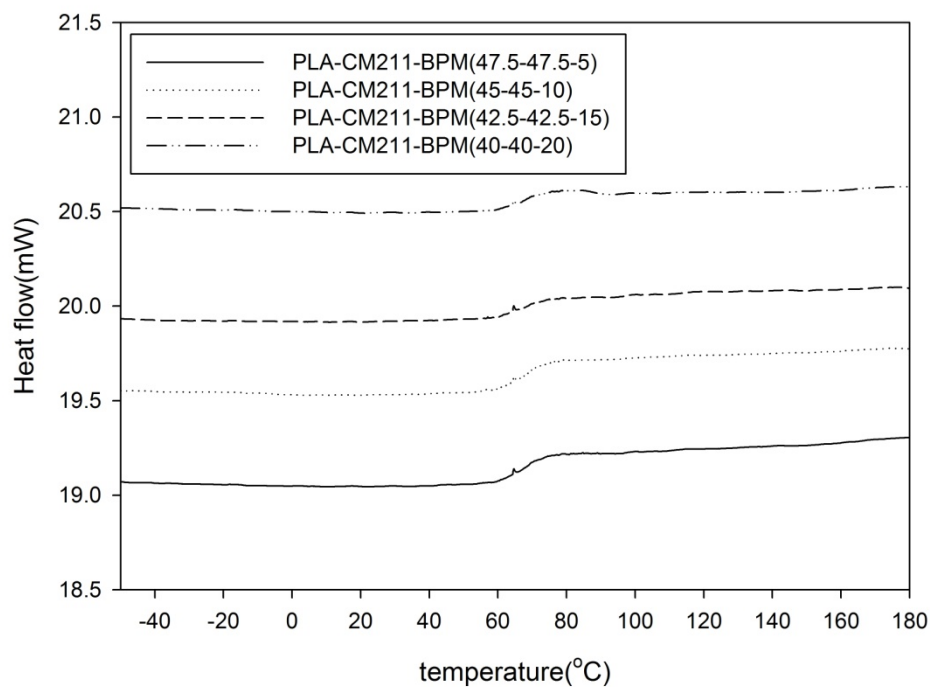


圖 4-28 PLA-CM211(50-50)增韌改質之 DSC 一次升溫

一次升溫	$T_g(^{\circ}C)$	$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta H_c(J/g)$		$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J/g)$	
PLA-CM211 (80-20)	59.34	-	-	-	155.08	10.74	13.43
PLA-CM211-BPM (75-20-5)	58.56	126.34	7.19	9.59	154.04	7.48	9.97
PLA-CM211-BPM (72-18-10)	58.47	125.21	12.75	17.71	154.60	12.17	16.90
PLA-CM211-BPM (68-17-15)	58.69	119.34	12.67	18.63	153.67	14.59	21.46
PLA-CM211-BPM (64-16-20)	57.72	119.25	11.25	17.58	154.41	15.10	23.59
PLA-CM211 (50-50)	64.35	-	-	-	-	-	-
PLA-CM211-BPM (47.5-47.5-5)	68.08	-	-	-	-	-	-
PLA-CM211-BPM (45-45-10)	67.39	-	-	-	-	-	-
PLA-CM211-BPM (42.5-42.5-15)	68.33	-	-	-	-	-	-
PLA-CM211-BPM (40-40-20)	65.31	-	-	-	-	-	-

表 4-7 PLA 合膠增韌改質之一次升溫結果分析

#### 4-2-3-2DMA 動態機械性質分析

合膠的增韌改質與純 PLA 和純 PMMA 有著相同的趨勢，BPM 的  $T_g$  也在  $-40\sim-50^\circ\text{C}$  左右，而且也會使得機械性質下降，在(50-50) 的損失模數也能看到 PMMA 的  $\beta$  鬆弛行為，與純 PMMA 一樣不因添加 BPM 而改變。

	$E'_0(\text{MPa})$	$E'_{25}(\text{MPa})$	$E'_{50}(\text{MPa})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	BPM $T_g(^{\circ}\text{C})$
PLA-CM211 (80-20)	364	349	334	66.15	-
PLA-CM211-BPM (75-20-5)	361	341	325	67.49	-45.13
PLA-CM211-BPM (72-18-10)	310	294	288	68.07	-46.34
PLA-CM211-BPM (68-17-15)	269	252	240	70.53	-43.04
PLA-CM211-BPM (64-16-20)	201	199	196	68.22	-42.26
PLA-CM211 (50-50)	367	357	344	77.44	-
PLA-CM211-BPM (47.5-47.5-5)	323	301	280	79.27	-44.68
PLA-CM211-BPM (45-45-10)	312	296	283	78.79	-42.23
PLA-CM211-BPM (42.5-42.5-15)	310	293	276	78.00	-45.08
PLA-CM211-BPM (40-40-20)	278	258	241	78.57	-42.43

表 4.8 PLA 合膠增韌改質之 DMA 分析

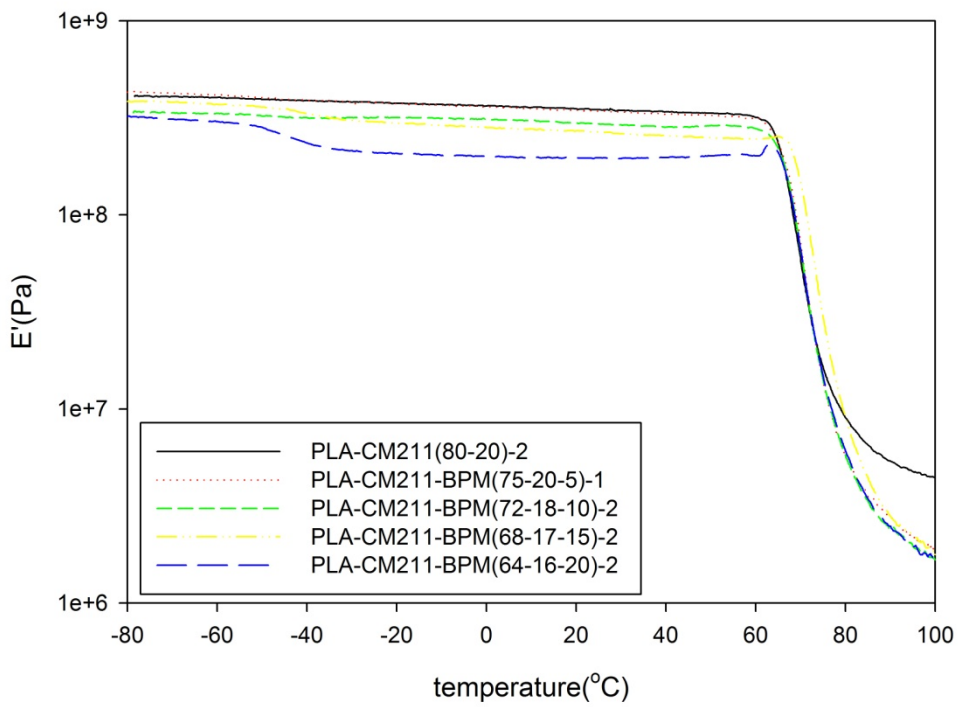


圖 4-29 PLA-CM211(80-20)增韌改質之儲存模數

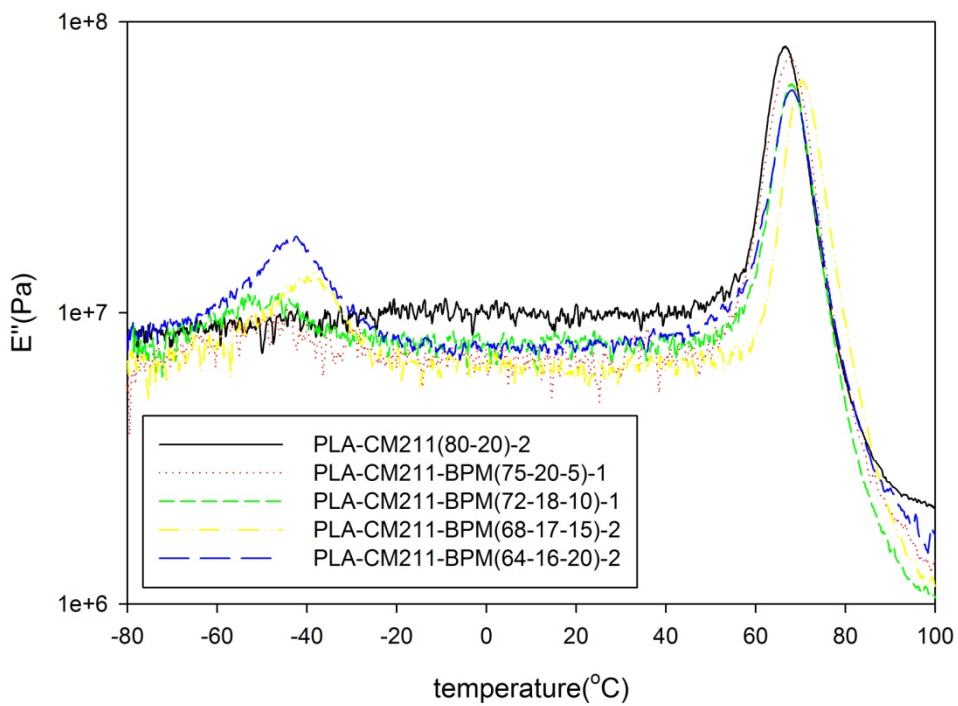


圖 4-30 PLA-CM211(80-20)增韌改質之儲存模數

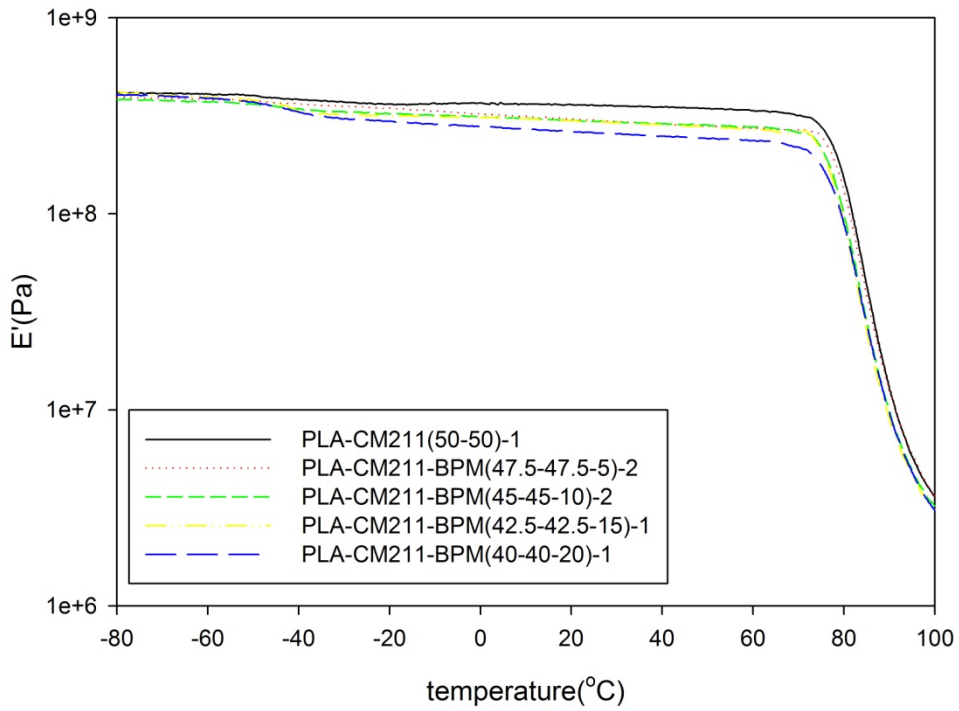


圖 4-31 PLA-CM211(50-50)增韌改質之儲存模數

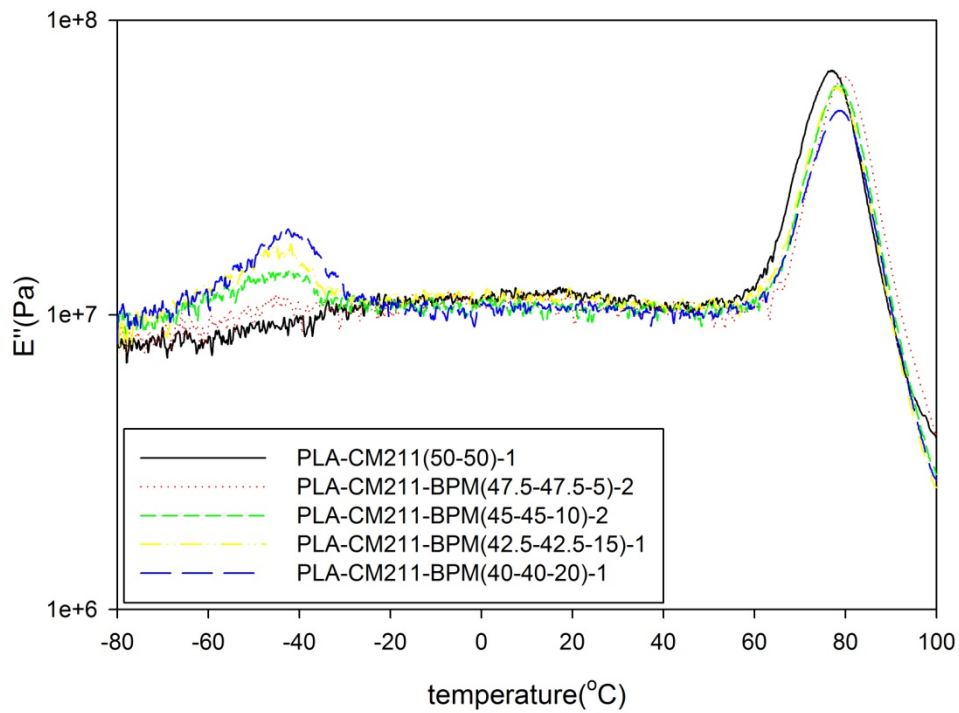
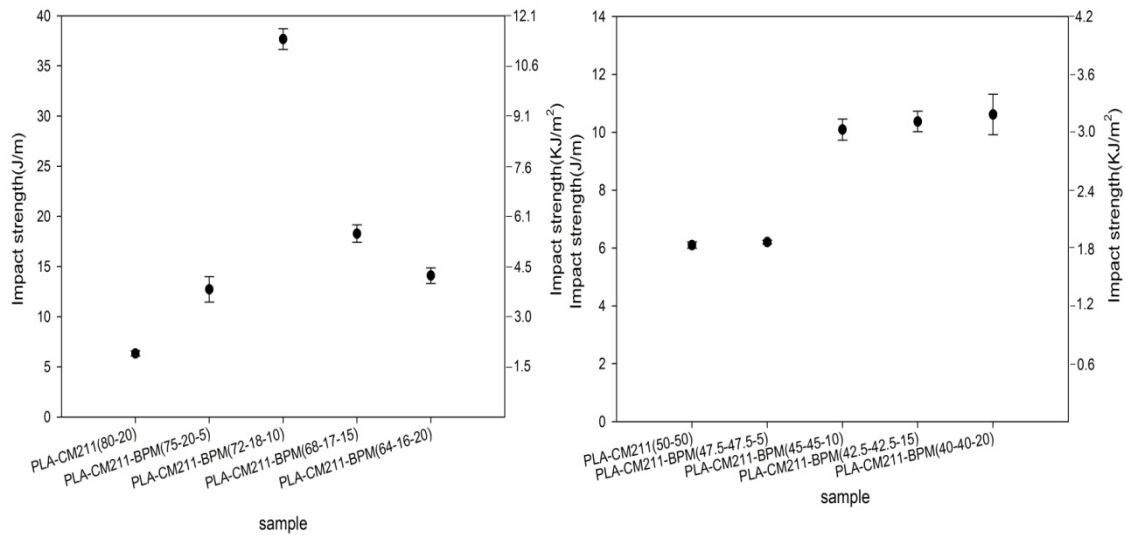


圖 4-32 PLA-CM211(50-50)增韌改質之損失模數

### 4-2-3-3 衝擊強度

對照 PLA 與(80-20)的衝擊強度，可以發現在 10%也有最好的衝擊效果，根據 DSC 的熱性質判斷也是因為改變合膠的結晶溫度以及結晶形態所造成的；另外，PMMA 與(50-50)則在 10%開始有增韌效果，隨著 BPM 越多增韌效果也越好，與 PMMA 的濃度效應成正相關。



(a) PLA-CM211(80-20)增韌改質 (b) PLA-CM211(50-50)增韌改質

圖 4-33 PLA 合膠之衝擊強度

#### 4-2-4 DEA 介電性質分析

增韌改質的介電分析主要針對增韌效果較好的比例進行討論，對於 PLA 增韌改質後，觀察 BPM 是否影響到原本基材的介電性質。

從溫掃來看其介電常數與合膠表現的行為類似，並不會改變 PLA 與 PMMA 合膠的介電性質，PMMA 的濃度與  $\epsilon'$  有關，濃度越高  $\epsilon'$  在高溫時的表現也會越高；與合膠最大的不同在於介電損失的高頻低溫時，在圖 4-34 有 BPM 的  $\alpha$  鬆弛行為表現出來，合膠在高頻低溫時呈現一條水平線，而增韌改質後的合膠在 DMA 的損失模數一樣看得到 BPM 的玻璃轉移區出現。

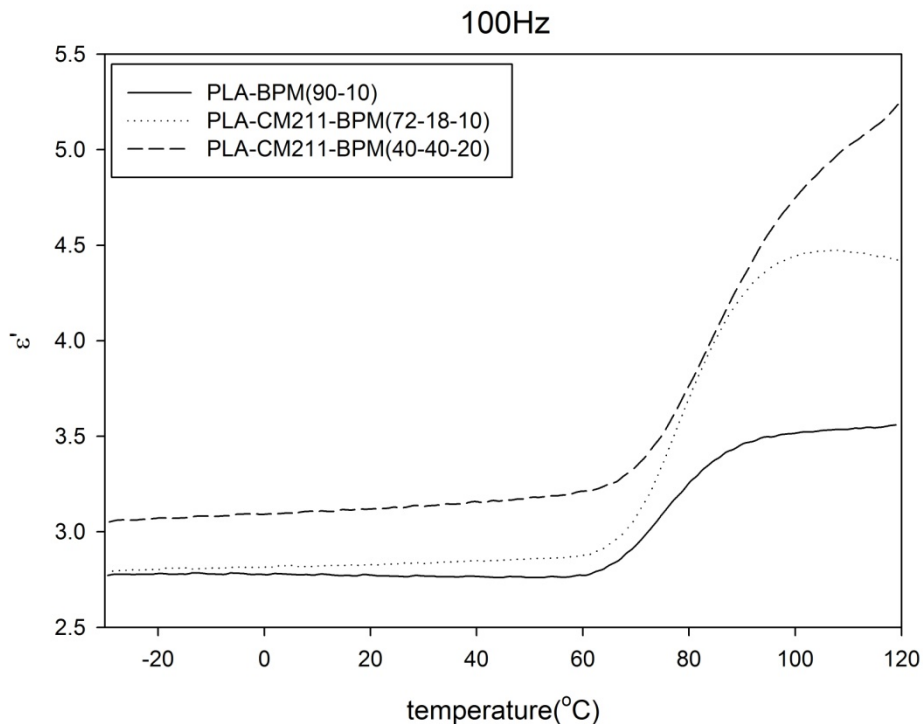


圖 4-34 PLA 合膠增韌改質在定頻 100Hz 下溫掃之介電常數

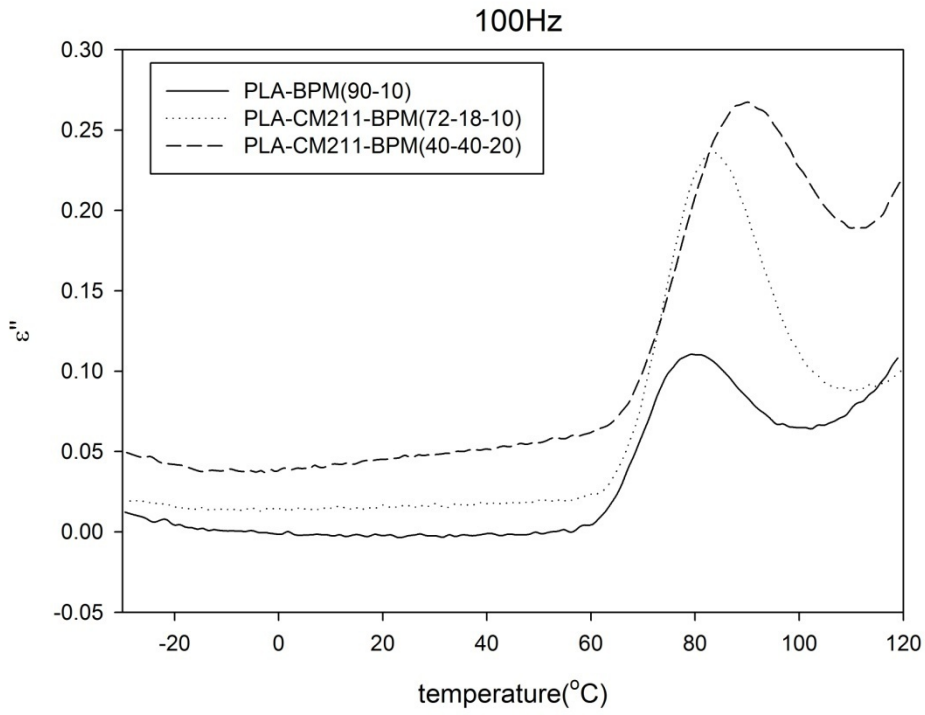


圖 4-35 PLA 合膠增韌改質在定頻 100Hz 下溫掃之介電損失

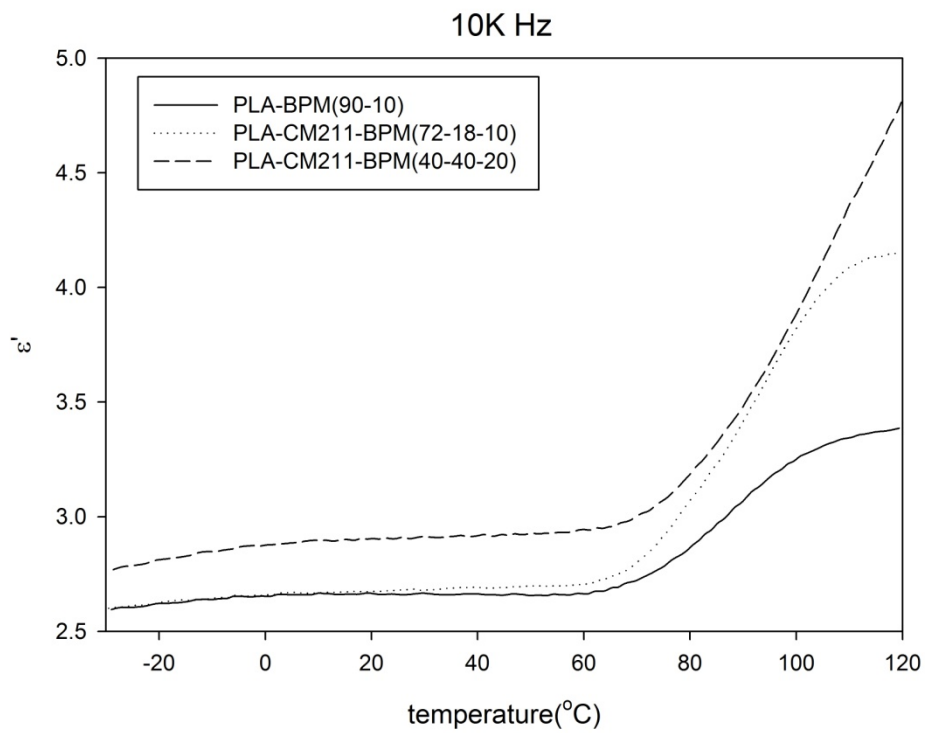


圖 4-36 PLA 合膠增韌改質在定頻 10K Hz 下溫掃之介電常數

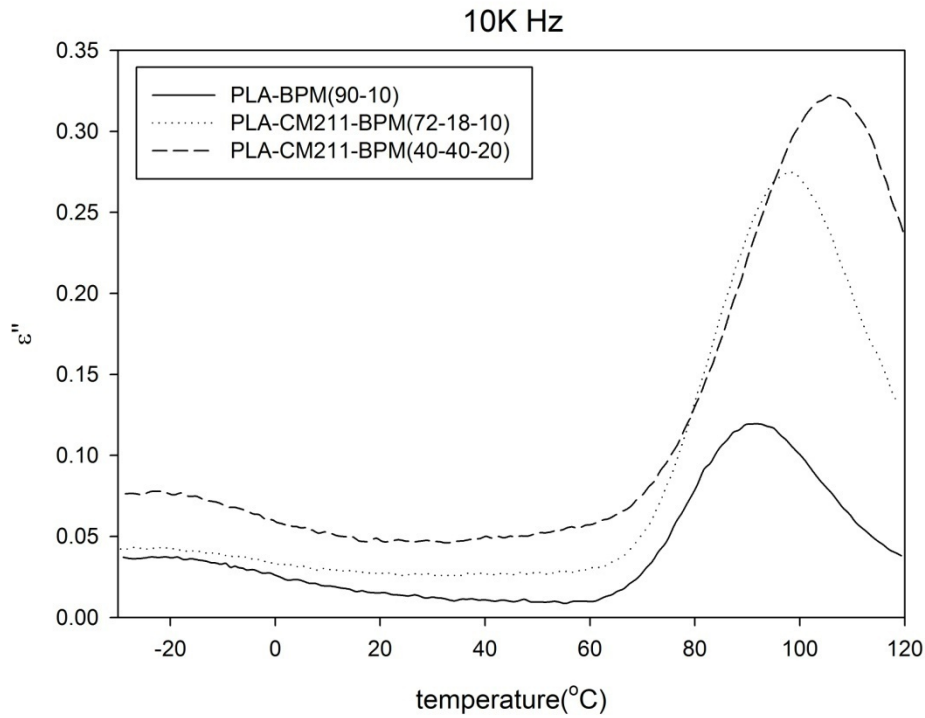


圖 4-37 PLA 合膠增韌改質在定頻 10K Hz 下溫掃之介電損失

由於添加 BPM 使得材料的離子導電度增加，而介電損失根據 Maxwell-Wagne 理論，當  $\sigma_{dc}$  為  $\omega \rightarrow 0$  時，低頻平緩區時複材之離子導電度， $\sigma_{dc}$  變大則  $\epsilon''$  變小，其中  $\sigma_{dc}$  可以由介電損失 ( $\epsilon'' = \sigma_{dc} / \omega \epsilon_0$ ) 求出，因此這部分的介電損失表現主要受到離子導電效應影響，在 80°C 時導電度提升使得合膠的鬆弛行為不明顯。



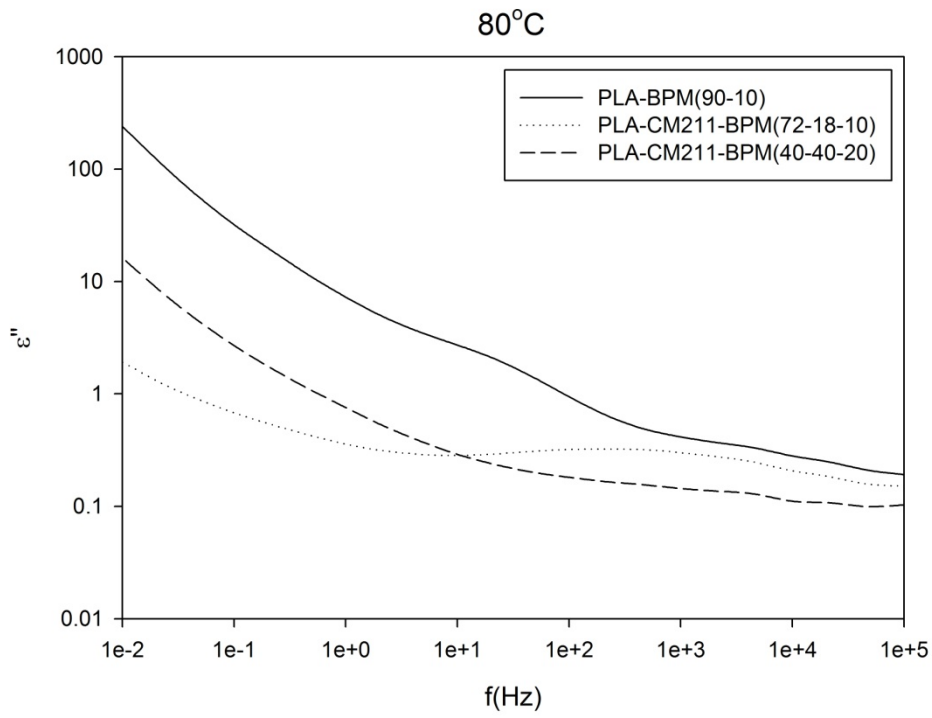


圖 4-38 PLA 合膠增韌改質在 80°C 下鬆弛行為

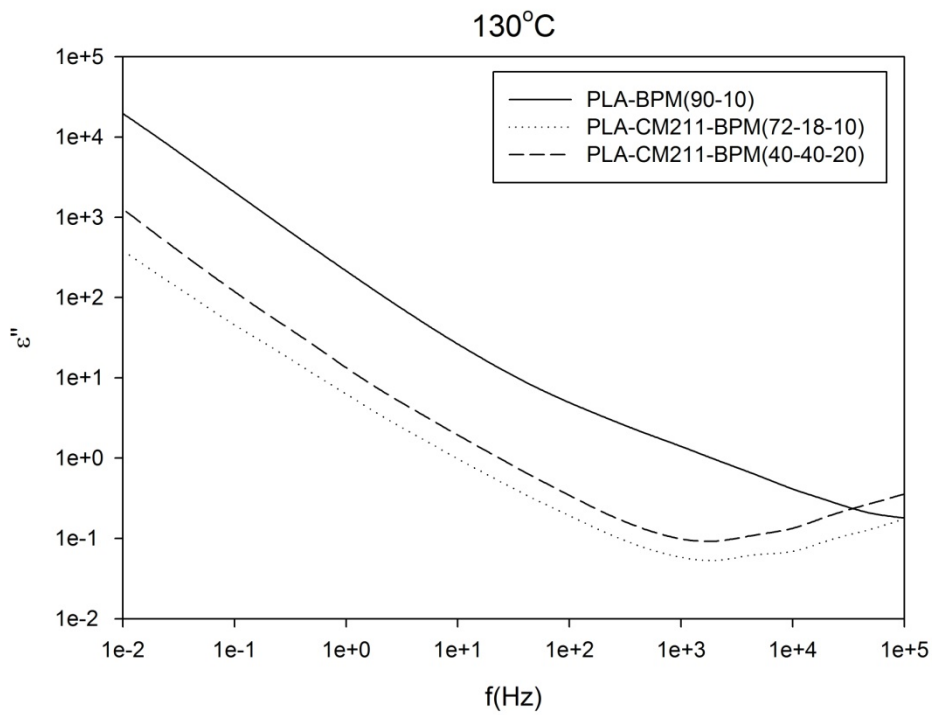


圖 4-39 PLA 合膠增韌改質在 130°C 下鬆弛行為

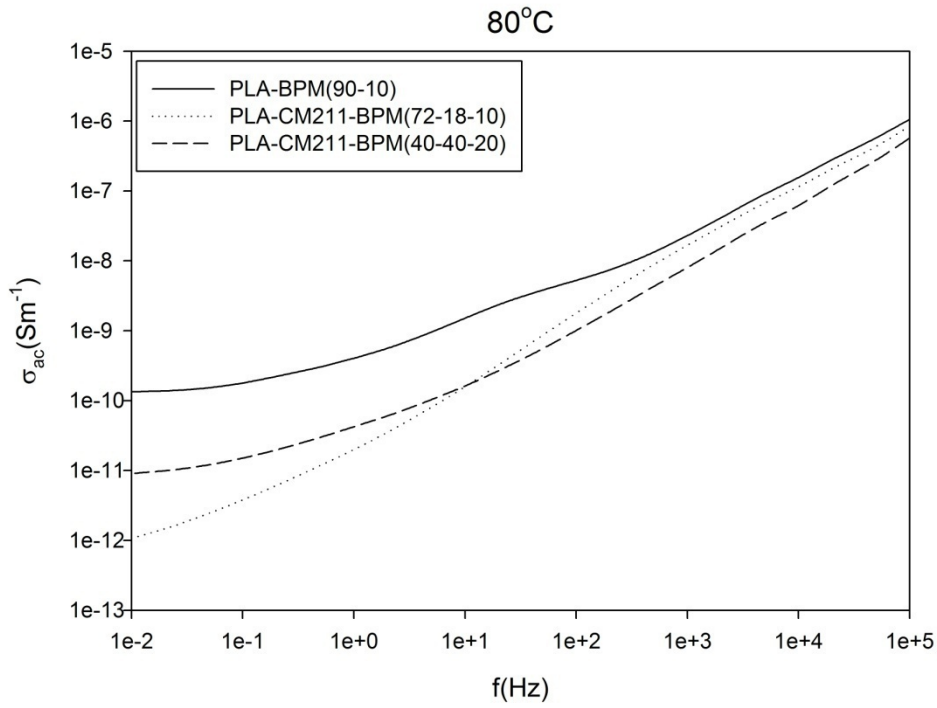


圖 4-40 PLA 合膠增韌改質在 80°C 下離子導電度

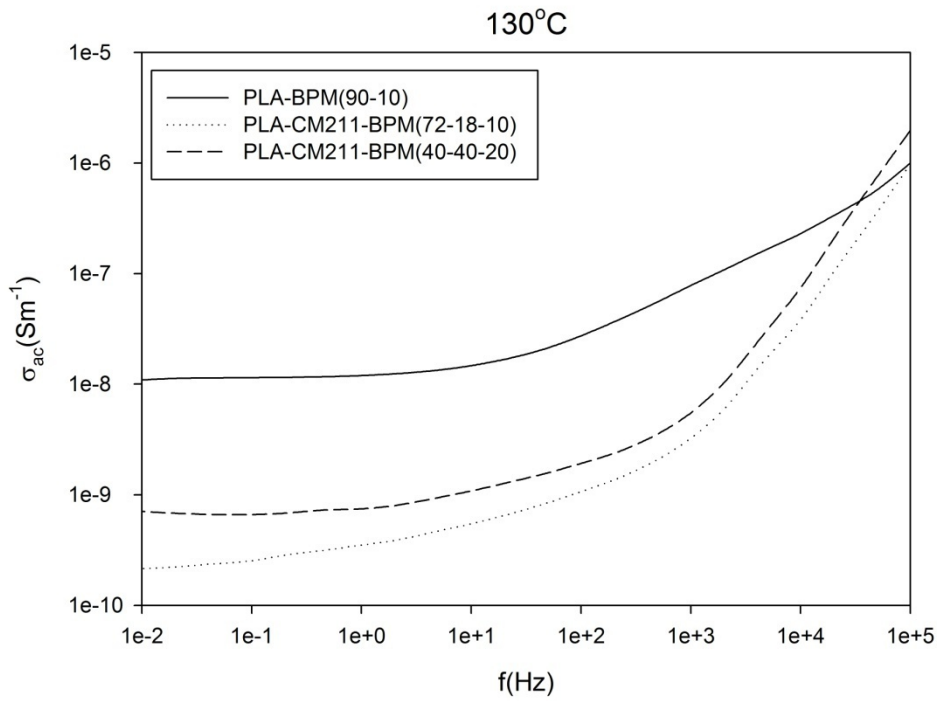


圖 4-41 PLA 合膠增韌改質在 130°C 下離子導電度

介電損失( $\epsilon''$ )可判斷偶極在電場下排列情形與移動離子所需之能量依據外，如果消除直流電效應(離子導電效應， $\sigma_{dc}$ )，使其鬆弛效應更加明顯，可以容易討論界面極化在高低頻時之鬆弛現象( $\epsilon''(\omega)$ )。因此 BPM 加入後，PLA 與 PMMA 合膠有不同的結果，PLA 增韌改質的  $\alpha$  鬆弛變得更寬，且峰值可能受到 BPM 的影響；而合膠改質前後有相同鬆弛行為，在  $80^\circ\text{C}$  時有  $\alpha$  鬆弛與  $\beta$  鬆弛

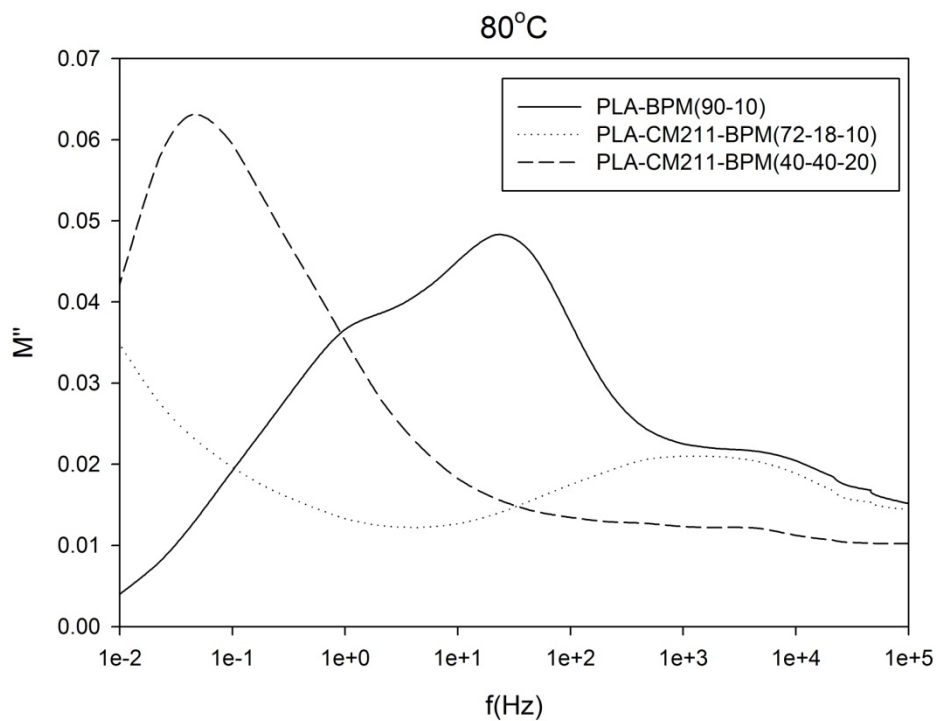


圖 4-42 PLA 合膠增韌改質在  $80^\circ\text{C}$  下介電損失模數

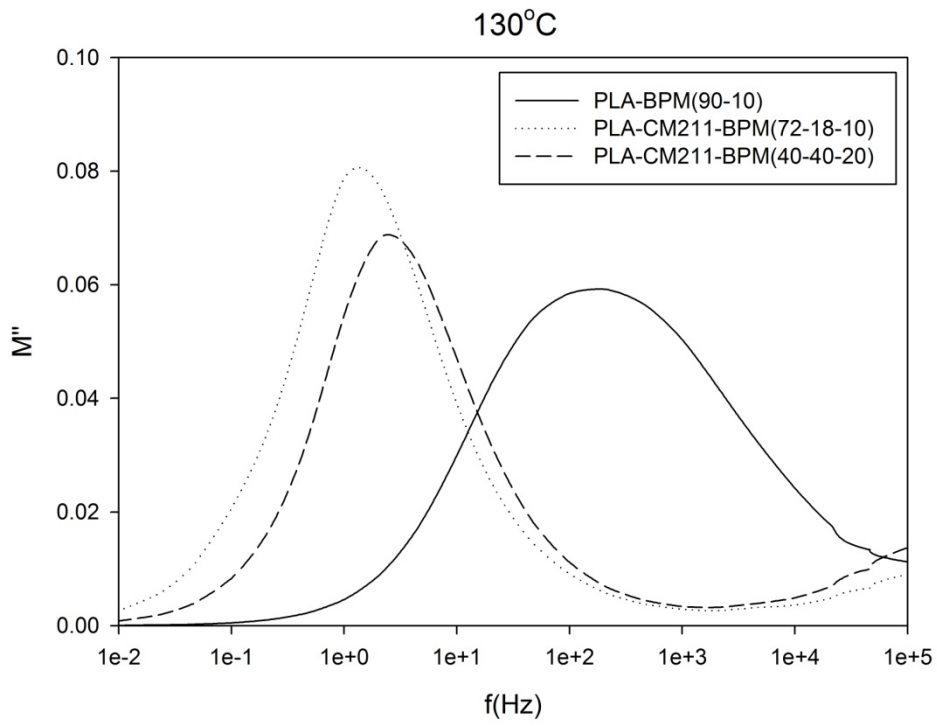


圖 4-43 PLA 合膠增韌改質在 130°C 下介電損失模數

### **4-3. PLA 與 PMMA 合膠之奈米複材與增韌改質**

PLA 與 PMMA 合膠添加奈米黏土後，其熱性質與機械性質都有明顯提升，但是機械性質提升卻降低了 PLA 的韌性，因此為了補強複材韌性降低這個缺點，也添加新型的 PLA 透明增韌劑(BPM-515)來加強韌性，BPM 在複材中也不會造成  $T_g$  有大幅度的降低。此增韌劑在不同比例下，以 10% 為最明顯的增韌效果。

#### **4-3-1PLA/30B/BPM 奈米複材增韌改質**

##### **4-3-1-1 微結構分析**

一般添加填充物時最注重其分散性是否良好，如果填充物聚集則會造成性能降低，若兩者間作用力強則相容性較良好。先從 X-ray 初步分析黏土分散狀況，再利用電子顯微鏡來做更詳細的判斷。

##### **4-3-1-1-1 黏土之 X-ray 分析**

從許多文獻可以得知黏土必須先經過有機化改質，其插層的效果會比沒改質過的還要更好，本研究使用的有機化改質黏土(30B)在  $5^\circ$  左右有一個繞射峰，而分散在 PLA 合膠中的 30B 繞射峰為  $2.64^\circ$ ，且其峰型較原本的寬，層間距也從 1.758nm 增加到 3.343nm，之後再利用 TEM 來輔助觀察其分散情形。

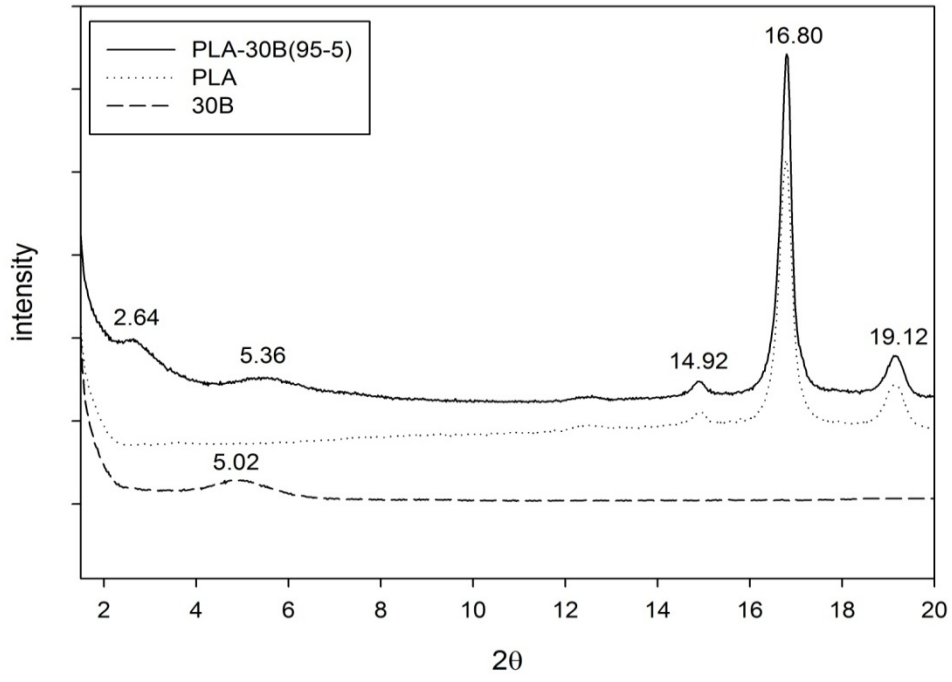


圖 4-44 PLA-30B(95-5)之 XRD 圖

#### 4-3-1-1-2 光學顯微鏡之結晶觀察

通常在微結構分析可先用光學顯微鏡去觀察到巨觀的黏土顆粒，當 PLA 加入奈米黏土皆可以加速 PLA 結晶，從圖 4-45 可以看到在 120°C 時恆溫結晶 20 分鐘後，有大區域的多層結晶重疊，而黏土所佔的地方也被結晶覆蓋重疊。

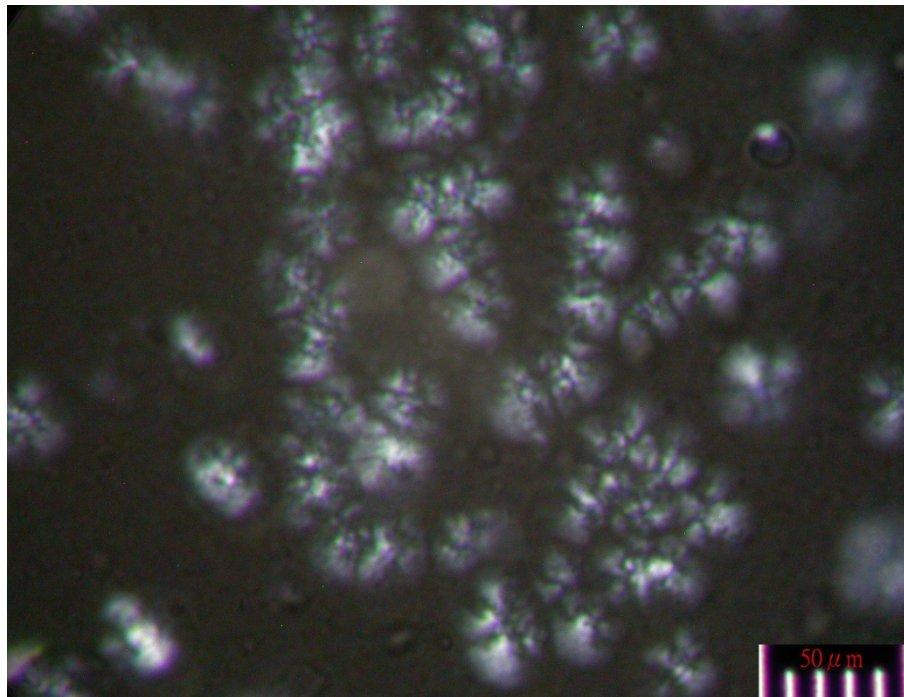


圖 4-45 PLA-30B(95-5)之結晶分析

### 4-3-1-1-3 電子顯微鏡之觀察

由較高倍率的 TEM 可以得到更加清晰的奈米黏土影像，圖 4-46 在 60K X 下觀察到 PLA-30B(95-5)與 PLA-CM211-30B(75-20-5)兩者的分散性良好，圖中較深色的部分是因為奈米黏土聚集的關係，而絕大部分都是呈現絲狀以及層間距較寬的奈米黏土，從 TEM 可知奈米黏土層間距的確有被撐開，與 XRD 掃描的結果雷同。

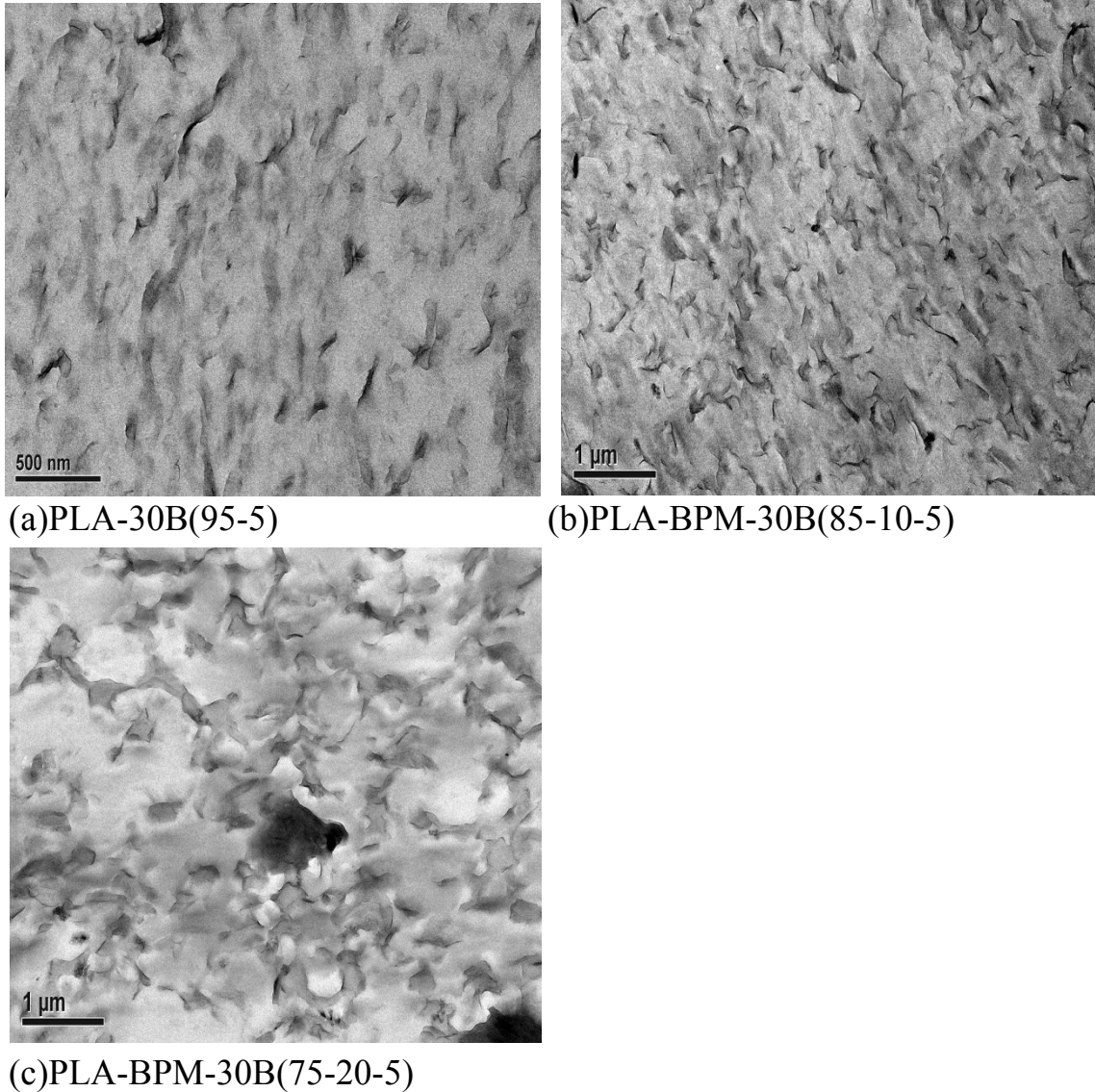


圖 4-46 PLA-30B(95-5)增韌改質之 TEM 圖



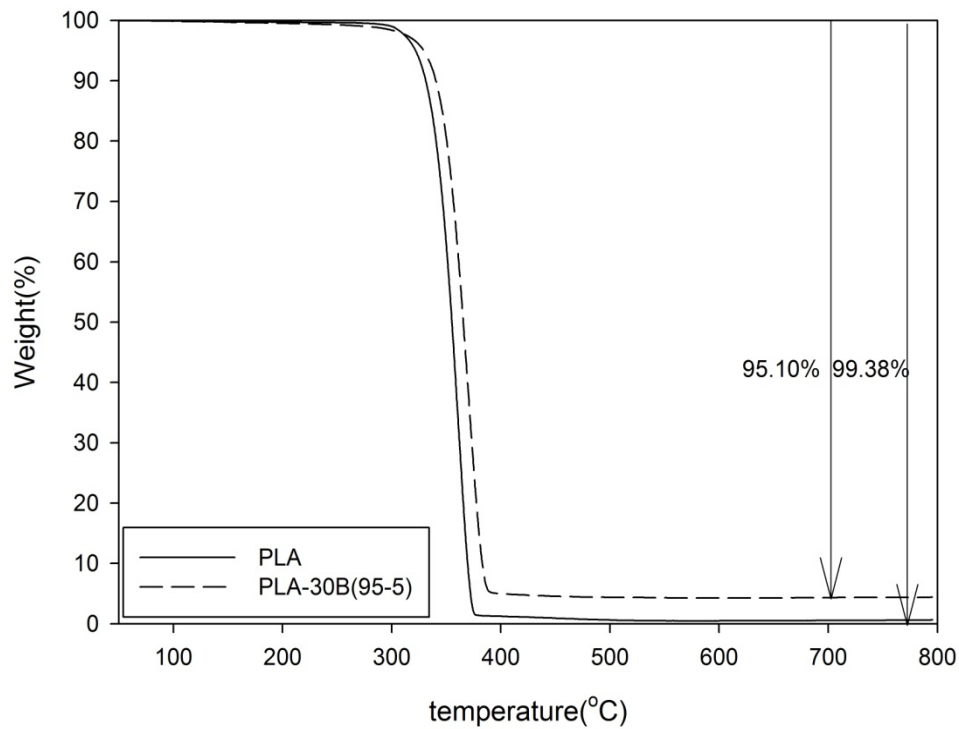
### 4-3-1-2 熱性質分析

#### 4-3-1-2-1 TGA 熱重分析

由 TGA 分析測量黏土在 PLA 內的無機含量，圖 4-47 中可看到複材之無機含量與預期的相符，且添加 30B 從最大裂解溫度來看 PLA 與 PLA-30B(95-5)，添加奈米黏土能提升複材的熱穩定性。

	最大裂解溫度(°C)	黏土含量(%)
PLA	360.94	-
PLA-30B(95-5)	370.12	4.9

表 4-9 PLA-30B(95-5)熱重分析結果



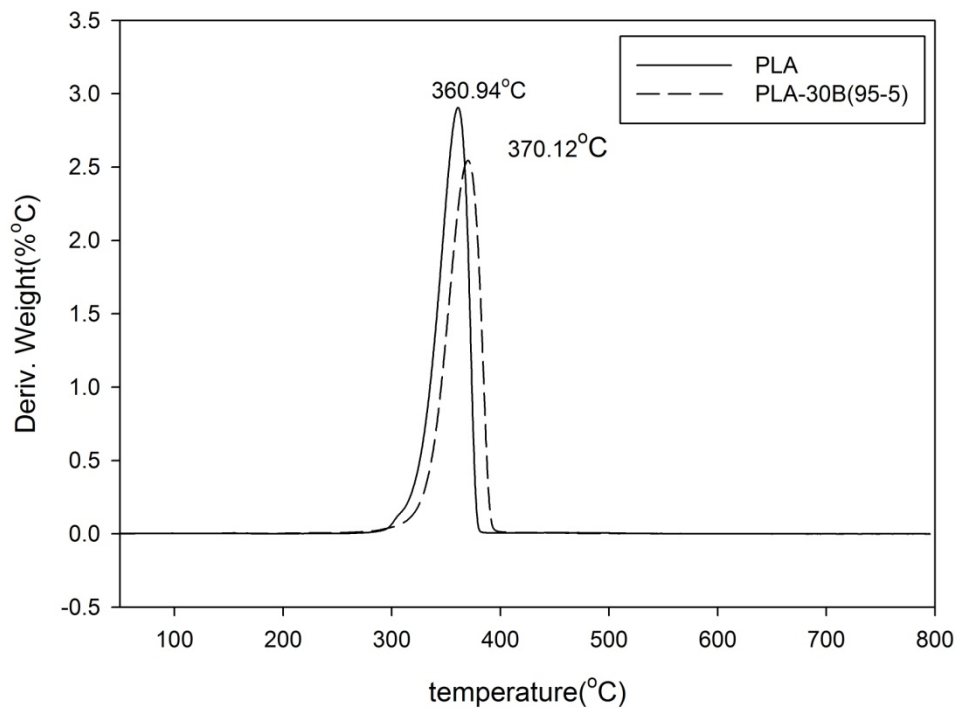


圖 4-47 PLA-30B(95-5)之 TGA 分析

#### 4-3-1-2-2 DSC 熱差掃描分析

PLA 添加奈米黏土可以幫助 PLA 結晶，PLA-30B(95-5)結晶溫度( $T_c$ )較純 PLA 低，代表著 PLA 複材更容易產生結晶，(95-5)增韌改質後的玻璃轉移溫度( $T_g$ )，與原本增韌改質前後差不多，但是 BPM 與黏土都會影響到長晶速率及結晶範圍大小，因此在冷結晶峰與熔融峰面積上會有所不同，所以結晶溫度( $T_c$ )和熔融溫度( $T_m$ )會因為 BPM 改變。

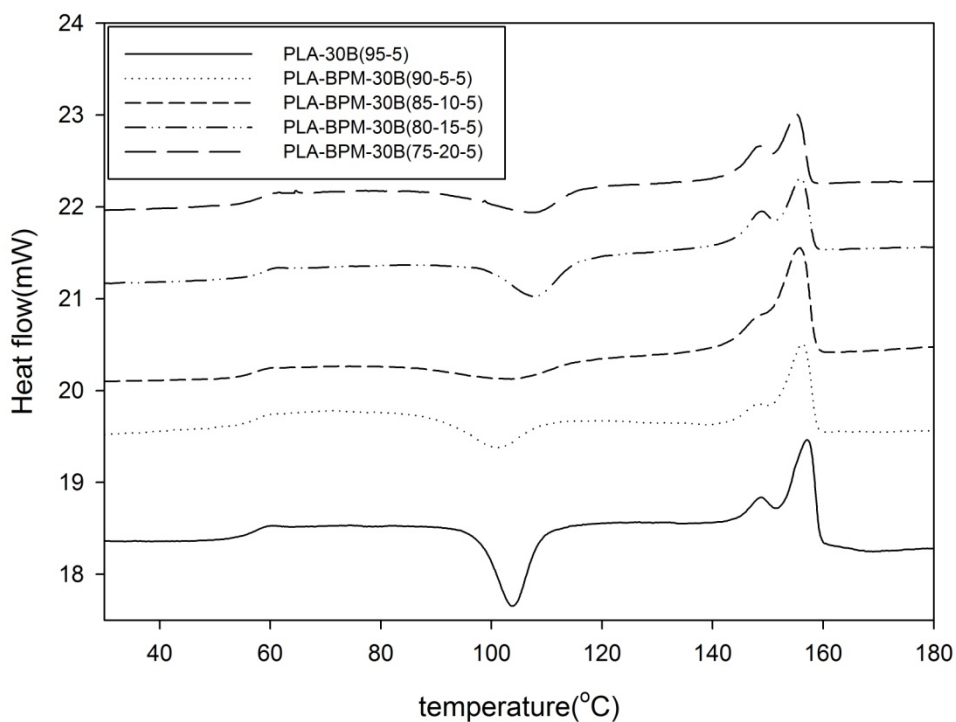


圖 4-48 PLA-30B(95-5)增韌改質之 DSC 一次升溫

一次升溫	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$		$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	
PLA	54.63	117.44	16.06	-	155.91	22.95	-
PLA-30B(95-5)	57.69	103.69	20.33	21.4	157.13	23.11	24.33
PLA-BPM-30B (90-5-5)	57.87	101.60	14.64	16.27	154.12	20.86	23.18
PLA-BPM-30B (85-10-5)	57.83	107.47	19.53	22.98	156.31	22.70	26.71
PLA-BPM-30B (80-15-5)	57.59	107.87	14.84	18.55	155.88	23.66	29.58
PLA-BPM-30B (75-20-5)	57.50	107.13	12.68	16.91	152.28	17.48	23.31

表 4-10 PLA-30B(95-5)增韌改質之一次升溫結果分析

### 4-3-1-3 DMA 動態機械性質分析

從圖 4-48 看到 PLA 有奈米黏土的儲存模數高 20~30%左右，表示添加奈米黏土除了增加最大裂解溫度，對於機械性質也有補強的效果，且在高溫下 PLA 複材的再結晶效果更明顯而把複材的機械性質給撐起來；增韌改質後奈米黏土的機械性質補強效果較增韌效果明顯。

	E' <sub>0</sub> (MPa)	E' <sub>25</sub> (MPa)	E' <sub>50</sub> (MPa)	T <sub>g</sub> (°C)	BPM T <sub>g</sub> (°C)
PLA	355	350	345	64.27	-
PLA-30B(95-5)	427	411	393	63.97	-
7PLA-BPM-30B (90-5-5)	375	367	355	64.26	-47.55
PLA-BPM-30B (85-10-5)	362	357	346	63.16	-44.89
PLA-BPM-30B (80-15-5)	325	308	298	64.29	-44.52
PLA-BPM-30B (75-20-5)	274	270	272	65.32	-40.59

表 4-11 PLA-30B(95-5)增韌改質之 DMA 結果分析

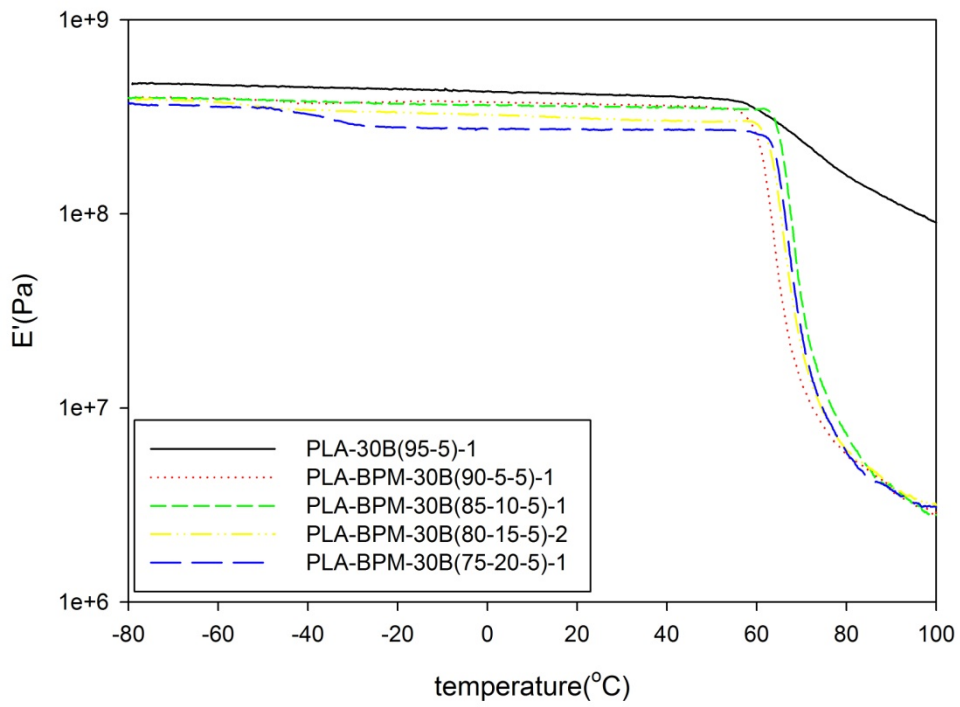


圖 4-49 PLA-30B(95-5)增韌改質之儲存模數

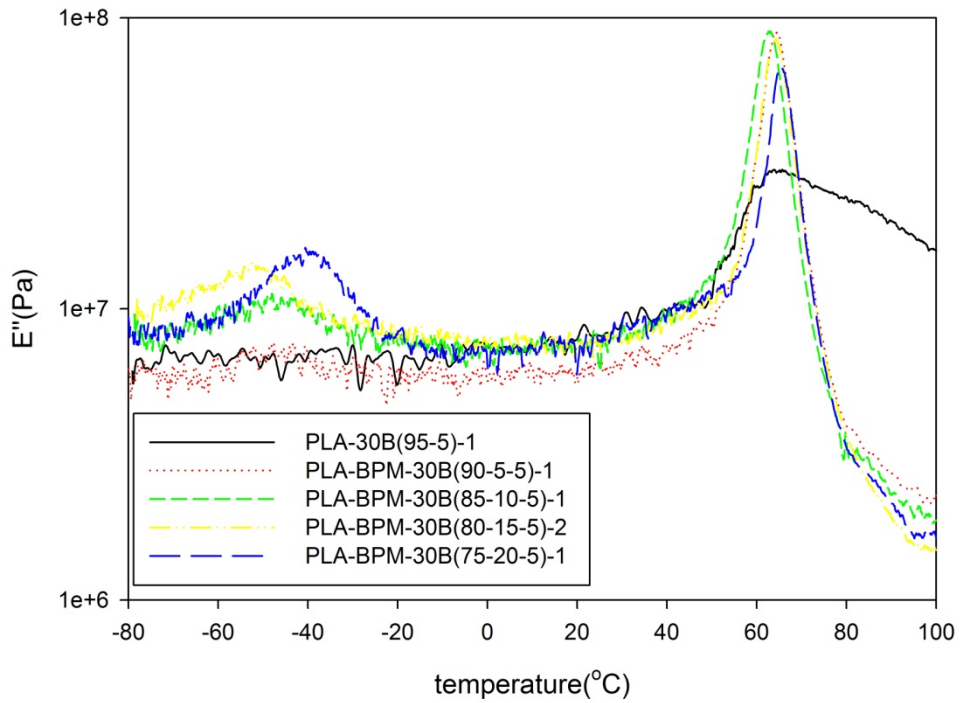


圖 4-50 PLA-30B(95-5)增韌改質之損失模數

## 4-3-2 PLA/PMMA/30B/BPM 奈米複材與增韌改質

### 4-3-2-1 微結構分析

#### 4-3-2-1-1 X-ray 黏土微結構分析

奈米黏土在  $5^\circ$  左右有一個繞射峰，而 PLA-CM211-30B(75-20-5) 中的 30B 繞射峰為  $2.64^\circ$ ，且其峰型較原本的寬，層間距也從 1.758nm 增加到 3.343nm，PLA-CM211-30B(75-20-5) 在  $16.8^\circ$  也有一個 PLA 的結晶峰，但是混摻 PMMA 後減低了 PLA 峰值的強度，因此與 DSC 和光學顯微鏡來看其結晶度的確有受到 PMMA 的影響而降低。

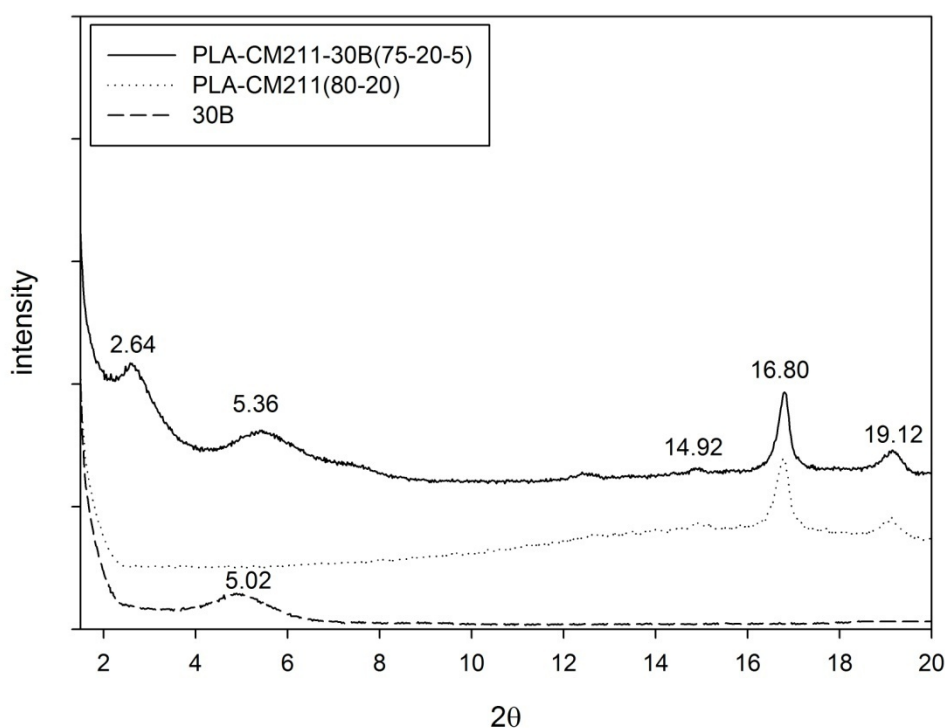


圖 4-51 PLA-CM211-30B(75-20-5)之 XRD 圖

#### 4-3-2-1-2 光學顯微鏡之結晶觀察

PLA-CM211-30B(75-20-5)因 PMMA 的關係會影響到 PLA 結晶，因此奈米黏土添加可以促進合膠的結晶速率，在相同溫度與時間下，PLA-CM211-30B(75-20-5)的結晶與 PLA 相比明顯看出結晶區域變小。

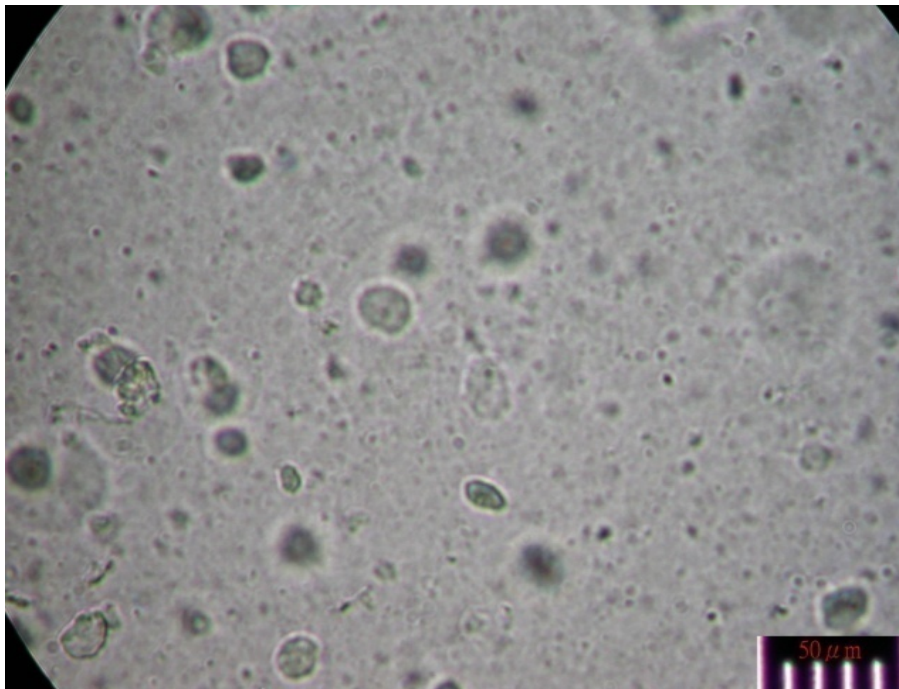


圖 4-52 PLA-CM211-30B(75-20-5)之結晶分析

### 4-3-2-1-3 電子顯微鏡之觀察

在 TEM 的 30K X 下觀察增韌改質後的 PLA 複材，BPM 顆粒受到奈米黏土破壞而不易看到，導致衝擊效果不佳，而黏土的分散情形不因 BPM 增韌而有不同；在高比例才有較明顯的衝擊效果，因此在 TEM 下也較能清楚看到 BPM 的顆粒相。

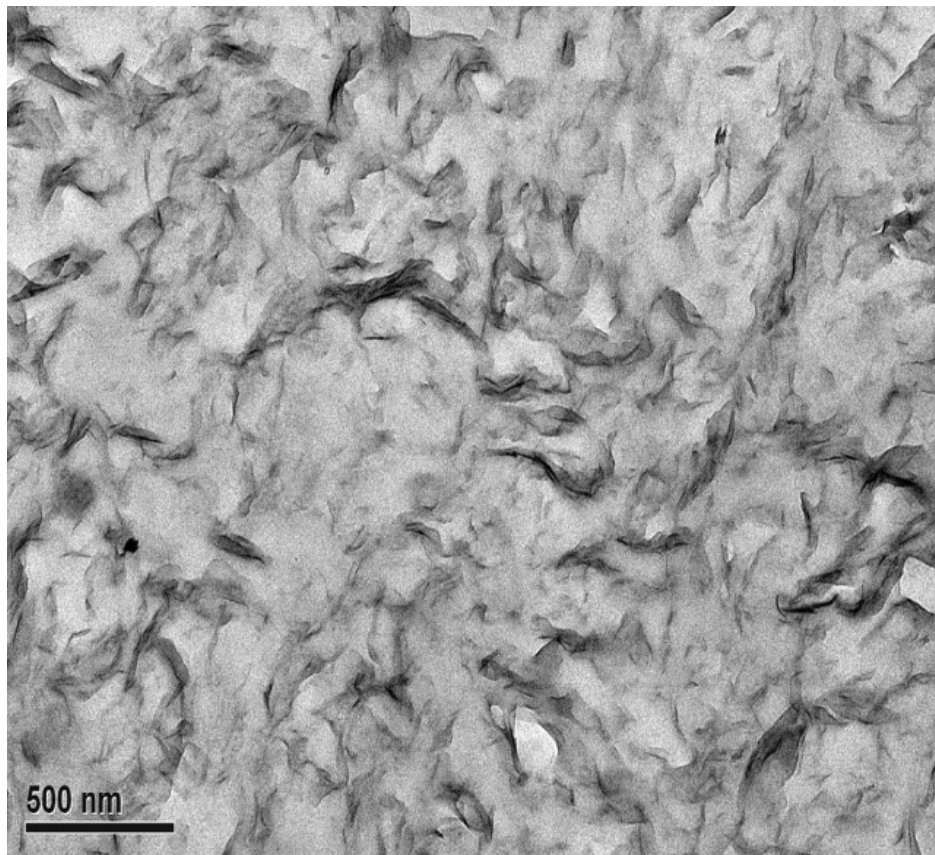


圖 4-53 PLA-CM211-30B(75-20-5)之 TEM 圖



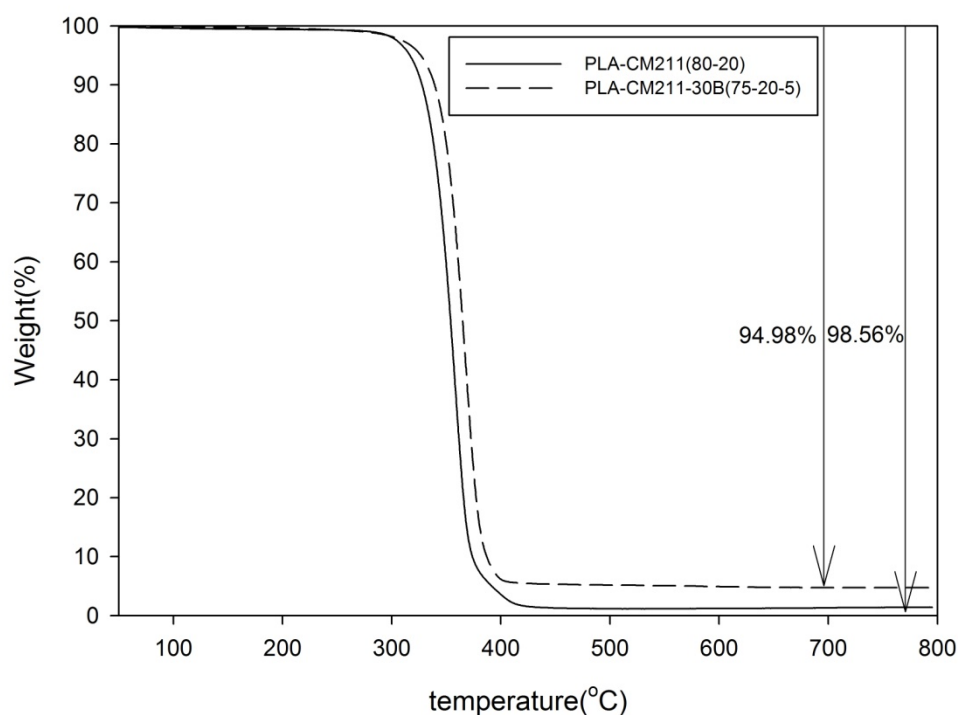
### 4-3-2-2 熱性質分析

#### 4-3-2-2-1 TGA 熱重分析

由 TGA 分析測量 PLA-CM211-30B(75-20-5)中黏土的含量，無機含量與預期的相符，且添加 30B 從最大裂解溫度來看有明顯提升複材的熱穩定性。

	最大裂解溫度(°C)	黏土含量(%)
PLA-CM211(80-20)	358.15	-
PLA-CM211-30B(75-20-5)	368.13	5.02

表 4-12 PLA-CM211-30B(75-20-5)熱重分析結果



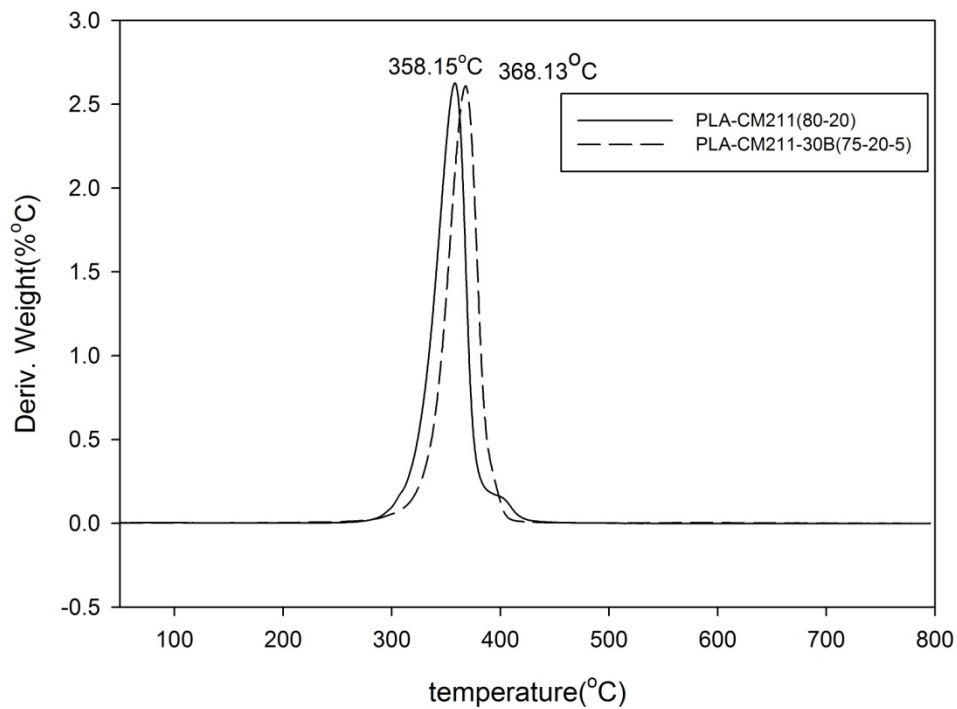


圖 4-54 PLA-CM211-30B(75-20-5)之 TGA 分析

#### 4-3-2-2-2 DSC 熱差掃描分析

在合膠的熱性質部分，添加奈米黏土使合膠的熔融峰皆有明顯增加，尤其在不易結晶(50-50)的合膠微微地出現熔融峰；另外 BPM 在 PLA-CM211-30B(75-20-5)部分也使結晶溫度以及結晶峰出現，但是 BPM 在 PLA-CM211-30B(47.5-47.5-5)中也與 PLA-CM211(50-50)有相同結果。

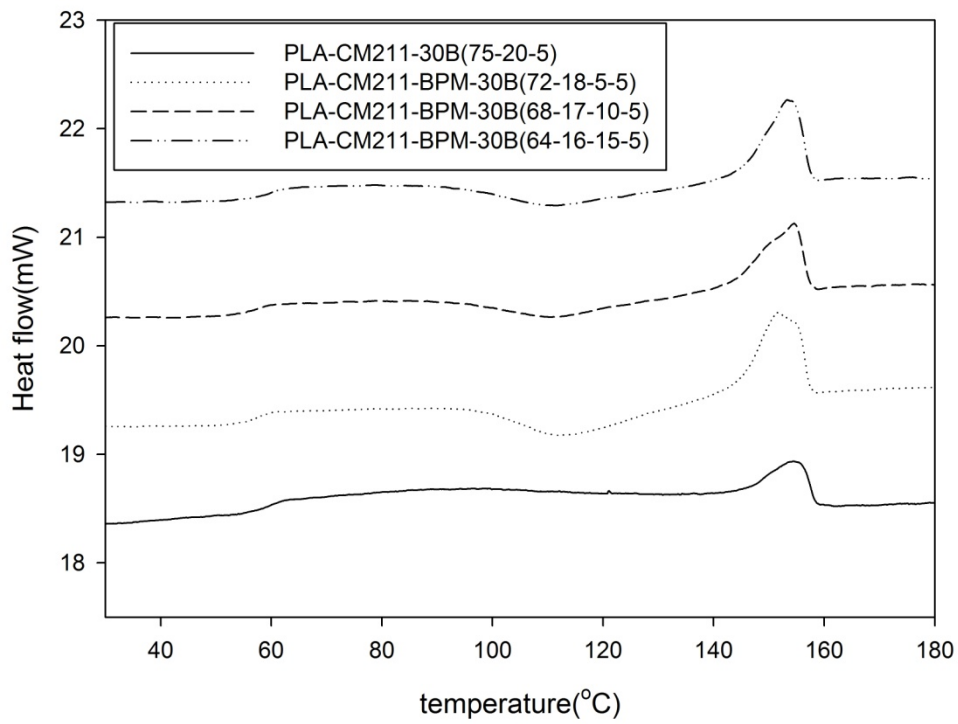


圖 4-55 PLA-CM211-30B(75-20-5)增韌改質之 DSC 一次升溫

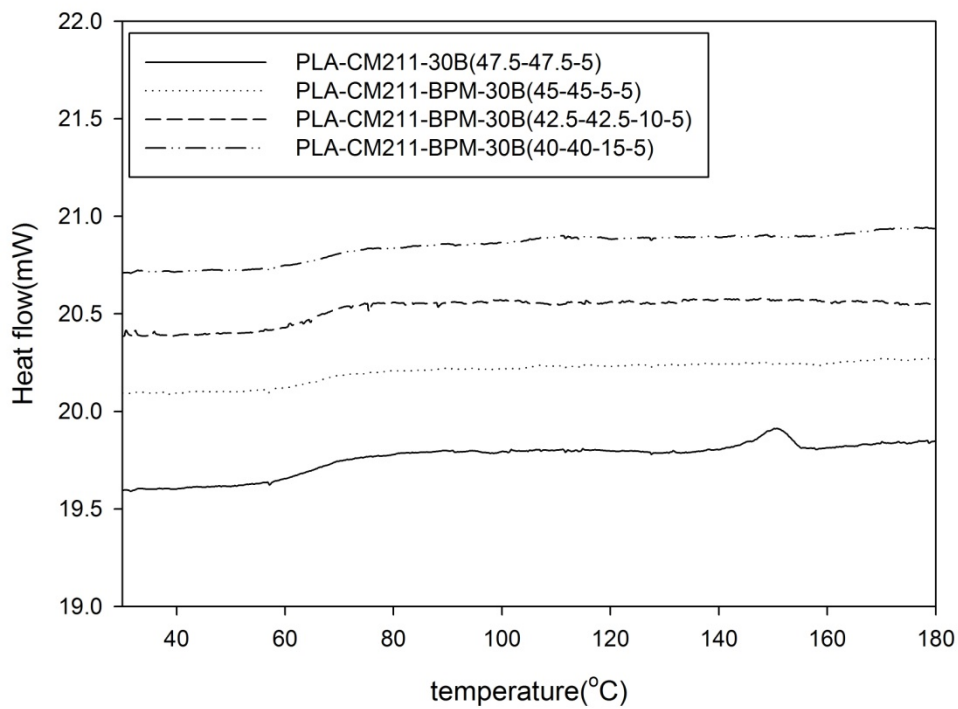


圖 4-56 PLA-CM211-30B(47.5-47.5-5)增韌改質之 DSC 一次升溫

一次升溫	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)		T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	
PLA-CM211 (80-20)	59.34	-	-		155.08	10.74	13.43
PLA-CM211-30B (75-20-5)	60.69	-	-		155.48	13.27	17.69
PLA-CM211-BPM-30B (72-18-5-5)	57.07	111.90	15.08	20.94	151.71	19.51	27.10
PLA-CM211-BPM-30B (68-17-10-5)	57.82	111.49	12.06	17.74	153.29	16.58	24.38
PLA-CM211-BPM-30B (64-16-15-5)	59.64	111.48	9.68	15.13	154.56	15.04	23.50
PLA-CM211 (50-50)	64.35	-	-		-	-	
PLA-CM211-30B (47.5-47.5-5)	67.35	-	-		150.59	2.53	5.33
PLA-CM211-BPM-30B (45-45-5-5)	66.02	-	-		-	-	
PLA-CM211-BPM-30B (42.5-42.5-10-5)	65.41	-	-		-	-	
PLA-CM211-BPM-30B (40-40-15-5)	66.92	-	-		-	-	

表 4-13 PLA 與 PMMA 合膠複材增韌改質之一次升溫結果分析

### 4-3-2-3 DMA 動態機械性質分析

合膠添加奈米黏土機械性質都有 20~30%的提升，而且添加 BPM 增韌改質後也有相當的提升，所以合膠複材的增韌效果不佳；至於損失模數可以看到 PMMA 的濃度效應，隨著 PMMA 越多而  $T_g$  也越高。

	$E'_0$ (MPa)	$E'_{25}$ (MPa)	$E'_{50}$ (MPa)	$T_g$ (°C)	BPM $T_g$ (°C)
PLA-CM211 (80-20)	364	349	334	66.15	-
PLA-CM211-30B (75-20-5)	395	379	359	66.15	-
PLA-CM211-BPM-30B (72-18-5-5)	366	362	345	66.78	-
PLA-CM211-BPM-30B (68-17-10-5)	348	332	316	68.27	-46.55
PLA-CM211-BPM-30B (64-16-15-5)	347	332	319	69.20	-50.29
PLA-CM211 (50-50)	367	357	344	78.19	-
PLA-CM211-30B (47.5-47.5-5)	390	370	355	76.19	-
PLA-CM211-BPM-30B (45-45-5-5)	415	393	371	77.75	-
PLA-CM211-BPM-30B (42.5-42.5-10-5)	374	350	331	79.36	-48.17
PLA-CM211-BPM-30B (40-40-15-5)	378	358	340	78.55	-48.00

表 4-14 PLA 與 PMMA 合膠複材增韌改質之 DMA 分析

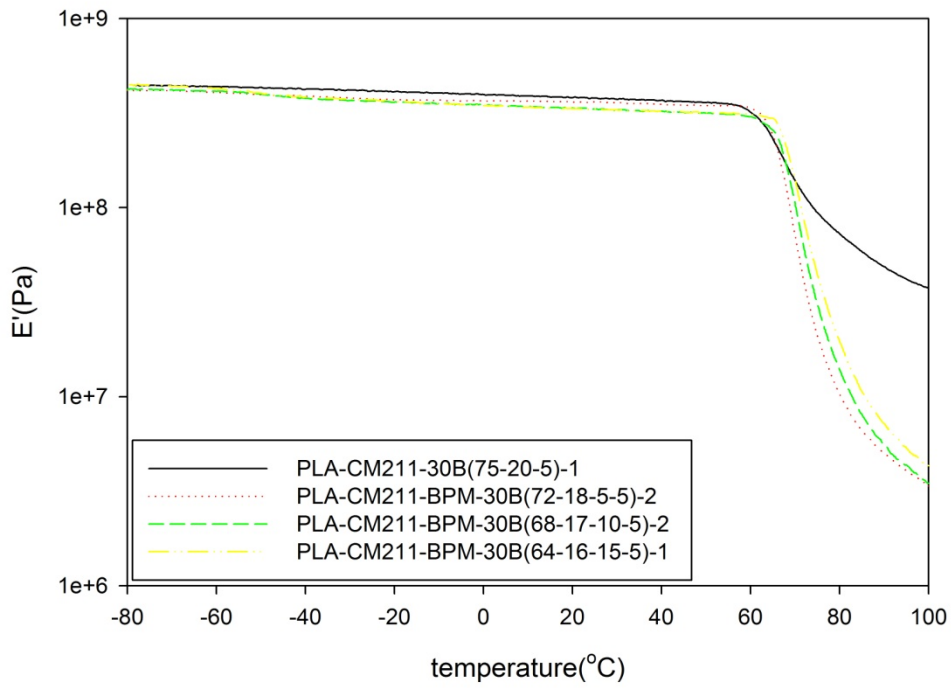


圖 4-57 PLA-CM211-30B(75-20-5)增韌改質之儲存模數

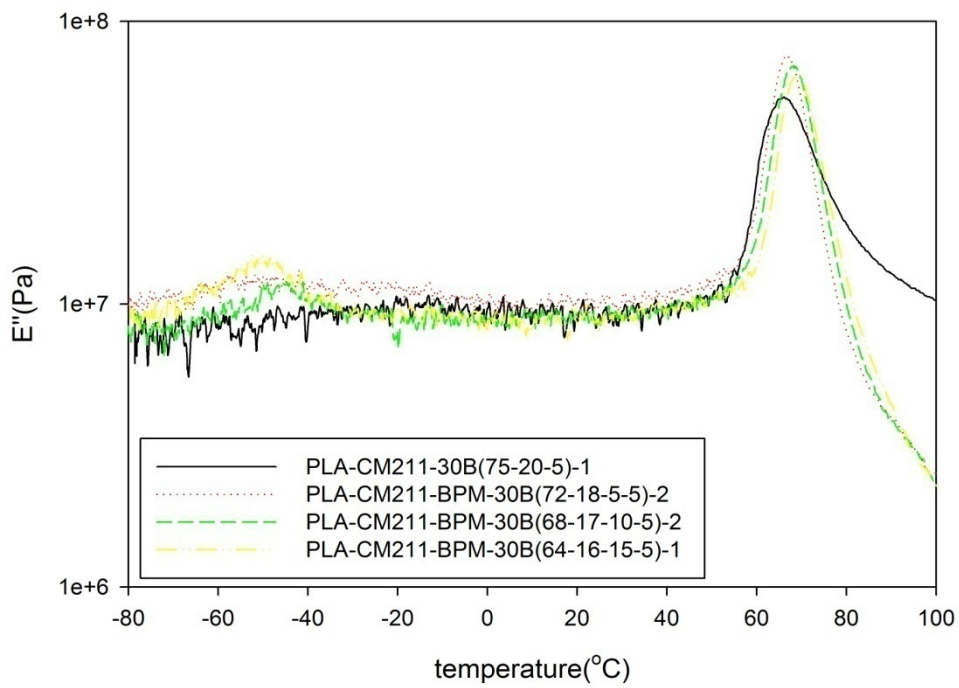


圖 4-58 PLA-CM211-30B(75-20-5)增韌改質之損失模數

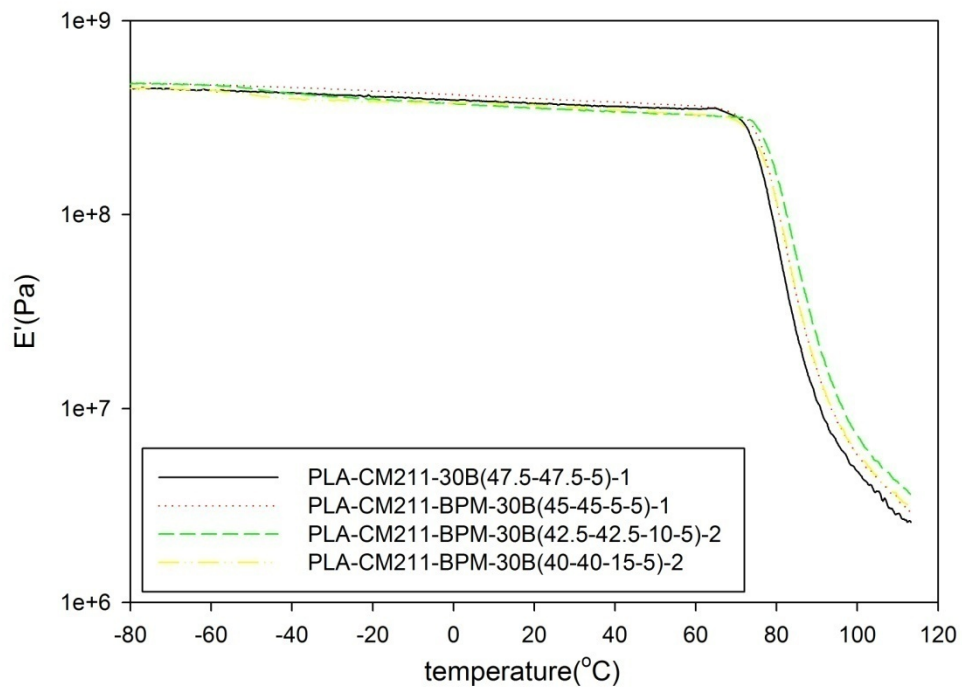


圖 4-59 PLA-CM211-30B(47.5-47.5-5)增韌改質之儲存模數

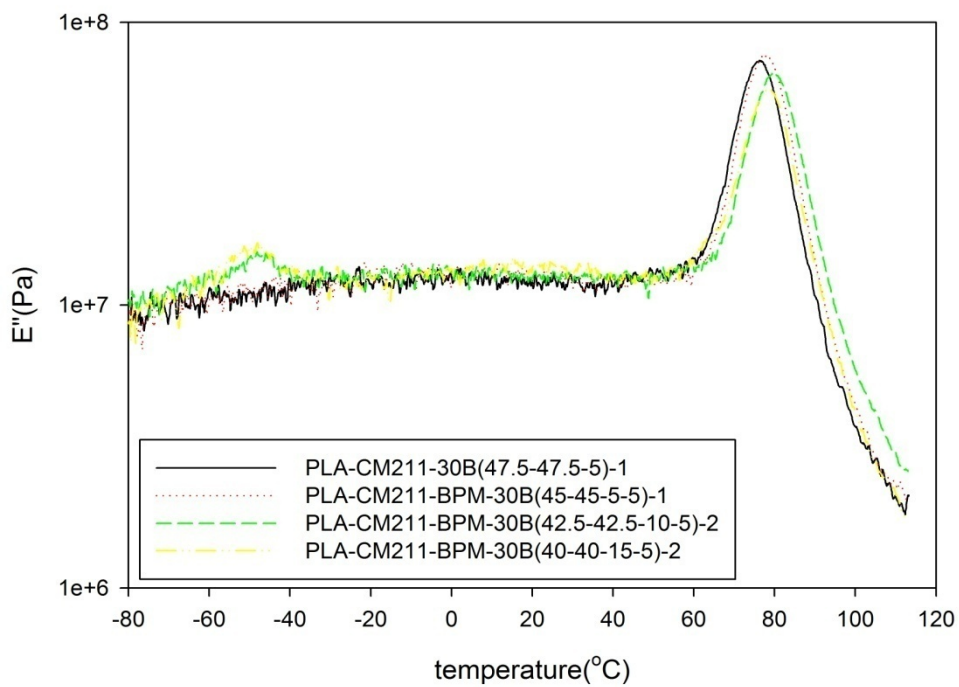
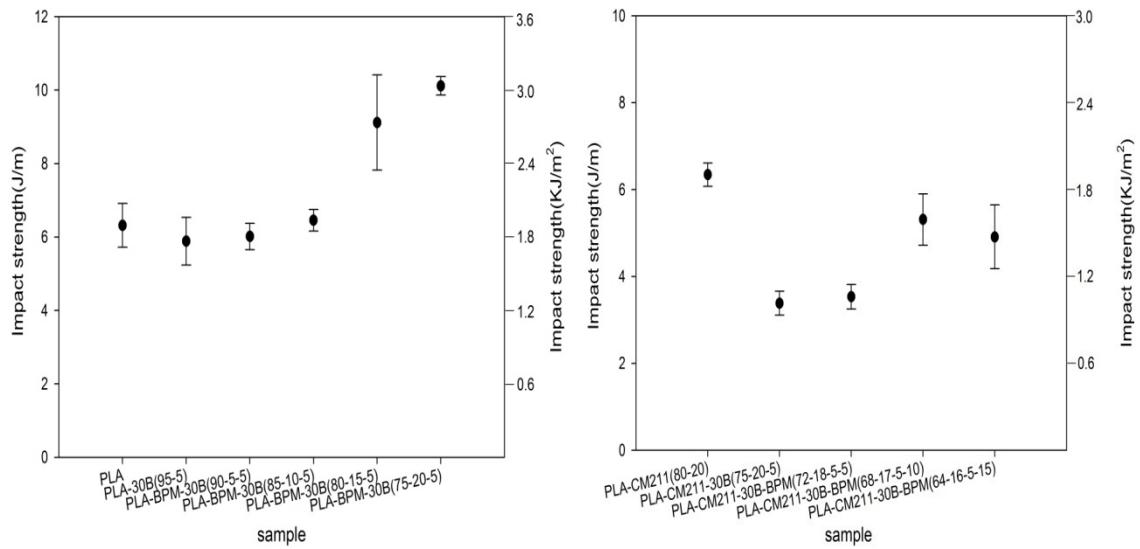


圖 4-60 PLA-CM211-30B(47.5-47.5-5)增韌改質之損失模數

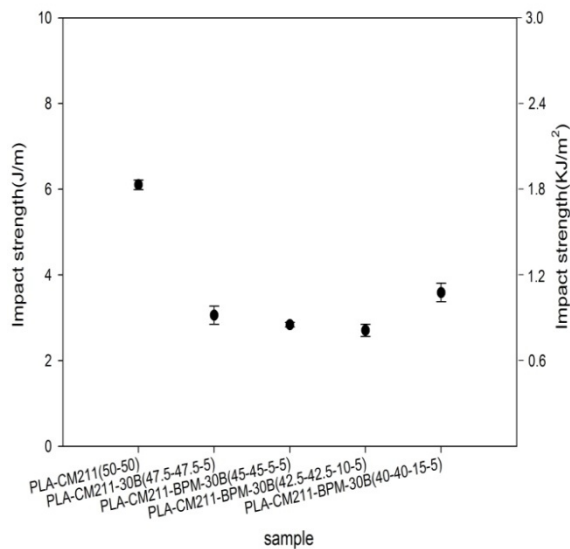
### 4-3-3 衝擊強度

衝擊強度結果顯示添加奈米黏土後，雖然熱穩定性及熱性質都有明顯提升，但是材料卻會變得更脆，所以衝擊數值都偏低，即使增韌改質也沒法提升太多，僅有在 PLA 複材增韌部分有較明顯的增加，合膠複材則無法回復到合膠的衝擊強度。



(a) PLA-30B(95-5)

(b) PLA-CM211-30B(75-20-5)



(c) PLA-CM211-30B(47.5-47.5-5)

圖 4-61 PLA 合膠複材增韌改質之衝擊強度



#### 4-3-4 DEA 介電性質分析

複材的介電分析主要是以添加奈米黏土後，觀察黏土在複材中分散的效果，討論複材的界面極化效應後的變化，針對溫度以及頻率的變化，來討論其介電常數、介電損失與界面極化等介電效應。對於高分子奈米複材而言，不同的添加物會產生不同的微觀介面結構，例如添加物的大小及相容性等不同，間接影響複合材料的介電性能。

首先，在溫掃部分從圖 4-62~4-65 可以看到複材在低頻(100Hz)和高頻(10K Hz)的介電分析。由於奈米黏土提高複材的導電效應，使得複材的介電常數與介電損失都明顯變高許多。離子極化效應遮蔽了  $\alpha$  鬆弛現象，直到高頻高溫才有微微的  $\alpha$  鬆弛現象產生；在圖 4-65 的低溫可以看到添加 20%BPM 的  $\alpha$  鬆弛現象。

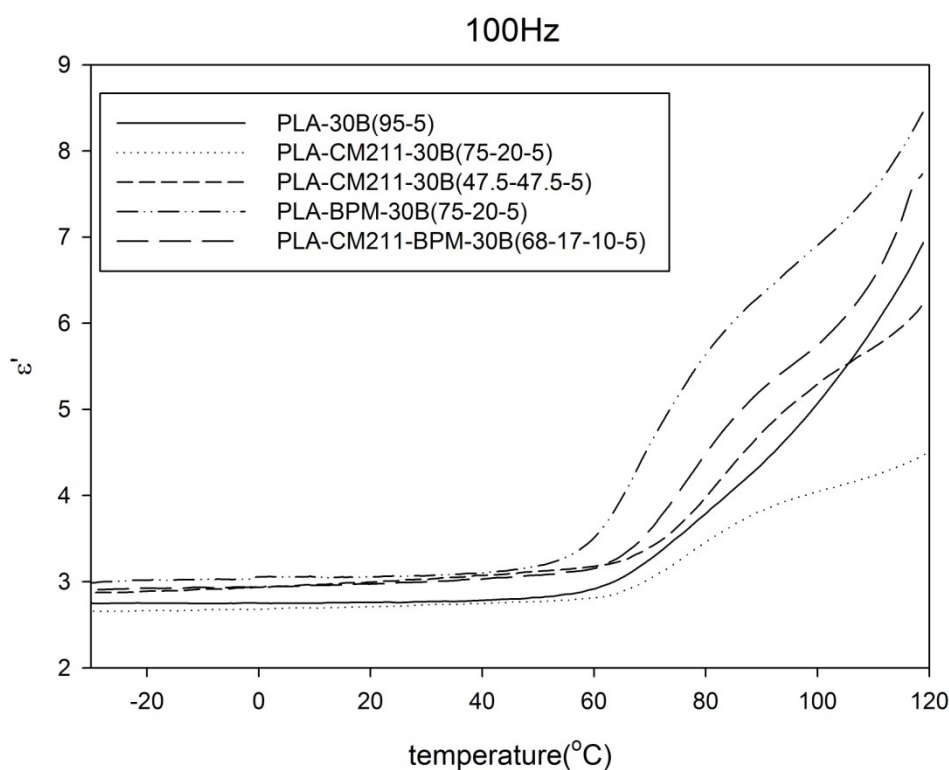


圖 4-62 複材增韌改質在定頻 100Hz 下溫掃之介電常數

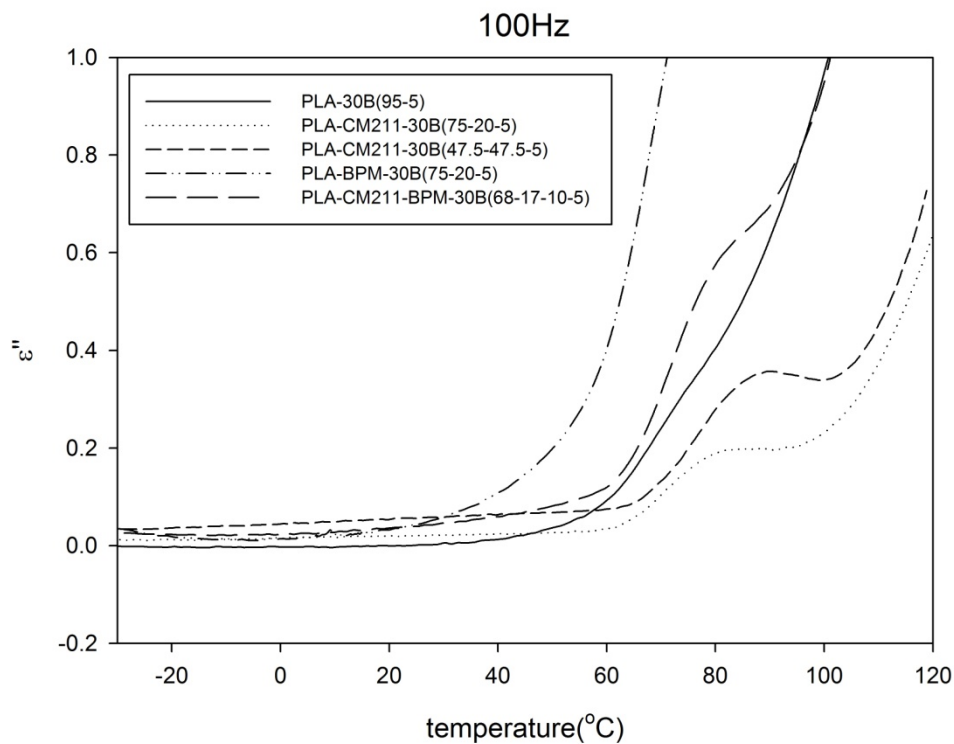


圖 4-63 複材增韌改質在定頻 100Hz 下溫掃之介電損失

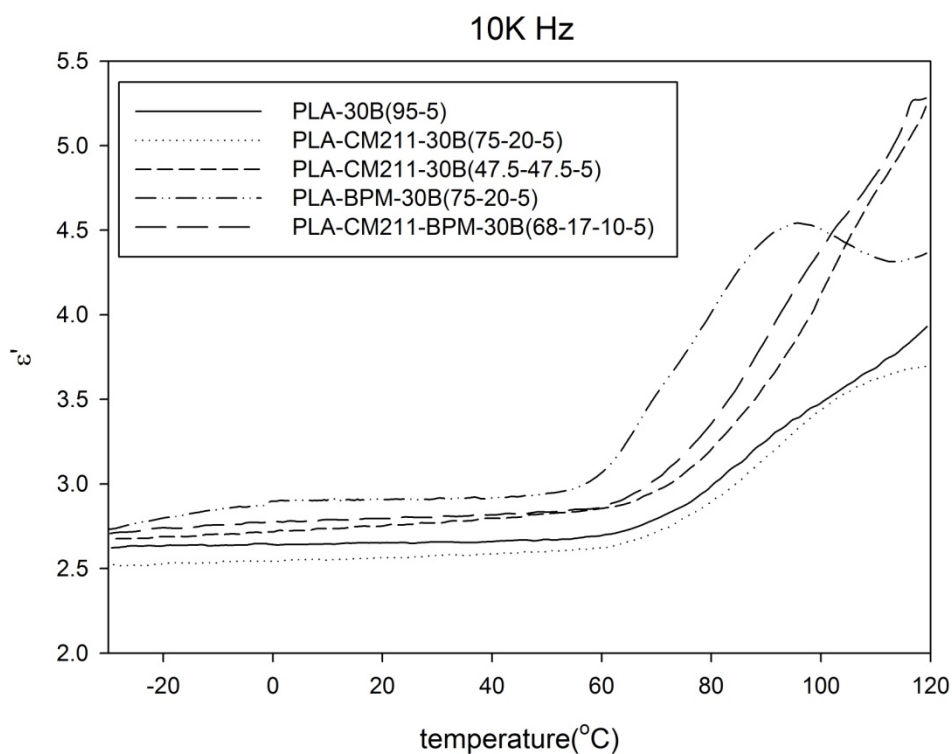


圖 4-64 複材增韌改質在定頻 10K Hz 下溫掃之介電常數

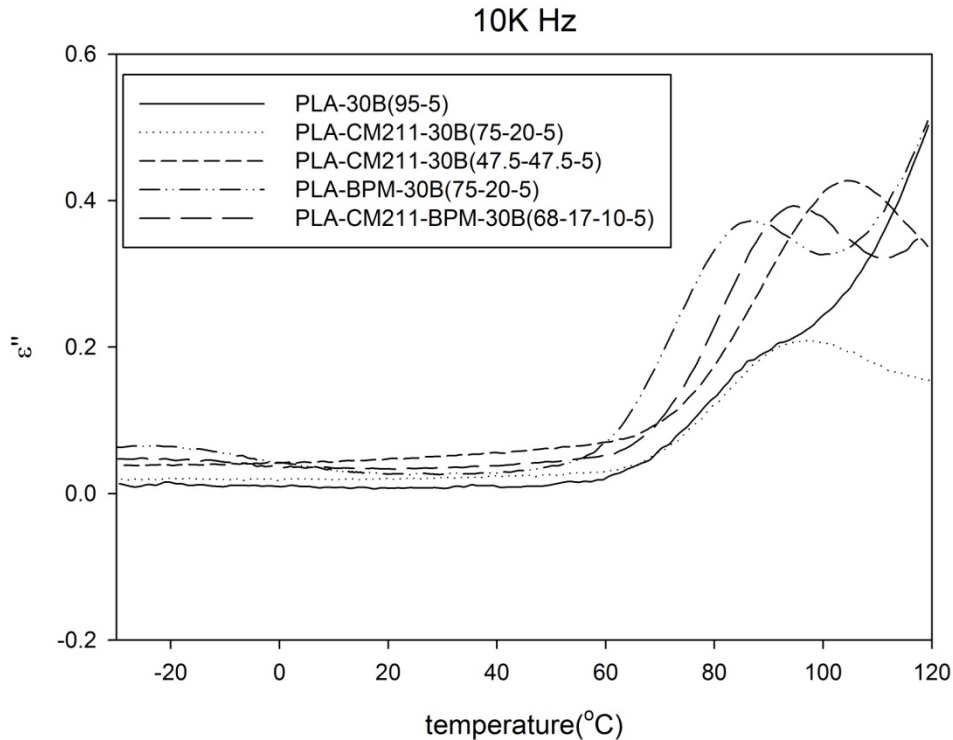


圖 4-65 複材增韌改質在定頻 10K Hz 下溫掃之介電損失

從溫掃的部分可以看到材料的鬆弛現象在 60~120°C，對照合膠以及合膠增韌改質後的離子導電度，發現複材整體的離子導電度提高約 10~100 倍，因此造成介電損失大幅提升，但是複材的鬆弛現象因玻璃轉移區上升和離子遮蔽效應的關係，在 80°C 下看不到  $\alpha$  鬆弛現象，但是在圖 4-66 看到 BPM 的  $\alpha$  鬆弛現象，此與溫度掃描時有類似的表現。

複材的極化現象會因為奈米黏土出現離子極化現象，因此在介電損失模數的圖 4-70、4-71 上可以看到高溫時兩個峰交互重疊，增韌改質由於 BPM 越多使得鬆弛現象變得更寬，在 80°C 下看到由 PLA、BPM 和 30B 三種鬆弛現象。

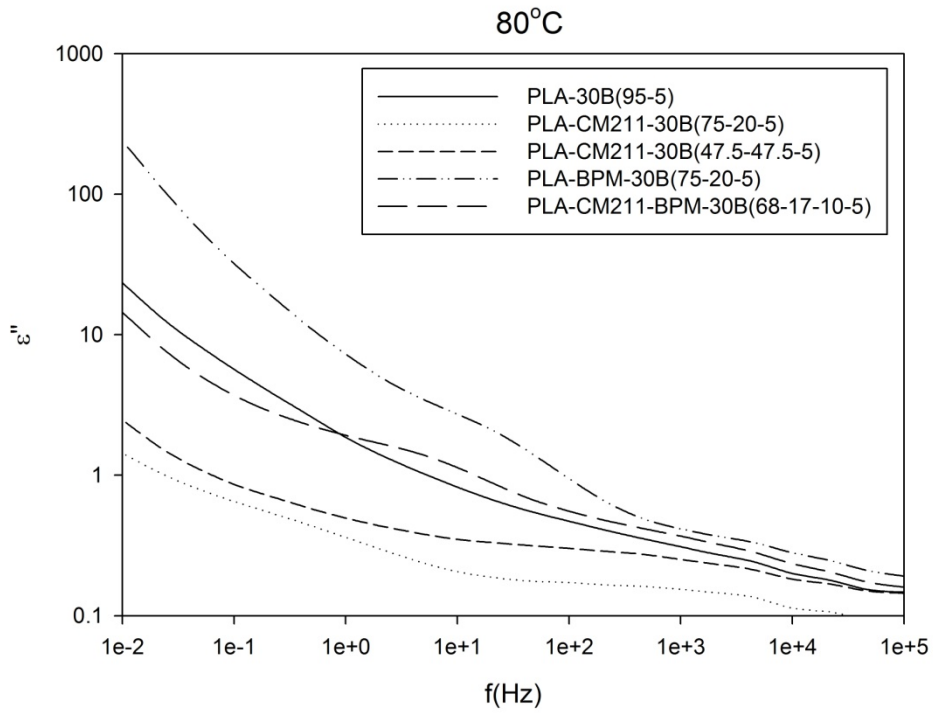


圖 4-66 複材增韌改質在 80°C 下之鬆弛行為

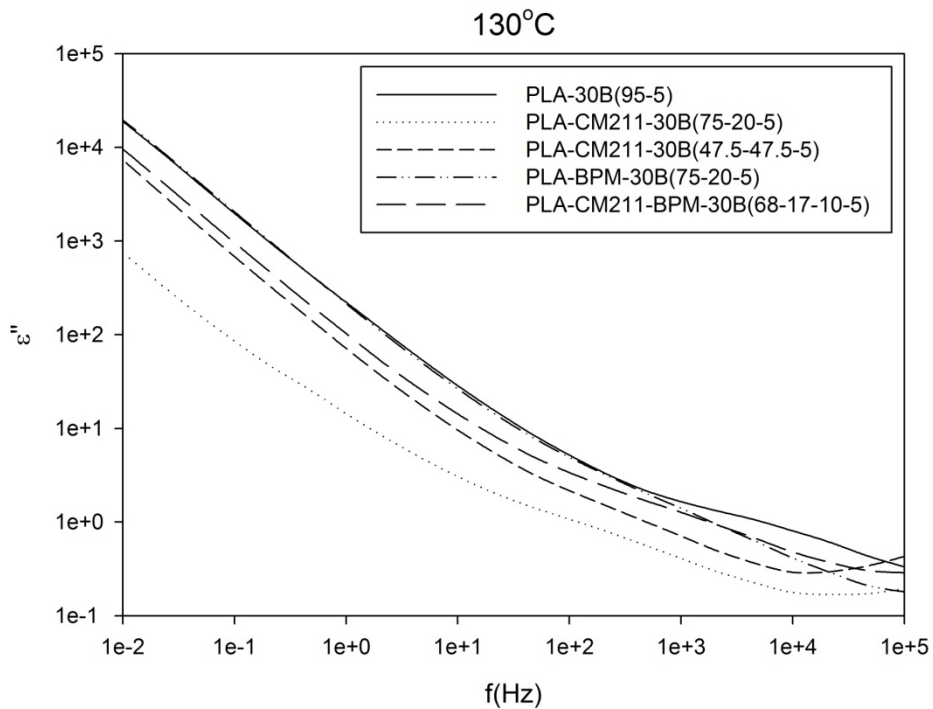


圖 4-67 複材增韌改質在 130°C 下之鬆弛行為

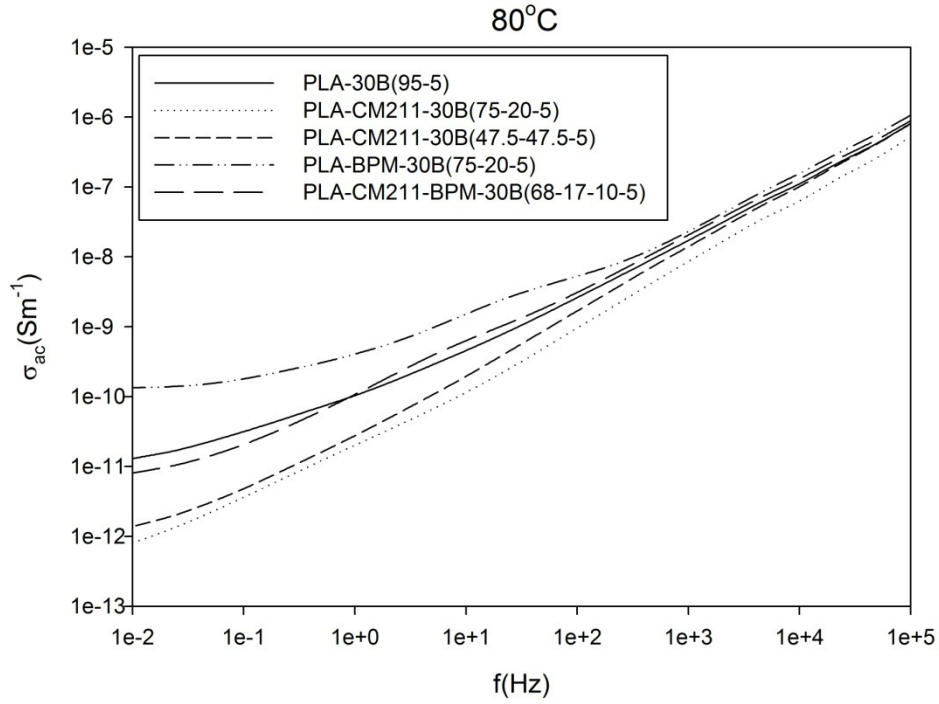


圖 4-68 複材增韌改質在 80°C 下離子導電度

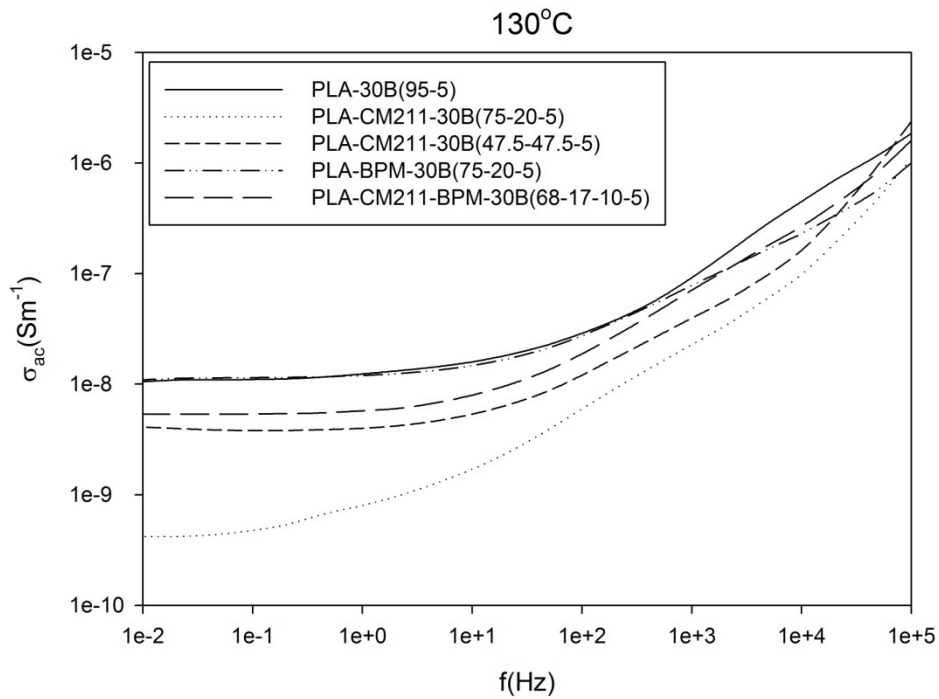


圖 4-69 複材增韌改質在 130°C 下離子導電度

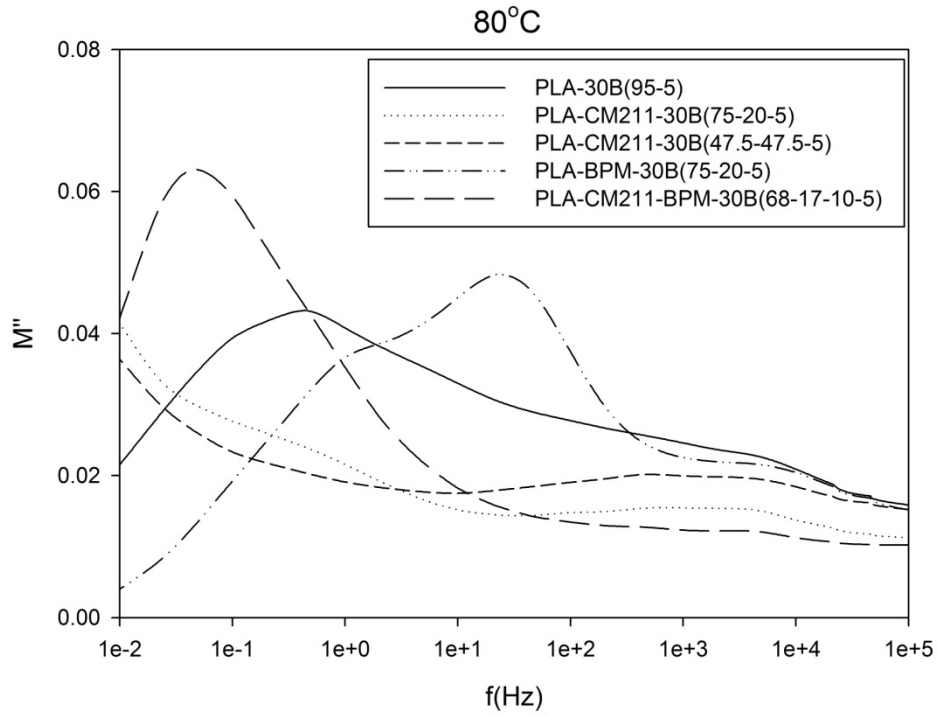


圖 4-70 複材增韌改質在 80°C 下之介電損失模數

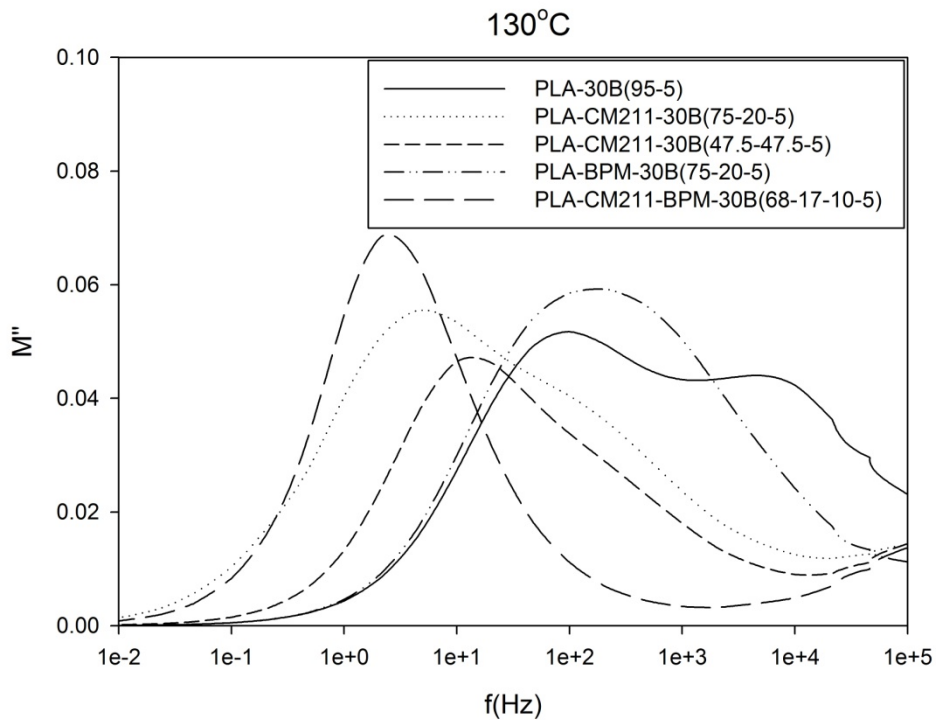


圖 4-71 複材增韌改質在 130°C 下之介電損失模數

## 伍、結論

高分子材料已經與我們密不可分，隨著能源危機以及環境汙染意識抬頭，生分解高分子的研究已蓬勃發展。從許多文獻中可知生分解的材料開發與研究受到重視，因此改質 PLA 使其有更廣泛應用及性質為首要之務，本實驗在製備 PLA 合膠與 PLA 複材利用熔融混煉法，此為工業上最常用也最方便的製備方法。

### 5-1. PLA 合膠改質與增韌改質

本研究使用 PMMA 提高 PLA 的耐熱性與加工性能，PLA 與 PMMA 本身均為透明塑膠，而本實驗測試結果 PLA 合膠有良好相容性，不需添加相容劑，並且提升玻璃轉移溫度。為了增加 PLA 本身低韌性這個缺點，本實驗利用新型的 PLA 透明增韌劑(BPM-515)來加強韌性，並保持 PLA 與 PMMA 合膠透明性這個優點，BPM 也不會造成  $T_g$  有大幅度的降低。

1. PLA 本身為結晶性高分子，從 DSC 熱分析得知 PLA 結晶溫度後，在光學顯微鏡下做恆溫結晶，觀察 PLA 合膠結晶情形，實驗結果顯示 DSC 在一次升溫時冷結晶的行為表現，與光學顯微鏡下一致，PMMA 的確會抑制 PLA 結晶，而在 XRD 的結晶峰也有明顯的變小。而且在高溫時看不到 PMMA 的  $T_g$ ，因此可以確定兩者相容性佳。

2. 從動態測試可以看出材料的鬆弛行為，當施以一個固定外力，施加一溫場(DMA)或是施加電場(DEA)使分子鏈有足夠的動能足以轉

動，且從鬆弛行為可以判斷出 PLA 合膠的玻璃轉移區右移，而從 DMA 顯示 PLA 的  $\alpha$  鬆弛大約落在 60~70°C 之間， $\beta$  鬆弛則大約在 -60°C 左右，且  $\beta$  鬆弛範圍非常廣泛。在 DEA 溫掃的範圍不易看到  $\beta$  鬆弛，但是在頻掃的介電損失模數可以看到。

3. BPM 透明增韌劑因為對 PLA 有較好的韌性改質效果，因此在 PLA 以及 PLA-CM211(80-20)添加 10%會有最好的衝擊強度，然而在 PLA-CM211(50-50)則因為 PMMA 與 BPM 兩者相容性較差而沒有顯著的韌性改質效果。

4. 添加 BPM 後 PLA 合膠的玻璃轉移溫度並不會改變，但是會影響到合膠的結晶情形，原本 PLA 得熔融雙峰會變得較小，而且結晶溫度也降低許多；然而在流變性質方面，增韌劑會降低塑膠的熔融黏度，所以 PLA 添加增韌劑會增加流動性，並不會有加工時不易流動的困擾，本實驗在 160°C 下觀察黏度變化，發現增韌劑比例越高而造成黏度越低。

5. 在 DMA 測試結果可以看到在 -40~-50°C 有 BPM 的玻璃轉移溫度，隨著比例越高而峰值越明顯，因為 BPM 本身是粉末不易熱壓成型，因此利用熔融混煉後來測試 BPM 的  $T_g$ 。而在介電分析的溫掃下看到 PLA 與 BPM 的  $\alpha$  鬆弛現象，而頻掃部分則因為 BPM 增加合膠的離子導電度，在頻掃的介電損失看不到 PLA 的  $\alpha$  鬆弛現象，但是在 80°C 時介電損失常數可以看到 PLA 與 BPM 鬆弛行為重疊。



## 5-2. PLA 與 PMMA 合膠之奈米複材與增韌改質

PLA 與 PMMA 合膠添加奈米黏土後，其熱性質與機械性質都有明顯提升，但是機械性質提升卻降低了 PLA 的韌性，因此為了補強複材韌性降低這個缺點，也添加 BPM 來增韌複材。

1. 本研究使用的有機化改質黏土(30B)在  $5^\circ$  左右有一個繞射峰，而分散在 PLA 合膠中的 30B 繞射峰為  $2.64^\circ$ ，且其峰型較原本的寬，層間距也從 1.758nm 增加到 3.343nm，另外合膠在  $16.8^\circ$  有一 PLA 的結晶峰，混摻 PMMA 後減低了 PLA 峰值的強度。從 TEM 放大到 60K X 觀察 PLA 合膠的奈米複材分散性良好，PLA 合膠的奈米黏土層插效果差不多，兩者皆與 XRD 掃描的結果雷同，然而添加 BPM 的複材在 TEM 下觀察不易看出 BPM 的分散相，可能在熔融混煉時將 BPM 破壞掉，也因此造成增韌效果不佳。

2. 由 TGA 分析黏土在 PLA 合膠內的無機含量，確認複材中無機含量與預期的相符，且在最大裂解溫度皆提升了  $10^\circ\text{C}$ 。PLA 添加奈米黏土可以幫助 PLA 結晶，PLA 複材其結晶溫度( $T_c$ )較純 PLA 低，代表著 PLA 複材更容易產生結晶，然而在合膠的熔融峰皆有明顯增加，尤其在不易結晶(50-50)的合膠微微地出現熔融峰。

3 複材在機械強度方面皆優於 PLA 合膠，提高了 20~30% 左右；在複材增韌方面也因奈米黏土的補強效果高於 BPM，因此在機械強度也高於增韌改質的合膠，BPM 也不會降低複材的  $T_g$ 。在介電分析方面，因為奈米黏土大幅提升材料的離子導電度，因此在低頻率溫掃時由於

奈米黏土提高複材的導電效應，使得複材的介電常數與介電損失都明顯變高許多。離子極化效應遮蔽了  $\alpha$  鬆弛現象，直到高頻高溫才有微微的  $\alpha$  鬆弛現象產生；在介電損失模數的圖上可以看到高溫時兩個峰交互重疊，增韌改質由於 BPM 越多使得鬆弛現象變得更寬，在 80°C 下看到由 PLA、BPM 和 30B 三種鬆弛現象。

## 陸、參考文獻

1. K. Anderson, S.H. Lim, and M.A. Hillmyer, *J. Appl. Polym.Sci.*, **89**, 3757 (2003).
2. M. Hiljanen-Vainio, J. Kylma, K. Hiltunen, and J.V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1135 (1997).
3. D.W. Grijpma, R.D.A. Van Hofslot, H. Supe'r, A.J. Nijenhuis, and A.J. Pennings, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1674 (1994).
4. Y. Yuan and E. Ruckenstein, *Polym. Bull.*, **40**, 485 (1998).
5. S. Jacobsen and H.G. Fritz, *Polym Eng. Sci.*, **39**, 1303 (1999).
6. L.V. Labrecque, R.A. Kumar, V. Dave, R.A. Gross, and S.P.McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1507 (1997).
7. S.S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, and K. Ueda, *Macromolecules*, **35**, 3104 (2002).
8. S.S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, *Polymer*, **44**, 857 (2003).
9. S.S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, Y. Fujimoto, A. Ogami, and K. Ueda, *Polymer*, **44**, 6633 (2003).
10. J.Y. Nam, S.S. Ray, and M. Okamoto, *Macromolecules*, **36**, 7126 (2003).
11. M. Pluta, A. Galeski, M. Alexandre, M.-A. Paul, and P. Dubois, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1497 (2002).
12. M. Pluta, M. Alexandre, P. Degee, C. Calberg, R. Jerome, and P. Dubois, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 561 (2003).
13. M.-A. Paul, M. Alexandre, P. Degee, C. Henrist, A. Rulmont, and P. Dubois, *Polymer*, **44**, 443 (2003).

14. J.-H. Chang, Y.U. An, D. Cho, and E.P. Giannelis, *Polymer*,**44**, 3715 (2003).
15. P.B. Messersmith and E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1719 (1994).
16. P.C. LeBaron, Z. Wang, and T.J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*,**15**, 11 (1999).
17. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, A. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179(1993).
18. Tongnian Li, S.G., Lih-Sheng Turng, *Polylactide, Nanoclay, and Core–Shell Rubber Composites*. Society of Plastics Engineers, 2006.
19. R. A. Gross, B. Kalra, *Science*, 297, 803 (2002).
20. Hutmacher, D., Hurzeler, M.B., Kirsch, A., Transactions of the Annual Meeting of the Society for Biomaterials in conjunction with the International Biomaterials Symposium, **1996**, 2, 701.
21. Hyon, Suong-Hyu, Jamshidi, Khosrow, Ikada, Yoshito, *Biomaterials* **1997**, 18,1505.
22. Jamshidi K., Hyon S.-H., Ikada Y., *Polymer* **1988**, 29, 2229.
23. Cam D., Hyon S.-H., Ikada Y., *Biomaterials* **1995**, 26, 833.
24. Tice T. R., D. R. Cowsar., *Biodegradable controlled release parenteral systems*,*Pharmacol. Technol. J.* **1984**, 8, 26.
25. Rak J., Ford J. L., Rostron C., Walters V., *Pharm. Acta Helv.* **1985**, 60, 162.
26. X.S. Wu, *Biomaterials in drug delivery systems*. In: D.L. Wise, D.J. Trantolo, D.E. Altobelli, M.J. Yaszemski, J.D. Gresser and E.R. Schwartz, Editors, **1995**,1201.

27. A. Kanapitsas, P. Pissis, A. Garcia Estrella. “*Molecular mobility in polyurethane/styrene±acrylonitrile blends studied by dielectric techniques*”. European Polymer Journal 35 (1999) 923-937
28. 蔡宗燕，奈米高分子複合材料新發展與應用，化工商情，No.24,2001.09
29. Konta J., “*Clay and man: Clay raw materials in the service of man*”. Appli. Clay Sci. 1995, 10, 275
30. Bergaya F.; Vayer M., “*CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex*”. Appli. Clay Sci. 1997, 12, 275
31. Alexandre, M.;Dubois, P. “*Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*”. Mater. Sci. Eng. , R2000, 28, 1.
32. 黃思瑋，碩士論文，東海大學，民國 94 年
33. P. Krishnamachari, J. Zhang, J. Yan, A. Shahbazi,L. Uitenham, and Ji. Lou, National Conference on Environmental Science and Technology ,2007.
34. Burton, R.H., Folkes, M.J. 1986. In: Clegg, D.W., Collyer, A.A. (ed.), Mechanical properties of reinforced thermoplastics. London: Elsevier.
35. Cowie, J.M.G. 1991 Polymers: chemistry & physics of modern materials, Chapman & Hall,New York.
36. Y. Di,S. Iannace, E. Di-Maio,L. Nicolais, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 43, 689–698 (2005).
37. M. Pluta, A. Galeski, M. Alexandre, M.-A. Paul, P. Dubois, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 1497–1506 (2002)

38. Ray SS, Maiti P, Okamoto M, Yamada K, Ueda K. "New poly(lactide)/layered silicate nanocomposites: 1—preparation, characterization, and properties." *Macromol*, 35(8):3104–3110; (2002).
39. Pluta M, Galeski A, Alexandre M, Paul MA, Dubois P. "Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties." *J. Appl Polym Sci*; 86(6):1497–1506 (2002).
40. Chang JH, An YU, Cho D, Giannelis EP. "Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)." *Polymer*, 44(13):3715–3720(2003).
41. D. C. Lee, L. W. Jang, "Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 61, p1117(1996).
42. G. Chen, K. Yao, Ji. Zhao, "Montmorillonite Clay/poly(methyl methacrylate) Hybrid Resin and Its Barrier Property to the Plasticizer Within Poly(vinyl chloride) Composite", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, p425-430(1998).
43. M. M. Al-Esaimi, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 64, 367(1997).
44. G. ZHANG, J.Z., S. WANG, D. SHEN, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, **41**, p. 23-30.
45. K.-P. Le, R. Lehman, J. Remmert, K. Vanness, P. M. L. Ward, J. D. Idol, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, Vol. 17, No. 1-2, pp. 121-137 (2006)
46. K.-P. Le, R. Lehman, K. VanNess, M. Dickinson, *Materials Science and Engineering A*, (2006).

47. D. Wua,, Y. Zhang , M. Zhang , Weidong “Zhou,Phase behavior and its viscoelastic responseof polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blend”, *European Polymer Journal* 44 (2008) 2171–2183.
48. Sohn, J. E.; Emerson, J. A. *J Appl Polym Sci* 1989, 37, 2627.
49. Wang, C. L.; Wang, S. J.; Qi, Z. N. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1996, 34, 193.
50. Liu, Z. H.; Zhang, X. D.; Zhu, X. G.; Qi, Z. N.; Wang, F. S. *Polymer* 1997, 38, 5267.
51. Liu, Z. H.; Li, R. K. Y.; Tjong, S. C.; Qi, Z. N.; Wang, F. S.; Choy, C. L. *Polymer* 1998, 39, 4433.
52. Memon, N. A.; Muller, R. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1997, 36, 2623.
53. Jansen, B. J. P.; Rastogi, S.; Meijer, H. E.; Lemstra, P. J. *Macromolecules*,1999, 32, 6283.
54. Mina, M. F.; Ania, F.; Balta Calleja, F. J.; Asano, T. *J Appl Polym Sci* 2004, 91, 205.
55. Cho, K.; Yang, J.; Park, C. E. *Polymer* 1997, 38, 5161.
56. Mina, M. F.; Haque, M. E.; Balta Calleja, F. J.; Asano, T.; Alam, M. M. *J Macromol Sci Phys* 2004, 43, 1005.
57. Chuayjuljit, S.; Moolsin, S.; Potiyaraj, P. *J Appl Polym Sci* 2005, 95, 826.
58. Ricco, T.; Pavan, A.; Danusso, F. *Polym Eng Sci* 1978, 18, 774.
59. Oxborough, R. J.; Bowden, P. B. *Philos Mag* 1974, 30, 171.
60. Donald, A. M.; Kramer, E. J. *J Appl Polym Sci* 1982, 27, 3729.
61. S. Ishida, R. Nagasaki, K. Chino, T. Dong,Y. Inoue, “Toughening of Poly(L-lactide) by Melt Blendingwith Rubbers”,*Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, 558–566 (2009)

62. W. Zhang, L. Chen, Y. Zhang, “Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer”, *Polymer* 50 (2009) 1311–1315
63. Ruyin Wang, Shifeng Wang, Yong Zhang, Chaoying Wan, Piming Ma, *POLYM. ENG. SCI.*, 49:26–33, 2009.
64. Marian Żenkiewicz , Józef Richert , Artur Różański, *Polymer Testing* 29 (2010) 251–257
65. E. C. Lee, D. F. M Mielewski, R, J, Baird, “Exfoliation and Dispersion Enhancement in Polypropylene Nanocomposites by In-Situ Melt Phase Ultrasonication”, *Polymer engineering and science*, September 2004, vol.44, No.9
66. “The Characterization of poly(methy methacrylate)(PMMA), by Dielectric analysis and the study of the effects of beta-alkyl substitution on the dielectric properties”. P. S. Gill, .C. L. Marcozzi, I. F. Groves. Tainstruments, Inc., USA
67. McCrum NG, Read BE, Williams G, editors. “An elastic and dielectric effects in polymeric solids”. London: John Wiley & Sons; 1967.
68. Chaoxu Li, Juntao Wu, Jun Zhao, Delu Zhao, Qingrong Fan. “Effect of inorganic phase on polymeric relaxation dynamics in PMMA/silica hybrids studied by dielectric analysis”. *European Polymer Journal* 40 (2004) 1807–1814
69. Peter Hedvig, “Dielectric Spectroscopy of Polymers”, Adam Hilger Ltd Bristol, 1977



70. Yu-Hsin Lee, Anthony J. Bur, Steven C. Roth, “correlation between degree of exfoliation, dielectric properties” and light transmission of nylon 11/clay nanocomposites probed by an online dielectric slit die”, *Antec* 2004 1279-1283
71. Kuan-Liang Wei,<sup>1</sup> Fei-Yu Hung,<sup>1</sup> Jiang-Jen Lin<sup>2</sup>. “Synthesis and Interfacial Behaviors of Amphiphilic Poly(oxypropylene) Amidoacids”. Published online in Wiley InterScience.
72. 過梅麗，高聚物與複合材料的動態力學熱分析，化學工業出版社，2002.7
73. Rajendra A. Kalgaonkarr,\* Jyotip. Jog “Molecular Dynamics of Copolyester/Clay Nanocomposites as Investigated by Viscoelastic and Dielectric Analysis”. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 46, 2539–2555 (2008)
74. R. Bergman, F. Alvarez, A. Alegri, and J. Colmenero. “The merging of the dielectric  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxations in poly-methyl methacrylate”. *Journal of Chem. Phys.* 109 ( 7546 ) , 1998
75. F. Garwe, A. Schnhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schrter, and E. Donth. “Influence of Cooperative  $\alpha$  Dynamics on Local  $\beta$  Relaxation during the Development of the Dynamic Glass Transition in Poly(n-alkyl methacrylate)s”. *Macromolecules*, Vol. 29 , No. 1(247-253), 1996
76. Kanapitsas, P. Pissis, A. Garcia Estrella. “Molecular mobility in polyurethane/styrene±acrylonitrile blends studied by dielectric techniques”. *European Polymer Journal* 35 (1999) 923-937
77. W. Gedde *Polymer Physics*, Chapman & Hall (1995) P45~93

78. W.H. Stockmayer, Pure Appl. Chem. 15 (1967) 539.