

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： 喬緒明 博士

聚乳酸的擴鏈

Chain Extending of Polylactic Acid

研究生： 曾旭典 撰

中華民國一百零一年七月

## 碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 曾旭典 君所提供之論文

聚乳酸之擴鏈

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：

蔣明

日期：101年 6 月 28 日

(註：本頁可依個人意願是否貼附，可自行繕打後，列印出給指導老師、系主任簽名)

# 碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 曾旭典 君所提供之論文

聚乳酸之擴鏈

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

黃連銘  
楊怡寬

王暉  
徐武軍

指導教授：蔣錫明

中華民國 101 年 6 月 28 日

## 致謝

在研究所求學這段時間，非常感謝指導老師 喬緒明老師、王擘老師，以及口委 黃建銘老師、徐武軍老師、楊怡寬老師，無論是在實驗、課業甚至是生活上都給予許多幫助與建議，使我學習到如何找到問題、分析問題與解決問題。每次的實驗討論都是學習與成長，真的非常謝謝老師的栽培，讓我過了相當充實的碩士生活。

接著還要感謝在這段求學生涯中給予我許多幫助的大家，實驗室裡的學姊資婷、毓琳，學長天偉、敬惟，同學惠珊，學弟華嚴、煜智，以及其它實驗室的學長姐：文騰、佳學、嘉玲、于萱、永長，同學：紹秦、雅婷、證雄、才女、皓緯、于菁、令惠、采蓉、文啟、鵬仁、瑞斌、俞芳、恆伸、維澤，學弟妹們：斯堯、肇擎、欣嶸、綺珊。有大家的照顧與陪伴，才讓我能開心、順利的度過研究所生崖。

最後要感謝的是我的家人，在我背後默默的支持與鼓勵，讓我無後顧之憂的完成學業。在此對所有幫助過我、陪伴我的人獻上我最誠摯的感謝。

# 摘要

本研究利用聚乳酸，在塑譜儀 180°C、60 rpm 下，以雙酚 A 型與酚醛型環氧樹脂進行擴鏈，期望羧基與環氧基反應，達到鏈增長的效果。因熔融混煉會使聚乳酸熱裂解產生出更多的羧基端，故我們添加羧基與環氧基莫爾比 1:4 與 1:8 的過量環氧樹脂進行擴鏈，並以四丁基溴化銨(TBAB)做為催化劑。混煉時，我們先將聚乳酸在塑譜儀鍾預混 3 分鐘，待其完全熔融後再將環氧樹脂與催化劑一併加入，總混煉時間為 10 分鐘。由實驗結果發現，多官能基之酚醛型環氧樹脂的擴鏈效果比雙官能基之雙酚 A 型環氧樹脂好，聚乳酸與多官能基環氧樹脂擴鏈後，分子量明顯上升，且添加催化劑後，擴鏈效果更加顯著。接著我們再把擴鏈後的產物，測試其物性，並探討添加不同環氧樹脂擴鏈後的影響。

# Abstract

Chain extension of Polylactic acid by diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and Phenolic epoxy resin were performed in this study. Brabender was used for the melt blending, and the reaction were carried out at 180°C and 60 rpm. Since melt mixing caused polymer degradation and the formation of carboxy groups, the ratios of initial carboxyl to epoxy group that we used were 1:4 and 1:8. Tetrabutylammonium bromide (TBAB) was used as the catalyst. The experimental results show that the chain extending effect of the phenolic epoxy resin with multiplefunctional groups is better than the Bisphenol-A type epoxy resin with bifunctional groups. Molecular weight increased significantly when the former epoxy was used as the chain extender. Catalyst showed drastic effect on the reactions. Thermal properties as well as the rheological properties were further investigated.

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	V
圖目錄.....	VI
壹、緒論.....	1
1.1 研究背景與動機 .....	1
1.2 研究目的 .....	2
貳、文獻與回顧 .....	3
2.1 聚乳酸性質與特性 .....	3
2.1.1 聚乳酸的簡介 .....	3
2.1.2 聚乳酸的合成 .....	6
2.1.3 聚乳酸的熱裂解 .....	9
2.1.4 聚乳酸的水解 .....	13
2.1.5 聚乳酸的流變行為 .....	17
2.2 環氧樹脂性質與特性 .....	18
2.3 聚乳酸的擴鏈 .....	22
2.3.1 環氧樹脂 .....	22
2.3.2 異氰酸酯 .....	24
2.4 高分子流變學 .....	26
參、實驗方法 .....	32
3.1 實驗藥品 .....	32
3.2 實驗儀器 .....	34
3.3 實驗步驟 .....	36
3.3.1 塑譜儀融熔混煉法 .....	36
3.3.2 融熔法合成聚乳酸和環氧樹脂共聚物 .....	37
3.3.3 DSC 測試條件.....	39
3.3.4 GPC 測試方法.....	39
3.3.5 衝擊強度測試條件 .....	39
3.3.6 毛細管流變儀實驗條件 .....	40
3.3.7 RDA II.....	40
3.3.8 XRD 測試方法.....	40

3.3.9 SEM 測試條件 .....	40
<b>肆、結果與討論 .....</b>	<b>41</b>
4.1 聚乳酸裂解 .....	41
4.1.1 熱裂解 .....	41
4.1.2 濕度的影響 .....	45
4.1.3 剪切的影響 .....	47
4.2 聚乳酸擴鏈反應 .....	49
4.2.1 塑譜儀混煉條件 .....	49
4.2.2 聚乳酸利用環氧樹脂擴鏈後分子量的改變 .....	50
4.2.3 添加催化劑對聚乳酸擴鏈的影響 .....	56
4.2.4 實驗條件的選擇 .....	65
4.3 聚乳酸的性質測試 .....	66
4.3.1 DSC 測試 .....	66
4.3.1.1 聚乳酸的 DSC 分析 .....	66
4.3.1.2 聚乳酸添加 EPON 828 擴鏈後 DSC 分析 .....	68
4.3.1.3 聚乳酸添加 epokite 1010 擴鏈後 DSC 分析 .....	73
4.3.1.4 聚乳酸添加 CNE-200ELF 擴鏈後 DSC 分析 .....	79
4.3.1.5 聚乳酸擴鏈後的結晶行為 .....	85
4.3.2 耐衝擊強度 .....	86
4.3.3 聚乳酸擴鏈後相觀察 .....	92
4.3.3.1 P8 系統的相觀察 .....	94
4.3.3.2 P1 系統的相觀察 .....	97
4.3.3.3 PF 系統的相觀察 .....	100
4.4 流變行為 .....	103
4.4.1 RDA II 與毛細管流變儀 .....	103
4.4.1.1 添加 EPON 828 後的流變行為 .....	107
4.4.1.2 添加 epikote 1010 後的流變行為 .....	112
4.4.1.3 添加 CNE-200ELF 後的流變行為 .....	118
<b>伍、結論 .....</b>	<b>123</b>
<b>陸、參考文獻 .....</b>	<b>125</b>
<b>附錄 .....</b>	<b>132</b>

## 表目錄

表 1 純化和未純化之 PLA 在不同加熱時間、溫度下分子量變化[4]11	
表 2 180°C 下聚乳酸經過不同混煉時間後之分子量.....	44
表 3 PLA 與混煉過 10 分鐘之 PLA 之 DSC 整理表.....	67
表 4 PLA 添加 828(羧基:環氧基為 1:4)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表.....	70
表 5 PLA 添加 828(羧基:環氧基為 1:8)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表.....	70
表 6 PLA 添加 1010(羧基:環氧基為 1:4)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表.....	76
表 7 PLA 添加 1010(羧基:環氧基為 1:8)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表.....	76
表 8 PLA 添加 ELF(羧基:環氧基為 1:4)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表.....	82
表 9 PLA 添加 ELF(羧基:環氧基為 1:8)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表.....	82
表 10 純 PLA 與混煉 10 分中的 PLA 之分子量與黏度.....	105
表 11 P84 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度.....	109
表 12 P88 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度.....	109
表 13 P14 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度.....	115
表 14 P18 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度.....	115
表 15 PF4 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度.....	120
表 16 PF8 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度.....	120

## 圖目錄

圖 4-1 180°C 下聚乳酸連續測試 3 次毛細管流變儀後之黏度變化	42
圖 4-2 乳酸經不同混煉溫度與時間之分子量圖	43
圖 4-3 乳酸經不同混煉溫度與時間之 PDI 圖	43
圖 4-4 180°C 下聚乳酸隨不同混煉時間之黏度對剪切速率關係	44
圖 4-5 180°C 下 PLA 經不同轉速與混煉時間之分子量	46
圖 4-6 180°C 下 PLA 經不同轉速與混煉時間之 PDI	46
圖 4-7 PLA 經不同烘乾時間後在 180°C、60RPM 下混煉之分子量	48
圖 4-8 PLA 經不同烘乾時間後在 180°C、60RPM 下混煉之 PDI	48
圖 4-9 在 180°C 下用塑譜儀混煉(P840)時所產生的力矩與溫度變化	53
圖 4-10 在 180°C 下用塑譜儀混煉(P880)時所產生的力矩與溫度變化	53
圖 4-11 在 180°C 下用塑譜儀混煉(P140)時所產生的力矩與溫度變化	53
圖 4-12 在 180°C 下用塑譜儀混煉(P180)時所產生的力矩與溫度變化	54
圖 4-13 在 180°C 下用塑譜儀混煉(PF40)時所產生的力矩與溫度變化	54
圖 4-14 在 180°C 下用塑譜儀混煉(PF80)時所產生的力矩與溫度變化	54
圖 4-15 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂之分子量隨混煉時間變化圖	55
圖 4-16 PLA 經擴鏈後產物測量分子量之 GPC 圖	55
圖 4-17 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(P84)與催化劑之分子量隨混煉時間變化圖	61
圖 4-18 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(P88)與催化劑之分子量隨混煉時間變化圖	61
圖 4-19 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(P14)與催化劑之分子量隨混煉時間變化圖	62
圖 4-20 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(P18)與催化劑之分子量隨混煉時間變化圖	63
圖 4-21 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(PF4)與催化劑之分子量隨混煉時間變化圖	63
圖 4-22 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(PF8)與催化劑之分子量隨混煉時間變化	64
圖 4-23 塑譜儀扭力、溫度與時間關係圖	65

圖 4- 24 PLA 與混煉過 10 分鐘的 PLA 之 DSC 升溫曲線 .....	67
圖 4- 25 PLA 添加 828(羧基:環氧基為 1:4)與不同催化劑濃度之 DSC 升溫曲線.....	71
圖 4- 26 PLA 添加 828(羧基:環氧基為 1:8)與不同催化劑濃度之 DSC 升溫曲線.....	72
圖 4- 27 PLA 添加 1010(羧基:環氧基為 1:4)與不同催化劑濃度之 DSC 升溫曲線.....	77
圖 4- 28 PLA 添加 1010(羧基:環氧基為 1:8)與不同催化劑濃度之 DSC 升溫曲線.....	78
圖 4- 29 PLA 添加 ELF(羧基:環氧基為 1:4)與不同催化劑濃度之 DSC 升溫曲線.....	83
圖 4- 30 PLA 添加 ELF(羧基:環氧基為 1:8)與不同催化劑濃度之 DSC 升溫曲線.....	84
圖 4- 31 聚乳酸與經擴鏈後聚乳酸之 XRD 曲線圖 .....	85
圖 4- 32 聚乳酸與混煉過 10 分中的聚乳酸之衝擊強度 .....	88
圖 4- 33 聚乳酸以環氧樹脂(828)進行擴鏈與添加不同濃度催化劑之 衝擊強度.....	89
圖 4- 34 聚乳酸以環氧樹脂(1010)進行擴鏈與添加不同濃度催化劑之 衝擊強度.....	90
圖 4- 35 聚乳酸以環氧樹脂(ELF)進行擴鏈與添加不同濃度催化劑之 衝擊強度.....	91
圖 4- 36 聚乳酸之衝擊斷面 .....	93
圖 4- 37 混煉過 10 分鐘聚乳酸之衝擊斷面.....	93
圖 4- 38 P840 之衝擊斷面 .....	95
圖 4- 39 P841 之衝擊斷面 .....	95
圖 4- 40 P842 之衝擊斷面 .....	95
圖 4- 41 P880 之衝擊斷面 .....	96
圖 4- 42 P881 之衝擊斷面 .....	96
圖 4- 43 P882 之衝擊斷面 .....	96
圖 4- 44 P140 之衝擊斷面 .....	98
圖 4- 45 P141 之衝擊斷面 .....	98
圖 4- 46 P142 之衝擊斷面 .....	98
圖 4- 47 P180 之衝擊斷面 .....	99
圖 4- 48 P181 之衝擊斷面 .....	99
圖 4- 49 P182 之衝擊斷面 .....	99
圖 4- 50 PF40 之衝擊斷面 .....	101

圖 4- 51 PF41 之衝擊斷面 .....	101
圖 4- 52 PF42 之衝擊斷面 .....	101
圖 4- 53 PF80 之衝擊斷面 .....	102
圖 4- 54 PF81 之衝擊斷面 .....	102
圖 4- 55 PF82 之衝擊斷面 .....	102
圖 4- 56 純聚乳酸與混煉過不同時間的聚乳酸之黏度對剪切速率關係 .....	106
圖 4- 57 聚乳酸添加環氧樹脂(P84)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪 切速率的關係 .....	110
圖 4- 58 聚乳酸添加環氧樹脂(P88)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪 切速率的關係 .....	111
圖 4- 59 聚乳酸添加環氧樹脂(P14)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪 切速率的關係 .....	116
圖 4- 60 聚乳酸添加環氧樹脂(P18)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪 切速率的關係 .....	117
圖 4- 61 聚乳酸添加環氧樹脂(PF4)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪 切速率的關係 .....	121
圖 4- 62 聚乳酸添加環氧樹脂(PF8)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪 切速率的關係 .....	122

# 壹、緒論

## 1.1 研究背景與動機

塑膠在人類的生活上已經是不可或缺的產物，然而塑膠是以石油為基材，雖然方便，但在廢棄物回收上卻一直是很大的問題，目前這些塑膠廢棄物的處理方法有：(1)焚化法、(2)掩埋法、(3)回收法三種[1]。但這些方法都存在一些不易改善的缺點，列如(1)焚化法會產生大量的二氧化碳，在目前以節能減碳為努力目標的社會上，是相互違背的。且石油為不可再生能源，隨著大量使用消耗，遲早會枯竭，也因為石油是有限資源，在開發生產需求不減下，導致目前國際油價不斷攀升。因此，期望以生物可分解性塑膠來替代以石油為基材所生產的塑膠。

生物可分解材料其發展潛力在於它以澱粉類植物系材料為基底，可以減少對石化材料的依賴，經適當回收並分解，可降低二氧化碳帶給環境的汙染，擁有節能減碳等優點。在生物可分解性塑膠中又以聚乳酸(PLA)的取得方式及價格條件最為有利。聚乳酸具有良好的生物相容性、生物可分解性、硬度、透明度，但在耐熱、耐久性和韌性方面略有不足。聚乳酸常應用於生醫材料或一次性用品，如：餐具、食品包材等等，藉由聚乳酸發展生物共混塑膠材料，便能更廣泛應用於高值化可重複商品，如：3C 電子產品、傢俱、手機等等。

## 1.2 研究目的

本實驗研究重點在於聚乳酸的擴鏈與再生利用，以聚乳酸與環氧樹脂反應，來達到聚乳酸鏈增長，且使回收之聚乳酸擴鏈後再利用。

## 貳、文獻與回顧

### 2.1 聚乳酸性質與特性

#### 2.1.1 聚乳酸的簡介

聚乳酸主要原料為澱粉類的植物系材料，如玉米、小麥、蔗糖等，從中提取出澱粉，經由酵素分解成葡萄糖後，在經過發酵得到聚乳酸的單體乳酸。聚乳酸具有優良的生物可吸收性(bioresorbable)、生物相容性(biocompatible)、生物可分解性(biodegradable)、無毒，其分解後的乳酸可以參與人體的醣類代謝循環，可在生醫材料上應用於人體；若將聚乳酸做成一般生活上的日常用品，經過生物分解，可形成二氧化碳及水，對環境亦無污染。早期聚乳酸因為容易水解而不利於應用，現在藉由許多方法改善聚乳酸性質，並藉由較一般塑膠容易分解的特性，滿足現今對綠色環保與節約能源的需求，而受到廣泛應用。但聚乳酸的缺點為，質硬、脆性、衝擊強度差、室溫保存物性會降低等。

聚乳酸是一種由乳酸聚合而成的熱塑性聚酯。乳酸分子含有不對稱碳原子(chiral center)，而有不同光學活性(optical activity)與光學異構物(enantiomers)。光學活性是依其偏極光化光旋轉方向而區分：若偏極光穿過物質後向右旋(+);若偏極光穿過物質後向左

旋(-)。再依據碳不對稱中心的周圍分子空間排序來定義：原子或基團由大到小的排列次序，若呈順時鐘排列(D)；若呈逆時中排列(L)。因此乳酸分子有兩種光學異構物，分別為 D(+)與 L(-)，如圖 2-1[1]。L(-)-Lactic acid 為人體組織的天然代謝物，容易從體內排出。由於乳酸分子中同時具有羥基和羧基，因此兩個乳酸分子之間可進行酯化反應形成環狀雙分子(cyclic dimer)，又稱為丙交酯(Lactide)。丙交酯可分為 D(+)-Lactide、L(-)-Lactide 與 meso-Lactide 三種立體異構物，其中 D(+)-Lactide 和 L(-)-Lactide 具有旋光性，meso-Lactide 為不具旋光性的內消旋異構物。若將 D(+)-Lactide 和 L(-)-Lactide 對半混合組成，稱之為外消旋異構物 DL-Lactide。異構物結構圖如圖 2-2[2]。

在聚合物結構方面，L(-)-Lactide 開環聚合可以得到 L 型聚乳酸，簡稱 PLLA，由 D(+)-Lactide 開環聚合可以得到 D 型聚乳酸，簡稱 PDLA。PLLA 與 PDLA 的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)結構，而 DL-Lactide 開環聚合可以得到 DL 型聚乳酸，簡稱 PDLLA，而由 meso-Lactide 可以得到 meso 型聚乳酸，簡稱 meso-PLA，PDLLA 和 meso-PLA 的分子鏈為不規則排列，而呈現無定型(amorphous)結構。在 1997 年，Hyon 等人使用環狀雙分子開環聚合合成聚乳酸，在不同反應溫度與反應時間，並不

會改變聚乳酸的光學旋轉方向。

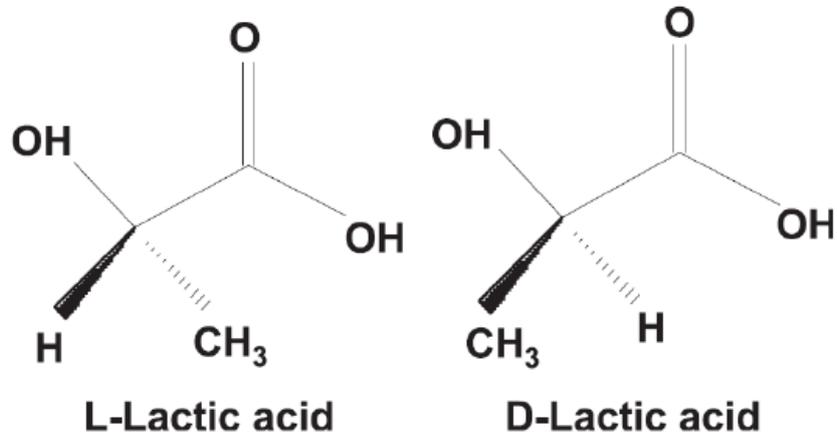


圖 2-1 左旋乳酸與右旋乳酸[1]

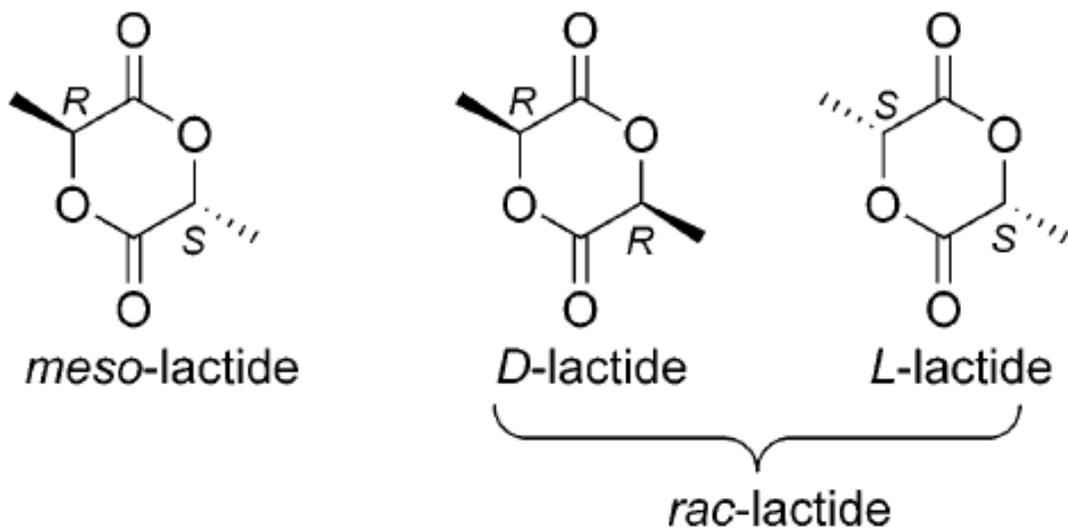


圖 2-2 丙交酯的立體異構物[2]

## 2.1.2 聚乳酸的合成

合成聚乳酸主要有兩種方式[1]，一種是將乳酸原液直接進行縮聚反應 (polycondensation)；另一種是將丙交酯(lactide)進行開環反應 (ring-opening polymerization)。縮聚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。圖 2-3 為工業上合成聚乳酸的流程圖 [1]。

縮聚反應通常是將乳酸加熱，直接在  $130^{\circ}\text{C}\sim 190^{\circ}\text{C}$  反應，反應過程中乳酸縮聚產生的水，可藉由真空或通氮的方式移除，也可以使用催化劑如 antimony oxide( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )或 stannous octoate( $\text{Sn}(\text{oct})_2$ )加速反應。

開環聚合反應通常是將乳酸縮聚成寡聚物，再脫水形成環狀雙分子 lactide，再進行開環聚合反應。此方法最大好處在於聚合過程中不必增加除水步驟，同時單體環狀雙分子和產物線性高分子的物理性質不一樣，容易去除乾淨未反應的環狀雙分子。開環聚合的方法又可分為兩種，第一種方法為溶液聚合法(solution polymerization)，單體在溶劑中聚合。另一種方法是熔融法，又稱整體聚合法(bulk polymerization)，單體聚合在高於熔點的溫度下反應，不需添加任何溶劑。

溶液聚合法主要是將單體溶於適合的溶劑中聚合，溶劑需選擇單體與高分子都能溶解的溶劑，起始單體溶液濃度也必須控制，避免聚合後的高分子濃度太高而造成溶液黏度太高，而有混合不均勻的情形；也因為是溶液聚合，所以熱傳問題並不嚴重，這是溶液聚合反應的優點。當溶液聚合反應結束後，直接使溶劑揮發或加入大量非溶劑(non-solvent)降低溶解度，析出高分子，殘餘溶劑經真空乾燥去除。此方法在反應過程中，需要使用大量溶劑，雖然溶劑可藉由真空乾燥去除，但還是無可避免微量溶劑分子殘留在高分子中，可能會對高分子降解特性造成影響而不利於應用。

整體聚合法是將單體在高溫高於單體熔點下，單體在熔融狀態時進行聚合反應。反應過程中，高分子產物會溶解在熔融態的單體中，增加反應系統黏度，而黏度增加會阻礙產物與單體的混合，並產生熱傳問題，在大反應槽中，熱傳問題影響將是必須解決的重要問題。整體聚合反應是將單體與催化劑放入反應器中，反應器經真空封閉或通入氮氣，再放入恆溫油浴槽中，反應結束後將反應器放入冰水使反應終止。反應後將高分子溶解在二氯甲烷、氯仿中，再將高分子溶液過濾後加入過量非溶劑，如冰甲醇或甲醇含 10% 水，未反應單體、低分子量寡聚體與催化劑會繼續溶解在溶液中，高分子則被沉澱析出，純化後的高分子再經真空乾燥烘乾。

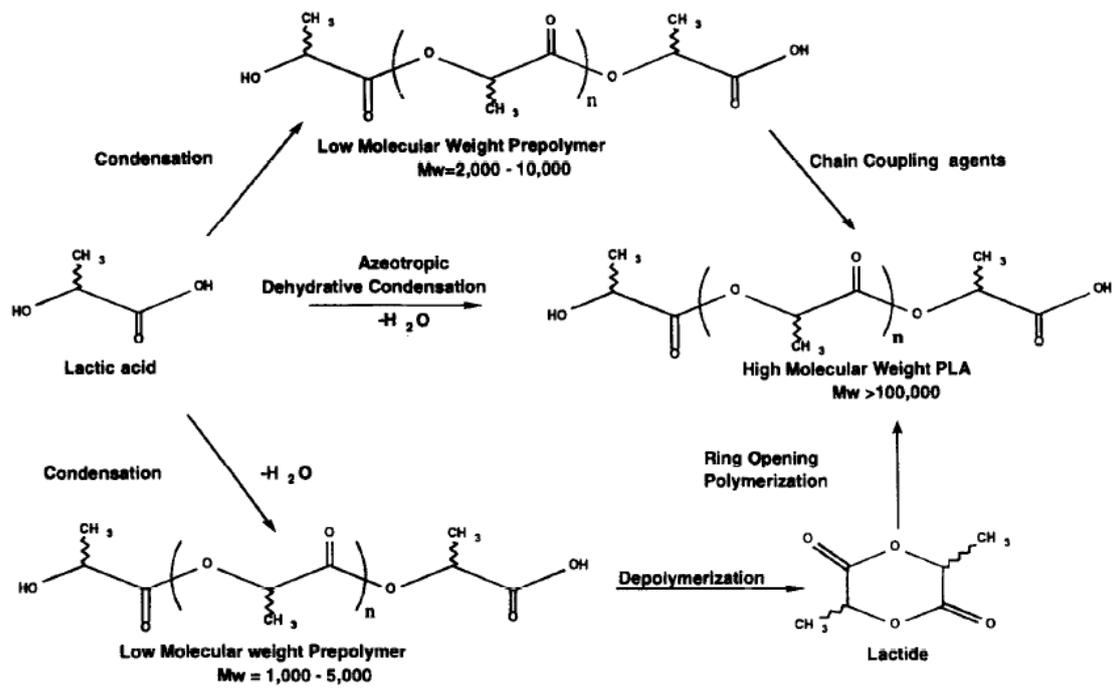


圖 2-3 聚乳酸的合成方法[1]

### 2.1.3 聚乳酸的熱裂解

生物可分解高分子之加工熱穩定性與裂解行為易於高溫環境下受少量水分、添加物等因素之影響，進而造成生物可分解高分子材料之物性與機械性質下降。如聚乳酸熱裂解主要分為三個階段，如圖 2-4，第一階段：聚乳酸溫度低於 300°C 時，無明顯熱裂解發生。在 320~380°C 為第二階段，該溫度範圍內發生激烈熱裂解，並在 360°C 時達到最大降解速率，此時重量損失約為 60%。而後隨著溫度增加，降解速率逐漸降低，在 400°C 左右反應結束，此為最後第三階段。

2009 年大連理工大學的聚乳酸熱裂解研究使用 TG(TG209 F1)/FT-IR 聯用技術，結果顯示聚乳酸在 320°C~370°C 範圍內發生劇烈熱裂解反應，且在 359°C 時出現最大熱重損失，並檢測出 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、CO 等熱降解氣體[3]。

1997 年 O. Wachsen 等用 tin-(II)-octanoate 以開環聚合法自聚 PLA，並分別測試經純化過和不純化之 PLA 在不同溫度、加熱時間下分子量的變化，如表 1，分子量會隨加熱溫度越高、加熱時間越長而分子量越低[5]。

2008 年成功大學洪永璋等人，利用 18g 聚乳酸與 10g silica 以 72g DMAc 在 150~155°C 持續加熱攪拌至融熔為止，再將其製程 0.2mm 的薄膜，用 TGA 以不同的升溫速率探討其熱性質，如圖 2-5，分別用四

種升溫速率，10、30、50、70°C/min 做測試，由圖中可看出，當升溫速率低時，受熱時間長，導致其最大裂解溫度較低。隨升溫速率增加，受熱時間越短，最大裂解溫度就越高[6]。

圖 2-6 為黃玉錡等人在 1990 年以聚乳酸在經過不同加熱時間後之 DSC 升溫曲線，聚乳酸在 160°C 左右的熔融峰，會隨受熱時間越久，其峰的範圍變得越寬廣，範圍越寬代表分子範圍分佈越廣，亦即有熱降解現象[7]。

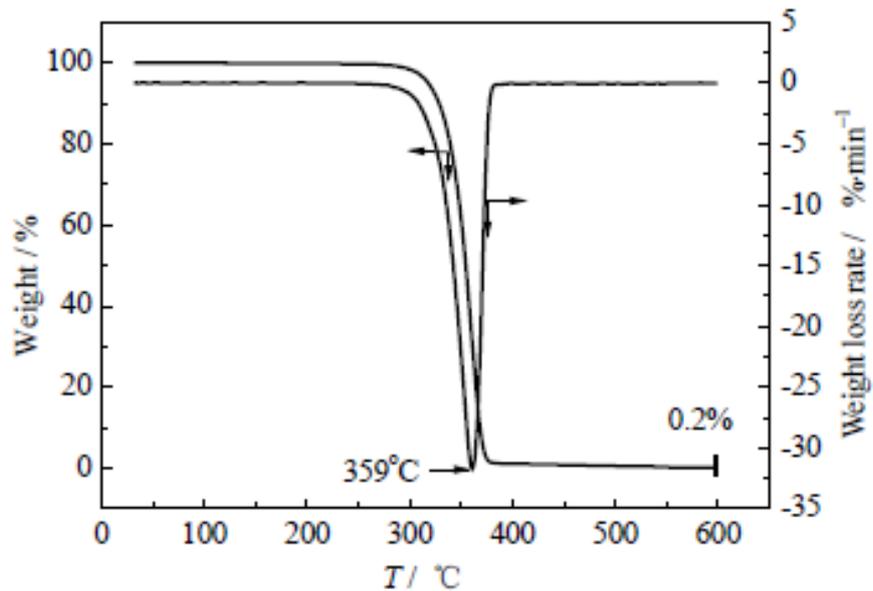


圖 2-4 聚乳酸的裂解行為[3]

表 1 純化和未純化之 PLA 在不同加熱時間、溫度下分子量變化[5]

T (°C)	180		190		200		210		230	
PLA	Purif.	Crude								
$t$ (min)	$M_n$ (kg/mol)									
0	60	57	60	57	60	57	60	57	60	57
10	61	56	56	58	51	53	48	58	42	25
15	54	52	51	56	44	52	42	46	36	29
20	65	53	54	52	45	55	38	46	28	30
30	66	52	51	51	38	48	30	43	16	21
60	67	43	37	42	32	38	15	30	8	7

$t$ (min)	$M_w$ (kg/mol)									
0	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
10	103	102	99	99	93	100	92	89	95	71
15	105	101	99	93	87	99	87	81	68	69
20	107	100	95	91	89	95	83	83	72	63
30	106	95	90	91	80	88	72	76	59	47
60	106	94	80	80	73	78	63	59	45	31

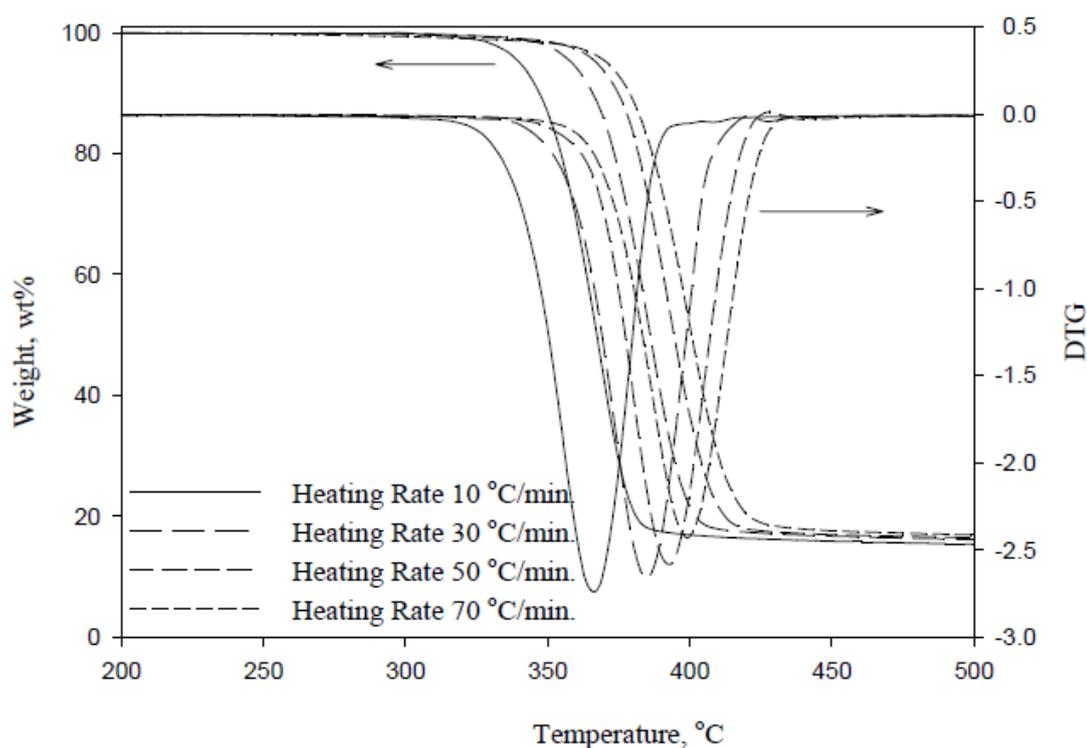


圖 2- 5 18gPLA 和 10g silica 在不同生溫速率 10、30、50 和 70°C/min 的熱重分析和熱差分析結果[6]

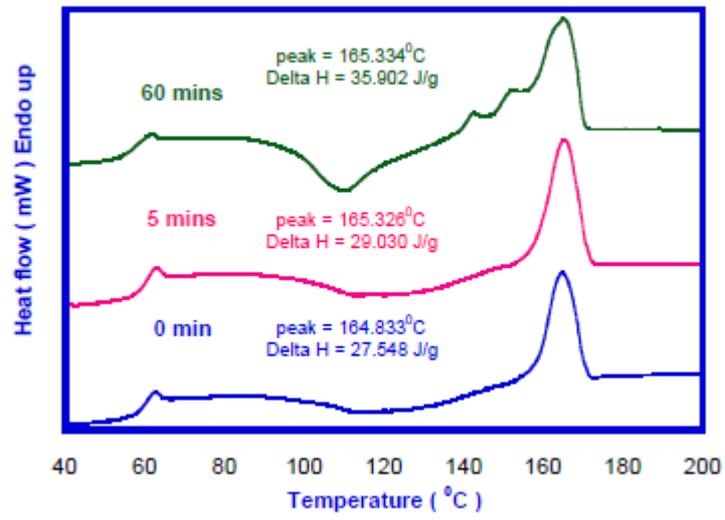


圖 2-6 聚乳酸在不同加熱時間之 DSC 二次升溫曲線圖[7]

## 2.1.4 聚乳酸的水解

聚乳酸的分解分為兩階段，初期先進行水分解，聚乳酸經水分解成乳酸與聚乳酸寡聚物，分子量下降，接著進行第二階段生物分解，乳酸與聚乳酸寡聚物經過生物分解成二氧化碳與水。在初期分解階段不需要微生物，這是聚乳酸的重要特性之一。以常溫 25°C 為例，需半年後才開始觀察到水解，一年後開始觀察到生分解。如果將聚乳酸置於類似堆肥的高溫、高含水率環境下，聚乳酸就可以加速進行分解 [4]。

聚酯類高分子進行水解反應時，先從末端酯鍵與水發生反應產生羧基團(carboxylic acid end group)，羧基是一種親水基，會增加水分子在聚合物中的擴散速率，提高水分子與酯鍵的反應，然後產生更多羧基團，加速聚酯類高分子進行水解反應，稱之為自催化水解反應。1994年，Vert 等人將 PLA 薄膜，浸入 37°C、pH=7.4 的磷酸鹽緩衝溶液中，發現聚乳酸內部水解速度比表面水解速度慢，這是聚乳酸內部自催化水解反應的效果 [46]。

聚乳酸的水解機制主要分為兩種：一種是高分子整體分子量隨著水解時間增加而下降的主體侵蝕機制(bulk erosion mechanism)；一種是由材料表面開始降解，內部主要分子量不隨水解時間改變的表面侵蝕機制(surface erosion mechanism)。當水分子擴散至高分子內部的速

度比水解速度快時，水解機制為主體侵蝕機制，反之，當水分子擴散至高分子內部的速度比水解速度慢時，水解機制則為表面侵蝕機制。在近 20 年間 Tsuji 團隊對聚乳酸水解的現象曾進行持續性的研究：他們發現聚乳酸在磷酸鹽緩衝溶液(pH7.4)中，主要經由整體侵蝕機制 (bulk erosion mechanism) 進行水解；而在鹼性溶液(pH12)中，主要經由表面侵蝕機制進行水解。他們也將厚度 25  $\mu\text{m}$  與 50  $\mu\text{m}$  聚乳酸薄膜在 pH12 鹼性溶液中水解，發現不同厚度的薄膜單位面積的重量損失相近[47-49]。

2001 年，Jong 等人將聚乳酸寡聚物放入不同 pH 溶液中水解，推測在鹼性溶液中會先分解成較低分子量的聚乳酸寡聚物跟中間產物 lactide，lactide 再被水分解成乳酸；而在酸性溶液中則會直接分解為低分子量聚乳酸寡聚物跟乳酸[50]。

Raghuvanshi 等人將聚乳酸水解分為三個階段，第一個階段是高分子主鏈上的斷鍵，這時期高分子的分子量會明顯下降，但是重量沒有明顯損失，到了第二階段，聚乳酸的重量會急速下降，分子量也持續下降，最後第三階段，聚乳酸分解成水溶性寡聚物與乳酸，完成整個高分子材料的溶解[51]。

## 2.1.4 聚乳酸的結晶

聚乳酸經由不同結晶過程條件而有 $\alpha$ 、 $\beta$ 或 $\gamma$  3種型式的晶體結構。 $\alpha$ 型晶體為最常見最穩定的型態，可藉由冷結晶(cold crystallization)或熔融結晶(melt crystallization)生成，具有 $10_3$ 螺旋鏈結構(helices chain conformation)； $\beta$ 型晶體是藉由 $\alpha$ 型晶體在高拉拔與高溫的拉伸下生成，具有3-fold螺旋鏈結構； $\gamma$ 型晶體在hexamethylbenzene環境下，以磊晶成長(epitaxial growth)的結晶[8、9]。近幾年觀察到新的雜亂結晶(disordered crystal)形式稱為 $\alpha'$ 晶體，在低溫結晶中生成。 $\alpha$ 型晶體在高溫退火(annealing)轉換過程中可以發現 $\alpha'$ 型晶體，不同退火溫度與時間會影響 $\alpha'$ 與 $\alpha$ 型晶體間的轉換程度[8]。

一般而言，結晶上的差異，可由晶格參數來加以辨別。Miyata 與 Masuko 等人[10]推定 $\alpha$ 結構的晶格參數  $a=1.078\text{nm}$ ， $b=0.605\text{nm}$ ， $c(\text{fiber axis})=2.87\text{nm}$ ；Eling 等人[11]推論出 $\beta$ 結構的晶格參數  $a=1.031\text{nm}$ ， $b=1.821\text{nm}$ ， $c(\text{fiber axis})=0.900\text{nm}$ 。

分子量的大小對結晶的多寡也是有一定的影響，cam 等人[12]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。Ikada 等人[13]將聚乳酸在空氣中加熱，發現熱裂解後的小分子會促進聚乳酸晶型的成長速率。

圖 2-7 為聚乳酸在 105°C 充滿氮氣的真空烘箱中進行不同退火時間的 DSC 圖，聚乳酸經過退火後其再結晶會消失，且融熔熱會增加，3 小時後熔融峰出現分離情況，此表示儘管在氮氣真空烘箱中亦會有降解行為發生，隨退火時間增加，其熔融熱焓也增加，在 96 小時達到最大值[7]。

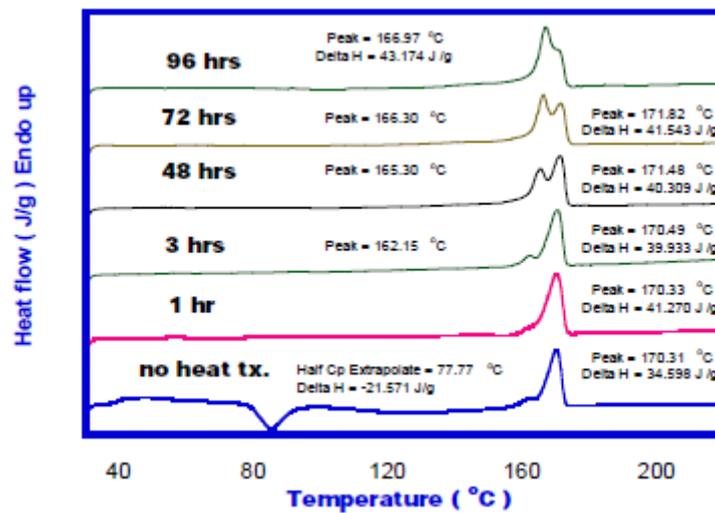


圖 2-7 聚乳酸在 105°C 氮氣中不同退火時間之 DSC 升溫曲線圖[7]

## 2.1.5 聚乳酸的流變行為

高分子的流變行為受溫度、剪切速率、分子量與分子結構的影響，在加工過程中，過高的溫度或剪切速率都會使 PLA 熱裂解，但其流動性也相當重要。

2001 年 HANS J. LEHERMEIER 與 2000 年 Liviu-Iulian Palade 等人在聚乳酸中添加 tris(nonyl-phenyl) phosphite (TNPP) 來增加聚乳酸在加工時受高溫剪切作用的穩定性[37][38]。

2004 年 YINGWEI DI 等人利用批示混練機將有機黏土 30B 加入聚乳酸中，讓 30B 均勻分布在聚乳酸中，因 30B 的顆粒會阻礙聚乳酸分子的流動，導至聚乳酸的黏度大幅增加[39]。

1999 年 Qi Fang 等人以自聚的聚乳酸來探討在結晶與非結晶兩種情況下，不同溫度與不同剪切速率下的黏度。結果顯示，結晶的聚乳酸黏度會大於非結晶的，且兩者的黏度都會隨著溫度與剪切速率的增加而下降[41]。

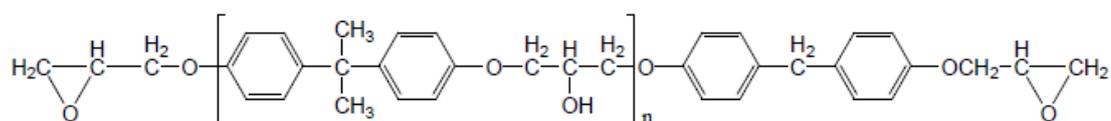
1999 年 JUSTIN J. COOPER-WHITE 等人研究不同分子量的聚乳酸在不同溫度下的黏度變化。利用 RDSII 在 8mm 平行板 170-220°C 下測量其黏度，結果顯示當分子量越大與溫度越低時黏度會越大[42]。

## 2.2 環氧樹脂性質與特性

環氧樹脂主要是由一個氧原子與兩個碳原子形成環狀化合物的高分子樹脂，最早由瑞士的 Pierre Castan 和美國的 Sylvan Greenlesse 共同提出，直接將環氧氯丙烷(epichloro hydrin)與雙酚 A (bisphenol-A)反應，得到環氧樹脂。環氧樹脂具有良好的耐化學性質、接著性、吸濕性、電絕緣性、粘結性、容易製備與價格低等特性，以直接或間接使用的形式滲透到日常生活用品與高新技術領域，例如：飛機、航天器中的複合材料、大型積體電路的封裝材料、發電機的絕緣材料、機械土木建築用的膠粘劑、汽車底漆、面漆、食品罐頭內壁塗層和金屬抗蝕電泳塗裝等。

環氧樹脂的特點主要為分子鏈上具有環氧基，生成的環氧基的方法與原料不同，使得環氧樹脂種類眾多。環氧樹脂的合成方法主要有兩種，一種是將以含有羥基、縮酸基與氨基等活潑氫的化合物，與含有環氧基團的化合物反應；另一種是將含有烯鍵的化合物經過氧化形成環氧基團。第一種合成的環氧樹脂可分為五大類：

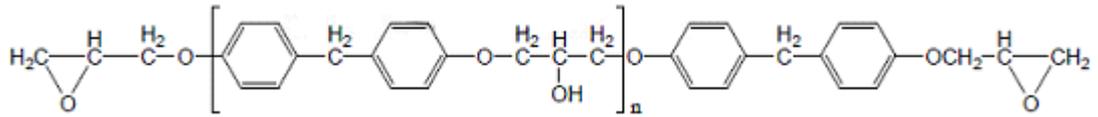
一、雙酚 A 型環氧樹脂(Diglycidyl Ether of Bisphenol-A，DGEBA，BPA)



可分為液態與固態，n 值 0~0.8 為液體，若混合其他環氧樹脂與

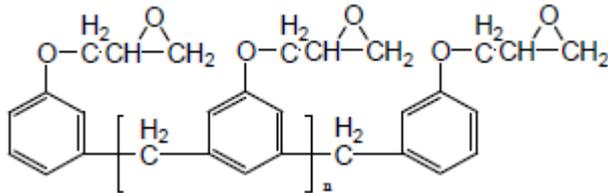
奈米粒子可增強機械與耐熱性質。

二、 雙酚 F 型環氧樹脂(Diglycidyl Ether of Bisphenol-F, DGEBF, BPF)

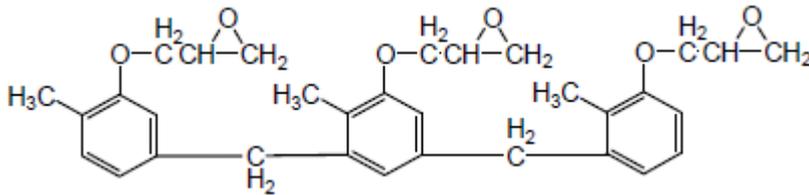


當 n 值為 0.1 左右時為液體，最大特徵為低黏度。當 n 值為 2~4 的固體環氧樹脂，機械性質與加工性較佳。

三、 Phenol Novolac 型環氧樹脂

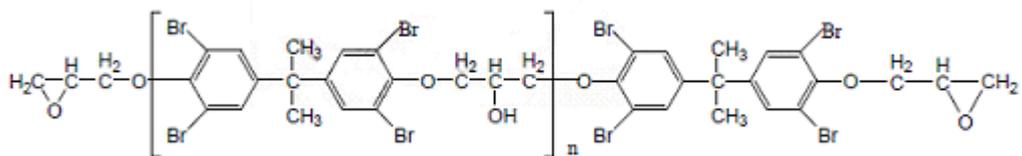


四、 Cresol Novolac 型環氧樹脂



Novolac 型環氧樹脂具有 Phenol Novolac 型與 Cresol Novolac 型兩種形式。這類型環氧樹脂是多官能基環氧樹脂，硬化後架橋密度高，具有高耐熱與耐藥性，缺點過於硬脆。

五、 溴化環氧樹脂



溴化環氧樹脂主要可分為(1)四溴化 BPA 型(2)溴化 Phenol Novolac 型(3)溴化環氧樹脂改質型。而大部分的溴化環氧樹脂都以四溴化 BPA 型(TBBPA)為原料，因為其具有較高的耐熱性。

第二種含有烯鍵的化合物合成的環氧樹脂種類也不少，大多是具有脂環結構的環氧化合物，如 3,4 環氧環己烷縮酸-3,4-環氧環己基甲酯、二氧化乙烯基環己烯等，這類型環氧樹脂的黏度偏低，耐溫性能及耐光性能較好，但是生產成本高，使用量較少。

目前使用最廣泛的環氧樹脂為雙酚 A 型(BPA)環氧樹脂，圖 2-9 為雙酚 A 型環氧樹脂結構與單體機能。合成雙酚 A 型環氧樹脂的反應條件不同，可得到不同 n 值的環氧樹脂，n 值小的環氧樹脂分子量小，環氧當量小，環氧值(每 100 克樹脂所含的環氧基數)大，為黏稠的液態，當 n 值增加，黏度也增加，進而得到固態的環氧樹脂，分子量較大，交聯度較小，柔韌性較好，但高溫性能較差。液態的雙酚 A 型環氧樹脂利於工業上加工，廣泛應用於黏著劑、塗料、電子材料等用途。搭配不同類型硬化劑如酸酐、一級胺與二級胺等進行硬化反應，得到不同性質的固化環氧樹脂，而有多樣化的應用。因此環氧樹脂具有以下特性：

- 一、容易硬化：隨著硬化劑不同，硬化溫度約在 5°C~150°C 之間。
- 二、低體積收縮率：因為環氧樹脂的重排性很小，在硬化過程的

體積收縮率約只有 3%遠低於一般樹脂的 10%，可以運用在對於尺寸精密度要求較高的用途上。

三、 高接著性：經過硬化後的環氧樹脂，產生含有極性的氫氧基與醚基，提高環氧樹脂的接著性。

四、 良好的絕緣性質：經過硬化後的環氧樹脂鏈上有雙鍵結構的極性官能基，因為雙鍵的共振能有效吸收外來電子，進而阻止電子傳送，而有良好的絕緣性質。

五、 良好的機械性質：硬化時架橋密度高，低收縮率也能減少應力的產生，而有良好的機械性質。

六、 高抗化性：經過硬化後的環氧樹脂氧原子上的電子對會產生共振，形成抗酸鹼的特性。

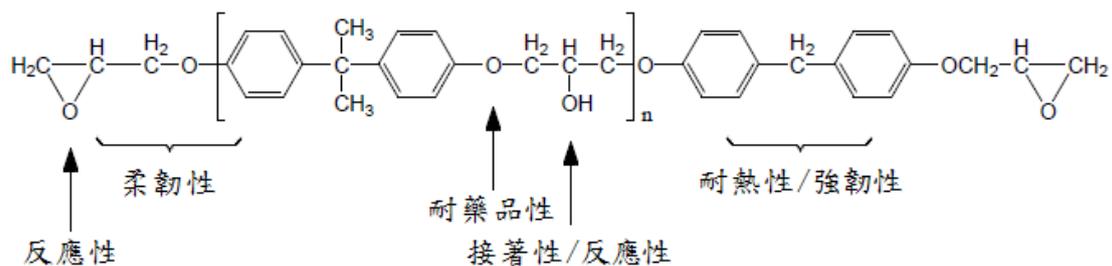


圖 2-8 雙酚 A 型環氧樹脂結構與單體機能

## 2.3 聚乳酸的擴鏈

### 2.3.1 環氧樹脂

目前以聚乳酸與環氧樹脂為反應物合成共聚物的相關文獻：2007年，Zhou 等人使用左旋乳酸合成聚乳酸寡聚物，以丁二酸酐(succinic anhydride)改質聚乳酸寡聚物的末端官能基，製成雙酸(dicarboxylated)聚乳酸的預聚物，再以雙酚 A 型環氧樹脂為擴鏈劑(chain extension)，添加催化劑四丁基溴化銨(tetrabutylammonium bromide, TBAB)與雙酸聚乳酸反應，得到黏度均分子量為 87900 的聚乳酸[16]。

2006 年，Xu 等人將左旋乳酸與己二酸(adipic acid)反應，得到末端酸官能基的聚乳酸預聚物，再接枝雙酚 A 型環氧樹脂，製成聚乳酸雙酚 A 共聚物。之後再將共聚物與左旋乳酸寡聚體或右旋乳酸寡聚體混摻，發現聚乳酸雙酚 A 共聚物與右旋乳酸寡聚體混摻的立體異構物，有良好的熱性質，較高的熔融溫度與較快的結晶速率[17]。

2003 年，Nilmini 等人以左旋丙交酯、雙酚 A 型環氧樹脂與 6F-Bis-A(4,4'-hexafluoro-isopropylidenediphenol)，添加催化劑 18-Crown-6/KCl，合成三嵌段共聚物[18]。

2009 年，Calafel 等人將聚左旋乳酸(PLLA)與雙酚 A 型環氧樹脂(DGEBA)溶液法混摻，推論在高溫環境下，雙酚 A 型環氧樹脂與熔融態的聚乳酸是相容的，隨著雙酚 A 型環氧樹脂含量提高，混摻的混合

物熔點會逐漸下降，表示在 PLLA/DGEBA 混摻系統中發生某種作用力互相影響(interaction)，在高雙酚 A 型環氧樹脂含量的混合物，生成的結晶偏向於不完整的  $\alpha'$ 形結晶；在低雙酚 A 型環氧樹脂濃度的混合物， $\alpha'$ 形結晶較明顯，並且在 DSC(熱微差掃描儀)觀察到  $\alpha'$ - $\alpha$  轉換的放熱峰[19]。

## 2.3.2 異氰酸酯

異氰酸酯的種類有很多，例如，1,6-hexamethylene diisocyanate、isophorone diisocyanate、4,40-dicyclohexylmethane diisocyanate、和1,4-butane diisocyanate等等都曾經用來與聚乳酸進行擴鏈，分子量的範圍都在10萬到30萬[20]。

1999年WEI等人用辛酸亞錫自聚數量分子量為5800的聚乳酸，接著再以莫爾比NCO/OH:4的異氰酸酯(MDI)在175°C下反應40分鐘進行擴鏈，得到數量分子量為15000的聚乳酸[21]。

2001年Jukka等人在150°C、60rpm下先將聚乳酸預熱熔融1分鐘，加入異氰酸酯(HMDI)，給予足夠的反應擴鏈時間後，再加入2,2'-bis(2-oxazoline)(BOX)，當莫爾比OH/NCO為1:1且COOH/OX為1:2時，分子量會從25000到10分鐘時的350000[22]。

2005年Jie Ren等人在180°C、100rpm下以自聚的聚乳酸加入異氰酸酯(TDI)，在實驗過不同反應時間、不同濃度比後得知，當OH/NCO=1:1.2時，分子量從一開始自聚的2萬上升到時間為120分鐘時的17萬[23]。

2003年Jukka V等人以自聚的聚乳酸先與2,20-bis(2-oxazoline)進行鏈連結(COOH/BOX=1:2)，然後再利用異氰酸酯(HDI)(OH/NCO=1:1.1)進行擴鏈，得到實驗結果為，分子量從自聚的2萬5

千左右上升到時間為120分鐘時的20萬[24]。

異氰酸酯具有毒性，且易於吸水，在混合聚乳酸時，我們不希望含有水分，這會使聚乳酸更容易降解，所以我們選擇環氧樹脂來做為擴鏈劑。

## 2.4 高分子流變學

流變學 (rheology) 為力學的一種，主要探討物質對於變形所產生的回應性質，粒狀或粉末的聚合體塑料加工成各種成品，只是經過某種程度的變形而已，因而了解聚合體的流變性質，有助於加工的進行，模具的設計以及製程的改善等。穩態流變是使用連續循環的方法，讓高分子流體受到一個固定的應變，並藉此提供一個等剪切速率施於流體上，當待檢測流體的流動達到一個穩定狀態時，測量產生的應力。在穩態流變測試中，控制的變數約有剪切速率、時間、溫度三種，而最常被探討的，大部分是剪切應力、剪切速率、剪切黏度、第一正向應力差等性質，但在本實驗所使用的材料，聚乳酸，這種熱塑性塑膠在加工製程上最重要的性質就是黏度，而穩態流變測試也最能夠模擬加工時的狀況。

黏度為度量高分子流體對於外加應變迫使其產生流動時的阻力。任何流動的產生，便是高分子聚合體在融熔狀態下，流體內分子鏈結彼此之間的協同運動所造成，但是它會受到鏈的糾纏，分子間作用力及交聯等因素而影響，這是阻力產生的主要原因。高分子融熔體的黏度即是在其產生流動時，阻礙流體流動程度的一種指標。

一般測量高分子融熔體黏度的儀器，大致可分為兩種，一種是毛細管流變儀，另一種是旋轉式流變儀。旋轉式流變儀包括圓筒式、錐

板式、平板式等。

在黏度的測量中，對於高分子流體，毛細管流變儀適合測量範圍是在一個較高剪切速率( $50 \text{ s}^{-1} \sim 10000 \text{ s}^{-1}$ )下的剪切黏度。而旋轉式流變儀適合測量的範圍則是在較低剪切速率( $0.01 \text{ s}^{-1} \sim 10 \text{ s}^{-1}$ )下的剪切黏度。

圖 2-9 說明不同流體黏度和剪切速率的關係。其中牛頓流體 (Newtonian Fluid) 的黏度不隨著剪切速率而改變。膨脹性流體 (Dilatant Fluid) 的黏度隨著剪切速率增加而增加。擬塑性流體 (Pseudoplastic Fluid) 的黏度隨著剪切速率增加而減小。

賓漢流體(Bingham)預測，當施加一大於降伏應力之作用力於一個熔融的聚合體或是彈性體時，它們會像液體一樣馬上產生流動， $\eta_p$ 是一種特徵黏度，用來描述黏塑性流體； $\eta_p$ 會隨著剪切速率的改變而不同，所以有人稱其為視黏度。對賓漢塑膠來說，一個典型的剪切應力與剪切速率所畫成的曲線是呈線性關係的， $\tau$ 是剪切應力， $\tau_B$ 是在零剪切速率下，剪切應力的截距，也就是降伏應力值，而 $\eta_p$ 則是曲線的斜率。

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}$$

$$\tau \geq \tau_B$$

但是賓漢模式只有說明擬塑性流體的實例，應用剪切應力，使得

物質抵抗不可逆變形的結構完全崩潰，並快速的超越降伏值。但對於大部分的高分子流體而言，在實際上的狀況是只有在較高的剪切應力或剪切速率作用下，才會呈現出線性的流動曲線。這是因為在高應力程度的作用力施加於黏塑性流體時，分子結構受到高剪切的作用，會先發生分散性行為，而後開始逐漸崩潰而無法表現出降伏行為[45]。

一般高分子流體並不易觀察到賓漢流體行為，其黏度與剪切速率的關係一般如圖 2-10，應該是一非線性流動行為的形式，在低剪切速率時有一個牛頓平原區，當剪切速率增加時，會形成一個冪次流區，呈現擬塑性流體的行為，圖中分為加工的四個方式，分別為壓縮成型、延壓、擠壓、注塑成型，可以依照圖中不同剪切速率所對應的黏度關係，選擇適當的加工方式。且通常工業上都在冪次流區進行加工，所以一般多以冪次(Power Law)描述之[25]，其中剪切應力( $\tau$ )、降伏應力( $\tau_y$ )、剪切速率( $\dot{\gamma}$ )的關係式如下：

$$\tau - \tau_y = k\dot{\gamma}^n \quad (2-1)$$

其中  $k$  為常數，與流體性質有關， $n$  值定義為流動指數 (flow index)，一般在 0.3-0.5 之間。當降伏應力( $\tau_y$ )遠小於剪應力( $\tau$ )時，

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (2-2)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{黏度}(\eta) \quad (2-3)$$

將 (2-3) 式取對數後可得到類似圖 2-10。

冪次律在牛頓平原區轉換至冪次區時有個不符合擬塑性流體的轉折角，而 P. J. Carreau 在 1968 年的博士論文中提出柯洛模式 (Carreau Model)，方程式(2-4)，改善了冪次律在牛頓平原區轉換至冪次區時所遭遇的轉折問題，其方程式結構大致與冪次律相同，但改善了冪次率在低剪切速率時所遭遇的問題。

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 + (\dot{\gamma} \lambda)^2 \right]^{\frac{(n-1)}{2}} \quad (2-4)$$

方程式中有三個自變數  $\mu_0$ 、 $n$  和  $\lambda$ ，分別代表零剪切速率黏度、高分子受剪切速率作用後解開糾纏的速率和高分子開始鬆弛的時間，藉著模擬實驗數據後我們即可得此三個變數之值。當  $\dot{\gamma}$  很大時，括弧中的 1 可以忽略，則

$$\mu = \mu_0 [(\dot{\lambda} \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} \quad (2-5)$$

式(2-5)回到冪次律模式。換句話說，當  $\dot{\gamma}$  很大時，柯洛模式相當接近冪次模式。當  $\dot{\gamma}$  很小時， $(\dot{\lambda} \dot{\gamma})$  項可被忽略，如此則可得到一接近常數的黏度值。

$$\eta = \mu_0 \quad (2-6)$$

對於關係到牛頓平原區的流體，柯洛模式比冪次律模式完整，然而因變數增加，使得模擬的困難度也增加[26]。

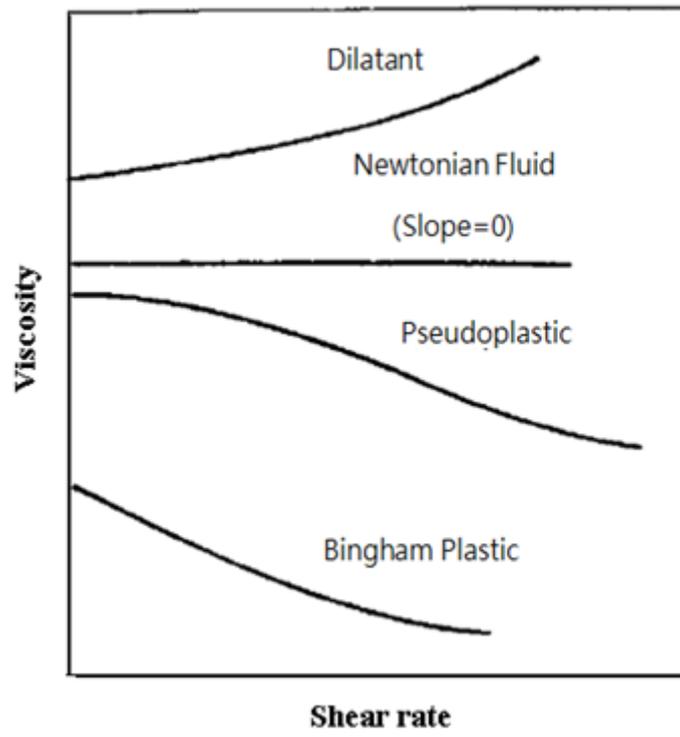


圖 2-9 黏度對剪切速率的關係[25]

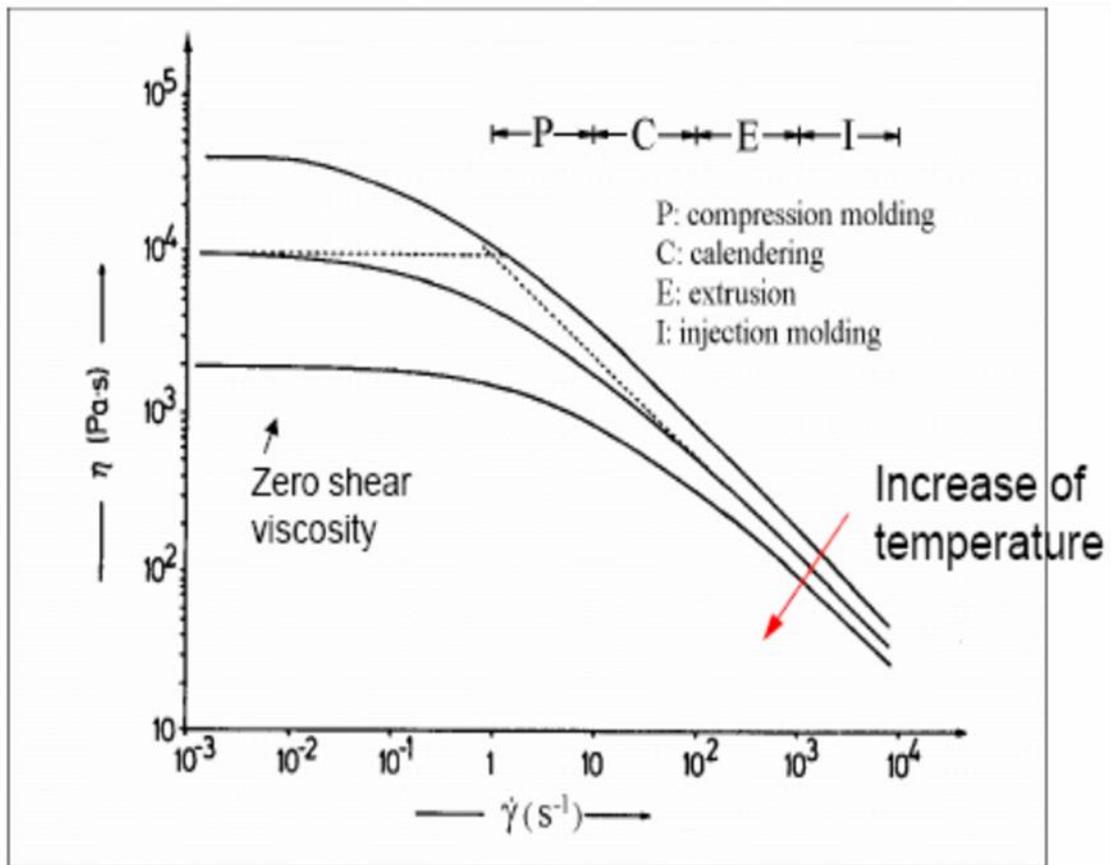


圖 2-10 黏度、剪切速率加工應用關係[25]

# 參、實驗方法

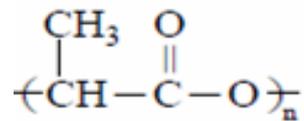
## 3.1 實驗藥品

### 1. 聚乳酸(Poly Lactic Acid)

來源：偉盟工業股份有限公司

分子量：130000

結構式：



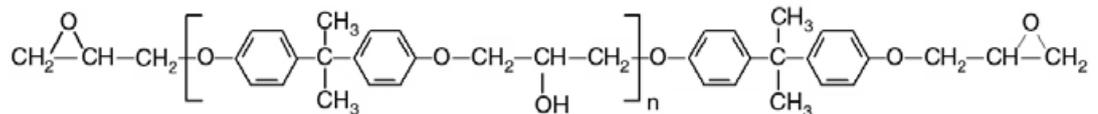
### 2. 環氧樹脂

來源：Shell

型號：epikote 1010

環氧當量：3030~4762 g/equivalent of epoxide

結構式：



### 3. 環氧樹脂

來源：Shell

型號：EPON 828

環氧當量：185-192 g/equivalent of epoxide



## 3.2 實驗儀器

1. 示差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

廠牌：Perkin Elmer

型號：Pyris 1

2. 膠體滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

廠商：SHIMADZU

型號：HPLC-20A

3. 旋轉示流變儀

廠商：Rheometrics

型號：Dynamic Analyzer RDAII

4. 毛細管流變儀

廠商：Dynisco

型號：LCR7000

5. 熱重分析 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

廠牌：TA Instruments

型號：Q50

6. 擺錘示衝擊試驗機

廠商：ATLAS

型號：CPI

7. X-ray 粉末繞射儀 (X-ray diffraction , XRD)

廠牌:Shimadzu

型號:XRD-600 K $\alpha$  ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ )

8. 熱場發射掃描式顯微鏡 (Thermal type Field Emission Scanning  
Electron Microscope , TFSEM)

廠牌 : JEOL

型號 : JSM7000F

9. 塑譜儀

廠商 : Brabender<sup>®</sup> GmbH & Co

型號 : Plastograph<sup>®</sup> E

### 3.3 實驗步驟

#### 3.3.1 塑譜儀融熔混煉法

塑譜儀混料分析使用之設備為塑譜儀(廠牌為 Brabender plastimeter，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 3-1 所示，實驗物料總重設定為 40g，進料溫設定為 180°C，轉速為 60r.p.m，將基材與不同型號、不同比例的環氧樹脂進行塑譜儀混煉實驗，直到達混料時間後，取出混料進行測試。



圖 3-1 塑譜儀轉子零件示意圖

### 3.3.2 融熔法合成聚乳酸和環氧樹脂共聚物

1. 先把 PLA 和環氧樹脂放入烘箱 70°C 下乾燥一晚，去除材料中的水分。
2. 將塑譜儀溫度設定在 180°C，轉速 60r.p.m，總混煉時間分別為 10、20、30、45、60 分鐘。
3. 秤取 40g PLA 以及羧基與環氧基比為 1 比 4 和 1 比 8 之環氧樹脂，先將 PLA 倒入，混三分鐘直至完全融熔後，再將環氧樹脂和四丁基溴化銨加入，製備聚乳酸和環氧樹脂共聚物。

將雙環氧基環氧樹脂 EPON 828、epikote 1010，多環氧基環氧樹脂 CNE-200ELF 分別以 8、1、F 代表。4、8 分別代表羧基與環氧基比為 1 比 4 和 1 比 8。P84、P14、PF4 為聚乳酸與不同環氧樹脂的羧基與環氧基比為 1 比 4 之共聚物，P88、P18、PF8 為聚乳酸與不同環氧樹脂的羧基與環氧基比為 1 比 8 之共聚物。

融熔法合成聚乳酸與環氧樹脂共聚物實驗條件整理表：

Epoxy \ TBAB 濃度	0phr	0.0625phr	0.125phr
P84	P840	P841	P842
P14	P140	P141	P142
PF4	PF40	PF41	PF42

Epoxy \ TBAB 濃度	0phr	0.0625phr	0.125phr
P88	P880	P881	P882
P18	P180	P181	P182
PF8	PF80	PF81	PF82

### 3.3.3 DSC 測試條件

測量聚乳酸與環氧樹脂共聚物的玻璃轉移溫度、結晶溫度與融熔溫度。將塑譜儀混煉後的產物，加熱至 180°C 熔融後，迅速放入液態氮中，使其快速冷卻，讓樣品不會在降溫過程中產生結晶。

1. 將起始溫度設定為 20°C 並維持 1 分鐘。
2. 溫度由 20°C 以 10°C/min 的速率升溫至 200°C。

### 3.3.4 GPC 測試方法

將合成出來的聚乳酸與環氧樹脂共聚物配製成濃度 1 mg/ml 的 THF 溶劑，配置在 20 毫升樣品瓶，將此樣品放入超音波震盪器，震盪 1 小時，使用濾頭過濾後為 GPC 測試樣品。

### 3.3.5 衝擊強度測試條件

1. 將塑譜儀混煉完的樣品，於 70°C 烘箱中一天，去除水氣。
2. 將烘乾的樣品去做熱壓，得到熱壓成型樣品，將熱壓樣品做 V 字切割後即為衝擊強度的樣品。

### 3.3.6 毛細管流變儀實驗條件

1. 將塑譜儀混煉完的樣品，於 70°C 烘箱中烘一天，去除水氣。
2. 將各種樣品，去做毛細管流變儀。溫度為 180°C，shear rate：  
50、100、1000、5000s<sup>-1</sup>。

### 3.3.7 RDA II

1. 將塑譜儀混煉完的樣品，用熱壓機壓在 200°C 下，壓成圓型薄片，熱壓時間為 3 分鐘。
2. 於 70°C 烘箱中烘一天，去除水氣。
3. 將各種樣品，去做 RDA II。溫度為 180°C，shear rate：0.01、0.1、1、10s<sup>-1</sup>。

### 3.3.8 XRD 測試方法

將薄膜樣品放置 XRD 載盤上，每分鐘掃 2 度，掃描角度從 2 度到 30 度。

### 3.3.9 SEM 測試條件

將衝擊實驗後的樣品取其斷面，置在 70°C 真空烘箱中乾燥一天，除去共聚物的水氣，接著將衝擊強度的斷裂試片裁成適當大小黏在模具上，鍍上一層白金，放置 SEM 中，看其斷裂面。

# 肆、結果與討論

## 4.1 聚乳酸裂解

### 4.1.1 熱裂解

聚乳酸在加工的過程中，因為對溫度的敏感，所以常常會有熱裂解的行為發生。我們將未經混煉過的 PLA 用毛細管流變儀在 180°C 下連續測試 3 次，並觀察其黏度變化，如圖 4-1。我們可以看到 PLA 在 180°C 的毛細管流變儀測試後，也會因為受熱產生熱裂解的行為，且黏度會隨測試次數越多而逐漸下降。圖 4-2 為在 70°C 下烘乾 12 小時的聚乳酸用塑譜儀分別混煉 180°C、190°C、200°C，在不同時間 10、20、30、45、60 分鐘時取樣，並量測其分子量，觀察其熱裂解情形。未經過混煉的 PLA 分子量為 13 萬左右，經過塑譜儀混煉後，分子量逐漸下降，在 45 分鐘後下降的幅度趨於平緩。提升混煉溫度後，可以發現，分子量隨混煉時間的下降幅度變大，且混煉溫度越高，其下降幅度就越大，但，在 45 分鐘後都會趨於平緩。在這張圖上就可以很明顯的看出 PLA 對溫度與混煉時間長短的影響，混煉溫度越高就裂解的越嚴重，而混煉時間越長，分子量則會因裂解逐漸下降。並且可以在圖 4-3 的 PDI 對時間做圖中看到，當混煉時間越長或混煉溫度越高使 PLA 裂解越嚴重時，PDI 就會變得越大，也就是分子量分布

越大。

圖 4-4 為 PLA 利用塑譜儀在 180°C 下混煉不同時間後的產物以毛細管流變儀在 180°C 下測試其混煉時間對黏度的影響，分別用 4 種不同混煉時間 0、10、30、60 分鐘來做測試。從圖中可知，PLA 會隨混煉時間越長所反應出的黏度會越低，與表 1 PLA 的分子量變化符合，分子量越低，黏度就越低。

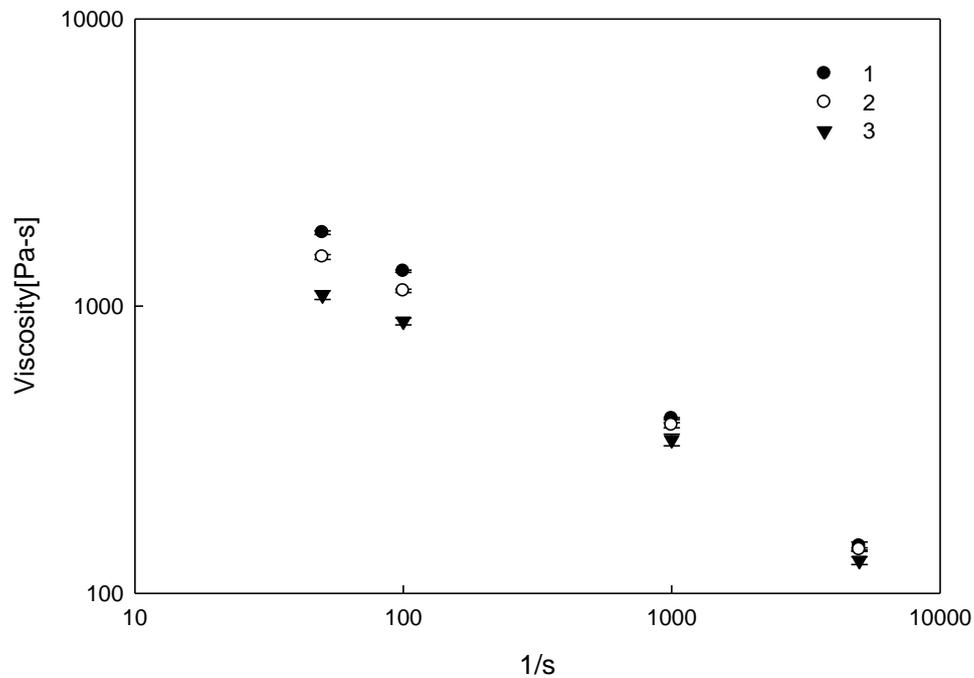


圖 4- 1 180°C 下聚乳酸連續測試 3 次毛細管流變儀後之黏度變化

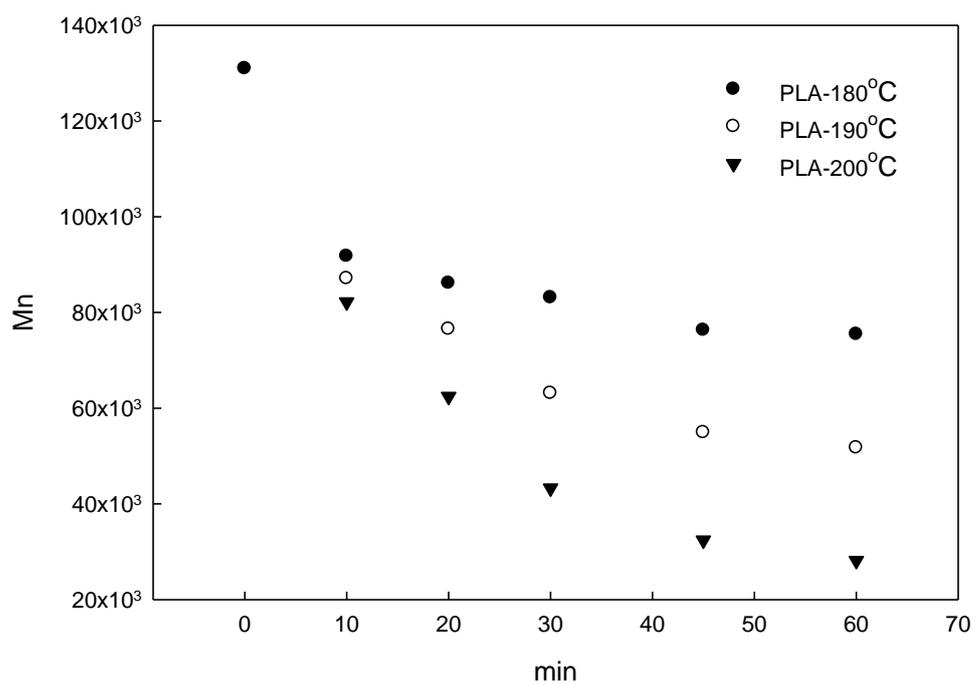


圖 4- 2 乳酸經不同混煉溫度與時間之分子量圖

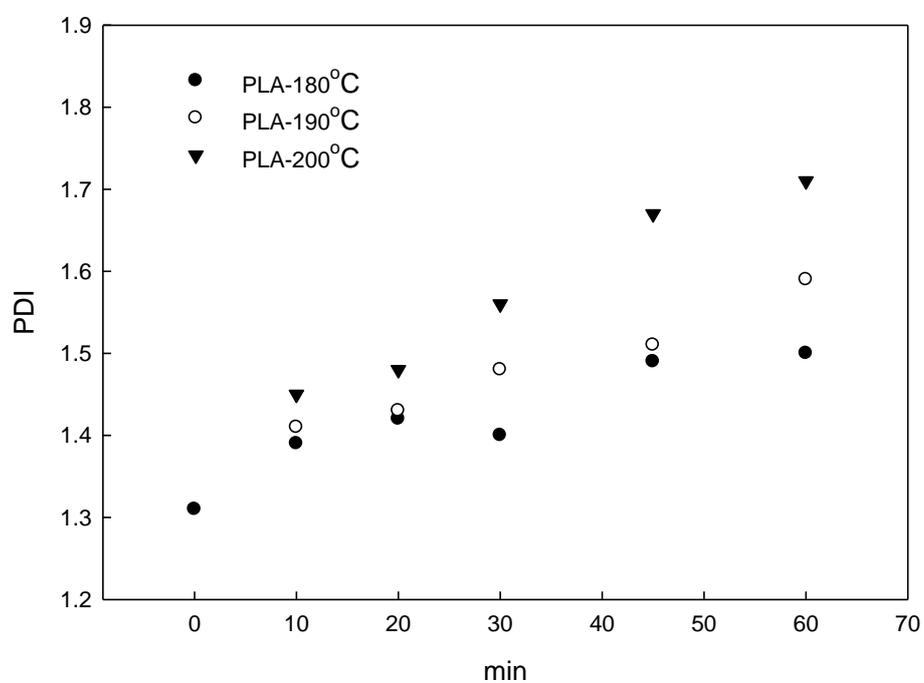


圖 4- 3 乳酸經不同混煉溫度與時間之 PDI 圖

表 2 180°C 下聚乳酸經過不同混煉時間後之分子量

時間(min)	0	10	30	60
Mn	130930	91702	83069	75444
PDI	1.31	1.39	1.4	1.5

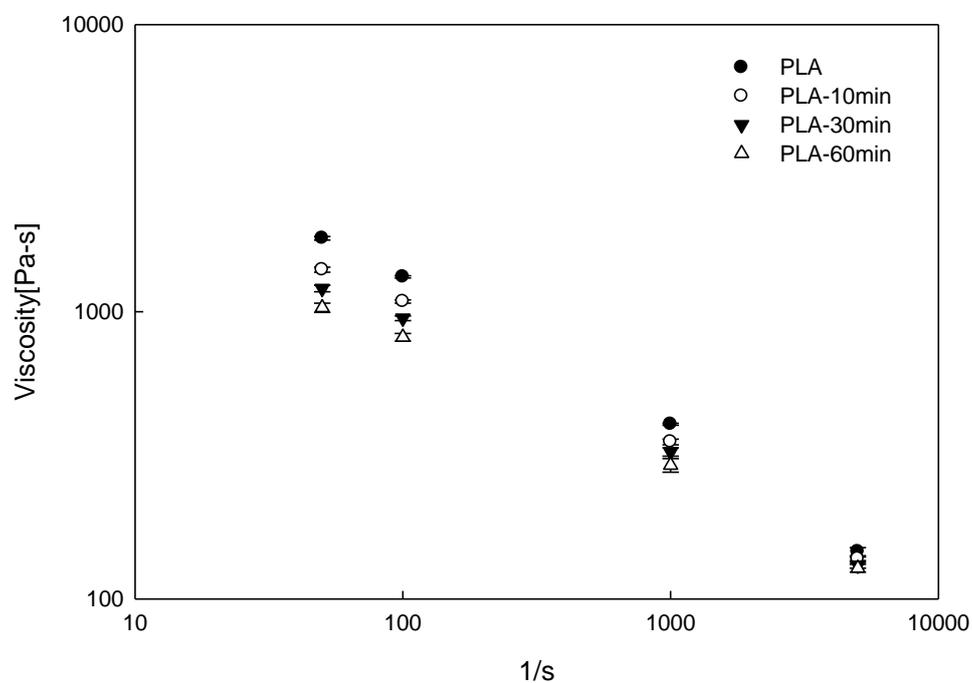


圖 4- 4 180°C 下聚乳酸隨不同混煉時間之黏度對剪切速率關係

## 4.1.2 濕度的影響

圖 4-5 為 PLA 在 70°C 下經不同烘乾時間後在 180°C、60rpm 下混煉之分子量，烘乾時間分別為 0、3、12 小時，PLA 在混煉前放置於常溫空氣中一天，再分別給予不同烘乾時間，之後進行混煉。在圖中可看到，烘乾 12 小時的分子量為最高，其次是略微下降的 3 小時，最低的是沒烘過的 PLA。烘 12 小時的與 3 小時的差異並不大，顯示在 PLA 內的水分在烘乾 3 小時後大部分都被排出，而沒烘過的就可看出有明顯的下降，顯示濕度對於聚乳酸的降解是有影響的。圖 4-6 為 PLA 在 70°C 下經不同烘乾時間後在 180°C、60rpm 下混煉之分子量分布，從圖中可看到，PDI 會隨混煉時間越長、烘乾時間越短而變大。

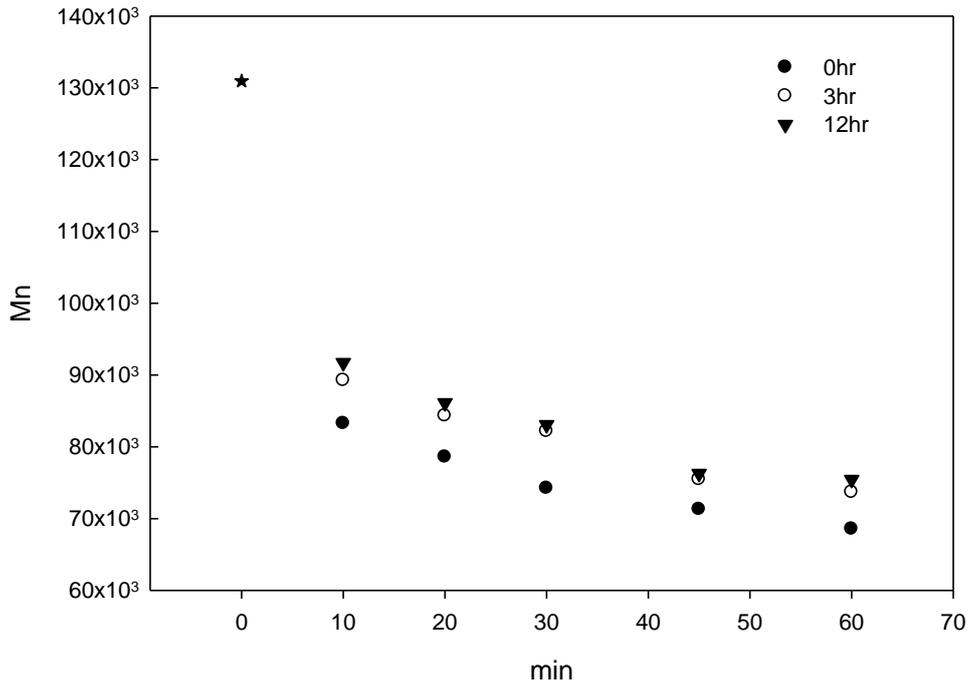


圖 4- 5 180°C 下 PLA 經不同轉速與混煉時間之分子量

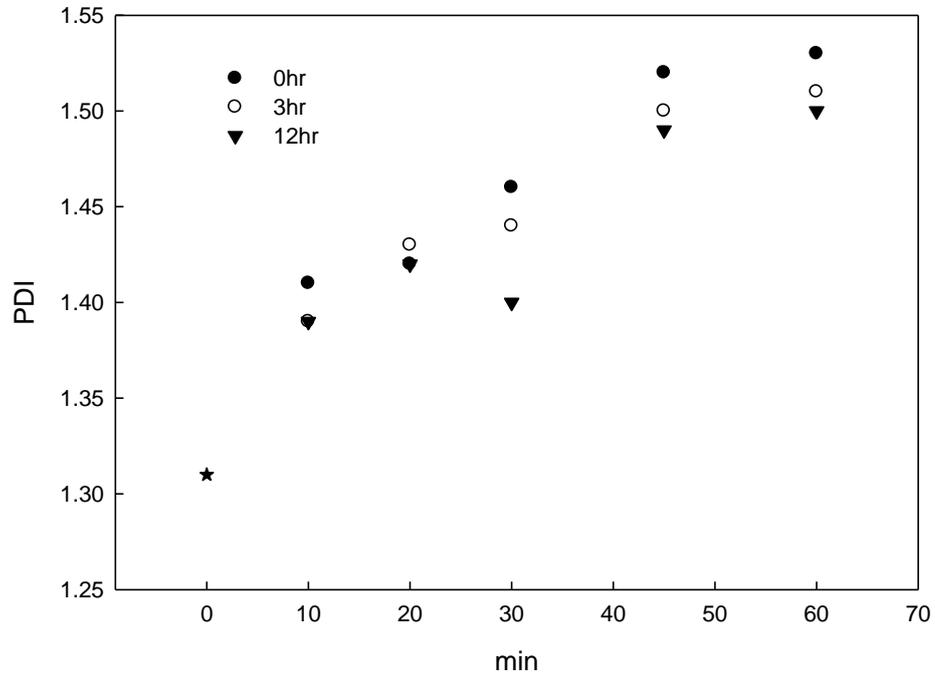


圖 4- 6 180°C 下 PLA 經不同轉速與混煉時間之 PDI

### 4.1.3 剪切的影響

圖 4-7 為 70°C 烘乾 12 小時後的 PLA 在塑譜儀中用不同混煉轉速混煉 60 分鐘的分子量。從圖中可看到，在 10 分鐘 60rpm 時分子量超過 9 萬，提高轉速後的 80rpm 略為下降到 9 萬左右，當轉速到 100rpm 時，分子量則剩下 8 萬 5 千左右。隨混煉時間增加，分子量皆會逐漸降低。這是因為轉速越快，分子受到剪切的作用越大，分子間磨擦力也變大，導致混煉時溫度上升，降解更嚴重。圖 4-8 為 70°C 烘乾 12 小時後的 PLA 在塑譜儀中用不同混煉轉速混煉 60 分鐘的分子量分布。從圖中可觀察到，當混煉轉速越大時，因剪切作用影響，分子量分布會越大。

以上我們得知，PLA 會因對溫度的敏感，而發生熱裂解的行為，溫度越高 PLA 的裂解速率就會越快，且當受熱時間越長或受熱次數越多時，其熱裂解行為會持續進行。塑譜儀在混煉時的轉速與混煉前烘乾的時間也會影響 PLA 的分子量，烘乾 3 與 12 小時的分子量差異不大，但沒烘過的就可明顯看出差異。轉速對分子量影響頗大，當轉速越快分子量降解越嚴重，因此我們以烘 12 小時、60rpm 做為後面的實驗條件。

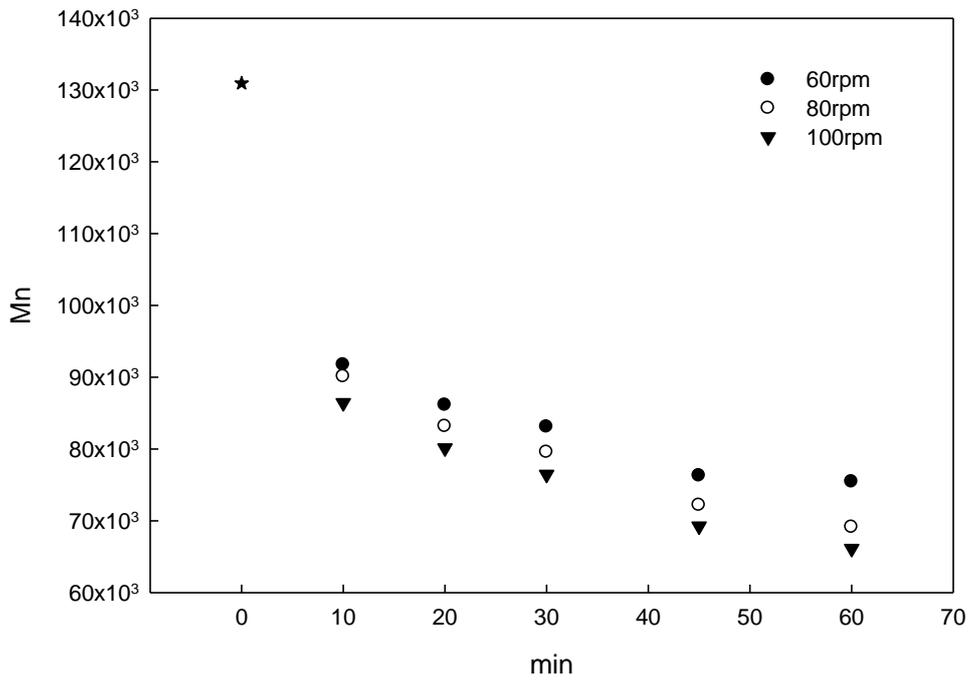


圖 4- 7 PLA 經不同烘乾時間後在 180°C、60rpm 下混煉之分子量

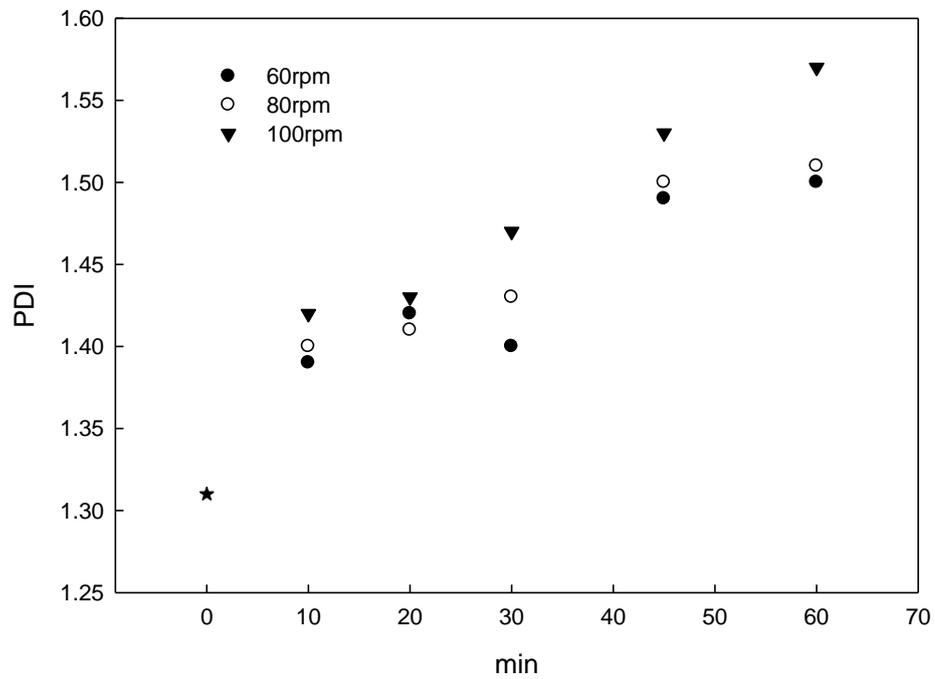


圖 4- 8 PLA 經不同烘乾時間後在 180°C、60rpm 下混煉之 PDI

## 4.2 聚乳酸擴鏈反應

在聚乳酸的混合中，不同的反應時間、環氧樹脂濃度、環氧樹脂種類與催化劑濃度都會對聚乳酸的分子量與性質造成影響，本論文中以羧基與環氧基莫爾比 1:4 與 1:8 混合聚乳酸，再詳細討論催化劑濃度與反應時間對聚乳酸分子量的影響。

### 4.2.1 塑譜儀混煉條件

塑譜儀可將塑膠、橡膠、加工劑與粉體以特定比例，進行混煉以模擬加工螺桿押出機：可小量生產高分子材料，生產過程中並連續紀錄力矩、溫度等資料。本實驗之操作條件為 180°C、60 rpm，先將機台預熱至 180°C 後，再把聚乳酸放入塑譜儀預混 3 分鐘，待聚乳酸熔融後再將擴鏈劑環氧樹脂與催化劑一併加入一起混煉。

## 4.2.2 聚乳酸利用環氧樹脂擴鏈後分子量的改變

本研究的目的是利用環氧樹脂當擴鏈劑使聚乳酸擴鏈，期望聚乳酸之羧基與環氧樹脂之環氧基能夠進行反應，在本實驗中因為聚乳酸在混煉過程中會熱裂解，導致羧基量會因加熱熔融混煉而增加，所以我們分別添加過量不同環氧樹脂的環氧基，羧基與環氧基比例為 1：4 與 1：8(0.625phr 與 1.25phr)。

使用塑譜儀熔融混煉聚乳酸與環氧樹脂，混煉條件為 180°C、60rpm，從塑譜儀力矩和溫度隨時間變化的關係圖，發現無論是添加 EPON 828、epikote 1010 或是 ELF，其力矩與溫度都沒有明顯突出，如圖 4-9 到 4-14 所示，力矩在 8 分鐘左右時穩定持平，並在 12 分鐘左右開始下降，此為裂解行為的發生。我們將添加不同成分環氧樹脂的聚乳酸，經過不同混煉時間後，測量其分子量變化，並繪如圖 4-15，從圖 4-15 分子量圖所示，P840 與 P880 兩種不同濃度的 EPON 828，其數量均分子量隨時間變化之情形幾乎相同，分子量並沒有提升，反而比未加擴鏈劑的系統有微幅下降，直到 60 分鐘時，其分子量才超越沒有擴鏈的系統，顯示雙官能基環氧樹脂與 PLA 的反應率相當緩慢。

epikote 1010 與 EPON 828 相同，皆為雙官能基之環氧樹脂。epikote 1010 之環氧當量為 3030~4762 g/equivalent of epoxide，

我們以羧基與環氧基莫爾比 1:4 與 1:8 添加 epikote 1010，其 epikote 1010 之重量占總重的 11、20wt%，且 epikote 1010 的分子量為 5500，遠小於 PLA 的 13 萬，如圖 4-16，最上面的是 PF80，其次是 P180，再來是 P880。從圖中可發現 P880 與 PF80 都是單峰結構，但 P180 是雙峰結構，14 分鐘時有一個主峰，而後 17 分鐘接著一個較小且平緩的峰。從圖 4-15 可看出，P140 與 P180 分子量比未添加擴鏈劑的系統下降很多，因為雙官能基環氧樹脂的反應率緩慢，且 epikote 1010 分子量又較小，所以數量均分子量會因添加較大分子量的 epikote 1010，使得數量均分子量大幅下降。從 P140 與 P180 兩個系統又可看出，環氧樹脂濃度越高。其數量均分子量越低。

ELF 為多官能基之環氧樹脂，如圖 4-15，PLA 加入 ELF 後，PF40、PF80 有微幅上升，分子量大約在 10 萬左右，且隨混煉時間增加分子量也會因熱裂解而逐漸下降。從這邊可看出，多官能基之環氧樹脂之反應比雙官能基之環氧樹脂好。

我們比較這三種不同環氧樹脂對 PLA 擴鏈的影響。分子量的大小順序，最大的為 ELF 系統，其次為 EPON 828 系統，再來就是 epikote 1010 系統。EPON 828 與 epikote 1010 為雙官能基環氧樹脂，而 ELF 為多官能基環氧樹脂，故其擴鏈效果較 EPON 828 與 epikote 1010 好，即使改變環氧樹脂的濃度，結果也不變。而 epikote 1010 因環氧當

量較大，導致我們再添加相同濃度之官能基時，其 epikote 1010 所占之重量百分率較多，且 epikote 1010 之分子量又遠小於 PLA，其雙官能基之反應率又不佳，所以，其 PLA 之分子量就會因此而被拉低。

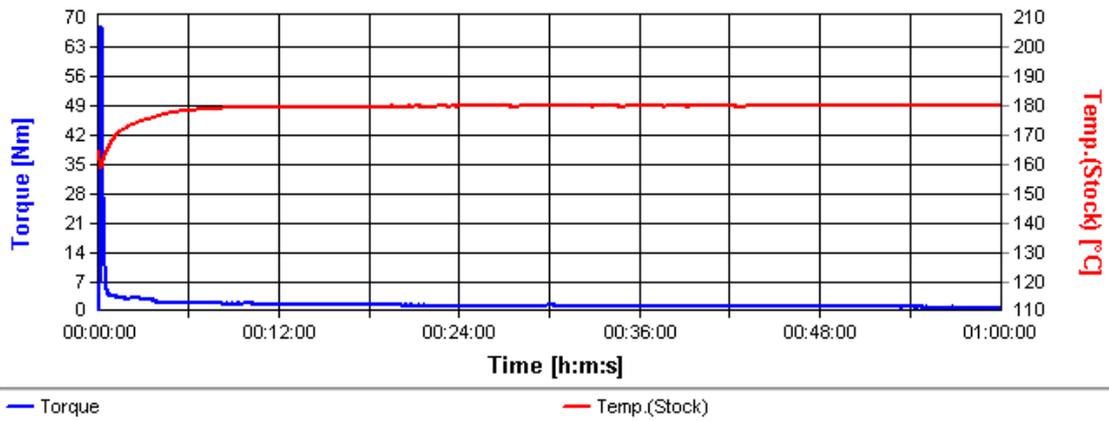


圖 4-9 在 180°C 下用塑譜儀混煉(P840)時所產生的力矩與溫度變化

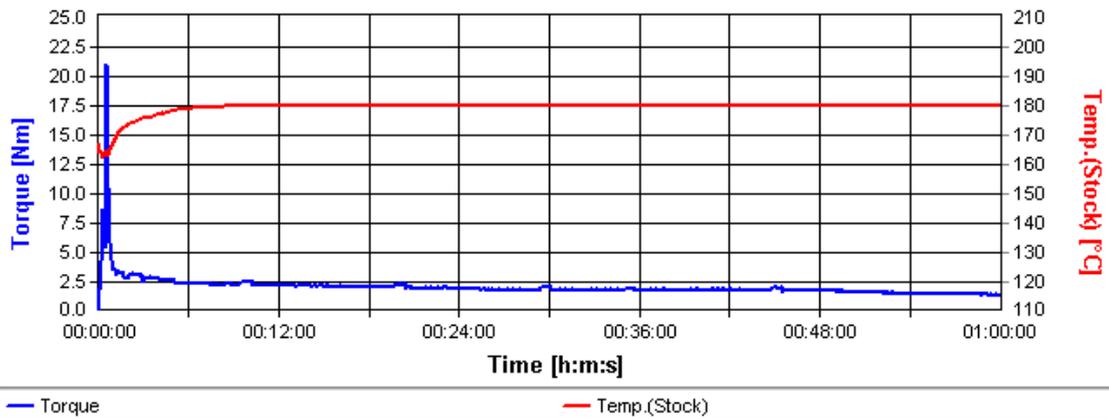


圖 4-10 在 180°C 下用塑譜儀混煉(P880)時所產生的力矩與溫度變化

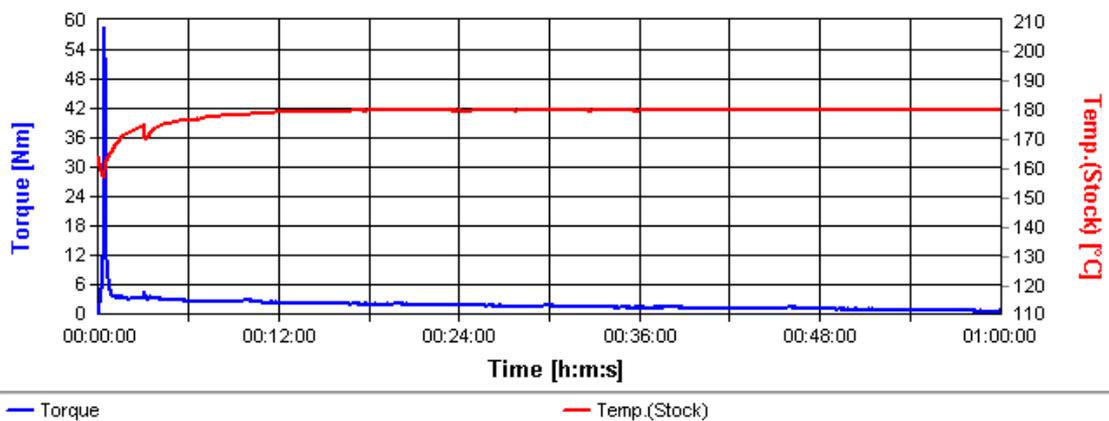


圖 4-11 在 180°C 下用塑譜儀混煉(P140)時所產生的力矩與溫度變化

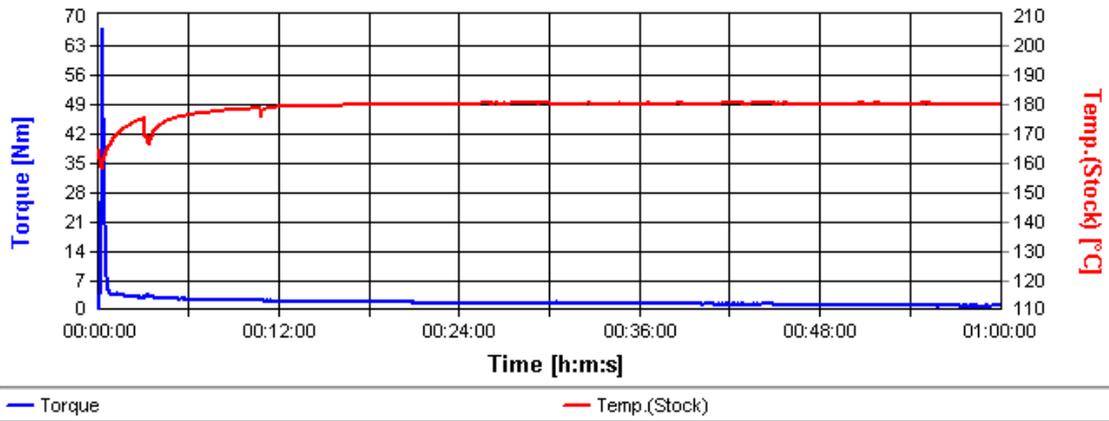


圖 4- 12 在 180°C 下用塑譜儀混煉(P180)時所產生的力矩與溫度變化

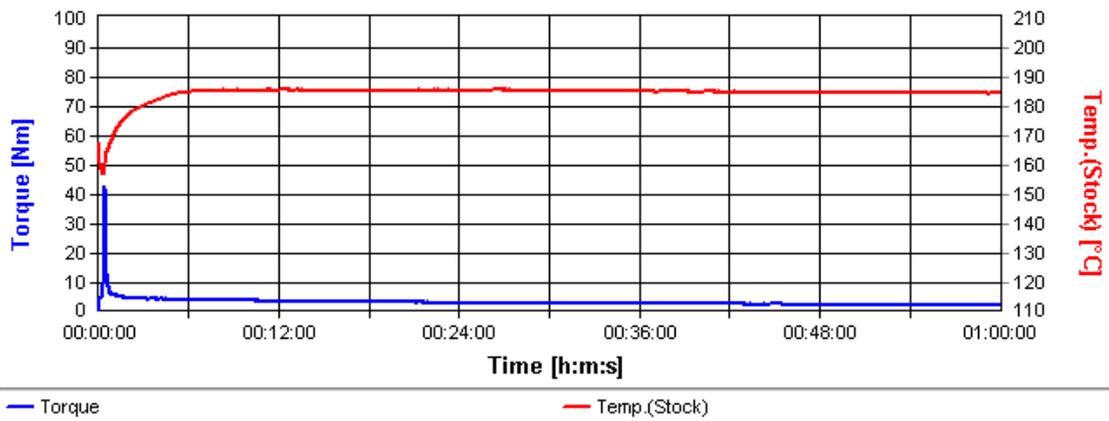


圖 4- 13 在 180°C 下用塑譜儀混煉(PF40)時所產生的力矩與溫度變化

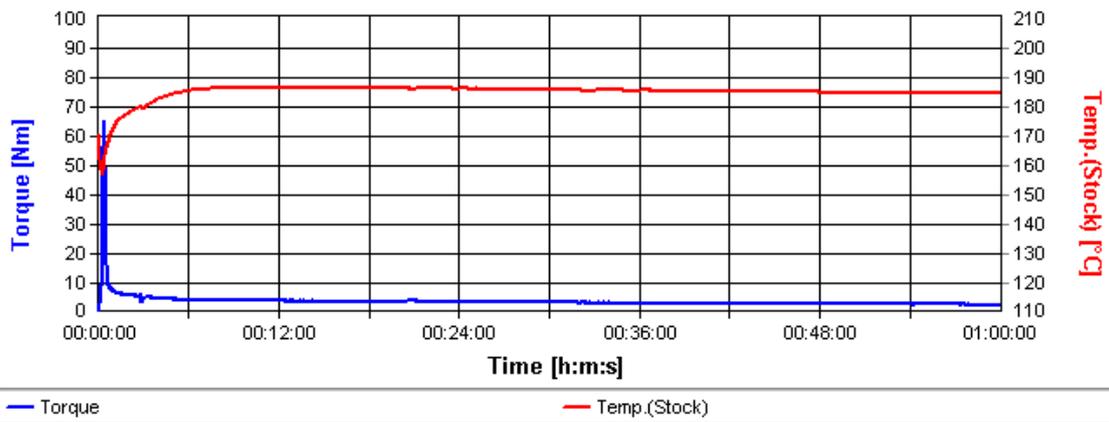


圖 4- 14 在 180°C 下用塑譜儀混煉(PF80)時所產生的力矩與溫度變化

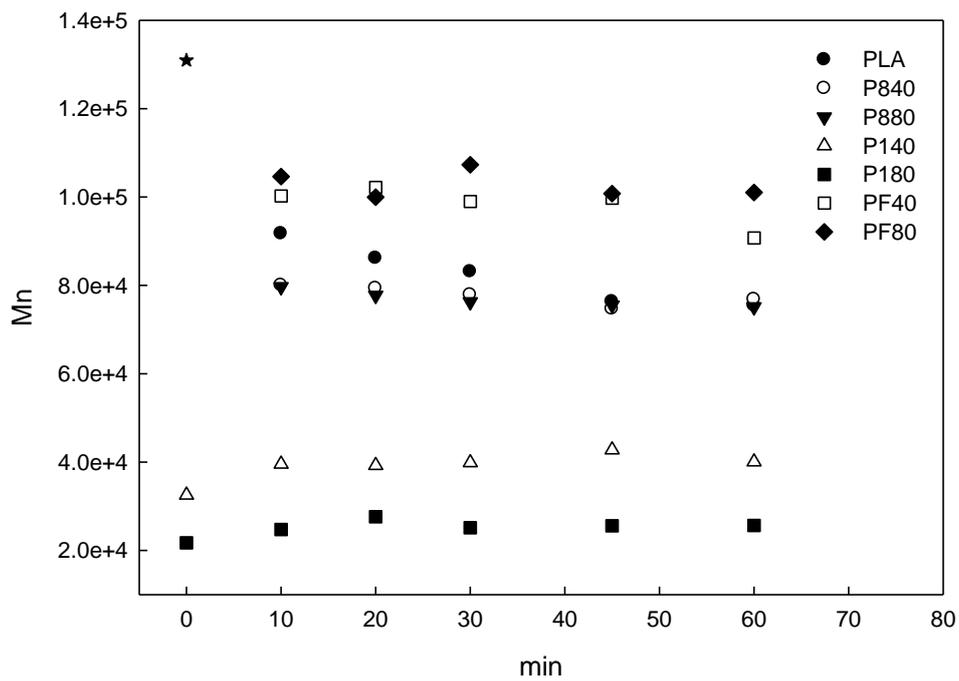


圖 4- 15 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂之分子量隨混煉時間變化圖

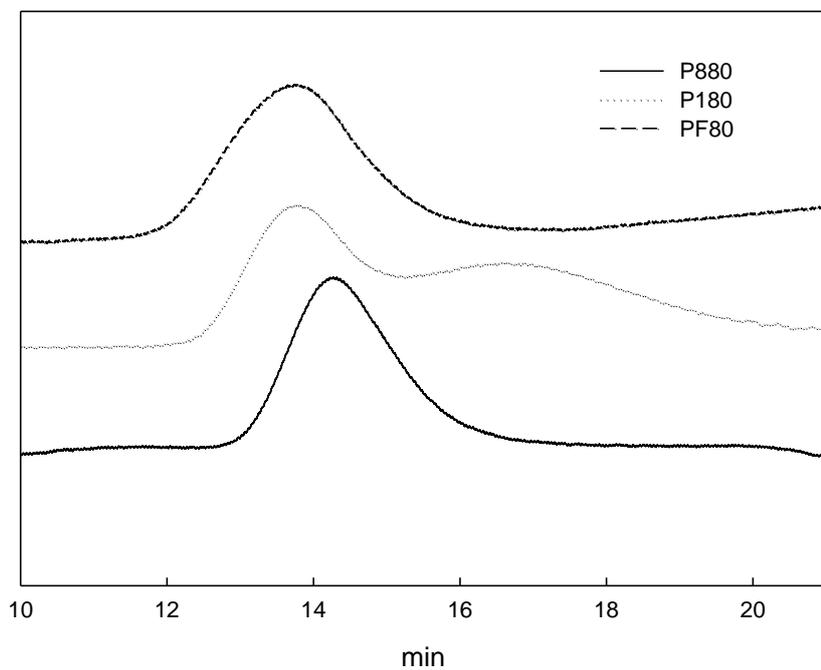


圖 4- 16 PLA 經擴鏈後產物測量分子量之 GPC 圖

### 4.2.3 添加催化劑對聚乳酸擴鏈的影響

從圖 4-15 可看出，若只單純加入擴鏈劑環氧樹脂，其反應效果並不好，所以我們添加催化劑 TBAB 來促使反應加速進行。

圖 4-17 為 PLA 利用 EPON 828 與添加催化劑擴鏈後分子量對不同混練時間之分子量做圖。加入 EPON 828 後，P840 分子量並沒有提升，反而比經混煉 10 分鐘之 PLA 的系統有微幅下降，直到 60 分鐘時，其分子量才超越沒有擴鏈的系統，在添加了鉍類催化劑後，反應速率有較明顯的上升，添加催化劑之 P841、P842 在 10 分鐘時即明顯高於 P840，且 P841 在 30 分鐘時分子量就與位添加擴鏈劑的 PLA 相同，而添加催化劑濃度更高之 P842，在 30 分鐘時，其分子量即已超越未添加的 PLA 樹脂。

圖 4-18 為 PLA 利用 EPON 828 與添加催化劑擴鏈後分子量對不同混練時間之分子量做圖。P84 與 P88 結果類似，加入 EPON 828 後，P840 分子量並沒有提升，反而比未加擴鏈劑的系統有微幅下降，直到 60 分鐘時，其分子量才超越沒有擴鏈的系統，在添加了鉍類催化劑後，反應速率有較明顯的上升，添加催化劑之 P181、P182 在 10 分鐘時即明顯高於 P180，且 P181 在 30 分鐘時分子量就與位添加擴鏈劑的 PLA 相同，45 分鐘後就高於未添加擴鏈劑之 PLA。而添加催化劑濃度更高之 P142 在 20 分鐘時分子量就與未添加擴鏈劑之 PLA

相同，30 分鐘後其分子量即已超越未添加擴鏈劑的 PLA。

由上可知，未添加催化劑的 P840 與 P880 反應並不好，EPOXY 濃度較高的 P880 其分子量會略高於濃度較低的 P840。添加催化劑後兩種濃度 EPOXY 的分子量都明顯上升，P882 的分子量最高，其次為 P881，再來是 P842，這說明了當 EPON 828 濃度越高且催化劑添加越多時，反應越好、分子量越高。

圖 4-19 為 PLA 利用 epikote 1010 與添加催化劑擴鏈後分子量對不同混練時間之分子量做圖。P140 因為雙官能基環氧樹脂的反應率緩慢，且 epikote 1010 分子量又較 PLA 小，所以數量均分子量會因添加較小分子量的 epikote 1010，使得數量均分子量大幅下降。在添加鉍類催化劑後，並無法明顯看出分子量有上升，三種不同濃度之催化劑 P140、P141 與 P142 隨不同混煉時間，其分子量都呈現持平在 4 萬左右的狀態。

圖 4-20 為 PLA 利用 epikote 1010 與添加催化劑擴鏈後分子量對不同混練時間之分子量做圖。P180 因為雙官能基環氧樹脂的反應率緩慢，且環氧樹脂濃度又比 P140 大，所以其數量均分子量更低。在加入鉍類催化劑後，P181 在 30 分鐘時，分子量明顯超越未添加鉍類催化劑的 P180。催化劑濃度更高的 P182 從 10 分鐘開始便已經明顯超越未添加鉍類催化劑的 P180，且會比 P181 高，後面開始呈現持

平狀態。

前面提到，因 epikote 1010 分子量較大，且與聚乳酸反應不佳，導致其分子量大幅下降。P140、P180 分子量分別為 39526、24715，從此可看出，由於反應不佳，所以添加越多的 epikote 1010，其數量均分子量會被 epikote 1010 拉低。添加催化劑後 P141、P142 也只有小幅度的上升，P181 在 30 分鐘後上升之分子量才與 PE20 有較明顯的區別。P182 與 P180 比較之下有較明顯的上升，但分子量也只達到 4 萬左右。epikote 1010 在添加催化劑後反應率有些微的上升，但最高分子量卻不到 4 萬 5，由此可知，聚乳酸與 epikote 1010 即使添加催化劑後反應效果也不佳。

圖 4-21 為 PLA 利用 ELF 與添加催化劑擴鏈後分子量對不同混煉時間之分子量做圖。PLA 加入 ELF 後，PF40 有微幅上升，分子量大約在 10 萬左右，且隨混煉時間增加分子量也會因熱裂解而逐漸下降。添加催化劑後，PF41 分子量從混煉 10 分鐘的 10 萬逐漸遞增到 30 分鐘達到最高分子量 11.5 萬左右，之後又逐漸遞減到 60 分鐘。PF42 分子量在混煉 10 分鐘時就已有明顯的提升許多，20 分鐘時達到最高分子量 14 萬，且高於沒混煉過的純 PLA，之後分子量再隨混煉時間增加而遞減，但分子量均能維持超過 12 萬。

圖 4-22 為 PLA 利用 ELF 與添加催化劑擴鏈後分子量對不同混

練時間之分子量做圖。PLA 加入 E3 後，PF80 有微幅上升，分子量大約在 10 萬左右。添加催化劑後，PF81 分子量從混煉 10 分鐘的 10 萬逐漸遞增到 30 分鐘達到最高分子量 15.5 萬左右，之後又逐漸遞減到 60 分鐘，且在 20 分鐘時就與沒混煉過的純 PLA 相近。PF82 分子量在混煉 10 分鐘時就已經到達 16.5 萬，之後混煉時間增加而緩慢的下降，但最後 60 分鐘時還維持 15 萬左右。此顯示 PLA 與多官能基環氧樹脂有較好的反應，添加催化劑之後反應更加明顯，且添加越多催化劑環氧樹脂反應越多，反應速率越快。

未添加催化劑的 PF40 在 10 分鐘時分子量為 10 萬左右，隨混煉時間增加，到 60 分鐘後，分子量降到剩 9 萬左右。濃度較高之 PF80 在 10 分鐘時分子量也在 10 萬左右，當混煉時間增加時，其分子量變化較 PF40 小，均維持在 10 萬左右。由此可知，在未添加催化劑的系統裡，反應雖然緩慢，但，是有持續在進行中，且 ELF 濃度越高時，其降解速率與反應速率達平衡，才使分子量不會因混煉時間變長而有所下降。添加催化劑後，PF41 之分子量從 10 分鐘的 10 萬逐漸上升到 30 分鐘的最高點 11 萬 5 千左右，然後開始下降至 60 分鐘的 10 萬，與初始 10 分鐘時相同。ELF 濃度較高之 PF81 則是從 10 分鐘的 10 萬左右上升至 30 分鐘的最高點 15 萬，之後開始逐漸下降，至 60 分鐘最低點時仍然高於 10 分鐘之 10 萬，。PF42 之分子量從 10 分鐘之 11

萬上升至 20 分鐘最高點 14 萬，之後逐漸下降，最後 60 分鐘時還有 12 萬的分子量。而 PF82 則是在 10 分鐘時就有最高分子量接近 17 萬，之後隨混煉時間增加，分子量開始降低，但降低幅度並不大，60 分鐘時仍有 15 萬的分子量。在有添加催化劑的系統中顯示，當催化劑濃度相同時，ELF 濃度越高，則反應速率與反應時間越快，反應時間越快就表示所受熱裂解的影響就越少，故，ELF 濃度越高，其最大分子量就會越高，且混煉時間就可以縮短。

由以上得知即使添加催化劑會使反應速率變得較好，但，雙官能基之環氧樹脂亦無法高於多官能基之環氧樹脂，其分子量大小順序依然為最大的 ELF 系統，其次為 EPON 828 系統，再來就是 epikote 1010 系統。

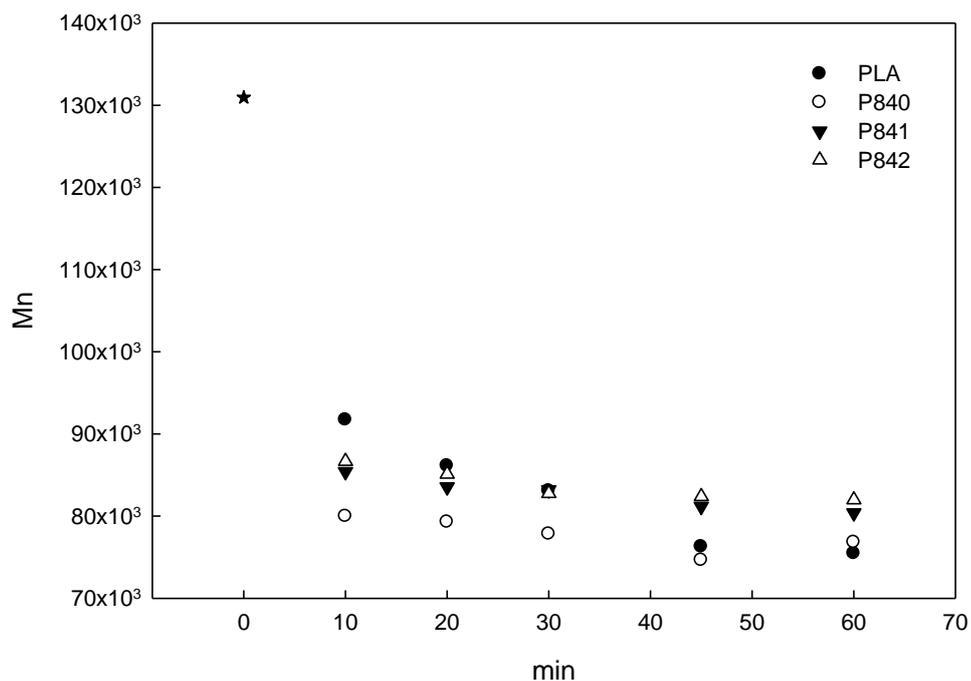


圖 4- 17 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(P84)與催化劑之分子量隨混煉  
時間變化圖

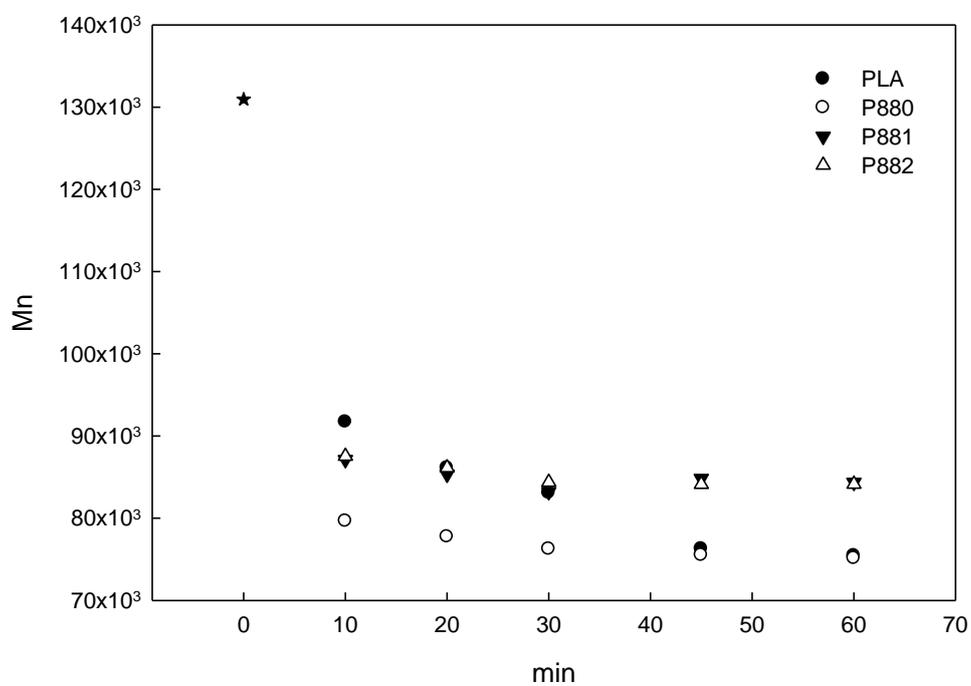


圖 4- 18 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(P88)與催化劑之分子量隨混煉  
時間變化圖

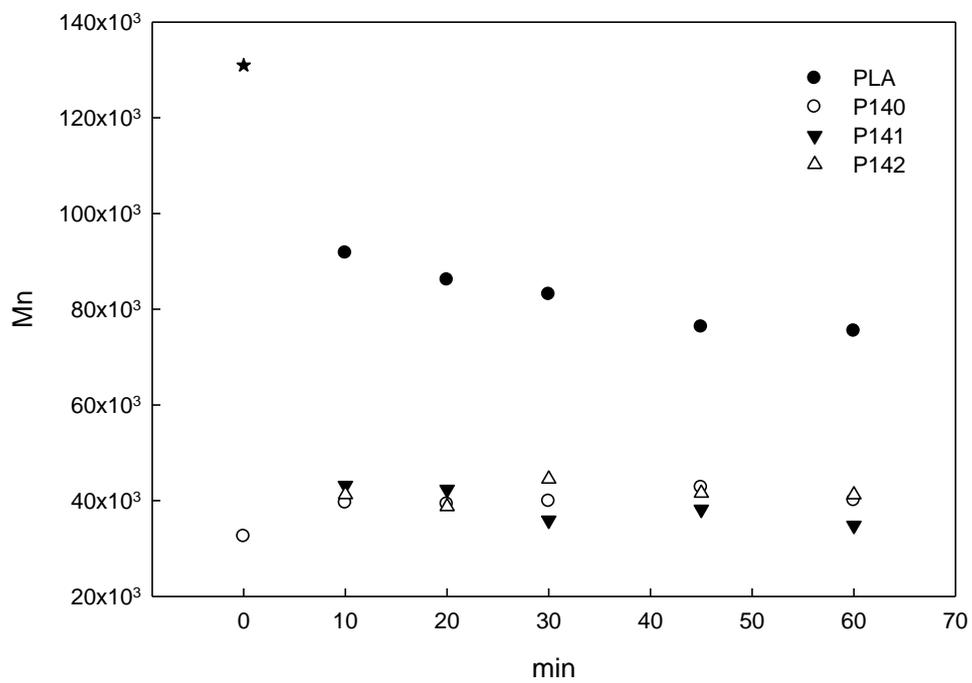


圖 4- 19 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(P14)與催化劑之分子量隨混煉  
時間變化圖

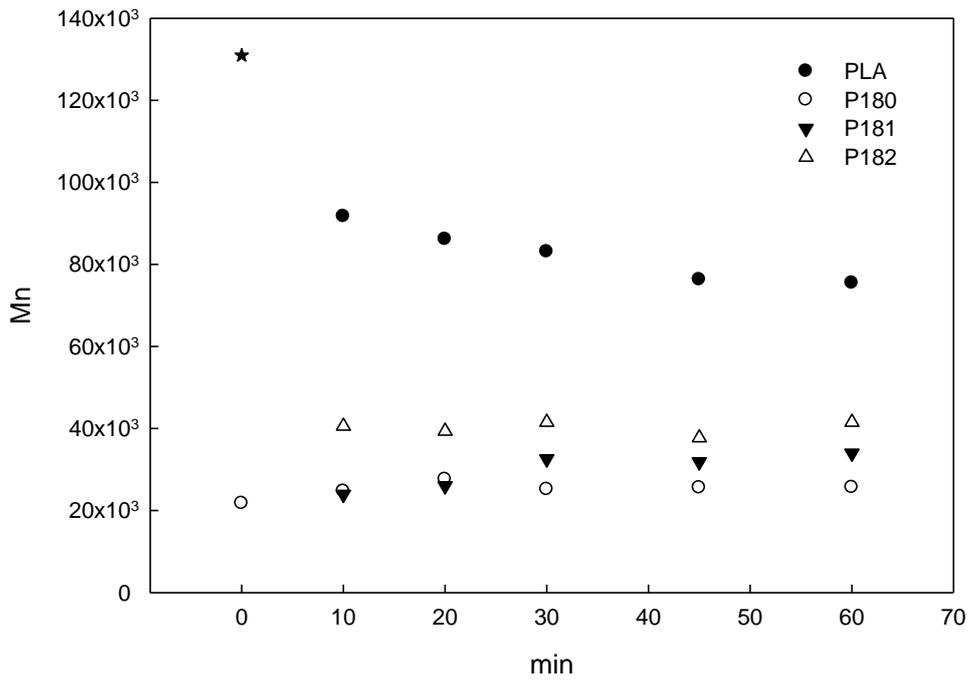


圖 4- 20 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(P18)與催化劑之分子量隨混煉

時間變化圖

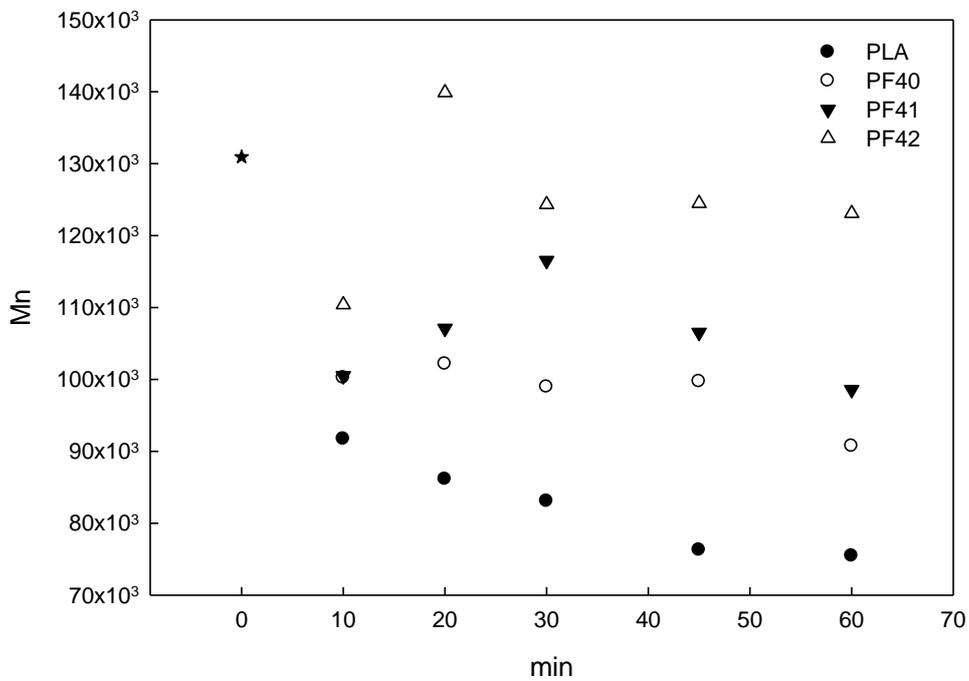


圖 4- 21 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(PF4)與催化劑之分子量隨混煉

時間變化圖

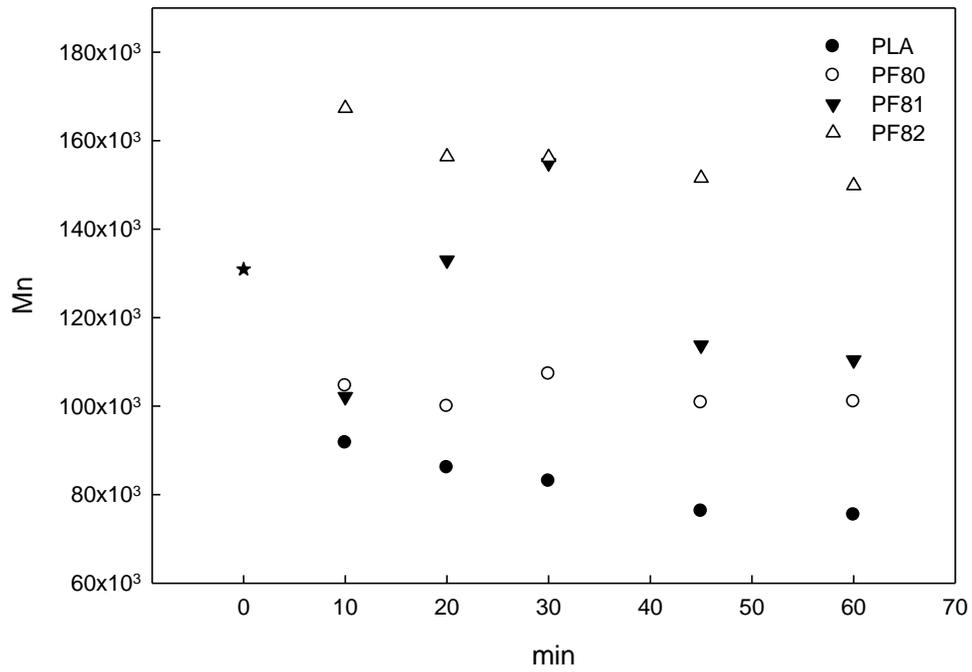


圖 4- 22 180°C 下聚乳酸添加環氧樹脂(PF8)與催化劑之分子量隨混煉  
時間變化

## 4.2.4 實驗條件的選擇

由圖 4-23 塑譜儀扭力、溫度與時間關係圖，(其中的組成成分  
是 40g PLA 和 0.625phr 的 ELF 加上 0.125phrTBAB(PF82)，溫度和轉  
速為 180°C、60rpm，紅色的曲線為溫度，藍色為力矩) 可知當 ELF  
和 TBAB 在 PLA 於塑譜儀中混煉三分鐘後放入塑譜儀中，溫度跟力  
矩都下降，可是之後溫度就持續上升，且力矩也有些微增加，因此我  
們能夠推論接枝反應是有在進行，到了 10 分鐘左右，力矩達到最高  
點，同時溫度上升也開始趨於平緩，這應該是因為有反應發生，羧基  
和環氧基反應導致黏度增加所造成；但到了 12 分鐘左右，力矩與溫  
度就同時下降，我們可以推論 PLA 可能已經發生裂解，故實驗條件  
應該不能超過 12 分鐘，且在工業上，反應時間越短則越有利，過長  
的加工時間是不符合經濟效益的，所以我們後面皆以混煉 10 分鐘之  
產物做為討論。

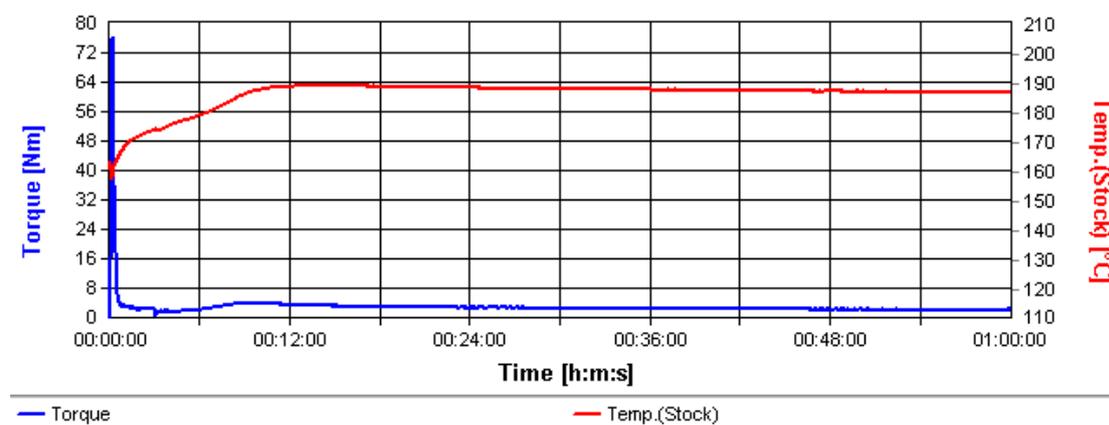


圖 4-23 塑譜儀扭力、溫度與時間關係圖。

## 4.3 聚乳酸的性質測試

### 4.3.1 DSC 測試

使用熱示差掃描卡量計(DSC)測量聚乳酸進行擴鏈後的熱性質。將經塑譜儀混煉後的產物，加熱至 180°C 呈現熔融態後，迅速放入液態氮中，樣品急速冷卻，使其無法在冷卻過程中進行結晶。DSC 測量條件為：在 20°C 恆溫 1 分鐘後，以 10°C/min 的升溫速率，由 10°C 升溫至 200°C。

#### 4.3.1.1 聚乳酸的 DSC 分析

圖 4-24 為 PLA 與經塑譜儀混煉 10 分鐘的聚乳酸之 DSC 一次升溫圖。上為混煉過 10 分鐘之 PLA，下為未經混煉的純 PLA。從圖中可看出，未經混煉的 PLA 玻璃轉移溫度在 60.9°C 左右，其升溫時沒有再結晶峰，且在 168°C 時的熔融熱只有少量的 5 J/g。經塑譜儀混煉過 10 分鐘之 PLA 在 90°C 左右開始有一個寬廣的結晶熱曲線延伸到 140°C 左右，升溫結晶熱為 36.3 J/g，之後在 145°C 左右開始有一個熔融曲線，為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，分別在 164.8°C 與 171°C，熔融熱為 37.7 J/g。從這張圖上可發現，在相同升溫速率下，未經混煉過之 PLA 並沒有出現結晶曲線，而混煉 10 分鐘之 PLA 的結晶曲線則是非常明顯，且

未經混煉過之 PLA 其熔融熱只有 5 J/g，經混煉過 10 分鐘後的熔融熱達 37.7 J/g，從此可看出，未經混煉過之 PLA 其結晶速率較慢，分子較不易排列。

表 3 PLA 與混煉過 10 分鐘之 PLA 之 DSC 整理表

代號	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)
PLA	60.9			168	0	5
PLA-10min	60.8	108.5	164.8	171	36.3	37.7

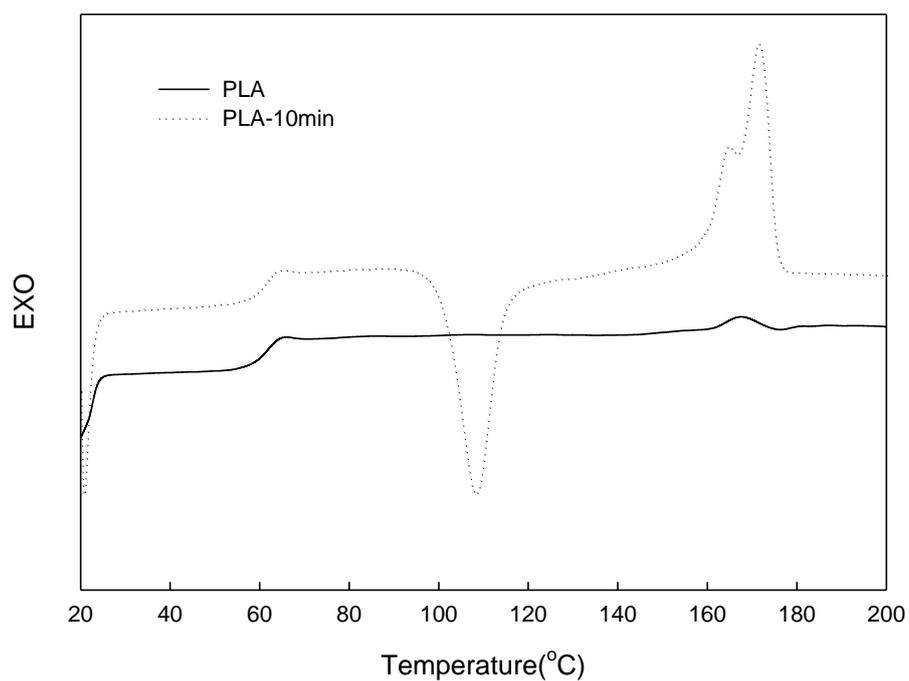


圖 4- 24 PLA 與混煉過 10 分鐘的 PLA 之 DSC 升溫曲線

### 4.3.1.2 聚乳酸添加 EPON 828 擴鏈後 DSC 分析

圖 4-25 為 PLA 添加 EPON 828(羧基:環氧基為 1:4)進行擴鏈後之 DSC 一次升溫圖。由上到下分別為 P842、P841、P840，三種擴鏈後產物之 Tg 都在 59°C 左右，變化不大。圖中 P840 在 90°C 開始延伸到 130°C 有個結晶曲線，結晶峰在 109.1°C，結晶熱為 34.6 J/g PLA，後接著一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 162.8°C 與 169.8°C，融熔熱為 37.7 J/g PLA。P841 在 92°C 左右開始延伸到 130°C 左右有個結晶曲線，結晶峰在 109.1°C，結晶熱為 33.8 J/g PLA，融熔曲線在 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 163°C 與 170.3°C，融熔熱為 37 J/g PLA。P842 的結晶曲線從 95°C 左右延伸到 130°C 左右，結晶峰在 110.2°C，結晶熱為 32.6 J/g PLA，後接一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 162.5°C 與 170.6°C，融熔熱為 35 J/g PLA。將升溫結果整理如表 3，表中升溫再結晶峰的溫度隨催化劑濃度增加而變大，顯示催化劑濃度增加，分子量上升後，使得 PLA 較不易成核，且結晶熱與融熔熱也會因添加催化劑的濃度增加而逐漸減少，顯

示 P84 系統中，其結晶速率會因添加催化劑使分子量上升而降低。在 162°C 左右這種不同晶型或結晶大小差異不同之較小的熔融峰，也會因催化劑濃度增加後，低熔融峰逐漸變小，變得不易結晶。

圖 4-26 為 PLA 添加 EPON 828(羧基:環氧基為 1:8)進行擴鏈後之 DSC 一次升溫圖。由上到下分別為 P882、P881、P880，三種擴鏈後產物之 Tg 都在 59°C 左右，變化不大。圖中 P880 在 90°C 開始延伸到 130°C 有個結晶曲線，結晶峰在 109.3°C，結晶熱為 34.9 J/g PLA，後接著一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 162.8°C 與 170°C，融熔熱為 37.6 J/g PLA。P881 在 93°C 左右開始延伸到 130°C 左右有個結晶曲線，結晶峰在 109.6°C，結晶熱為 34.2 J/g PLA，融熔曲線在 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 162.8°C 與 170.2°C，融熔熱為 36.7 J/g PLA。P882 的結晶曲線從 95°C 左右延伸到 130°C 左右，結晶峰在 110°C，結晶熱為 32.9 J/g PLA，後接一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 162.5°C 與 170.6°C，融熔熱為 35 J/g PLA。將升溫結果整理如表 4，表中升溫再結晶溫度隨催化劑濃度增加而變大，

顯示催化劑濃度增加，分子量上升後，使得 PLA 較不易成核，且結晶熱與熔融熱也會因增加催化劑的濃度而逐漸減少，顯示 P88 系統中，其結晶速率會因添加催化劑使分子量上升而降低。在 162°C 左右這種不同晶型或結晶大小差異不同之較小的熔融峰，也會因催化劑濃度增加後，低熔融峰逐漸變小，變得較不易結晶。

表 4 PLA 添加 828(羧基:環氧基為 1:4)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表

代號	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)	ΔHc (J/g PLA)	ΔHm (J/g PLA)
P840	58.3	109.1	162.8	169.8	34.6	37.7
P841	59.1	109.1	163	170.3	33.8	37
P842	59.7	110.2	162.5	170.6	32.6	35

表 5 PLA 添加 828(羧基:環氧基為 1:8)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表

代號	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)	ΔHc (J/g PLA)	ΔHm (J/g PLA)
P880	59	109.3	162.8	170	34.9	37.6
P881	59.2	109.6	162.8	170.2	34.2	36.7
P882	59.6	110	162.5	170.6	32.9	35

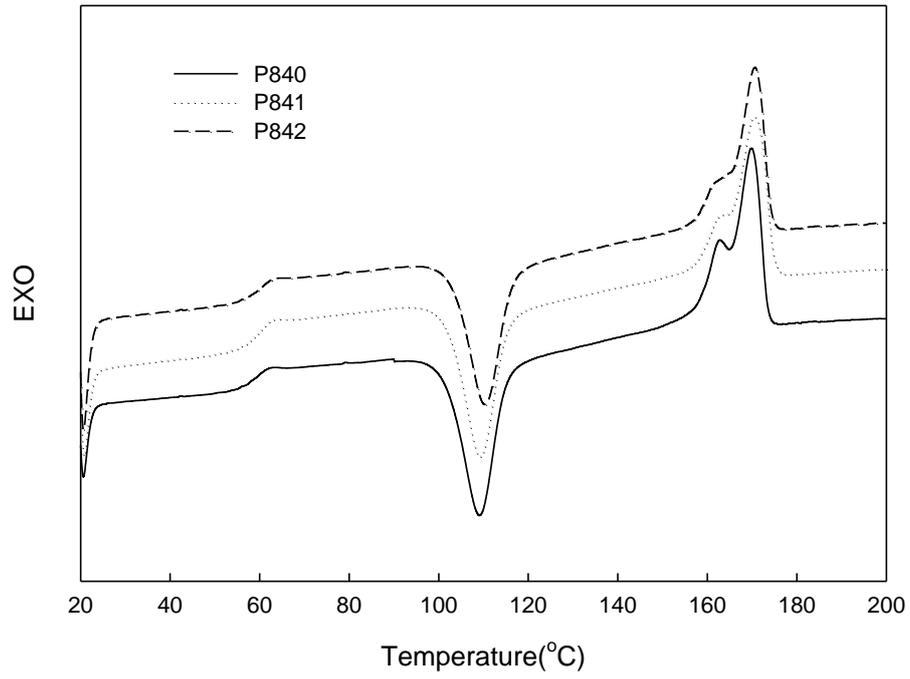


圖 4- 25 PLA 添加 828(羧基:環氧基為 1:4)與不同催化劑濃度之 DSC

升溫曲線

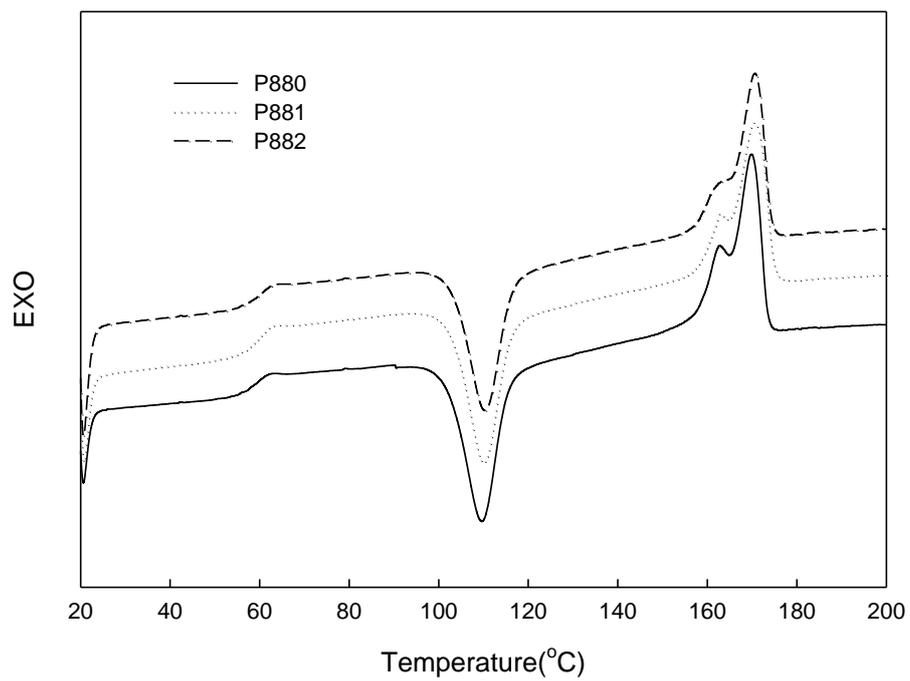


圖 4- 26 PLA 添加 828(羧基:環氧基為 1:8)與不同催化劑濃度之 DSC

升溫曲線

### 4.3.1.3 聚乳酸添加 epikote 1010 擴鏈後 DSC 分析

圖 4-27 為 PLA 添加 epikote 1010 (羧基:環氧基為 1:4)進行擴鏈後之 DSC 一次升溫圖。由上到下分別為 P142、P141、P140，三種擴鏈後產物之 Tg 都在 60°C 左右，變化不大。圖中 P140 在 95°C 開始延伸到 135°C 有個結晶曲線，結晶峰在 109.4°C，結晶熱為 39.3 J/g PLA，後接著一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 164°C 與 170.8°C，融熔熱為 41.6 J/g PLA。P141 在 95°C 左右開始延伸到 135°C 左右有個結晶曲線，結晶峰在 111.1°C，結晶熱為 38 J/g PLA，融熔曲線在 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 165.5°C 與 171°C，融熔熱為 40.7 J/g PLA。P142 的結晶曲線從 95°C 左右延伸到 135°C 左右，結晶峰在 111.1°C，結晶熱為 35.7 J/g PLA，後接一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 164.8°C 與 170.9°C，融熔熱為 40.5 J/g PLA。將升溫結果整理如表 5，從表 5 中我們發現，P14 系統中無論是否添加催化劑，其結晶熱與融熔熱都會高於經混煉過 10 分鐘 PLA 之 36.3 J/g PLA、37.7 J/g PLA，此可能為 epikote 1010 的熔點在 120°C 左右，在

PLA 中有潤滑的效果，幫助分子移動，使其更容易結晶。增加催化劑濃度後，部份 epikote 1010 與 PLA 反應，使得融熔熱隨著催化劑的濃度增加而逐漸下降。在 164°C 左右這種不同晶型或結晶大小差異不同之較小的熔融峰，也會因催化劑濃度增加後，低熔融峰逐漸變小，變得不易結晶。

圖 4-28 為 PLA 添加 epikote 1010 (羧基:環氧基為 1:8) 進行擴鏈後之 DSC 一次升溫圖。由上到下分別為 P182、P181、P180，三種擴鏈後產物之 Tg 都在 60°C，變化不大。圖中 P180 在 95°C 開始延伸到 135°C 有個結晶曲線，結晶峰在 111.1°C，結晶熱為 45 J/g PLA，後接著一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 165.1°C 與 170.5°C，融熔熱為 47.5 J/g PLA。P181 在 95°C 左右開始延伸到 135°C 左右有個結晶曲線，結晶峰在 111.3°C，結晶熱為 37.5 J/g PLA，融熔曲線在 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 165.9°C 與 170.7°C，融熔熱為 43.8 J/g PLA。P182 的結晶曲線從 98°C 左右延伸到 135°C 左右，結晶峰在 113°C，結晶熱為 36.9 J/g PLA，後接一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的

結晶產生，融熔峰分別在 165.9°C 與 170.7°C，融熔熱為 41.3 J/g PLA。將升溫結果整理如表 6，從表 6 中我們發現，P18 系統中無論是否添加催化劑，其結晶熱與熔融熱都會高於經混煉過 10 分鐘 PLA 之 36.3 J/g PLA、37.7 J/g PLA，此可能為 epikote 1010 的熔點在 120°C 左右，在 PLA 中有潤滑的效果，幫助分子移動，使其更容易結晶。且因為 P18 系統所添加的 epikote 1010 比 P14 系統多，所以融熔熱比 P14 系統更大。增加催化劑濃度後，部份 epikote 1010 與 PLA 反應，使得融熔熱隨著催化劑的濃度增加而逐漸下降。在 164°C 左右這種不同結晶大小差異不同之較小的熔融峰，也會因催化劑濃度增加後，低熔融峰逐漸變小，變得不易結晶。

表 6 PLA 添加 1010(羧基:環氧基為 1:4)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表

代號	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)	$\Delta H_c$ (J/g PLA)	$\Delta H_m$ (J/g PLA)
P140	60.8	109.4	164	170.8	39.3	41.6
P141	59.8	111.1	165.5	171	38	40.7
P142	60.3	111.1	164.8	170.9	36.5	40.5

表 7 PLA 添加 1010(羧基:環氧基為 1:8)與不同濃度催化劑之 DSC 整理表

代號	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)	$\Delta H_c$ (J/g PLA)	$\Delta H_m$ (J/g PLA)
P180	60	111.1	165.1	170.5	45	47.5
P181	60.2	111.3	165.9	170.7	37.5	43.8
P182	60	113	165.9	170.7	36.9	41.3

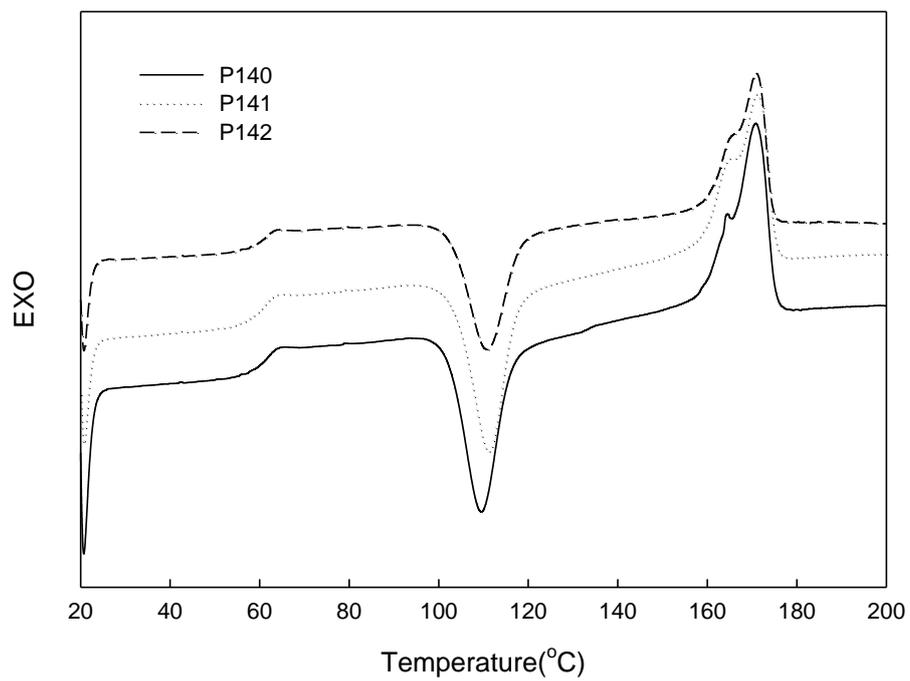


圖 4- 27 PLA 添加 1010(羧基:環氧基為 1:4)與不同催化劑濃度之 DSC

升溫曲線

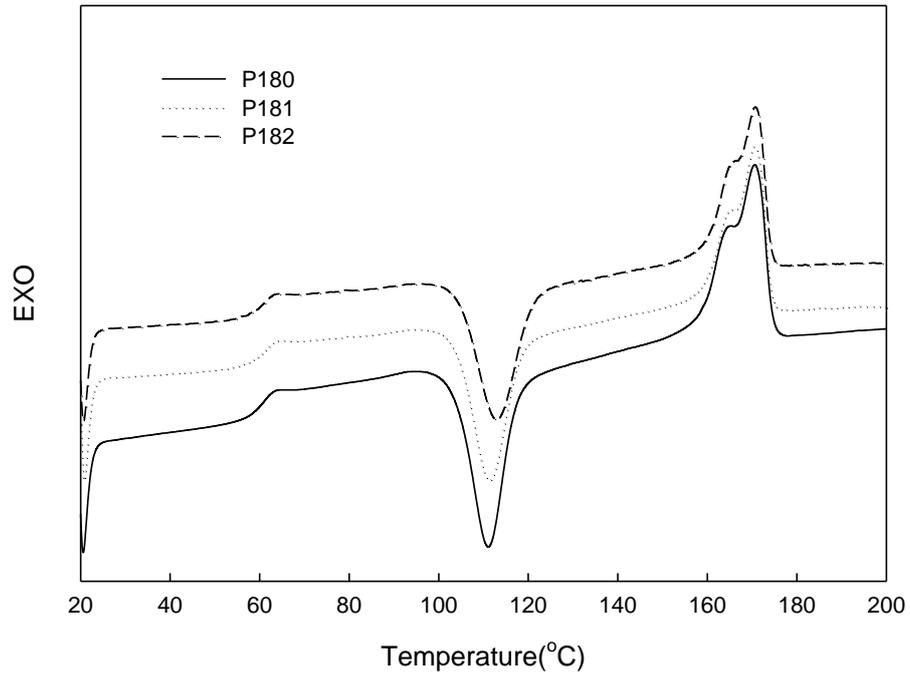


圖 4- 28 PLA 添加 1010(羧基:環氧基為 1:8)與不同催化劑濃度之 DSC

升溫曲線

#### 4.3.1.4 聚乳酸添加 CNE-200ELF 擴鏈後 DSC 分析

圖 4-29 為 PLA 添加 CNE-200ELF (羧基:環氧基為 1:4)進行擴鏈後之 DSC 一次升溫圖。由上到下分別為 PF42、PF41、PF40，三種擴鏈後產物之 Tg 都在 60°C 左右，變化不大。圖中 PF40 在 93°C 開始延伸到 135°C 有個結晶曲線，結晶峰在 108.6°C，結晶熱為 34.7 J/g PLA，後接著一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 163.8°C 與 170°C，融熔熱為 37.5 J/g PLA。PF41 在 95°C 左右開始延伸到 135°C 左右有個結晶曲線，結晶峰在 110.1°C，結晶熱為 32.4 J/g PLA，融熔曲線在 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 163.8°C 與 170°C，融熔熱為 35.2 J/g PLA。PF42 的結晶曲線從 95°C 左右延伸到 135°C 左右，結晶峰在 110.4°C，結晶熱為 29.6 J/g PLA，後接一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 164°C 與 170.5°C，融熔熱為 32.5 J/g PLA。我們將升溫結果整理如表 7，在表 7 中可看到，PF4 系統中，升溫再結晶溫度會隨催化劑的含量增加而變大，顯示其變的較不易成核，是因為添加催化劑後，分子量變大，導至成核不易。且添加 CNE-200ELF 後

結晶熱與融熔熱便會低於經混煉 10 分鐘 PLA 之 36.3 J/g PLA、37.7 J/g PLA，此為添加多官能基擴鏈劑後，PLA 易於與多官能基擴鏈劑反應，造成分子量上升，分子量變大，則結晶的成長速率便會變小。在 164 °C 左右這種不同晶型或結晶大小差異不同之較小的熔融峰，也會因催化劑濃度增加後，低熔融峰逐漸變小，變得不易結晶。

圖 4-30 為 PLA 添加 CNE-200ELF (羧基:環氧基為 1:8) 進行擴鏈後之 DSC 一次升溫圖。由上到下分別為 PF82、PF81、PF80，三種擴鏈後產物之 Tg 都在 59°C，變化不大。圖中 PF80 在 93°C 開始延伸到 135°C 有個結晶曲線，結晶峰在 109°C，結晶熱為 34.4 J/g PLA，後接著一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 163.8°C 與 169.1°C，融熔熱為 36.4 J/g PLA。PF81 在 95°C 左右開始延伸到 135°C 左右有個結晶曲線，結晶峰在 109.9°C，結晶熱為 32.7 J/g PLA，融熔曲線在 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產生，融熔峰分別在 163.6°C 與 169.2°C，融熔熱為 35 J/g PLA。PF82 的結晶曲線從 95°C 左右延伸到 135°C 左右，結晶峰在 111.11°C，結晶熱為 30 J/g PLA，後接一個融熔曲線，從 145°C 到 175°C 左右，此為一個複合峰，表示有兩種明顯大小差異的結晶，或有兩種不同晶型的結晶產

生，融熔峰分別在 163.6°C 與 169.3°C，融熔熱為 31.7 J/g PLA。我們將升溫結果整理如表 8，在表 8 中可看到，添加 CNE-200ELF 後結晶熱與融熔熱便會低於經混煉 10 分鐘 PLA 之 36.3 J/g PLA、37.7 J/g PLA，此為添加多官能基擴鏈劑後，PLA 易於與多官能基擴鏈劑反應，造成分子量上升，分子量變大，則結晶的成長速率便會變小。分子量最大的 PF82，在添加 CNE-200ELF 的系統中，其成長速率則最低。在 164°C 左右這種不同晶型或結晶大小差異不同之較小的熔融峰，也會因催化劑濃度增加後，低熔融峰逐漸變小，變得不易結晶。

表 8 PLA 添加 ELF(羧基:環氧基為 1:4)與不同濃度催化劑之 DSC 整理

表

代號	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)	$\Delta H_c$ (J/g PLA)	$\Delta H_m$ (J/g PLA)
PF40	60	108.6	163.8	170	34.7	37.5
PF41	59.8	110.1	163.8	170	32.4	35.2
PF42	60.5	110.4	164	170.5	29.6	32.5

表 9 PLA 添加 ELF(羧基:環氧基為 1:8)與不同濃度催化劑之 DSC 整理

表

代號	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm1(°C)	Tm2(°C)	$\Delta H_c$ (J/g PLA)	$\Delta H_m$ (J/g PLA)
PF80	59.7	109	163.8	169.1	34.4	36.4
PF81	59.8	109.9	163.6	169.2	32.7	35
PF82	59.8	111.11	163.6	169.3	30	31.7

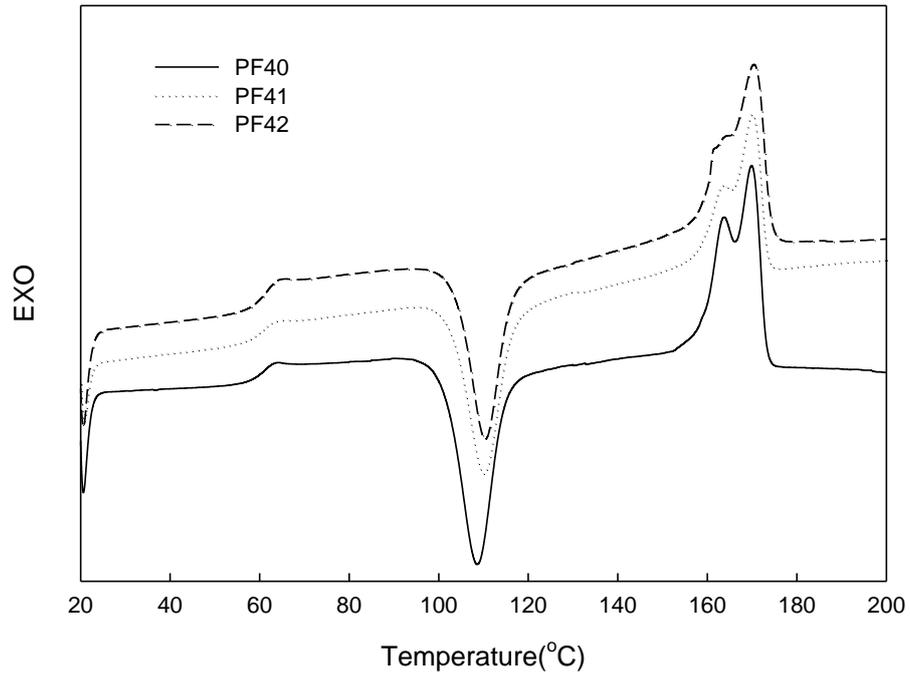


圖 4- 29 PLA 添加 ELF(羧基:環氧基為 1:4)與不同催化劑濃度之 DSC

升溫曲線

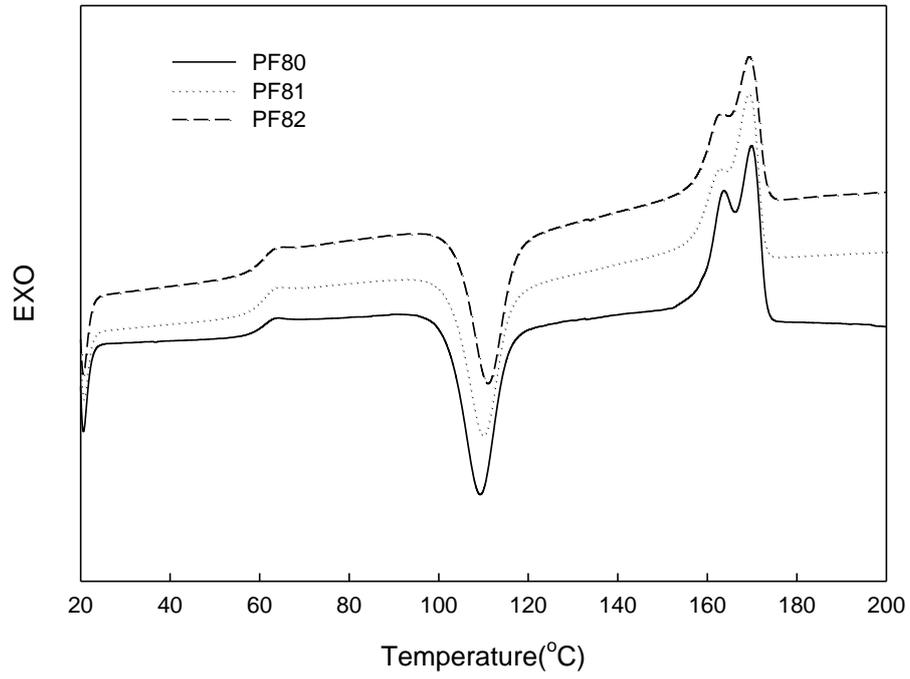


圖 4- 30 PLA 添加 ELF(羧基:環氧基為 1:8)與不同催化劑濃度之 DSC

升溫曲線

### 4.3.1.5 聚乳酸擴鏈後的結晶行為

根據 DSC 結果發現，聚乳酸在升溫過程的再結晶溫度約在 110 °C 左右，因此設計實驗：將不同條件聚乳酸在 200 °C 熔融後，在 110 °C 恆溫結晶 1 小時。圖 4-31 為 XRD 結果，未經混煉過之 PLA 與混煉 10 分鐘之 PLA 在  $2\theta$  為 15、17、19、22.5 度左右的地方皆有峰值，以  $2\theta$  為 17、19 度左右的峰值為主，根據聚乳酸晶型研究顯示，這兩個突出峰皆為聚乳酸之擬斜方晶的  $\alpha$  結構。添加擴鏈劑擴鏈後的 P8、P1 與 PF 系統在這 4 個地方也都出現相同的峰值，其主要峰值也在  $2\theta$  為 17、19 度左右的峰值，顯示其結晶形態經擴鏈後並無太大的改變。

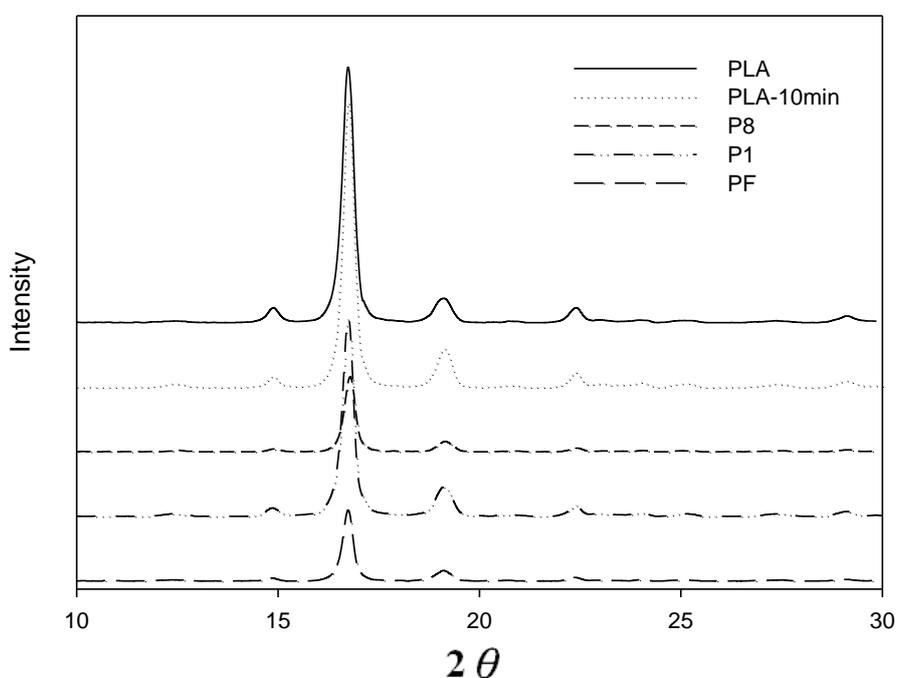


圖 4-31 聚乳酸與經擴鏈後聚乳酸之 XRD 曲線圖

### 4.3.2 耐衝擊強度

Impact Strength (耐衝擊強度) 是物體受衝擊力時，所呈現的抵抗強度，以破斷時所能承受的總能量(Kgf-cm)或試樣單位斷面積所吸收的破斷能(kgf-cm/cm<sup>2</sup> 或 J/m)來表示。試驗方法通常是參考 ASTM D256，它的原理是利用懸臂樑的方式，讓擺錘落下撞擊單邊固定的有切口試片，然後計算其所消耗的能量。具有高衝擊強度的塑膠，表示其具有高的強度及高的延性，也就是韌性高。

圖 4-32 為純 PLA 與混煉過 10 分鐘之 PLA 進行衝擊測試之結果。圖中可看到，純 PLA 的衝擊強度大約在 6.8 J/m，而混煉過 10 分鐘之 PLA 衝擊強度大約在 6 J/m。此顯示混煉過之 PLA 其強度會降低，其可能為經混煉過後產生熱裂解行為，使分子量降低所致。

圖 4-33 為 PLA 利用環氧樹脂(828)進行擴鏈並添加不同濃度催化劑後，進行衝擊測試之結果。我們比較添加不同濃度環氧樹脂(828)與添加不同濃度催化劑對衝擊強度的影響。從圖中可知，在 P8 系統中，衝擊強度會隨著催化劑的濃度增加而增加。在 P84 系統的衝擊強度，不論是否添加催化劑，其衝擊強度都會較 P88 系統低。P84 系統在添加催化劑後，衝擊強度上升的幅度較小，相較於添加較高濃度環氧樹脂(828)的 P88 系統，其衝擊強度上升的幅度則較明顯。此顯示了，添加較高濃度的環氧樹脂(828)或是添加催化劑，使其反

應性增加，是有助於衝擊強度的提升。

圖 4-34 為 PLA 利用環氧樹脂(1010)進行擴鏈並添加不同濃度催化劑後，進行衝擊測試之結果。在未添加催化劑的 1010 系統中，epokite 1010 濃度越高，其衝擊強度反而會下降，此為受 epokite 1010 較脆的影響，添加越多，則影響越大。加入催化劑後，在相同催化劑濃度的比較之下幾乎相同的，顯示濃度較高的 P18 系統其反應比 P14 較好，雖然在未添加催化劑時的 P180 衝擊強度較 P140 小，但加入催化劑後的 P18 系統即提升至與 P14 系統相當。

圖 4-35 為 PLA 利用環氧樹脂(ELF)進行擴鏈並添加不同濃度催化劑後，進行衝擊測試之結果。在未添加催化劑的 ELF 系統中，ELF 濃度較高的 PF80 衝擊強度只略高於濃度較低的 PF40。添加催化劑後，ELF 濃度較高的 PF81 與濃度較低的 PF41 就有較大的差異，不過增加催化劑濃度後，PF82 的衝擊強度只有些微的提升，與 PF42 差不多。再添加 CNE-200ELF 擴鏈後的系統中，增加環氧樹脂濃度與催化劑濃度是有助於衝擊強度的提升。

PLA 利用三種環氧樹脂進行擴鏈後的衝擊強度，都會隨著催化劑濃度的增加而上升。P8 與 P1 系統添加三種催化劑濃度後的衝擊強度都會高於未經混煉過的 PLA，PF 系統在未添催化劑時與混煉過 10 分鐘之 PLA 差不多，增加催化劑濃度後衝擊強度逐漸升高，到添加

0.0625 phr 時才超過未經混煉過的 PLA。從以上結果來看，828 的系統對於衝擊強度似乎有較好的改善，其次是 1010，再來則是 ELF。

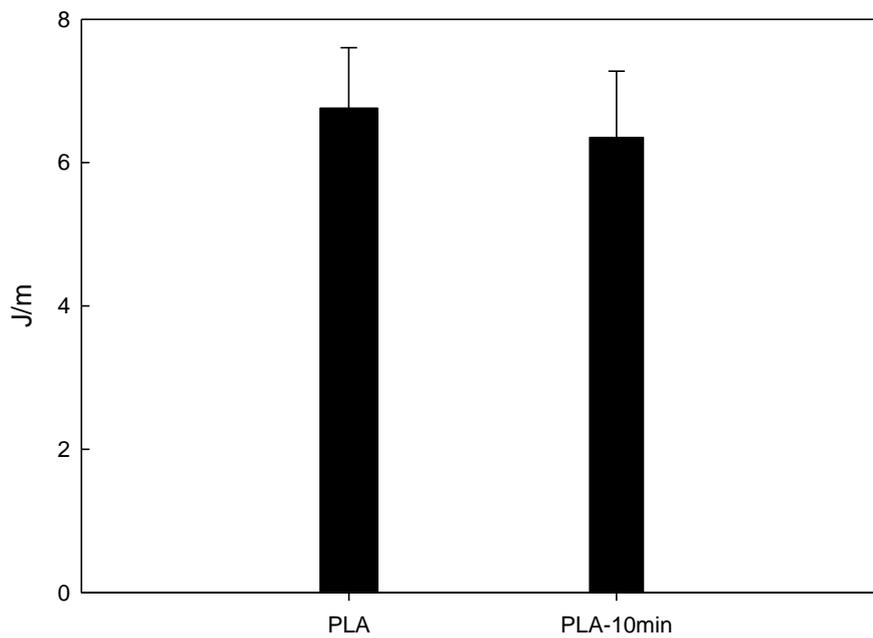


圖 4-32 聚乳酸與混煉過 10 分中的聚乳酸之衝擊強度

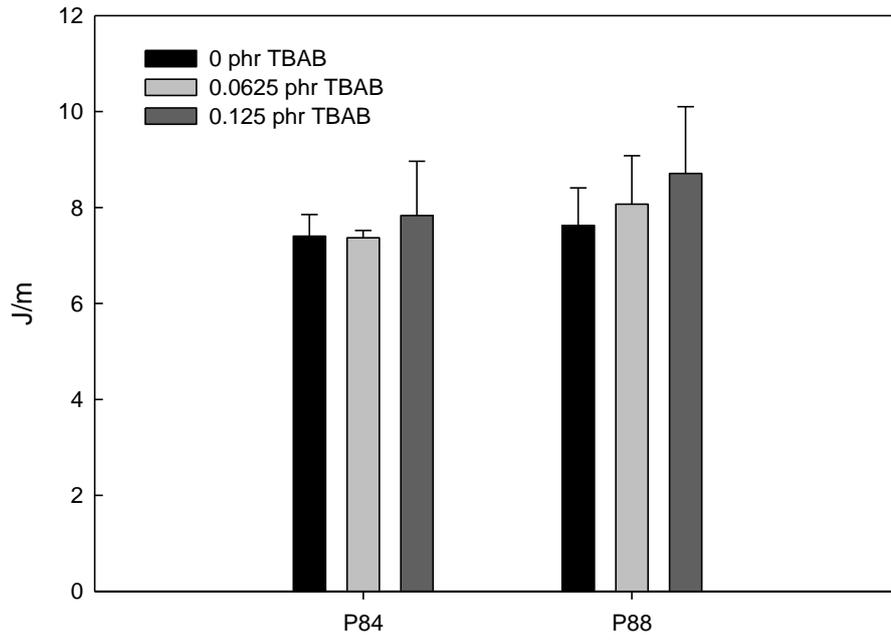


圖 4- 33 聚乳酸以環氧樹脂(828)進行擴鏈與添加不同濃度催化劑之

衝擊強度

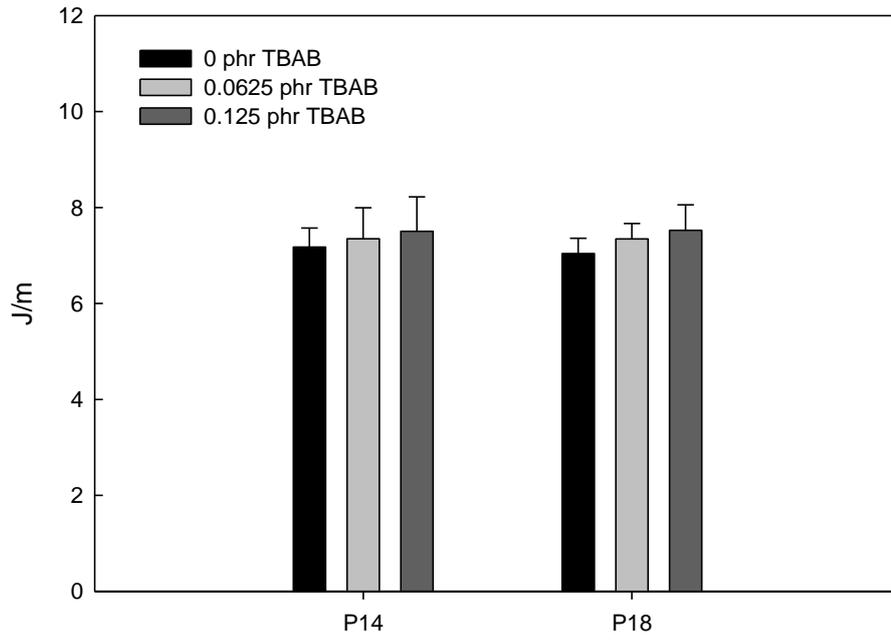


圖 4- 34 聚乳酸以環氧樹脂(1010)進行擴鏈與添加不同濃度催化劑之  
衝擊強度

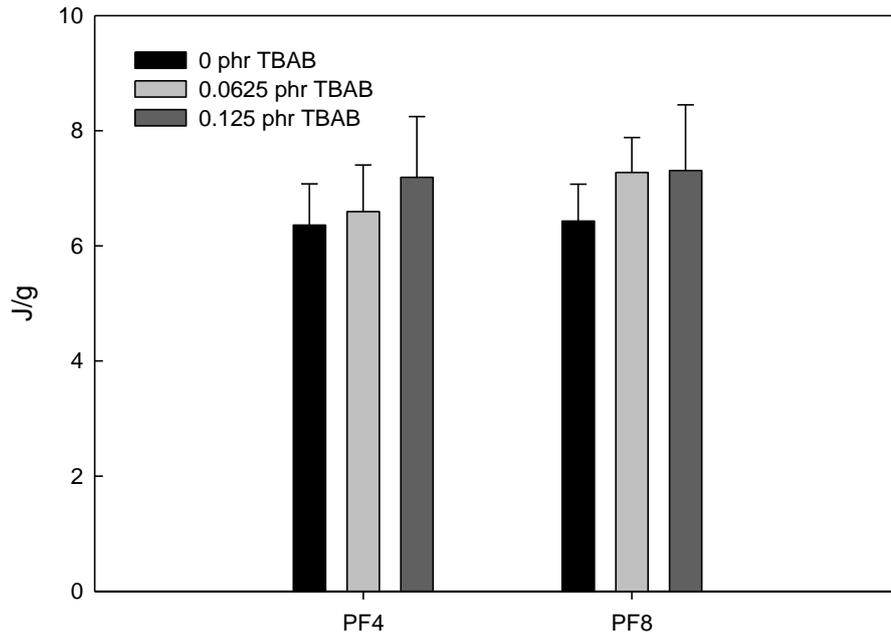
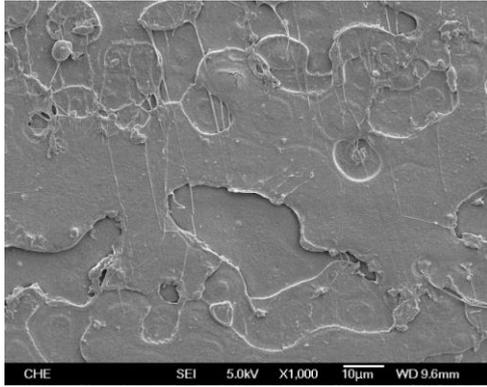


圖 4- 35 聚乳酸以環氧樹脂(ELF)進行擴鏈與添加不同濃度催化劑之  
衝擊強度

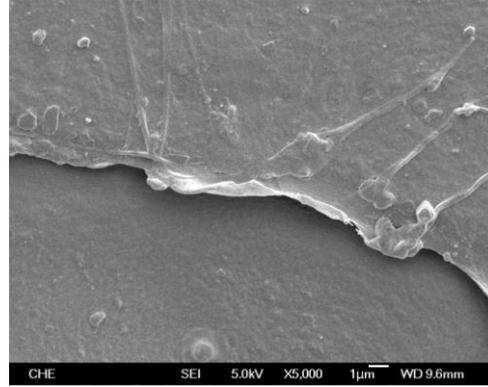
### 4.3.3 聚乳酸擴鏈後相觀察

將衝擊實驗後的樣品取其斷面，置在 70°C 真空烘箱中乾燥一天，除去擴鏈後產物的水氣，接著將衝擊強度的斷裂試片裁成適當大小黏在模具上，鍍上一層白金，放置 SEM 中，看其斷裂面的相行為。由於製作試片上遇到些微小氣泡，當前技術無法完全趕除，導致出現圓滑的片狀，不過仍可互相做比較。

圖 4-36 為未經混煉過之 PLA 的衝擊斷面在倍率 1000 與 5000 的 SEM 圖，在圖中可看到經衝擊後的斷面是以片狀被掀起，且在片狀邊緣有拉絲的情形。圖 4-37 為經混煉過 10 分鐘之 PLA 的衝擊斷面在倍率 1000 與 5000 的 SEM 圖，在倍率 1000 的圖中可看到此斷面與未經混煉過之 PLA 相同，皆為片狀結構。在倍率 5000 的圖中可發現其片狀的邊緣並不像未經混煉過之 PLA 的斷面有掀起的狀況，且拉出的絲狀都很短，顯示經混煉過 10 分鐘之 PLA 斷得較乾脆，未經混煉過的 PLA 則有被掀起且拉絲的韌性作用。

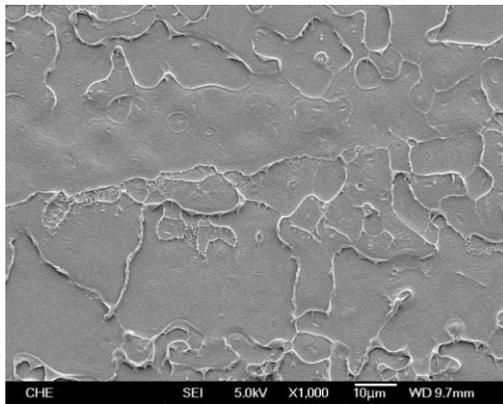


倍率 1000

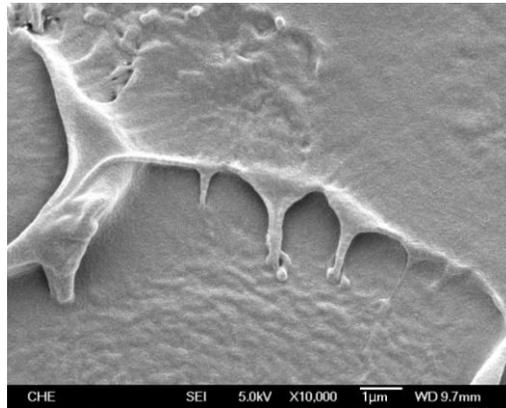


倍率 5000

圖 4- 36 聚乳酸之衝擊斷面



倍率 1000



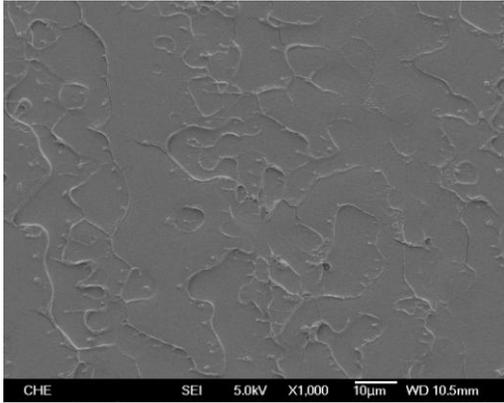
倍率 5000

圖 4- 37 混煉過 10 分鐘聚乳酸之衝擊斷面

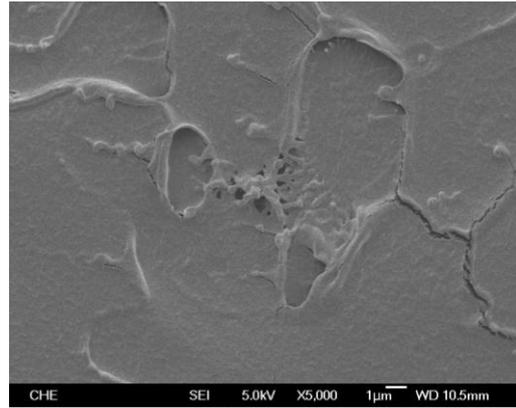
### 4.3.3.1 P8 系統的相觀察

圖 4-38 為 P840 之衝擊斷面在倍率 1000 與 5000 的 SEM 圖，在圖中可看到，與未經擴鏈的 PLA 相同，有片狀結構，片狀邊緣只有些微掀起。添加催化劑後的 P841，如圖 4-39，其相行為與 P840 類似，在片狀邊緣有些微掀起。增加催化劑濃度後的 P842，如圖 4-40，一樣為片狀結構，但其片狀邊緣明顯掀起被延伸至斷裂後的收縮現象行為，此韌性明顯比 P840、P841 較好。

圖 4-41 為 P880 之衝擊斷面在倍率 1000 與 5000 的 SEM 圖，在圖中可看到，與未經擴鏈的 PLA 相同，有片狀結構，片狀邊緣相較於 P840 有較明顯的掀起與拉絲現象。添加催化劑後的 P881，如圖 4-42，在其片狀邊緣有許多明顯的拉絲現象。增加催化劑濃度後的 P882，如圖 4-43，在圖中可看到片狀被拉起延伸至斷裂後的收縮現象，從此可看出催化劑濃度越高韌性越好。

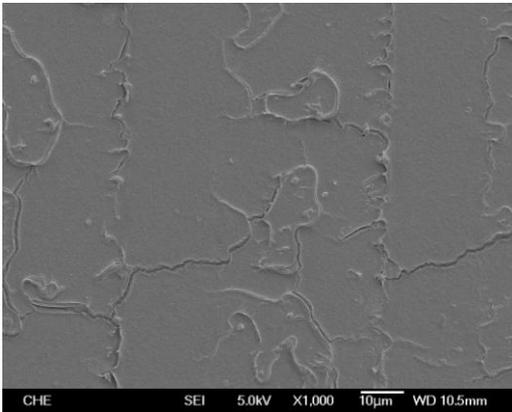


倍率 1000

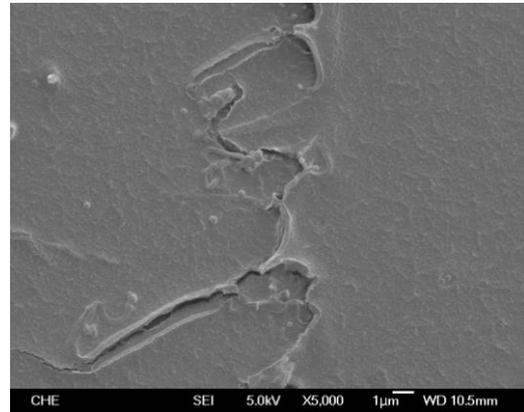


倍率 5000

圖 4- 38 P840 之衝擊斷面

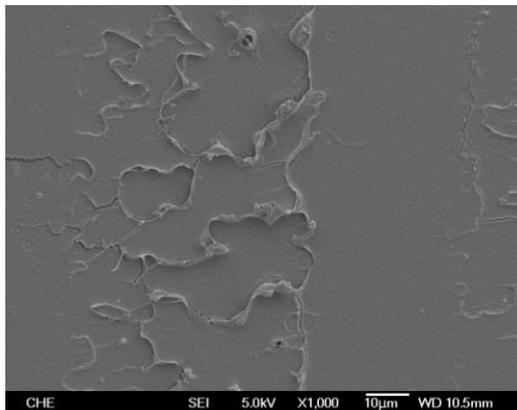


倍率 1000

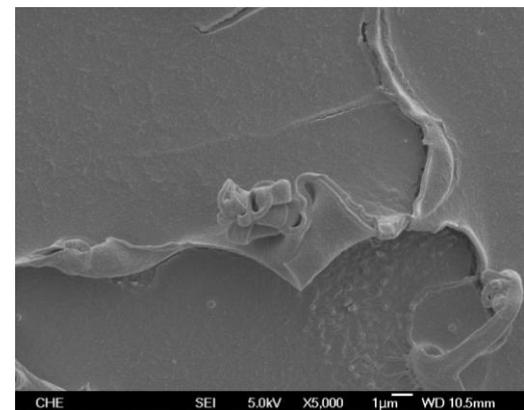


倍率 5000

圖 4- 39 P841 之衝擊斷面

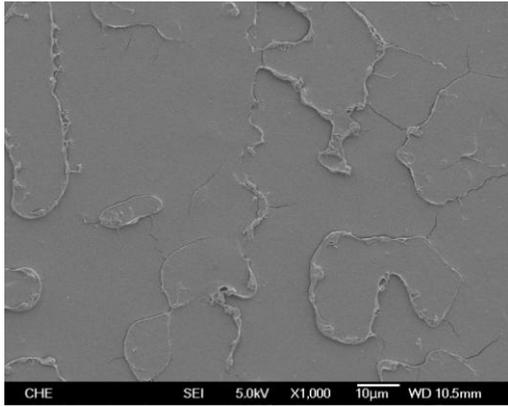


倍率 1000

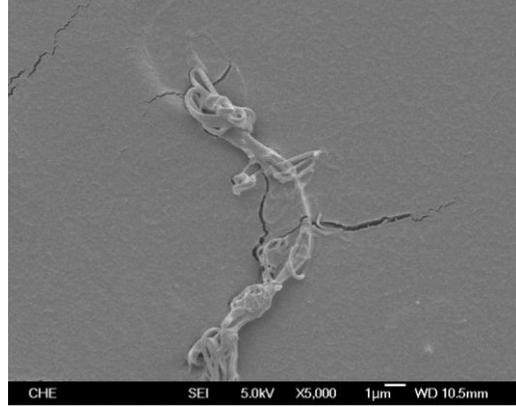


倍率 5000

圖 4- 40 P842 之衝擊斷面

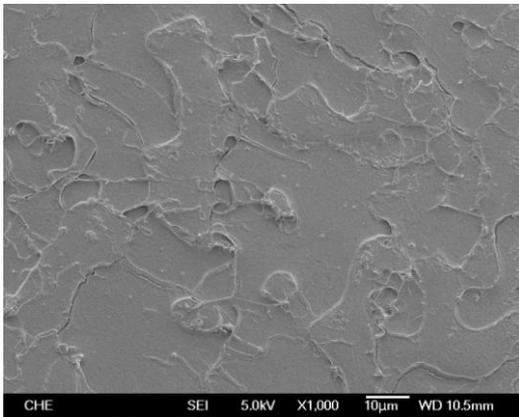


倍率 1000

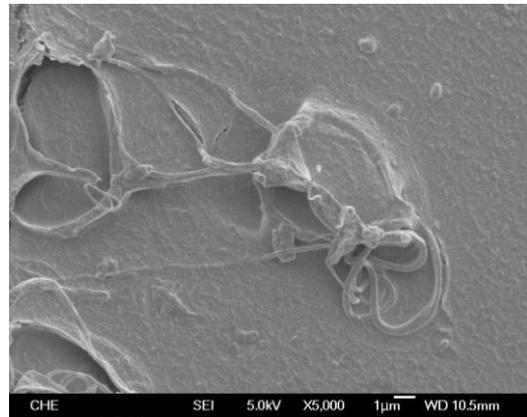


倍率 5000

圖 4- 41 P880 之衝擊斷面

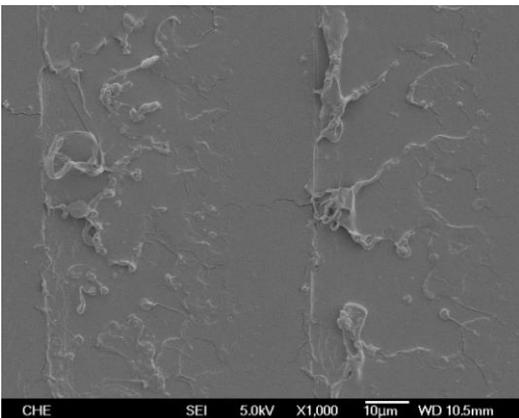


倍率 1000

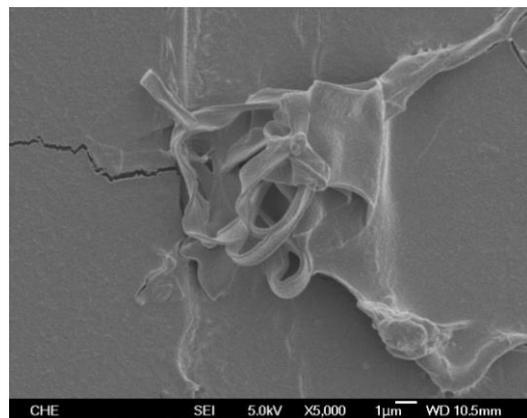


倍率 5000

圖 4- 42 P881 之衝擊斷面



倍率 1000



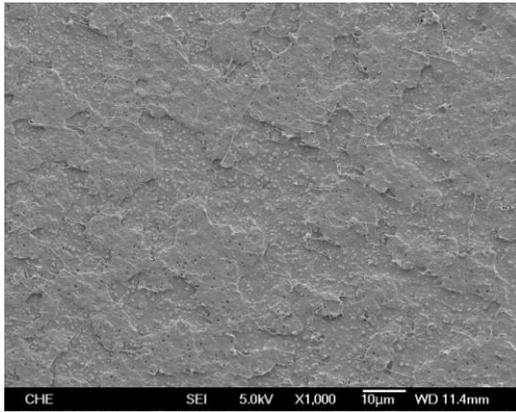
倍率 5000

圖 4- 43 P882 之衝擊斷面

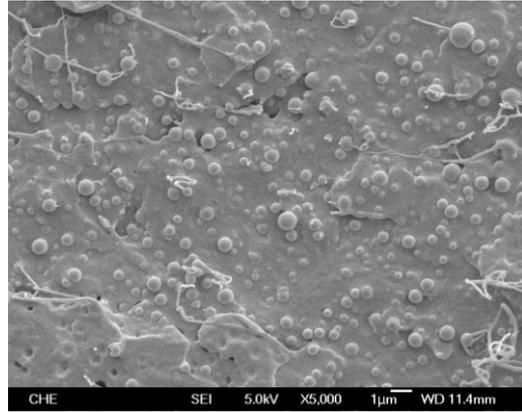
### 4.3.3.2 P1 系統的相觀察

圖 4-44 為 P140 之衝擊斷面在倍率 1000 與 5000 的 SEM 圖，在倍率 5000 的圖中可以清楚看到擴鏈劑 epikote 1010 的顆粒。在添加催化劑後的 P141，如圖 4-45，其顆粒明顯的消失，斷面變的粗糙，依前面 GPC 分子量的結果來看，顆粒雖然消失，但應該不是反應所致，可能原因為添加催化劑後部分的 epikote 1010 與 PLA 反應，有反應的部分成了 PLA 與 epikote 1010 之間的相容劑。在添加催化劑濃度後的 P142，如圖 4-46，其斷面又變回片狀結構，且斷面較 P141 平整。

圖 4-47 為 P180 之衝擊斷面在倍率 1000 與 5000 的 SEM 圖，在倍率 5000 的圖中可看到，因增加了 epikote 1010 的濃度，所以顆粒比 P140 的還大。添加催化劑後的 P181，如圖 4-48，在倍率 5000 的圖中可發現，顆粒明顯變小，依前面 GPC 分子量的結果來看，雖然顆粒變小，但應該不是反應所致，可能原因為添加催化劑後部分的 epikote 1010 與 PLA 反應，有反應的部分成了 PLA 與 epikote 1010 之間的相容劑，且圖中分散相的顆粒與連續相的 PLA 幾乎密不可分。增加催化劑濃度後的 P182，如圖 4-49，在倍率 5000 的圖中已看不到顆粒。

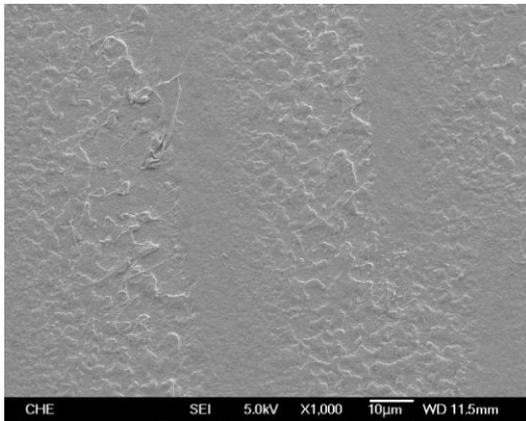


倍率 1000

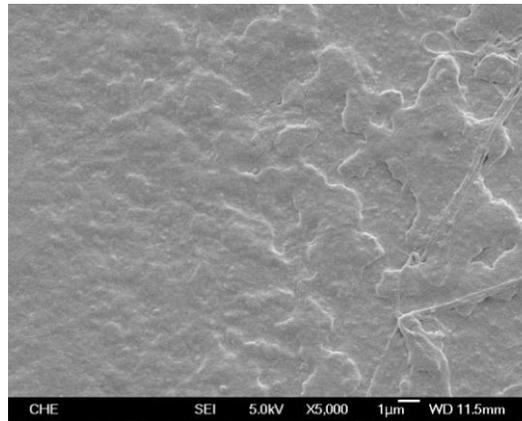


倍率 5000

圖 4- 44 P140 之衝擊斷面

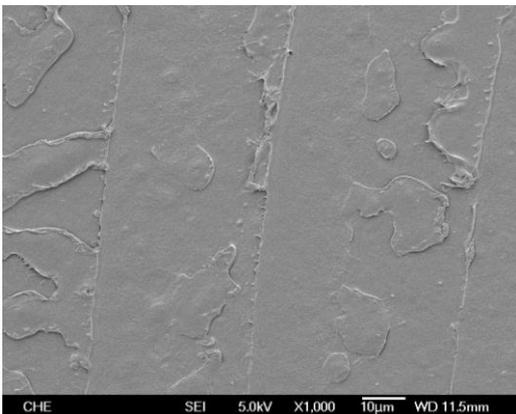


倍率 1000

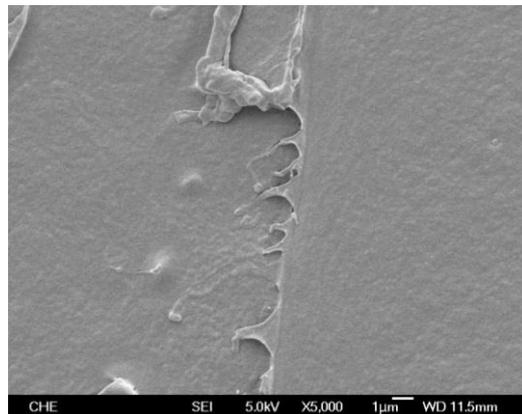


倍率 5000

圖 4- 45 P141 之衝擊斷面

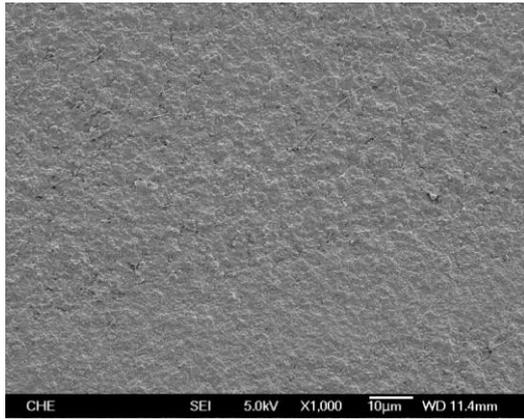


倍率 1000

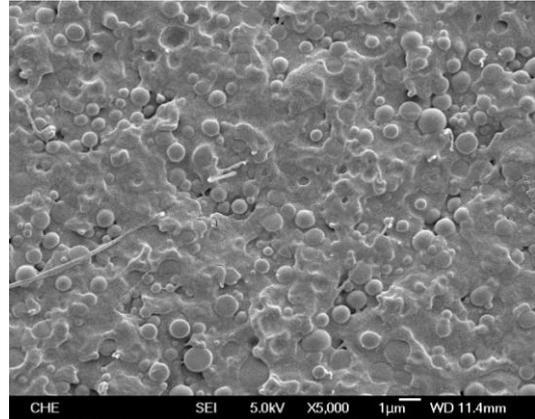


倍率 5000

圖 4- 46 P142 之衝擊斷面

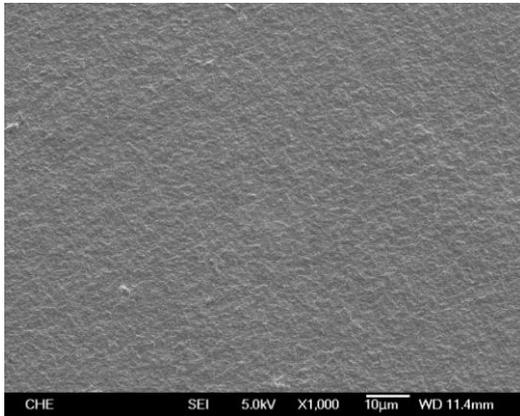


倍率 1000

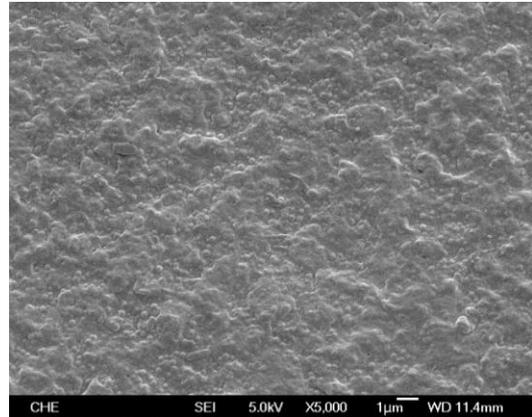


倍率 5000

圖 4- 47 P180 之衝擊斷面

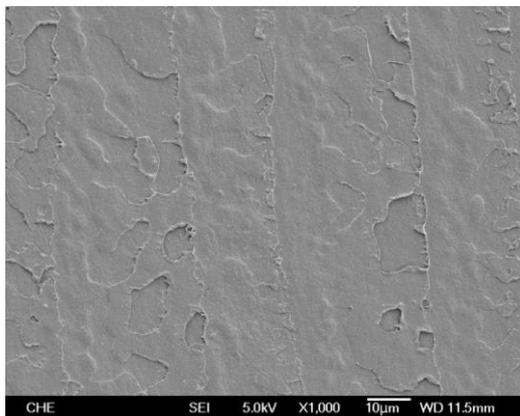


倍率 1000

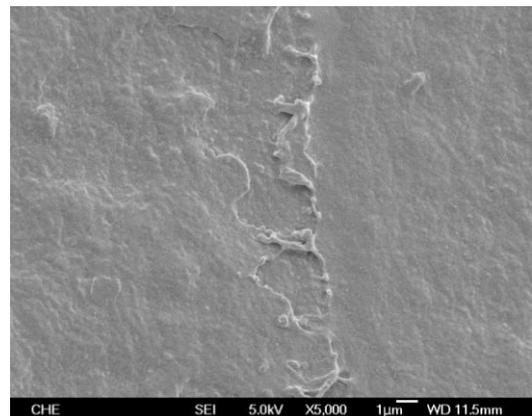


倍率 5000

圖 4- 48 P181 之衝擊斷面



倍率 1000



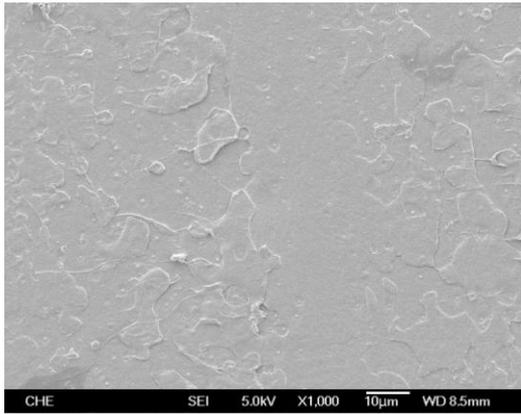
倍率 5000

圖 4- 49 P182 之衝擊斷面

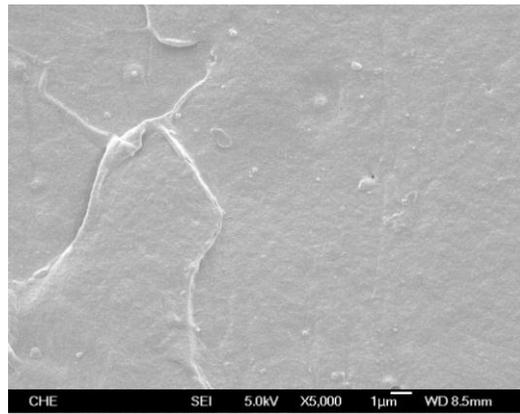
### 4.3.3.3 PF 系統的相觀察

圖 4-50 為 PF40 之衝擊斷面在倍率 1000 與 5000 的 SEM 圖，圖中可看到斷的很乾淨的片狀結構。添加催化劑後的 PF41，如圖 4-51，此斷面明顯與 PF40 不同，片狀邊緣掀起且有被拉伸至斷裂後收縮的現象。增加催化劑濃度後的 PF42，如圖 4-52，此片狀被拉伸至斷鏈後收縮的情形更為顯著，PF42 得韌性明顯大於 PF41、PF40。

圖 4-53 為 PF80 之衝擊斷面在倍率 1000 與 5000 的 SEM 圖，未添加催化劑的 PF80 已有明顯的部份片狀被掀起的現象。添加催化劑後的 PF81，如圖 4-54，經衝擊後產生的拉絲結構變得更多。增加催化劑濃度後的 PF82，如圖 4-55，其整個片狀結構被拉起，且片狀結構下面還有絲狀結構。由以上得知，在 PF 系統中，韌性會隨著催化劑濃度增加而提高。

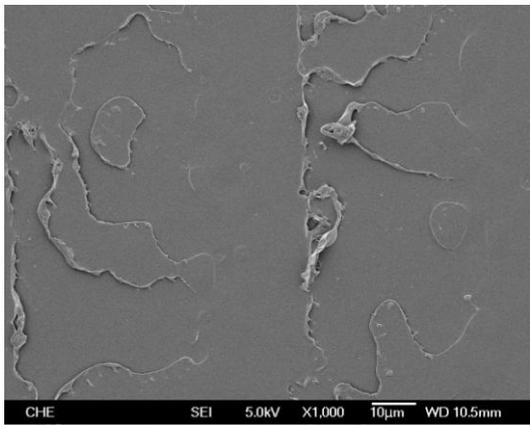


倍率 1000

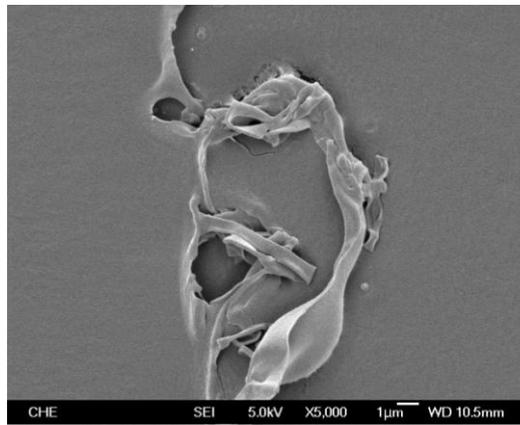


倍率 5000

圖 4- 50 PF40 之衝擊斷面

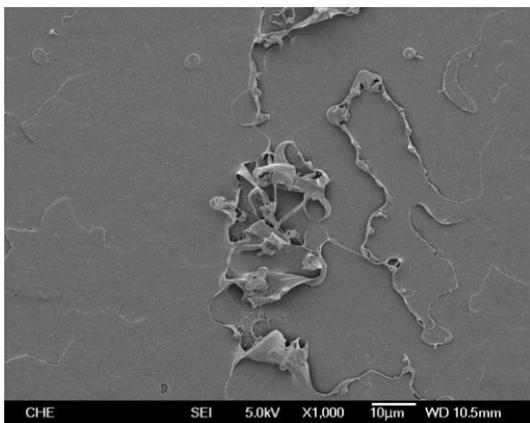


倍率 1000

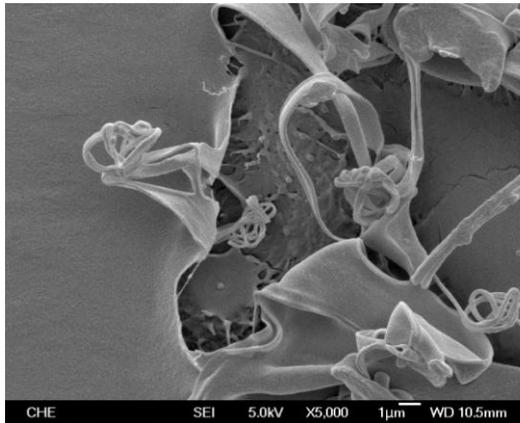


倍率 5000

圖 4- 51 PF41 之衝擊斷面

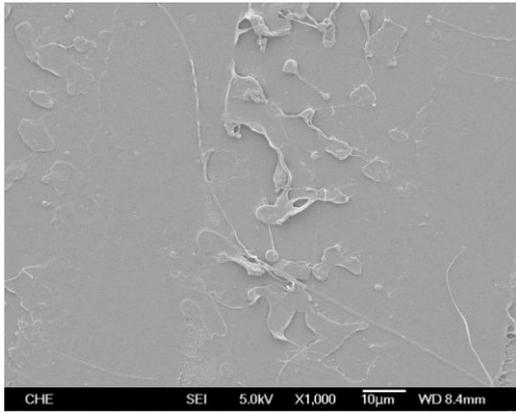


倍率 1000

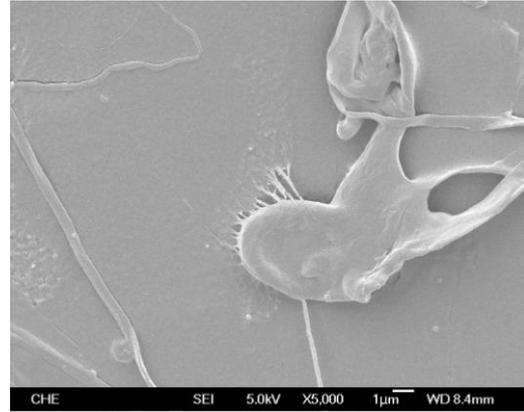


倍率 5000

圖 4- 52 PF42 之衝擊斷面

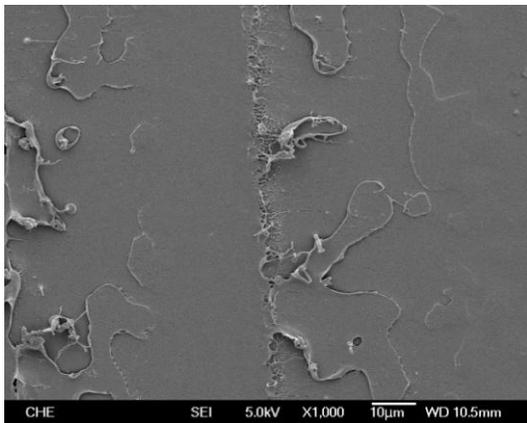


倍率 1000

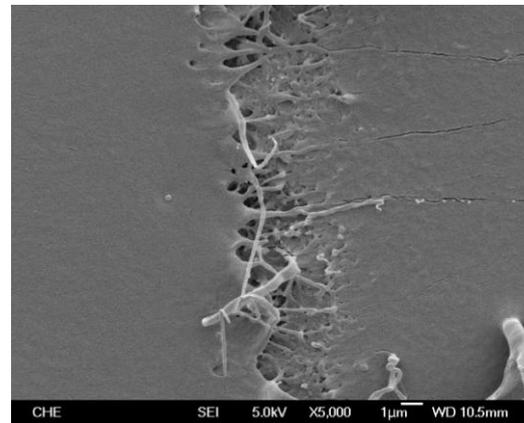


倍率 5000

圖 4- 53 PF80 之衝擊斷面

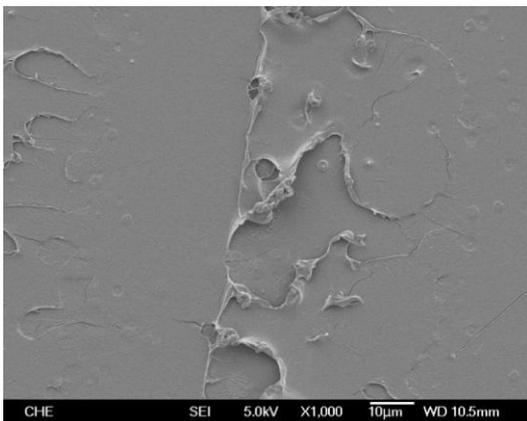


倍率 1000

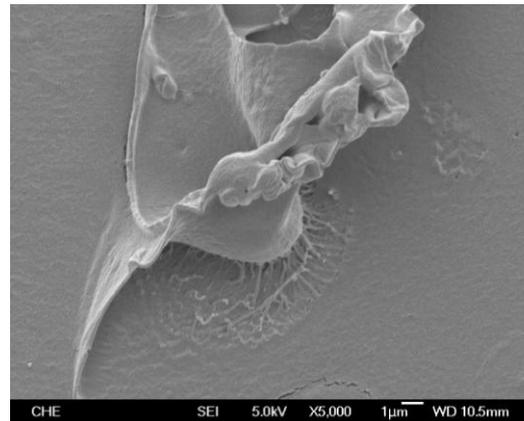


倍率 5000

圖 4- 54 PF81 之衝擊斷面



倍率 1000



倍率 5000

圖 4- 55 PF82 之衝擊斷面

## 4.4 流變行為

### 4.4.1 RDA II 與毛細管流變儀

流變儀依據測式型態的不同，又可分為毛細管流變儀與旋轉式流變儀，毛細管流變儀適用於測是高剪切速率範圍的流變性質，旋轉式流變儀適用於低剪切速率範圍的流變性質。旋轉式流變儀測試範圍被限制於低剪切速率之下，主要是因為在高剪切速率時高分子流體會產生二次流動或因邊界效應導致高分子流體被拋出的現象。毛細管流變儀是目前測量塑料黏度最普遍的儀器，其操作過程是將塑料置入毛細管中，一端加壓將其擠出，由測量所用的壓力、擠出速度，即可得到受測塑料的黏度。我們以 RDA II 利用 25mm 平行板來測定低剪切速率(0.01/s、0.1/s、1/s、10/s)時之黏度，並以毛細管流變移測定高剪切速率(50/s、100/s、1000/s、5000/s)之黏度，測試條件以定剪切速率進行。

我們將實驗所得到的黏度 (viscosity) 與剪切速率 (shear rate) 分別做圖加以分析，由圖我們可以看到當剪切速率越大時，黏度也跟著下降，我們能夠從分子結構加以解釋，在低剪切速率下，分子鏈由於熱運動造成雜亂化的作用大於剪切場中的分子順向作用，因此分子處於混亂而高度的糾纏狀態，因此黏度最大。當剪切速率增加時，分子鏈開始解除糾纏而順著剪切場產生順向作用，因而其流動阻力降低。

我們從 RDA II 與毛細管流變儀的結果，以 Carreau model 來模擬我們的實驗數據，以黏度對剪切速率用對數-對數做圖。式 (4-1) 為 Carreau model， $\mu_0$  為零剪切速率時的黏度值， $\lambda$  為鬆弛時間， $n$  為 dimensionless， $(n-1)$  為降冪區的斜率，當  $n = 1$  時為牛頓流體，若發生剪切稀行為，則  $n < 1$  [30]，我們將計算出來的  $\mu_0$ 、 $\lambda$  與  $n$  值在下面用表格列出。

$$\mu = \mu_0 [1 + (\dot{\gamma} \lambda)^2]^{\frac{(n-1)}{2}} \quad (4-1)$$

圖 4-56 為不同混煉時間之 PLA 以 RDA II 與毛細管流變儀測定之黏度對剪切速率做圖，且以 Carreau model 模擬後發現符合 Carreau model。純 PLA 當混煉時間越長所反應出的黏度會越低，與表 9 純 PLA 的分子量變化符合，分子量越低，黏度就越低。低剪切速率時類似牛頓流體，而高剪切速率的地方則是出現剪切稀的冪次行為，其轉換點大約在剪切速率為 5 的時候，且剪切速率在 5000/s 時，黏度幾乎會相同。表 10 為模擬後所得到的  $\mu_0$ 、 $n$  與  $\lambda$  參數整理表。從表中我們可以看到，模擬出來在零剪切速率時的黏度  $\mu_0$ ，沒混煉過的純 PLA 最大，經過混煉後，隨混煉時間越長， $\mu_0$  逐漸下降，混煉 20 分鐘後，下降幅度趨於平緩，與分子量之趨勢相同。 $\lambda$  與 Rsqr 分別在 0.1 與 0.99 左右變化不大。參數  $n$  會因混煉時間增加而變大，但在 30 分鐘後， $n$  值都在 0.6 左右，也就是說，高剪切率範圍，發生剪切

稀的地方，斜率  $n-1$  也會因混煉時間增加而變大，在 30 分鐘後，斜率則幾乎相同。斜率越大表示，當分子受剪切作用時，分子鏈從糾纏在一起變成順向排列的過程較斜率小的容易。因此，未經混煉過的 PLA 其糾纏的分子鏈最難解開，其次為混煉 10 分中的，再來是 30 分鐘，30 分鐘後則達一平衡。

表 10 純 PLA 與混煉 10 分中的 PLA 之分子量與黏度

PLA 混煉時間 (min)	0	10	20	30	45	60
Mn	130930	91702	86107	83069	76276	75444
$\mu_0$ [Pa-s]	5705.2	3377.9	2651.6	2299.4	2093	1841.8
n	0.4566	0.4983	0.5108	0.5202	0.5382	0.5440
$\lambda$	0.1522	0.1047	0.0792	0.0691	0.0682	0.0635
Rsqr	0.9987	0.9982	0.9950	0.9964	0.9971	0.9981

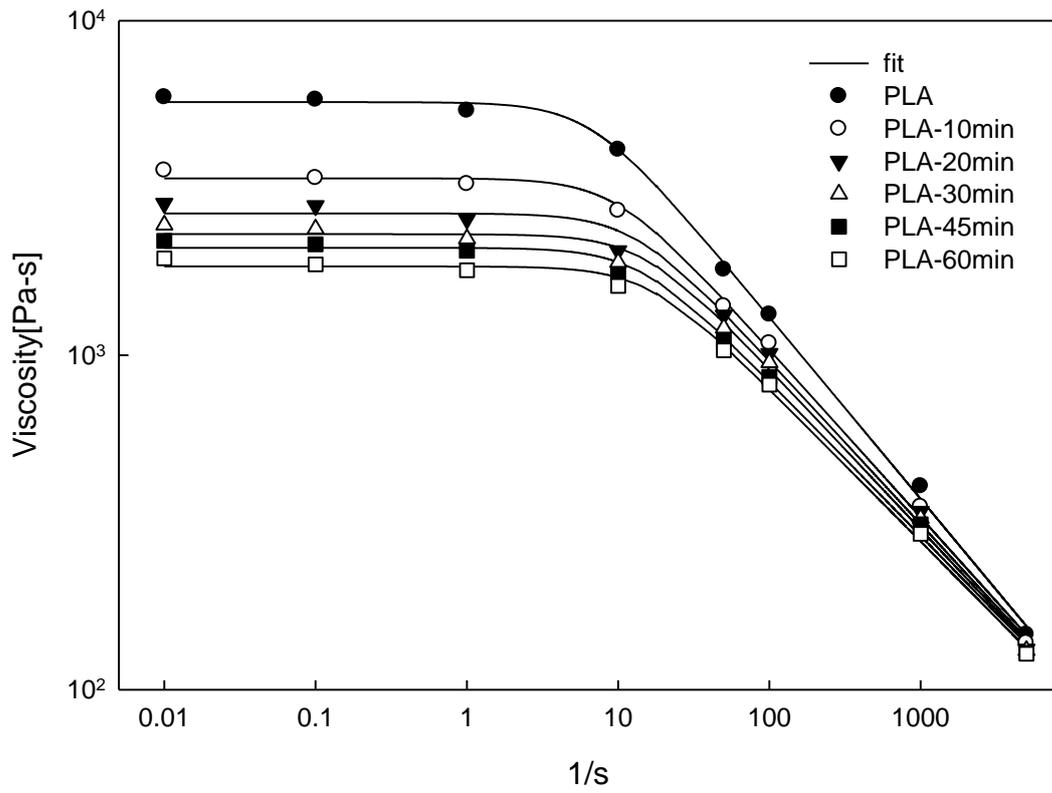


圖 4-56 純聚乳酸與混煉過不同時間的聚乳酸之黏度對剪切速率關係

#### 4.4.1.1 添加 EPON 828 後的流變行為

圖 4-57 為 PLA 利用雙官能基環氧樹脂 EPON 828 與添加催化劑擴鏈後，以 RDAII 與毛細管流變儀測定之黏度對剪切速率做圖。我們可發現，低剪切速率時類似牛頓流體，而高剪切速率的地方則是出現剪切稀的冪次行為，其轉換點大約在剪切速率為 5 的時候。表 11 為以 Carreau model 模擬後所得到的  $\mu_0$ 、 $n$  與  $\lambda$  參數整理表。在未添加催化劑的 P840 模擬出來在零剪切速率時的黏度  $\mu_0$  為最小，添加催化劑後的 P841、P842， $\mu_0$  會隨著催化劑濃度增加而變大，不過都低於未經混煉過之 PLA。表中 GPC 分子量與  $\mu_0$  比較後可看出，無論是否加入催化劑，其分子量都會低於經混煉過 10 分鐘之 PLA，但 P842 黏度卻會高於經混煉過 10 分鐘之 PLA。參數  $n$  會因催化劑濃度的增加而變小，也就是說，高剪切率範圍，發生剪切稀的地方，斜率  $n-1$  也會因催化劑濃度增加而變小。斜率越大表示，當分子受剪切作用時，分子鏈從糾纏在一起變成順向排列的過程較斜率小的容易。因此，添加越多催化劑，會使分子鏈受剪切作用後更難以解開糾纏。

圖 4-58 為 PLA 利用雙官能基環氧樹脂 EPON 828 與添加催化劑擴鏈後，以 RDAII 與毛細管流變儀測定之黏度對剪切速率做圖。在圖中可看到，我們可發現，低剪切速率時類似牛頓流體，而高剪切速率的地方則是出現剪切稀的冪次行為，其轉換點大約在剪切速率為 5 的時

候。表 12 為以 Carreau model 模擬後所得到的  $\mu_0$ 、 $n$  與  $\lambda$  參數整理表。沒添加鉍類催化劑的 P880 黏度最低，在添加鉍類催化劑後的 P881，黏度有提升，增加催化劑濃度後，黏度上升更多，加入鉍類催化劑的 P881 與 P882 呈現出催化劑濃度越高黏度越大的趨勢。表中的 GPC 分子量與  $\mu_0$  比較後發現，添加三種濃度催化劑的 P880、P881、P882 分子量都低於混煉過 10 分鐘之 PLA，但 P881 的黏度卻會高於混煉過 10 分鐘之 PLA，而 P882 甚至與未經混煉過之 PLA 相差無幾。參數  $n$  會因催化劑濃度的增加而變小，也就是說，高剪切率範圍，發生剪切稀的地方，斜率  $n-1$  也會因催化劑濃度增加增加而變小。斜率越大表示，當分子受剪切作用時，分子鏈從糾纏在一起變成順向排列的過程較斜率小的容易。因此，添加越多催化劑，會使分子鏈受剪切作用後更難以解開糾纏。

從以上我們得之，在 P8 系統中，未添加催化劑時，反應不佳，分子量與黏度都會低於混煉過 10 分鐘之 PLA。添加催化劑後，分子量只有些微的上升，一樣低於混煉過 10 分鐘之 PLA，但其黏度卻會高於混煉過 10 分鐘之 PLA，甚至與未經混煉過之 PLA 相差無幾，這顯示了分子量不是影響黏度大小唯一的因素。我們比較不同濃度環氧樹脂 EPON 828，P880 的  $\mu_0$  與 P840 差不多，P881 的  $\mu_0$  大於 P841，而 P882 的  $\mu_0$  也大於 P842。由此可知，當環氧樹脂濃度較高時，其

$\mu_0$  也會較大，因此  $\mu_0$  會因環氧樹脂與催化劑的濃度增加而變大。

表 11 P84 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度

樣品	P840	P841	P842
Mn	79972	85400	86661
$\mu_0$ [Pa-s]	2037	2874.4	4856.3
n	0.5468	0.5015	0.473
$\lambda$	0.2167	0.1133	0.1564

表 12 P88 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度

樣品	P880	P881	P882
Mn	79648	87114	87531
$\mu_0$ [Pa-s]	2064.2	3711.5	5584.7
n	0.5195	0.4938	0.4594
$\lambda$	0.1655	0.1711	0.1955

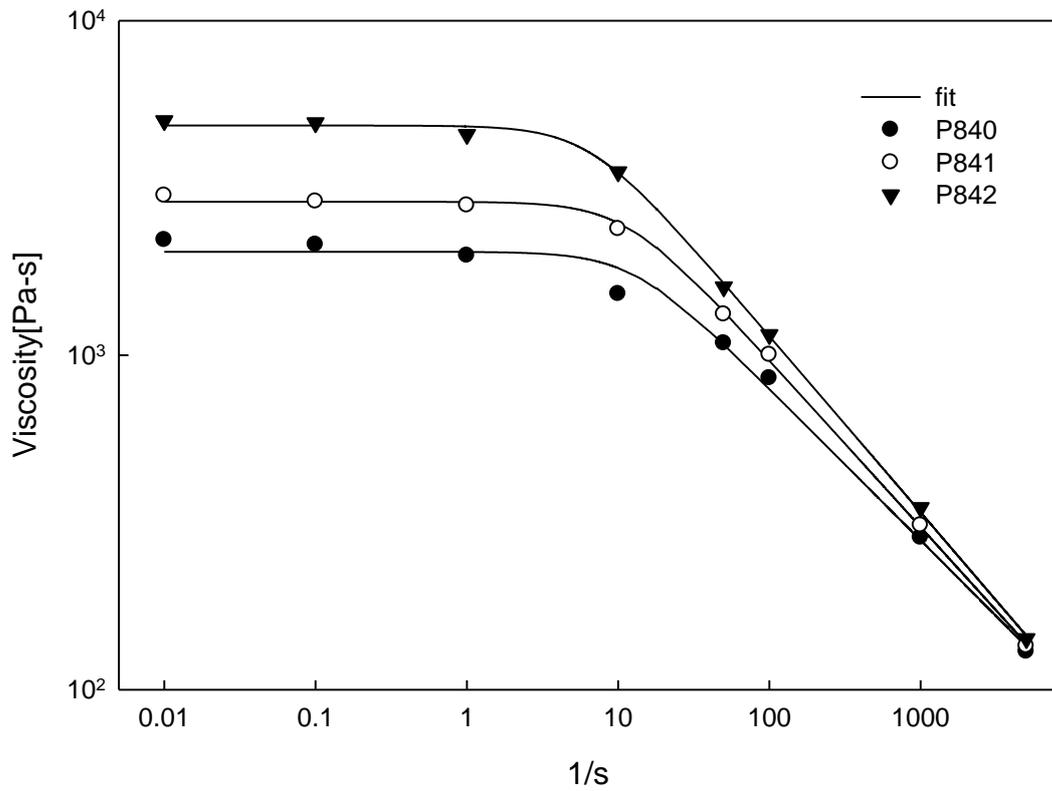


圖 4- 57 聚乳酸添加環氧樹脂(P84)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪切速率的關係

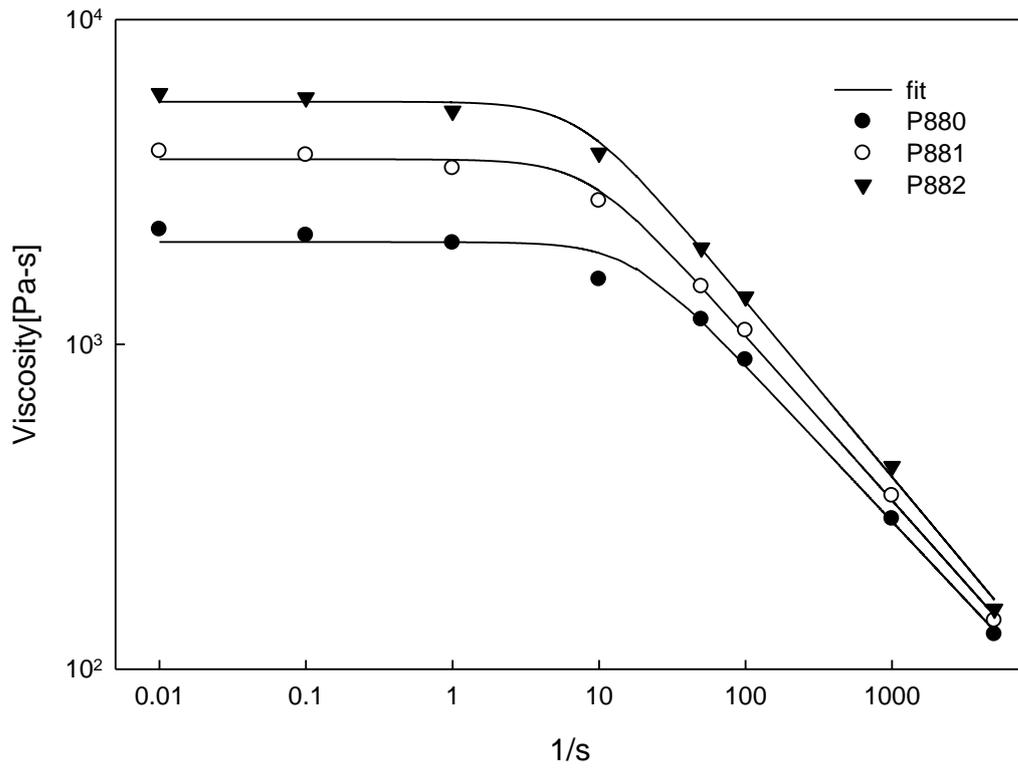


圖 4- 58 聚乳酸添加環氧樹脂(P88)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪切速率的關係

#### 4.4.1.2 添加 epikote 1010 後的流變行為

圖 4-59 為 PLA 利用雙官能基環氧樹脂 epikote 1010 與添加催化劑擴鏈後，以 RDAII 與毛細管流變儀測定之黏度對剪切速率做圖。我們可發現，低剪切速率時類似牛頓流體，而高剪切速率的地方則是出現剪切稀的冪次行為，其轉換點大約在剪切速率為 5 的時候。表 13 為以 Carreau model 模擬後所得到的  $\mu_0$ 、 $n$  與  $\lambda$  參數整理表。添加 epikote 1010 後，未添加催化劑之 P140 其  $\mu_0$  最低，其次是添加較少催化劑的 P141，再來則是 P142， $\mu_0$  只有稍微上升，即使增加催化劑濃度，黏度增加的也不多。從表 12 的 GPC 分子量與  $\mu_0$  結果我們得知，雙官能基環氧樹脂對 PLA 的擴鏈效果並不好，P140、P141、P142 分子量都遠低於混煉過 10 分鐘之 PLA，但這三個系統的  $\mu_0$  卻都大於混煉過 10 分鐘之 PLA，所以這可能是 epikote 1010 這支環氧樹脂在測定黏度時與 PLA 發生某些效應，使得  $\mu_0$  大幅增加，添加催化劑後， $\mu_0$  又再些微提升。參數  $n$  會因催化劑濃度的增加而變小，也就是說，高剪切率範圍，發生剪切稀的地方，斜率  $n-1$  也會因混煉時間增加而變小。斜率越大表示，當分子受剪切作用時，分子鏈從糾纏在一起變成順向排列的過程較斜率小的容易。因此，添加越多催化劑，會使分子鏈受剪切作用後更難以解開糾纏。

圖 4-60 為 PLA 利用雙官能基環氧樹脂 epikote 1010 與添加催

化劑擴鏈後，以 RDAII 與毛細管流變儀測定之黏度對剪切速率做圖。我們可發現，低剪切速率時類似牛頓流體，而高剪切速率的地方則是出現剪切稀的幂次行為，其轉換點大約在剪切速率為 5 的時候。表 14 為以 Carreau model 模擬後所得到的  $\mu_0$ 、 $n$  與  $\lambda$  參數整理表。添加 epikote 1010 後，未添加催化劑之 P180 其  $\mu_0$  最低，其次是添加較少催化劑的 P181，再來則是 P182，P18 系統中，添加催化劑後之 P181 與未添加催化劑的 P180 相較之下  $\mu_0$  上升的並不多，但添加濃度更高之催化劑後，P182 之  $\mu_0$  幾乎與未經混煉過之 PLA 相同。從表 13 的 GPC 結果我們得知雙官能基環氧樹脂對 PLA 的擴鏈效果並不好，P180、P181、P182 分子量都遠低於混煉過 10 分鐘之 PLA，但這三個系統的黏度卻都大於混煉過 10 分鐘之 PLA。參數  $n$  會因催化劑濃度的增加而變小，也就是說，高剪切率範圍，發生剪切稀的地方，斜率  $n-1$  也會因混煉時間增加而變小。斜率越大表示，當分子受剪切作用時，分子鏈從糾纏在一起變成順向排列的過程較斜率小的容易。因此，添加越多催化劑，會使分子鏈受剪切作用後更難以解開糾纏。

從以上我們得之，在 P1 系統中，無論是否添加催化劑，其分子量都會低於混煉過 10 分鐘之 PLA，但其黏度卻都會大於混煉過 10 分鐘之 PLA，甚至與未經混煉過之 PLA 相差無幾，此結果與 P8 系統類似，顯示分子量不是影響黏度的唯一因素。我們比較不同濃度環氧樹

脂 epokite 1010，P180 的  $\mu_0$  小於 P140， P181 的  $\mu_0$  小於 P141，而 P182 的  $\mu_0$  大於 P142。由此可知，在沒有催化劑的情形下，只增加環氧樹脂濃度，反而會使  $\mu_0$  下降。添加較少催化劑 P 141 與 P182 之間  $\mu_0$  的差距，有比沒添加催化劑的 P140 與 P180 較為縮小，而添加更多催化劑的 P142 與 P182，其 P182 的  $\mu_0$  就會超過 P142。此顯示，環氧樹脂的濃度增加後，需要超過一定濃度的催化劑輔助下  $\mu_0$  才會高於濃度較小的環氧樹脂。

表 13 P14 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度

樣品	P140	P141	P142
Mn	39526	43152	41255
$\mu_0$ [Pa-s]	4251.5	4598.9	5102.6
n	0.4989	0.4897	0.4789
$\lambda$	0.2193	0.2043	0.1978

表 14 P18 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度

樣品	P180	P181	P182
Mn	24715	23928	40570
$\mu_0$ [Pa-s]	3881	4489.9	5483.5
n	0.5102	0.499	0.4698
$\lambda$	0.2250	0.2237	0.2018

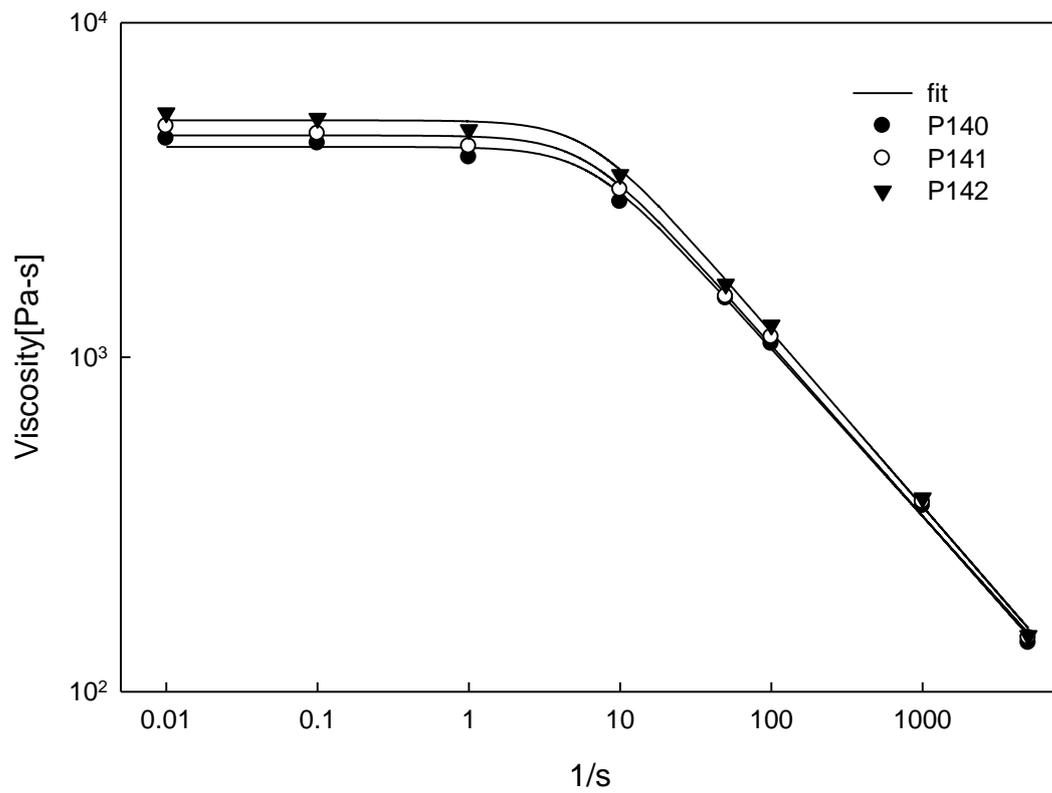


圖 4-59 聚乳酸添加環氧樹脂(P14)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪切速率的關係

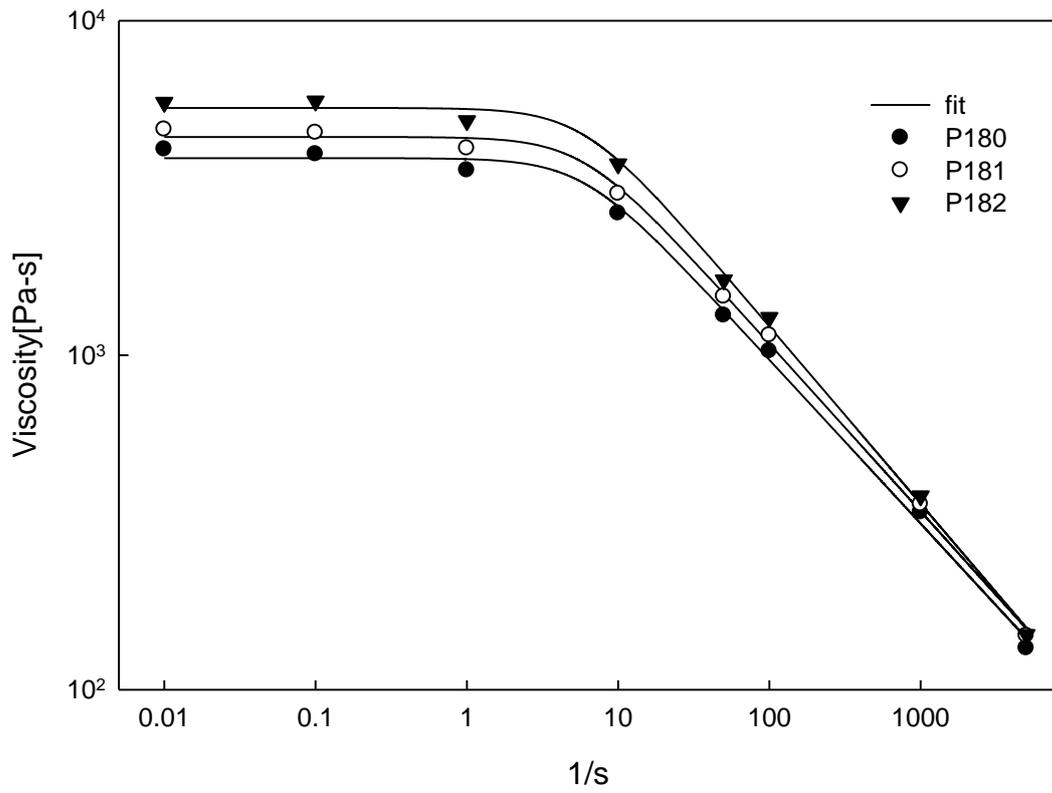


圖 4- 60 聚乳酸添加環氧樹脂(P18)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪切速率的關係

### 4.4.1.3 添加 CNE-200ELF 後的流變行為

圖 4-61 為 PLA 利用多官能基環氧樹脂 ELF 與添加催化劑擴鏈後，以 RDAII 與毛細管流變儀測定之黏度對剪切速率做圖。我們可發現，低剪切速率時類似牛頓流體，而高剪切速率的地方則是出現剪切稀的冪次行為，其轉換點大約在剪切速率為 5 的時候。表 15 為以 Carreau model 模擬後所得到的  $\mu_0$ 、 $n$  與  $\lambda$  參數整理表。添加多官能基環氧樹脂後，未添加催化劑的 PF40 其  $\mu_0$  最低，加入催化劑後之 PF41 與 PF42， $\mu_0$  大幅上升，高於未經混煉的 PLA，且催化劑濃度越高， $\mu_0$  也越大。從表 14 的 GPC 分子量與  $\mu_0$  結果來看，在 ELF 的系統中，分子量越高，其黏度就會越大。參數  $n$  會因催化劑濃度的增加而變小，也就是說，高剪切率範圍，發生剪切稀的地方，斜率  $n-1$  也會因混煉時間增加而變小。斜率越大表示，當分子受剪切作用時，分子鏈從糾纏在一起變成順向排列的過程較斜率小的容易。因此，添加越多催化劑，會使分子鏈受剪切作用後更難以解開糾纏。 $n$  值從 PF40 的 0.4994 快速下降到 PF41、PF42 的 0.3，這裡顯示添加催化劑後的 PF4 系統分子糾纏的嚴重，難以解開。

圖 4-62 為 PLA 利用多官能基環氧樹脂 ELF 與添加催化劑擴鏈後，以 RDAII 與毛細管流變儀測定之黏度對剪切速率做圖。我們可發現，低剪切速率時類似牛頓流體，而高剪切速率的地方則是出現剪切

稀的幂次行為，其轉換點大約在剪切速率為 5 的時候。表 16 為以 Carreau model 模擬後所得到的  $\mu_0$ 、 $n$  與  $\lambda$  參數整理表。添加多官能基環氧樹脂後，未添加催化劑的 PF80 其  $\mu_0$  最低，加入催化劑後之 PF81 與 PF82， $\mu_0$  大幅上升，高於未經混煉的 PLA，且催化劑濃度越高， $\mu_0$  也越大。從表 15 的 GPC 分子量與  $\mu_0$  結果來看，在 ELF 的系統中，分子量越高，其黏度就會越大。參數  $n$  會因催化劑濃度的增加而變小，也就是說，高剪切率範圍，發生剪切稀的地方，斜率  $n-1$  也會因混煉時間增加而變小。斜率越大表示，當分子受剪切作用時，分子鏈從糾纏在一起變成順向排列的過程較斜率小的容易。因此，添加越多催化劑，會使分子鏈受剪切作用後更難以解開糾纏。 $n$  值從 PF80 的 0.4905 快速下降到 PF81 的 0.305，然後在下降到 PF82 的 0.2173，這裡顯示添加催化劑後的 PF8 系統分子糾纏的嚴重，添加更多催化劑是其糾纏更難以解開。

從以上三種不同環氧樹脂的系統中我們可以發現，除了 ELF 系統的黏度與分子量的變化有較一致的趨勢外，其與 828、1010 系統皆有所差異。所以我們可以知道，分子量的大小不是影響黏度變化唯一的因素。我們比較不同濃度環氧樹脂 CNE-200ELF，PF80 的  $\mu_0$  大於 P840，PF81 的  $\mu_0$  大於 PF41，而 PF82 的  $\mu_0$  也大於 PF42。由此可知，當環氧樹脂濃度較高時，其  $\mu_0$  也會較大，因此  $\mu_0$  會因環氧樹脂與催化劑

的濃度增加而變大。

表 15 PF4 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度

樣品	PF40	PF41	PF42
Mn	100221	100503	110379
$\mu_0$ [Pa-s]	3617.3	13905.7	15014.3
n	0.4994	0.3216	0.3032
$\lambda$	0.1325	0.1431	0.1597

表 16 PF8 添加不同濃度催化劑混煉 10 分鐘後之分子量與黏度

樣品	PF80	PF81	PF82
Mn	104604	102139	167290
$\mu_0$ [Pa-s]	3840.8	14419.9	20392.1
n	0.4905	0.305	0.2173
$\lambda$	0.1174	0.1480	0.094

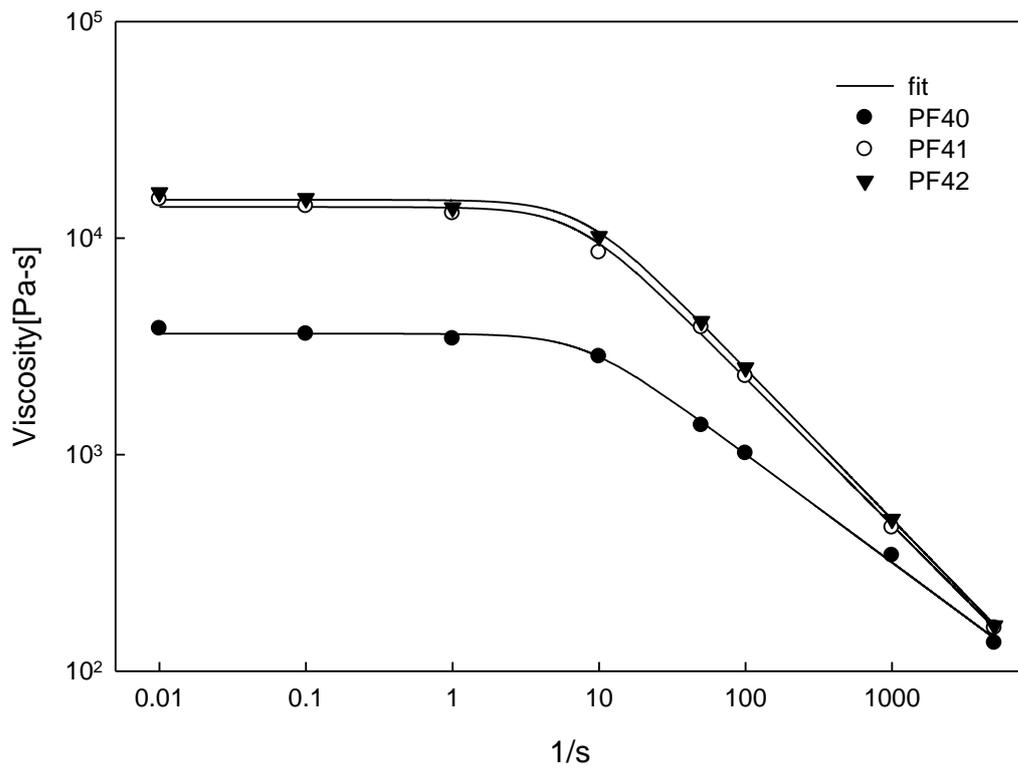


圖 4- 61 聚乳酸添加環氧樹脂(PF4)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪切速率的關係

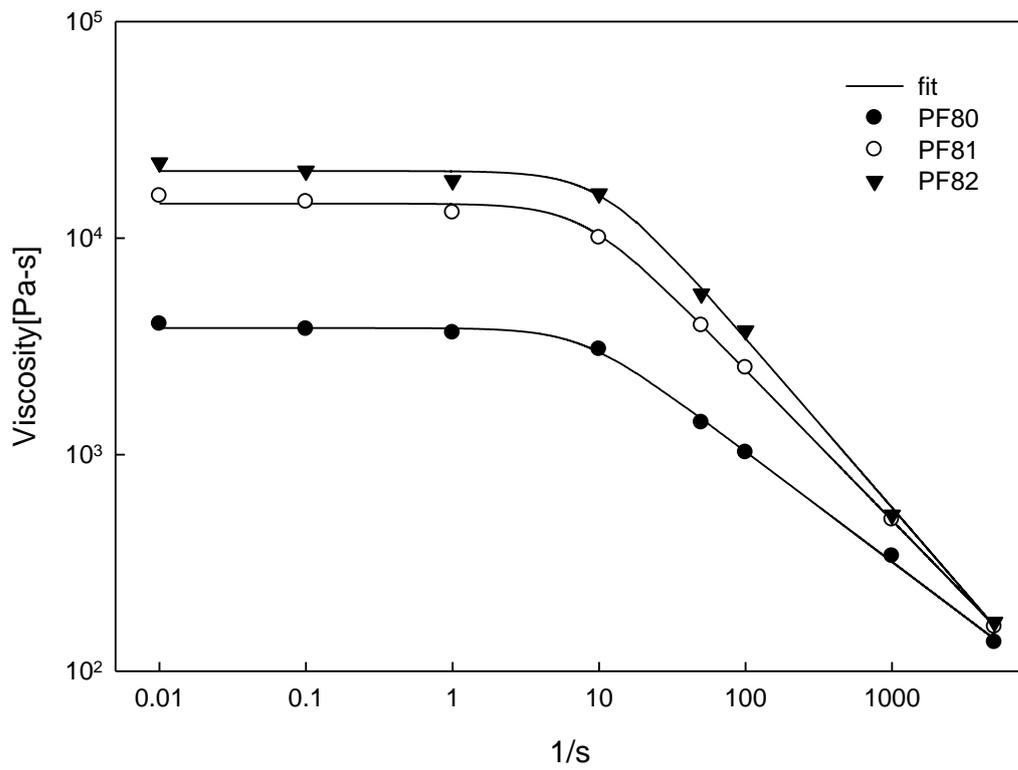


圖 4- 62 聚乳酸添加環氧樹脂(PF8)與催化劑反應 10 分鐘之黏度對剪切速率的關係

## 伍、結論

本實驗研究目的在聚乳酸的擴鏈與再生利用，以聚乳酸與環氧樹脂反應，來達到聚乳酸鏈增長，且使回收之聚乳酸擴鏈後再利用。

熔融混煉會使聚乳酸熱裂解，因此我們設定總混煉時間為 10 分鐘。聚乳酸在添加不同環氧樹脂擴鏈後，添加雙官能基環氧樹脂 EPON 828 的擴鏈效果不佳，即使添加催化劑後，數量均分子量皆低於混煉過 10 分鐘之 PLA，但其零剪切速率黏度  $\mu_0$  在添加催化劑後，即會高於混煉 10 分鐘之 PLA。環氧樹脂與催化劑濃度較高的 P882 甚至與未經混煉過的 PLA 差不多。

添加雙官能基環氧樹脂 epokite 1010 的擴鏈效果不佳，其數量均分子量遠遠低於混煉過 10 分鐘之 PLA，即使添加催化劑後，也只有些微的提升。但在黏度方面，無論是否添加催化劑，零剪切速率黏度  $\mu_0$  皆會高於混煉過 10 分鐘之 PLA，環氧樹脂與催化劑濃度較高的 P182 甚至與未經混煉過的 PLA 差不多。

添加 CEN-200ELF 多官能基環氧樹脂的擴鏈效果最好，未添加催化劑的 PF40、PF80 分子量就會略高於混煉過 10 分鐘之 PLA，其零剪切速率黏度  $\mu_0$  也會略高於混煉過 10 分鐘之 PLA。添加催化劑後的 PF41、PF42、PF81 分子量上升不多，直到 PF82 數量均分子量達最高超過 16 萬，高於未經混煉過 PLA 的 13 萬。但其零剪切速率黏度  $\mu_0$ ，

在添加催化劑後，皆會高於未經混煉過之 PLA。

PLA 的衝擊強度經熔融混煉後會變小，添加雙官能基環氧樹脂 EPON 828、epokite 1010 擴鏈後衝擊強度皆會比未經混煉過的 PLA 高，再添加催化劑後其衝擊強度還會提升。添加多官能基環氧樹脂 CNE-200ELF 擴鏈後，衝擊強度與混煉過 10 分鐘之 PLA 差不多，添加催化劑後有明顯的上升，在 PF42、PF81、PF82 時會超過未經混煉過的 PLA。

## 陸、參考文獻

- [1] L. James, “Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers”, *Polymer Degradation and Stability*, **59**, 145-152, 1998.
- [2] O. D. Cabaret, B M. Vaca, and D. Bourissou, “Highly heteroselective ring-opening polymerization of rac-lactide initiated by bis (phenolato) scandium complexes”, *Chem. Rev.*, **104**, 6147-6176, 2004.
- [3] 王剛、李愛民、李建丰, “基於 TG/FT-IR, Py-GC/MS 的聚乳酸塑料熱降解研究”, *高校化學工程學報*, **23**, 957-961, 2009。
- [4] 黃建銘, “圖解生物可分解塑膠”, 世茂出版有限公司, 台北, 台灣 2006。
- [5] O. Wachsen, K. Platkowski and K.-H. Reichert, “Thermal degradation of poly-L-lactide studies on kinetics, modelling and melt stabilisation”, *Polymer Degradation and Stability*, **57**, 87-94, 1996.
- [6] 洪永璋, “聚乳酸二氧化矽奈米複合材料的製備與特性之研究”, 碩士論文, 國立成功大學, 台南, 2008。
- [7] 黃玉錡, “牙用骨用聚乳酸的結晶與熱裂解行為之探討”, 台北醫學大學, 碩士論文, 台北, 1990。
- [8] P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong, and Y. Inoue, “Polymorphic Transition in Disordered Poly(L-lactide) Crystals Induced by Annealing at Elevated Temperatures”, *Macromolecules*, **41**, 4296-4304, 2008.
- [9] J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan and Y. Ozaki, “Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid)

- Revealed by Infrared Spectroscopy” , *Macromolecules*, **38**, 8012-8021, 2005.
- [10] T. Miyata, T. Masuko, “Crystallization behaviour of poly(l-lactide)” , *Polymer*, **39**, 5515-5521, 1998.
- [11] B. Eling, S. Gogolewski and A. J. Pennings, “Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres” , *Polymer*, **23**, 1587-1593, 1982.
- [12] D. Cam, S. Hyon and Y. Ikada, “Degradation of high molecular weight poly(l-lactide) in alkaline medium” , *Biomaterials*, **16**, 833-843, 1995.
- [13] Y. Ikada and H. Tsuji, “Properties and morphologies of poly(L-lactide): 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphate-buffered solution” , *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 179-189, 2000.
- [14] S.C. Tjong and Y.Z. Meng, “Structural-mechanical relationship of epoxy compatibilized polyamide 6/polycarbonate blends” , *Materials Research Bulletin*, **39**, 1791-1801, 2004.
- [15] H. Ohishi, T. Ikehara and T. Nishi, “Phase morphology of polystyrene–polyarylate block copolymer/polycarbonate blends and their application to disk substrates” , *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 2566–2582, 2001.
- [16] Z.F. Zhou, G.Q. Huang, W.B. Xu and F.M. Ren, “Chain extension and branching of poly(L-lactic acid) produced by reaction with a DGEBA-based epoxy resin” , *eXPRESS Polymer Letters*, **11**, 734-739,

2007.

[17] H. Xu, C. Teng and M. Yu, “Improvements of thermal property and crystallization behavior of PLLA based multiblock copolymer by forming stereocomplex with PDLA oligomer” , *Polymer*, **47**, 3922-3928, 2006.

[18] N. K. Abayasinghe and D. W. Smith, “Terpolymers from Lactide and Bisphenol A Derivatives: Introducing Renewable Resource Monomers into Commodity Thermoplastics” , *Macromolecules*, **36**, 9681-9683 2003.

[19] M. Itxaso Calafel , Pedro M. Remiro , M. Milagros Cortázar and M. Elena Calahorra, “Cold crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide) in homogeneous and in multiphasic epoxy blends” , *Colloid Polym Sci*, **288**, 283-296, 2010.

[20] K. Hiltunen, J.V. Seppala and M. J. Harkonen, “Effect of catalyst and polymerization conditions on the preparation of low molecular weight lactic acid polymer” , *Journal of Applied Polymer Science*, **63**, 1091, 1997.

[21] W. Zhong, J.J. Ge, Z.Y. Gu, W.J. Li, X Chen, Y. Zang and Y. Yang, “Study on Biodegradable Polymer Materials Based on Poly-(lactic acid). I. Chain Extending of Low Molecular Weight Poly(lactic acid) with Methylendiphenyl Diisocyanate” , *Journal of Applied Polymer Science*, **74**, 2546-2551, 1999.

[22] J. Tuominen, J. Kylma and J. Seppala, “Chain extending of lactic acid oligomers. 2. Increase of molecular weight with 1,6-hexamethylene diisocyanate and 2,2-bis(2-oxazoline)” , *Polymer*, **43**, 3-10, 2002.

[23] J. Ren, Q. F. Wang, S. Y. Gu, N. W. Zhang and T. B. Ren, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, 1045-1049, 2005.

- [24] J. V. Seppala, A. O. Helminen and H. Korhonen, “Degradable Polyesters through Chain Linking for Packaging and Biomedical Applications , *Macromol. Biosci*, **4**, 208-217, 2004.”
- [25] Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio and L. Nicolais, “Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay” , *Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics*, **36**, 9681-9683, 2003.
- [26] 劉士榮，高分子流變學，滄海書局，台北，台灣，2005。
- [27] M. Itxaso Calafel , P. M. Remiro, M. Milagros Cortázar and M. Elena Calahorra, “Cold crystallization and multiple melting behavior of poly (l-lactide) in homogeneous and in multiphasic epoxy blends”, *Colloid and Polymer Science*, **288**, 283-296, 2010.
- [28] 陳劉旺、丁金超，高分子加工，高立圖書有限公司，台北，台灣， 1996。
- [29] B. C. Mutsuddy and R. Ford, *Ceramic injection molding*, Chapman & Hall, New York, 66-137, 1995.
- [30] S.H. Park, S.T. Lim, T.K. Shin, H.J. Choi and M.S. Jhon, “Viscoelasticity of biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide)” , *Polymer*, **42**,5737-5742, 2001.
- [31] S. T. Lim, Y. H. Hyun and H. J. Choi, “Synthetic Biodegradable Aliphatic Polyester/Montmorillonite Nanocomposites” , *chemistry of materials*, **14**,1839-1844, 2002.
- [32] M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj and P. Varadan, “Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials” , *Macromolecules*, **34**, 1864-1872, 2001.

- [33] 歐陽渭城(譯), 全華圖書股份有限公司, 射出成型的不良對策, 台北, 台灣, 2010。
- [34] G. Sivalingame, S. P. Vijayalakshmi and G. Madras, “Enzymatic and Thermal Degradation of Poly(E-caprolactone), Poly(D,L-lactide), and Their Blends” , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7702-7709, 2004.
- [35] F.-D. Kopinke and K. Mackenzie, “Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly( $\beta$ -hydroxybutyric acid)” , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40**, 43-53, 1997.
- [36] F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder and O. Wachsen, “Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid)” , *Polymer degradation and stability*, **53**, 329-342, 1996.
- [37] H. J. Lehermeier and J. R. Dorgan, “Melt Rheology of Poly(lactic acid): Consequences of Blending Chain Architectures” , *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, **41**, 182-195, 2001.
- [38] L. I. Palade, J. R. Dorgan and H. J. Lehermeier, “Melt Rheology of High L-Content Poly(lactic acid)” , *Macromolecules*, **34**, 1384-1390, 2001.
- [39] Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio and L. Nicolais, “Poly(lactic acid)/Organoclay Nanocomposites: Thermal, Rheological Properties and Foam Processing” , *Journal of Polymer Science*, **43**, 689-698, 2005 .
- [40] F. S. Palumbo, G. Pitarresi, D. Mandracchia and G. Tripodo, “New graft copolymers of hyaluronic acid and polylactic acid: Synthesis and

- characterization” , *Carbohydrate Polymers*, **66**, 379-385, 2006.
- [41] Q. Fang and M. A. Hanna, “Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers” , *Industrial Crops and Products*, **10**, 47-53, 1999.
- [42] J. J. Cooper-White and M. E. Mackay, “Rheological Properties of Poly(lactides). Effect of Molecular Weight and Temperature on the Viscoelasticity of Poly(l-lactic acid)” , *Journal of Polymer Science: Part B*, **37**, 1803-1814, 1999.
- [43] J. R. Dorgan, H. Lehermeier and M. Mang, “Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s” , *Journal of Polymers and the Environment*, **8**, 402-415, 2000.
- [44] H. Zhou, T. B. Green, Y. L. Joo, “The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts” , *Polymer*, **47**, 7497-7505, 2006
- [45] 羅維權，高填充融熔高分子降服行為檢測，碩士論文，東海大學，台中，1996。
- [46] S. M. Li, M. Vert, “Morphological Changes Resulting from the Hydrolytic Degradation of Stereocopolymers Derived from L- and DL-Lactides”, *Macromolecules*, **27**, 3107-3110, 1994.
- [47] H. Tsuji, Y. Ikada, “Properties and morphology of poly(L-lactide). II. Hydrolysis in alkaline solution”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **36**, 59-66, 1998.
- [48] H. Tsuji, S. Miyauchi , *Polymer*, **42**, 4465-4469, 2001
- [49] H. Tsuji, A. Mizuno and Y. Ikada , “Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term *in vitro* hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution”, *Journal of Applied Polymer Science* , **77**, 1452-1464, 2000.

[50] De Jong SJ, Arias ER, Rijkers DTS, van Nostrum CF, Kettenes-van den Bosch JJ and WE. Hennink, “New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus”, *Polymer*, **42**, 2795~802, 2001.

[51] R. S. Raghuvanshi, M. Singh and G.P. Talwar, “Biodegradable delivery system for single step immunization with tetanus toxoid”, *International Journal of Pharmaceutics*, **93**, R1-R5, 1993.

## 附錄

### 附錄一

P84 系統經 Carreau model 模擬後之參數整理表

樣品	$\mu_0$ [Pa-s]	n	$\lambda$	Rsqr
P840	2115.8	0.62	0.2167	0.9871
P841	2896.6	0.52	0.1133	0.9978
P842	4860.4	0.47	0.1564	0.9965

P88 系統經 Carreau model 模擬後之參數整理表

樣品	$\mu_0$ [Pa-s]	n	$\lambda$	Rsqr
P880	2157.5	0.62	0.1655	0.9912
P881	3757.2	0.54	0.1711	0.9937
P882	5654.1	0.51	0.1955	0.9943

P14 系統經 Carreau model 模擬後之參數整理表

樣品	$\mu_0$ [Pa-s]	n	$\lambda$	Rsqr
P140	4491.3	0.53	0.2193	0.9939
P141	4786	0.52	0.2043	0.9935
P142	5131.8	0.51	0.1978	0.9954

P18 系統經 Carreau model 模擬後之參數整理表

樣品	$\mu_0$ [Pa-s]	n	$\lambda$	Rsqr
P180	3913.6	0.54	0.2250	0.9923
P181	4525	0.53	0.2237	0.9937
P182	5515.5	0.5	0.2018	0.9926

PF4 系統經 Carreau model 模擬後之參數整理表

樣品	$\mu_0$	n	$\lambda$	Rsqr
PF40	3623.3	0.5	0.1325	0.9955
PF41	14111.7	0.34	0.1431	0.9948
PF42	15139.9	0.33	0.1597	0.9939

PF8 系統經 Carreau model 模擬後之參數整理表

樣品	$\mu_0$	n	$\lambda$	Rsqr
PF80	3832.7	0.46	0.1174	0.9964
PF81	14527.3	0.34	0.1480	0.9938
PF82	20420.9	0.20	0.094	0.9978