

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/聚碳酸酯合膠研究

Structure and Properties of PLA/PC Blend

研究生： 李華嚴 撰

中華民國一百零三年一月

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 李華嚴 君所提供之論文

聚乳酸/聚碳酸酯合膠研究

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：翁箭明

日期：103年7月30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 李華嚴 君所提供之論文

聚乳酸/聚碳酸酯合膠研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

黃建銘

王峰

楊怡寬

符武軍

指導教授：

齊儲明

中華民國 103 年 7 月 31 日

摘要

本研究目的在利用加入聚碳酸酯(Polycarbonate,PC)製成合膠來改善聚乳酸 (Polylactic acid, PLA)的機械和熱學性質。由於 PLA 和 PC 的相容性不好，因此進一步在合膠中加入聚丁二酸丁二酯-丙交酯 (polybutylene succinate-co-L-lactate, PBSL)來增加合膠相容性。我們首先以塑譜儀將 PBSL 添加入在 PLA 中，比例為 PLA/PBSL (50/50)，並同時測試添加酚醛環氧樹脂(Phenolic Epoxy)及二異氰酸酯 (Methylene Diphenyl Diisocyanate, MDI)作反應性改質的影響，研究結果得知添加 Epoxy 及 MDI 後，皆能使 PLA 與 PBSL 反應，使合膠黏度提高，其中加入 Epoxy 的部份能使合膠的分散相粒徑明顯變小。

PLA/PC 合膠以雙螺桿押出機進行熔融混練，首先將 PLA、PBSL 以及 Epoxy 或 MDI 由主進料一起加入混練，並使 PBSL 添加量為 10 及 20phr，再將 PC 由側進料加入混練，製備 PLA/PC(50/50)合膠，並進一步測試系統的相容性和機械特性，研究結果得知添加 PLA/PC 合膠的相容性以及衝擊強度隨著 PBSL 添加量增加而提升，其中添加 20phr PBSL 及 MDI 後，衝擊強度提升最多。

Abstract

PLA/PC blend has been developed with commercial success as one of the semi-durable applications for the bio-degradable polymer. In this study, PBSL (poly (butylene succinate-co-L-lactate)) was used as the toughening agent for the blend. To resolve severe phase separations between PLA and PBSL encountered, phenolic epoxy and diisocyanate were chosen to be the linking agents between the two polymers. Results showed that the impact properties of the blend were largely improved with PBSL added; and the reacting agents further improve the toughness of the systems. Rheological and thermal properties of the systems are also reported.

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XII
壹、緒論.....	1
1-1 研究背景及動機.....	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 聚乳酸的結晶.....	9
2-1-4 聚乳酸的熱裂解.....	11
2-1-5 聚乳酸的鏈延長.....	16
2-2 聚碳酸酯.....	18
2-2-1 聚碳酸酯之合成.....	18

2-2-2 聚碳酸酯之應用	19
2-3 聚丁二酸丁二酯-丙交酯	20
2-4 聚乳酸與聚碳酸酯合膠	21
2-5 以聚丁二酸丁二醇酯改質聚乳酸及聚碳酸酯	24
2-6 高分子流變學	25
參、實驗方法	27
3-1 實驗藥品	27
3-2 實驗儀器	29
3-3 實驗步驟	32
3-3-1 塑譜儀熔融混煉製備 PLA/PBSL 合膠	32
3-3-2-1 雙螺桿熔融混煉製備 PLA/PC 合膠	33
3-3-2-2 射出成型條件	34
3-3-3 DSC 測試條件	35
3-3-4 GPC 測試方法	35
3-3-5 衝擊強度測試條件	36
3-3-6 毛細管流變儀實驗條件	36
3-3-7 DMA 測試條件	37
3-3-8 XRD 測試方法	38
3-3-9 SEM 測試條件	38

3-3-10 拉伸測試條件	38
肆、結果與討論之熱裂解行為.....	39
4-1 純料之熱裂解	39
4-1-1 PLA 之熱裂解.....	39
4-1-2 PLA 的擴鏈反應.....	39
4-1-3 PC 之熱裂解	41
4-1-4 PBSL 之熱裂解.....	41
4-2 PLA/PC 合膠之熱裂解	42
伍、結果與討論之 PLA/PC 合膠.....	45
5-1 相容劑製備	45
5-1-1 合膠之熔融混煉	45
5-1-2 DSC 分析	46
5-1-2-1 純料之 DSC 分析.....	46
5-1-2-2 PLA/PBSL 合膠之 DSC 分析.....	49
5-1-3 PLA/PBSL 合膠的結晶行為.....	61
5-1-4 流變性質分析	63
5-1-5 微結構分析	66
5-2 以 PBSL 改質 PLA/PC 合膠.....	70
5-2-1 流變性質分析	70

5-2-2 DSC 分析	74
5-2-2-1 合膠未添加反應介質之 DSC 分析	74
5-2-2-2 合膠添加反應介質之 DSC 分析	76
5-2-3 DMA 動態機械性質分析.....	81
5-2-4 微結構分析	86
5-2-4-1 押出影像	86
5-2-4-2 射出試片影像	90
5-2-4-3 衝擊斷面影像	98
5-2-5 合膠衝擊強度	103
5-2-6 拉伸測試	104
陸、結論	113
柒、參考文獻	115

圖目錄

圖 2-1 左旋乳酸與右旋乳酸.....	5
圖 2-2 丙交酯的立體異構物.....	5
圖 2-3 聚乳酸的合成方法	8
圖 2-4 聚乳酸的裂解行為	13
圖 2-5 聚乳酸在不同混煉溫度之 DSC 二次升溫曲線圖.....	14
圖 2-6 聚乳酸在 105°C 氮氣中不同退火時間之 DSC 升溫曲線圖	15
圖 2-7 聚乳酸在 180°C 混煉下，分子量對時間關係圖.....	15
圖 2-8 聚丁二酸丁二酯-丙交酯合成示意圖.....	21
圖 2-9 黏度對剪切速率之關係.....	26
圖 2-10 黏度、剪切速率加工應用關係	26
圖 3-1 塑譜儀轉子零件示意圖.....	32
圖 3-2 雙螺桿進料溫度與組態分布	34
圖 3-3 射出機溫度設定	34
圖 4-1 PLA 在 180°C 下添加擴鏈劑經不同混煉時間之分子量	40
圖 4-2 PBSL 在 180°C 熔融混煉不同時間的黏度對剪切速率圖.....	41
圖 4-3 PLA/PC(50/50)在 220°C 下混煉不同時間之黏度對剪切速率圖	43
圖 4-4 PLA/PC(50/50)在不同溫度下混煉 3 分鐘之黏度對剪切速率圖	

.....	43
圖 4-5 PLA/PC(50/50)添加不同反應介質在 220°C 下混煉 3 分鐘之黏度對剪切速率圖	44
圖 5-1 PLA 之 DSC 圖	47
圖 5-2 PBSL 之 DSC 圖	48
圖 5-3 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 一次降溫	50
圖 5-4 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 一次降溫	50
圖 5-5PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 二次升溫	52
圖 5-6PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 二次升溫	53
圖 5-7 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 一次降溫	55
圖 5-8PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 一次降溫	55
圖 5-9 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 二次升溫	57
圖 5-10 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 二次升溫	58
圖 5-11 PLA/PBSL 添加 Epoxy 之 DSC 不同速率二次升溫	60
圖 5-12 PLA/PBSL 合膠 XRD 曲線圖	62
圖 5-13 PLA/PBSL 合膠黏度測試.....	64
圖 5-14 PLA/PBSL 添加 ELF 之合膠黏度測試	64
圖 5-15 PLA/PBSL 添加 MDI 之合膠黏度測試.....	65
圖 5-16 PLA/PBSL 未添加反應介質合膠 SEM 影像.....	67
圖 5-17 PLA/PBSL 合膠添加 ELF (1:4) SEM 影像	68

圖 5-18 PLA/PBSL 合膠添加 ELF (1:8) SEM 影像	68
圖 5-19 PLA/PBSL 合膠添加 MDI (1:4) SEM 影像.....	69
圖 5-20 PLA/PBSL 合膠添加 MDI(1:8) SEM 影像.....	69
圖 5-21 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 之毛流黏度測試.....	71
圖 5-22 PLA/PC 合膠添加不同改質劑之毛流黏度測試	72
圖 5-23 PLA/PC 合膠添加不同改質劑之毛流黏度測試	72
圖 5-24 PLA/PC 添加相容劑 PBSL 合膠之 DSC 降溫圖	75
圖 5-25 PLA/PC 添加相容劑 PBSL 合膠之 DSC 第二次升溫.....	75
圖 5-26 PLA/PC 添加 10phr PBSL 及不同反應介質之 DSC 一次升溫	76
圖 5-27 PLA/PC 添加 20phr PBSL 及不同反應介質之 DSC 一次升溫	77
圖 5-28 PLA/PC/PBSL 添加及不同反應介質之 DSC 降溫圖	78
圖 5-29 PLA/PC/PBSL 添加合膠及不同反應介質之 DSC 第二次升溫	78
圖 5-30 PLA/PC/PBSL 添加及不同反應介質之 DSC 降溫圖	80
圖 5-31 PLA/PC/PBSL 添加合膠及不同反應介質之 DSC 第二次升溫	80
圖 5-32 PLA/PC+10phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 儲存模數	82
圖 5-33 PLA/PC+10phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 損失模數	82

圖 5-34 PLA/PC+20phrPBSL 合膠添加改質劑之 DMA 儲存模數..	84
圖 5-35 PLA/PC+20phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 損失模數	84
圖 5-36 PLA/PC 未加 PBSL 及反應介質押出影像	87
圖 5-37 PLA/PC 添加 10phrPBSL 未加反應介質押出影像	87
圖 5-38 PLA/PC 添加 10phrPBSL 及環氧樹脂押出影像	88
圖 5-39 PLA/PC 添加 10phrPBSL 及異氰酸酯押出影像	88
圖 5-40 PLA/PC 添加 20phrPBSL 未加反應介質押出影像	89
圖 5-41 PLA/PC 添加 20phrPBSL 及環氧樹脂押出影像	89
圖 5-42 PLA/PC 添加 20phrPBSL 及異氰酸酯押出影像	90
圖 5-43 PLA/PC 合膠未加 PBSL 及反應介質射出試片 SEM 影像..	91
圖 5-44 PLA/PC 添加 10phrPBSL 未加反應介質射出試片 SEM 影像	92
圖 5-45 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及 Epoxy 射出試片 SEM 影像	93
圖 5-46 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及 MDI 射出試片 SEM 影像	94
圖 5-47 PLA/PC 添加 20phrPBSL 未加反應介質射出試片 SEM 影像	95
圖 5-48 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及 Epoxy 射出試片 SEM 影像	96
圖 5-49 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及 MDI 射出試片	97

圖 5-50 PLA/PC 未加 PBSL 及反應介質衝擊斷面	99
圖 5-51 PLA/PC 添加 10phrPBSL 未加反應介質衝擊斷面	99
圖 5-52 PLA/PC 添加 10phrPBSL 及環氧樹脂反應衝擊斷面	100
圖 5-53 PLA/PC 添加 10phrPBSL 及異氰酸酯反應衝擊斷面	100
圖 5-54 PLA/PC 添加 20phrPBSL 未加反應介質衝擊斷面	101
圖 5-55 PLA/PC 添加 20phrPBSL 及環氧樹脂反應	101
圖 5-56 PLA/PC 添加 20phrPBSL 及異氰酸酯反應	102
圖 5-57 PLA/PC 合膠衝擊強度	103
圖 5-58 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 之拉伸測試	105
圖 5-59 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及不同反應介質之拉伸測試	106
圖 5-60 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及不同反應介質之拉伸測試	107
圖 5-61 PLA/PC 合膠未添加 PBSL 及反應介質之拉伸斷面.....	109
圖 5-62 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及未加反應介質之拉伸斷面	109
圖 5-63 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及 Epoxy 反應之拉伸斷面	110
圖 5-64 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及 MDI 反應之拉伸斷面 ..	110
圖 5-65 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及未加反應介質之拉伸斷面	111
圖 5-66 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及 Epoxy 反應之拉伸斷面	111

圖 5-67 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及 MDI 反應之拉伸斷面 ..112

表目錄

表 2-1 各種 PLA 晶體的晶格參數.....	10
表 2-2 純化和未純化之 PLA 在不同加熱時間、溫度下分子量變化	13
表 2-3 聚乳酸在不同混煉溫度下的分子量變化	14
表 4-1 PC 添加不同擴鏈劑經混煉後知分子量.....	41
表 5-1 PLA 之 DSC 結果分析.....	48
表 5-2 PBSL DSC 結果分析.....	48
表 5-3 合膠 DSC 一次降溫結果分析.....	51
表 5-4 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 二次升溫結果分析	52
表 5-5 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 二次升溫結果分析	53
表 5-6 合膠 DSC 一次降溫結果分析.....	56
表 5-7 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 二次升溫結果分析	57
表 5-8 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 二次升溫結果分析	58
表 5-9 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 不同速率二次升溫結果分析 ..	60
表 5-10 PLA/PBSL 合膠 XRD 曲線圖	62
表 5-11 PLA/PBSL 合膠之 n 值整理表.....	65

表 5-12 PLA/PC 合膠之 n 值整理表	73
表 5-13 PLA/PC 合膠添加 PBSL 之 DSC 分析	錯誤! 尚未定義書籤。
表 5-14 PLA/PC 添加 10phr PBSL 及不同反應介質之 DSC 一次升溫	錯誤! 尚未定義書籤。
表 5-15 PLA/PC 添加 20phr PBSL 及不同反應介質之 DSC 一次升溫	錯誤! 尚未定義書籤。
表 5-16 PLA/PC 添加 10phr PBSL 及不同反應介質之 DSC 分析	錯誤!
尚未定義書籤。	
表 5-17 PLA/PC 添加 20phr PBSL 及不同反應介質之 DSC 分析	錯誤!
尚未定義書籤。	
表 5-18 PLA/PC+10phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 結果.....	83
表 5-19 PLA/PC+20phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 結果.....	85
表 5-20 合膠添加 10phrPBSL 及不同反應介質之拉伸性質分析 ...	105
表 5-21 合膠添加 10phrPBSL 及不同反應介質之拉伸性質分析 ...	106
表 5-22 合膠添加 20phrPBSL 及不同反應介質之拉伸性質分析 ...	107

壹、緒論

1-1 研究背景及動機

塑膠的發展使人類生活方便不少，因塑膠材料性能優良，可為金屬材料替代品，廣泛應用在食衣住行育樂日常生活各領域。傳統的塑膠製品大部份是以石油為基底的合成高分子材料，石油為不可再生能源，隨著大量的使用消耗，遲早會消耗殆盡，也因石油的資源有限，使得開發生產費用增加，導致目前國際石油價格持續升高，石化材料及塑膠原料也居高不下。傳統的塑膠材料也不易被自然界的微生物分解，焚化燃燒亦會產生有毒物質，造成環境污染及生態破壞，因此生物化工產業，發展生物共混塑膠材料，將是 21 世紀不可或缺的產業技術。

以澱粉類植物系材料為基底的生物可分解塑膠聚乳酸，可以減少對石油材料的依賴，適當的回收並經由焚化及掩埋分解產生的二氧化碳及水分皆可再被植物吸收，產生澱粉類原物料。在各種生物可分解塑膠中，聚乳酸具有良好的生物相容性、生物可分解性、硬度、透明性、與透氣性佳，但在常溫下硬質易脆，耐熱性、耐久性及耐衝擊性不佳。聚乳酸以往常應用在生醫材料與傳統一次性用品如：食品包裝材料、免洗餐具等等，藉由聚乳酸合金系統，發展生物共混塑膠材料，

能更廣泛應用在可重複使用如：3C 電子產品、汽車內裝產品等產業。

聚碳酸酯(Polycarbonate，簡稱 PC)是泛用工程塑膠中生產規模最大的塑膠材料，為熱塑性材料，無明顯熔點，可在 $-60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下長期應用，為透明材料，有類似金屬的強度，延展性、強韌性及耐衝擊性佳，以及尺寸安定性及低介電損失等優良性質，廣泛應用於光學、電子、機械、汽車、醫療和建材等領域上。因此以聚碳酸酯與聚乳酸兩種塑膠材料的合金系統已獲得若干工業上的應用，但由於聚碳酸酯與聚乳酸極性差異，相容性較差，因此我們以增加聚碳酸酯與聚乳酸合金系統間的相容性為研究重點。

1-2 研究目的

本實驗研究重點在 PLA/PC 合膠系統中，加入以 PBSL 改質 PLA 當作相容劑：利用環氧樹脂或異氰酸酯，使得 PLA 先與 PBSL 反應，再與 PC 進行混煉，進一步增強 PLA 與 PC 的相容性以及提升合膠的韌性。

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，再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 [1]；若將聚乳酸做成一般生活上的日常用品，經過焚燒或生物分解，可分解成二氧化碳及水，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 [2]。

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，標記為+；若偏極光穿過物質後向左旋標記為-。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)；若呈逆時鐘排列(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[3]。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[4]。

在分子結構方面，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)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。

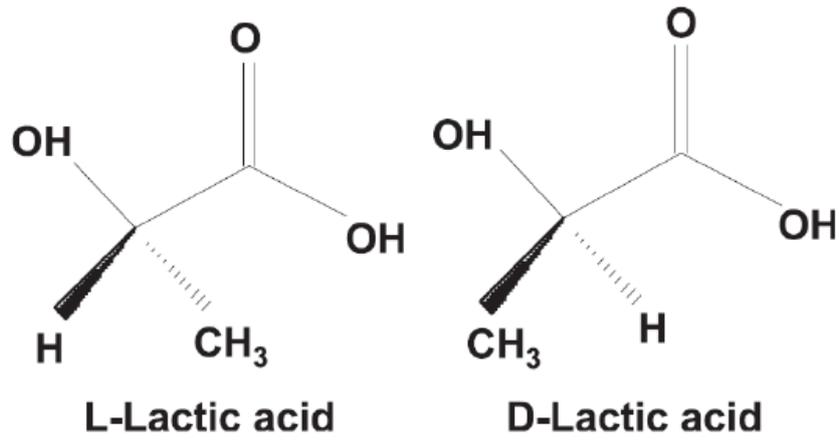


圖 2-1 左旋乳酸與右旋乳酸[3]

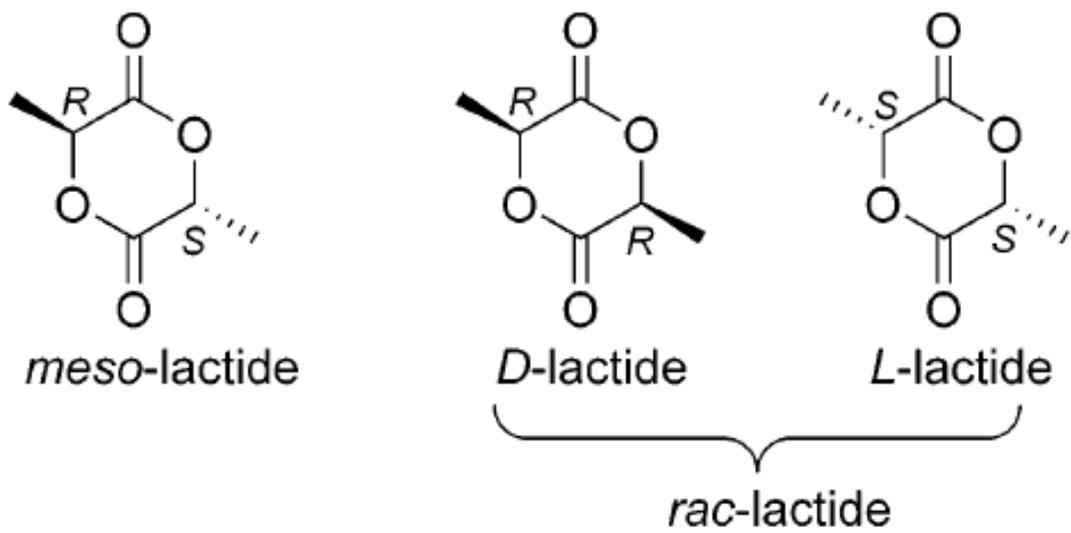


圖 2-2 丙交酯的立體異構物[4]

2-1-2 聚乳酸的合成

合成聚乳酸主要有兩種方式，一種是將乳酸原液直接進行縮聚合反應 (polycondensation)；另一種是將丙交酯(lactide)進行開環反應 (ring-opening polymerization)。縮聚合反應是在真空條件下使之脫水縮聚，產物須移除水分與雜質，因此只能聚合出分子量較低的聚乳酸寡聚物；而開環聚合反應則沒有水分子破壞高分子鏈聚合，可以合成出分子量達百萬的聚乳酸高分子。圖 2-3[3]為工業上合成聚乳酸的流程圖。

縮聚合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合產生的水，可藉由真空或通氮的方式移除，也可以使用催化劑如：質子酸 HBr 或路易士酸 ZnCl_2 加速反應[6]。

開環聚合反應通常是將乳酸縮聚合成寡聚物，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[7]。

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乾燥反應器中，反應器經真空封閉或通入惰性氣體，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。

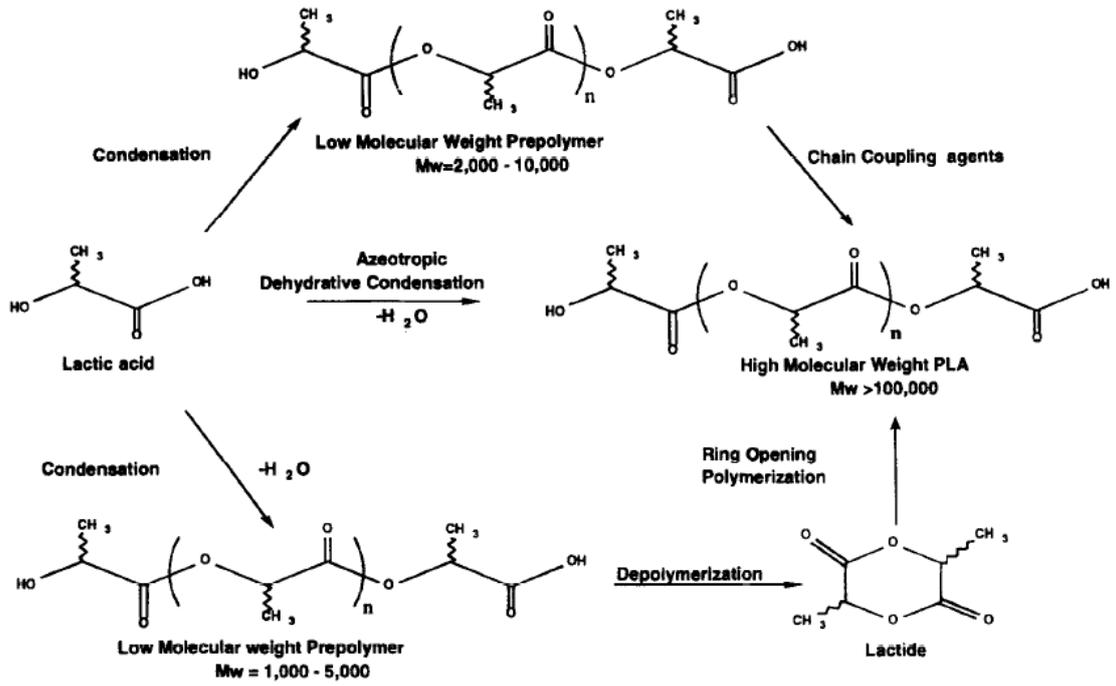


圖 2-3 聚乳酸的合成方法[3]

2-1-3 聚乳酸的結晶

聚乳酸具有 3 種晶體結構，主要是因為材料製備的方式不同而有不同的晶體結構：(1)具有 $10_3(10\text{\AA rise}/3 \text{ monomeric units})$ 螺旋鏈構造 (helices chain conformation) 之擬斜方晶 (pseudo orthorhombic) 的 α 結構 [8]，為在一般加工條件下所形成最普遍且穩定的結晶結構；(2) 具有 3_1 螺旋鏈構造之斜方晶 (orthorhombic) 的 β 結構 [9]，主要在熔融抽絲的纖維中所形成，抽絲的加工溫度、聚乳酸的分子量與分子量分布都是影響此結晶形成的變因，且此結構較不穩定；(3) 磊晶結晶 (epitaxial crystallization) 的 γ 結構，為 B. Lotz 在 hexamethylbenzene 基材上進行磊晶結晶所形成的結晶結構 [10]。

一般而言，結晶上的差異，可由晶格參數來加以辨別。學者 T. Miyata 等人推定 α 結構的晶格參數 $a=1.078\text{nm}$ ， $b=0.605\text{ nm}$ ， $c(\text{fiber axis})=2.87\text{ nm}$ [11]；B. Eling 等人推論出 β 結構的晶格參數 $a=1.031\text{ nm}$ ， $b=1.821\text{ nm}$ ， $c(\text{fiber axis})=0.900\text{ nm}$ [12]，表 2-1 [13] 為各種 PLA 晶體的晶格參數。

分子量的大小對結晶的多寡也是有一定的影響，分子量增大，鏈活動能力降低，會導致結晶速度下降。D. M. Bigg 發現分子量達 40 萬的 PDLA(90/10) 在 DSC 測試時觀察不到結晶峰，這種高分子也很難壓出或注塑成型 [14]。D. Cam 等人的研究顯示，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[15]。

表 2-1 各種 PLA 晶體的晶格參數[13]

	Space Group	Chain Orientation	N. of helices/ unit cell	Helical conformation	<i>a</i> nm	<i>b</i> nm	<i>c</i> nm	α deg	β deg	γ deg
PLLA α -form	Pseudo-orthorhombic	-	2	10_3	1.07	0.645	2.78	90	90	90
PLLA α -form	Pseudo-orthorhombic	-	2	10_3	1.06	0.61	2.88	90	90	90
PLLA α -form	Orthorhombic	Parallel	2	10_3	1.05	0.61	-	90	90	90
PLLA β -form	Orthorhombic	-	6	3_1	1.031	1.821	0.90	90	90	90
PLLA β -form	Trigonal	Random up-down	3	3_1	1.052	1.052	0.88	90	90	120
PLLA γ -form	Orthorhombic	Antiparallel	2	3_1	0.995	0.625	0.88	90	90	90
Stereo complex	Triclinic	Parallel	2	3_1	0.916	0.916	0.870	109.2	109.2	109.8

2-1-4 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[21]。

1996 年 F. D. Kopinke 等人利用 Pyrolysis-GC/MS 檢測聚乳酸經快速熱裂解後的產物有 CO、CO₂、乙醛等熱裂解氣體，並推測出聚乳酸在熱裂解過程中有分子內及分子間酯交換反應、移除反應、自由基反應及受到殘留催化劑種類及含量影響裂解等不同反應途徑[22]。

1997 年 O. Wachsen 等學者用 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 2-2，分子量會隨加熱溫度越高、加熱時間越長而分子量越低[23]。

2009 年 F. Signori 等人，利用混煉機混煉聚乳酸，以不同溫度混煉 10 分鐘後檢測其分子量，表 2-3 為聚乳酸以 150、170、190、200

°C 等溫度混煉後測得的分子量與未混煉的聚乳酸作比較，可以看出為混煉前的聚乳酸分子量有 12 萬，其分子量隨混煉溫度上升而降低，到達 7 萬左右逐漸穩定 [24]。

圖 2-5 為 R. Al-Itry 等人在 2012 年以雙螺桿在不同混煉溫度押出聚乳酸之 DSC 二次升溫曲線，以 180°C 押出的聚乳酸在 109°C 左右有結晶峰， ΔH_C 為 36.22 J/g，而以 190°C 押出的聚乳酸在結晶峰降到 101°C， ΔH_C 為 30.35J/g，其峰的範圍也變得較寬廣，高度也比較低，說明押出溫度越高，分子鏈變得越短越容易結晶，亦即有熱裂解現象發生[25]。

2000 年，Y. Ikada 等人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[26]。

圖 2-6 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 小時後融融峰出現分離情況，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，其融融熱焓也增加，在 96 小時達到最大值[27]。

圖 2-7 為 2012 年曾旭典以塑譜儀在 180°C 熔融混煉聚乳酸，其不同混煉時間的分子量對混煉時間關係圖，其分子量從未混煉的 13 萬降至混煉 45 分鐘的 7.5 萬。比較聚乳酸未混煉及混煉 10 分鐘的結果，

混煉過的聚乳酸其衝擊強度及黏度皆比未混煉的聚乳酸低[28]。

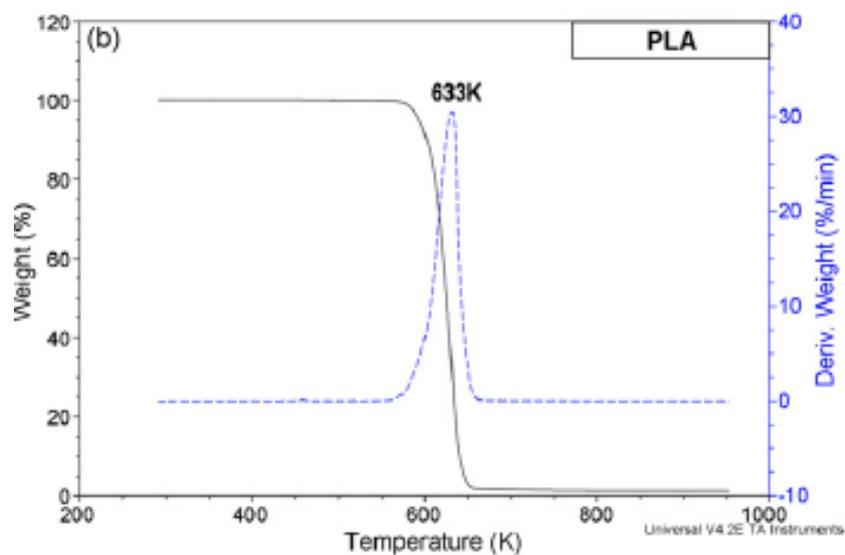


圖 2-4 聚乳酸的裂解行為[21]

表 2-2 純化和未純化之 PLA 在不同加熱時間、溫度下分子量變化[23]

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

表 2-3 聚乳酸在不同混煉溫度下的分子量變化[24]

Proc T (°C)	PLA		
	\overline{Mn}^a (g/mol)	k^b	DI
Pellets	120,000		1.75
150	84,800	1.4	1.82
170	76,800	1.6	1.94
190	70,200	1.7	1.98
200	71,200	1.7	1.96

^a Average number molecular weight $\overline{Mn} \pm 2000$.

^b Degradative factor $k \pm 0.02$, where $k = \overline{Mn}_{\text{pellets}} / \overline{Mn}_T$

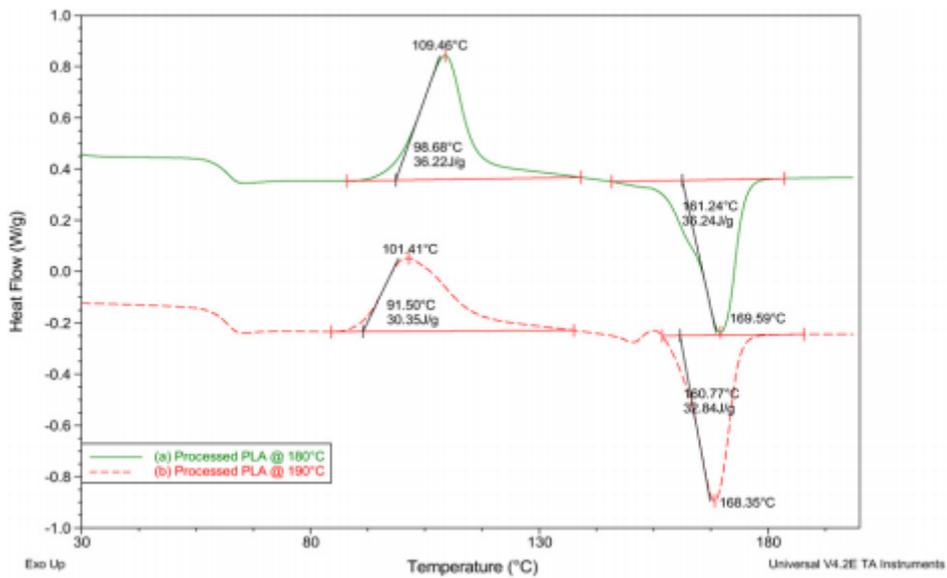


圖 2-5 聚乳酸在不同混煉溫度之 DSC 二次升溫曲線圖[25]

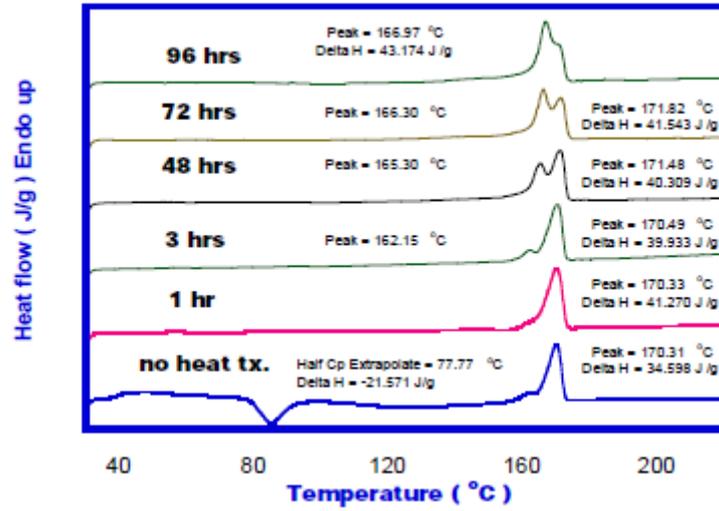


圖 2-6 聚乳酸在 105°C 氮氣中不同退火時間之 DSC 升溫曲線圖[27]

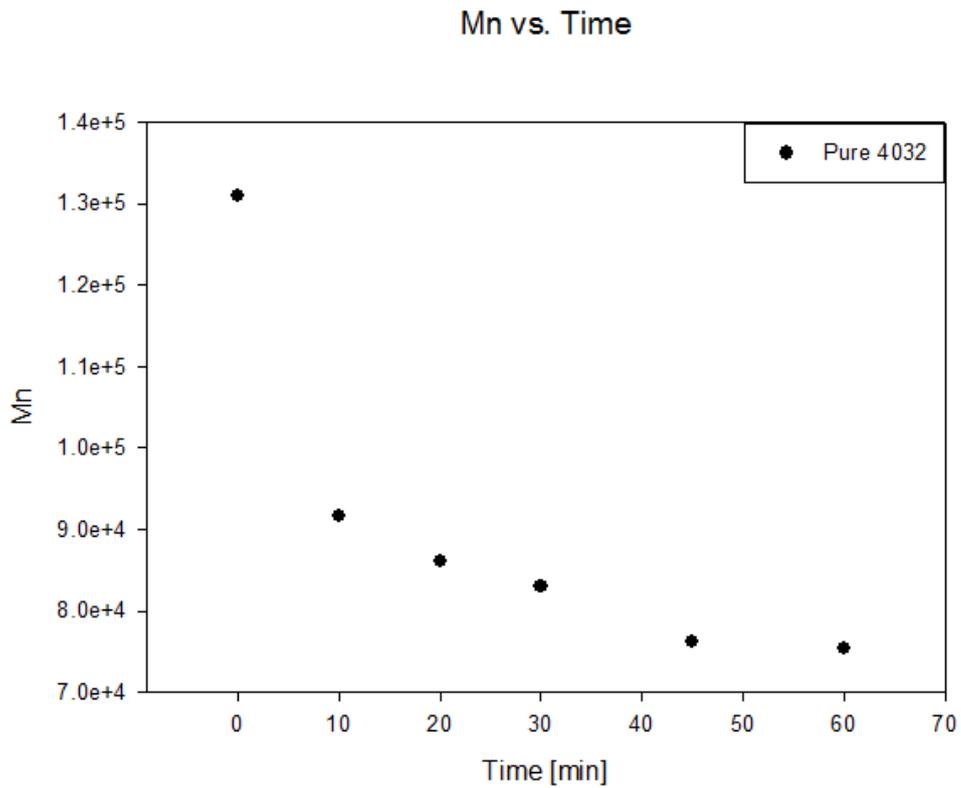


圖 2-7 聚乳酸在 180°C 混煉下，分子量對時間關係圖[28]

2-1-5 聚乳酸的鏈延長

在聚乳酸熔融過程中添加能與聚乳酸分子鏈上的酯基、羧基以及羥基發生反應的多官能機化合物，與聚乳酸熔融過程中斷裂的分子鏈反應，使得分子鏈延長，從而改善聚乳酸熱裂解的情形。添加劑主要包括帶有兩個或更多官能基團的異氰酸酯、環氧化合物等。

2007 年，Z. F. 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[29]。

2011 年，N. Najafi 等人在 PLA/奈米黏土 30B 合膠中添加商用水性油墨樹脂，型號為 Joncryl ADR-4368 以雙螺桿混煉押出，分子量由 10 萬提升到 66 萬，添加樹脂合膠在起始裂解溫度以及黏度上皆比未添加樹脂的合膠高[30]。

2012 年曾旭典在聚乳酸熔融混煉過程中分別加入三種環氧樹脂 EPON 828、epokite 1010 及 CEN-200ELF，其中 CEN-200ELF 的效果最好，最高可使聚乳酸從未混煉的分子量 13 萬提高到 16 萬[28]。

1999年Z. 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[31]。

2001年T. 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[32]。

2-2 聚碳酸酯

聚碳酸酯樹脂(Polycarbonate，簡稱 P C)屬工程塑膠之一種，具有較高耐衝擊性、耐熱性等工程塑膠特性。另由於 P C 為泛用工程塑膠中唯一具有透明性者，其高韌性及高透明度為最大特色，故素有「透明鋼」之稱，兼具耐燃性、耐衝擊性、尺寸安定性及低介電損失等優良性質，廣泛應用於光學鏡片、光碟片基材、電器、建材、汽車等領域。

2-2-1 聚碳酸酯之合成

聚碳酸酯的合成方式主要分成兩種，分為光氣法(COCl_2)[33]與酯交換法[34]兩種。光氣法以雙酚 A 為原料，使用光氣、氫氧化鈉和二氯甲烷為原料及催化劑，此法工藝成熟，產品性量較高，易於規模化和連續化生產，但光氣具高毒性，二氯甲烷亦具毒性，生產環境須有高度控制技術。酯交換法是以適當比例混合雙酚 A 及碳酸二苯酯(Ethylene Carbonate, EC)在高溫下使反應物熔化而起酯交換反應得到 P C，具有製程較簡單、無使用劇毒的光氣為原料、無副產物，且可以連續製程生產，產品穩定度較高等多項優點。缺點是生產條件要求高溫及高真空，物料熔融黏度大，要求特殊的攪拌裝置，較難得到高分子量的聚碳酸酯。

2-2-2 聚碳酸酯之應用

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

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

2-3 聚丁二酸丁二酯-丙交酯

聚丁二酸丁二酯-丙交酯〔poly(butylene succinate-co-L-lactate)〕，又稱聚琥珀酸丁二醇酯-丙交酯，由三菱化學開發之產品，將聚丁二酸丁二酯與丙交酯經由脫水聚縮合反應，即可得到聚丁二酸丁二酯-丙交酯(PBSL)，如圖 2-8，商品名稱為 GS PLA。白色顆粒，無嗅無味，易被自然界的多種微生物或動植物體內的酶分解、代謝，最終分解為二氧化碳和水，其加工性能良好，是目前生分解塑料加工性能最好的，可用於做垃圾袋、包裝袋、化妝品瓶、各種塑料卡片、嬰兒尿布、農用材料及藥物緩釋載體基質等；還有其它涉及到環境保護的各種塑料製品，如土木綠化用網、膜等。可用於包裝、餐具、化妝品瓶及藥品瓶、醫療用品、農用薄膜、農藥及化肥緩釋材料、生物醫用高分子材料。一般傳統的加工機械上，同時可以共混大量碳酸鈣、澱粉等填充物，得到價格低廉的製品；另外 PBSL 只有在堆肥、水解等接觸特定微生物條件下才發生降解，在正常的保存和使用的過程中性能非常穩定。

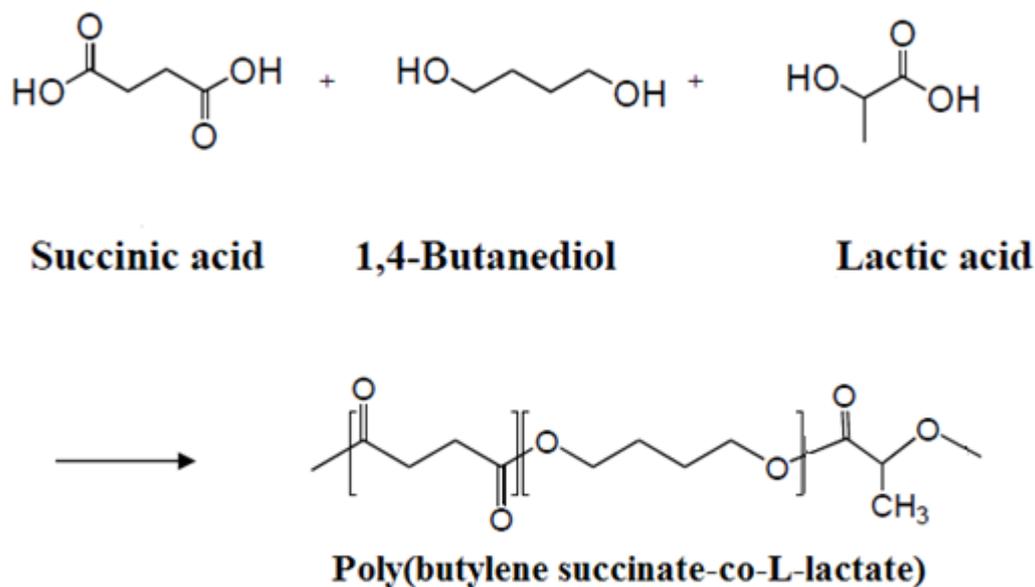


圖 2-8 聚丁二酸丁二酯-丙交酯合成示意圖

2-4 聚乳酸與聚碳酸酯合膠

在過去的文獻中 D. R. Paul 等人使用聚氯乙炔(poly(vinyl chloride,PVC)[35]、苯氧類(phenoxy)[36]、聚碳酸酯(polycarbonate, PC)[37]及聚環氧氯丙烷(poly(epichlorohydrin, PECH)[38]等高分子與一系列脂肪族聚酯高分子進行摻合實驗，探討其結構與相容性。由一系列的研究發現，脂肪族聚酯高分子的相容性和其重複單位上脂肪族的碳(aliphatic carbons)及酯類(ester groups)的比值(CH₂/COO)具有相關性，並發現相容系統會有特殊的作用力存在，造成摻合時會有放熱

的情形產生，因此使自由能成負值。

脂肪族聚酯與聚碳酸酯的系統中只要脂肪族聚酯高分子重複單位上 CH_2/COO 比值小於 7 時，在摻合過程就會有特殊的放熱情形產生，即為相容的系統，如 PBA 重覆單位上 CH_2/COO 比值等於 4 所以 PBA/PC 系統即為相容的系統。T. S. Ellis 則利用 Flory-Huggins 高分子混合熱力學架構，探討各種聚酯與聚碳酸酯混摻系統之相容性，發現脂肪族聚酯高分子與聚碳酸酯摻合系統只要在 CH_2/COO 比值在 3 至 7 間即為相容的系統[39]。

聚乳酸與聚碳酸酯合膠相關的研究發表仍然不足，主要為專利上的申請較多。2010 年鍾曜竹等人使用光學級的聚碳酸酯以各半的比例混摻聚乳酸，並在成型時使用較高射出機的射出溫度，利用電子顯微鏡觀察射出成型後的相，發現在高溫下射出，PLA 與 PC 會形成共連續相，混煉後的合膠擁有高的耐熱溫度，但因 PLA 與 PC 的相容性不佳，合膠的衝擊性質無法得到提升[40]。

K. Hashima 等人利用在 PLA/PC 的合膠中加入 hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer(SEBS)，並使用具反應性的相容劑 poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)(EGMA)成功改善 PLA 與 PC 的相容性，不只提高了 PLA/PC 合膠的衝擊強度也提升了合膠的耐老化抗性[41]。

J. B. Lee 等人嘗試使用三種相容劑 poly(styrene-g-acrylonitrile)-maleic anhydride (SAN-g-MAH) 、 poly(ethylene-co-octene) rubber-maleic anhydride (EOR-MAH) 和 poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) (EGMA) 試著去改善 PLA 與 PC 的相容性，實驗使用 PLA/PC(30/70) 合膠，發現在 PLA/PC 合膠中添加 5phr 的相容劑 SAN-g-MAH 對合膠的改質效果最好，衝擊強度與拉伸強度皆可以得到很大的提升[42]。

2010 年，黃資婷利用乳酸寡聚體，以擴鏈的方式，添加雙酚 A 型環氧樹脂，合成聚乳酸與環氧樹脂共聚物。在 PLA/PC(50/50) 系統中，添加 20phr 合成共聚物當作相容劑，結果發現分散相 PC 的顆粒粒徑變小，使得 PC 更均勻分散在 PLA 中[43]。

2012 年，楊斯堯在 PLA/PC(50/50) 系統中，添加相容劑 PBSL，來提升合膠相容性，而合膠相容性以及衝擊強度也隨著 PBSL 的添加量增加，接著添加過氧化物 DCP 使 PLA 與 PBSL 反應，再與 PC 混煉，結果發現添加 0.1phr DCP 時合膠的相容性及衝擊強度更進一步的提升[44]。

2-5 以聚丁二酸丁二醇酯改質聚乳酸及聚碳酸酯

2002 年，J. W. Park 等人將 PLA 與 PBS 混煉，發現 PBS 的添加量越多，PLA 的 Tg 下降的越多，在偏光顯微鏡觀察下 PLA 球晶的大小也下降[45]。2007 年，M. Harada 等人將 PLA 與 PBS 混煉發現，添加 PBS 後衝擊強度有明顯提升，其中 PBS 的添加量為 20phr 時，其衝擊強度也最好[46]。2010 年 T. Yokohara 等人將 PLA 與 PBS 混煉發現，添加了 PBS 後，拉伸的斷裂強度及模數皆明顯的提升，其中 PBS 的添加量為 20phr 時，其斷裂強度及拉伸模數也最好[47]。

2012 年，楊斯堯在 PC 中添加 20phr PBSL 發現，PC 在 DMA 測試中 Tg 點由 154°C 下降到 144°C，在 SEM 的照片中難以分辨出兩相，其中 PC/PBSL 合膠的相容性比 PLA/PBSL 合膠的相容性好[44]。

由文獻上來看，PBS 可以增韌 PLA 且與 PC 的相容性也很好，因此本實驗先改質 PLA/PBSL 合膠，以此當相容劑加入 PLA/PC 合膠中，改善其相容性。

2-6 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。

圖 2-9[48]說明不同流體黏度和剪應變速率的關係。其中牛頓流體 (Newtonian Fluid) 的黏度不隨著剪應變速率而改變。膨脹性流體 (Dilatant Fluid) 的黏度隨著剪應變速率增加而增加。擬塑性流體 (Pseudoplastic Fluid) 的黏度隨著剪應變速率增加而減小。

高分子流體一般多具有切稀性，呈現擬塑性流體的行為，一般多以冪次描述之[49]，其中剪應力(τ)、降伏應力(τ_y)、剪應變速率(γ)的關係式如下：

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

其中 k 為常數，與流體性質有關， n 值定義為流動指數 (flow index)。

當降伏應力(τ_y)遠小於剪應力(τ)時，

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

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

將 (2-3) 式取對數後可得到類似圖 2-10[48]。

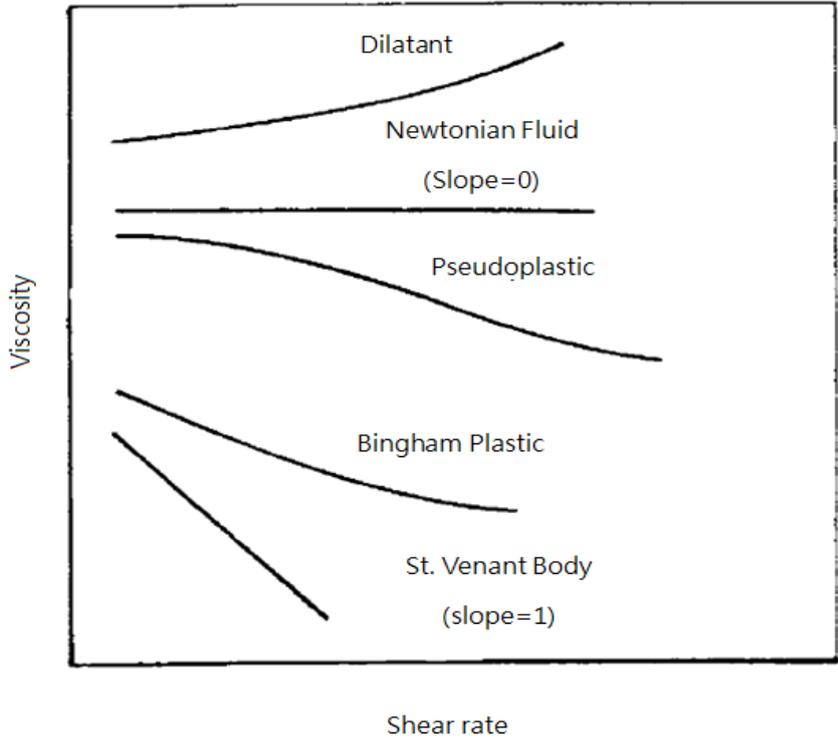


圖 2-9 黏度對剪切速率之關係[48]

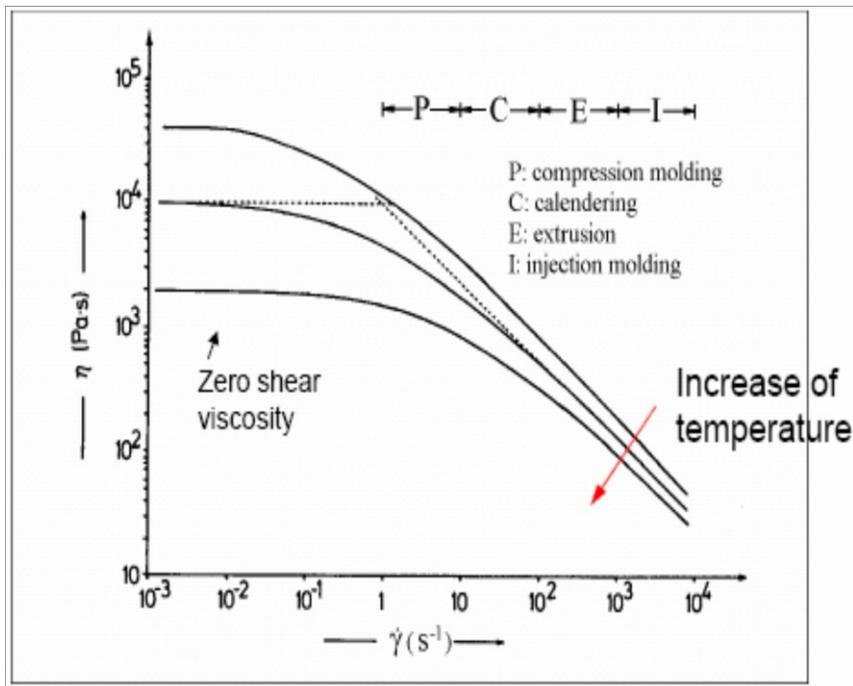


圖 2-10 黏度、剪切速率加工應用關係[48]

參、實驗方法

3-1 實驗藥品

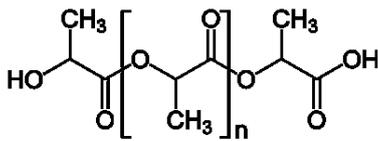
1. 聚乳酸(Poly Lactic Acid)

來源：NatureWork®公司提供

型號：4032D

分子量：130000

結構式：

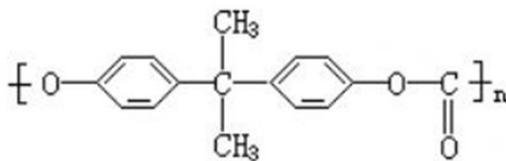


2. 聚碳酸酯(Polycarbonate)

來源：日本 Teijin 公司提供

型號：L1250Y

結構式：

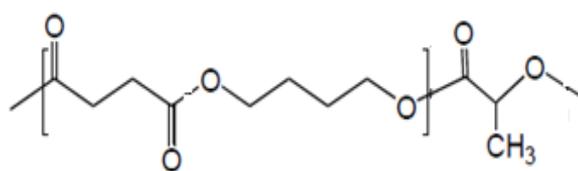


3. 聚丁二酸丁二酯-丙交酯，poly(butylene succinate-co-L-lactate)
(PBSL)

來源：Mitsubishi Chemical 公司提供

型號：GS-PLA，直鏈型含 lactate unit ca. 3 mol%

結構式：

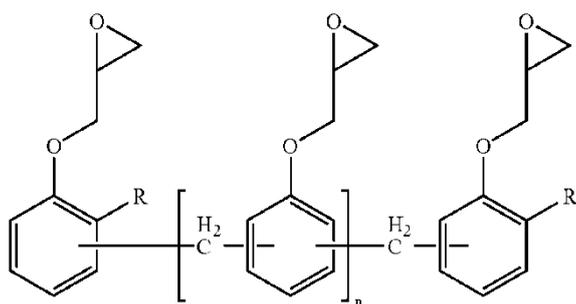


4. 酚醛環氧樹脂

來源：長春人造樹脂股份有限公司

型號：CNE-200ELF

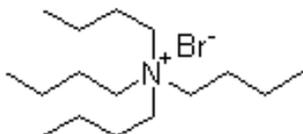
環氧當量：190-200



5. 四丁基溴化銨(TBAB)

來源：Alfa Aesar，試藥級

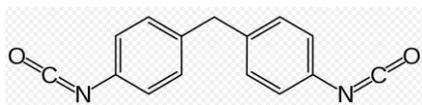
結構式：



6. 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯(MDI)

來源：Acros organics

結構式：



7. 四氫呋喃(Tetrahydrofuran，THF)

來源：TEDIA，HPLC 級

3-2 實驗儀器

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

廠牌：Perkin Elmer

型號：Pyeris 1

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

廠商：SHIMADZU

型號：HPLC-20A

3. 毛細管流變儀

廠商：Dynisco

型號：LCR7000

4. 動態機械性質分析 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA)

廠牌：Perkin Elmer

型號：7e

5. 擺捶示衝擊試驗機

廠商：ATLAS

型號：CPI

6. 萬能拉力試驗機

廠商：Instron

型號：4467

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

廠牌：Shimadzu

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

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[®] GmbH & Co

型號：Plastograph[®] E

10. 雙螺桿押出機

廠商：弘煜機械

型號：PSM30

11. 射出成型機

廠商：台中精機

型號：Ve-90

3-3 實驗步驟

3-3-1 塑譜儀熔融混煉製備 PLA/PBSL 合膠

混料分析使用之設備為塑譜儀，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 50g，進料溫設定為 180°C，轉速為 60 r.p.m，將基材與不同比例的環氧樹脂或異氰酸酯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。

以 PLA/PBSL/(50-50)+反應介質 ELF，官能基莫爾比 1:8 為例：

1. 先把 PLA 與 PBSL 放入真空烘箱 70°C 下真空乾燥 12 小時，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，總混煉時間為 5 分鐘。
3. 秤取 25g PLA 及 PBSL 以及 0.625g 的環氧樹脂與 0.0625g 的四丁基溴化胺，一起加入混煉 5 分鐘，製備 PLA/PBSL 合膠。



圖 3-1 塑譜儀轉子零件示意圖

3-3-2-1 雙螺桿熔融混煉製備 PLA/PC 合膠

熔融混料系統使用之設備為雙螺桿進行合膠混合，並以電腦設定參數，混煉 PLA/PC 合膠進料組態與溫度分布分別如圖 3-2 所示，轉速為 160r.p.m，混煉 PLA/PC 添加 10phr PBSL、20phr PBSL 和不同反應介質。

側邊進料的進料方式是為了混煉有添加反應介質的合膠，固定總進料速率為 15Kg/hr，主進料口為 PLA、PBSL 與反應介質，側進料口為 PC，依合膠組成比例調整主進料器與側進料器速率，將合膠混煉後押出造粒，乾燥後進行射出成型。

以 PLA/PC/PBSL(50-50-20)+反應介質 ELF，官能基莫爾比 1:8 為例：

1. 先把 PLA 與 PBSL 放入真空烘箱 80°C 下真空乾燥 4 小時，再將 PC 置於 100°C 烘箱乾燥 4 小時，去除材料中的水分。
2. 將雙螺桿溫度設定如圖 3-2 所示，轉速為 160r.p.m，將材料依比例秤重後，由 PLA、PBSL 與反應介質由主進料器進口，PC 由第四側進料進口。
3. 混煉後的合膠經冷卻後造粒，乾燥備用。

3-3-2-2 射出成型條件

射出成型是將一定量的熔融合膠以高壓注射進入封閉的模型裡，並在模型中冷卻固化後開模取出，射出成型試片為標準 ASTM 測試試片，包括衝擊與拉伸等測試試片。

本實驗 PLA/PC 合膠射出成型溫度條件共分成四段，分別為 240°C、235°C、235°C 與 230°C。

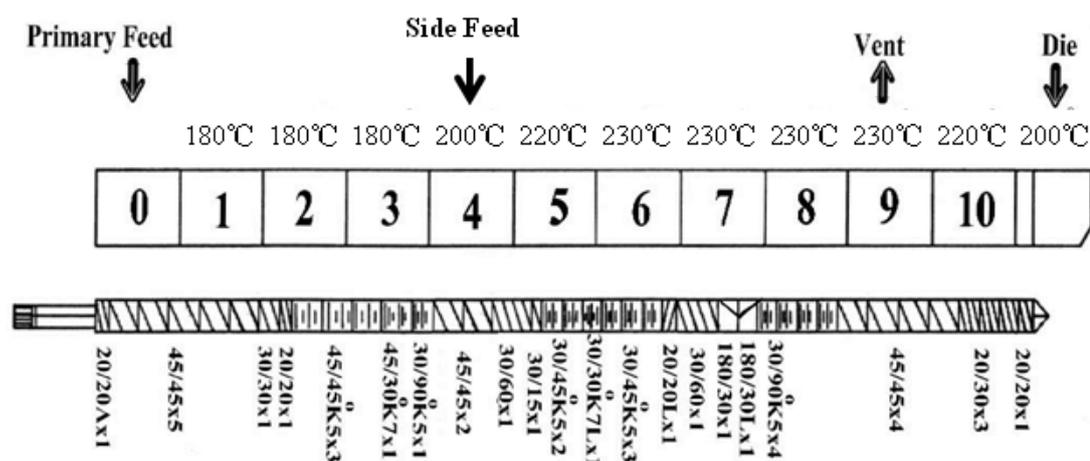


圖 3-2 雙螺桿進料溫度與組態分布

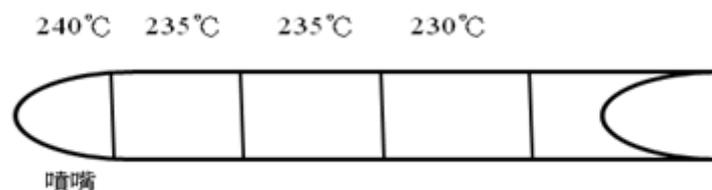


圖 3-3 射出機溫度設定

3-3-3 DSC 測試條件

由示差掃描熱卡計測量合膠的玻璃轉移溫度、結晶與熔融溫度及結晶與熔融熱，實驗過程中皆通入氮氣，避免在高溫下樣品發生氧化反應。將塑譜儀或雙螺桿混煉後的產物，於真空烘箱 70°C 下烘乾 12 小時，並設定升降溫範圍及速率。

PLA/PBSL 合膠：

在 0°C 並維持 1 分鐘，以 10°C/min 的速率升溫至 200°C，再以 10°C/min 的速率降溫至 -50°C，再以 10°C/min 的速率升溫至 200°C。

PLA/PC 合膠：

在 0°C 並維持 1 分鐘，以 10°C/min 的速率升溫至 200°C，再以 20°C/min 的速率降溫至 0°C，再以 10°C/min 的速率升溫至 200°C。

3-3-4 GPC 測試方法

將混煉出來的 PLA 添加反應介質合膠配製成濃度 2 mg/mL 的 THF 溶劑，配置在 20 毫升樣品瓶，將此樣品瓶放入超音波震盪器，震盪 1 小時，過濾後為 GPC 測試樣品。

3-3-5 衝擊強度測試條件

衝擊測試採用有 45° 刻痕的衝擊試驗(Izod notch test)，試片規格為 12.9x6.4x3.0cm，每個樣品製作 10 個試片，試片由射出機射出成型。衝擊測試規格為 ASTM D256 進行測試，擺錘重量為 0.47Kg，擺錘垂長度為 0.41m，摩擦校正係數為 0.027J，擺錘釋放能量為 2.830J，進行衝擊測試，並計算出衝擊能量。

3-3-6 毛細管流變儀實驗條件

廠牌為 Dynisco，型號為 LCR7001，Barrel Diameter 為 9.55 mm，Die 型號為 CX300-33，D=0.762 mm，L=25.15 mm，L/D=33，cone angle=120，毛細管流變儀主要用測試高分子材料熔體流變性能；待測物在料桶裡被加熱熔融，料桶的下裝有毛細管口模，溫度穩定後，以一定的速度或以一定規律變化的速度把物料從毛細管口模頭擠出。在擠出的過程中，可以測量出毛細管口模的壓力，從而計算出在不同剪切速率下熔體的剪切黏度。將塑譜儀或雙螺桿混煉後的產物，於真空烘箱 70°C 下烘乾 12 小時，並設定操作溫度及剪切速率範圍。

PLA/PBSL 合膠的設定溫度為 180°C，shear rate：50~5000s⁻¹。

PLA/PC 合膠的設定溫度為 230°C，shear rate：50~1000s⁻¹。

3-3-7 DMA 測試條件

由動態機械性質分析儀(廠牌為 Perkin Elmer，型號為 7e)測量，試片大小規格為 7×13×3 mm，並採用矩形試片之三點撓曲試驗，為長錐形探針，設定之測試頻率為 1 Hz，靜態作用力控制為 Tension 110%，動態實驗控制振幅為 2 μ m。

PLA/PC 合膠：

經雙螺桿混煉後之合膠以射出成型機製備試片，放置真空烘箱 70°C 下乾燥 12 小時。設定升溫之範圍為 -50°C~160°C，以 5°C/min 之升溫速度加熱。當溫度降至 -50°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 -50°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。

PLA/PBSL 合膠：

塑譜儀混煉後之合膠，放置真空烘箱 70°C 下乾燥 12 小時，用熱壓機在 200°C 下，製備試片，熱壓時間為 2 分鐘，之後於真空烘箱 70°C 下回火 12 小時。設定升溫之範圍為 -50°C~100°C，以 5°C/min 之升溫速度加熱，操作步驟同 PLA/PC 合膠。

3-3-8 XRD 測試方法

將試片用熱壓機製成直徑為 1.5cm，厚度為 1mm 的圓形試片。掃描範圍為 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ ，速度為 $2^{\circ}/\text{min}$ 。

3-3-9 SEM 測試條件

電子顯微鏡是利用特有的掃描線圈讓電子束對固態試片做二度空間的掃描，再利用偵測器對電子束和試片交互作用激發出來的二次電子或背向散射電子做訊號收集，經 CRT 放大，便可清楚的觀察試片在微小區域的表面型態和影像。樣品經過真空蒸鍍鍍上一層白金的覆蓋層，在試片與實驗樣品間並塗上碳膠帶以增加導電度。這是為了使試樣可以導電，並增加影像清晰度、降低電子轟擊後所造成的熱負載(thermal load)影響，以及避免生成干擾性的電子積聚(charging)現象。實驗前，實驗樣品置於真空烘箱 70°C 下乾燥 12 小時。

3-3-10 拉伸測試條件

以萬能拉力試驗機進行拉伸測試，每個樣品取 5 組做平均。所使用的 load cell 為 30KN (最大拉伸荷重)，拉伸速率定在 15mm/min。藉以拉伸測試，求得基材與複材的降伏應力，降伏延伸率，拉伸斷裂強度，斷裂時之延伸率及楊氏模數。

肆、結果與討論之熱裂解行為

4-1 純料之熱裂解

4-1-1 PLA 之熱裂解

PLA 在加工的過程中，因為對溫度的敏感，所以會有熱裂解的行為發生，如圖 2-7[28]，PLA 在 180°C 下，分別經過不同混煉時間之分子量，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，10 分鐘後分子量降至 9 萬左右，45 分鐘後分子量降至 7.5 萬左右，之後下降的幅度趨於平緩。

4-1-2 PLA 的擴鏈反應

在 PLA 的加工過程中，不同的混煉時間、擴鏈劑濃度、擴鏈劑種類與催化劑濃度都會對 PLA 的分子量與性質造成影響，本節中的擴鏈劑為 Epoxy 及 MDI，添加濃度為 PLA 的羧基與 Epoxy 的環氧基或 MDI 的 NCO 官能基莫爾比為 1:8。

圖 4-1 為 PLA 在 180°C 下，分別與 Epoxy 或 MDI 經過塑譜儀混煉不同時間之分子量，黑色圓圈為未加入擴鏈劑混煉之 PLA，分子量隨著混煉時間下從 13 萬降到 7.5 萬左右，白色圓圈為 PLA 添加 Epoxy

混煉，10 分鐘時分子量高達 17 萬，之後隨著混煉時間增加，分子量開始降低，混煉 20 分鐘後，分子量下降到 15 萬左右，且下降幅度趨於平緩。黑色倒三角為 PLA 添加 MDI 混煉，10 分鐘後分子量一直穩定在 12 萬左右。比較 Epoxy 及 MDI 得知，PLA 添加擴鏈劑後，熱裂解的情形改善，分子量下降幅度不大，而添加 Epoxy 所提升的分子量比添加 MDI 要高。

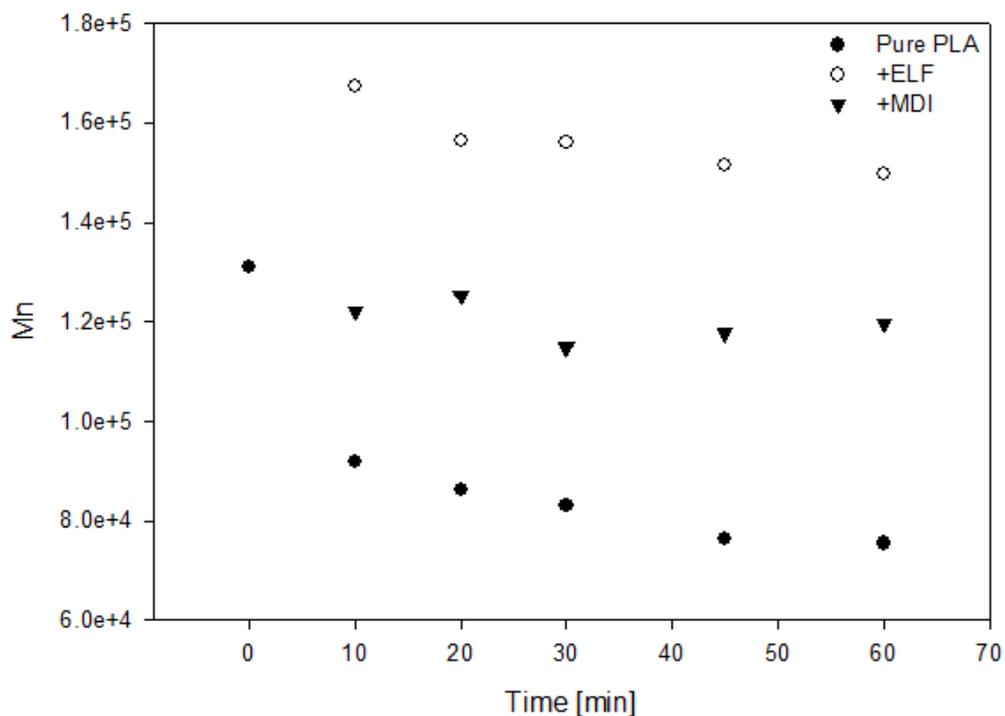


圖 4-1 PLA 在 180°C 下添加擴鏈劑經不同混煉時間之分子量

4-1-3 PC 之熱裂解

PC 具有高耐衝擊強度、耐熱性與尺寸安定性等特性，適合拿來當作補強 PLA 缺點的補強材。表 4-1 為 PC 添加 Epoxy 及 MDI 混煉 10 分鐘之分子量，PC 經塑譜儀混煉 10 分鐘後，其分子量幾乎沒變，而再添加 Epoxy 及 MDI 後也對其分子量沒有影響，說明 Epoxy 及 MDI 不會與 PC 反應，不會造成 PC 與 PLA 爭搶擴鏈劑的情形。

表 4-1 PC 添加不同擴鏈劑經混煉後知分子量

	PC	PC-10min	PC+ELF	PC+MDI
Mn	33102	33476	32809	32736
PDI	1.54	1.47	1.49	1.49

4-1-4 PBSL 之熱裂解

PBSL 是生分解塑料中加工過程中性能非常穩定的材料，圖 4-2 為 PBSL 在 180°C 熔融混煉 0、3 與 5 分鐘之黏度對剪切速率圖，由圖可知 PBSL 在熔融混煉後，黏度幾乎沒有改變，說明 PBSL 在加工過程中分子量不易有降解的情形，以 PBSL 為相容劑加入 PLA/PC 合膠中，可以增加合膠的熱穩定性。

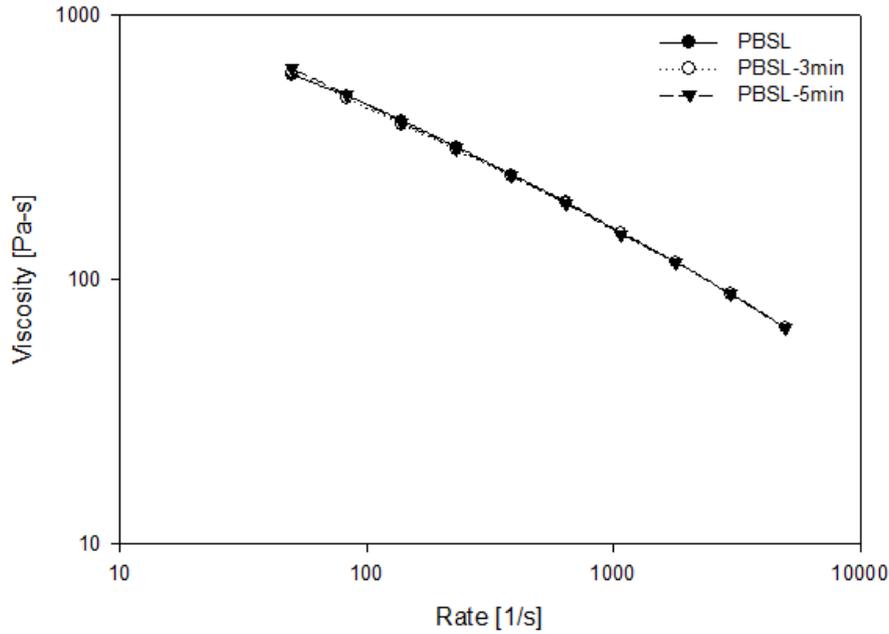


圖 4-2 PBSL 在 180°C 熔融混煉不同時間的黏度對剪切速率圖

4-2 PLA/PC 合膠之熱裂解

圖 4-3 為 PLA/PC(50/50)在 220°C 下混煉 3、5 及 10 分鐘之黏度對剪切速率圖，圖 4-4 為 PLA/PC(50/50)在 220°C、230°C 及 240°C 下混煉 3 分鐘之黏度對剪切速率圖。由圖 4-3 及圖 4-4 可知 PLA 在添加熱穩定性較佳的 PC 後，黏度依然隨混煉時間及混煉溫度增加而下降的情形。

圖 4-5 為 PLA/PC(50/50)添加反應介質 ELF 或 MDI 後，在 220°C 下混煉 3 分鐘之黏度對剪切速率圖，由圖可知合膠添加 ELF 或 MDI 後，黏度都比未添加反應介質的合膠來得高，由 4-1-3 節可知 PC 熱穩定性佳且不會與 ELF 或 MDI 發生反應，所以在 PLA/PC 合膠中添加反應介質 ELF 或 MDI 皆能改善 PLA 之熱裂解情形。

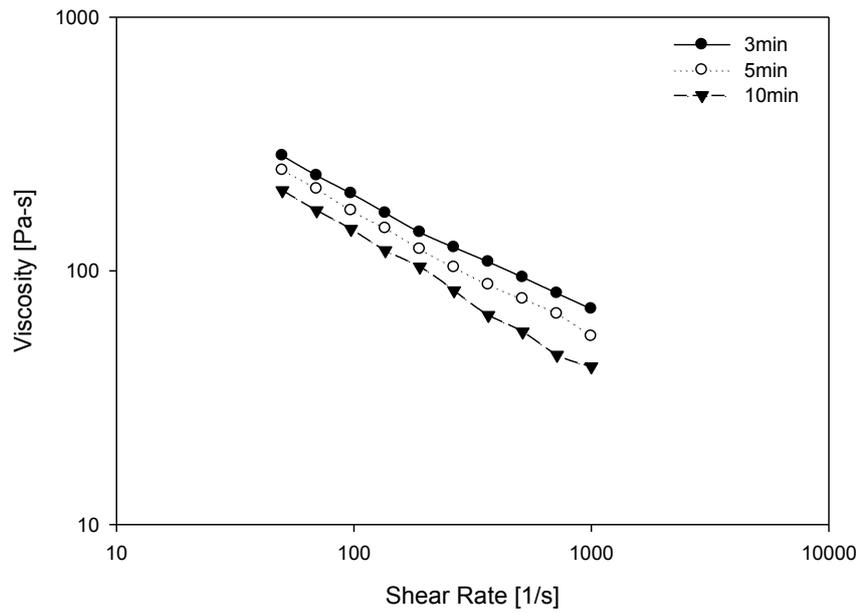


圖 4-3 PLA/PC(50/50)在 220°C 下混煉不同時間之黏度對剪切速率圖

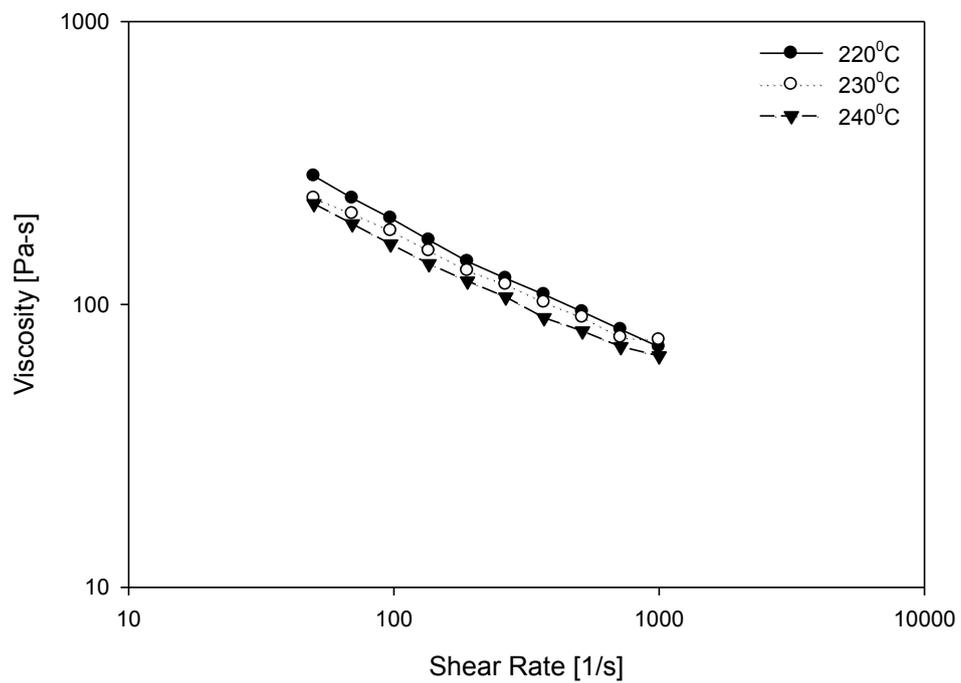


圖 4-4 PLA/PC(50/50)在不同溫度下混煉 3 分鐘之黏度對剪切速率圖

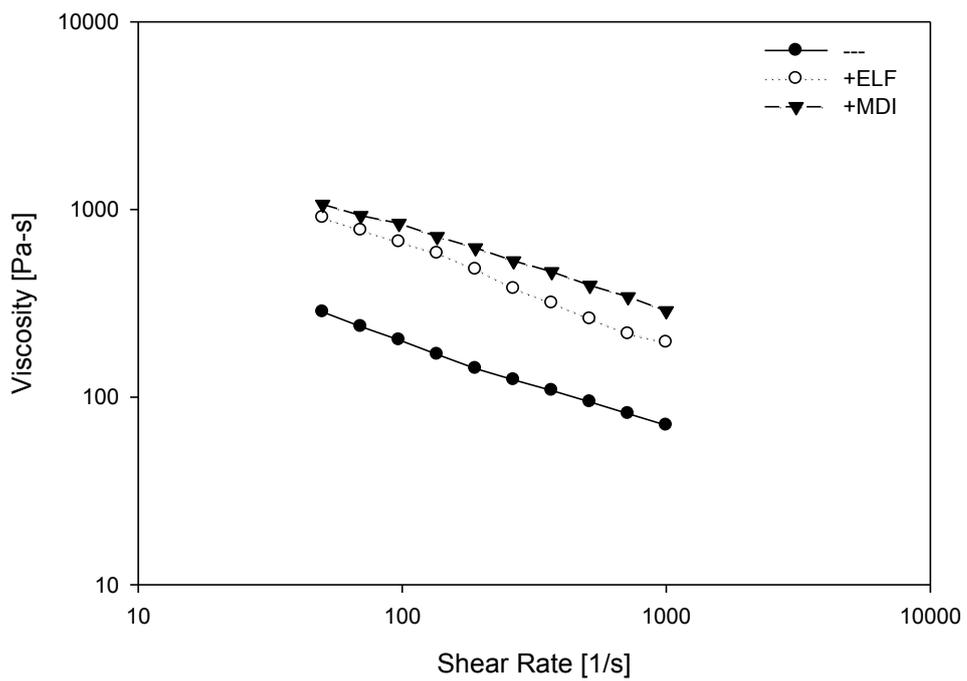


圖 4-5 PLA/PC(50/50)添加不同反應介質在 220°C 下混煉 3 分鐘之黏

度對剪切速率圖

伍、結果與討論之 PLA/PC 合膠

5-1 相容劑製備

本節主要對於 PLA/PBSL 合膠進行改質研究，利用塑譜儀熔融混煉方式製作 PLA/PBSL 合膠，並添加反應介質 Epoxy 與四級銨鹽或二異氰酸酯(MDI)來改善 PLA/PBSL 合膠的相容性。本實驗中 PLA 與 PBSL 的比例為 50:50，反應介質以 PLA+PBSL 的羧基與環氧官能基或異氰酸酯官能基的莫爾比為 1:4 及 1:8 混合。四級銨鹽的使用量為 Epoxy 總重量的十分之一。

5-1-1 合膠之熔融混煉

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，生產過程中並連續記錄力矩、溫度等資料。

PLA/PBSL 合膠以塑譜儀進行混煉，混煉條件為 180°C、60 rpm，混煉時間為 5 分鐘。先將機台預熱至 180°C 後，將 PLA、PBSL 與反應介質一併加入混煉。

5-1-2 DSC 分析

示差掃描卡計是將樣品和參考物質，以定溫速率下加熱或冷卻，或以恆溫方式進行，測定其熱焓量的變化，連續的以能量差的函數型式記錄下來。當樣品發生融溶、蒸發、結晶、象轉變等物理現象或化學變化時，熱分析圖譜將會出現吸熱或放熱，進而可推測樣品之性質。

5-1-2-1 純料之 DSC 分析

本節實驗所使用的 PLA 及 PBSL 先探討高分子本身的熱性質，了解 PLA 本身為不易結晶的高分子而 PBSL 本身為一容易結晶的高分子。測試條件 PLA 為 20°C 至 180°C，PBSL 為: -50°C 至 150°C，升降溫速率皆為 10°C/min。

圖 5-1 為 PLA 之 DSC 圖，第一次升溫出現 Tg 為 62.8°C 和一熔融峰為 171.5°C，在降溫部分看不到 PLA 的結晶峰，說明 PLA 為不易結晶的高分子，降溫時的 Tg 為 53.3°C，第二次升溫的 Tg 為 60.0°C 和一熔融峰為 167.5°C，但是 ΔH_m 由一次升溫的 42.63 J/g 下降至 10.02 J/g，且二次升溫時有升溫結晶峰 139°C，升溫結晶熱為 -10.07(J/m)，從圖上不易看出升溫結晶峰，說明 PLA 在此升溫條件下結晶情形不明顯。

圖 5-2 為 PBSL 之 DSC 圖，PBSL 為一容易結晶的高分子，第一次升溫出現一熔融峰其熔點為 113°C，在降溫的部分，在 64°C 出現 PBSL 的結晶峰，說明 PBSL 為一容易結晶的高分子，在高速降溫的情況下也會有結晶峰的出現，相較於 PLA，PBSL 表現出優良的結晶性；在第二次升溫也只看到一熔融峰，溫度為 110°C。在 DSC 上不易看出 PBSL 的玻璃轉移溫度，因在降溫時 PBSL 就已結晶，含有結晶的高分子在 Tg 的表現上會較不明顯，所以無論是一次升溫、二次升溫或降溫上都看不到 PBSL 的 Tg。

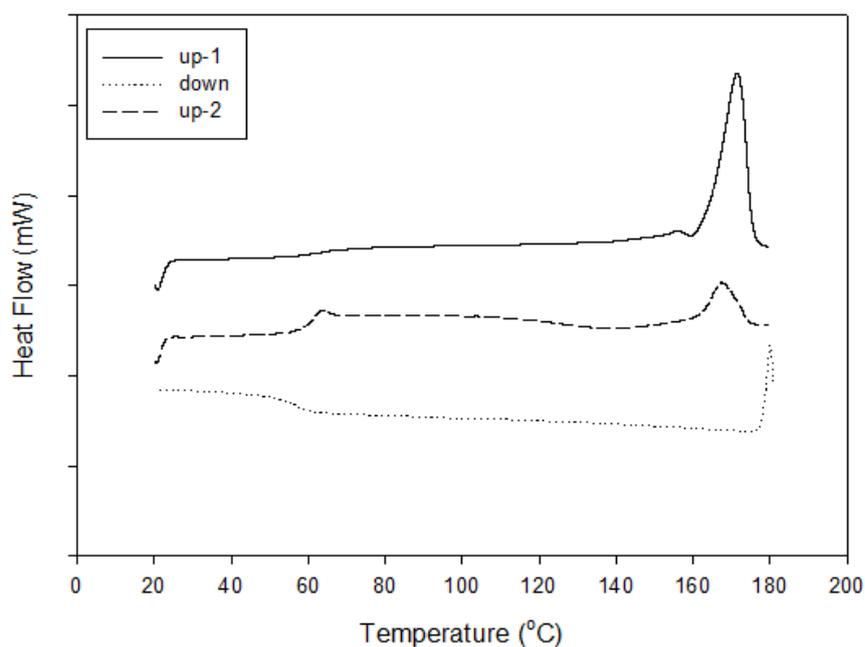


圖 5-1 PLA 之 DSC 圖

表 5-1 PLA 之 DSC 結果分析

sample	一次升溫			二次升溫					降溫
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_{hc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_g (°C)
PLA	62.8	171.5	42.63	60.0	139.0	10.67	167.5	13.50	53.3

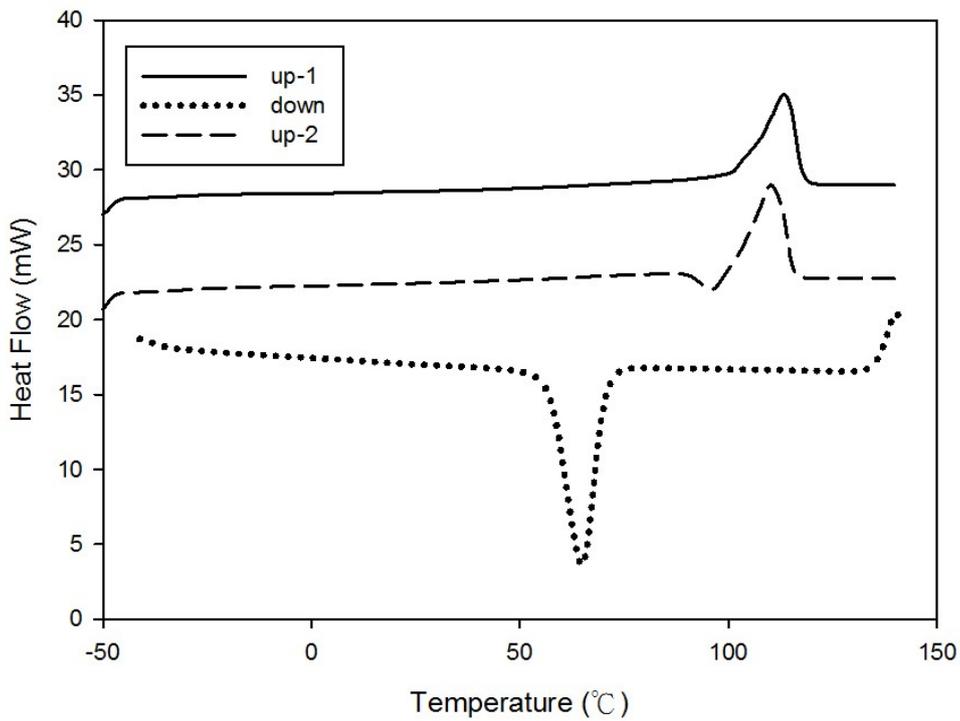


圖 5-2 PBSL 之 DSC 圖

表 5-2 PBSL DSC 結果分析

sample	一次升溫		二次升溫		降溫	
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PBSL	113.3	53.29	110.1	58.25	64.7	-58.01

5-1-2-2 PLA/PBSL 合膠之 DSC 分析

從圖 5-3 及 5-4 為 PLA/PBSL 合膠添加 Epoxy 或 MDI 之 DSC 第一次降溫曲線，在 PLA/PBSL 合膠中加入反應介質會改變合膠的熱性質，包括合膠的結晶溫度。圖 5-3 分別是未加入反應介質以及加入比例為 1:4 和 1:8 的 ELF，合膠的降溫結晶溫度在未加入反應介質前為 72.7°C，加入比例為 1:4 及 1:8 的反應介質 Epoxy 後上升到 78.1°C 及 84.5°C。圖 5-4 分別是未加入反應介質以及加入比例為 1:4 和 1:8 的 MDI，加入 MDI 後合膠的降溫結晶溫度上升到 78.0°C 及 79.8°C。在加了反應介質後，可能因 PBSL 與 PLA 產生反應，使 PBSL 的分子受到 PLA 分子運動緩慢的限制較早成核，使其結晶峰有往高溫處移動的趨勢。合膠中 PBSL 的 ΔH_c 下降為 -52.36(J/g)，添加 Epoxy 及 MDI 後 ΔH_c 皆比純 PBSL 的 ΔH_c 低，說明 PBSL 較早結晶使得結晶熱變低。

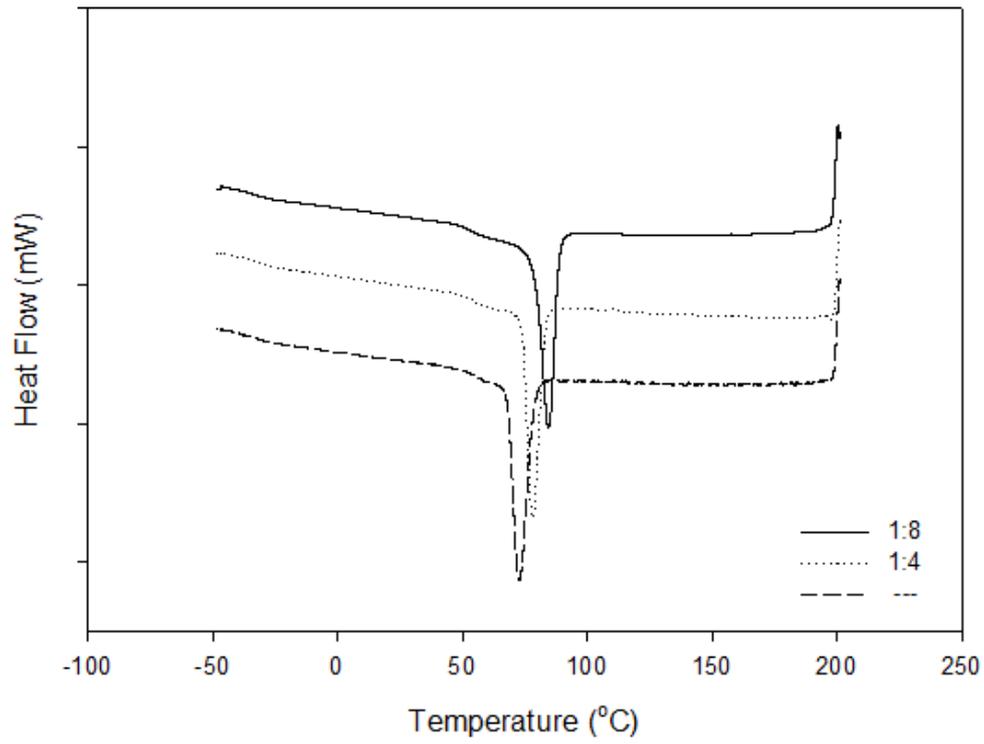


圖 5-3 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 一次降溫

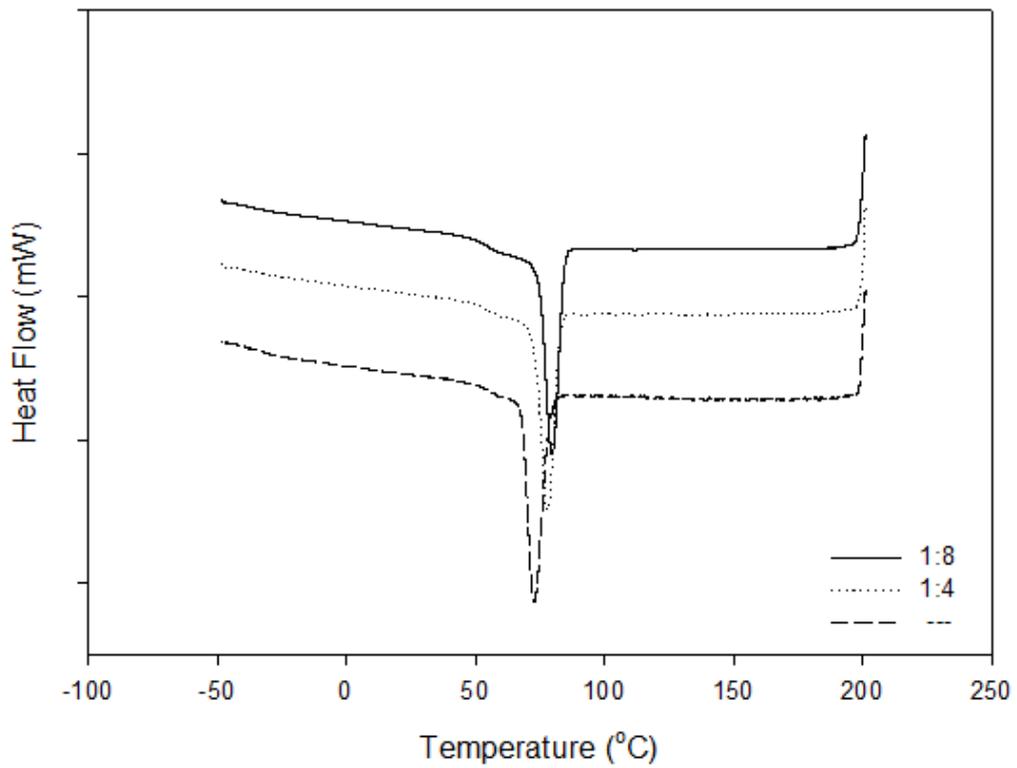


圖 5-4 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 一次降溫

表 5-3 合膠 DSC 一次降溫結果分析

PLA	PBSL	ELF	MDI	T _c (°C)	ΔH _c (J/g PBSL)
100	0	0	0	—	—
0	100	0	0	64.7	-58.01
50	50	0	0	72.7	-52.36
50	50	1:4	0	78.1	-51.15
50	50	1:8	0	84.5	-57.76
50	50	0	1:4	78.0	-56.66
50	50	0	1:8	79.8	-53.46

從圖 5-5 及 5-6 為 PLA/PBSL 合膠添加 Epoxy 或 MDI 之 DSC 第二次升溫曲線，PLA 相的 T_g 未加入反應介質前為 58.6°C，加入 Epoxy 及 MDI 後 T_g 的溫度也變化不大，T_m 為 168.4°C，在加了 Epoxy 後，T_m 溫度看不出明顯的變化趨勢，而加入 MDI 後，T_m 溫度有隨 MDI 添加量上升的趨勢，而在 PLA 的 ΔH_m 方面，未加入反應介質前為 30.68(J/g)，添加 Epoxy 及 MDI 後 ΔH_m 皆隨反應介質添加量先上升再下降的趨勢。而 PLA 的 T_{hc} 與 PBSL 的 T_m 溫度非常相近，推測在 PLA 結晶過程與 PBSL 熔融過程互相影響，造成 PLA 的 T_{hc} 以及 PBSL 的 T_m 難以辨讀或是沒有特定趨勢。

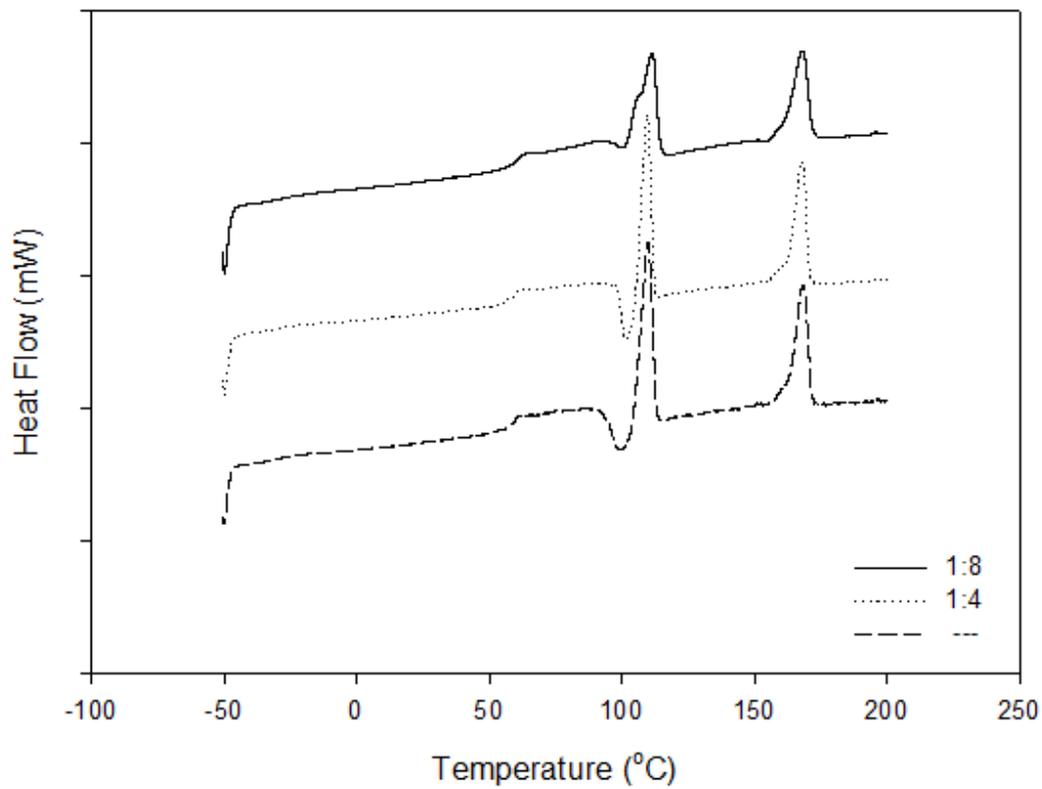


圖 5-5 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 二次升溫

表 5-4 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 二次升溫結果分析

二次升溫	$T_g(^{\circ}\text{C})$		T_{hc} ($^{\circ}\text{C}$) PLA	ΔH_{hc} (J/g) PLA	$T_m(^{\circ}\text{C})$		$\Delta H_m(\text{J/g})$	
	PLA	PBSL			PBSL	PLA	PBSL	PLA
1:8	59.2	—	—	—	111.5	168.1	32.4	29.98
1:4	58.1	—	101.8	-22.24	109.7	167.9	29.72	31.92
---	58.6	—	99.4	-26.36	109.9	168.4	32.32	30.68

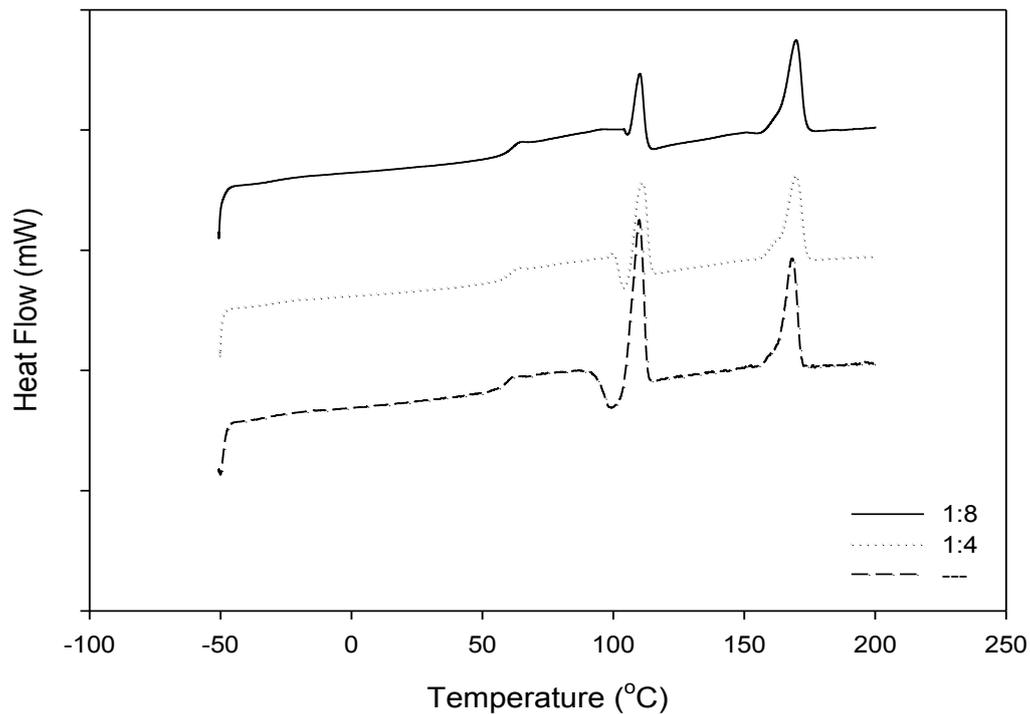


圖 5-6 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 二次升溫

表 5-5 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 二次升溫結果分析

二次升溫	$T_g(^{\circ}\text{C})$		T_{hc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{hc} (J/g)	$T_m(^{\circ}\text{C})$		$\Delta H_m(\text{J/g})$	
	PLA	PBSL			PBSL	PLA	PBSL	PLA
1:8	60.4	—	—	—	—	169.9	—	32.0
1:4	58.5	—	—	—	—	169.2	—	37.0
---	58.6	—	99.4	-26.36	109.9	168.4	32.32	30.6

由於在一次降溫時，PBSL 的 ΔH_c 沒有特定的趨勢，二次升溫時的 PLA 結晶過程與 PBSL 熔融過程可能有互相影響的情形，吾人將 DSC 的升降溫條件改成 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，進行實驗。

從圖 5-7 及 5-8 為 PLA/PBSL 合膠添加 Epoxy 或 MDI 之 DSC 第一次降溫曲線，合膠未加入反應介質前 PBSL 的 T_c 為 75.9°C ，加入比例為 1:4 及 1:8 的反應介質 Epoxy 後上升到 80.2°C 及 88.5°C ，加入比例為 1:4 及 1:8 的反應介質 MDI 後上升到 78.7°C 及 79.8°C 。PBSL 的 ΔH_c 在未加入反應介質時為 -57.50 (J/g)。加入比例為 1:4 及 1:8 的反應介質 Epoxy 後上升到 -55.46 及 -53.96 (J/g)，加入比例為 1:4 及 1:8 的反應介質 MDI 後上升到 -54.0 及 -52.16 (J/g)。PLA/PBSL 合膠添加 Epoxy 及 MDI 後，PBSL 的 T_c 有往高溫處移動的趨勢， ΔH_c 皆隨反應介質添加量下降。

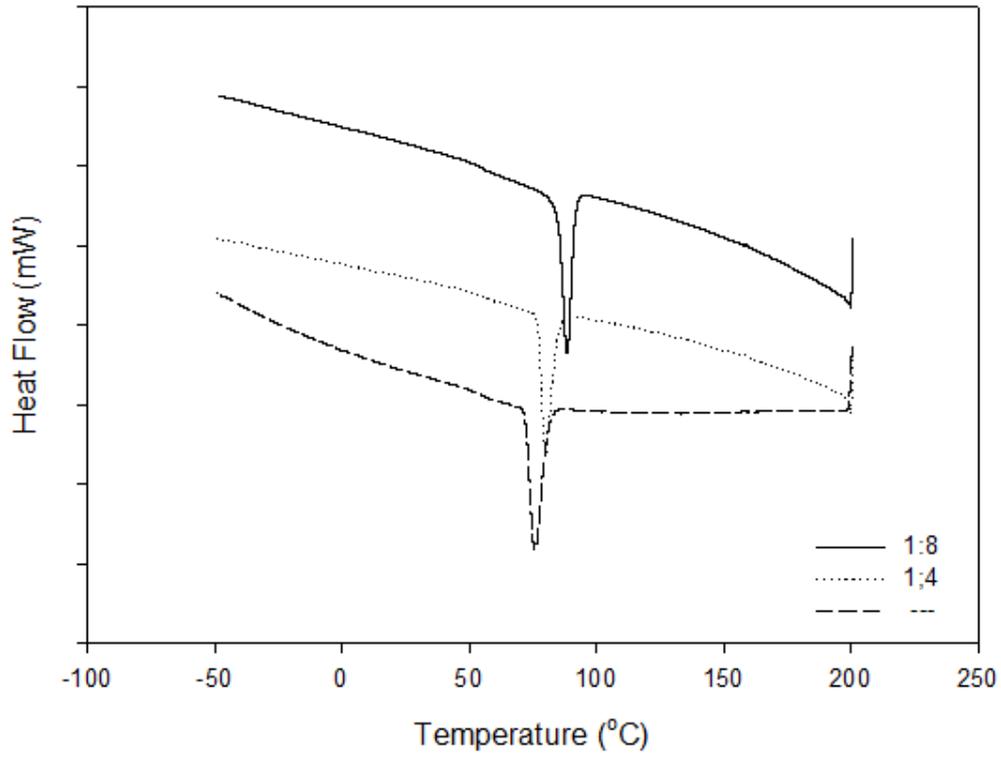


圖 5-7 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 一次降溫

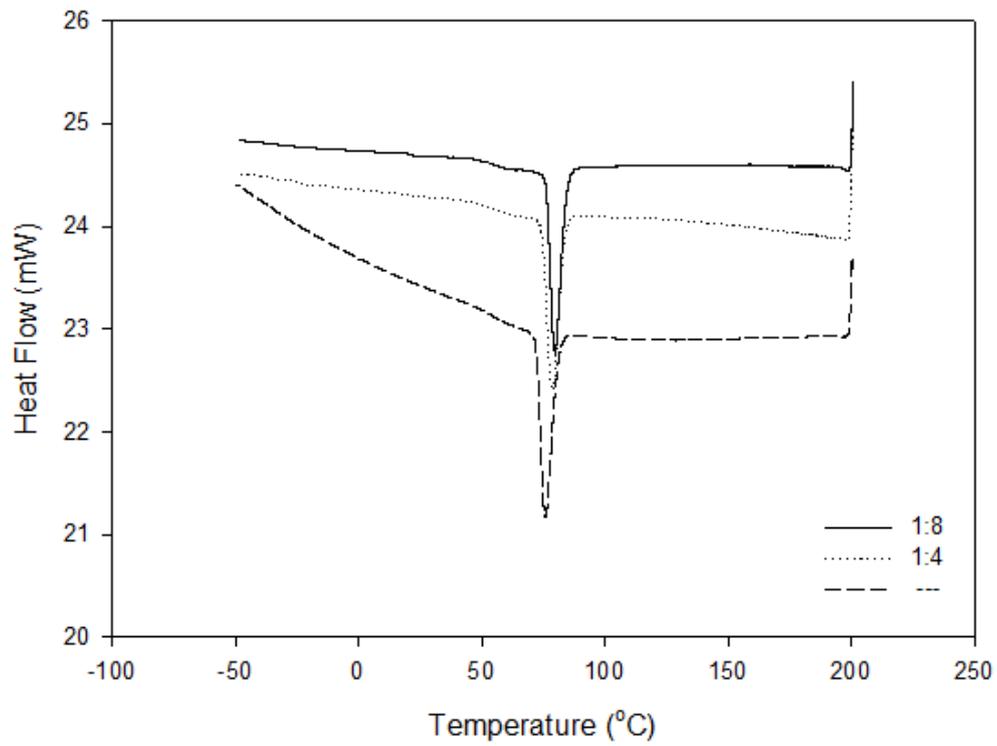


圖 5-8 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 一次降溫

表 5-6 合膠 DSC 一次降溫結果分析

PLA	PBSL	ELF	MDI	T _c (°C)	ΔH _c (J/g PBSL)
50	50	0	0	75.9	-57.50
50	50	1:4	0	80.2	-55.46
50	50	1:8	0	88.5	-53.96
50	50	0	1:4	78.7	-54.0
50	50	0	1:8	79.8	-52.16

從圖 5-9 及 5-10 為 PLA/PBSL 合膠添加 Epoxy 或 MDI 之 DSC 第二次升溫曲線，未加入反應介質前 PLA 的 T_m 為 169.4°C，ΔH_m 為 41.28(J/g)，在加了 Epoxy 及 MDI 後，T_m 及 ΔH_m 皆看出明顯的下降趨勢，說明隨著反應介質添加量增加，PLA 與 PBSL 的相容性越好，使得 PLA 越不易結晶，而在 PLA 的 ΔH_m 方面，未加入反應介質前為 41.28(J/g)，添加 Epoxy 及 MDI 後 ΔH_m 皆隨反應介質添加量先上升再下降的趨勢。而 PLA 的 T_{hc} 與 PBSL 的 T_m 溫度由於升溫速率較慢，使 PLA 較早開始結晶，並且結晶較完全，與 PBSL 熔融過程互相影響情形也較小，合膠添加 Epoxy 的部分，PBSL 的熔融峰分裂成兩個，由 5-1-3 節 XRD 的結果推測其應該是部分 PBSL 與 PLA 反應導致 PBSL 結晶晶格發生變化，所以升溫時較早熔融。

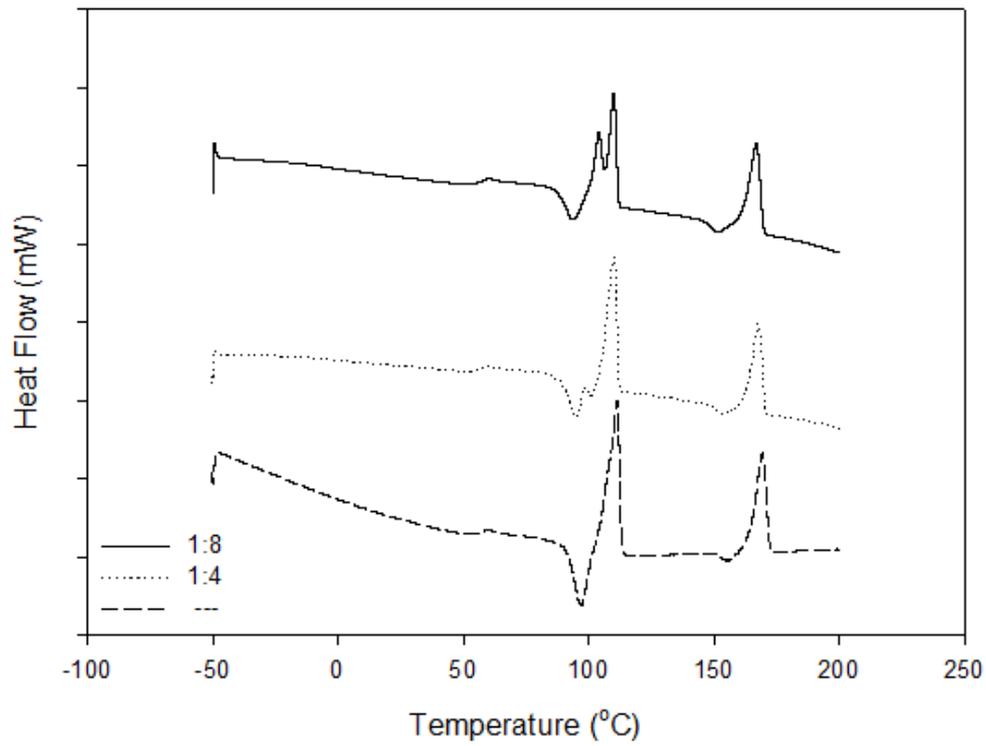


圖 5-9 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 二次升溫

表 5-7 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 二次升溫結果分析

二次 升溫	T _g (°C)		T _c (°C) PLA	ΔH _{hc} (J/g) PLA	T _m (°C)			ΔH _m (J/g)	
	PLA	PBSL			PBSL	PLA	PBSL	PLA	
1:8	56.6	—	93.9	-14.8	104.1	110.1	167.0	43.36	39.96
1:4	55.8	—	94.7	-9.8	98.5	110.2	167.8	55.78	41.12
---	—	—	96.9	-21.86	—	111.3	169.4	57.58	41.28

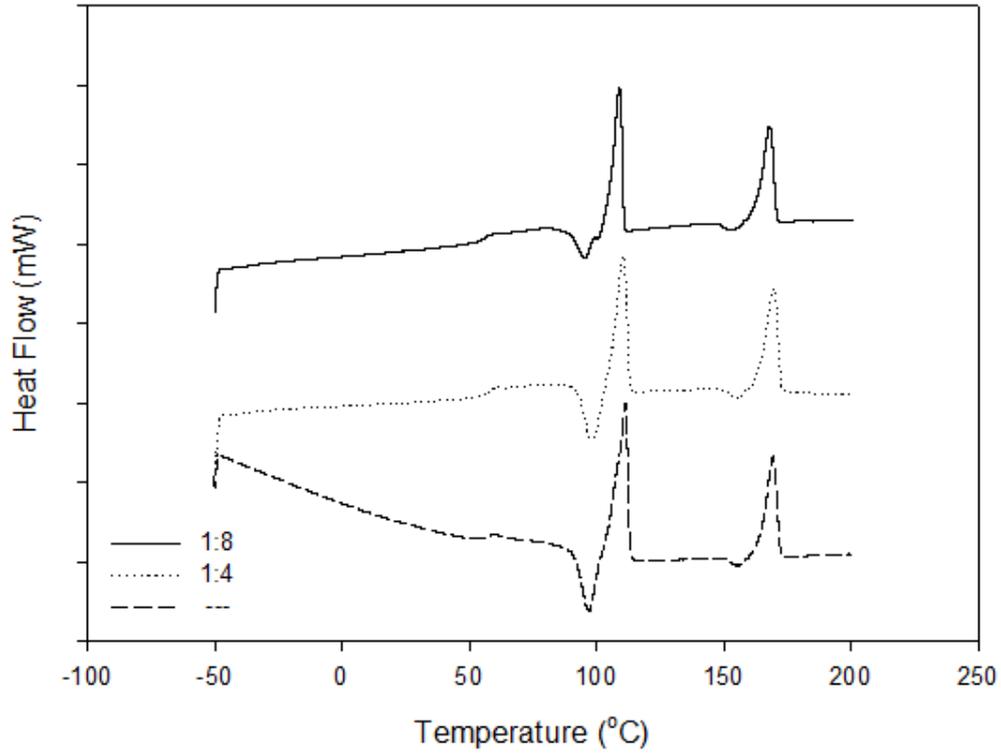


圖 5-10 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 二次升溫

表 5-8 PLA/PBSL 添加 MDI 之 DSC 二次升溫結果分析

二次升溫	$T_g(^{\circ}\text{C})$		$T_{hc}(^{\circ}\text{C})$ PLA	ΔH_{hc} (J/g) PLA	$T_m(^{\circ}\text{C})$		$\Delta H_m(\text{J/g})$	
	PLA	PBSL			PBSL	PLA	PBSL	PLA
1:8	55.8	—	95.5	-8.18	109.0	168.0	48.64	40.62
1:4	56.8	—	96.9	-20.62	110.5	168.5	49.5	41.04
---	—	—	96.9	-21.86	111.3	169.4	57.58	41.28

PLA/PBSL 添加 Epoxy 在 DSC 以升溫速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的二次升溫曲線中，有兩個熔融峰的情形，為了確認其是否為 PLA 的結晶過程影響，吾人以合膠添加比例為 1:8 的 Epoxy 在 DSC 中使合膠熔融，再以降溫速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 使合膠盡可能完全結晶，再以相同速率升溫，觀察其 PBSL 的熔融情形。

圖 5-11 為合膠添加比例為 1:8 的 Epoxy 在升溫速率為 10°C 、 5°C 及 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 時的二次升溫曲線，由圖中可以確認升溫速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 已看不到 PLA 的結晶峰，而 PBSL 的第一熔融峰在升溫速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 時的 104.1°C ，升溫速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 為 104.5°C ，兩者並沒有很明顯的差別，可以推測第一個熔融峰並非由 PLA 的結晶過程影響而造成的。

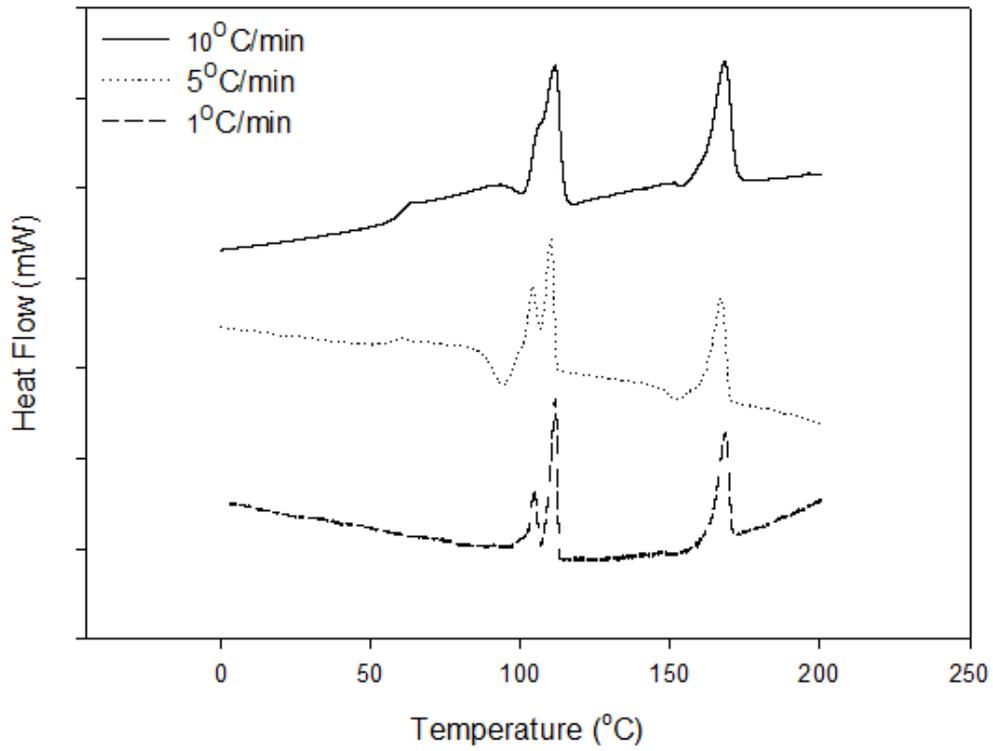


圖 5-11 PLA/PBSL 添加 Epoxy 之 DSC 不同速率二次升溫

表 5-9 PLA/PBSL 添加 ELF 之 DSC 不同速率二次升溫結果分析

升溫速率	T _m (°C)			ΔH _m (J/g)	
	PBSL	PLA		PBSL	PLA
10°C/min	—	111.5	168.1	32.4	29.98
5°C/min	104.1	110.1	167.0	43.4	39.96
1°C/min	104.5	111.5	168.3	45.48	39.4

5-1-3 PLA/PBSL 合膠的結晶行為

根據 DSC 結果發現，PLA/PBSL+ELF(1:8)在升溫條件為 5°C/min 及 1°C/min 的二次升溫過程中，發現兩個不同的熔融峰，為了判別是否為 PBSL 的結晶在與 PLA 及添加反應介質混煉後，晶格發生變化，因此將合膠經 200°C 熔融後，製成厚度為 1mm 的薄膜，放入真空烘箱以 80°C 恆溫 1 小時使 PBSL 盡可能結晶完全，且減少讓 PLA 結晶。

圖 5-12 為 PLA/PBSL 合膠 XRD 曲線圖，從圖形中可以看到 PLA 在 2θ 為 17.11°、19.5°、22.29° 及 23.31° 有繞射峰，PBSL 在為 2θ 為 20.36° 及 23.30° 有明顯的兩個繞射峰，分別為 PBSL 在(020)、(110)的繞射峰[45]，文獻指出在 22.30° 的繞射峰前有個(021)的繞射峰 2θ 為 21.9°，但在圖上無法明顯判別，PLA/PBSL 合膠在 16.9° 及 19.34° 的位置多了兩個 PLA 的繞射峰，且在 22.49° 的位置上可以明顯的看到(021)的繞射峰，但 PLA/PBSL 合膠添加 Epoxy 及 MDI 後，(021)的繞射峰就不見了，其他位置的繞射峰與未添加反應介質的合膠相比，數值並沒有太大的變化，因此可以判定第一個熔融峰並非由 PLA 的結晶過程影響而造成的，可能是 PBSL 與 PLA 反應導致其結晶晶格發生變化，所以升溫時較早熔融。

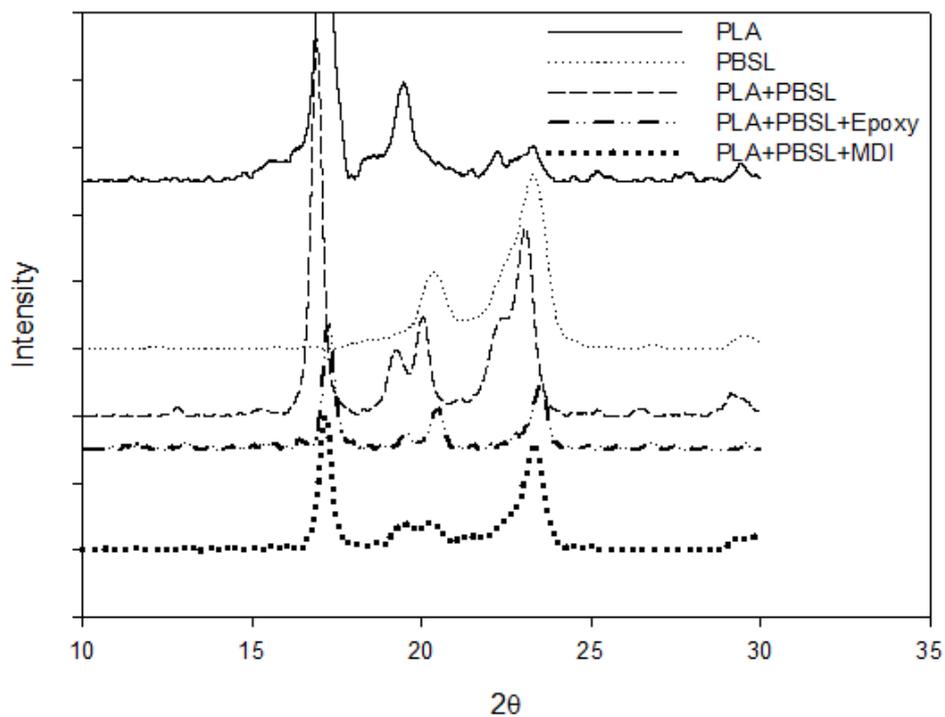


圖 5-12 PLA/PBSL 合膠 XRD 曲線圖

表 5-10 PLA/PBSL 合膠 XRD 曲線圖

PLA	17.11	19.5		22.29	23.31
PBSL			20.36	—	23.30
PLA/PBSL	16.90	19.30	20.04	22.49	23.06
PLA/PBSL+ELF	17.26	19.56	20.48	—	23.58
PLA/PBSL+MDI	17.16	19.46	20.23	—	22.34

5-1-4 流變性質分析

圖 5-13 為 PLA/ PBSL 之純料及比例為(50/50)的合膠，在 180°C 下以毛細管流變儀測定黏度對剪切速率作圖，在相同溫度及剪切速率下，PBSL 的黏度比 PLA 低，流動性較高。

圖 5-14、圖 5-15 為 PLA/PBSL 合膠添加不同比例的 Epoxy 或 MDI 後，在 180°C 下以毛細管流變儀測定黏度對剪切速率作圖。由圖中可看出 PLA/PBSL 合膠不論添加 Epoxy 或 MDI 都能有效的提升黏度，這是因為 PLA 和 PBSL 的酸基可以和環氧基或氰酸酯基反應，使得分子鏈延長而有較多勾連的原因。此外仔細比較圖 5-14 和圖 5-15 可看出添加 MDI 時黏度都比添加環氧樹脂時來的高，由此可得知添加 MDI 對 PLA/PBSL 合膠的鏈延長有較好的反應效果。

將毛細管流變儀測得的結果，以 Power Law 模式來模擬實驗數據，若黏度會隨剪切速率增加而減小，則為似塑性流體(Pseudoplastic Fluid)，公式(2-3)中的 n 值 < 1 。表 5-11 為合膠 n 值整理表， n 值皆介於 0.35~0.55 之間，符合似塑性流體，其中合膠添加比例為 1:8 的 Epoxy 或 MDI， n 值皆小於添加 1:4 的合膠， n 值越大表示其流動行為較接近牛頓流體。

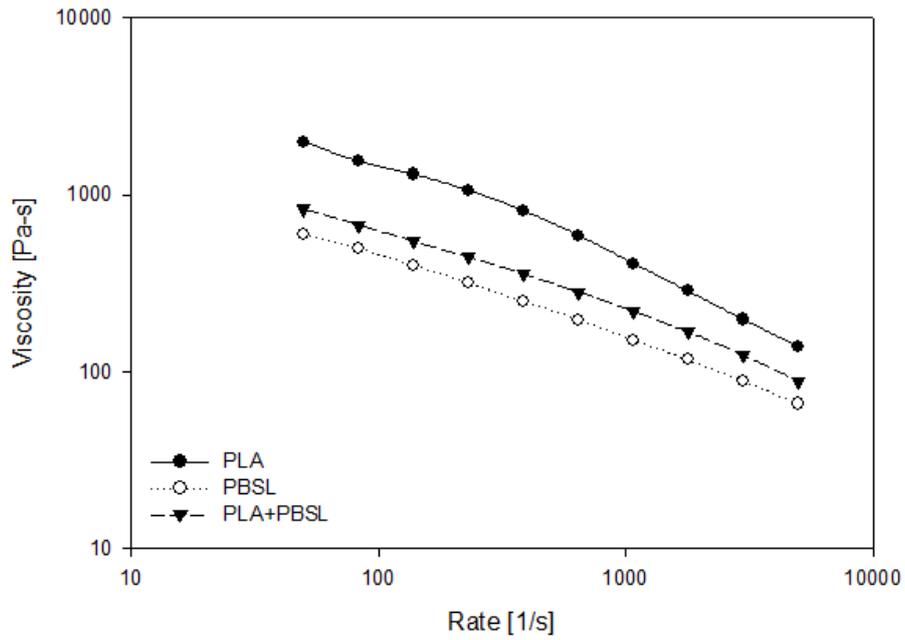


圖 5-13 PLA/PBSL 合膠黏度測試

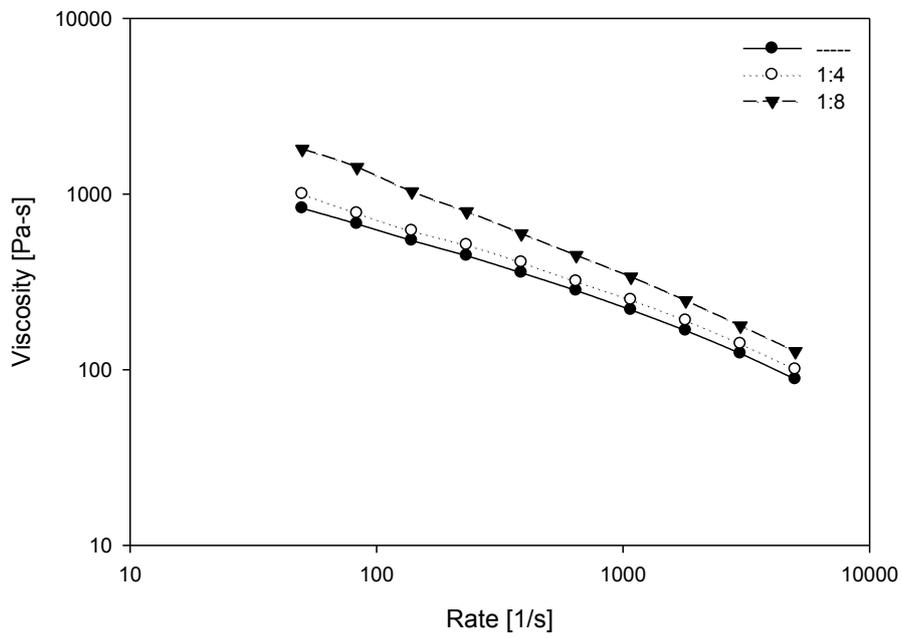


圖 5-14 PLA/PBSL 添加 ELF 之合膠黏度測試

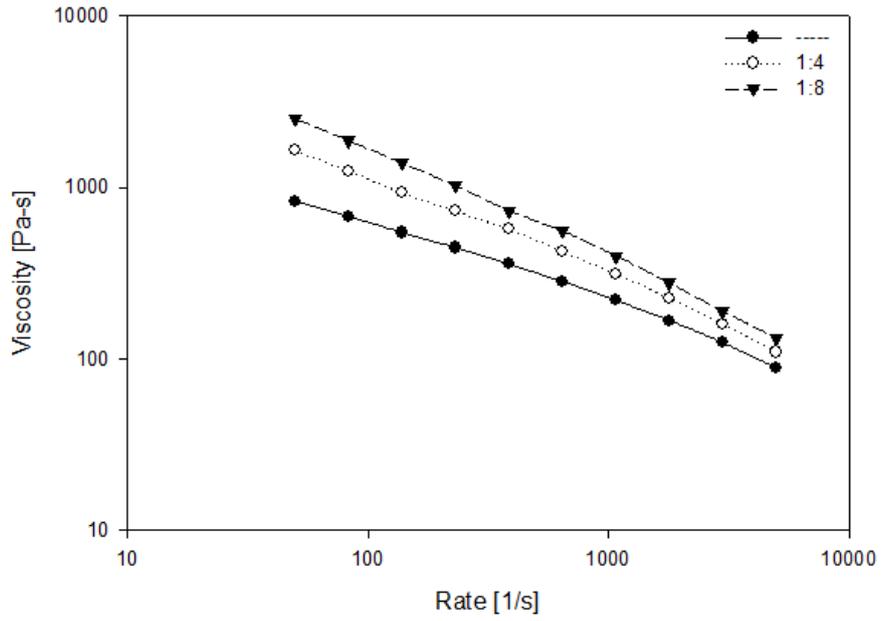


圖 5-15 PLA/PBSL 添加 MDI 之合膠黏度測試

表 5-11 PLA/PBSL 合膠之 n 值整理表

PLA	PBSL	ELF	MDI	n
100	0	0	0	0.4172
0	100	0	0	0.5197
50	50	0	0	0.5224
50	50	1:4	0	0.5328
50	50	1:8	0	0.4265
50	50	0	1:4	0.4242
50	50	0	1:8	0.3648

5-1-5 微結構分析

當兩個高分子混煉成合膠以後，可以利用電子顯微鏡來觀察分散相的一方在連續相中的分散情形及相容性。

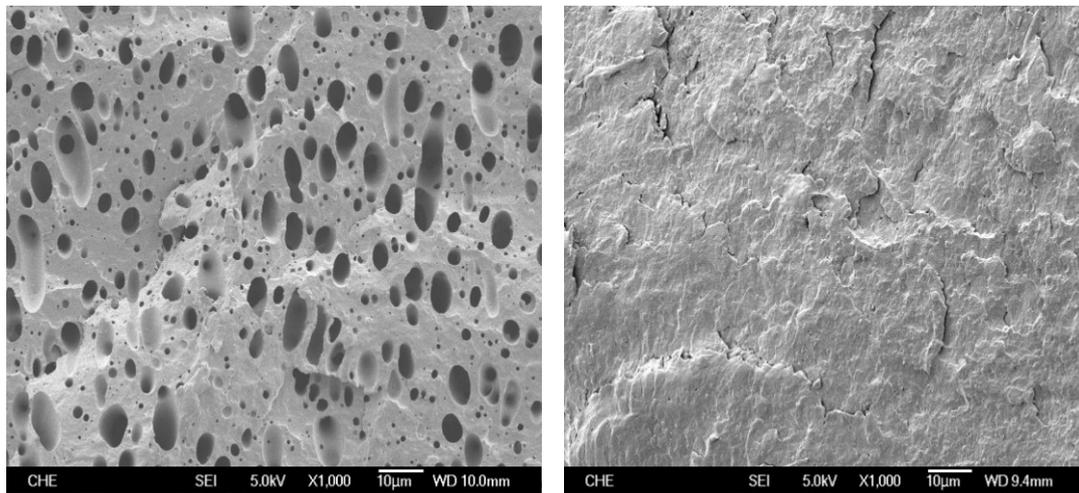
由於 PLA/PBSL 在一般冷凍試片上難以觀察其相行為，本實驗是以從塑譜儀取下的合膠浸泡在液態氮中 10 分鐘使其快速冷凍，再迅速取出敲斷後浸泡在丙酮中 30 秒，藉由丙酮可溶掉 PLA 而無法溶掉 PBSL 的特性，以溶掉 PLA 後的合膠冷凍斷裂面去照熱場發式電子顯微鏡，觀察其冷凍斷面的相行為。

圖 5-16 為 PLA/PBSL 未加反應介質的合膠冷凍斷裂面微結構，從圖中可得知經由丙酮洗掉 PLA 的部分為不連續的分部，由此得知 PLA 在合膠中為分散相，PBSL 為連續相。而分散相的大小約 1~10 μm 左右。

圖 5-17、圖 5-18 為 PLA/PBSL 添加 Epoxy 比例為 1:4 及 1:8 的合膠冷凍斷裂面微結構，比較圖 5-18 及圖 5-19 可知 Epoxy 添加量增加，PLA 和 PBSL 的相容性明顯提升，分散相的大小明顯變小，而分散相的大小幾乎小於 1 μm 。

圖 5-19、圖 5-20 為 PLA/PBSL 添加 MDI 比例為 1:4 及 1:8 的合膠冷凍斷裂面微結構，比較圖 5-19 及圖 5-20 可知 MDI 添加量增加，分散相的大小無明顯改變，從流變性質來看，添加 MDI 的合膠其黏

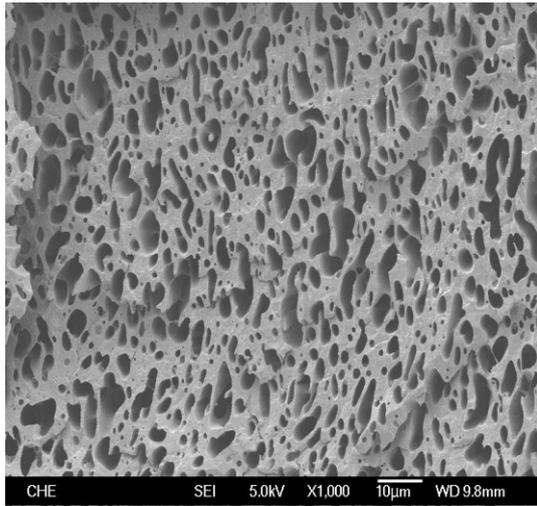
度皆高於添加相同比例的 Epoxy 合膠，推測 Epoxy 在熔融混煉過程中大多使 PLA 與 PBSL 反應，而 MDI 加入過多的話，大部分使 PLA 與 PLA 或 PBSL 與 PBSL 反應，所以在分相上無法使合膠的分散相有明顯的變化。



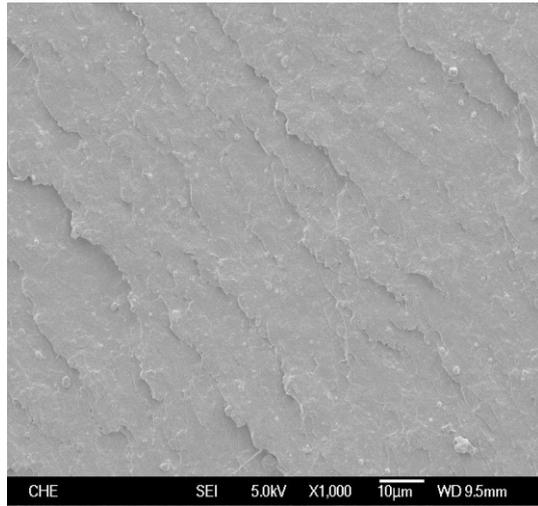
(a) 蝕刻

(b) 未蝕刻

圖 5-16 PLA/PBSL 未添加反應介質合膠 SEM 影像

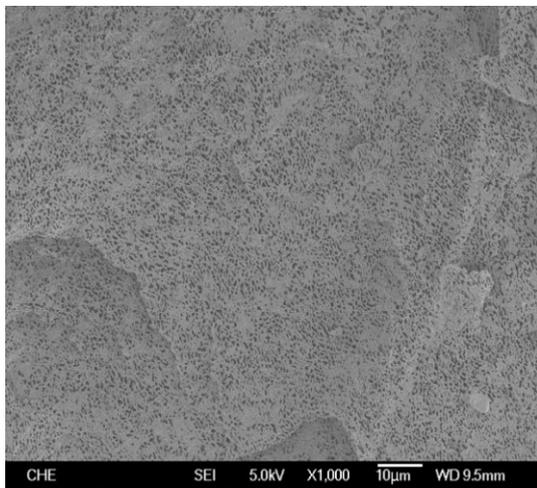


(a) 蝕刻

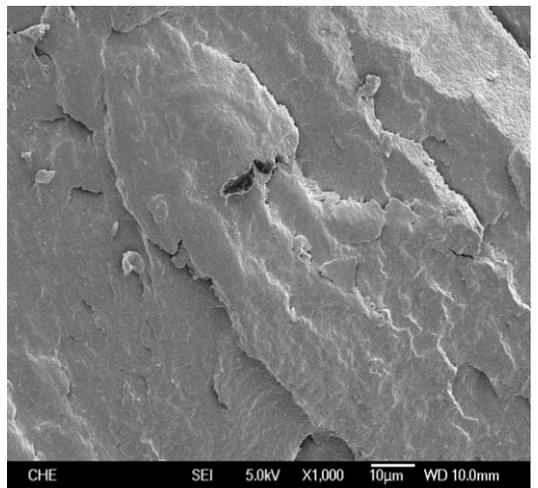


(b) 未蝕刻

圖 5-17 PLA/PBSL 合膠添加 ELF (1:4) SEM 影像

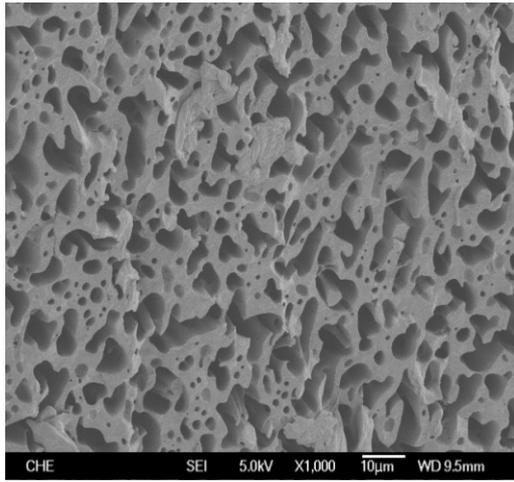


(a) 蝕刻

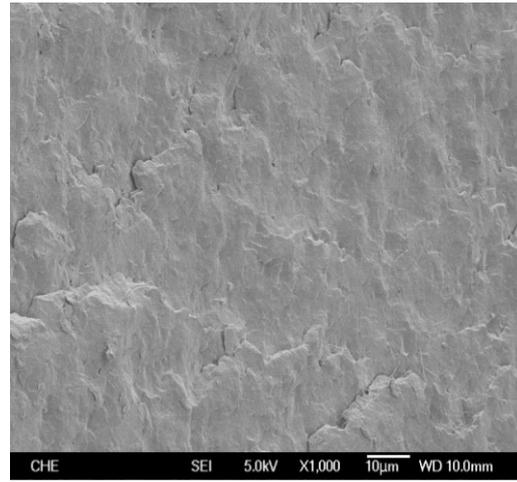


(b) 未蝕刻

圖 5-18 PLA/PBSL 合膠添加 ELF (1:8) SEM 影像

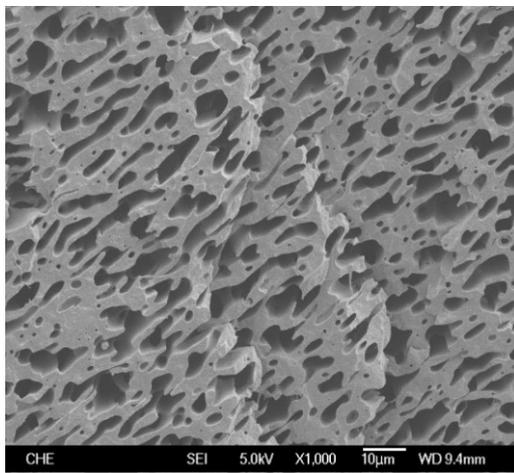


(a) 蝕刻

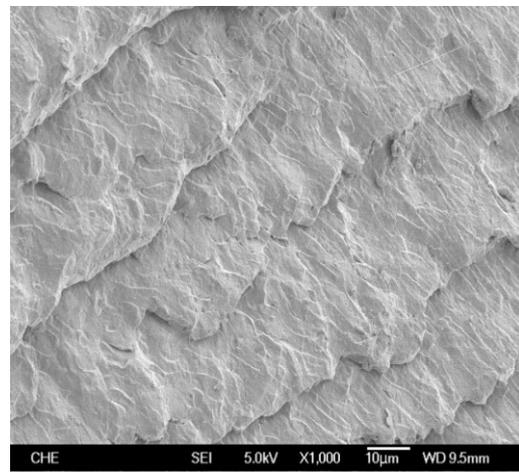


(b) 未蝕刻

圖 5-19 PLA/PBSL 合膠添加 MDI (1:4) SEM 影像



(a) 蝕刻



(b) 未蝕刻

圖 5-20 PLA/PBSL 合膠添加 MDI(1:8) SEM 影像

5-2 以 PBSL 改質 PLA/PC 合膠

為了改善 PLA/PC 的相容性，利用相容劑 PBSL 來加強 PLA 和 PC 的相容性及 PBSL 本身帶有乳酸的單元的特性，改善聚乳酸與聚碳酸酯介面性質。本實驗利用雙螺桿押出機將 PLA、PBSL 以及反應介質由主進料一起加入，使 PBSL 的含量分別為 10 和 20 phr，反應介質以 PLA+PBSL 的羧基與環氧官能基或異氰酸酯官能基的莫爾比為 1:8 混合，四級銨鹽的使用量為 Epoxy 總重量的十分之一。再使 PC 由側進料口加入混煉。

5-2-1 流變性質分析

圖 5-21 為 PLA/PC 合膠添加 PBSL 之黏度測試，由於在合膠中加入相容劑 PBSL 會降低塑膠的熔融黏度，因此我們將相容劑改質後的合膠做黏度測試，利用毛細管流變儀在 230 °C 下以相同的剪切速率下測得各比例下的黏度變化。在 PLA/PC 合膠中 PLA 為連續相，所以 PLA/PC 合膠的黏度比起純的 PC 會有相當程度上的降低，而且在 PLA/PC 合膠中添加 PBSL，也會降低合膠的黏度，PBSL 越多其流動性越好，所以添加 PBSL 的 PLA/PC 合膠在加工時不需太高的操作溫度就有良好的流動性，這也與 PBSL 具有較低的熔融溫度相符合。

圖 5-22 及圖 5-23 為 PLA/PC 合膠添加不同比例的 PBSL 及不同反應介質後，在 230°C 以毛細管流變儀測定之黏度隨剪切速率變化圖。比較圖 5-22 及圖 5-23 可以看出不論哪個系統，都呈現出剪切稀釋的行為，而添加反應介質中有添加 MDI 的系統均呈現出比較高的黏度。由此可知反應介質的確有產生鏈延長的效果，而添加 MDI 的反應又優於添加 Epoxy。表 5-12 為 PLA/PC 合膠之 n 值整理表，有添加 PBSL 的合膠其 n 值皆小於未添加 PBSL 的合膠，其值介於 0.56~0.585 之間，其中 n 值越大表示其剪切稀釋的行為越不明顯。

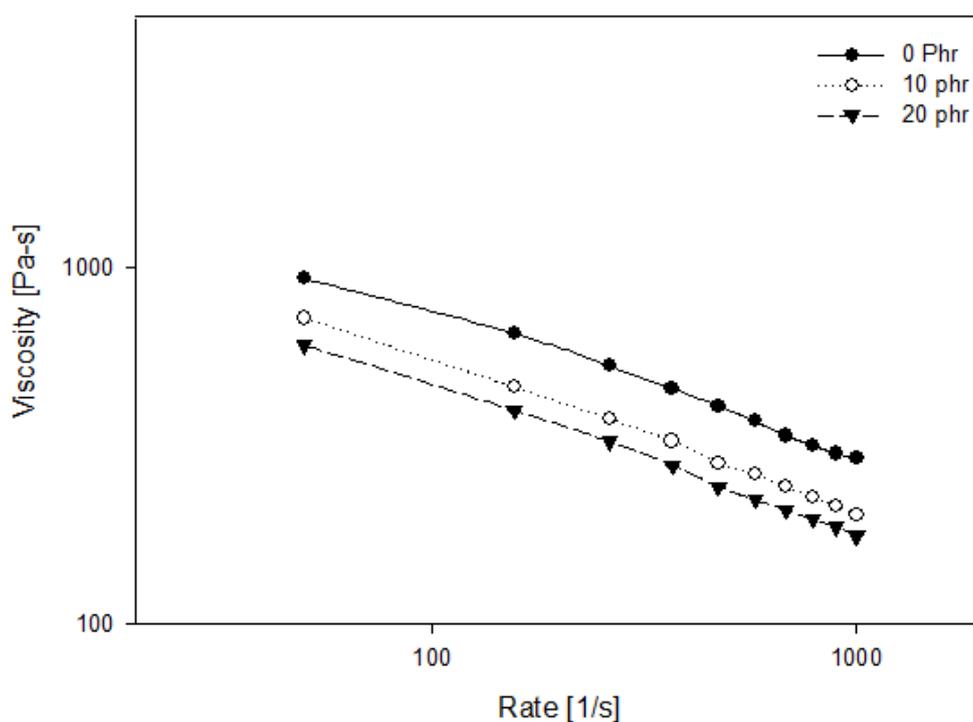


圖 5-21 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 之毛流黏度測試

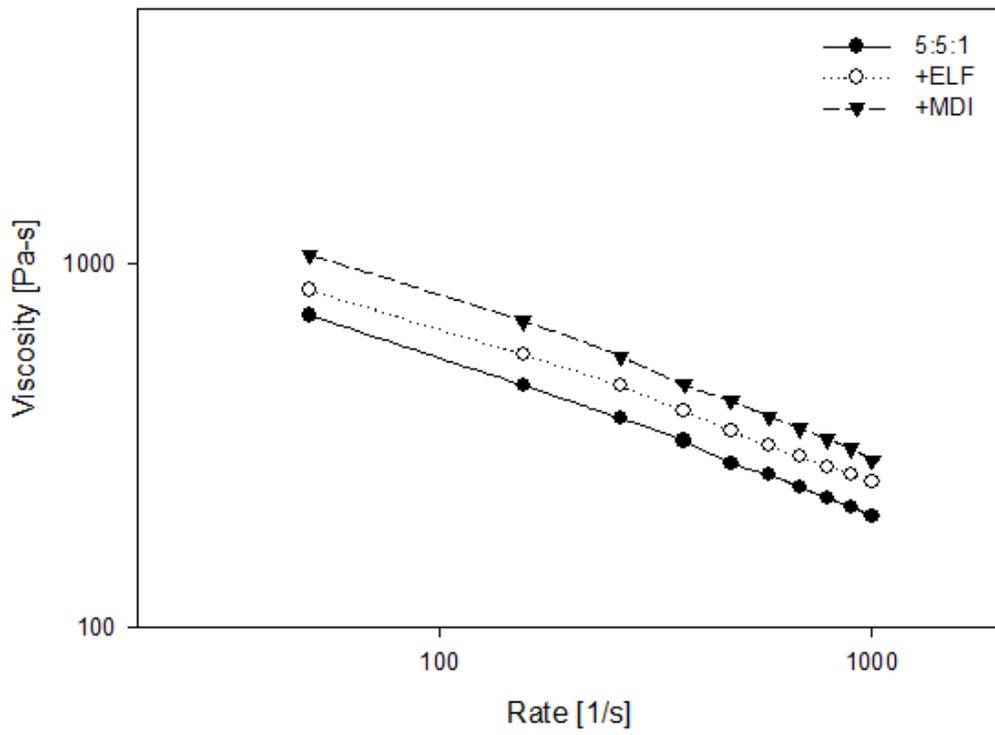


圖 5-22 PLA/PC 合膠添加不同改質劑之毛流黏度測試

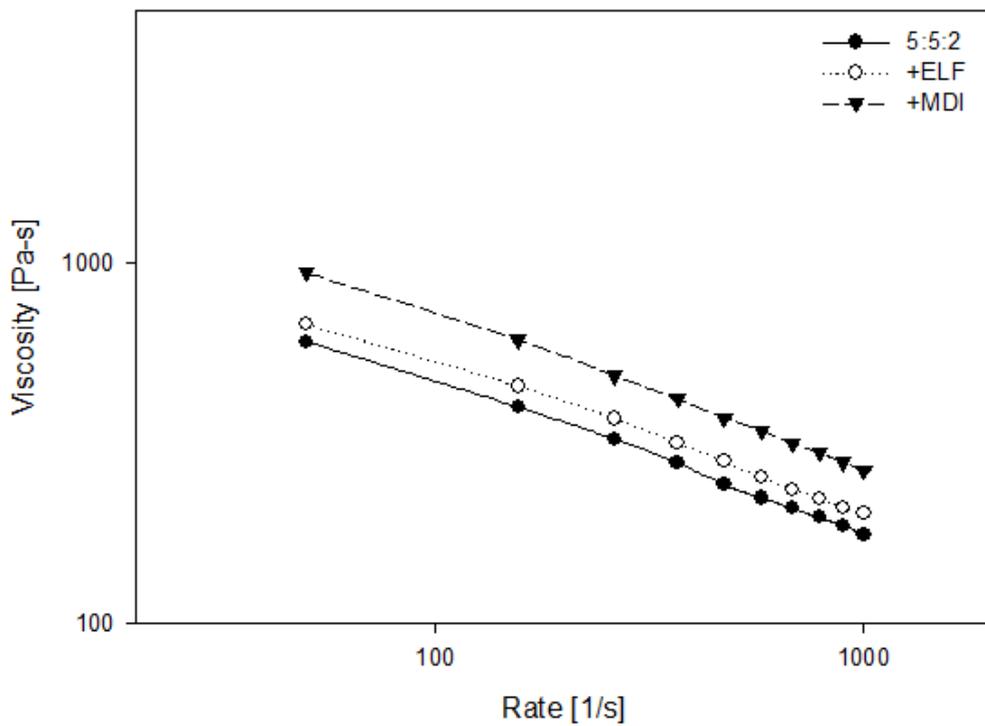


圖 5-23 PLA/PC 合膠添加不同改質劑之毛流黏度測試

表 5-12 PLA/PC 合膠之 n 值整理表

PBSL	ELF	MDI	n
0	0	0	0.5965
10	0	0	0.5737
10	1:8	0	0.586
10	0	1:8	0.5627
20	0	0	0.583
20	1:8	0	0.585
20	0	1:8	0.5745

5-2-2 DSC 分析

5-2-2-1 合膠未添加反應介質之 DSC 分析

圖 5-24 為 PLA/PC 添加 PBSL 的 DSC 降溫曲線，如圖所示在 140°C 附近有一 PC 的玻璃轉移溫度，隨著 PBSL 的添加量增加，合膠的 PC 玻璃轉移溫度隨之下降，且玻璃轉移區變得越不明顯；未加 PBSL 時 PC 的 T_g 為 143.9°C，添加 10phr PBSL 後 PC 的 T_g 已變得不明顯，當添加到 20phr 後幾乎無法辨讀 PC 的 T_g，由此可知 PC 與 PBSL 具一定相容性，所以添加的 PBSL 越多，PC 的玻璃轉移溫度就下降越多。

而 PLA 的降溫 T_g 如表 5-13 所示，也隨著 PBSL 添加量增加而降低，但在 55°C 附近也是 PBSL 的結晶溫度，PBSL 是易結晶的線性高分子，所以在降溫時的結晶峰會影響我們對 PLA 的 T_g 判讀，所以在 20phr PBSL 時出現較大的 PBSL 結晶峰無法判讀 PLA 的 T_g。

圖 5-25 第二次升溫的 PLA 的 T_g 不會受到 PBSL 結晶的影響，其 T_g 幾乎不變，可能在升溫的情況下不易看出 PLA 因加入 PBSL 造成的 T_g 下降現象。由於 PLA 的 T_{hc} 以及 PBSL 的 T_m 相近，所以再升溫過程中兩個峰相互影響，使得這邊較難判讀。

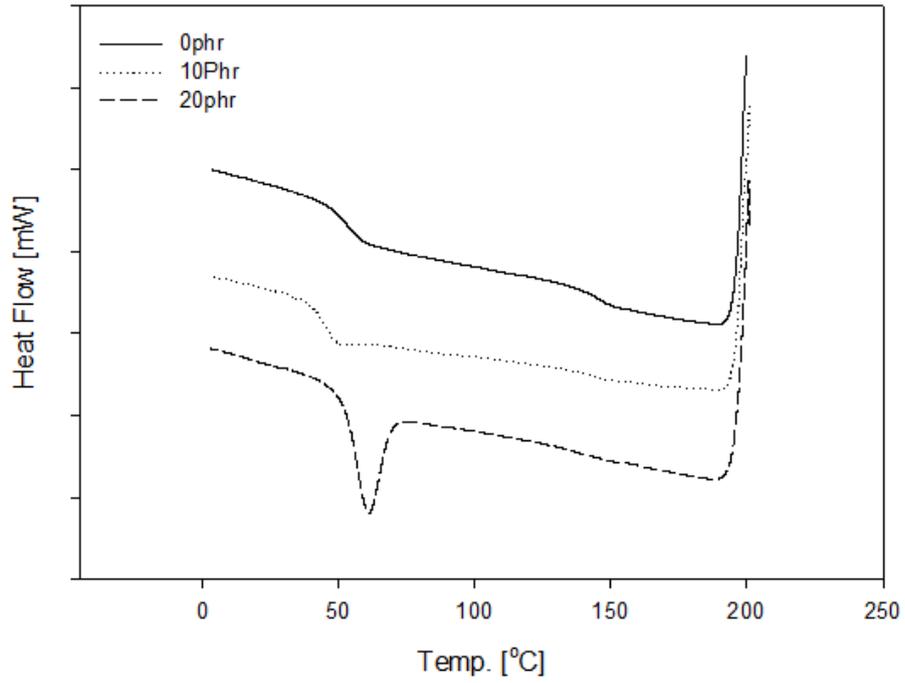


圖 5-24 PLA/PC 添加相容劑 PBSL 合膠之 DSC 降溫圖

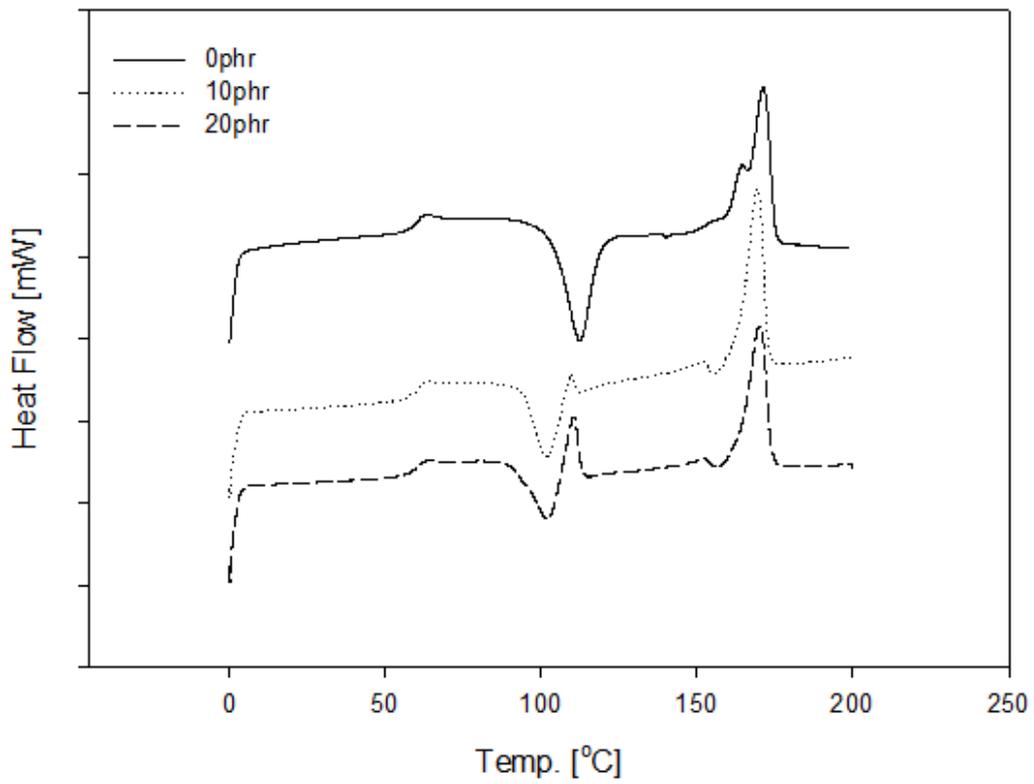


圖 5-25 PLA/PC 添加相容劑 PBSL 合膠之 DSC 第二次升溫

5-2-2-2 合膠添加反應介質之 DSC 分析

圖 5-26 及圖 5-27 為 PLA/PC 添加 10phr PBSL 或 20phr PBSL 及不同反應介質的 DSC 一次升溫曲線，比較圖 5-26 及圖 5-27 可看到，PLA 在一次升溫時皆無明顯 Tg 點，且沒有升溫結晶峰，PLA 及 PBSL 的 Tm 點與二次升溫時相距不大，但是 PLA 的 ΔH_m 明顯高出許多，由於一次升溫所表現的狀態為材料加工完成的熱性質，易受到加工過程所影響，而雙螺桿押出後需經過一段時間的乾燥除水，推測在這個階段有幫助 PLA 結晶的更好。

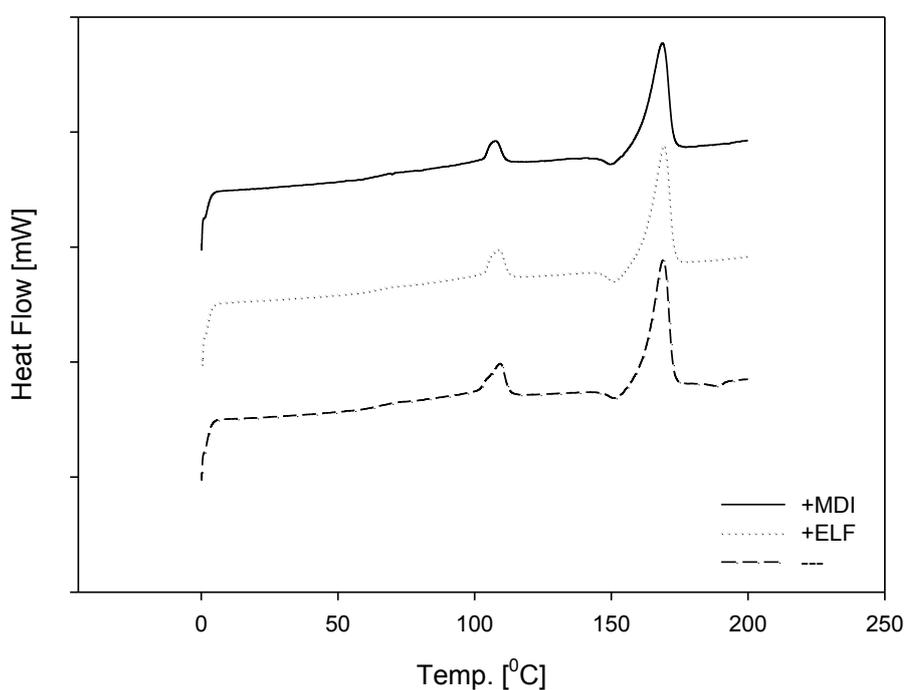


圖 5-26 PLA/PC 添加 10phr PBSL 及不同反應介質之 DSC 一次升溫

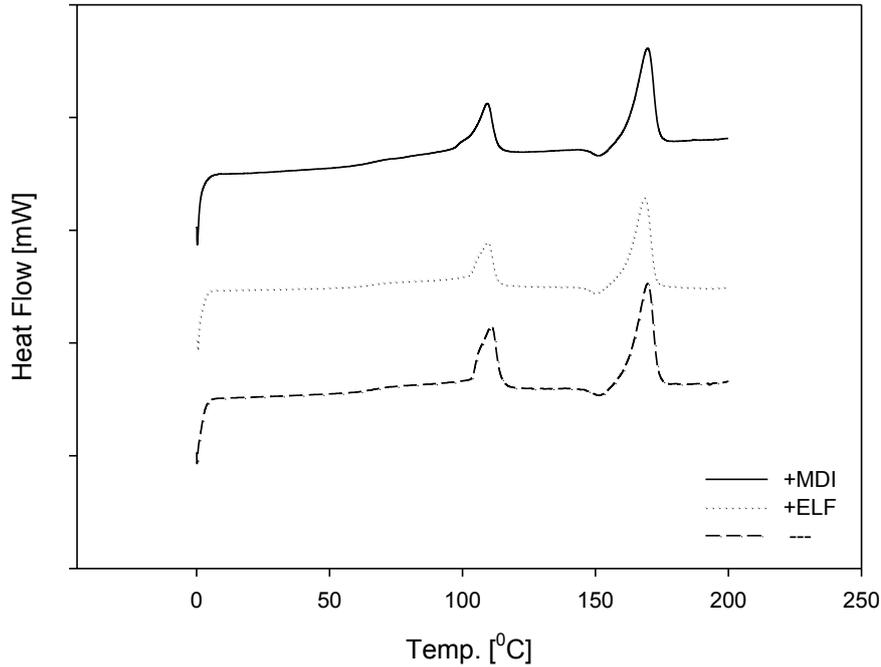


圖 5-27 PLA/PC 添加 20phr PBSL 及不同反應介質之 DSC 一次升溫

圖 5-28 為 PLA/PC 添加 10phr PBSL 及不同反應介質的 DSC 降溫曲線，PLA 的降溫 Tg 如表 5-16 所示在添加反應介質後，其 Tg 數值明顯提高，而且 PC 的 Tg 也有略微下降的趨勢，說明添加反應介質能使 PBSL 結晶過程影響 PLA。

圖 5-29 為 PLA/PC 添加 10phr PBSL 及不同反應介質的 DSC 二次升溫曲線，從圖上看來，PLA 的 Tg 及 Tm 都沒有明顯的變化，而從表 4-17 所示 PLA 的 ΔH_m 有變小的情形，說明添加反應介質後 PLA 與 PBSL 產生連結，使得 PLA 不易結晶，而由於 PLA 的 T_{hc} 以及 PBSL 的 T_m 相近，所以再升溫過程中兩個峰相互影響，使得數值較難判讀。

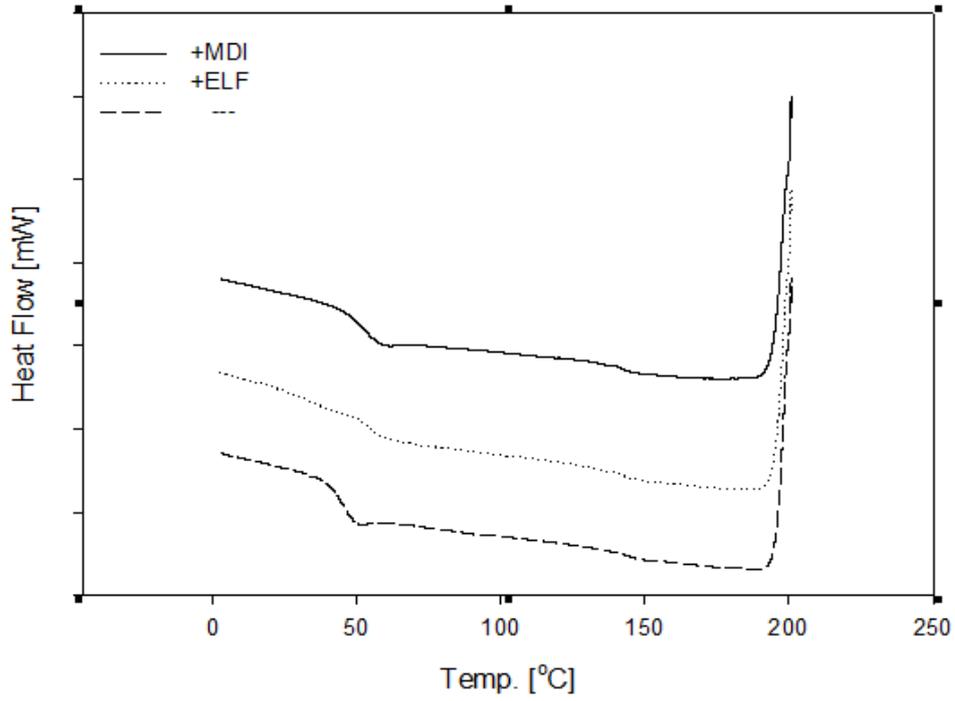


圖 5-28 PLA/PC/PBSL 添加及不同反應介質之 DSC 降溫圖

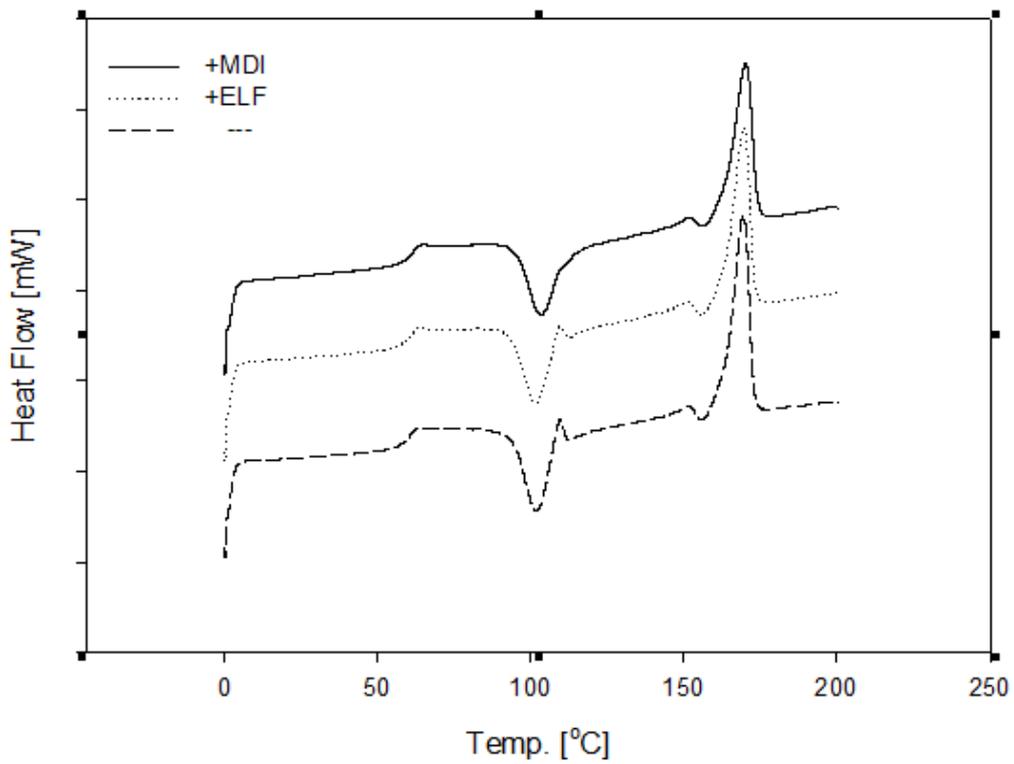


圖 5-29 PLA/PC/PBSL 添加合膠及不同反應介質之 DSC 第二次升溫

圖 5-30 為 PLA/PC 添加 20phr PBSL 及不同反應介質的 DSC 降溫曲線，由圖所示，添加反應介質後，PBSL 的 ΔH_c 變小，且往高溫處移動，而 PLA 的 T_g 因 PBSL 結晶影響無法判讀，說明加入反應介質後因 PLA 與 PBSL 會發生連結反應，使得 PBSL 的結晶量降低；另外在 PC 的 T_g 在添加反應介質後也是無法判讀。

圖 5-31 為 PLA/PC 添加 20phr PBSL 及不同反應介質的 DSC 二次升溫曲線，從圖上看來，PLA 的 T_g 及 T_m 都沒有明顯的變化，而從表 5-17 所示添加反應介質後 PLA 的 ΔH_m 都有下降的情形，而與添加 10phr PBSL 系統的合膠比較發現 PLA 的結晶量有隨 PBSL 增加而下降的趨勢，說明 PBSL 添加量增加，反應介質能使 PLA 與 PBSL 得分子鏈有更好的連結，使得 PLA 的結晶量下降得更多，而由於 PLA 的 T_{hc} 以及 PBSL 的 T_m 相近，所以再升溫過程中兩個峰相互影響，使得讀取出來的數值受到影響。

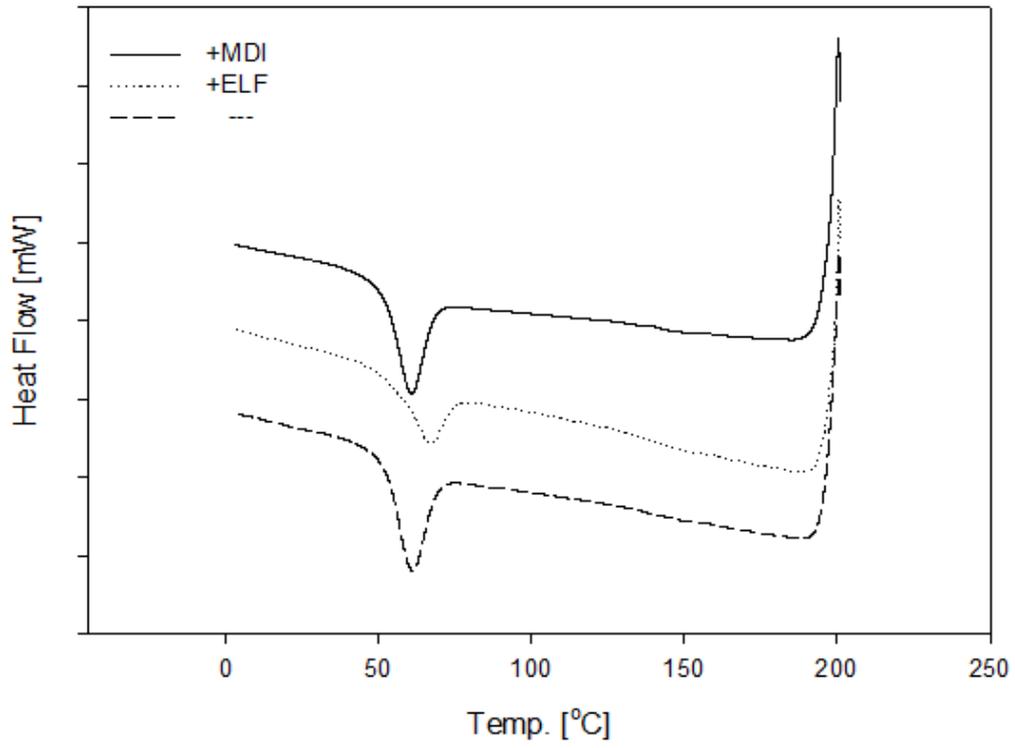


圖 5-30 PLA/PC/PBSL 添加及不同反應介質之 DSC 降溫圖

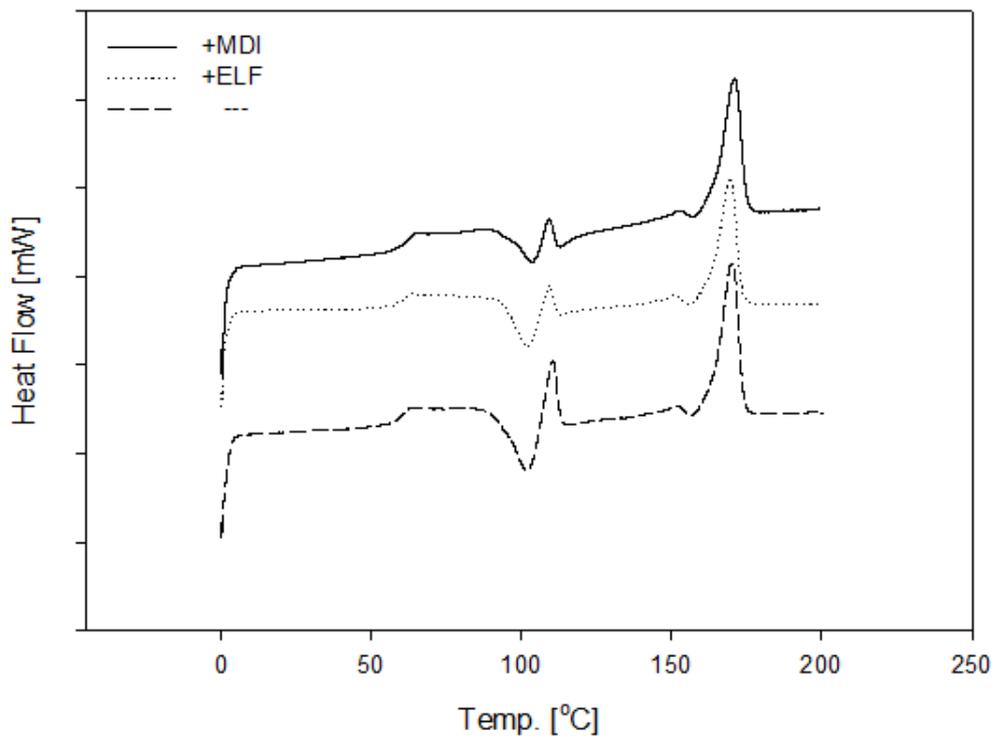


圖 5-31 PLA/PC/PBSL 添加合膠及不同反應介質之 DSC 第二次升溫

5-2-3 DMA 動態機械性質分析

圖 5-32 為 PLA/PC+10phrPBSL 合膠添加不同反應介質之 DMA 儲存模數，在低溫的表現上，添加 Epoxy 的合膠 30°C 時的模數值和未添加反應介質時差不多，當添加 MDI 後，模數有上升的現象。而在過 PLA 的 Tg 後添加反應介質的合膠模數明顯都高於未添加反應介質的合膠，說明 PC 的強度補強效果明顯的表現在高溫的部分。

圖 5-33 為 PLA/PC+10phr PBSL 合膠添加不同反應介質之 DMA 損失模數，可以發現 PC 的 Tg 都無明顯的變化趨勢，而 PLA 的 Tg 在添加 ELF 時為上升，而添加 MDI 時為下降，說明加入 10phrPBSL 和反應介質後，從 DMA 數據上看來 PLA 與 PC 的相容性上還看不出明顯變化。而在零度以下低溫處有一個 PBSL 的 Tg，但 PBSL 的添加量不多所以還看不到 PBSL 的 Tg。

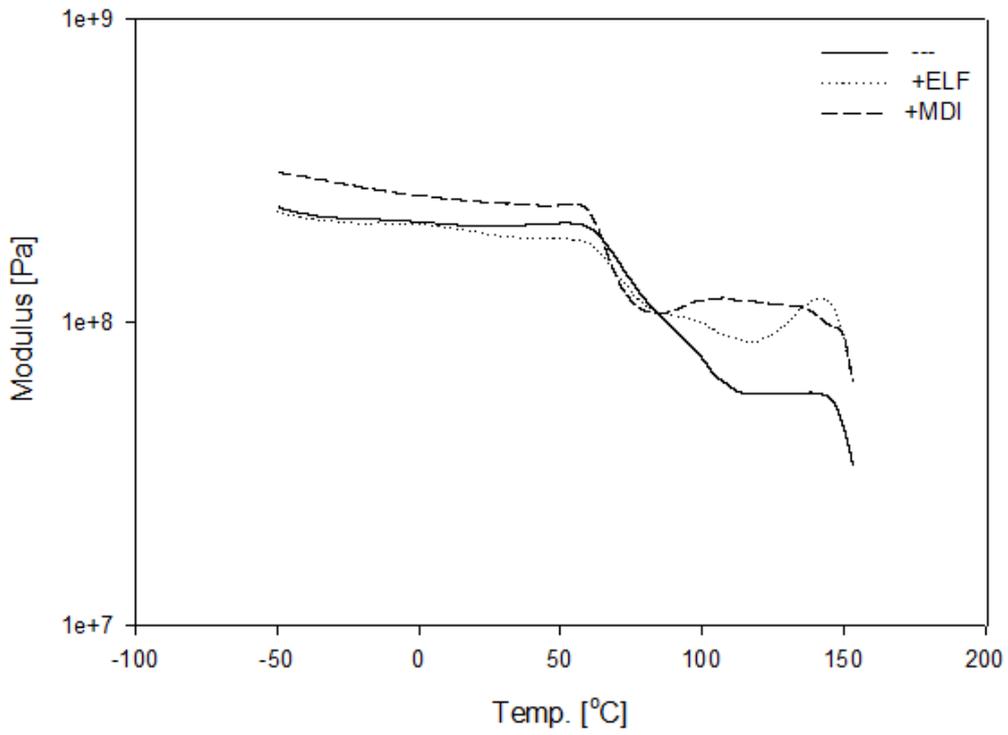


圖 5-32 PLA/PC+10phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 儲存模數

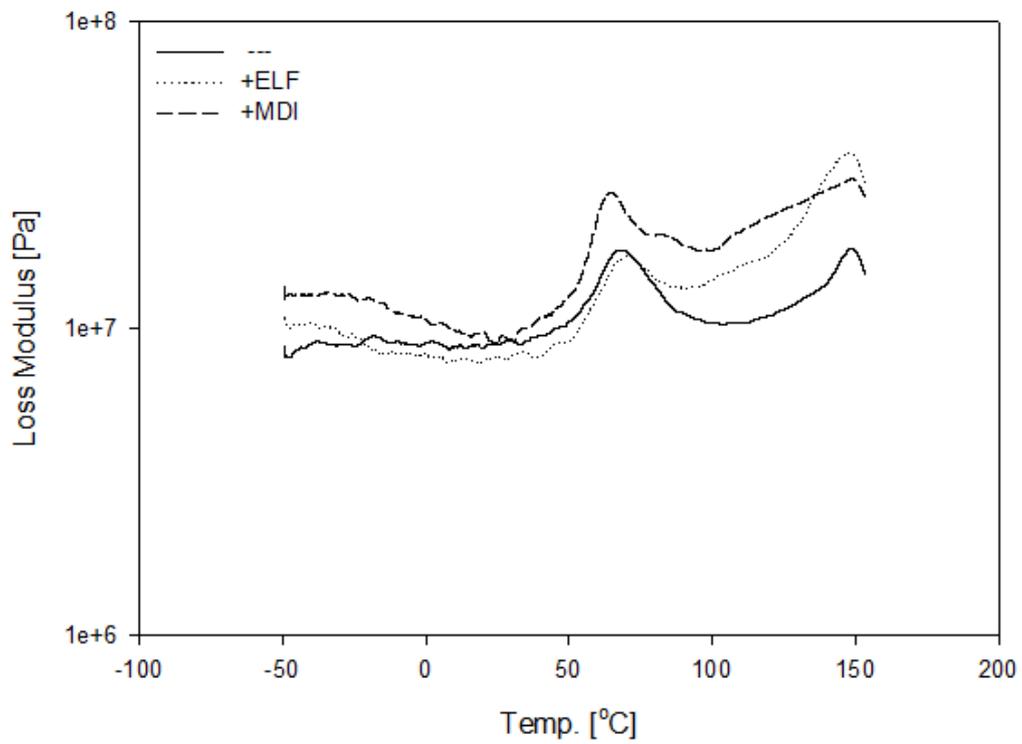


圖 5-33 PLA/PC+10phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 損失模數

表 5-18 PLA/PC+10phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 結果

sample	E'30(MPa)	Tg(°C) PLA	Tg(°C) PC
5:5:1	207.5	67.8	148.6
+ELF	192.3	70.8	148.0
+MDI	247.0	65.0	149.4

圖 5-34 為 PLA/PC+20phrPBSL 合膠添加不同反應介質之 DMA 儲存模數，在低溫的表現上，添加反應介質合膠模數高於未添加改質劑合膠，說明添加反應介質使 PC 的剛性顯現出來，而添加 MDI 的模數又高於添加 Epoxy 的模數。而在過 PLA 的 Tg 後添加反應介質的合膠模數明顯都沒有高於未添加反應介質的合膠，說明 PBSL 增加使得 PC 的強度補強效果在高溫的部分無法表現出來。

如圖 5-35 為 PLA/PC+20phr PBSL 合膠添加不同反應介質之 DMA 損失模數，可以發現添加反應介質後 PLA 與 PC 的 Tg 都有明顯的變化趨勢，PLA 的 Tg 有上升的趨勢而 PC 的 Tg 有下降的趨勢但是沒有 PLA 明顯，說明加入 20phr PBSL 和改質劑後，在 PLA 與 PC 的相容性上有明顯提升。而在零度以下低溫處有一個 PBSL 略為明顯的 Tg 峰，大約是在 -30°C 左右。

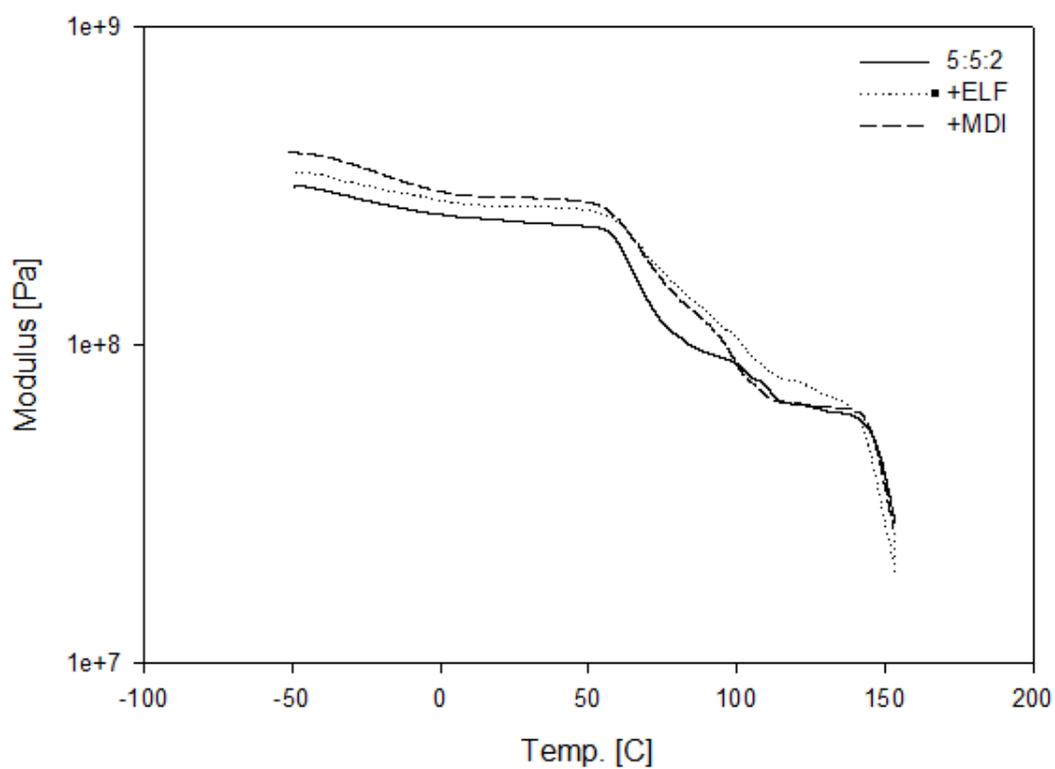


圖 5-34 PLA/PC+20phrPBSL 合膠添加改質劑之 DMA 儲存模數

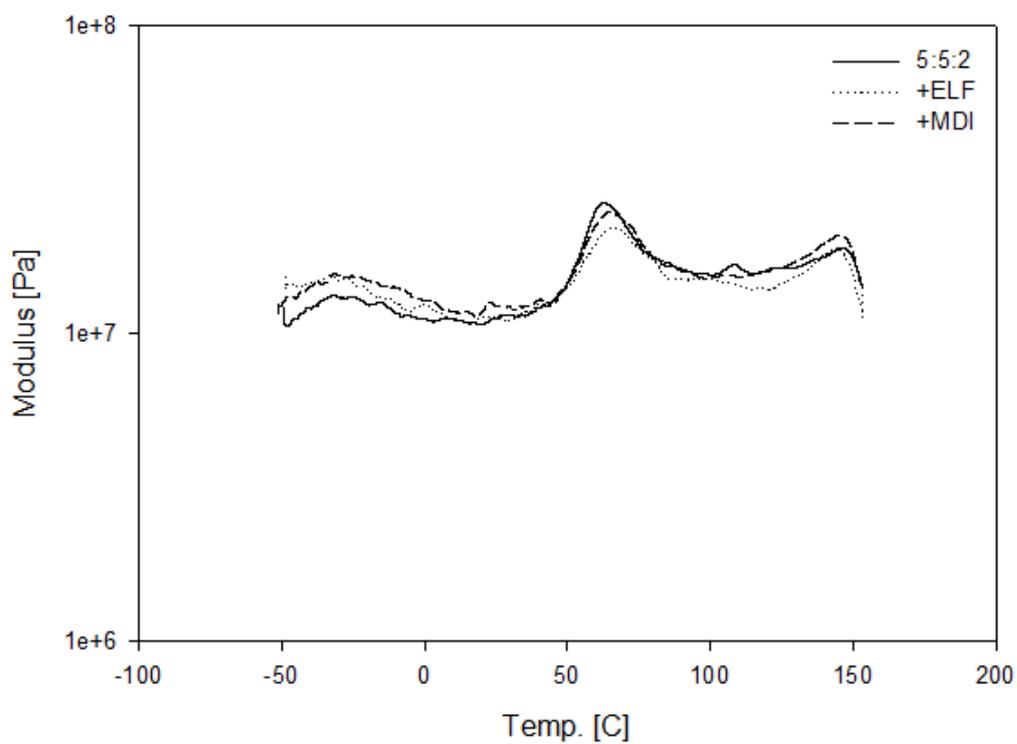


圖 5-35 PLA/PC+20phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 損失模數

表 5-19 PLA/PC+20phrPBSL 合膠添加反應介質之 DMA 結果

sample	T _g (°C) PBSL	E' ₃₀ (MPa)	T _g (°C) PLA	T _g (°C) PC
5:5:2	-31.5	242.8	62.7	146.3
+ELF	-32.1	272.8	64.5	144.4
+MDI	-31.4	291.0	66.9	145.0

5-2-4 微結構分析

5-2-4-1 押出影像

圖 5-36~圖 5-42 為 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 及不同反應改質劑押出 SEM 影像，如圖 5-36 所示，未加 PBSL 及改質劑合膠可以明顯看到其分散相，說明 PLA 與 PC 相容性並不好，分散相顆粒大小約在 $1\mu\text{m}$ 左右，顆粒形狀為無規律柱狀且分散相與連續相間存在很多空洞與缺陷，而合膠添加 10phr PBSL 後，分散相顆粒大小無明顯變化但是分散相與連續相間的空洞與缺陷明顯變少，再添加環氧樹脂後分散相顆粒無明顯變小但分散與連續相間的空洞與缺陷又變得更少，而添加異氰酸酯後分散相的空洞也變得比較少且變得比較均勻，說明兩相之間的黏著性有得到改善。合膠添加 20phr PBSL 後可以看出分散相變得粒徑變得更小更均勻，兩相之間的界面變得較不明顯，再添加環氧樹脂後兩相之間的空洞與缺陷較無明顯改善，但分散相又變得比較均勻，而添加異氰酸酯後分散相粒徑有變小，但分散相均勻度無明顯改善，但兩相之間的空洞與缺陷有變得較少。PLA/PC 合膠添加 10phr PBSL 後再添加反應介質，其相容性提升的幅度比添加 20phr PBSL 後再添加反應介質的合膠要來得好，合膠添加 20phr PBSL 後，PLA 及 PC 在相容性以有大幅度改善，所以再添加反應介

質後，效果較難提升。

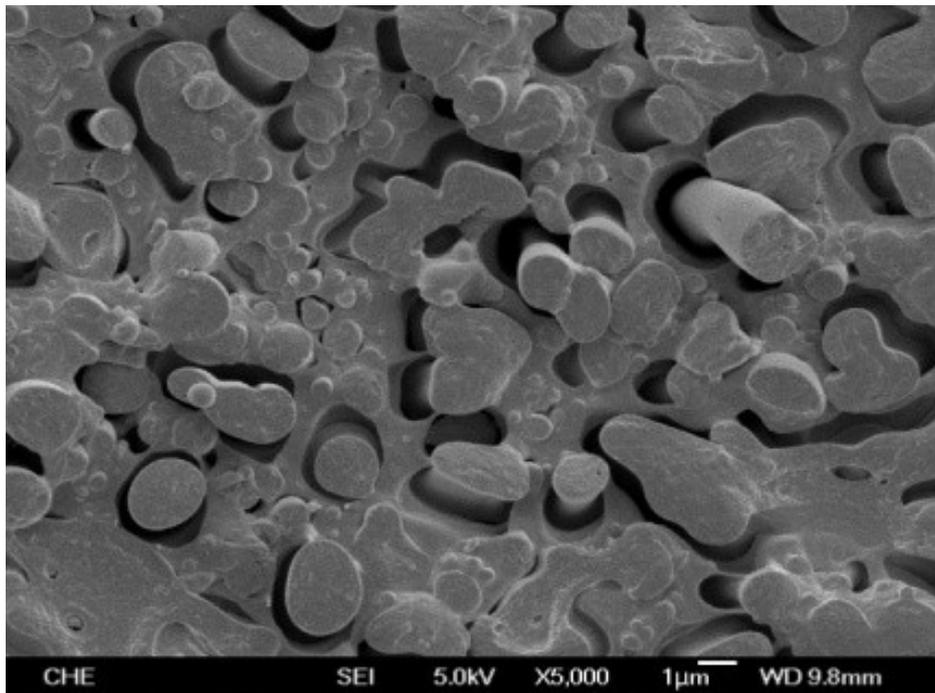


圖 5-36 PLA/PC 未加 PBSL 及反應介質押出影像

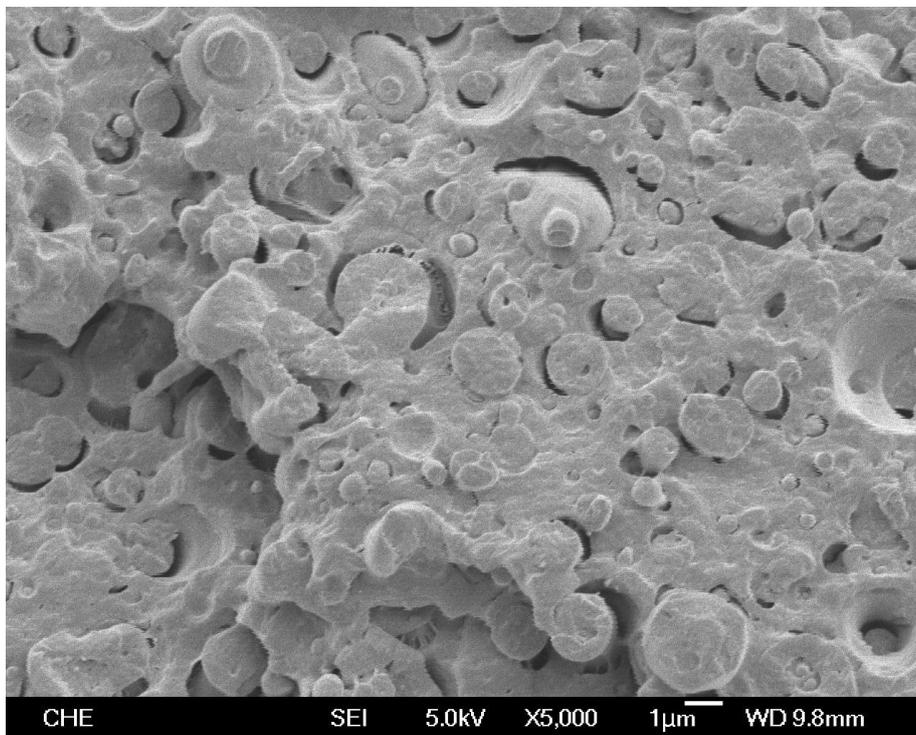


圖 5-37 PLA/PC 添加 10phrPBSL 未加反應介質押出影像

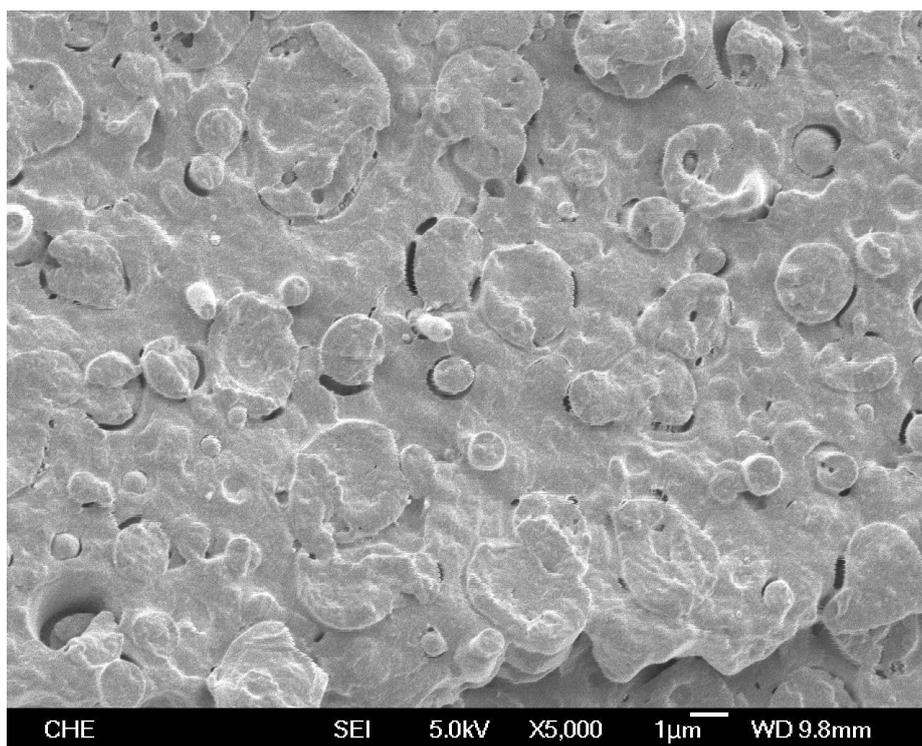


圖 5-38 PLA/PC 添加 10phrPBSL 及環氧樹脂押出影像

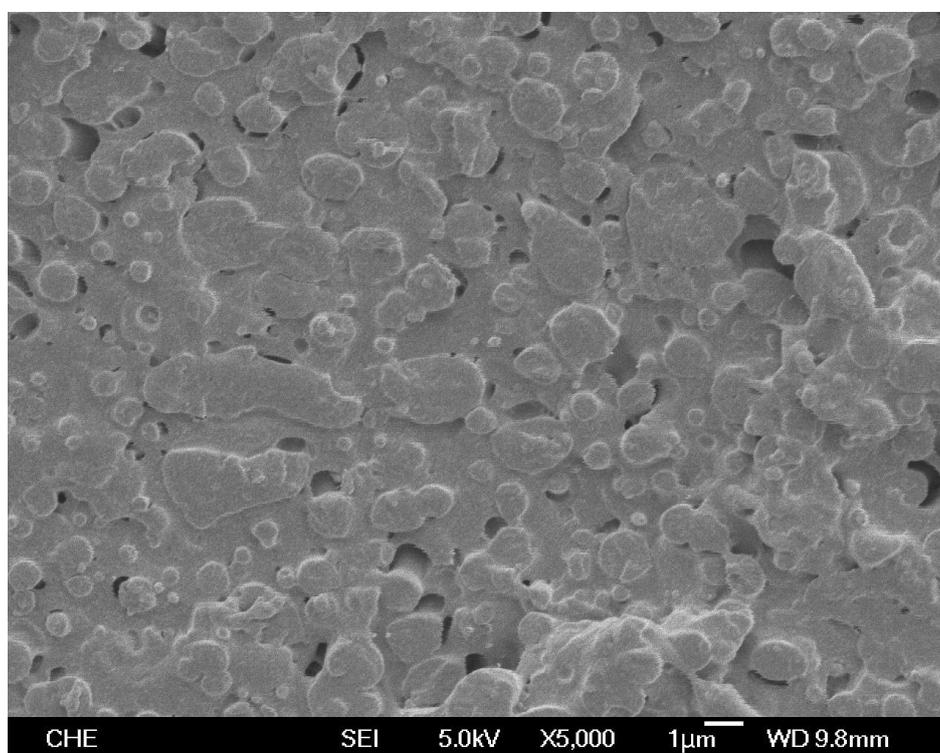


圖 5-39 PLA/PC 添加 10phrPBSL 及異氰酸酯押出影像

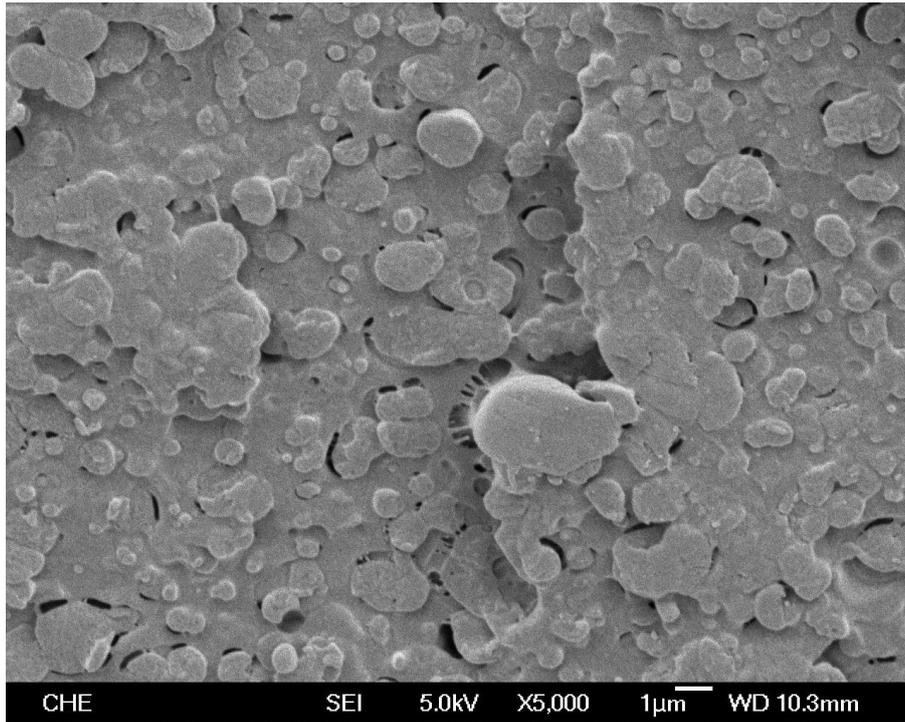


圖 5-40 PLA/PC 添加 20phrPBSL 未加反應介質押出影像

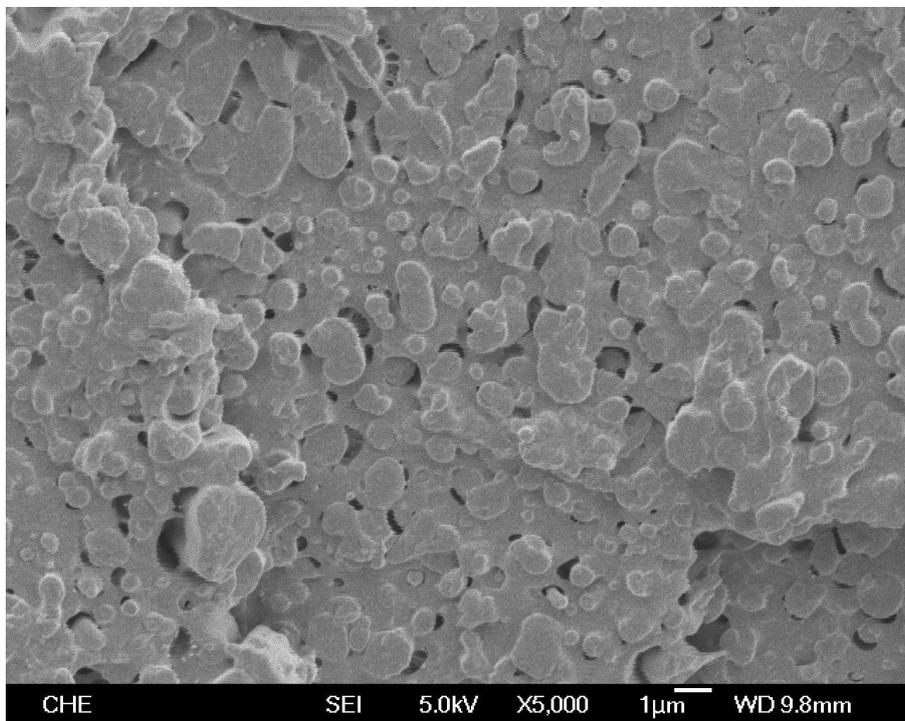


圖 5-41 PLA/PC 添加 20phrPBSL 及環氧樹脂押出影像

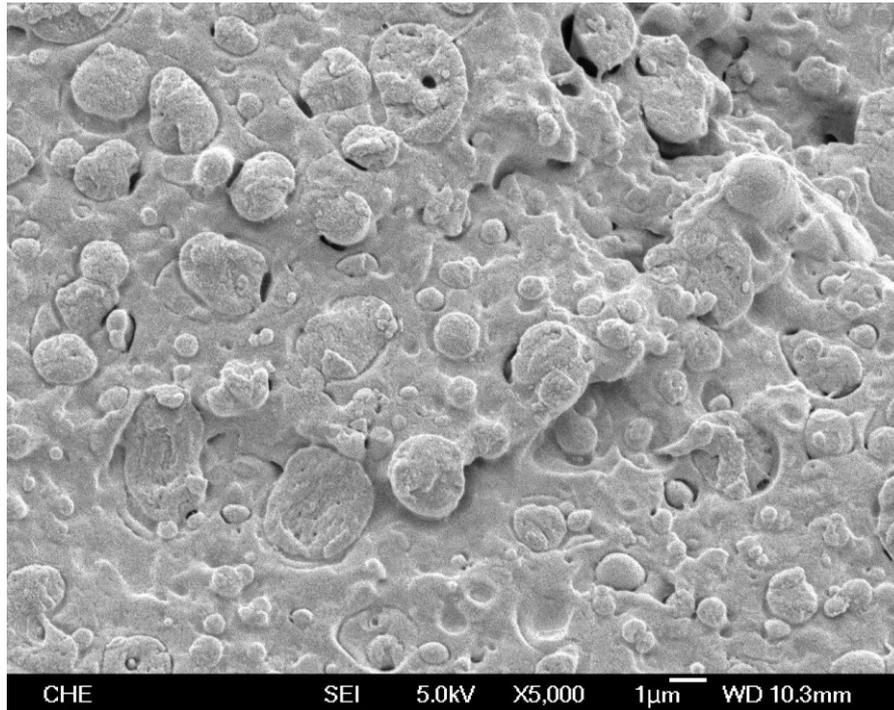


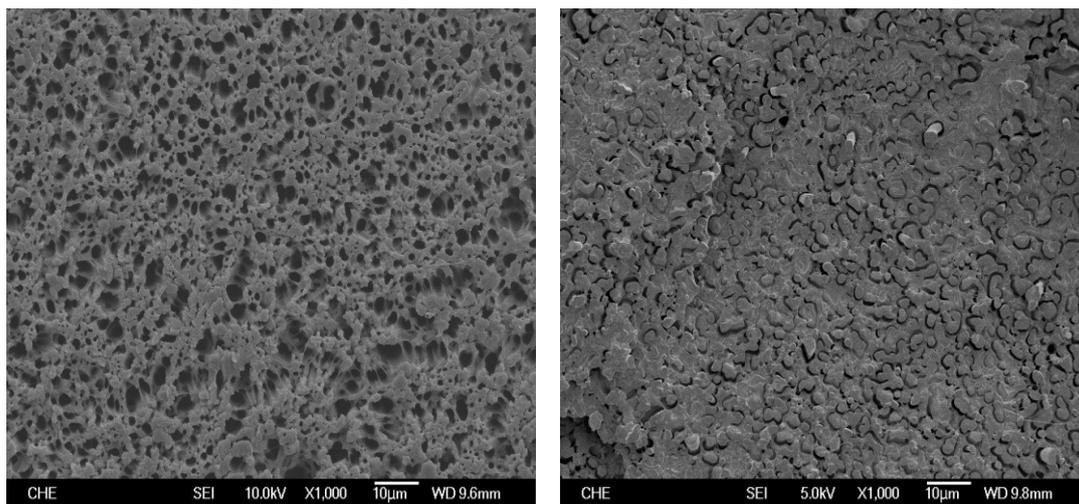
圖 5-42 PLA/PC 添加 20phrPBSL 及異氰酸酯押出影像

5-2-4-2 射出試片影像

圖 5-43~圖 5-49 為合膠射出試片冷凍斷面影像，從射出試片的微結構影像中，較難辨別其相行為，所以將合膠射出試片浸泡在液態氮中 10 分鐘使其快速冷凍，再迅速取出敲斷後浸泡在甲苯中 10 秒，藉由甲苯可溶掉 PC 而較難溶掉 PLA 及無法溶掉 PBSL 的特性，以溶掉試片中的 PC 相，觀察其冷凍斷面的相行為。

圖 5-43 為 PLA/PC 合膠未加 PBSL 及反應介質射出試片 SEM 影像[44]，PLA/PC 未加 PBSL 及改質劑射出試片，分散相為長約 $1\mu\text{m}$ 左右的長條狀顆粒，與連續相之間有許多空洞與缺陷，再添加 10phr

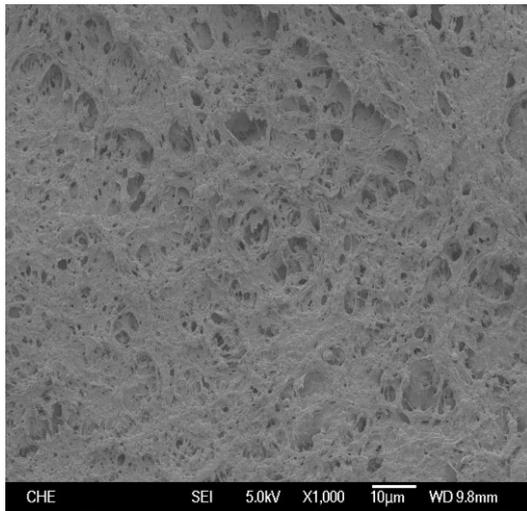
PBSL 後，合膠難以區分連續相與分散相，從蝕刻照片來看，孔洞分部的不是很均勻，有一些比較大顆的孔洞，其再添加 Epoxy 後從蝕刻照片來看，孔洞分部的不是很均勻，有一些比較大顆的孔洞，而添加 MDI 後從蝕刻照片來看，孔洞分部變得均勻，沒有看到比較大顆的孔洞。而添加 20phr PBSL 後也孔洞分部變得均勻，還是有一些比較大顆的孔洞但是直徑變得比較小一些，再添加 Epoxy 後，和未添加的合膠比起來無明顯變化，而添加 MDI 後，沒有看到比較大顆的孔洞，孔洞大小沒有明顯改變，所以 PLA/PC 合膠添加 10phr PBSL 再添加 MDI 的合膠在孔洞均勻度上改善幅度比較大，添加 20phr PBSL 後再添加反應介質的合膠，孔洞大小與均勻度上改善的幅度比較有限。



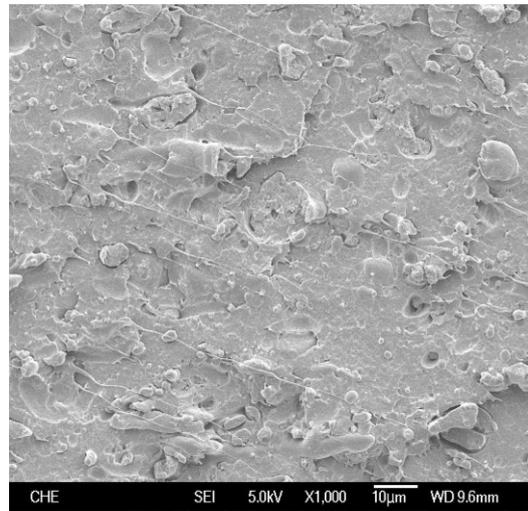
(a) 蝕刻

(b) 未蝕刻

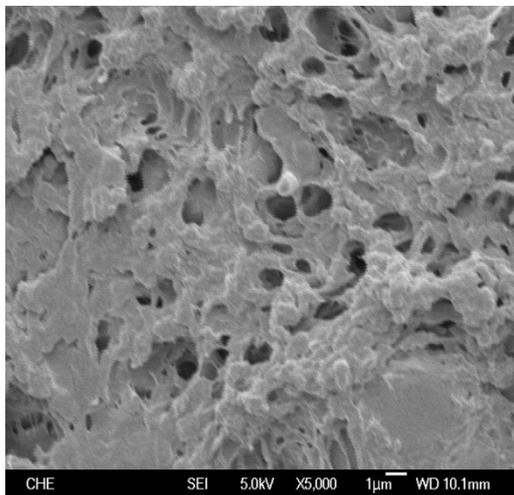
圖 5-43 PLA/PC 合膠未加 PBSL 及反應介質射出試片 SEM 影像[44]



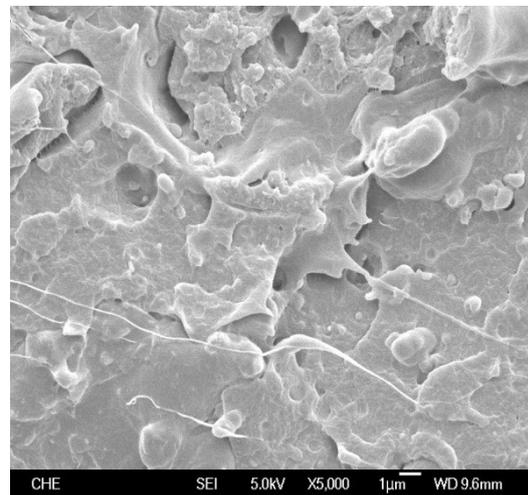
(a) 蝕刻 1000X



(b) 未蝕刻 1000X

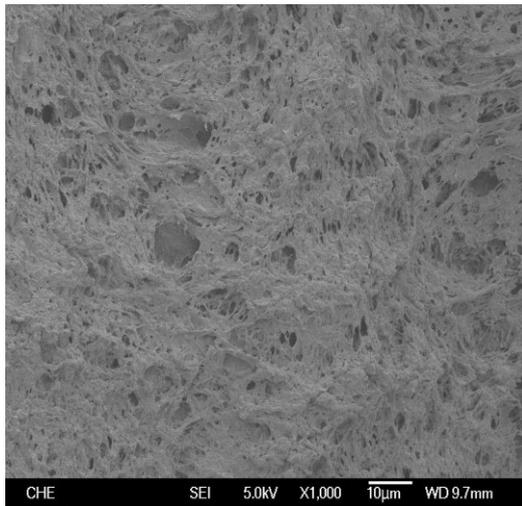


(c) 蝕刻 5000X

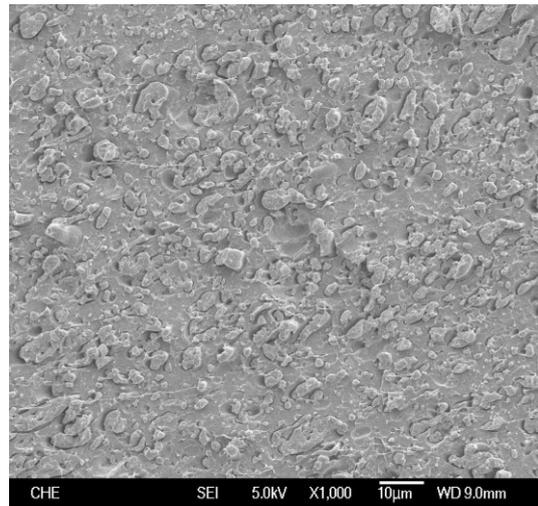


(d) 未蝕刻 5000X

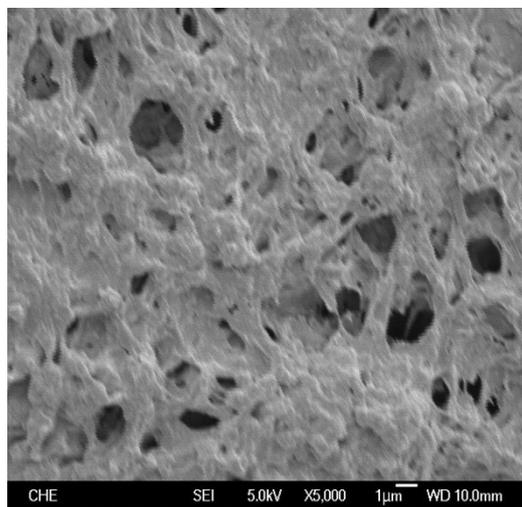
圖 5-44 PLA/PC 添加 10phrPBSL 未加反應介質射出試片 SEM 影像



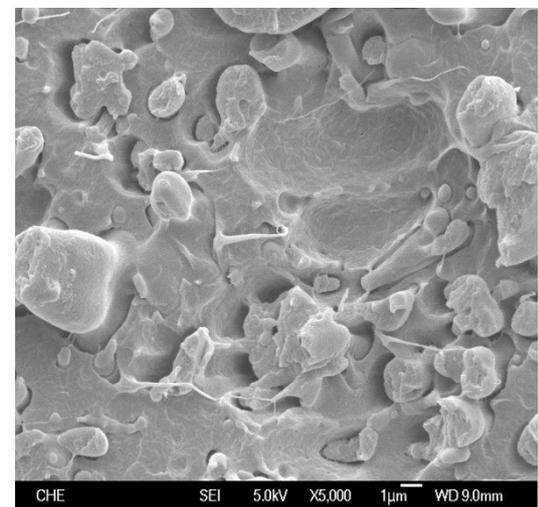
(a) 蝕刻 1000X



(b) 未蝕刻 1000X

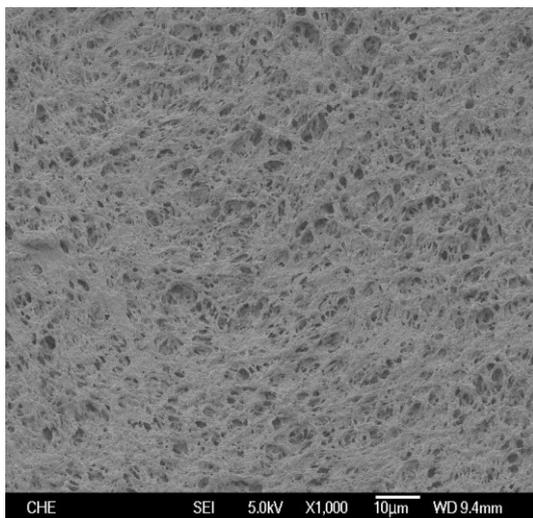


(c) 蝕刻 5000X

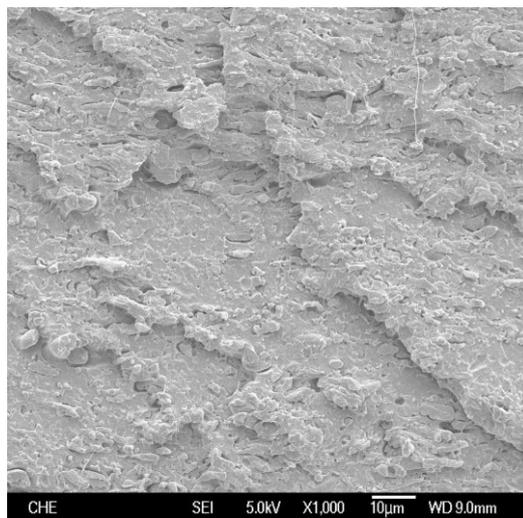


(d) 未蝕刻 5000X

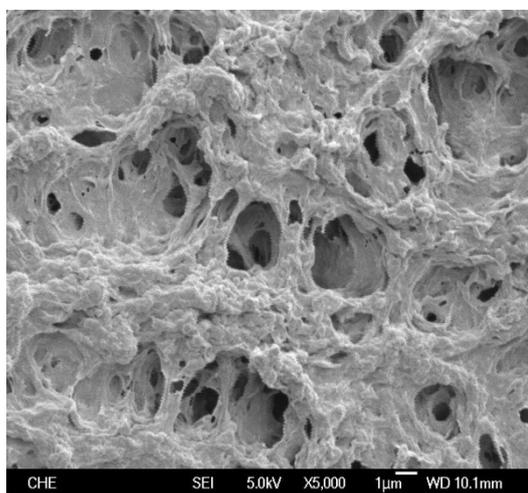
圖 5-45 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及 Epoxy 射出試片 SEM 影像



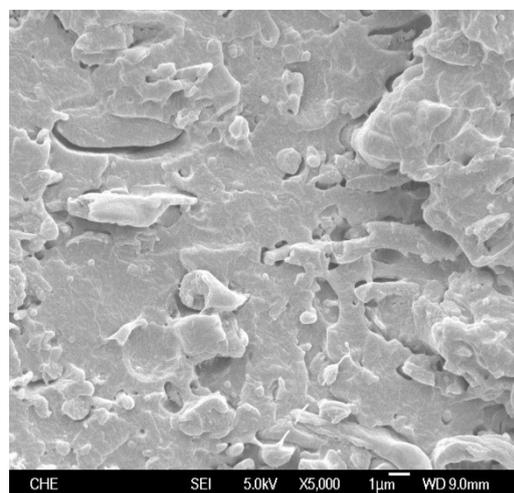
(a) 蝕刻 1000X



(b) 未蝕刻 1000X

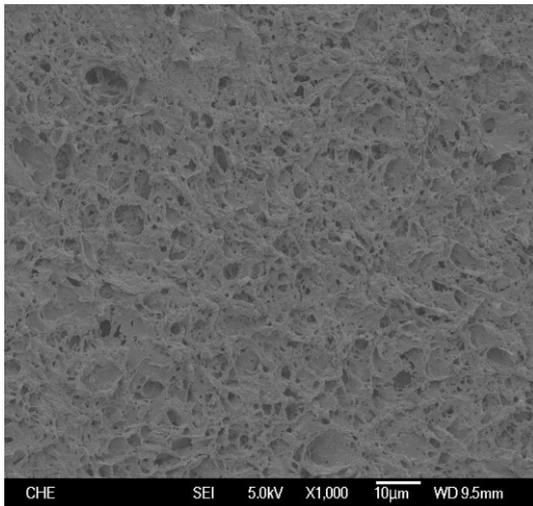


(c) 蝕刻 5000X

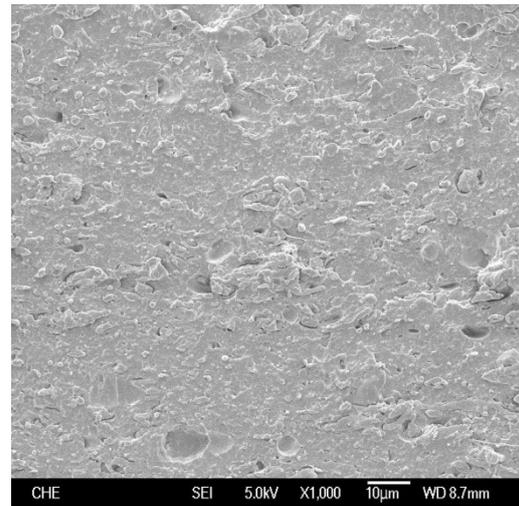


(d) 未蝕刻 5000X

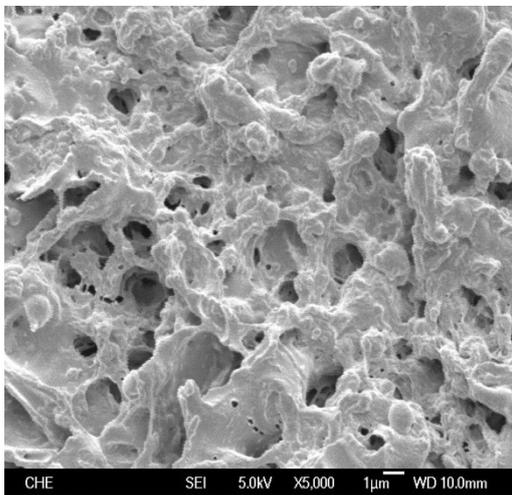
圖 5-46 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及 MDI 射出試片 SEM 影像



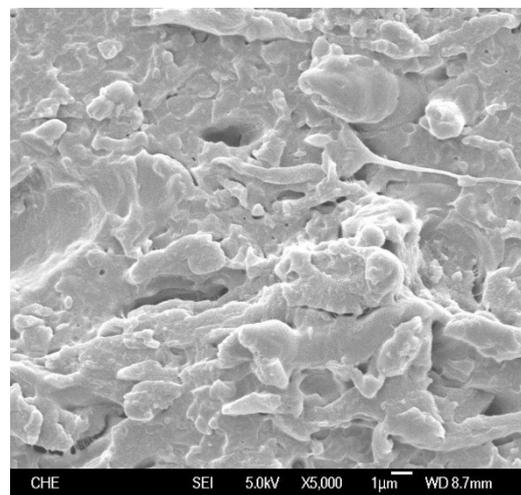
(a) 蝕刻 1000X



(b) 未蝕刻 1000X

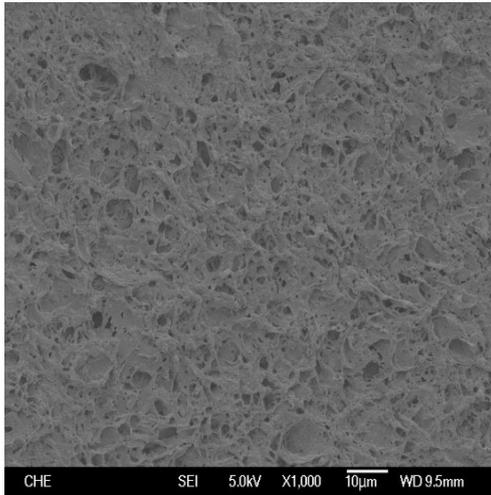


(c) 蝕刻 5000X

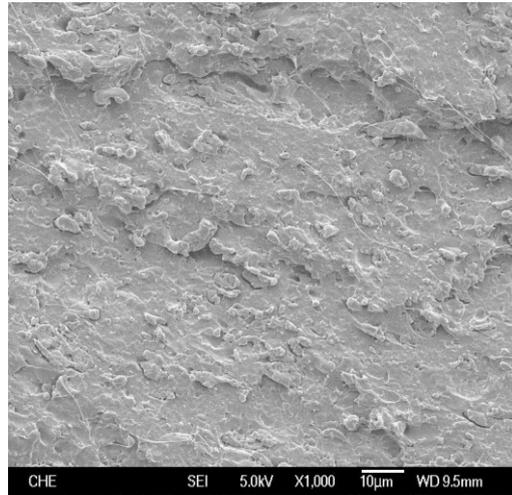


(d) 未蝕刻 5000X

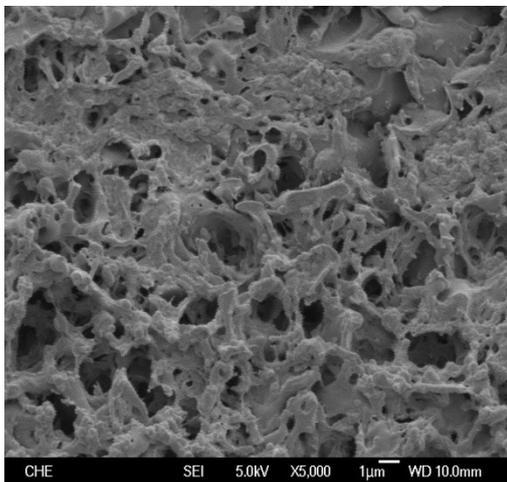
圖 5-47 PLA/PC 添加 20phrPBSL 未加反應介質射出試片 SEM 影像



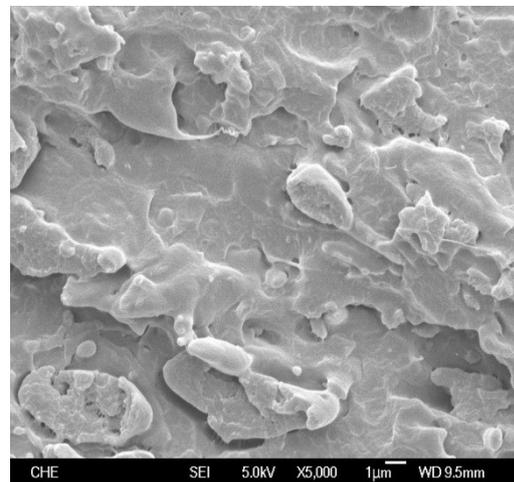
(a) 蝕刻 1000X



(b) 未蝕刻 1000X

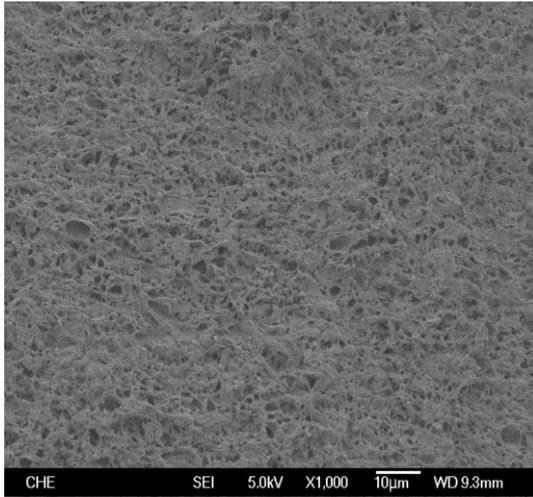


(c) 蝕刻 5000X

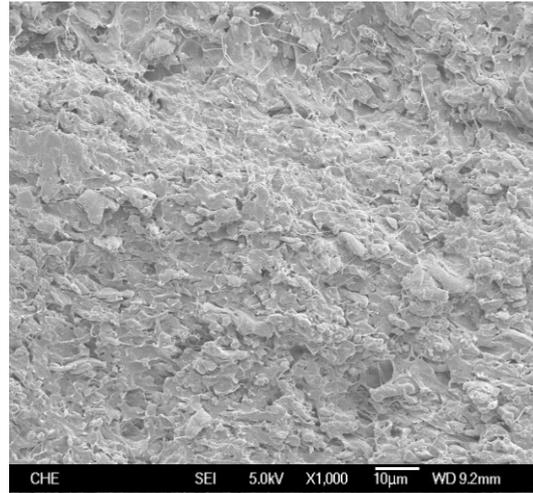


(d) 未蝕刻 5000X

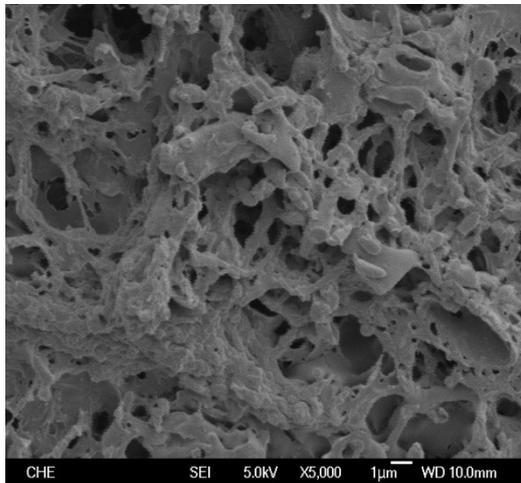
圖 5-48 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及 Epoxy 射出試片 SEM 影像



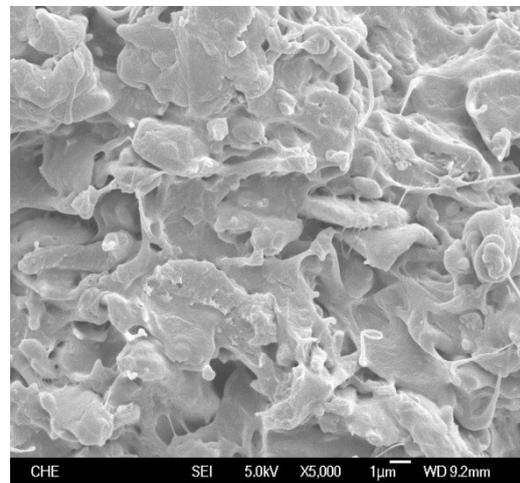
(a) 蝕刻 1000X



(b) 未蝕刻 1000X



(c) 蝕刻 5000X



(d) 未蝕刻 5000X

圖 5-49 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及 MDI 射出試片

5-2-4-3 衝擊斷面影像

圖 5-50~圖 5-56 為 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 及不同反應介質衝擊斷面影像，圖 5-50 為 PLA/PC 未加 PBSL 及反應介質之衝擊斷面，分散相看起來並沒有因受衝擊而產生形變，說明兩相間的相容性並不好，合膠添加 10phr PBSL 後，可以看出分散相些微因受力而產生形變，在兩相的介面也因受力破壞而有纖維化的現象，再添加 Epoxy 及 MDI 後，皆可以看出橫向拉扯後的形變，相的變形較為嚴重，說明兩相間的相容性有得到改善；當 PBSL 添加到 20phr 時，未添加反應介質就已經可看出分散相因受力而形變成長條狀，再添加 Epoxy 後無明顯變化，而添加 MDI 後，相的變形也非常凌亂，與其他配方製備的試片斷面明顯不同，說明兩相間黏著性非常好，從衝擊斷面照片來看，PLA/PC 合膠添加 PBSL 越多，合膠相容性越好，而添加 20phr PBSL 及 MDI 時，合膠相容性最好，衝擊強度也最高。

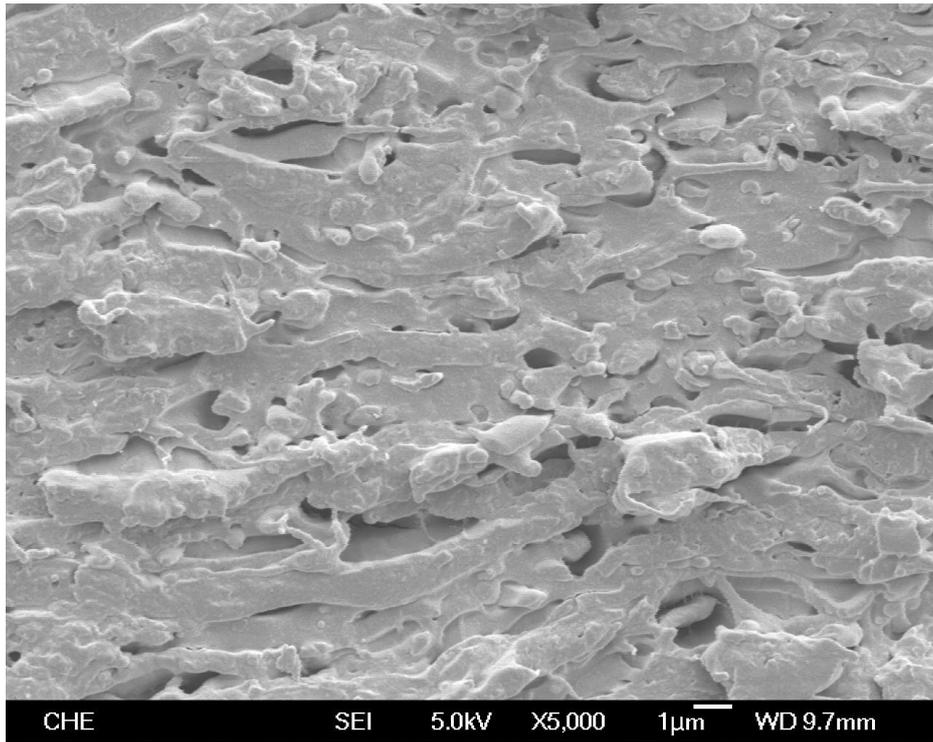


圖 5-50 PLA/PC 未加 PBSL 及反應介質衝擊斷面

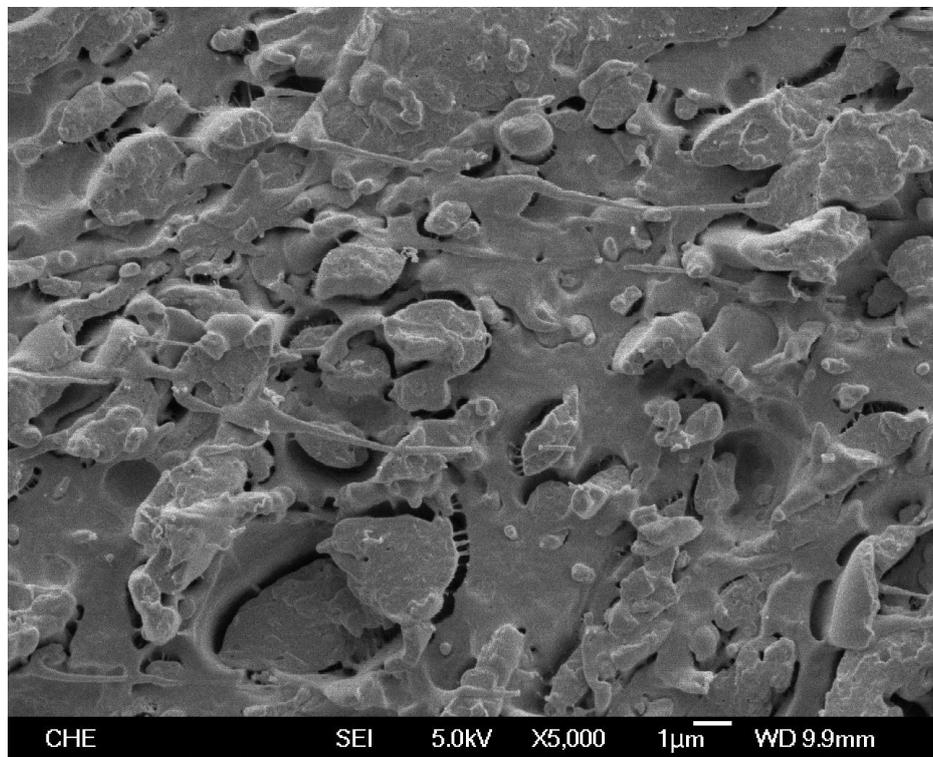


圖 5-51 PLA/PC 添加 10phrPBSL 未加反應介質衝擊斷面

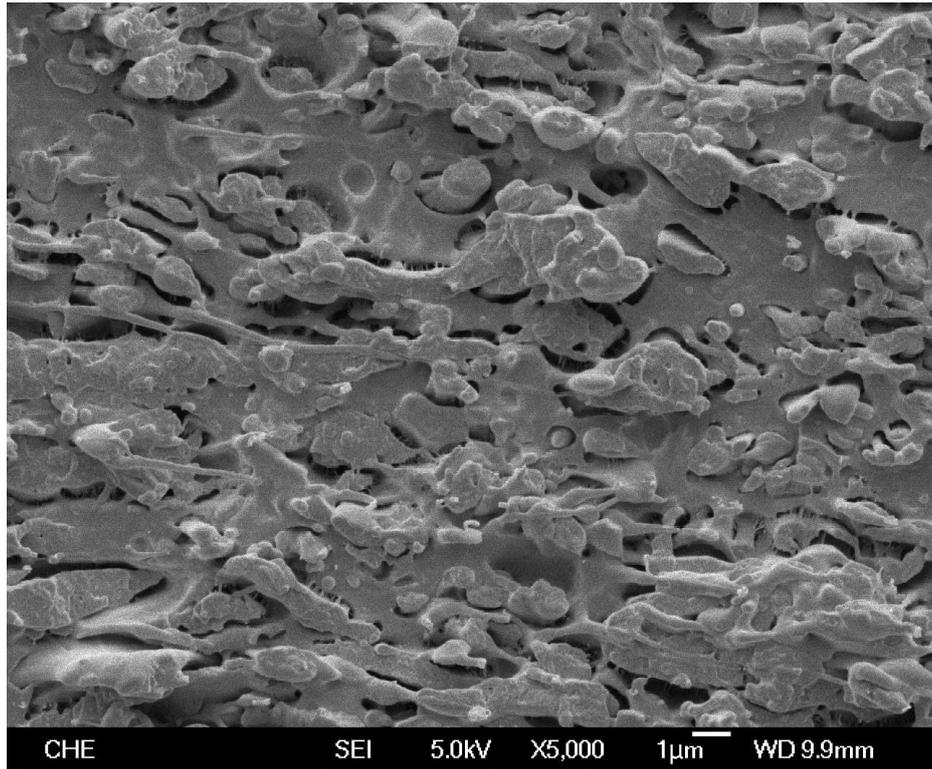


圖 5-52 PLA/PC 添加 10phrPBSL 及環氧樹脂反應衝擊斷面

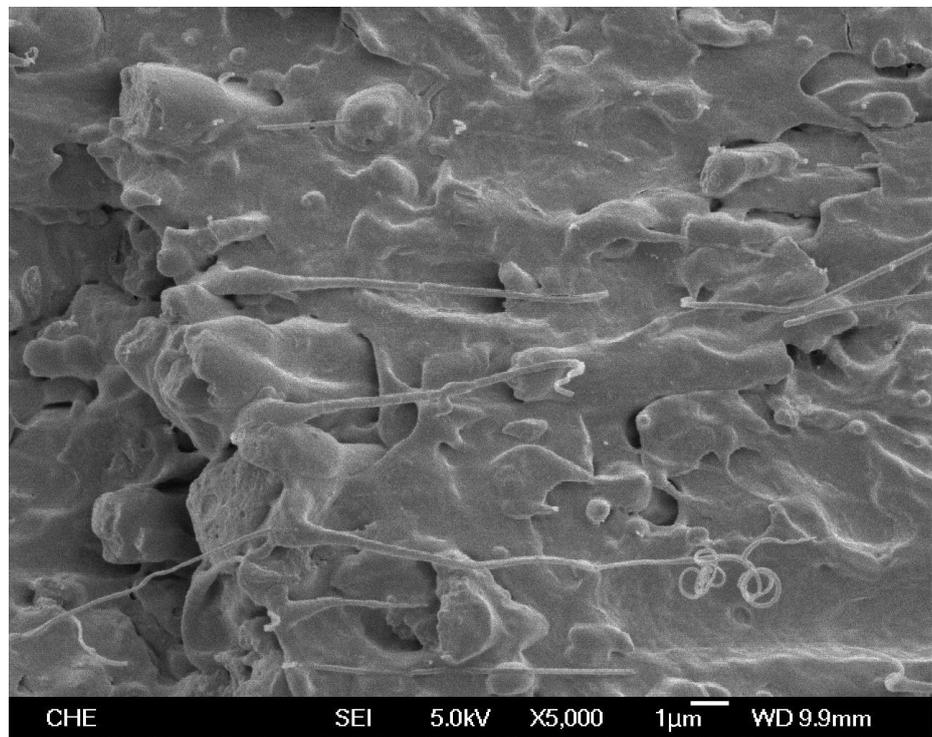


圖 5-53 PLA/PC 添加 10phrPBSL 及異氰酸酯反應衝擊斷面

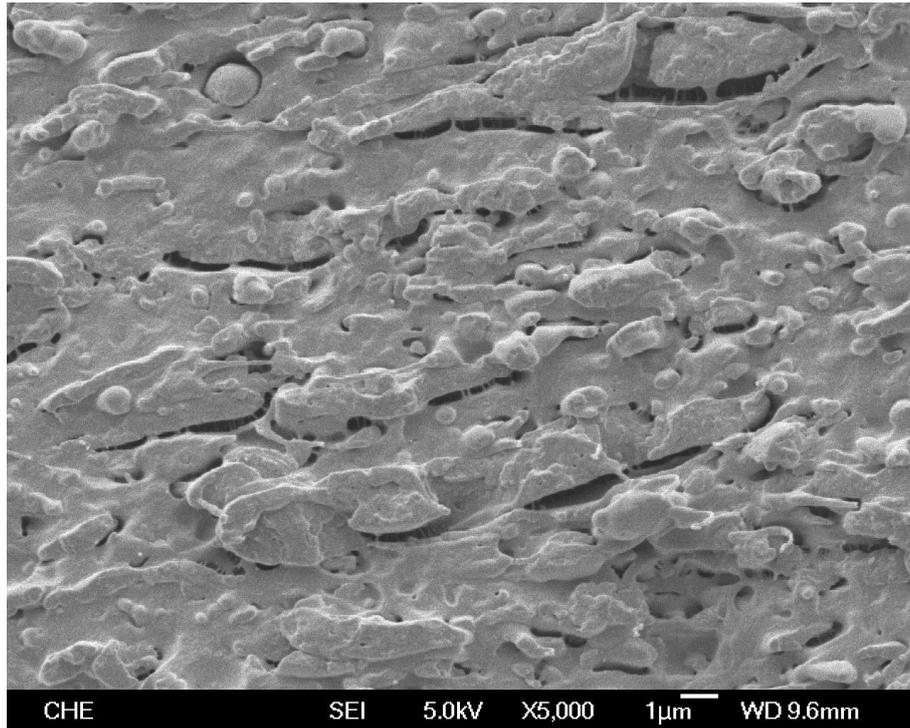


圖 5-54 PLA/PC 添加 20phrPBSL 未加反應介質衝擊斷面

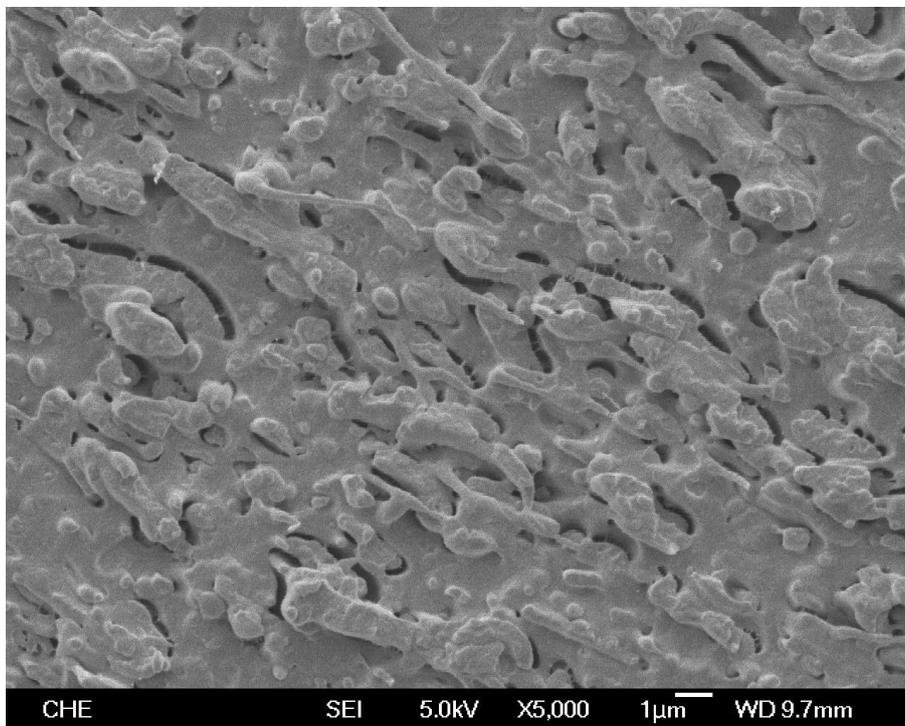


圖 5-55 PLA/PC 添加 20phrPBSL 及環氧樹脂反應

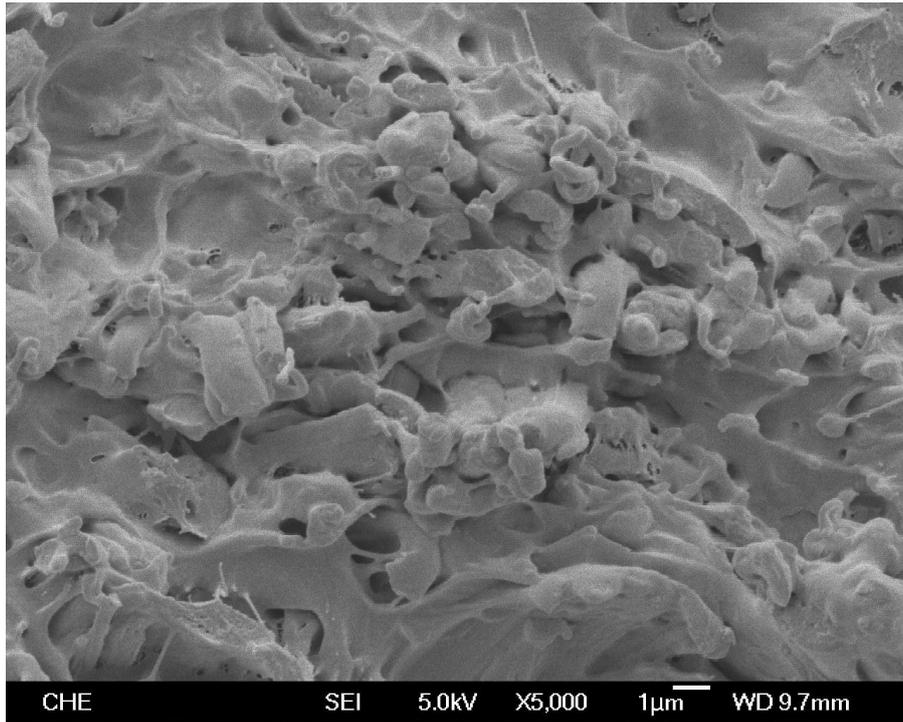


圖 5-56 PLA/PC 添加 20phrPBSL 及異氰酸酯反應

5-2-5 合膠衝擊強度

圖 5-57 為 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 及反應介質之衝擊強度，結果可看出，PLA 及 PC 未添加 PBSL 及反應介質時，合膠相容性不好，分散相 PC 難以補強 PLA，衝擊強度只有 20(J/m)左右，隨著 PBSL 添加量增加，PLA 及 PC 相容性得到改善，合膠衝擊強度提高到 30(J/m)左右，添加 Epoxy 的部分，衝擊強度隨 PBSL 增加，先上升到 43(J/m)，再降至 35(J/m)，可能是在 20phr PBSL 的部分 Epoxy 難使大部分 PLA 及 PBSL 反應，或是由於 Epoxy 要透過催化劑 TBAB 才能加速反應，所以反應不完全，而添加 20phr PBSL 及 MDI 的合膠使衝擊強度提升最多。

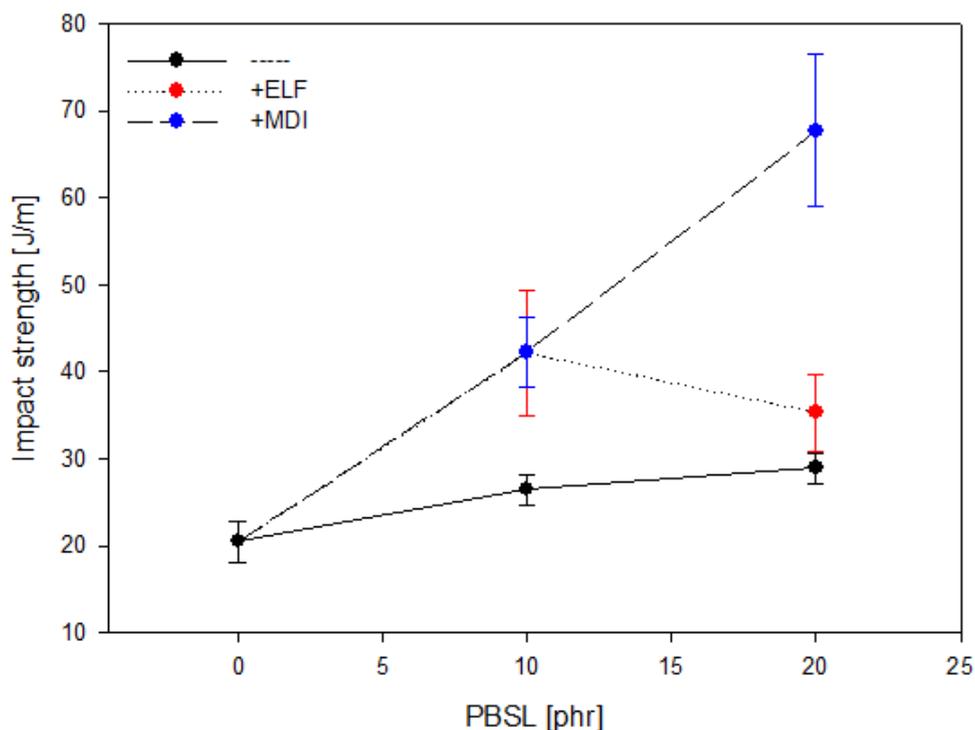


圖 5-57 PLA/PC 合膠衝擊強度

5-2-6 拉伸測試

圖 5-58 為 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 之拉伸測試，未添加 PBSL 時合膠降伏強度為以及模數最高分別為 38.6 及 1304.1(MPa)，但是斷裂伸長量最低，只有 56.6(%)，說明 PLA/PC 合膠是韌性較差的材料，而 PBSL 是柔韌性較好的塑膠，合膠的降伏強度及模數隨 PBSL 添加量增加而降低，斷裂伸長量隨 PBSL 添加量增加而增加。

圖 5-59 為 PLA/PC 添加 10phr 以及不同反應介質的拉伸測試圖，未添加 PBSL 時，降伏強度、模數以及斷裂伸長量皆最小，添加 Epoxy 及 MDI 後，合膠的模數以及斷裂伸長量都有明顯提伸，說明合膠添加反應介質後相容性提升，使得合膠的剛性及延長性皆提升，其中添加 MDI 的提升幅度皆比添加 Epoxy 的高。

圖 5-60 為 PLA/PC 添加 20phr 以及不同反應介質的拉伸測試圖，合膠添加 Epoxy 及 MDI 後降伏強度幾乎沒變，而模數則有明顯提升，斷裂伸長量的部分添加 Epoxy 的合膠提升的較不明顯，而添加 MDI 的合膠提升到最高為 238.4(%)，在這部分添加 Epoxy 的提升幅度較不明顯，可能是 Epoxy 難使大部分 PLA 及 PBSL 反應，所以合膠相容性沒有明顯提升。

比較 PLA/PC 添加不同比例 PBSL，發現 PLA/PC 添加 10phr PBSL 合膠，再添加反應介質後，延展性提升的效果比添加 20phr PBSL 好。

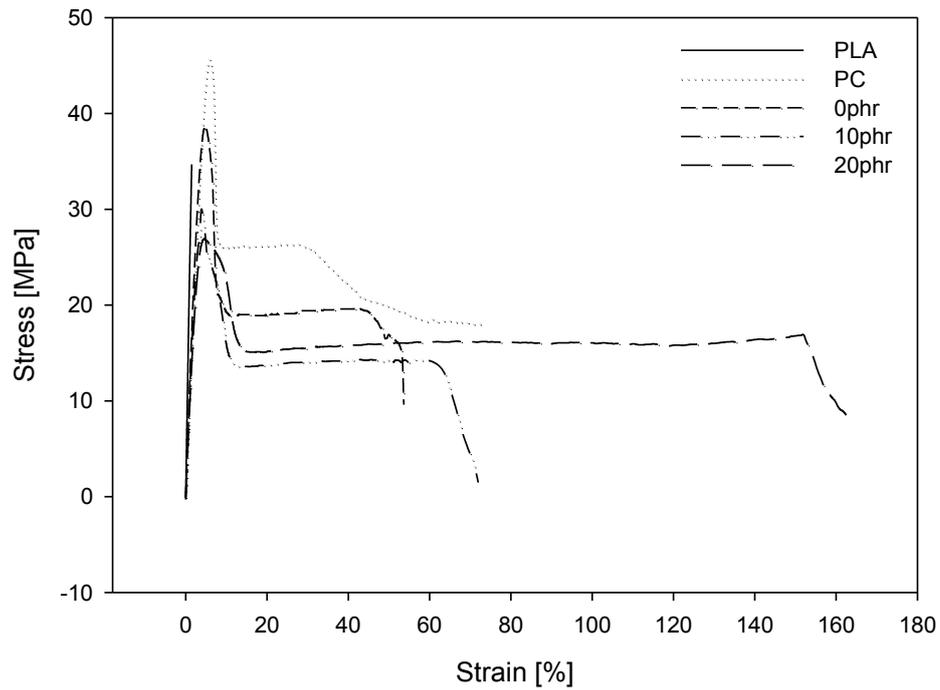


圖 5-58 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 之拉伸測試

表 5-20 合膠添加 10phrPBSL 及不同反應介質之拉伸性質分析

	斷裂強度 (MPa)	斷裂伸長量 (%)	降伏強度 (MPa)	降伏點 (%)	模數 (MPa)
PLA	33.6±0.3	1.4±0.1	33.6±0.3	1.4±0.1	2081±15
PC	18±0.3	72.5±8.6	45.3±0.5	5.8±0.2	1803±21.2
5:5:0	9.6±0.5	53.6±1.2	38.6±2.4	4.5±0.4	1304.1±33.5
5:5:1	1±0.5	71.7±16.3	30.8±3.5	4.3±0.4	1135.7±43.5
5:5:2	9±0.1	162.4±11.7	26.7±0.7	4.5±0.3	1051.6±37.9

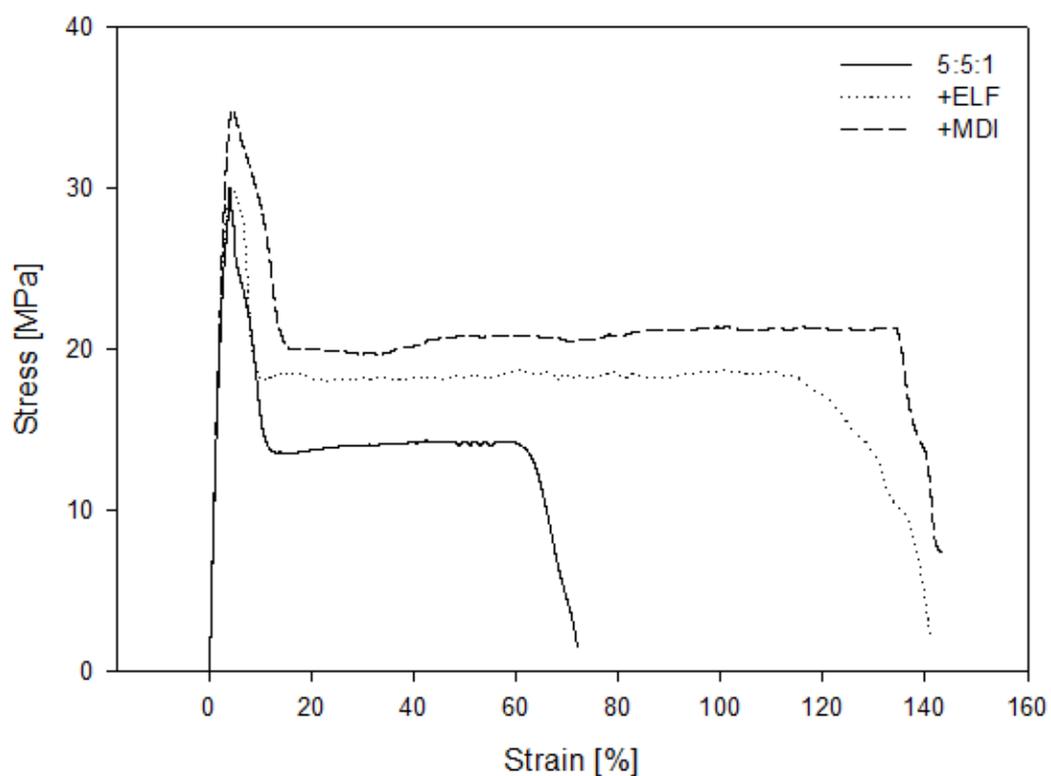


圖 5-59 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及不同反應介質之拉伸測試

表 5-21 合膠添加 10phrPBSL 及不同反應介質之拉伸性質分析

	斷裂強度(MPa)	斷裂伸長量(%)	降伏強度(MPa)	降伏點(%)	模數(MPa)
5:5:1	1±0.5	71.7±16.3	30.8±3.5	4.3±0.4	1135.7±43.5
+ELF	1.3±0.4	140.5±17	31.3±1.8	4.4±0.4	1138±22.9
+MDI	7.9±4.9	143.3±19.8	34±0.7	4.7±0.2	1205±30.6

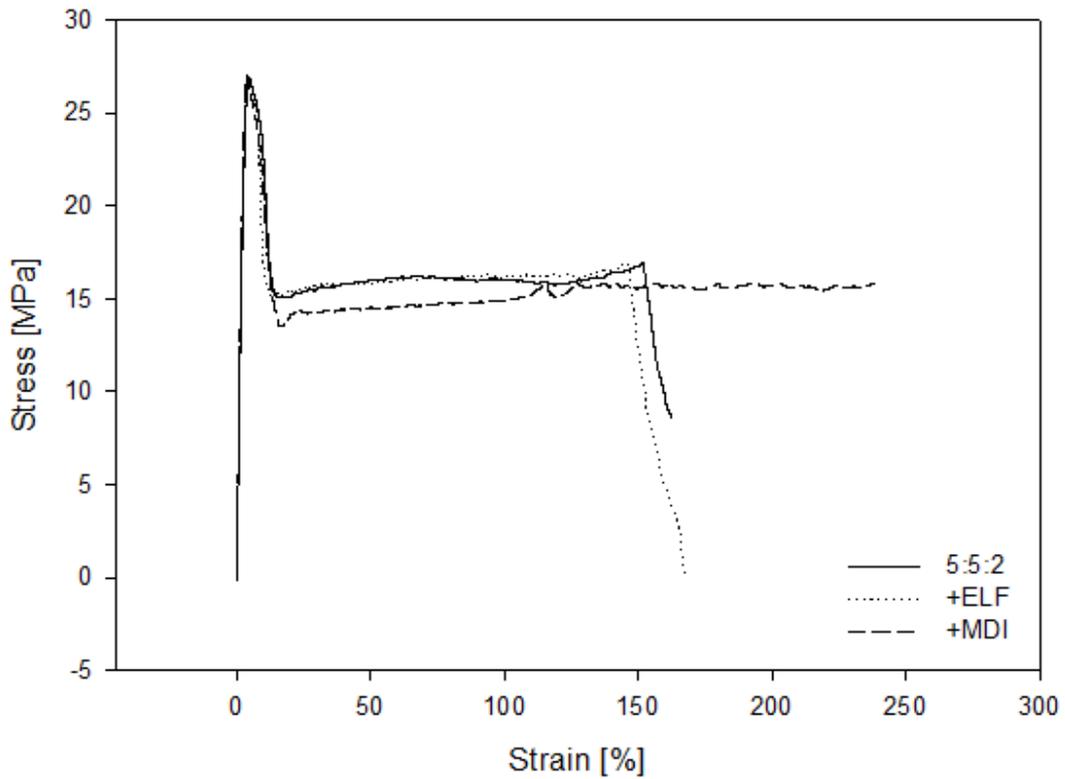


圖 5-60 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及不同反應介質之拉伸測試

表 5-22 合膠添加 20phrPBSL 及不同反應介質之拉伸性質分析

	斷裂強度(MPa)	斷裂伸長量(%)	降伏強度(MPa)	降伏點(%)	模數(MPa)
5:5:2	9±0.1	162.4±11.7	26.7±0.7	4.5±0.3	1051.6±37.9
+ELF	1±0.6	167.9±9.1	27.1±2	4.5±0.2	1057.2±30.8
+MDI	15.3±4.74	238.4±16.8	27.6±1	4.2	1106.3±5.4

圖 5-61~圖 5-67 為 PLA/PC 合膠添加不同比例 PBSL 及不同反應介質之拉伸斷面 SEM 圖，經過拉伸測試後的試片，皆無法分辨連續相及分散相，由圖 5-61 為 PLA/PC 合膠未添加 PBSL 及反應介質之拉伸斷面圖來看，斷面有明顯的高底起伏，看不出有方向性的形變，說明 PLA/PC 合膠黏著性差。添加 10phr PBSL 後，斷面依然有明顯的高底起伏，但是看得出方向性以及有長條狀的形變，再添加 Epoxy 後，斷面變得比較平整，看得出方向性以及有長條狀的形變，而再添加 MDI 後，斷面變得比較平整，具方向性且長條狀形變的數量變多。PLA/PC 合膠添加 20phr PBSL 後，斷面比添加 10phr PBSL 的斷面平整，看得出方向性以及有長條狀的形變，再添加 Epoxy 後，在平整的部分出現較多纖維狀的形變，而再添加 MDI 後，長條狀形變非常嚴重，許多長條狀的尖端呈現出彎曲的變形，說明試片在斷裂後，具有收縮的情形。

比較拉伸斷面 SEM 圖片，PLA/PC 合膠添加 PBSL 後，延展性提升，拉伸試片受拉力斷裂後，斷面的高分子看得出被拉扯過的形變，再添加 Epoxy 後，看起來變化不大，而添加 MDI 後，有較多細長條的形變。

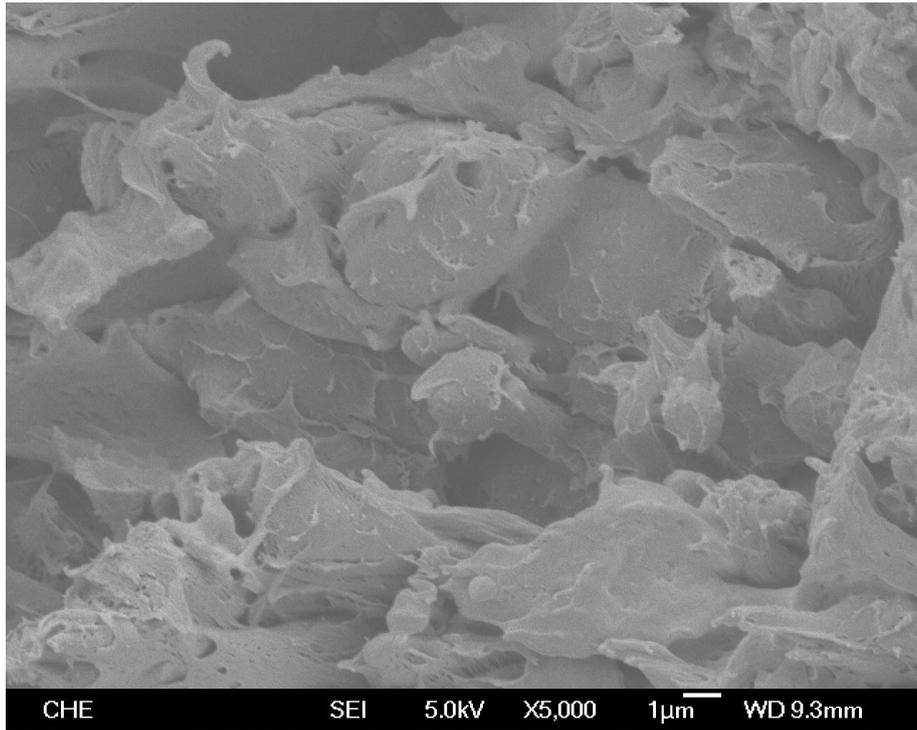


圖 5-61 PLA/PC 合膠未添加 PBSL 及反應介質之拉伸斷面

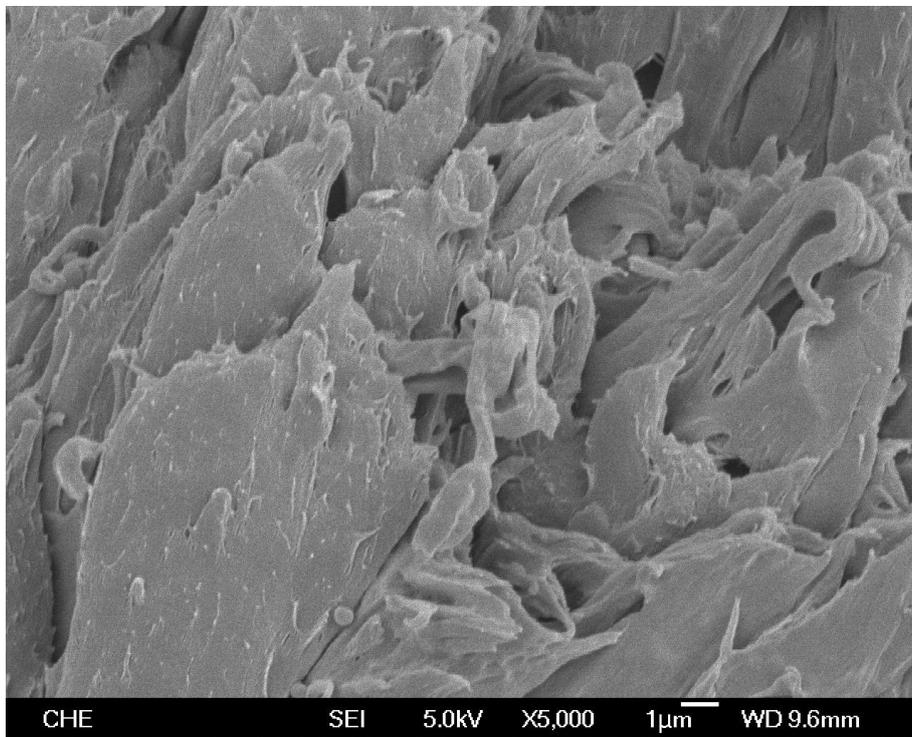


圖 5-62 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及未加反應介質之拉伸斷面

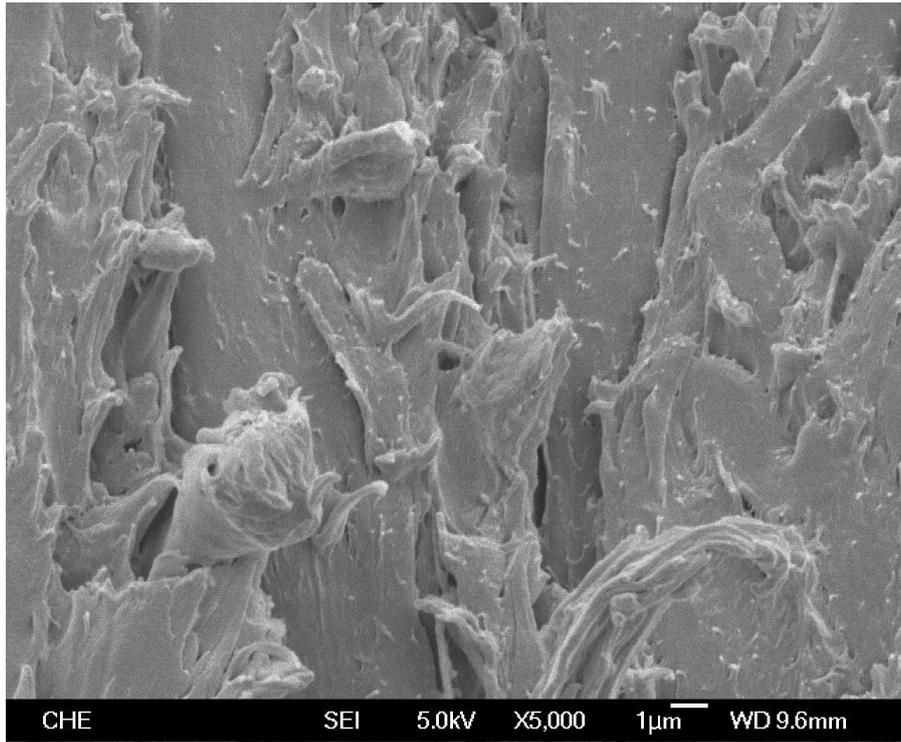


圖 5-63 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及 Epoxy 反應之拉伸斷面

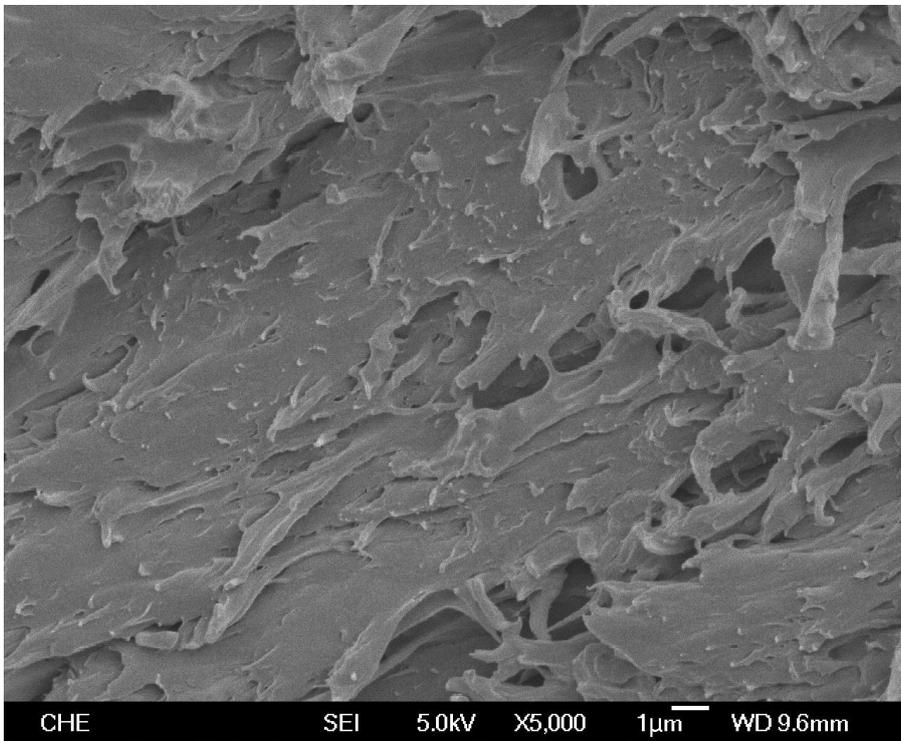


圖 5-64 PLA/PC 合膠添加 10phrPBSL 及 MDI 反應之拉伸斷面

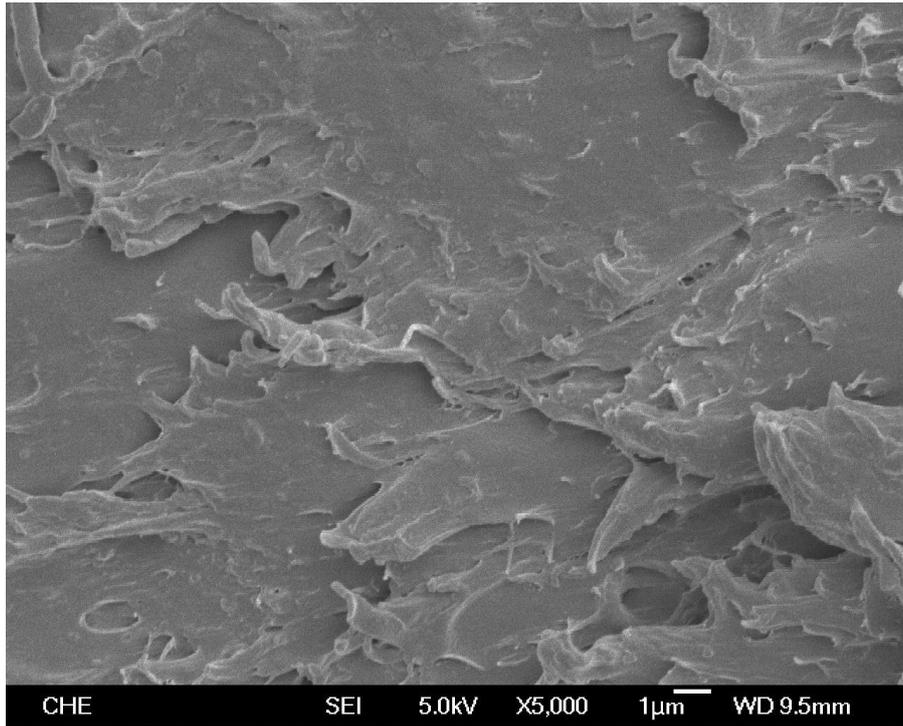


圖 5-65 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及未加反應介質之拉伸斷面

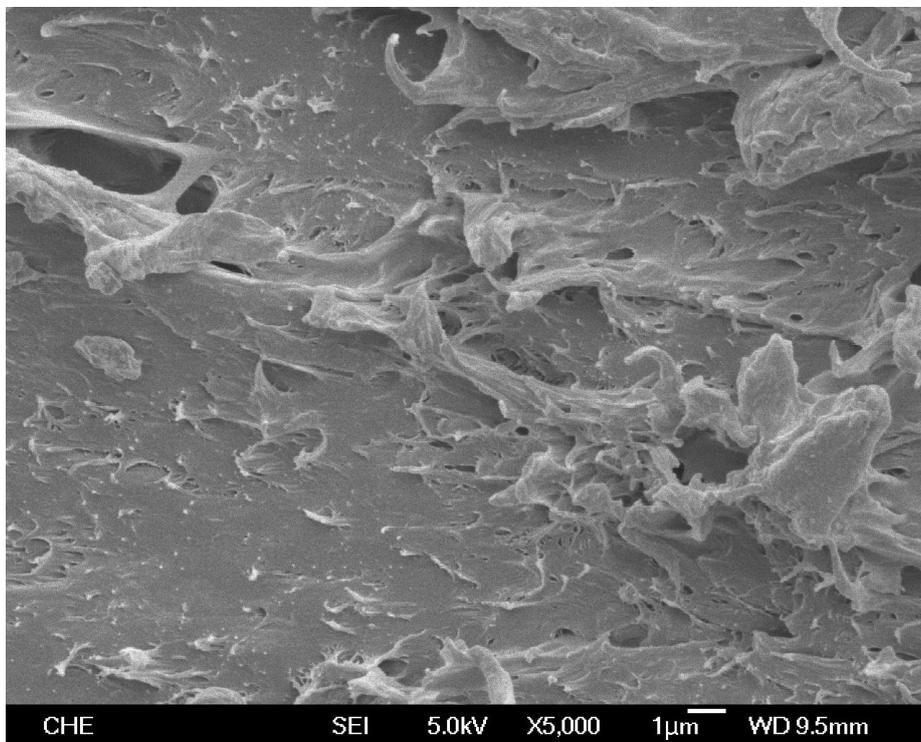


圖 5-66 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及 Epoxy 反應之拉伸斷面

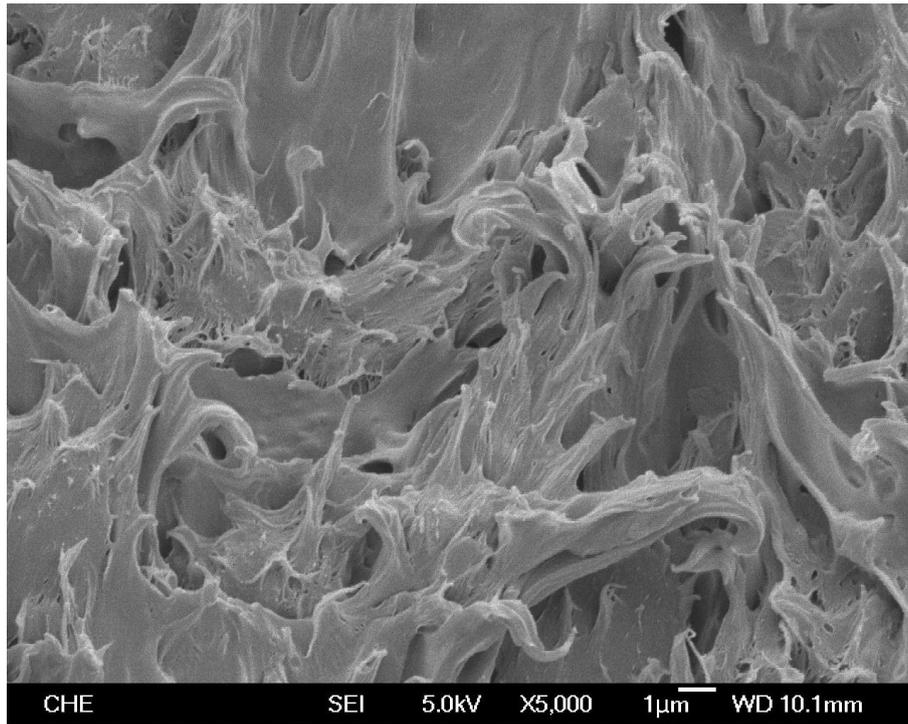


圖 5-67 PLA/PC 合膠添加 20phrPBSL 及 MDI 反應之拉伸斷面

陸、結論

本研究的目的是為了藉由 PLA/PBSL 合膠添加反應介質製作相容劑的方式改善 PLA 與 PC 的相容性，一開始先探討 PLA/PC 合膠中，PLA 的熱裂解情形，並且發合膠添加反應介質後，PLA 熱裂解情形獲得改善。

之後在 PLA/PBSL 合膠中加入反應介質，由毛流結果得知加入反應介質使得合膠黏度提升，說明反應介質在合膠中有與高分子反應使分子鏈延長，由 DSC 結果得知，PLA/PC 合膠添加反應介質後，PBSL 在降溫過程受到 PLA 分子的影響而提早結晶，結晶熱也隨反應介質的添加量提升而降低，其中合膠添加 ELF 比例為 1:8 的部分，PBSL 受到 PLA 的影響，從 T_m 可以看到有結晶不完全的熔融峰，由 SEM 可以看出 PLA/PC 合膠添加 Epoxy 的部分，合膠分散相的粒徑變小，而添加 MDI 的部分合膠粒徑沒明顯變化。由此可知 PLA/PC 合膠添加 Epoxy 對於合膠的相容性改質上是優於添加 MDI 的。

將前段改質的 PLA/PBSL 合膠技術，使用在本段中的 PLA/PC 合膠上，利用雙螺桿使 PLA 與 PBSL 先行反應，使 PBSL 含量分別為 10 和 20 phr，再將 PC 加入混煉，由實驗結果看來，PBSL 是柔軟性較好的材料，添加到 PLA/PC 合膠中能改善相容性，也會使合膠剛性

下降及流動性變高，而添加反應介質後能使合膠剛性提升及流動性下降，其中添加 MDI 改變的幅度皆比添加 Epoxy 來得高。而在衝擊強度方面，合膠衝擊強度隨 PBSL 添加量增加而上升，說明 PBSL 本身在相容性改善上以有不錯的效果，再添加反應介質後，衝擊強度又有進一步的提升，其中合膠添加 Epoxy 時，在 10phr PBSL 的系統上有最高的衝擊強度 43(J/m)，而添加 MDI 時，則是在 20phr PBSL 的系統有最高的衝擊強度 70(J/m)，說明雙螺桿混煉過程中，由於雙螺桿混煉時間較短，而 Epoxy 還要由催化劑幫助開環，所以改善幅度沒有添加 MDI 明顯。在拉伸測試方面，合膠添加 PBSL 後延展性皆有大幅度提伸，添加 20phr PBSL 後提伸幅度遠比 PC 本身的延展性高出許多，合膠的剛性則隨 PBSL 添加量增加而降低，說明 PBSL 在 PLA/PC 合膠中能夠有效的發揮其柔軟的特性，改善 PLA 延展性不足的情形。

柒、參考文獻

1. Y. Ikada., H. Tsuji., *Macromolucular Rapid Communications*, 2000, 21, 117-132.
2. 李國源，生物可分解聚乳酸之特性、應用及分解，大同大學碩士論文，2007。
3. J. Lunt, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, 145-152.
4. O. Dechy-Cabaret., B. Martin-Vaca., D. Bourissou, *Chemical Reviews*, 2004, 104, 6147-6176.
5. S. H. Hyon., K. Jamshidi., Y. Ikada., *Biomaterials*, 1997, 18, 1503-1508.
6. K. Hiltunen., J. V. Seppala., M. Harkonen., *Macromolecules*, 1997, 30, 373-379.
7. 董書毅，聚乳酸於不同聚合反應條件之分子量及拉伸性質研究，國立陽明大學碩士論文，2003。
8. S. Sasaki., T. Asakura ., *Macromolecules* , 2003, 36, 8385-8390.
9. B. Eling., S. Gogolewski., A. J. Pennings., *Polymer*, 1982, 23, 1587-1593.
10. L. Cartier., T. Okihara., Y. Ikada., H. Tsuji., J. Puiggali., B. Lotz.,

- Polymer*, 2000, 41, 8909-8919.
11. T. Miyata., T. Masuko., *Polymer*, 1997, 38, 4003-4009.
 12. B. Eling., S. Gogolewski., A. J. Pennings., *Polymer*, 1982, 23, 1587-1593.
 13. R. Auras., B. Harte., S. Selke., *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4, 835-864.
 14. D. M. Bigg., *In society of plastic engineers-ANTEC*, Indiana, 1996.
 15. D. Cam. S. Hyon., Y. Ikada., *Biomaterials*, 1995, 16, 833-843.
 16. H. J. Lehermeier., J. R. Dorgan., *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41, 2172-2184.
 17. L. I. Palade., J. R. Dorgan., H. J. Lehermeier., *Macromolecules*, 2001, 34, 1384-1390.
 18. Y. Di., S. Iannace., E. D. Maio., L. Nicolais., *Journal of Polymer Science*, 2005, 43, 689-698.
 19. Q. Fang., M. A. Hanna., *Industrial crops and Products*, 1999, 10, 47-53.
 20. J. J. Cooper-White., M. E. Mackay., *Journal of Polymer Science*, 1999, 37, 1803-1814.

21. T. Cornelissen., M. Jans., M. Stuls., T. Kuppens., T. Thewys., G. K. Janssens., H. Pastijn., J. Yperman., G. Regger., S. Schreurs., R. Carleer., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009, 85, 87-97.
22. F. D. Kopinke., M. Remmler., K. Mackenzie., M. Moder., O. Wachsen., *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 53, 329-342.
23. O. Wachsen, K. Platkowski & K.-H. Reichert , *Thermal degradation of poly-L-lactide studies on kinetics, modelling and melt stabilization*, 1996.
24. F. Signori., M.-B. Coltelli., S. Bronco., *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 74-82.
25. R. Al-Itry., K. Lamnawar., A. Maazouz., *Polymer Degradation and Stability*, 2012. 97. 1898-1914.
26. Y. Ikada., H. Tsuji., *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 67, 179-189.
27. 洪永章，聚乳酸二氧化矽奈米複合材料的製備與特性之研究，國立成功大學碩士論文，2008。
28. 曾旭典，聚乳酸的擴鏈，東海大學碩士論文，2012。
29. Z.F. Zhou., G.Q. Huang., W.B. Xu., F.M. Ren., *eXPRESS Polymer*

- Latters*, 2007, 11, 734-739.
30. N. Najafi., M. C. Heuzey., P. J. Carreau., P. M. Wood-Adams.,
Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 554-565.
31. W. Zhong., J. Ge., Z. Gu., W. Li., X. Chen, Y. Zang., Y. Yang.,
Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74, 2546-2551.
32. J. Tuominen., J. Kylma., J. Seppala., *Polymer*, 2002, 43, 3-10.
33. K. Soga., S. Hosoda., S. Ikeda., *Journal of Polymer Science*, 1977,
15, 611-614.
34. 彭耀寰，高分子材料，大中國圖書公司，1995。
35. J. J. Ziska., J. W. Barlow., D. R. Paul ., *Polymer*, 1981, 22, 918-923.
36. J. E. Harris., S. H. Goh., D. R. Paul, J. W. Barlow., *Journal of
Applied Polymer Science*, 1982, 27, 839-855.
37. C. A. Cruz., D. R. Paul., J. W. Barlow., *Journal of Applied Polymer
Science*, 1979, 24, 2101-2112.
38. A. C. Fernandes., J. W. Barlow., D. R. Paul., *Journal of Applied
Polymer Science*, 1984, 29, 1971-1983.
39. T. S. Ellis., *Polymer*, 1998, 39, 4741-4749.
40. 鐘曜竹、高信敬，A study of the morphology and optical properties
of inject-molded PC/PLA blend, Annual meeting of the polymer

- society，中華民國高分子學會年會論文集，2010，371。
41. K. Hashima., S. Nishitsuji., T. Inoue ., *Polymer*, 2010, 51, 3934-3939.
 42. J. B. Lee., Y. K. Lee., G. D. Choi., S. W. Na., T. S. Park., W. N. Kim., *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96, 553-560.
 43. 黃資婷，聚乳酸相容劑研究，東海大學碩士論文，2010。
 44. 楊斯堯，聚乳酸與聚碳酸酯合膠織改質研究，東海大學碩士論文，2010。
 45. J. W. Park., S. S. Im., *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 647-655.
 46. M. Harada., T. Ohya., K. Iida., H. Hayashi., K. Hirano., H. Fukuda., *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106, 1813-1820.
 47. T. Yokohara., K. Okamoto., M. Yamaguchi., *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117, 2226-2232.
 48. B. C. Mutsuddy., R. Ford., “Ceramic injection molding”, Chapman & Hall, New York, 1995, 66-137.
 49. 陳劉旺、丁金超，高分子加工，高立出版，1996。
 50. P. Marchese., A. Celli., M. Fiorini., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002, 203, 695-704.

51. Z. Gan., H. Abe., H. Kurokawa., Y. Doi., *Biomacromolecules*, 2001, 2, 605-613.
52. T. Dong., Y. He., B. Zhu., K.-M. Shin., Y. Inoue., *Macromolecules*, 2005, 38, 7736-7744.
53. H. U. Zaman., J. C. Song., L. S. Park., I. K. Kang., S. Y. Park., G. Kwak., B. Park., K-B. Yoon., *Polymer Bulletin*, 2001, 67, 187-198.
54. M. Shibata., Y. Inoue., M. Miyoshi., *Polymer*, 2006, 47, 3557-3564.
55. M. Shibata., N. Teramoto., Y. Inoue., *Polymer*, 2007, 48, 2768-2777.
56. P. M. Chou., M. Mariatti., A. Zulkiffi., M. Todo., *Polymer Bulletin*, 2011, 67, 815-830.
57. 楊斌，PLA 聚乳酸環保塑膠，五南出版，2010。
58. Y. Fan., H. Nishida., S. Hoshihara., Y. Tokiwa., T. Endo., *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79, 547-562.
59. Y. Fan., H. Nishida., Y. Shirai., T. Endo., *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84, 143-149.
60. Q. Zhou., M. Xanthos., *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 327-338.