

私立東海大學化學工程研究所

碩士論文

指導教授：喬緒明 博士

聚乳酸與纖維素醋酸丙酸酯混合系統之研究



研究生：謝世璋 撰

中華民國 96 年 7 月

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程研究所_____君所提供之論文

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委 員： _____

指導教授： _____

中華民國 年 月

中文摘要

生物可分解材料--聚乳酸與其他可生物分解材料的混合，用以增加聚乳酸的熱學性質和柔韌性的研究中顯示：聚乳酸的不同的結晶型態是一個很大的影響因素。

由於聚乳酸與纖維素醋酸丙酸酯的相容性不佳，本研究中，在此系統加入偶合劑，以複合材料相互結合的概念來探討此系統的熱學性質變化，結果發現鈦系偶合劑並無法改進兩者的相容性。

在 TGA 的分析中發現添加纖維素醋酸丙酸酯於聚乳酸中會使其降解溫度升高，其溫度介於純的聚乳酸與纖維素醋酸丙酸酯之間，從 DSC 的實驗結果中知道，添加纖維素醋酸丙酸酯與偶合劑於聚乳酸中並不會促進聚乳酸的結晶，反而使聚乳酸的結晶速率降低。

在我們的實驗結果中也發現一個有趣的現象，纖維素醋酸丙酸酯在聚乳酸的系統中，可以使原本結晶型態為球晶的聚乳酸，會出現穿晶的結晶型態，且沿著纖維素醋酸丙酸酯的表面生長，偶合劑的添加則會破壞這個行爲。

Abstract

Recently, the biodegradable polymer-poly lactic acid has become increasingly popular. In many research, compounding of PLA with other biodegradable polymers to improve its thermal properties and crystallization behavior were studied.

In this work, Cellulose acetate propionate was incorporated in the poly lactic acid matrix, and titanate coupling agent was added as the compatibilizer. Changes of PLA thermal properties was investigated.

TGA shows the decomposition temperature of the blends are between PLA and cellulose acetate, and DSC shows that neither cellulose acetate propionate and titanate can promote PLA's crystallization. In fact, the crystalline rate was much reduced.

An interesting phenomenon we found in our study is the appearance of transcrystallization, PLA crystals grows along the surface of cellulose.

誌謝

在研究所的這些日子中，首先感謝 神的引導和栽培及動工還有我的另一位人生老師-鄭明析老師，透過他與指導老師喬緒明老師細心的教導、百般的容忍、不斷的引導，讓我學習到了許多的事情：研究的方法、做事的態度和精神、活用的思考模式、解決事情的方式和順序、組織人事物的能力、甚至生活的智慧及待人處世的應對…等，相信在學生畢業之後都可以受用一生，老師對我的關心也讓我更要去盡我所學和我所能的關心我週遭的每一個人，在這段期間，也感謝一起生活的實驗室所有學弟妹，201 的東益、宛云、銘欽、光學 105 的長浩、阿蒲、105 的佳芸、琦元、118 的瞬盈、助昇、還有系上的助教怡娟、欽瑜、月華、英招以及關心我的謝樹木、王曄、楊怡寬、黃建銘、徐武軍老師…等，還要感謝不斷支持著我的父母親、姊姊、弟弟，最後更要感謝正奇哥、旭玲姊及教會的所有弟兄姐妹所帶給我的力量和關心，我不會忘記大家的，這是要到另一個階段的開始，因著在我身邊的你們，我將飛得更遠和更高，感謝 神讓我遇到你們，我也會更努力的把從你們身上體會的、學習的、經歷的、感受的…不論是高興、喜悅、傷心、難過…我都會更以著感謝的心更努力向上奔跑的，謝謝你們。

謝世璋 07/07/07

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 序論.....	1
1.1 研究動機及背景.....	1
1.2 研究方法與目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 生物可分解材料.....	3
2.2 聚乳酸.....	5
2.2.1 聚乳酸的介紹與用途.....	5
2.2.2 聚乳酸的製備.....	5
2.2.3 聚乳酸的結晶.....	10
2.2.4 聚乳酸的改質.....	13
2.3 纖維素醋酸丙酸酯(CAP)的結構.....	15
2.4 偶合劑.....	17

2.5 聚乳酸醋酸纖維複合材料的發展.....	19
第三章 原理與理論分析.....	21
3.1 聚乳酸的光學活性.....	21
3.2 結晶度與分子量.....	22
3.3 高分子結晶動力學.....	23
3.3.1 結晶的形態.....	23
3.3.2 高分子結晶條件.....	24
3.3.3 高分子結晶行爲.....	26
3.4 成核理論.....	27
3.5 球晶的生長.....	30
3.6 穿晶的生長.....	33
3.7 Avrami等溫結晶動力學.....	35
第四章 實驗方法與步驟.....	37
4.1 實驗藥品與材料.....	37
4.2 實驗儀器.....	38
4.3 實驗步驟.....	39
4.3.1 PLA/CA的混合步驟.....	39
4.3.2 DSC的測試.....	39
4.3.3 POM測試步驟.....	41

4.3.4 XRD的測試步驟.....	41
第五章 結果與討論.....	43
5.1 TGA 基本圖型.....	43
5.2 DSC 的圖形討論.....	47
5.2.1 DSC 的基本圖型.....	47
5.2.1.1 第一次的升溫.....	47
5.2.1.2 熔融後的降溫過程.....	49
5.2.1.3 第二次升溫過程.....	49
5.2.2 不同系統於 1°C 降溫速率下的結晶性質.....	52
5.2.2.1 第一次升溫部份.....	52
5.2.2.2 第一降溫部份.....	53
5.2.2.3 第二次升溫部份.....	57
5.3 120°C 恆溫一小時對結晶性質的影響.....	59
5.3.1 不同系統於 120°C 恆溫一小時.....	59
5.3.1.1 第一次升溫部份.....	59
5.3.1.2 第二次升溫部份.....	61
5.3.2 聚乳酸/CAP 不同重量比的恆溫結晶.....	65
5.3.2.1 第一次升溫部份.....	65
5.3.2.2 第二次升溫部份.....	65

5.3.3 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑於 120°C 恆溫 一小時.....	72
5.3.3.1 第一次升溫部份.....	72
5.3.3.2 第二次升溫部份.....	72
5.4 偏光顯微鏡(POM)的觀察.....	79
5.5 SEM 的圖形.....	84
5.6 XRD 的圖形討論.....	88
第六章 結論.....	89
參考文獻.....	90

表目錄

表 3-1 不同成核和生長類型的 Avrami 指數 n 值[26].....	36
表 4-1 不同混合樣品的代號.....	42
表 5-1 不同系統升溫至 200°C 持溫三分鐘並以 1°C 降溫至室溫下，熔 化峰溫度及所佔熱量.....	56
表 5-2 不同系統在 120°C 下恆溫一小時，熔化峰溫度及所佔熱量.....	64
表 5-3 不同重量比之聚乳酸/CAP 混合系統在 120°C 下恆溫一小時，熔 化峰溫度及所佔熱量.....	69
表 5-4 聚乳酸/CAP 混合系統中添加不同偶和劑含量在 120°C 下恆溫一 小時，熔化峰溫度及所佔熱量.....	76

圖目錄

圖2-1 PLA的製造過程[6].....	7
圖 2-2 乳酸的兩種立體分子異構物結構圖[7].....	8
圖 2-3 乳酸的三種雙環異構物結構圖[7].....	9
圖 2-4 PLLA 的 α 型結晶結構[11].....	12
圖 2-5 醋酸纖維素的製備[19].....	16
圖 2-6 含三個有機官能基的鈦偶合劑與無機物反應的情形[20].....	17
圖 3-1 三種不同晶核示意圖[28] a.一級核 b.二級核 c.三級核.....	28
圖 3-2 結晶速率-溫度曲線分區圖[26].....	30
圖 3-3 均相成核球晶的生長圖[26]在圖 3-3 a,b,c 下分別為其側視圖...31	
圖 3-4 PLLA5°C/min 降溫球晶生長 OM 圖[30].....	32
圖 3-5 纖維誘導下 pp 在 132°C 恒溫 670 秒的球晶與穿晶形態[34].....	34
圖 3-6 球晶與穿晶生長圖[35].....	34
圖 5-1 不同樣品的 TGA 升溫分析圖形.....	45
圖 5-2 TGA 局部放大圖.....	46
圖 5-3 聚乳酸從 30°C 升溫至 200°C 的第一次升溫 DSC 圖.....	48
圖 5-4 聚乳酸以每分鐘 1°C 的降溫速率從 200°C 降溫至 30°C 的第一次 降溫 DSC 圖.....	50

圖 5-5 聚乳酸從 30°C 升溫至 200°C 的第二次升溫 DSC 圖.....	51
圖 5-6 1°C 降溫系統中不同樣品於每分鐘 20°C 之升溫速率下的第一次 升溫 DSC 曲線圖.....	54
圖 5-7 1°C 降溫系統中不同樣品的第一次降溫 DSC 曲線圖.....	55
圖 5-8 1°C 降溫系統中不同樣品於每分鐘 10°C 之升溫速率下的第二 次升溫 DSC 曲線圖.....	58
圖 5-9 不同樣品於每分鐘 20°C 之升溫速率下的第一次升溫 DSC 曲線 圖.....	60
圖 5-10 不同樣品於每分鐘 20°C 之升溫速率下的第二次升溫 DSC 曲線 圖.....	63
圖 5-11 聚乳酸/CAP 不同重量比於每分鐘 20°C 之升溫速率下的第一次 升溫 DSC 曲線圖.....	66
圖 5-12 聚乳酸/CAP 不同重量比於 120°C 持溫一小時降溫至 30°C 後每 分鐘 10°C 之升溫速率下的第二次升溫 DSC 曲線圖.....	68
圖 5-13 聚乳酸/CAP 不同重量比之第一次升溫的融化熱變化趨勢圖	70
圖 5-14 聚乳酸/CAP 不同重量比第二次升溫融化熱佔第一次升溫融化 熱之百分比變化趨勢圖.....	71
圖 5-15 聚乳酸/CAP(20%) 添加不同含量 Titanate102 偶合劑於每分鐘 20 °C 之升溫速率下的第一次升溫 DSC 曲線圖.....	73

圖 5-16 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑於 120°C 持 溫一小時降溫至 30°C 後每分鐘 10°C 之升溫速率下的第二次升 溫 DSC 曲線圖.....	75
圖 5-17 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑系統中第一 次升溫的融化熱變化趨勢圖.....	77
圖 5-18 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑系統中第二 次升溫的融化熱佔第一次升溫熔化熱百分比之變化趨勢圖.....	78
圖 5-19 200°C 下持溫三分鐘的 POM 圖(x400 倍).....	81
圖 5-20 120°C 下持溫一小時的 POM 圖(x400 倍).....	82
圖 5-21 P2C 於 200°C 持溫三分鐘的 POM 圖(x400 倍).....	83
圖 5-22 P2C 於 120°C 恆溫一小時之 POM 圖(x400 倍).....	83
圖 5-23 純 PLA 斷裂面的 SEM 圖(x3000 倍).....	85
圖 5-24 P2CT1 之斷裂面的 SEM 圖(x2700 倍).....	86
圖 5-25 P2CT1 之斷裂面的 SEM 圖(x23000 倍).....	86
圖 5-26 P4CT1 之斷裂面的 SEM 圖(x800 倍).....	87
圖 5-27 P4CT1 之斷裂面的 SEM 圖(x10000 倍).....	87
圖 5-28 成膜後純 PLA、P2C、PT1 的 XRD 比較圖.....	88

第一章 序論

1.1 研究動機及背景

在現今社會中，垃圾問題是生活在地球村的每一個人都需要去面對的一個問題，隨著時代進步，塑膠工業、複合材料，高分子材料…等技術的發達，使得許多人工合成的功能性材料被研發出來，且人們也越來越在生活上倚賴這些產品，這些高分子材料也在人類生活中占了很大的部份，但是這些高分子的發展卻也伴隨著不斷產生大量無法被環境分解的新材料，對我們生活環境造成很大的威脅，進而影響人類生活問題，因為無法被分解的問題，要將這些材料廢棄物焚燒或是掩埋都需要耗費能源，所以近十幾年中，生物可分解材料已被大大的討論及發展[1]，而以現有的四大項合成纖維，聚酯(PET)、尼龍(Nylon)、亞克力(Acrylics)、聚丙烯(PP)…等都是石油化工產品為基本原料所合成的，其物理、化學性質穩定，但存在著使用後廢棄物無法分解的問題，PLA的燃燒熱比PET、PA都低，只有塑膠PE/PP等的1/3而已，易於出現熱分解的現象[1]，聚乳酸〔Poly(lactic acid), PLA〕為一生物可分解的高分子材料，在可分解塑膠中的熔點最高(約170°C)，玻璃轉移溫度約60°C，其有良好的物理、機械性質，可是柔韌性不佳，

且耐熱溫度與一般的塑膠產物相比較低[2]，相信將聚乳酸之不足處加以補強並增強其性質，可以取代現有的許多塑膠製品，減少對環境的破壞，目前對於聚乳酸結晶的相關研究中，會添加其他的生物可分解高分子、無機填充物、成核劑…等，來增加聚乳酸的結晶度，並瞭解聚乳酸的結晶行爲，以期能使聚乳酸的性質更強，可以應用在更多的領域上，所以，本實驗在聚乳酸中添加生物可分解的纖維素醋酸丙酸酯並加入鈦系偶合劑來研究聚乳酸的結晶變化情況及結晶過程。

1.2 研究方法與目的

本研究中是以溶劑注鑄(solvent-cast)的方法，將不同比例的纖維素醋酸丙酸酯和偶合劑加入聚乳酸，希望透過纖維素醋酸丙酸酯和偶合劑的添加可以改變聚乳酸的結晶度，且結晶行爲的變化會使聚乳酸本身的熱學與力學性質跟著改變，而探討聚乳酸在添加不同比例之纖維素醋酸丙酸酯及偶合劑下和不同持溫結晶溫度下的結晶動力學就是本實驗的主題。

在本實驗中，透過熱重分析(TGA)瞭解聚乳酸之熱分解溫度是否因添加了纖維素醋酸丙酸酯而改變，並以微差掃描熱卡計(DSC)來觀察聚乳酸添加纖維素醋酸丙酸酯和偶合劑於降溫和持溫結晶條件下

結晶行爲的改變並觀察其熔融峰及結晶峰的變化情況，並在偏光顯微鏡(POM)下觀察其結晶改變的情況。

第二章 文獻回顧

2.1 生物可分解材料

像聚乙烯(PE)、聚丙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)和聚苯乙烯(PS)等高分子，其完全被分解所需的時間約100多年甚至更久，而生物可分解高分子的發展可以解決這個問題，生物可分解塑膠又稱爲綠色塑膠，簡單來說：就是可以利用自然界微生物進行分解，最後變爲水與二氧化碳或甲烷的塑膠，一般來說按製造方法可以把它分爲三大類，每一類方法特性簡述如下[2]：

1.微生物合成系：例：聚羥基酪酸(PHB)···等，在自然界中有許多的微生物會在體內形成聚酯來作爲儲存能量的物質，利用生物合成的方式，這些微生物可以在最佳的條件下發酵產生聚酯，而有些微生物會分解上述微生物所生成的聚酯當作營養源，所以生物分解就變爲可行。

2.化學合成系：例：聚乳酸(PLA)、聚乙二醇酸(PGA)···等，大部分化

學合成的高分子材料都無法被微生物所分解，但脂肪族聚酯及水溶性高分子材料則可以被微生物分解，這兩類高分子都可以用化學方法來合成得到，其具有兩種佔優勢的性質：一為在強度、加工性、熱塑性還有其他物性上部分與傳統塑膠相類似，另一為具有生物可分解性，因此，可透過化學合成技術來增強其性質及加工性使其可取代傳統塑膠。

3.天然物系：例：澱粉、醋酸纖維素(Cellulose acetate)…等，利用天然高分子來製造生物可分解塑膠，一般來講若沒有經過化學改質，其物理性質(如強度、保濕性…)不強，因此大多都會進行化學改質，因為是天然材料，所以生物分解性高，且使用澱粉或其他成本較便宜的物質時，也有助於降低產品的成本。

對高分子材料而言結構會對其生物分解性有很大的影響：高分子的型態、分子量、分子鏈的對稱…等都會影響生物分解性，一般可將分解的過程分為三個階段[4]：

1. 微生物黏附至高分子材料的表面上，或是材料本身與水分吸收結合。
2. 透過微生物分泌的酵素作用下，產生水解和氫化…等反應使酯鍵發生斷裂，從大分子變為較低分子量的寡聚物。
3. 低分子量的寡聚物被微生物吸收或消耗，經由代謝轉換形成CO₂、

H₂O。

2.2 聚乳酸

2.2.1 聚乳酸的介紹與用途

在生物可分解高分子中，PLA 是人工合成的結晶性高分子，其融點(T_m)是所有生物分解型高分子中最高的，也有良好的結晶性、透明度[2]，容易製成絲狀、薄膜、或鑄形品，而 PLA 也具有生物分解性和生物相容性及良好物理和機械性質，其不足處是柔韌性差，耐熱性和耐久性與一般塑膠相比較不佳，PLA 在活體中經由水解反應產生的降解產物是乳酸，乳酸再經過身體中的檸檬酸迴圈被分解成水和二氧化碳，所以 PLA 很適合生物醫學上的應用，可用於整形外科的縫合線、骨固定架…等、藥物傳輸系統、組織工程上[5]，且因為 PLA 的良好機械性質和加工性，在纖維工業的應用上早已被很大的發展，並且工業製品（塑膠袋、餐盤、包裝材、緩衝材…等）等領域上及一次使用的材料上已有部份開始取代傳統塑膠的使用。

2.2.2 聚乳酸的製備

聚乳酸(PLA)雖然在最近不斷的發展中，但他並不算是一種新的塑膠材料，Dupont的科學家Wallace Carothers在1932年就已經可以將乳酸在真空中進行聚合來產生低分子量的聚合物，不過由於生產的成本過高，直到1987年食品公司Cargill開始投資研發新的聚乳酸制程，Cargill隨後於2001年與Dow合資進行商業化量產名為Nature-Works的聚乳酸商品，而PLA也開始廣為被討論和研究。PLA是屬於直鏈型脂肪族熱塑性聚酯，PLA的物性受其單體影響很大PLA之單體乳酸因為有旋光性所以有D型和L型二種同分異構物，可製備出三種形式的乳酸二量體，當聚合反應發生時D型和L型含量比例不同會產生不同結晶性之PLA，不同結晶性之PLA會有軟化點、熔點、流動性之差異，對加工制程影響很大。乳酸在一個分子上同時具有醇基(-OH)與酸基(-COOH)，但是要自身延伸聚合卻很困難，不容易直接聚合而得到分子量在50,000以上的聚合物，需要先將適當比例的D/L異構體在高度真空情況下裂解脫氫，產生分子量在300~3,000間的寡聚物，再由這些寡聚物分解成lactide (乳酸的二量體，為六個原子的環狀化合物)，形成環狀的二聚體(Dilactide)，再以金屬為觸媒進行開環反應將環狀打斷、打開，同時會脫水聚合成高分子量、直線狀的PLA 高分子，工業上

製備聚乳酸的方式是：由含澱粉類穀物(例如玉米、小麥、馬鈴薯…等)經水解而生成葡萄糖、麥芽糖等糖類，再經發酵得到乳酸，聚乳酸的製備方法一般以兩步法和一步法使用最多，如圖 2-1 所示，一步法主要是由乳酸直接進行聚合(縮合)的方法，另一種是將乳酸脫水環化製成丙交酯再將丙交酯開環聚合制得，目前在工業上主要是以開環聚合反應製備，因為得到的聚乳酸平均分子量較高，應用範圍也較廣，目前商業上的製備也是採用開環聚合方式[6]，且因為乳酸具有旋光性，所以有 L 型和 D 型兩種立體結構[7]，如圖 2-2，也因此具有三種不同結構的二聚體[8]：L-lactide、D-lactide 和 meso lactide(有 D,L lactide 和 L,D lactide 這兩種)，如圖 2-3。

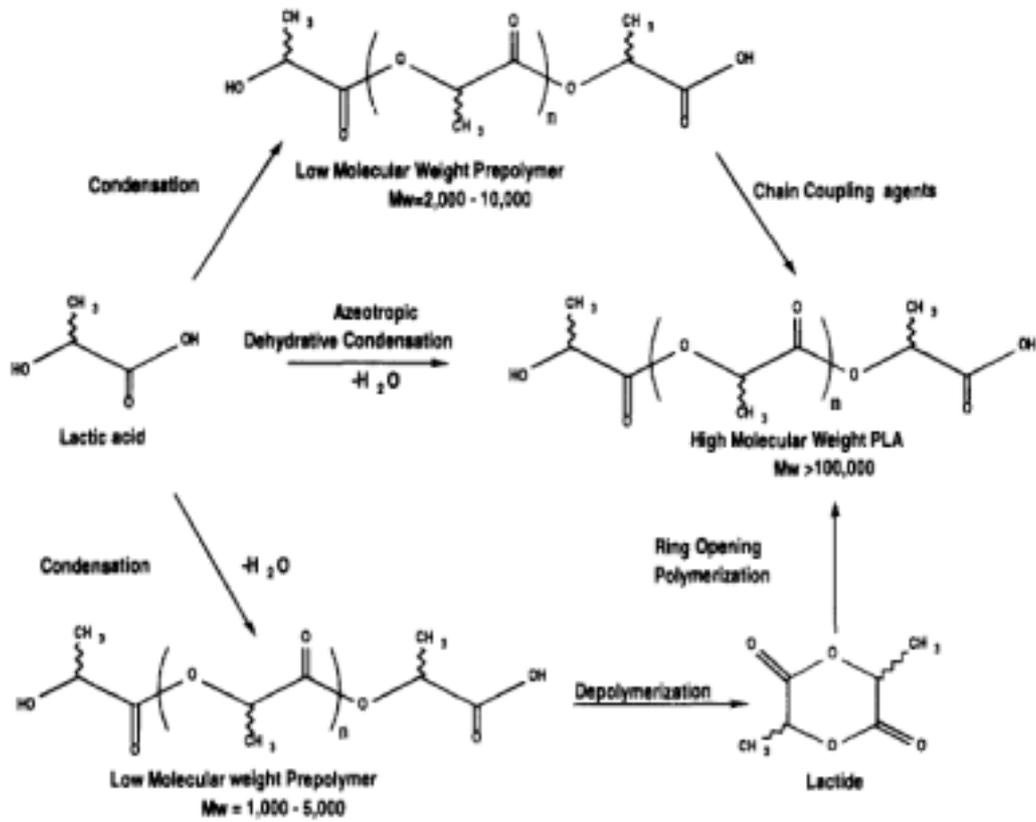
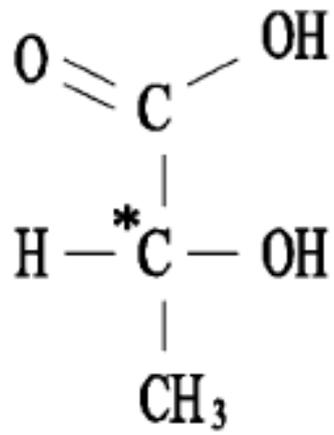


圖2-1 PLA的製造過程[6]

D-lactic acid



L-lactic acid

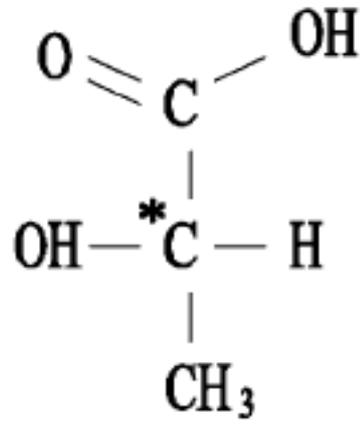


圖2-2 乳酸的兩種立體分子異構物結構圖[7]

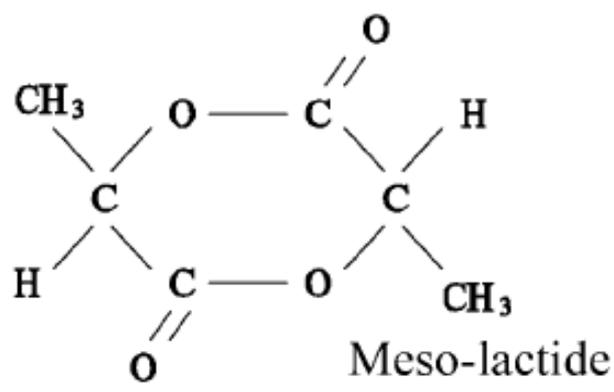
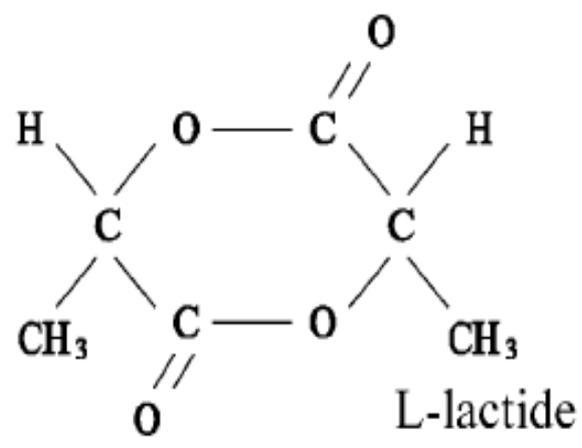
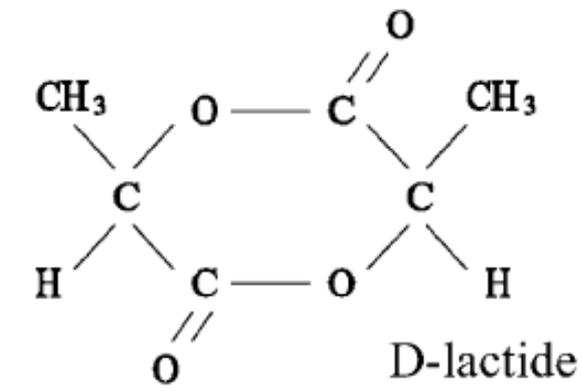


圖2-3 乳酸的三種雙環異構物結構圖[7]

2.2.3 聚乳酸的結晶

PLA生物降解速度與PLA的分子量和結晶結構與型態有很大的關係，也隨著所添加的物質特性而有所影響，因此有蠻多研究在討論PLA的型態和結晶動力學，一般觀察出PLA至少有三種結晶型態(α β γ 型)且透過不同的螺旋構型(helix conformations)和晶格的對稱(cell symmetries)來表示[8]，De Sanctis 和Kovacs首先提出 α 型的結構為[8]：對L-isomer(PLLA)為left-handed 10_7 螺旋構型的擬斜方晶結構，對於D-isomer(PDLA)是right-handed 10_3 螺旋構型(螺旋可以用在 k 轉下有幾個重複的單元來表示，一般會稱為 n_k 螺旋)，兩者都是有兩個鏈包含在晶格常數為 $a=1.06\text{nm}$ 、 $b=0.61\text{nm}$ 、 $c=2.88\text{nm}$ 的正斜方晶中。在一般條件下，PLA晶體會以較穩定的 α 結構存在，如下圖2-4，而 β 型首先被Eling et al.觀察到[9,12]，是在穩定的 α 結構PLA的機械拉伸和PLA纖維的抽絲過程中被發現的，一般來說在高溫或高剪切作用力下會產生 β 結構，其結晶結構尚未被證實，Hoogsteen et al.[12] 認為 β 結構是 $a=1.031\text{nm}$ 、 $b=1.821\text{nm}$ 、 $c=0.900\text{nm}$ 且具有左旋的 3_1 螺旋鏈結構的斜方晶晶胞，Brizzolara et al.[37]則提出 β 結構是斜方晶晶胞中含兩個平行鏈，而在Puggiali et al.[9]提出 β 結構是 $a=b=1.052\text{nm}$ 、 $c=0.88\text{nm}$ 的三角晶胞中具有三個3-fold螺旋鏈的阻礙架構[9]。PLA的第三種結晶型是

γ 型，在最近的研究中指出， γ 型是在六甲基苯(HMB)基材中出現取向附生的結晶[10,11]，在 $a=0.995\text{nm}$ 、 $b=0.625\text{nm}$ 、 $c=0.88\text{nm}$ 的斜方晶胞中有兩個反向平行的螺旋堆積，在一些PLA的相關研究中，對於PLA的結晶變化行爲及結晶構型還是有許多要瞭解的部份，也知道PLA在不同的降溫及退火下，還有加工環境和條件的不同，PLA的結晶會有不同型態和結構，進而對化學穩定性、物理/機械性質及降解的速率都會有所影響，因此在結晶相態上值得我們去研究討論。

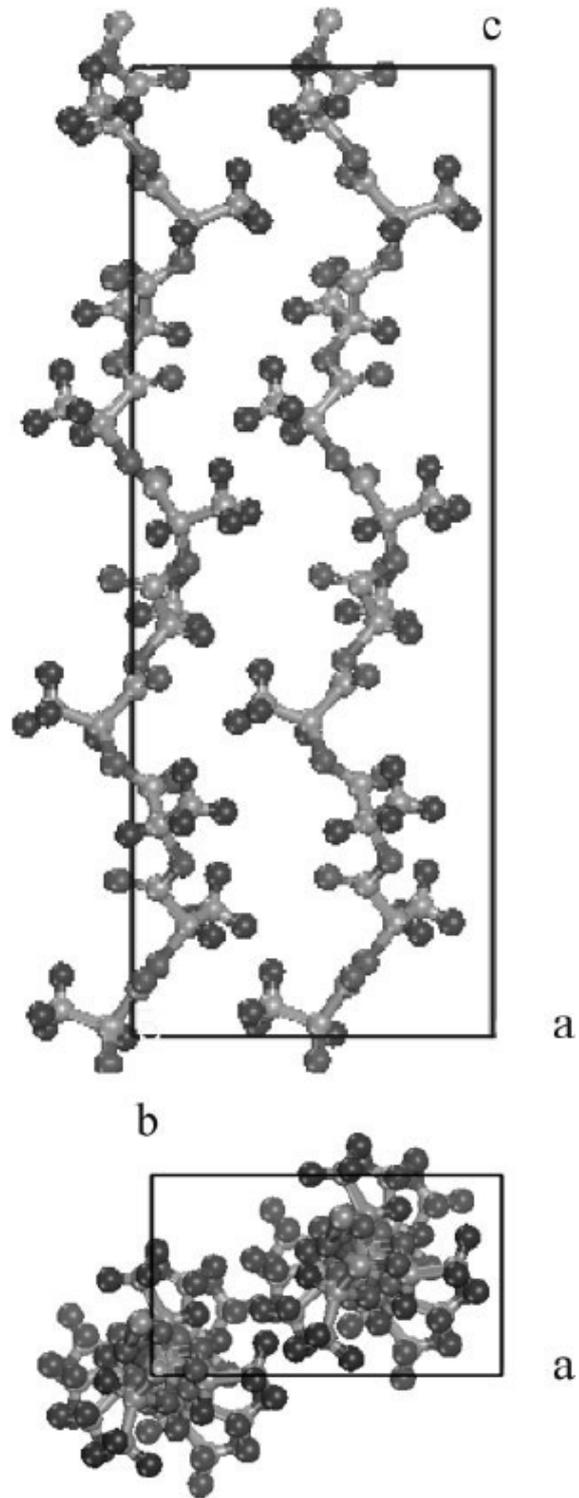


圖 2-4 PLLA 的 α 型結晶結構[11]

2.2.4 聚乳酸的改質

由於複合材料的發展，將兩種或兩種以上不同性質的材料以不同的加工法，結合在一起，擷取原材料的特性與優點，因此爲了改善PLA柔韌性不佳、耐熱性不高，及增強PLA的機械物理性質，一般常見有下列幾種方法：

1. 奈米複材形式[13]：此研究中，以蒙托土添加至PLA系統中來探討PLA在不同比例蒙托土下的結晶變化情形，PLA與蒙托土的複合關係是屬剝離型和插層型，添加蒙托土有助於PLA產生 β 晶型，且添加比例越高會形成 β 晶型的高溫熔化峰結晶型態。

2. 高分子接枝[14]：Yoshikuni Teramoto學者將PLA接枝在醋酸纖維素上，發現：在DSC上所有的共聚物都只有單一個玻璃轉化溫度，且隨著PLA的含量增多，從醋酸纖維的202°C降到靠近純PLA的60°C左右，在其研究中得到一個論點，醋酸纖維素與PLA在熱學和機械性質上會有互相補強的作用，前者有比較不好的熱性質而後者韌性上延展比較不足。

3. 添加成核劑[15]：N. Kawamoto等學者，以含有醯肼基之化合物來當作聚乳酸的成核劑，醯肼基化合物兩端爲醯肼基，中間接了四個次甲

基型成的鏈段，在兩端的醯肼基上接上苯甲酸、2-苯醇、3-正丁基苯酸、2-氨基苯酸分別討論對聚乳酸結晶的影響，在研究中發現：接上苯甲酸型的對於增進聚乳酸結晶是最有效的，而增加中間甲基的鏈段長度對於成核的能力也有提升。

4. 添加塑化劑[5]：Zhongjie Ren等學者，以醋酯(triacetin)和1,3丁烯甘醇己二酸鹽(PBGA)為塑化劑來潤滑PLA，研究中發現，塑化劑的加入會增加PLA的結晶度，當增加塑化劑的含量會使得熔點跟玻璃轉化溫度有明顯的降低，拉伸強度降低，可是斷裂伸長量卻增加了，是因為PLA的結晶上有類似交聯的分子纏繞現象產生，這種物理性交聯的輕鍵結使混合物比較有彈性，所以斷裂伸長量就增加了。

5. 添加偶合劑[16]：Seung-Hwan Lee等學者，將二氨基乙酸二異氰酸(Lysine-diisocyanate)當作偶合劑加入PLA跟竹碳纖維(bamboo fiber)的混合物中，因為偶合劑的加入，提升了張力性質、抗水能力、和混合物的介面的粘著性，雖然混合物降解溫度比純PLA還要低，但有加入偶合劑的降解溫度比有添加偶合劑的還要高，而加入偶合劑反而使降解變慢，增加偶合劑的含量，會讓結晶溫度也跟著增高，可是結晶熱卻降低了，因著高分子與纖維間的表面黏著增強所以張力和抗水有較明

顯的增強，對於工業上的應用會很有幫助。

2.3 纖維素醋酸丙酸酯(CAP)的結構

醋酸纖維素(Cellulose acetate)最早在1865年被合成出來，CA是纖維素中的葡萄糖單元鏈上的三個OH基有一些被 OCOCH_3 基取代，圖2-5為醋酸纖維素的製備過程，CA的生物可分解性與其取代度有關，且通常為非結晶物質，是屬於比較堅硬的高分子，CA具有一些特性：高的韌性、高透明度、也具有可生物分解，一般可用於製造紡織品、煙用濾嘴、塑膠製品…等[17,18]。纖維素醋酸丙酸酯(CAP)為混合酯，製作方法與CA相似，即是把預先處理的纖維素和酸性或酸石膏的酯化劑混合，此等物料含有較長的枝分子鏈(較多碳化氫)，所以吸水量會比CA低，密度也較低，同時較為柔軟，流動性較快，而透氣能力不及CA，一般CAP用以製造照明設備、眼罩、閃光燈及梳刷手柄。

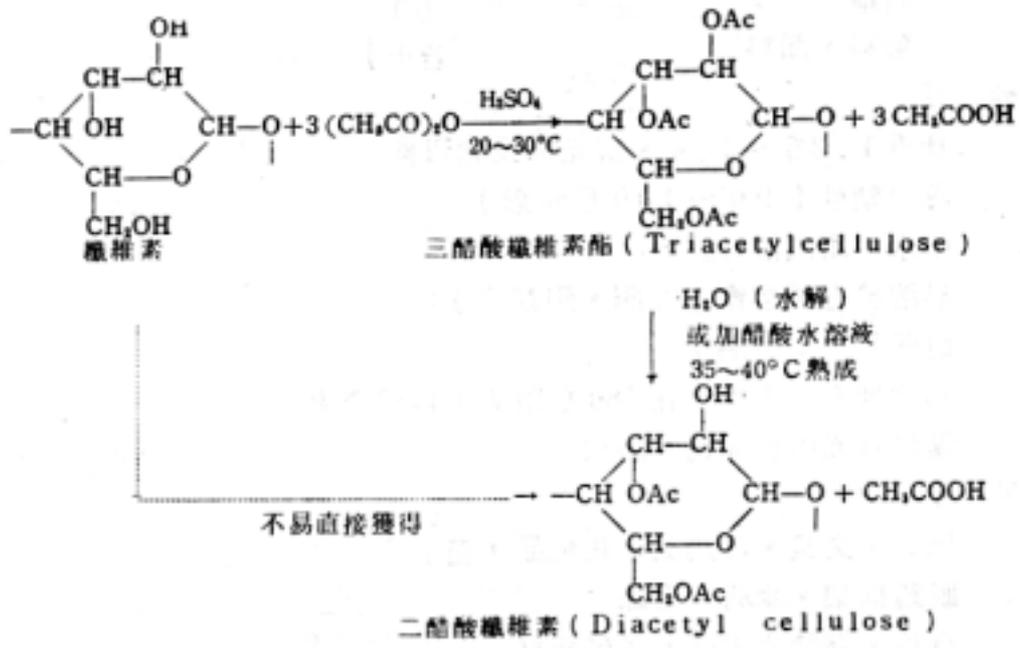


圖 2-5 醋酸纖維素的製備[19]

2.4 偶合劑

偶合劑是一種具有雙官能基團的化合物，分子中的一部分官能基團可跟有機疏水端反應，而另一部分官能基則可跟無機親水端反應，而產生穩定的鍵結，就像連接兩端的橋樑，圖2-6為含三個有機官能基的鈦偶合劑與無機物反應的情形，在複合材料當中，偶合劑可用來增強材料表面的某些基團反應，又可與基體樹脂反應，在增強材料與樹脂基之間形成一個介面層，介面層能傳遞應力，從而增強材料與樹脂間的黏合強度，提高了複合材料的性能，也可以改善了材料介面性質。

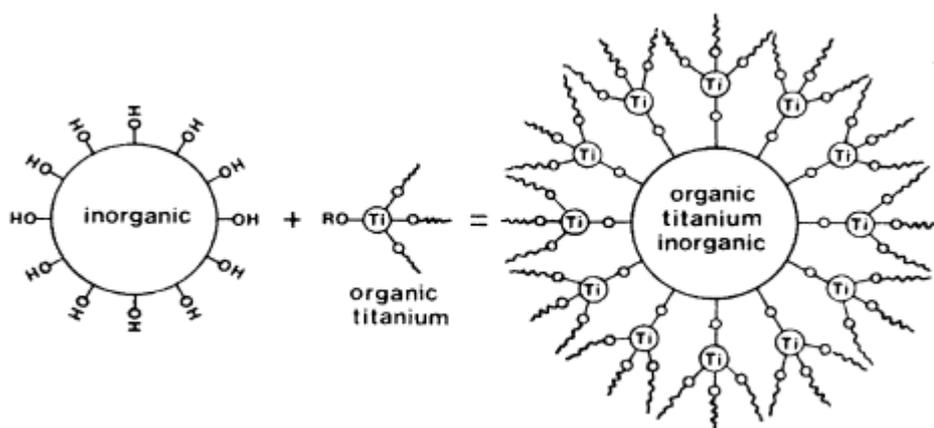


圖2-6 含三個有機官能基的鈦偶合劑與無機物反應的情形[20]

一般工業上常用的偶合劑有三類[21]：

(1) 矽烷偶合劑：

分子式為： $X_3Si(CH_2)_nY$ ($n=0\sim 3$)，X是可水解成SiOH的Alcoxyl基、

Acetoxy基，Y是胺基、環氧基、Vinyl基…等可與有機樹脂反應鍵結的官能基，它的特性是具有兩種不同化學功能的官能基。

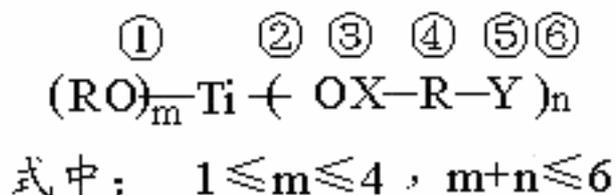
(2) 鈦系偶合劑：

分子式為： $(RO)_mTi(OX-R'-Y)_n$ ，Ti是電子的提供或接受者， $(RO)_m$ 是可水解的烷氧基，可跟無機材表面接著，X可以是烷基、酚基、磺酸基…等可依需要提供抗化學藥劑性質，R'是長碳鏈可提供不同相間的分子間凡得瓦爾力以增加抗衝擊性質，Y是可與有機樹脂產生鍵結反應的官能基。

(3) 鋯系偶合劑：

分子式為： $(RO)_mZr(OXR'-Y)_n$ ，除了以Zr取代Ti做為電子的提供或接受者外，其餘與鈦系偶合劑一樣。

在鈦系偶合劑中：



功能區 基團的不同而會有不同類型的偶合劑，一般可分為：單烷氧基型、單烷氧基焦磷酸酯型、配位型、螯合型；功能區 $(-O\cdots)$ 具有酯基轉移和交聯功能；功能區 OX —連接鈦中心的基團，而隨著基

團結構不同，會對鈦酸酯的性能有不同影響；功能區 R---熱塑性聚合物的長鏈糾纏基團，鈦酸酯分子中的有機骨架；功能區 Y---熱固性聚合物的反應基團，當他們連接在鈦的有機骨架上，就能使偶合劑和有機材料進行化學反應而連接起來，功能區)n，表示鈦酸酯的官能度，n 為 1-3，由上所述，鈦酸酯偶合劑是具有多功能性，本身是偶合劑,也是分散劑、黏合劑、交聯劑、催化劑…等、因此應用的範圍很廣。

2.5 聚乳酸與醋酸纖維素複合材料的發展

1998年，Minoru Nagata等學者[22]，以三氟醋酸為溶液用溶液鑄注法來製備纖維素跟PLLA不同比例的混合薄膜，纖維素中每個葡萄糖單元中的氫氧基會被三氟醋酸酯化，在其研究中指出：從DSC的結果看出在各個研究的組成中混合物並沒有很好的混合，因為有些曲線出現兩個T_g，在PLLA的含量在75%以上時混合物的T_m幾乎沒有改變，在降解速率的部份，隨著纖維素含量的增加，降解速率也跟著增加，主要是因為PLLA的結晶度跟著減少；2002年，Nobuo Ogata等學者[23]，將鈦系偶合劑(TP) Ti[—O—CH—(CH₃)₂]₄當作相容劑加入PLLA與醋酸纖維素(CA)的混合物，使得原本相分離的情況得到改善

並有很好的分散性，而TP的加入也使得溶液的黏度增加，他們認為是 PLLA 與 TP 間相互的反應很強，但是一些依據還沒有被證實，在他們的研究中發現：CA 比例增加會使得融熔峰變小，TP 和 CA 的加入使得 PLLA 會產生的小的結晶，且在不同的混合比例中，在 50% 中會有一個最大的結晶熱，推測在 PLLA 含量較多與較少時 PLLA 會有不同的結晶機構，PLLA 少時，PLLA 的分子被分散在 CA 中系統中，因為 PLLA 與其他脂肪酸聚酯相比有較高的 T_g，PLLA 分子在低溫比較不容易結晶，而在 PLLA 多時，CA 分散在 PLLA 中，PLLA 的分子就會與 CA 分子產生糾纏，限制了 PLLA 鏈段移動到晶面上的運動，影響了結晶的生長，因此，才會產生一個最大值的結晶熱，CA 的添加也可以幫助 PLLA 的降解速度，且因為 TP 的加入也對降解會有幫助；2007 年，L. Petersson 等學者[24]，以纖維素的奈米鬚跟 PLA 混合來製備奈米混合物，不同前處理的奈米須展現不同的結構和特性，未處理的奈米鬚會纏繞在一起，以第三丁醇處理的呈現鬆散的網狀結構，以介面活性劑處理的奈米鬚則呈現很好的分散性，在動態機械分析中，三種奈米須都可以增加 PLA 的儲存模數，若奈米須有更好的分散性能夠更大的增加生物性高分子的機械性質。

第三章 原理與理論分析

3.1 聚乳酸的光學活性

在聚乳酸材料的應用上會影響其性質表現的主要因素包括有：聚乳酸之光學活性、分子量和結晶性，聚乳酸使用澱粉作為原料，發酵後制得乳酸，經由聚縮合反應將乳酸聚合成低分子量聚乳酸，在利用偶合劑將低分子量的聚乳酸接合成具有良好機械性質的較高分子量聚乳酸，且因為乳酸單體具有兩種對應的光學立體異構物，聚合而成的乳酸二聚體的高分子型態就有三種立體異構物：具旋旋旋光性的 L(+)-Lactide、D(+)-Lactide、和不具旋旋旋光性的內消旋異構物 (meso-Lactide)，而將 L(-)-Lactide、D(+)-Lactide 對半混合，就會產生不具旋旋旋光性的外消旋異構物(DL-lactide)，聚乳酸是由環化乳酸雙酯(Lactide)聚合而成，L(-)-Lactide，開環聚合得 L 型聚乳酸(PLLA)，D(+)-Lactide 開環聚合則得 D 型聚乳酸(PDLA)，若利用化學合成製備產生 D,L 消旋異構物聚合就得 DL 型聚乳酸(PDLLA)，meso-Lactide 聚合得 meso 型聚乳酸，L-型製備的聚乳酸纖維有高度的結晶，若是以 D,L 型所製備的 PDLLA 或是 meso 型聚乳酸因為分子鏈排列比較不規則，結構為非結晶型(amorphous)，結晶較高的 L-型聚合物抗解程度較

非結晶型 D,L 型高[13]。

3.2 結晶度與分子量

對於高分子而言，幾乎大部份的特質在結晶與非結晶區都會有所不同，所以可以利用這原理來測量高分子的結晶度，結晶度的是指結晶部份在聚合物材料中所占的比例大小，而結晶度對材料的力學性質、熱力學性質與降解速率都有一定的影響，對聚乳酸來說，結晶度除了受到分子量的影響外，也受到合成的環狀雙分子的光學性質影響[25]，在纖維加工業的應用上，是以異構物中的具結晶性 L 的體型為主，而利用生物發酵法得到的乳酸是以單旋 L 型結構為主，再與少量的 D 型，或是與其他化學單體共聚，是可以改變聚合物的各項物性，以取得所需要的性質。

3.3 高分子結晶動力學

3.3.1 結晶的形態

當溫度低於熔點時結晶高分子就會開始發生結晶，而結晶速度與過冷度(degree of supercooling)有關，一般我們可以透過光學顯微鏡和電子顯微鏡來觀察結晶的聚集型態，所以在高分子形態學研究的基本工具就是光學顯微鏡和電子顯微鏡，在不同的結晶條件中會形成不同型態的晶體[26]，主要有：單晶(single crystal)、球晶(spherulite)、樹枝狀晶(cluster crystal)、直鏈片晶(chain-lamella crystal)、纖維狀晶(fiber crystal)、串晶()、穿晶(transcrystal)……等：

單晶—高聚物單晶通常只能在特殊的條件下得到，一般只能從稀釋的高分子溶液(濃度小於 0.1%)緩慢結晶時得到，高分子單晶具有一定規則形狀的薄片狀晶體，晶片的厚度與高分子的分子量無關，跟結晶時的溫度和熱處理條件有關，通常厚度在 10nm 左右，可是大小可以從幾個微米到幾十微米。

球晶—球晶是高分子結晶最常見的一種，當結晶高分子從溶液中析出或是從熔體冷卻結晶時，在不確定的應力或是流動的情況下，都傾向

于生成較為複雜的結晶型態—球晶，球晶是由晶片按球型對稱發散狀生長的多晶聚集體，在下面我們會再作描述。

樹枝狀結晶—當結晶溫度較低、溶液的濃度較大或是分子量較大時，高分子不再形成單晶，結晶的過度生長使的結晶形式較複雜，高分子的擴散成了結晶生長的控制因素，突出的棱角會比生長面上鄰近的點更有利的長晶，增加樹枝狀生長的傾向，形成樹枝狀結晶，它不像球晶在所有的方向上均勻的生長。

直鏈片晶—這是一種由伸展的分子鏈平行規整排列而成的片狀晶體，晶片厚度比一般熔融結晶的晶片還要大很多，可以跟分子鏈的伸展長度差不多，這種片晶的形成主要是在熔體結晶時給於加壓熱處理而得。

串晶—在流場中，高分子伸展的形式會沿著流動的方向平行排列，行程纖維狀晶，在攪動的溶液中，有時在纖維狀晶的表面上會向外延升片狀附晶，形成一種很像烤肉串的結構，稱為串晶。

3.3.2 高分子結晶條件

高分子結晶的能力有大有小，不同的高分子結構特徵與這些結構能不能或容不容易規則排列而形成高次序的晶格有很大的關係，而影

響結晶能力因素有[26]：

1. 結晶的溫度—降溫的速度會影響結晶生成的快慢。
2. 壓力—結晶過程中若施加一個外力，可能會使得結晶沿著外力方向生長排列。
3. 分子鏈的對稱性—高分子鏈結構，對稱性高，規整性比較高分子間相互影響強，更容易結晶。
4. 分子鏈的規整性—若高分子主鏈含有不對稱中心時，因為不對稱中心的構型是屬無規的，所以會造成高分子鏈的規整性和對稱性被破壞，而高分子就沒有結晶能力。

與分子的活動能力有關：

5. 分子鏈的柔順性—若鏈的柔軟性不佳，結晶時鏈段向結晶表面擴散和排列可能會受影響，會降低高分子結晶能力。
6. 分子量—一般來說分子量大結晶速度慢
7. 支化程度—支鏈越少結構就規則，而分子結構簡單，結晶速度較快，因為分支情形會破壞鏈的對稱性和規整性，降低結晶能力。

此外，像是溶劑、雜質，都會影響結晶的能力，例如：我們可以加速晶核的生成，但是生成的晶粒會變多而小。

3.3.3 高分子結晶行爲

高分子的性質會受到結晶，結晶度增加會使熔點上升，而完整的晶體熔點也比較高，因為晶體的排列較非晶質部分還要高，結晶度高會使得溶解度下降，因為分子在晶層內很難擴散，不易滲透，而硬度、抗磨損度、剛性、抗張強度也會因結晶度高而升高，高分子的結晶過程主要跟晶核的形成(nucleation)和晶體的生長有關[26-28]，就成核而言，在高分子的結晶過程中，必須先有一個穩定的晶核形成，而在晶體生長過程中，生長的速率會受到高分子運動能力的影響，而結晶速率是在結晶動力學中很主要的一個研究部分，可以幫助我們瞭解聚合物的結構和外在條件對結晶速度和結晶型態的影響，而結晶速率又包括成核速率和晶體成長速率及結合兩項因素的總體結晶速率，測量的原理都是伴隨著結晶過程中，熱力學的變化和物理性質的量測，測量的方法有：

- (1) 成核速率：用偏光顯微鏡或電子顯微鏡直接觀察單位時間內晶核形成的數目。
- (2) 晶體成長速率：利用偏光顯微鏡和小角度鐳射散射法測量球晶半徑隨時間的徑向成長速率。
- (3) 總體結晶速率：用微差掃描熱卡計(DSC)…等來測量結晶過程進行

至一半所需時間($t_{1/2}$)的倒數來做為總體結晶速率。

3.4 成核理論

成核與晶體成長是高分子結晶的兩大部分，對於成核步驟而言不只是一個結晶起始的步驟，也是決定結晶結構和型態的重要因素之一，而晶核的形成會受到兩個因素的影響：

(1) 成核過程中是否有其他雜質的影響：

成核又可以分為均相成核(homogeneous nucleation)和異相成核(heterogeneous nucleation)兩種，是根據成核時有無異物的影響來區分的，均相成核是由熔體中的高分子鏈段靠熱運動來形成有序排列的鏈束而開始形成晶核，此種現象在較低溫比較容易發生，因為溫度太高會使分子運動較激烈，導致不容易成核及較不穩定，而異相成核則以外加的高分子顆粒、外來的雜質、未完全熔融的殘餘結晶聚合物、分散的小顆粒固體或容器的壁為中心，吸附熔體中的高分子鏈作有序的排列而形成晶核，此種成核方式可在較高的溫度下發生。因此，若有雜質或是殘留的晶體存在時，成核速率就會受到之前熱歷史的影響，所以若是要達到均相成核，一般熔融的溫度和時間要能達到可以消除熱歷史的條件下，才不會

有晶種的存在。

(2) 是否會在已經形成的晶體表面上形成晶核：

根據晶核在空間的成長情形，分爲一級成核(primary nucleation)、二級成核(secondary nucleation)和三級成核(tertiary nucleation)，如圖 3-1 所示，一級成核是指晶核在三維空間形成，形成的表面全是新的，且接下來的結晶成長通常是以二級成核或是三級成核來進行；二次成核是指一次成核完成後晶核進一步沿二維空間生長；三次成核是指晶核沿一維生長。

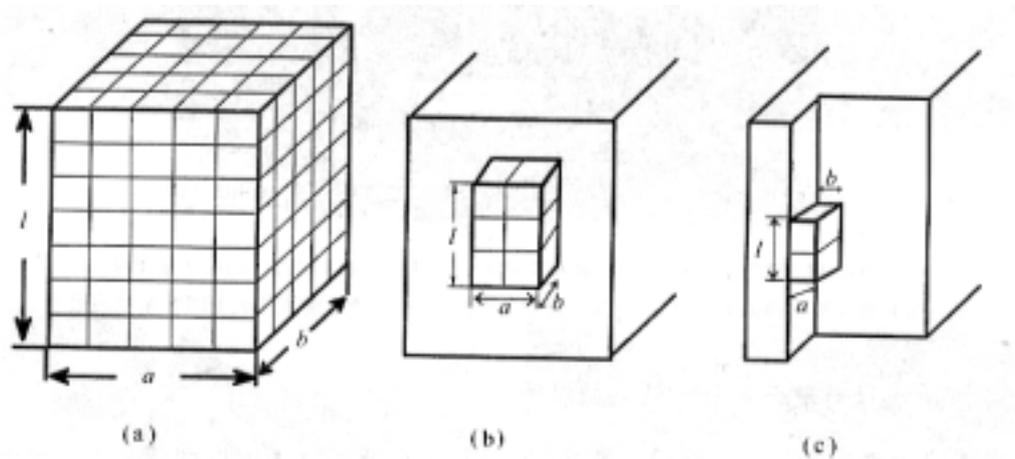


圖 3-1 三種不同晶核示意圖[28]

a.一級核 b.二級核 c.三級核

因此高分子的總體結晶速率與溫度的關係，是其晶核生長速率與晶體生長速率在不同溫度共同作用的結果，而溫度對成核的影響為，異相成核可以在較高的溫度下發生，而均相成核只能在較低的溫度發生，因為溫度過高，分子運動激烈，晶核就不易形成，生成的晶核也會不穩定，隨著溫度的降低，均相成核的速率會變大；結晶的生長取決於鏈段向晶核移動和規則堆積的速率，隨著溫度的降低，熔體的粘度會變大所以鏈段的移動能力降低，晶體生長速度下降，因此總體結晶速率也跟著下降，而溫度增加可以讓晶體生長變快，但溫度過高卻會使晶核不易形成，所以總體結晶速率對時間的圖才會出現一個最大值，由此我們也可知道，分子鏈段移至晶體成長面(鏈段的運動)與分子鏈段凝結至晶體成長面(成核自由能)為結晶生長兩大因素，當溫度大於熔點 T_m ，高分子中的熱運動太大，晶體的自由能要高於熔融態的自由能才能長晶，若小於玻璃轉移溫度 T_g 分子運動太慢，無法進入晶體成長面，溫度靠近 T_m 時，生成的晶核不穩，因為晶核數目太少整體結晶速度慢，高分子晶體大數目少；而靠近 T_g ，晶核生長快，可是晶粒的生長速度反而慢，整體結晶速度也會變慢，晶粒很多可是都很小，可以圖 3-2 來表示，在所有的結晶材料都會出現這種典型的鐘型曲線。

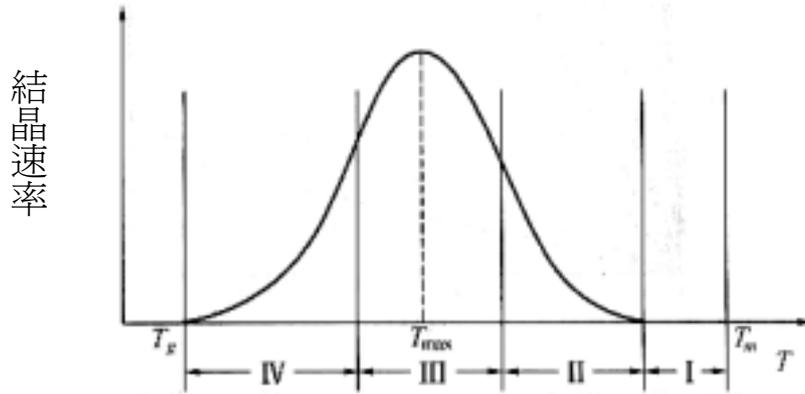


圖 3-2 結晶速率-溫度曲線分區圖[26]

3.5 球晶的生長

球晶生長的初期為球形對稱生長，結晶生長後期球晶相遇後就形成多角形聚集體，球晶的尺寸可以從幾奈米到幾十微米，一般可以在光學顯微鏡下觀察到，球晶生長也可分為成核與生長兩個階段，而成核可分異相與均相成核兩種，由溶液中第三成份為晶核生長的球晶為異相成核，均相成核是球晶從中心一點向外發散生長，一般聚合物分子在溶液中是處在結晶與溶解的動態平衡中，隨溫度降低與溶劑的揮發而到達飽和溶液的濃度時，聚合物分子就會形成一定尺寸的聚集體，這種聚集體無法再溶於溶液中，稱為晶核，均相成核就是由聚合物分子本身來形成晶核，圖 3-3 為均相成核球晶生長過程，球晶的結構與型態取決於球晶的成核與生長過程，球晶的大小與晶核生長速率和晶體生長速率的比相關，而球晶在偏光鏡下會呈現黑十字消光的特

徵，一般觀察 PLA 所得的結晶為球晶，而 Maria Laura Di Lorenzo 學者 [29,30]的研究中提出：PLLA 的結晶速率在 100°C 跟 118°C 之間最高，且晶體在恒溫下的晶體半徑與時間會呈線性的關係，其對不同溫度的關係呈現鐘形的曲線分佈，而在 120°C 以下 PLLA 結晶速率很高是因為在這個溫度範圍中球晶生長速率快且成核密度也大，圖 3-4 為光學顯微鏡下觀察到的 PLLA 球晶生長。

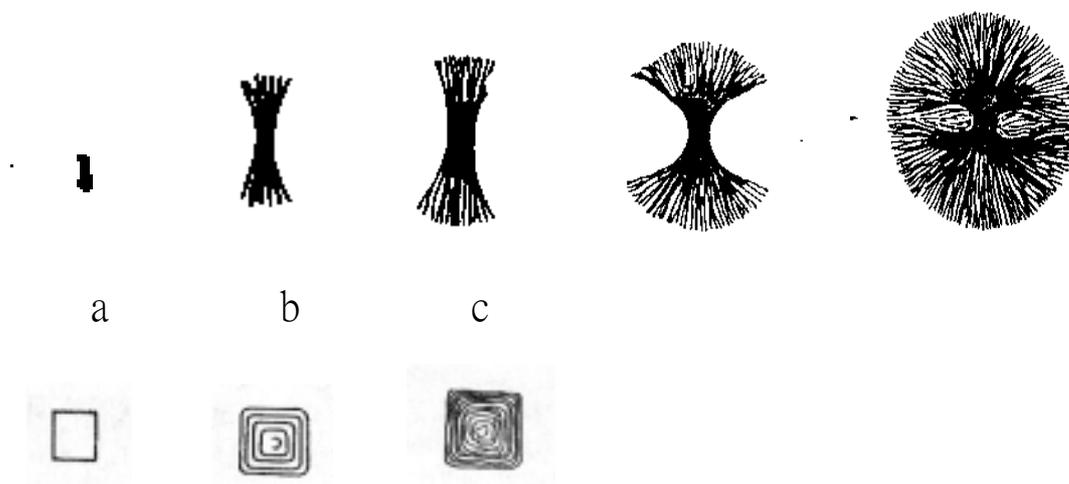


圖 3-3 均相成核球晶的生長圖[26]

在圖 3-3 a,b,c 下分別為其側視圖

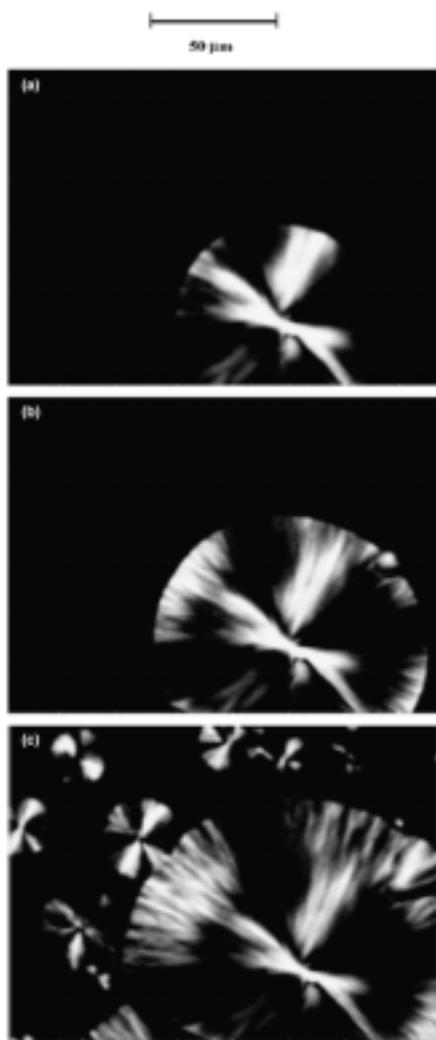


圖 3-4 PLLA5°C/min 降溫球晶生長 OM 圖[30]

3.6 穿晶的生長

由於複合材料的發展，將不同性質材料結合而成以製成滿足需求的新材料，其中以纖維強化的複合材料性能較佳，一般也會在高分子的系統中添加不同材料來增強高分子之物理機械性質，而若在結晶性的高分子基材中添加其他補強物(例：纖維、黏土…等)，會使得纖維和基材介面上的結晶型態不同於基材自身結晶的型態，而形成穿晶的新結構，因為高分子中加入纖維，可以補強以高分子為基材(matrix)的纖維複合材料，在型態上來看，因纖維的加入，會使纖維的表面因異質核化(heterogeneous nucleation)而產生比基材中還要多的晶核聚集，因為晶核成長受到鄰近晶核的影響，結晶過程中便以纖維為中心向外呈一維成長，纖維表面上就形成柱狀的結晶型態，一般稱為穿晶(transcrystallinity)[31-33]，與一般高分子結晶所形成的球晶型態不同，如圖 3-5、3-6，這兩種結晶型態在結晶的生長上並沒有差異，卻因為成核的方式不同形成兩種不同型態，基材中的晶核因為沒有鄰近晶核的擠壓，因此可以成三維成長，形成一般所謂的球晶，而在 Thomason[33]的研究中，將穿晶形成的因素分為：

- (1) 試片的降溫速率：降溫速率越大，纖維上的 strain rate 越大。
- (2) 纖維的位置：指出應力集中的地方(纖維尖端)，比較容易產生穿

晶。

(3) 基材的分子量：基材的分子量越高，應力誘導結晶(stress-induced)的發生越容易。

一般認為穿晶的存在也會對材料的物理和機械性質有幫助[36]。



圖 3-5 纖維誘導下 pp 在 132°C 恒溫 670 秒的球晶與穿晶形態[34]

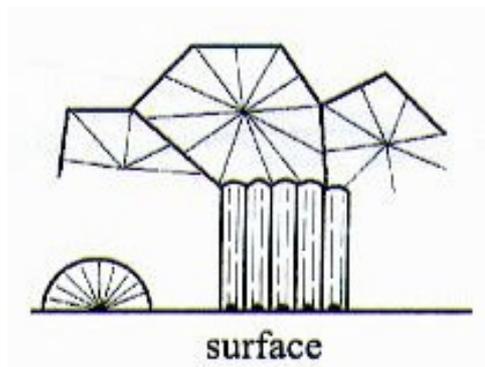


圖 3-6 球晶與穿晶生長圖[35]

3.7 Avrami 等溫結晶動力學

等溫結晶動力學一般使用 Avrami equation 來描述[27]，分析晶體在勻相或非勻相中從晶核開始產生，一直到互相碰撞之前晶體的生長情形，在 Avrami model 中，做了下列幾個假設：

1. 假設所有的核都在 $t=0$ 生成，半徑成長的速率是線性。
2. 在結晶過程中不考慮體積的變化。
3. 結晶屬於一次結晶，沒有二次結晶作用。

Avrami equation 公式如下：

$$\frac{X_t}{X_{t_\infty}} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

式中： X_t 為 t 時之結晶度， X_{t_∞} 為 t_∞ 時之結晶度

$\frac{X_t}{X_{t_\infty}}$ 為 t 時之比結晶度， k 為結晶速率常數， n 為 Avrami 指數

由(1)式取雙對數可得：

$$\log\left\{-\ln\left[1 - \frac{X_t}{X_{t_\infty}}\right]\right\} = \log k + n \log t \quad (2)$$

並以 $\log\left\{-\ln\left[1 - \frac{X_t}{X_{t_\infty}}\right]\right\}$ 對 $\log t$ 作圖，即可求得 n 與 k 值。

聚合物熔融結晶時通常結晶型態為球晶，這些球晶在各個方向以

等速成長，隨著時間過去，最終相鄰近的球晶會發生碰撞，球晶碰撞前屬一次結晶(primary crystallization)，指球晶半徑方向的成長(a-b 軸)；碰撞後的結晶過程則稱為二次結晶(secondary crystallization)，指的是 c 軸方向的成長，及厚度的增加，而 Avrami 方程式考慮的是為碰撞前的結晶情形，方程式中的 n 是 Avrami 指數，與成核和生長的方式相關，相當於生長的空間維數和成核過程的時間維數之和，見下表 3-1，高分子結晶通常包含成核和晶體成長兩部份，而成核又分為均相成核與異相成核，而在均相成核中會有時間的依賴性，所以時間維數為 1，異相成核就遇時間無關，其時間的維數為 0，因此球晶三維生長時，均相成核的 n 是 $3+1=4$ ，異相成核的 n 為 $3+0=3$ 。

表 3-1 不同成核和生長類型的 Avrami 指數 n 值[26]

成核方式 生長方式	均相成核	異相成核
三維生長(球狀晶體)	$n=3+1=4$	$n=3+0=3$
二維生長(片狀晶體)	$n=2+1=3$	$n=2+0=2$
一維生長(針狀晶體)	$n=1+1=2$	$n=1+0=1$

第四章 實驗方法與步驟

4.1 實驗藥品與材料

1. 聚乳酸(Poly lactic acid, PLA)

來源：Cargill Dow

型號：3000D

2. 纖維素醋酸丙酸酯(Cellulose acetate propionate, CAP)

來源：Eastman

熔點：188-210°C

玻璃轉化溫度：142°C

3. 四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF)

來源：Sigma-Aldrich

4. 鈦系偶合劑(Titanate CA-102&CA-108)

CA-102： $\text{ROTi}[\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2]_3$

CA-108： $\text{ROTi}[\text{OP}(\text{O})(\text{OH})\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2]_3$

來源：kenrich petrochemicals, Inc

4.2 實驗儀器

(1) 熱微差掃描分析儀(DSC)

型號：Pyris 1

廠商：Perkin Elmer

(2) TGA

型號：Q-50

廠商：Perkin Elmer

(3) 偏光顯微鏡(POM)

型號：E-400

廠商：Nikon

(4) 控溫加熱平臺(Hot-stage)

型號：TP-94

廠商：Linkam

(5) X-ray 粉末繞射儀(XRD)

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

廠商：Shimadzu

(6) SEM

型號：JSM7000F

4.3 實驗步驟

4.3.1 PLA/CAP 的混合步驟：

- (1)將 PLA 與 CAP 以烘箱在 80°C 下乾燥。
- (2)將 titanate(CA102)用溶劑 THF 來分裝 1/99(wt%=1%溶液)。
- (3)將 PLA1.125g、1.0g、0.875g、0.75g 加入 20mLTHF 中，50°C 水浴加熱 8 個小時，並攪拌使 PLA 溶解。
- (4)在 THF 中加入 0.125g、0.25g、0.375g、0.5g 的 CAP，並攪拌十分鐘使 CAP 溶解。
- (5)把(4)的溶液加入(3)的溶液並加入 1%的 titanate 溶液得到 CAP/PLA/Titanate 的混合溶液，並劇烈攪拌十分鐘。
- (6) 將混合溶液倒入 glass plate，在室溫下乾燥。

4.3.2 DSC 的測試：

1. 降溫結晶系統

1. 設定 30°C 為起始溫度並在此溫度下持溫 1 分鐘。

2. 再以每分鐘 20°C 的速率升溫至 200°C 。
3. 在 200°C 下持溫 3 分鐘(爲了消除熱歷史)。
4. 再以每分鐘 1.0°C 的速率降溫至 30°C 。
5. 在 30°C 持溫 1 分鐘。
6. 最後以每分鐘 10°C 的速率第二次升溫至 200°C 。

2. 持溫結晶系統

1. 設定 30°C 爲起始溫度並在此溫度下持溫 1 分鐘。
2. 再以每分鐘 20°C 的速率升溫至 200°C 。
3. 在 200°C 下持溫 3 分鐘(爲了消除熱歷史)。
4. 再以每分鐘 10°C 的速率降溫至欲恒溫的溫度。
5. 在該溫度下持溫 60 分鐘。
6. 再以每分鐘 10°C 的速率降溫至 30°C 。
7. 在 30°C 持溫 1 分鐘。
8. 以每分鐘 10°C 的速率第二次升溫至 200°C

4.3.3 POM 測試步驟

1. 將聚乳酸薄片放于可控溫加熱平臺(hot stage)的載玻片上。
2. 將加熱平臺升溫至 200°C 下。
3. 等待聚乳酸和醋酸纖維混合膜完全熔融之後，再將蓋玻片蓋上，
為了消除熱歷程及讓材料更薄，以手加壓三分鐘。
4. 把控溫加熱平臺放置在 POM 鏡頭下，調整光圈和焦距。
5. 降溫過程與 DSC 操作之條件相同以便觀察結晶與相的變化情形。

4.3.4 XRD 的測試步驟

1. 把 X-ray 繞射儀(XRD)的冷卻水先打開，再將其他開關打開，熱機
30 分鐘。
2. 將 X-ray 繞射儀的安全設定打開。
3. 將製備好的薄膜放置在 XRD 的載盤上。
4. 設定測試的條件並將角度設定為 10 度~40 度，設定掃描速度為每
分鐘 2 度。

表 4-1 不同混合樣品的代號

樣品名	代號
PLA	P
CAP	C
Titanate	T
PLA/CAP(20%)	P2C
PLA/Ti102(1.25%)	PT1
PLA/CAP(20%)/Ti102(1.25%)	P2CT1
PLA/CAP(20%)/Ti108(1.25%)	P2CT ¹
PLA/CAP(10%)/Ti102(1.25%)	P1CT1
PLA/CAP(30%)/Ti102(1.25%)	P3CT1
PLA/CAP(40%)/Ti102(1.25%)	P4CT1
PLA/CAP(60%)/Ti102(1.25%)	P6CT1
PLA/CAP(20%)/Ti102(0.625%)	P2CT.5
PLA/CAP(20%)/Ti102(2.5%)	P2CT2
PLA/CAP(20%)/Ti102(3.75%)	P2CT3
PLA/CAP(20%)/Ti102(5.0%)	P2CT4

第五章 結果與討論

5.1 TGA 基本圖型

透過熱重分析，我們以每分鐘 10°C 的升溫速率由室溫升溫到 600°C 來了解不同樣品的熱裂解溫度的變化，從圖 5-2 我們可以知道 C 的曲線一開始稍微往下掉可能是因為含有水分的關係，而偶合劑 Titanate 在溫度未超過 100°C 下就已經開始裂解了，另外 P2CT1 和 P6CT1 的曲線也在一開始就稍微往下掉，因為偶合劑 T 的熱裂解溫度與 P 跟 C 相比之下，偶合劑 T 明顯低了很多，所以在混合物的曲線中一開始會稍微往下降，可能是因為當中的偶合劑裂解掉了還有在 C 中的水分跑走了，圖 5-2 中我們以重量損失的最大斜率跟一開始重量損失不變時的曲線外插求初始裂解溫度，我們可以知道 C 的裂解溫度約 340°C 比 P 的裂解溫度約 315°C 高，在圖 5-1 我們討論在 P 系統中加入 C 和偶合劑 T 是否對 P 的熱裂解溫度會造成影響，所以由圖 5-1 我們可以發現：P2CT1 和 P6CT1 混合物的最大熱裂解溫度位在於 P 約 330°C 和 C 約 375°C 之間，分別約為 355°C 跟 345°C ，圖 5-1 中 CAP 與 P2CT1 和 P6CT1 及 T 的曲線不會降到最低，是因為有剩餘的碳和鈦存在，而在相關的文獻中[23]有提到：在 P 與 C 的系統中加入鈦系偶合劑會降低一開始裂解的溫度，可能的原因是因為偶合劑中的氧化物與

PLA/CA 的主體產生了結合，進而加速了高分子鏈的分離，但在其文獻中並沒有提出進一步的證據。

TGA

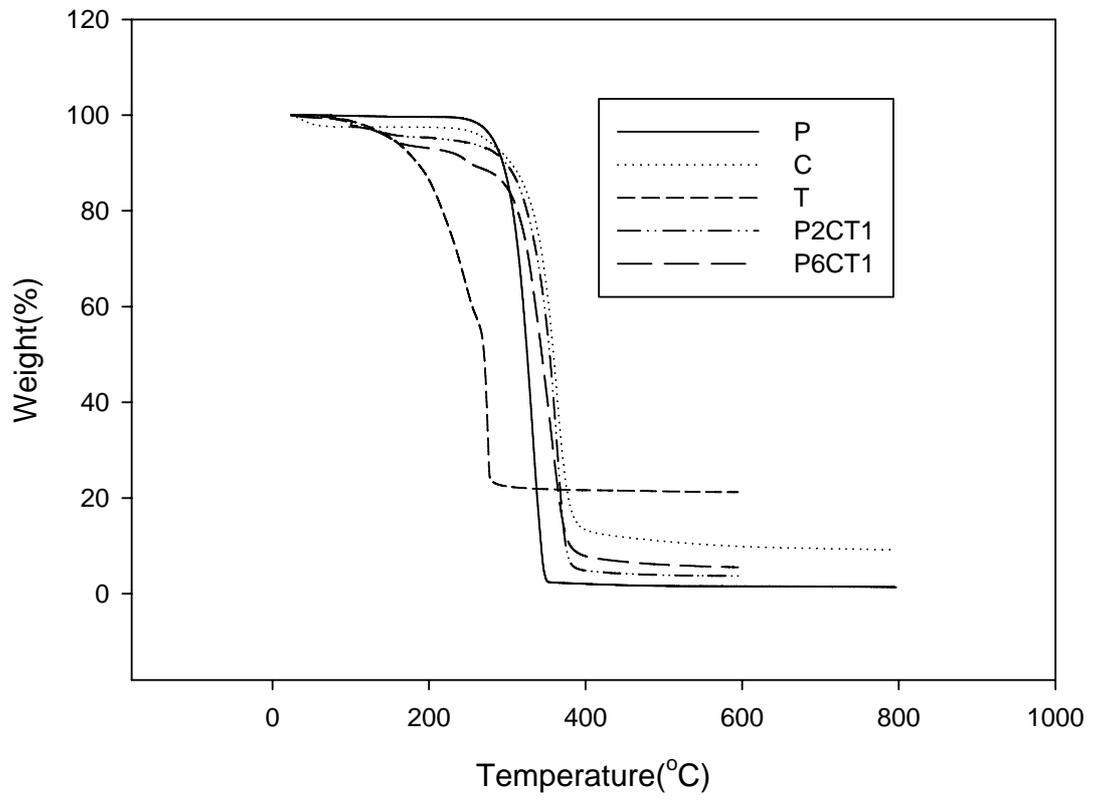


圖 5-1 不同樣品的 TGA 升溫分析圖形

TGA

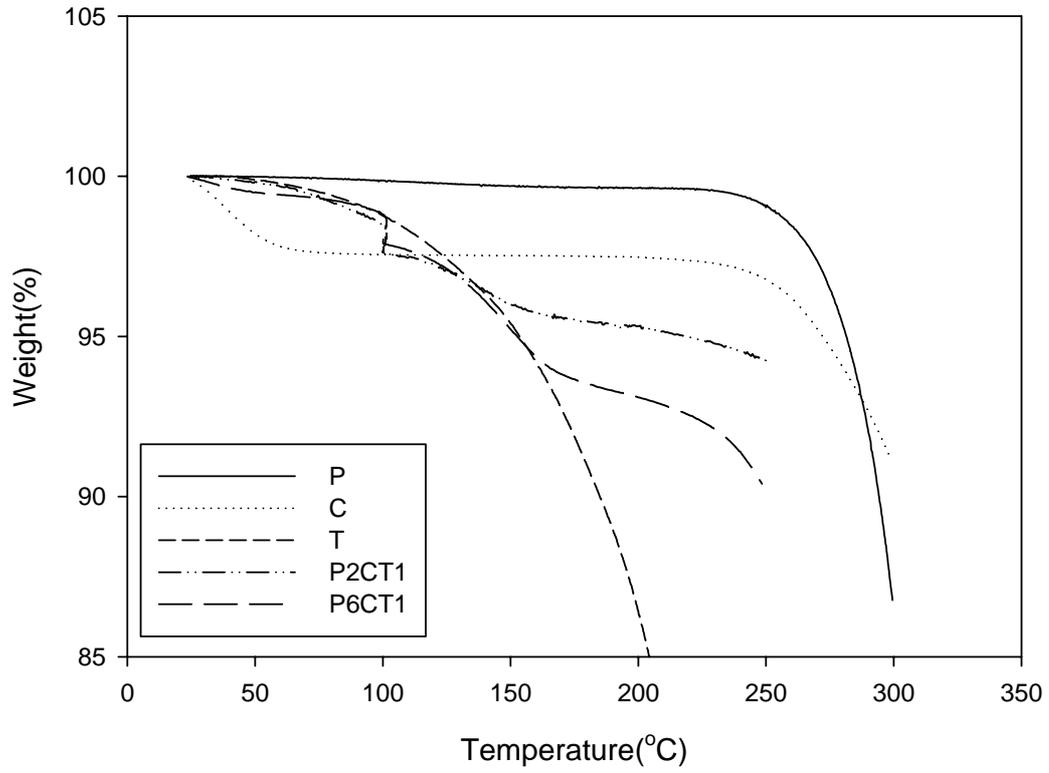


圖 5-2 TGA 局部放大圖

5.2 DSC 的圖形討論

5.2.1 DSC 的基本圖型

5.2.1.1 第一次的升溫

在我們實驗的操作條件中，DSC 會出現幾個曲線，我們將以這些曲線來做討論，純 PLA 從 30°C 以每分鐘 20°C 升溫至 200°C 的第一次升溫曲線，在第一次的曲線中一般會出現一個反曲點，代表聚乳酸高分子的玻璃轉移溫度(T_g)，一般聚乳酸的 T_g 約在 60°C 左右[2]，在我們實驗的圖 5-3 中 T_g 不明顯可能是因為升溫的速度較快。對半結晶性高分子而言，在升溫到較高溫過程中會出現先凹下後凸起的曲線，凹下的曲線表示高分子此時發生了結晶排列的行為，通常是因為初始結晶排列不完整的情況下或是消除應力時才會發生，在我們實驗的第一次升溫曲線中並沒有發現凹下的曲線，但在第二次升溫時我們可以發現，顯示由溶液中結晶相當完整。

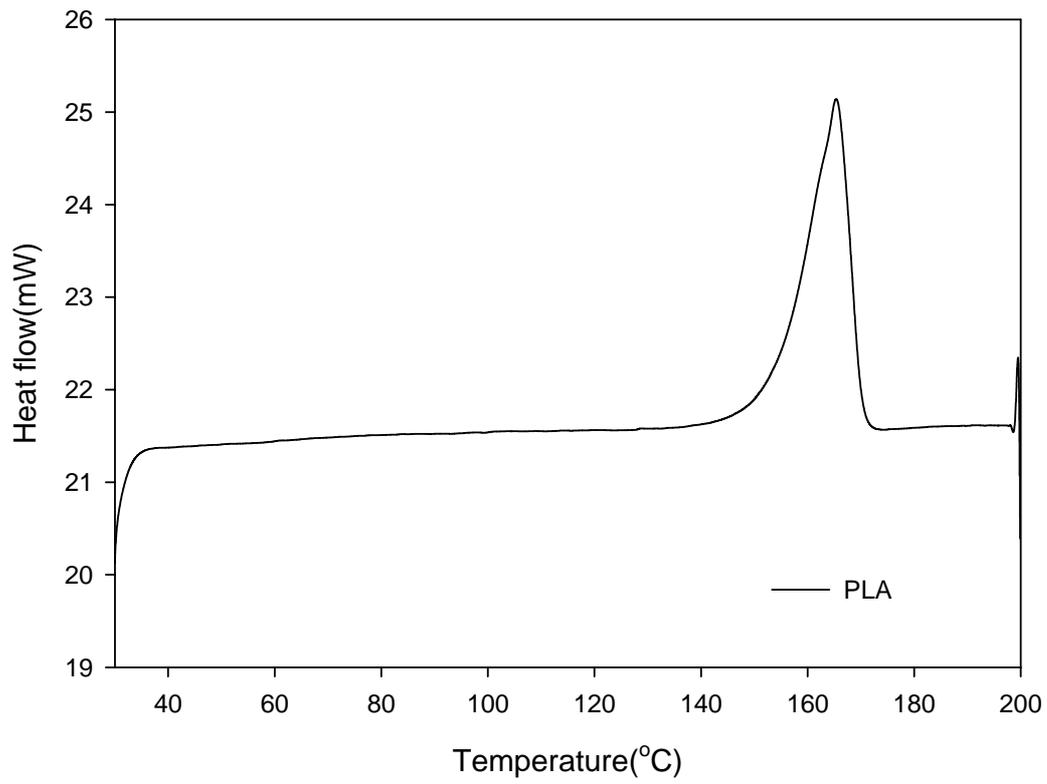


圖 5-3 聚乳酸從 30°C 升溫至 200°C 的第一次升溫 DSC 圖

5.2.1.2 熔融後的降溫過程

升溫至 200°C 之後會在 200°C 下持溫 3 分鐘，是爲了將熱歷史消除掉，持溫後再以每分鐘 1°C 的速率降溫至 30°C，如圖 5-4，可以看出約在 105°C 有一個明顯凹下的放熱峰，表示此時有產生結晶峰，有結晶的行爲發生，結晶熱約爲 -49.17J/g，此時表示是熔融後的第一次結晶，圖中顯示出聚乳酸開始發生結晶的溫度爲約 115°C，而結晶溫度 T_c 約 105°C。

5.2.1.3 第二次升溫過程

在 30°C 持溫一分鐘後是第二次的升溫，以每分鐘 10°C 的速率從 30°C 升溫至 200°C，如圖 5-8，可以看出 T_g 點約在 60°C，但還是不太明顯，升溫過程中也出現了多重熔化峰，溫度峰值大約是在 151°C 和 158°C，在第二次升溫的過程中並沒有產生結晶峰，表示高分子在降溫過程中產生較完整的結晶，所以不會發生結晶的再排列；而在恆溫後的第二次升溫也發現會有多重熔化峰的曲線產生，與第一次升溫所產生的熔化峰型態不同，熔化熱是 61.53J/g，約爲第一次升溫所測得熔化熱的 87.35%。

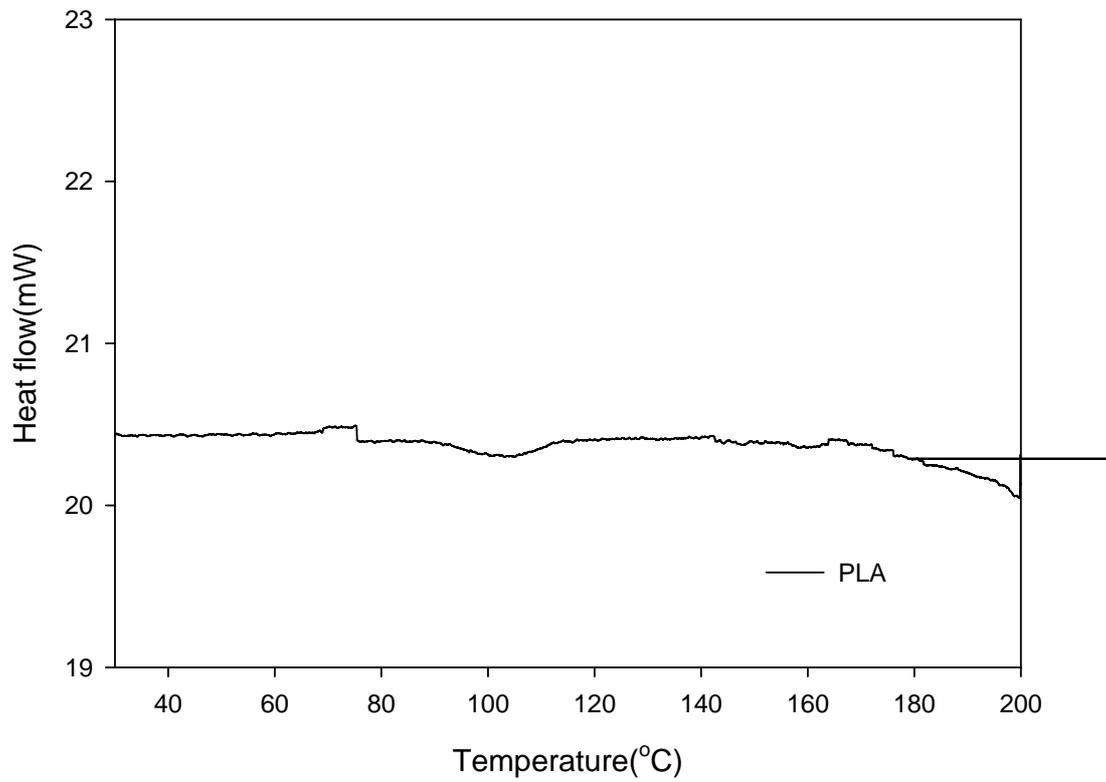


圖 5-4 聚乳酸以每分鐘 1°C 的降溫速率從 200°C 降溫至 30°C 的第一次
降溫 DSC 圖

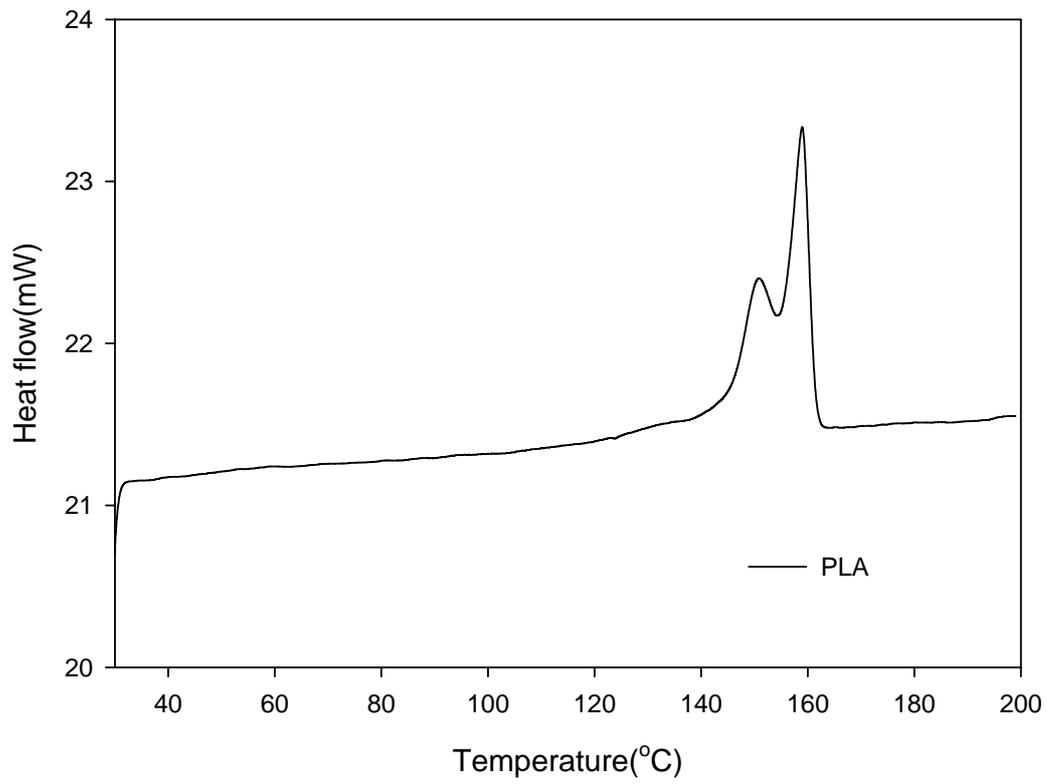


圖 5-5 聚乳酸從 30°C 升溫至 200°C 的第二次升溫 DSC 圖

5.2.2 不同系統於 1°C 降溫速率下的結晶性質

由於在聚乳酸中添加纖維素醋酸丙酸酯及偶合劑會影響聚乳酸結晶發生的速率，且因為聚乳酸在較低的降溫速率條件下才会有降溫的結晶峰產生，因此本實驗首先對聚乳酸中有添加纖維素醋酸丙酸酯及有添加偶合劑以及兩者都有添加的系統做 1°C 降溫的探討，將其熱學性質記錄在表 5-1，表 5-1 為不同系統以每分鐘 20°C 升溫至 200°C，1°C 降溫至 30°C，再以每分鐘 10°C 升溫至 200 過程中所得到的第一次和第二次升溫的熔化溫度(°C)、第二次升溫與第一次升溫之熔化熱比(J/g)、及第一次降溫結晶溫度(°C)、結晶熱(J/g)。下面將會討論表中的各項表現。

5.2.2.1 第一次升溫部份

探討 P、P2C、PT1、P2CT1 不同樣品在 1°C 降溫速率系統下的熱學性質變化，圖 5-6 為第一次升溫的 DSC 圖形，圖 5-6 的實驗操作條件為每分鐘 20°C 從 30°C 升溫至 200°C，圖中可以發現在所有的系統中第一次升溫的熔化峰大小都差不多，都有大於 50J/g 的值，而其中純的 PLA 有最大值 70.45J/g，其他都在 50 幾左右，表示在 THF 溶劑中，

降溫成膜的 PLA 會有很好的結晶產生，圖中的各項熔化峰溫度與熔化熱分別被記錄在表 5-2 中。

從表 5-2 可以發現純 P、P2C、PT1、P2CT1 熔化峰溫度分別為 166.55 °C、164.10°C、164.92°C、162.71°C，其中以純的 PLA 的溫度為最高，在熔化熱方面，純 PLA 的熔化熱為 70.45J/g，是熔化熱中最高的，而其他的熔化熱分別為 54.22 J/g、53.54 J/g、51.44J/g，可以發現所加入的添加物可能會稍微阻礙聚乳酸的結晶。

5.2.2.2 第一降溫部份

圖 5-7 為 200°C 下持溫三分鐘後以每分鐘 1°C 的降溫速率降至 30 °C 的 DSC 曲線圖，圖中可以發現只有純的 PLA 系統中才有較明顯的結晶峰產生，其結晶溫度為 105.11°C，結晶熱佔第一次升溫熔化熱的 75.69%，表示所加入的纖維素醋酸丙酸酯和偶合劑並不會幫助聚乳酸結晶的形成，且可能會降低其結晶速率，因此並沒有明顯結晶峰的產生，所以可能要以更低的降溫速率才可以讓聚乳酸產生結晶峰。

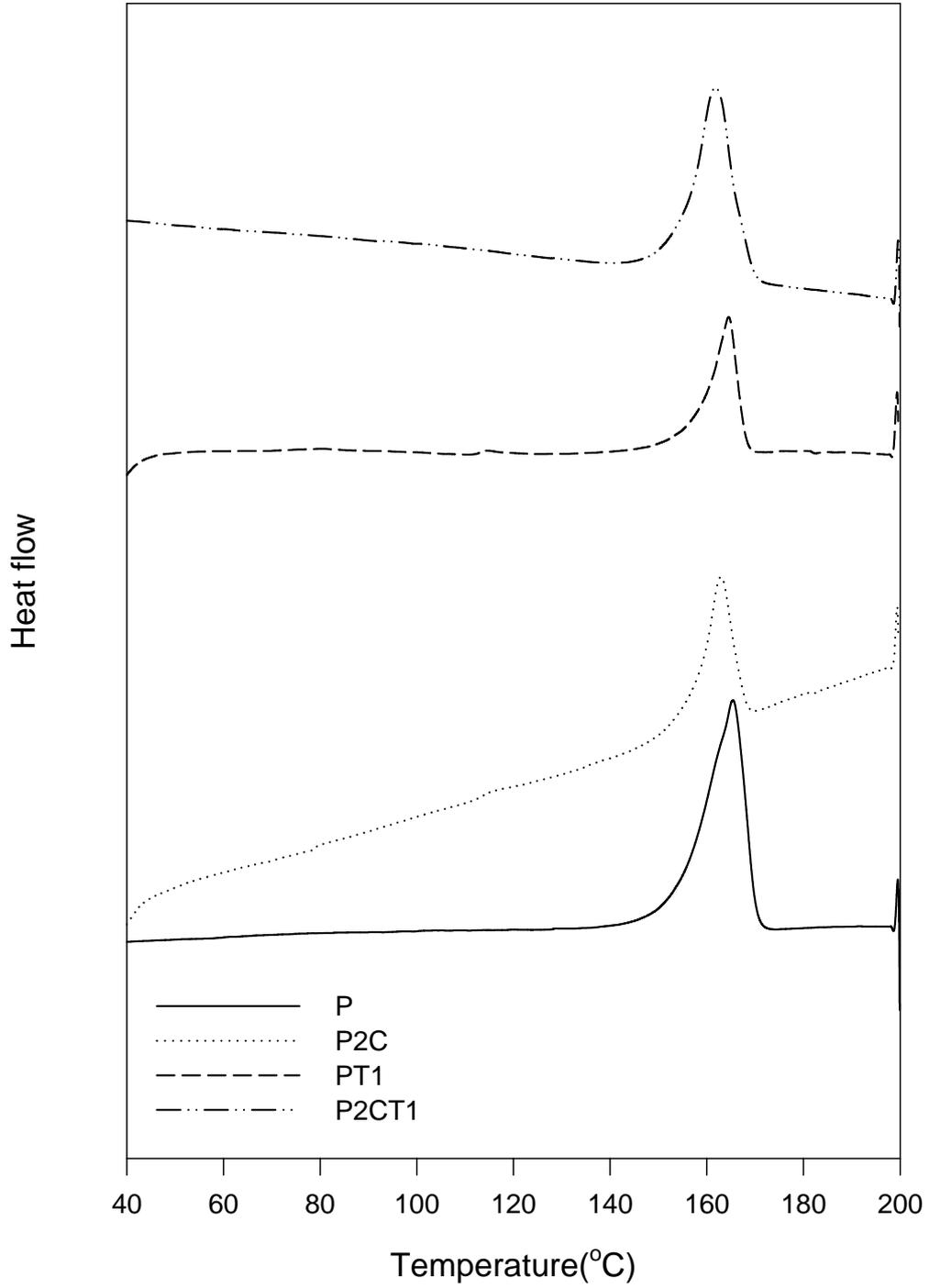


圖 5-6 1°C降溫系統中不同樣品於每分鐘 20°C之升溫速率下的第一次
升溫 DSC 曲線圖

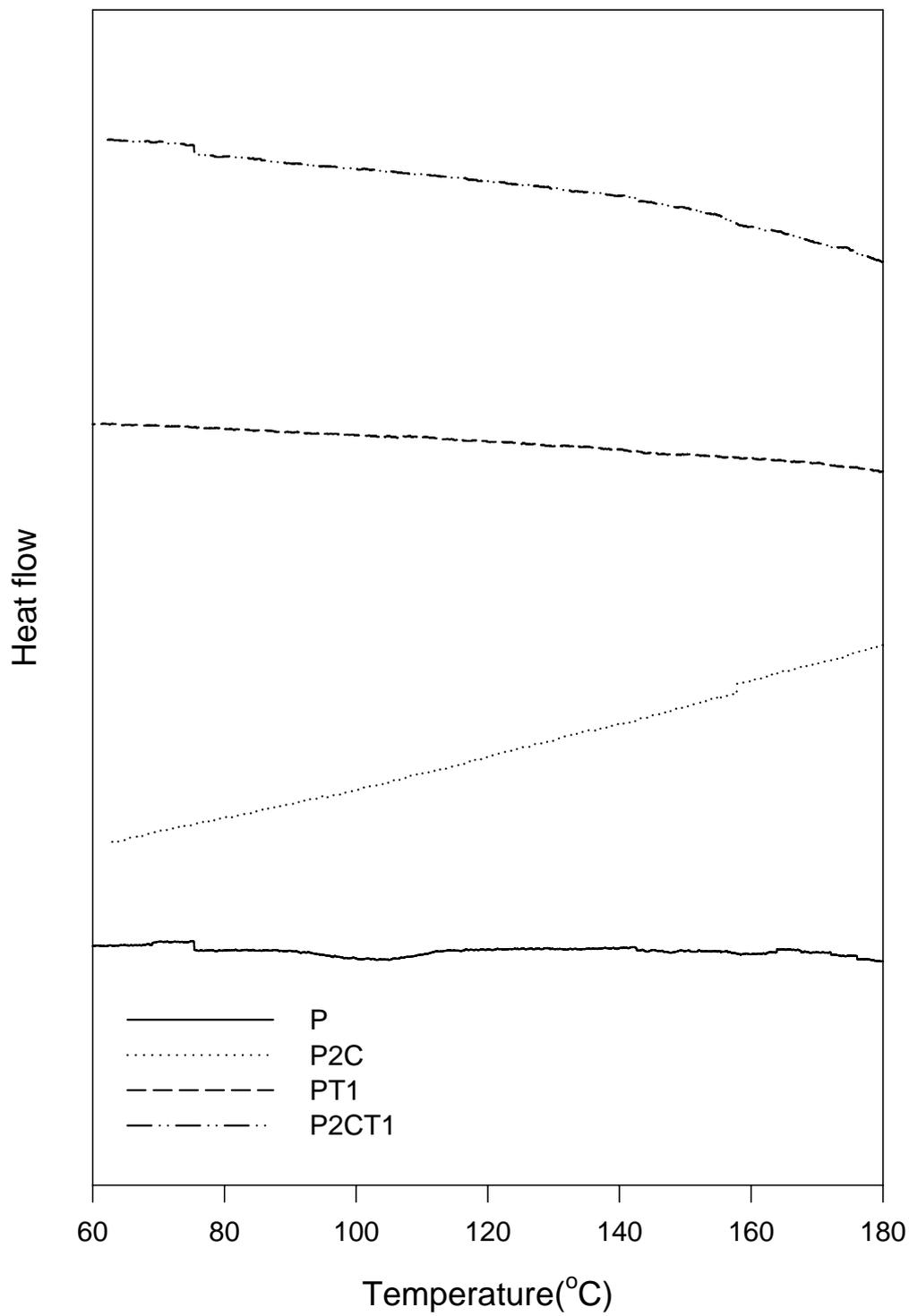


圖 5-7 1°C降溫系統中不同樣品的第一次降溫 DSC 曲線圖

表 5-1 不同系統升溫至 200°C 持溫三分鐘並以 1°C 降溫至室溫下，熔化峰溫度及所佔熱量

	P	P2C	PT1	P2CT1
第一次升溫熔化峰熔化溫度(°C)	166.55	164.10	164.92	162.71
第一次升溫熔化熱 $\Delta H_m(J/g)$	70.45	54.22	53.54	51.44
第一次降溫結晶峰結晶溫度(°C)	105.11	-a-	--	--
第一次降溫結晶熱佔第一次升溫熔化熱百分比	75.69%	--	--	--
第二次升溫高低熔化峰熔化溫度(°C)	151.02、158.91	163.65	163.33	148.10、156.42
第二次升溫總熔化熱佔第一次升溫熔化熱之比例	87.35%	15.50%	12.98%	7.85%
第二次升溫再結晶峰結晶溫度(°C)	--	--	--	113.70

a：結晶峰不易辨識

5.2.2.3 第二次升溫部份

圖 5-8 為 1°C 降溫至 30°C 之後，再以每分鐘 10°C 的升溫速率加熱至 200°C 的第二次升溫圖形，圖形上 P2C、PT1、P2CT1 都有明顯的 T_g 值分別為 64°C、63°C、55°C，圖中可以發現熔化峰會出現兩種不同溫度的峰，在純 PLA 系統中分別為 151.02°C、158.91°C，且在不同系統中的熔化熱大小會不一樣，而在 P2C、PT1 的系統中卻沒有發現兩個熔化峰，且其熔化熱明顯變得很小，分別為 8.45J/g 和 6.96J/g，熔化峰溫度為 163.65°C 和 163.33°C，表示熔融後 PLA 所產生的結晶變得很少，而在 P2CT1 系統中卻有出現兩個熔化峰，溫度分別為 148.10°C、156.42°C，甚至還有出現了再結晶的峰，表示 PLA 在此降溫系統中結晶並未完全，因為有再結晶峰產生，P2CT1 中我們在算其第二次升溫熔化熱時，所取的 baseline 會將再結晶峰與第二次升溫熔化峰一起算進去。

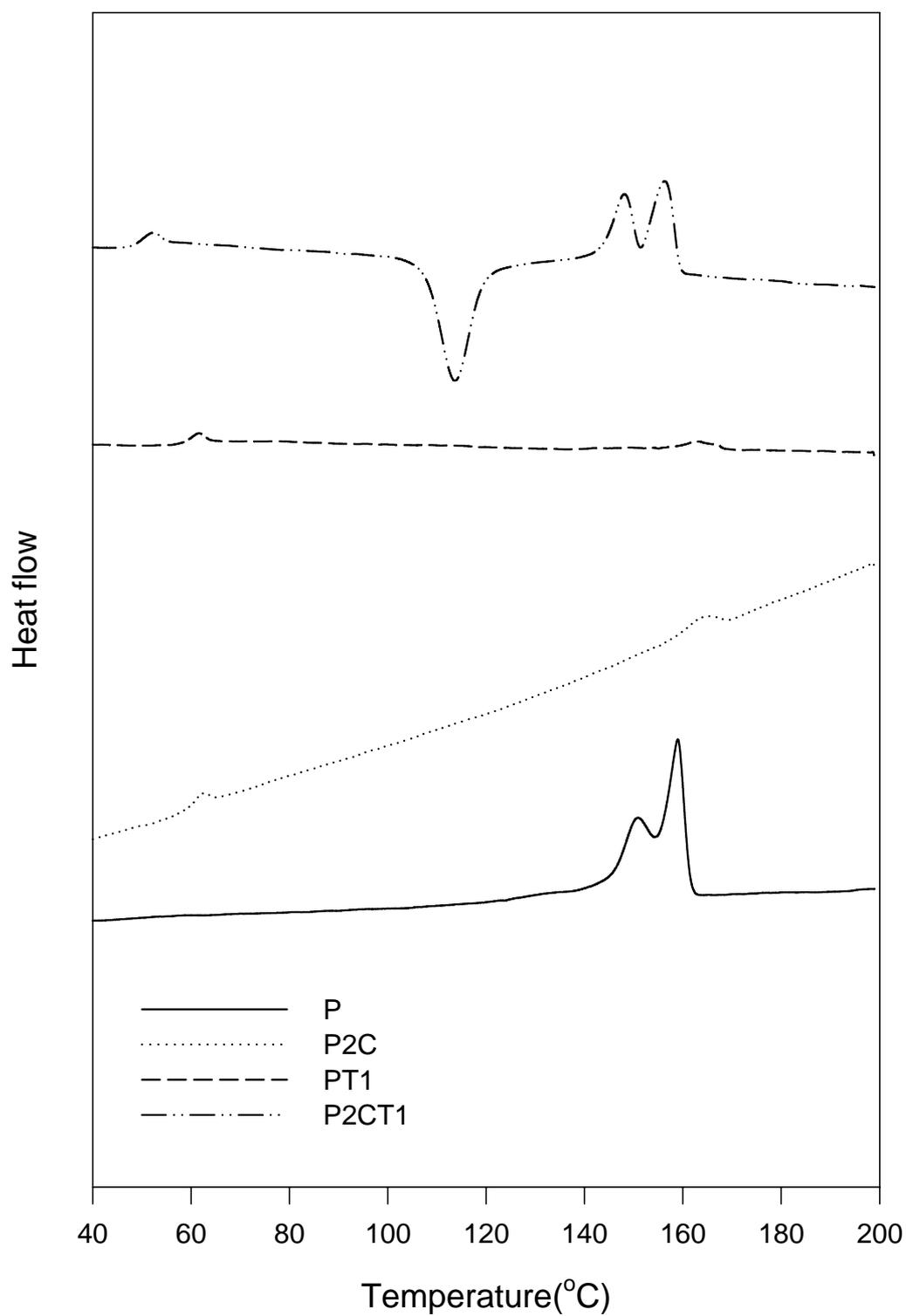


圖 5-8 1°C降溫系統中不同樣品於每分鐘 10°C之升溫速率下的第二次升溫 DSC 曲線圖

5.3 120°C 恆溫一小時對結晶性質的影響

在之前所做的 1°C 降溫的實驗中我們知道在聚乳酸中添加醋酸纖維素及偶合劑不容易在降溫過程中觀察到結晶峰，因此我們接下來探討 PLA/CAP/Ti102 系統在 120°C 下持溫一小時的熱學性質變化，也將其熱學性質記錄在表 5-3~5-5，表 5-3 為不同系統以每分鐘 20°C 升溫至 200°C，10°C 降溫至 120°C 後持溫一個小時，再以相同降溫速率降至 30°C，然後用每分鐘 10°C 再升溫至 200°C，過程中所得到的第一次和第二次升溫的熔化溫度(°C)、第二次升溫與第一次升溫之熔化熱比(J/g)下面將會再討論表中的各項表現，而在持溫的系統中，我們也在 PLA/CAP 混合系統中選用了另一支偶合劑 Titanate108 來與 Titanate102 來作比較。

5.3.1 不同系統於 120°C 恆溫一小時

5.3.1.1 第一次升溫部份

圖 5-9 是在探討聚乳酸中添加不同的添加物在 120°C 下持溫一小時的第一次升溫圖形，以每分鐘 20°C 從 30°C 升溫至 200°C，由圖中可

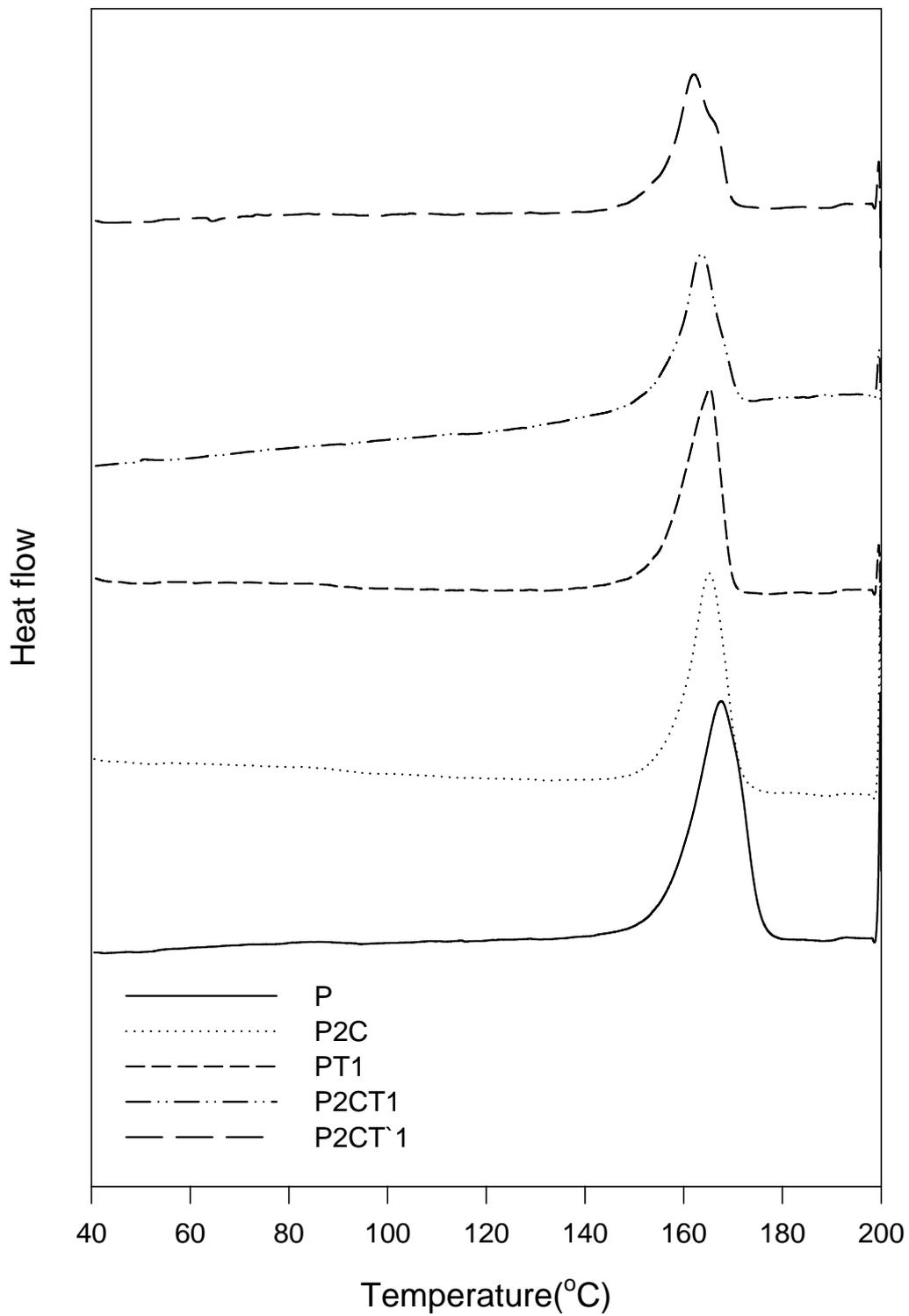


圖 5-9 不同樣品於每分鐘 20°C 之升溫速率下的第一次升溫 DSC 曲線

圖

以發現純 PLA 的熔化峰溫度 167.58°C 及熔化熱 70.45J/g 都是最大的，其餘系統 P2C、PT1、P2CT1、P2CT`1 的熔化峰溫度分別為 165.24°C、165.21°C、163.54°C，其中在 P2CT`1 系統中出現雙重熔化峰其溫度為 161.89°C、165.57°C，而熔化熱分別為 54.22J/g、53.54 J/g、51.44J/g、45.87 J/g，在第一次升溫所得到的 PLA 熔化熱都有相當大的值，表示不管在哪個系統中 PLA 在溶劑 THF 中的都有相當好的結晶發生。

5.3.1.2 第二次升溫部份

在圖 5-10 中，探討在聚乳酸中添加不同的添加物在 120°C 下持溫一小時的第二次升溫圖形，經過 120°C 恆溫的結晶再排列後降溫至 30°C，再以每分鐘 10°C 升溫至 200°C，我們發現：第二次的熔化峰都有雙重熔化峰的情形產生，而且第二次升溫的熔化熱都比第一次升溫的熔化熱還來得小，在 P2CT`1 的系統中熔化熱是最小的，在高、低熔化峰中也發現低溫熔化峰的峰值都比高溫熔化峰的峰值大，在升溫過程中並沒有發現有再結晶排列的情形發生，因此並沒有結晶峰的曲線產生，而 P、P2C、PT1、P2CT1、P2CT`1 各個系統的第二次升溫總熔化熱佔第一次升溫熔化熱的比分別為：95.86%、60.79%、79.83%、75.49%、29.52%，純 PLA 的第二次升溫熔化熱比還是最高的，從第二

次升溫的熔化熱中我們可以知道：CAP 與 Ti 的存在會使 PLA 在 120
°C 恆溫的結晶變得比較少。

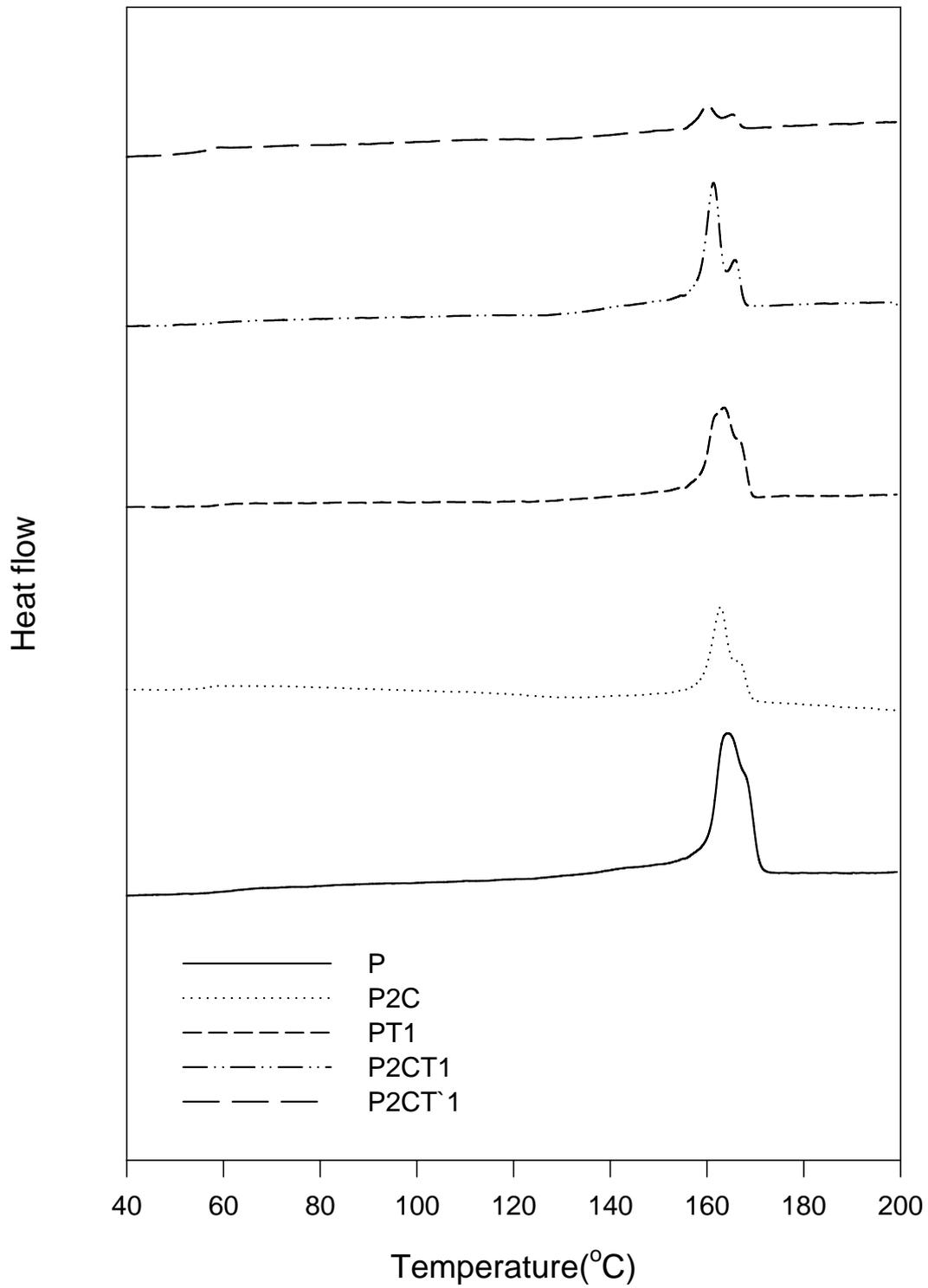


圖 5-10 不同樣品於每分鐘 20°C 之升溫速率下的第二次升溫 DSC 曲線

圖

表 5-2 不同系統在 120°C 下恆溫一小時，熔化峰溫度及所佔熱量

	P	P2C	PT1	P2CT1	P2CT 1
第一次升溫熔化峰溫度(°C)	166.55	164.10	164.92	162.71	161.89、165.57
第一次升溫熔化熱 $\Delta H_m(J/g)$	70.45	54.22	53.54	51.44	45.87
第二次升溫高低熔化峰溫度(°C)	164.28、167.83	162.78、166.41	163.43、166.60	162.59、167.05	160.13、165.37
第二次升溫總熔化熱 佔第一次升溫熔化熱 之比例	95.86%	60.79%	79.83%	75.49%	29.52%
第二次升溫再結晶峰 結晶溫度(°C)	-a-	--	--	--	--

a：不易辨識

5.3.2 聚乳酸/CAP 不同重量比的恆溫結晶

5.3.2.1 第一次升溫部份

在圖 5-11 中，我們討論聚乳酸/CAP 不同重量比與相同偶合劑含量混合系統中的 DSC 第一次升溫圖形，操作條件與圖 5-9 相同，由圖中我們發現：與之前所討論的圖形有相似的情形是 PLA 第一次升溫的結晶熱都維持蠻大的值，約在 50 幾 J/g 左右，而在添加 CAP 百分比率為 0%、10%、20%、30%、40% 第一次升溫的熔化熱分別為：53.54 J/g、55.60 J/g、51.44 J/g、37.29 J/g、53.55 J/g，可見如同之前所討論一樣，對於 PLA 在溶劑 THF 中的所得的結晶，並不會受到 CA 含量的增加而有很大的影響，從圖 5-13 中我們也可以看出這個情形，在 30%、40% 中的第一次升溫熔化峰出現了雙重熔化峰現象，熔化峰溫度與熔化熱記錄在表 5-4 中。

5.3.2.2 第二次升溫部份

從圖 5-12，為聚乳酸/CAP 不同重量比與相同偶合劑含量混合系統中的 DSC 第二次升溫圖形，實驗的操作條件與圖 5-10 相同，由圖

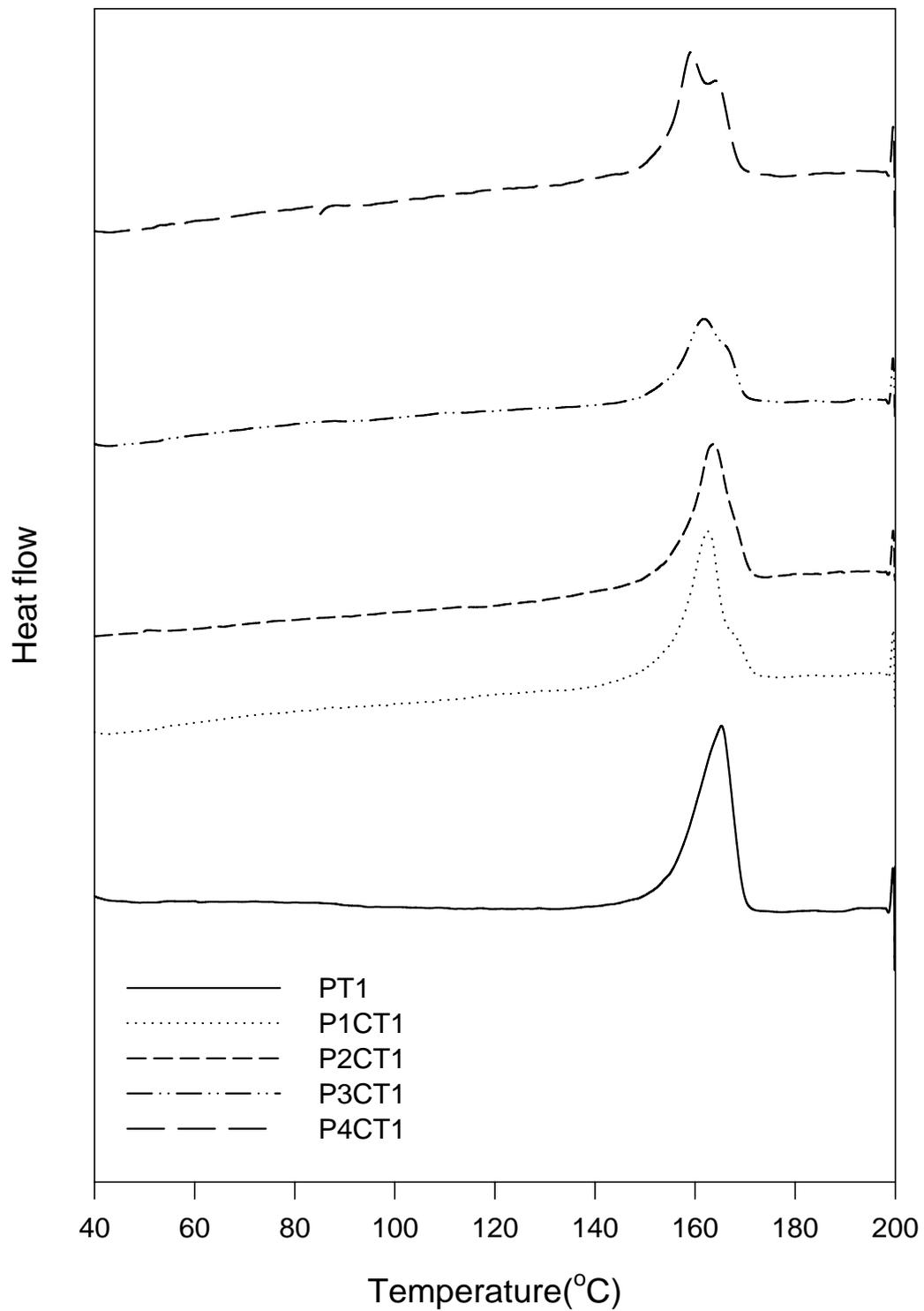


圖 5-11 聚乳酸/CAP 不同重量比於每分鐘 20°C 之升溫速率下的第一次升溫 DSC 曲線圖

可以發現在第二次升溫的圖型中會有再結晶的峰產生，而 0%、20% 並沒有出現，也都有雙重熔化峰產生，低溫熔化峰都比高溫熔化峰還要大，除了 40%例外，而在添加 CAP 百分比率為 0%、10%、20%、30%、40%第二次升溫的總熔化熱佔第一次升溫熔化熱比分別為：79.83%、58.85%、75.49%、51.54%、19.10%，從圖 5-14 可看出似乎是有隨著 CAP 含量越大熔化熱所佔百分比越小的趨勢，CAP 含量越大在 10%、30%、40%中的再結晶峰的溫度為 123.91°C、122.74°C、114.23°C，再結晶的溫度也跟著降低。

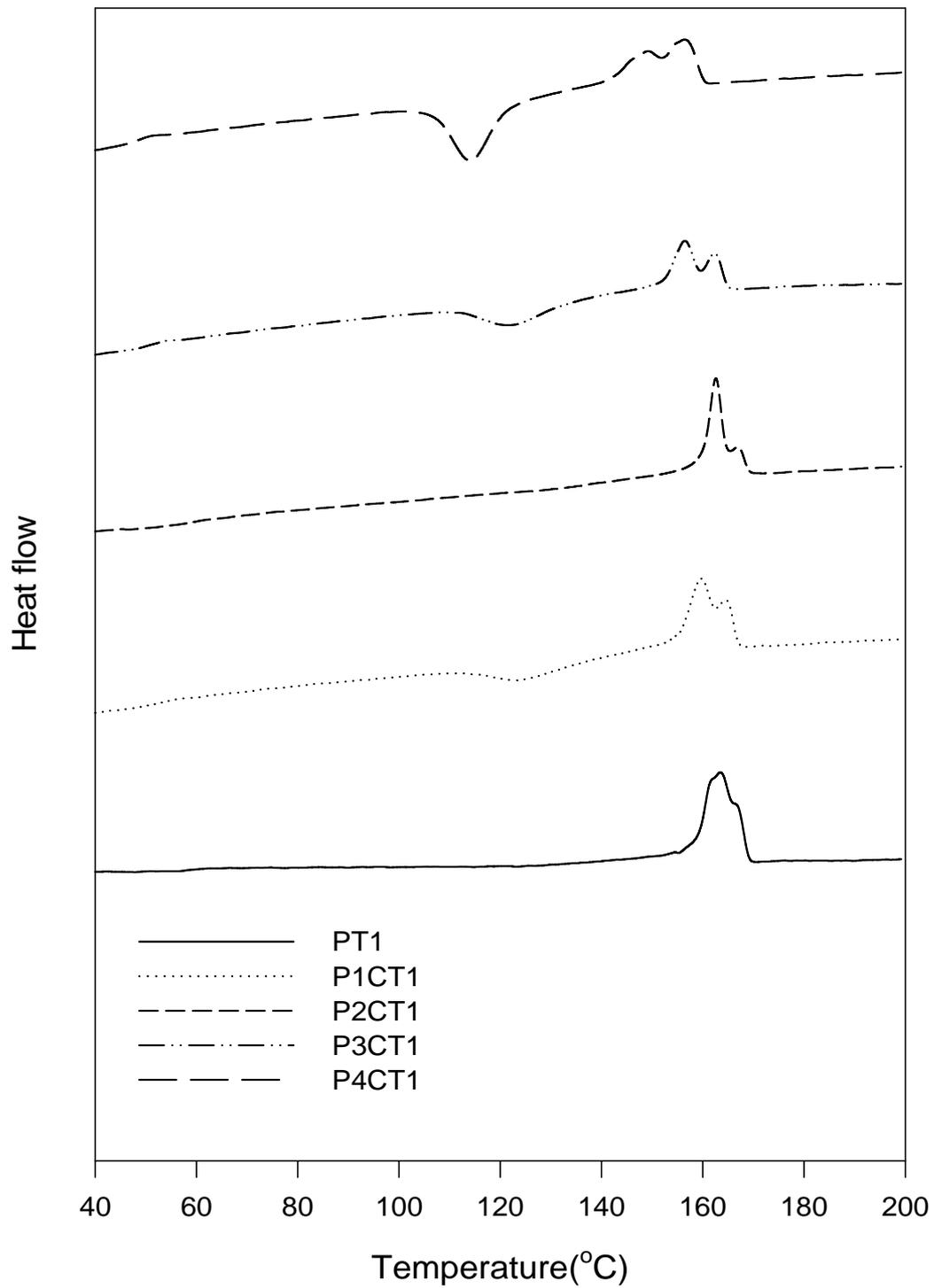


圖 5-12 聚乳酸/CAP 不同重量比於 120°C 持溫一小時降溫至 30°C 後每分鐘 10°C 之升溫速率下的第二次升溫 DSC 曲線圖

表 5-3 不同重量比之聚乳酸/CA 混合系統在 120°C 下恆溫一小時，熔化峰溫度及所佔熱量

	PT1	P1CT1	P2CT1	P3CT1	P4CT1
第一次升溫熔化峰溫度(°C)	165.21	162.54	162.71	161.88、165.23	159.22、163.15
第一次升溫熔化熱 ΔH_m (J/g)	53.54	55.60	51.44	37.29	53.55
第二次升溫高低熔化峰 熔化溫度(°C)	163.43、166.60	159.59、164.73	162.59、167.05	156.43、162.47	149.31、156.51
第二次升溫總熔化熱佔 第一次升溫熔化熱之比 例	79.83%	58.85%	75.49%	51.54%	19.10%
第二次升溫再結晶峰結 晶溫度(°C)	--	123.91	--	122.74	114.23

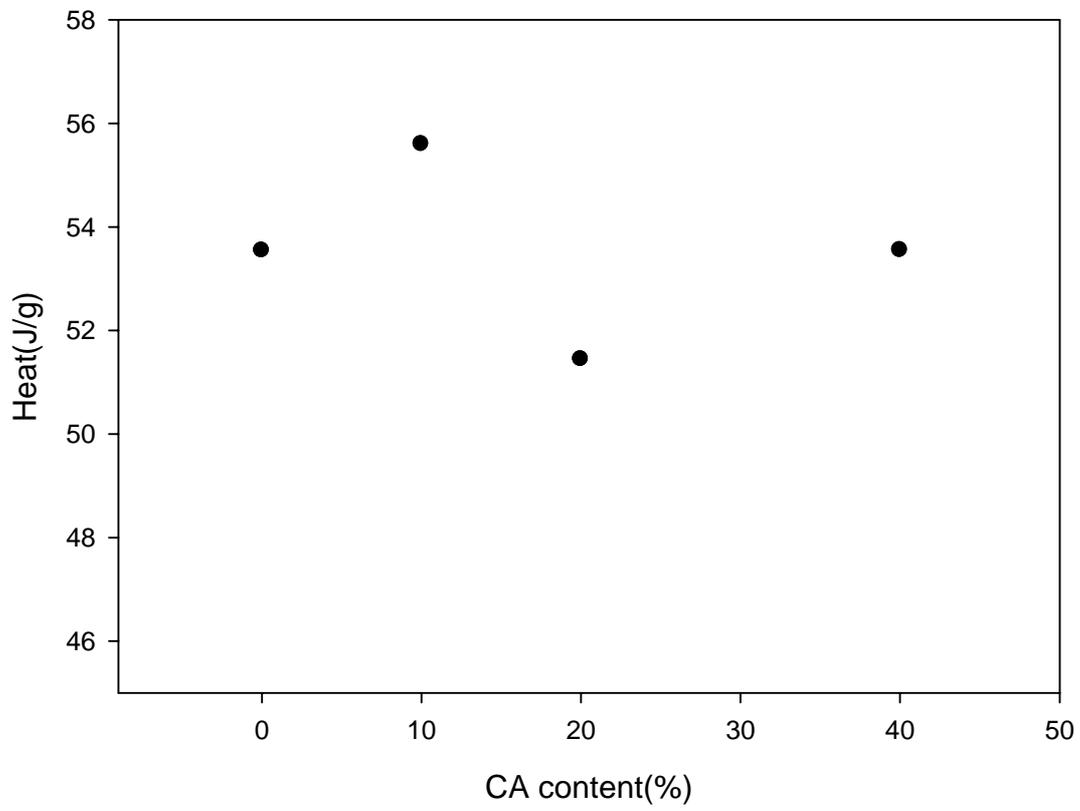


圖 5-13 聚乳酸/CAP 不同重量比之第一次升溫的融化熱變化趨勢圖

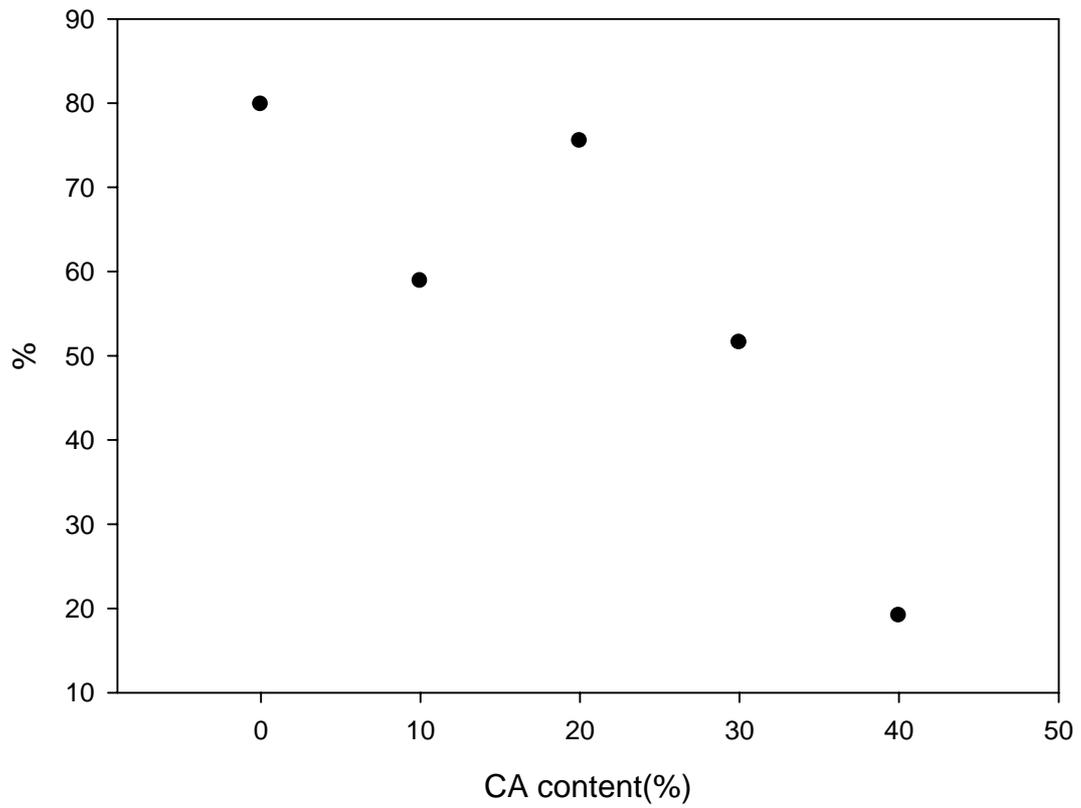


圖 5-14 聚乳酸/CAP 不同重量比第二次升溫融化熱佔第一次升溫融化熱之百分比變化趨勢圖

5.3.3 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑於 120°C 恆溫 一小時

5.3.3.1 第一次升溫部份

圖 5-15 為在聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑於 120°C 恆溫一小時的系統中，以每分鐘 20°C 從 30°C 升溫至 200°C 的第一次升溫 DSC 曲線，圖中可以發現：與之前所討論的情形一樣，第一次升溫的熔化熱都維持在蠻大的值，在 50J/g 與 60J/g 之間，表示 Ti 的含量對 PLA 在 THF 的結晶並沒有很大的影響，且在 0.625% 與 5.0% 有不明顯的雙重熔化峰出現。在表 5-5 中紀錄了不同系統的熔化峰溫度與熔化熱，添加不同含量 Ti 為 0%、0.625%、1.25%、2.5%、3.75%、5.0% 的第一次升溫熔化熱分別為：54.22J/g、53.19 J/g、51.44 J/g、54.55 J/g、58.48 J/g、59.65 J/g，從圖 5-17 可以看出中間有先降低後升高的趨勢。

5.3.3.2 第二次升溫部份

在圖 5-16 中，是添加不同含量 Titanate 偶合劑在聚乳酸與 CAP

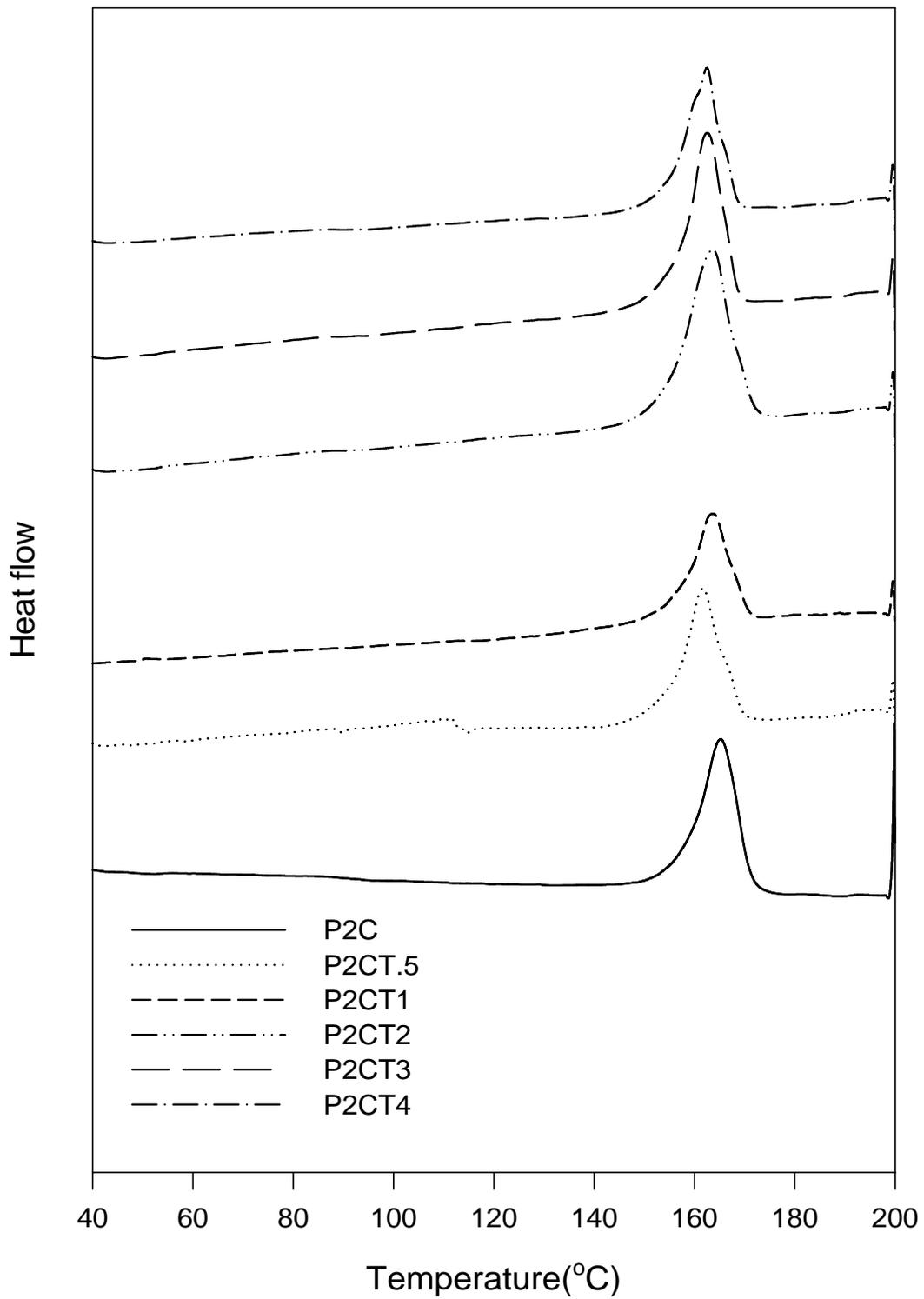


圖 5-15 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑於每分鐘
20°C之升溫速率下的第一次升溫 DSC 曲線圖

中於 120°C 恆溫一小時的系統中，以每分鐘 10°C 從 30°C 升溫至 200°C 的第二次升溫 DSC 圖，從圖中看出在 0% 與 1.25% 中並未產生結晶峰，在 0.625%、2.5%、3.75%、5.0% 中的結晶峰溫度分別為：121.12°C、129.13°C、121.10°C、131.08°C，且在添加不同含量 Ti 為 0%、0.625%、1.25%、2.5%、3.75%、5.0% 的第二次升溫總熔化熱佔第一次升溫熔化熱的百分比分別為：60.79%、26.36%、75.47%、17.36%、28.59%、57.59%，在雙重熔化峰中也是低溫熔化峰的峰值比較大，從圖 5-18 中，雖然添加偶合劑會降低 PLA 的結晶速率，但當偶合劑的含量增加時似乎對 PLA 結晶的影響會比較小。

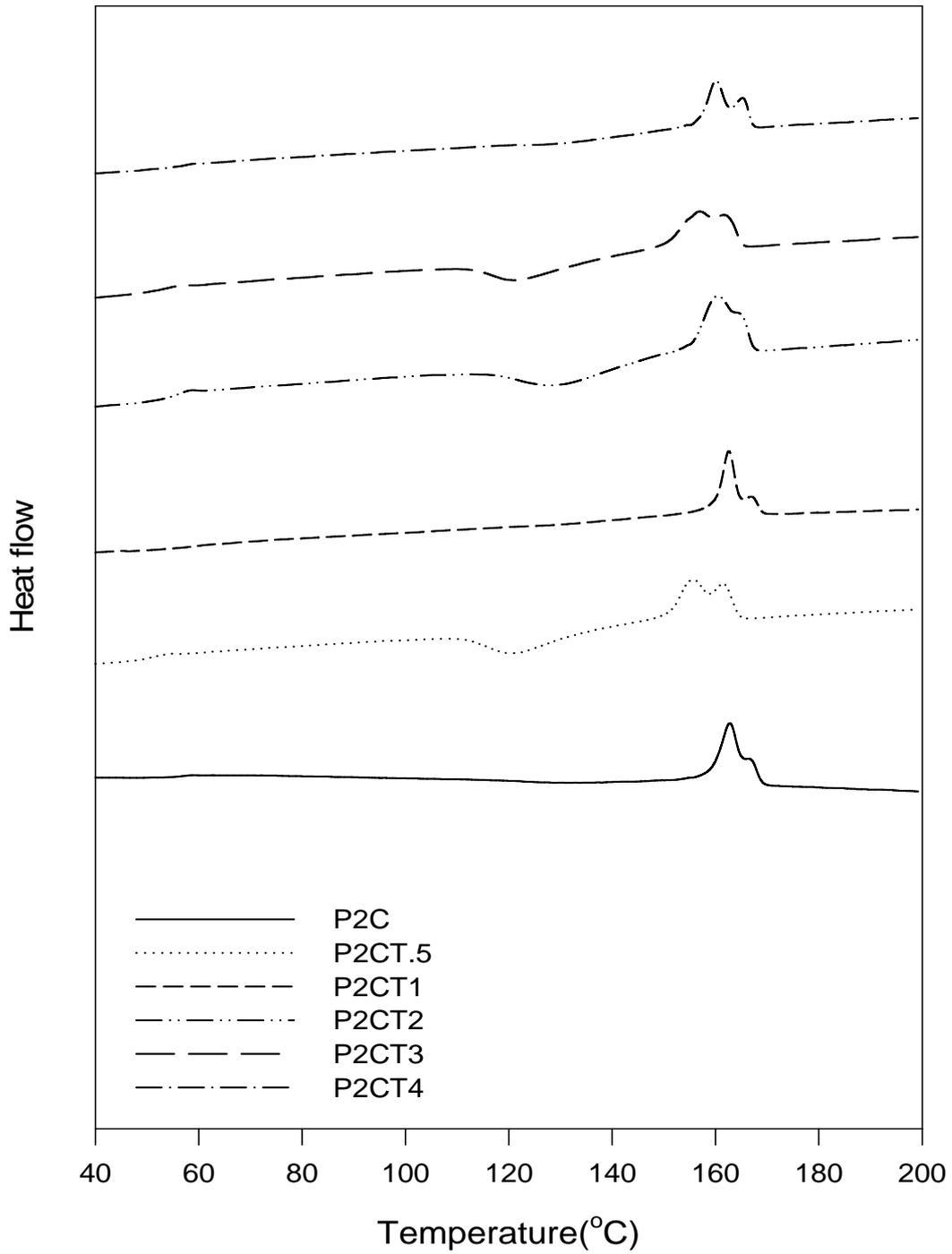


圖 5-16 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑於 120°C 持
 溫一小時降溫至 30°C 後每分鐘 10°C 之升溫速率下的第二次升溫 DSC

曲線圖

表 5-4 聚乳酸/CA 混合系統中添加不同偶和劑含量在 120°C 下恆溫一小時，熔化峰溫度及所佔熱量

	P2C	P2CT.5	P2CT1	P2CT2	P2CT3	P2CT4
第一次升溫熔化峰溫度(°C)	165.24	161.55、165.87	162.71	163.52	162.53	158.46、162.52
第一次升溫熔化熱 $\Delta H_m(J/g)$	54.22	53.19	51.44	54.55	58.48	59.65
第二次升溫高低熔化峰 熔化溫度(°C)	162.78、166.41	155.76、161.65	162.59、167.05	160.41、164.52	156.91、161.83	160.07、165.33
第二次升溫總熔化熱佔 第一次升溫熔化熱之比例	60.79%	26.36%	75.49%	17.36%	28.59%	57.59%
第二次升溫再結晶峰結 晶溫度(°C)	--	121.12	--	129.13	121.10	131.08

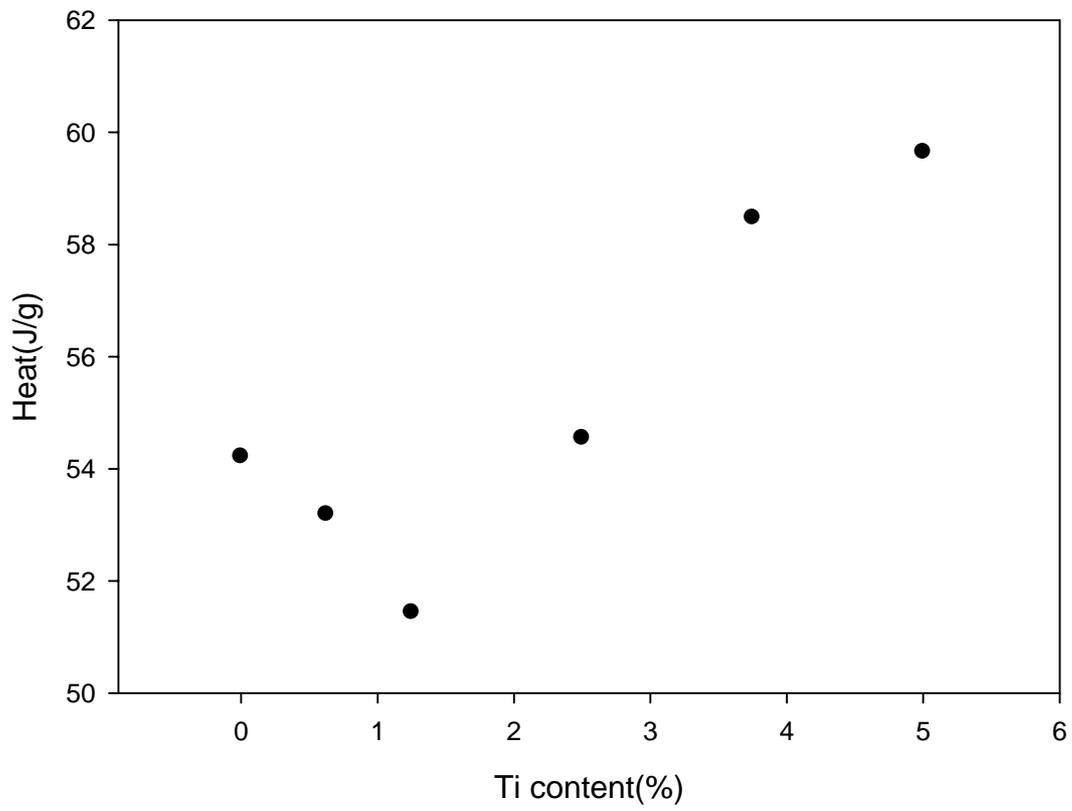


圖 5-17 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑系統中第一次升溫的融化熱變化趨勢圖

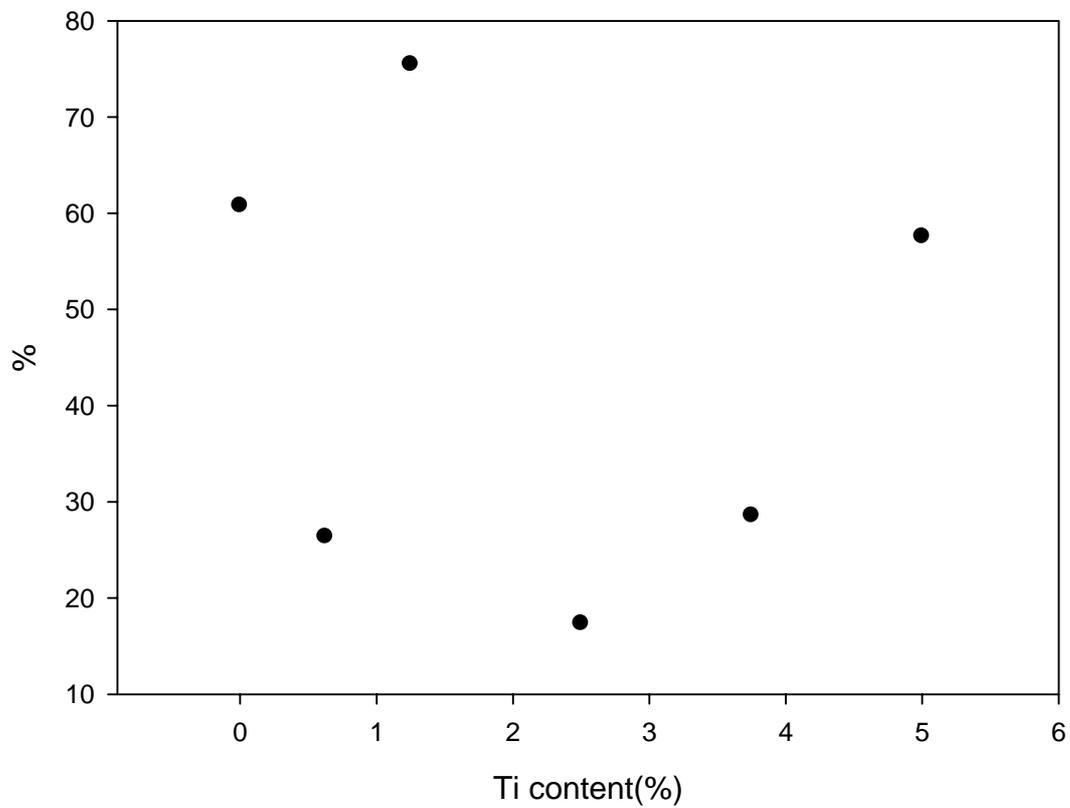
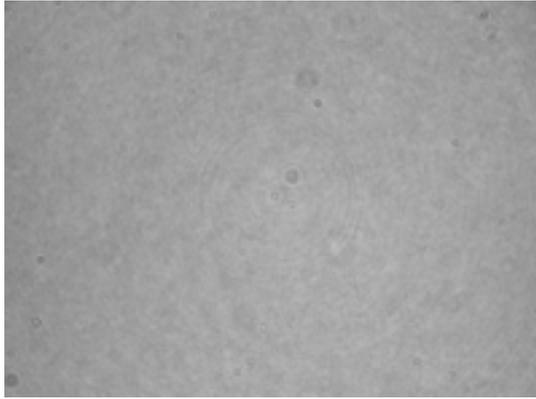


圖 5-18 聚乳酸/CAP(20%)添加不同含量 Titanate102 偶合劑系統中第二次升溫的融化熱佔第一次升溫融化熱百分比之變化趨勢圖

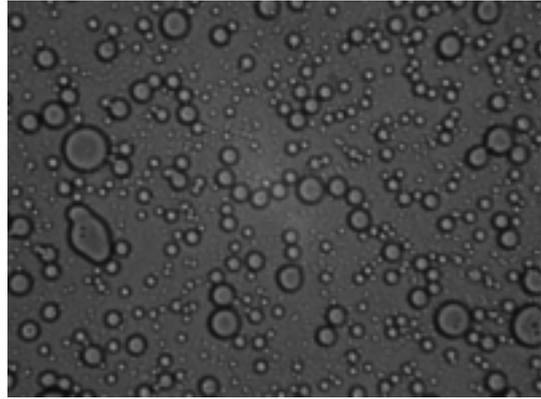
5.4 偏光顯微鏡(POM)的觀察

在 POM 的觀察中，我們將操作的條件設定成與 DSC 的操作條件相同，將 sample 升溫至 200°C 持溫三分鐘，並在蓋玻片上施加一個壓力，使 sample 在兩玻片中厚度變小受熱更均勻也更容易觀察到 PLA 的結晶，再以每分鐘 10°C 的降溫速率從 200°C 降溫至 120°C 持溫一小時，去觀察在這溫度變化的過程中 PLA 結晶的生長情況，我們分別去觀察純 PLA、P2C、PT1、P2CT1、P2CT`1 的系統，圖 5-19 中，是在 200°C 下持溫三分鐘之各個不同系統的 POM 圖，由圖 5-19b 中我們可以知道 CAP 經過三分鐘持溫已經有溶解了且在聚乳酸中有很大的分散相，比較圖 5-19b 與圖 5-19d 兩圖可以知道加入偶合劑 Ti102 似乎對 CAP 在聚乳酸的分散會有幫助，因為圖中的 CAP 分散相有變得比較小了，圖 5-19e 是加入另一支偶合劑 Ti108，圖中可以看到 CAP 形成了連結相，所以 Ti108 對於 CAP 在 PLA 中的分散性似乎是沒有什麼幫助。在 POM 的實驗中透過持溫一小時中去觀察顯微鏡鏡頭下的 PLA 結晶數目以及三十分鐘時 PLA 的結晶所佔鏡頭之面積比例，由圖 5-20 中，我們可以觀察到，個別添加 CAP 還有偶合劑都會使得 PLA 的結晶變差、結晶速率變慢，因為比較圖 5-20a、b、c、e 知道純 PLA 結晶的在鏡頭下已經長滿了，而在 P2C 與 PT1 卻還有未

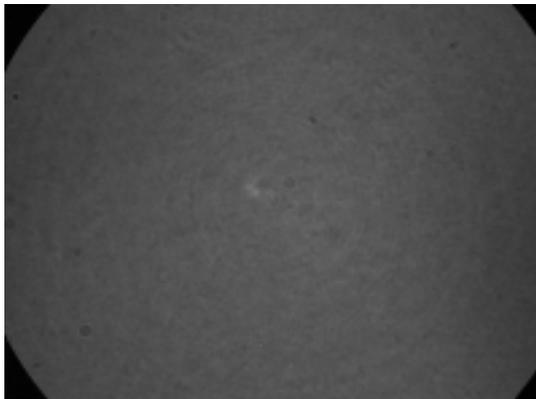
長晶的部份，若在 PLA 中同時存在 CAP 和偶合劑 Ti102 與 Ti108，雖然 PLA 結晶的速率也會變慢但是卻沒有比單獨添加的系統影響得大，從 POM 的圖上也可以看出若在 CAP 存在的系統中 PLA 所長出來的球晶並沒有比單純 PLA 的球晶生長得好。在我們的實驗中也發現一個有趣的現象，如圖 5-21 與圖 5-22 中，與其他組的操作條件相同情況下，圖 5-21 中因為 CAP 的相接在一起形成較大的相，所以 PLA 會沿著 CAP 表面長出穿晶的結晶型態，研判可能是因為當 CAP 在 PLA 中的分散相較大時，在 CAP 的表面會聚集了較多的晶核而構成穿晶形成的條件。



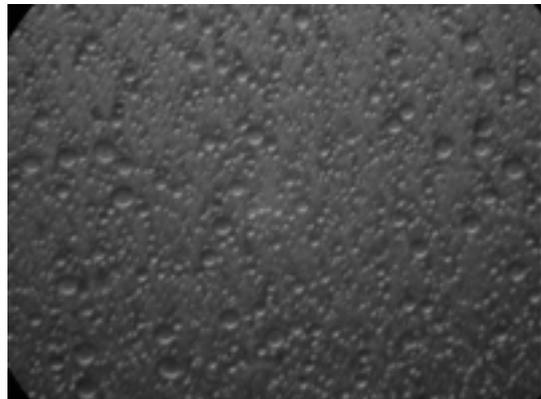
a.PLA



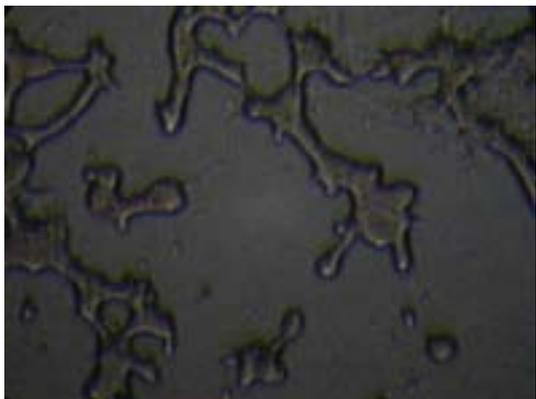
b.P2C



c.PT1

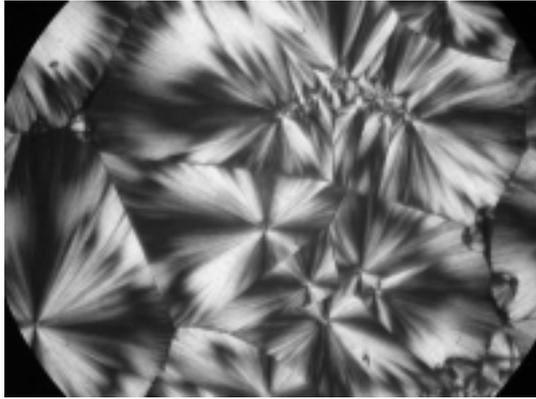


d.P2CT1

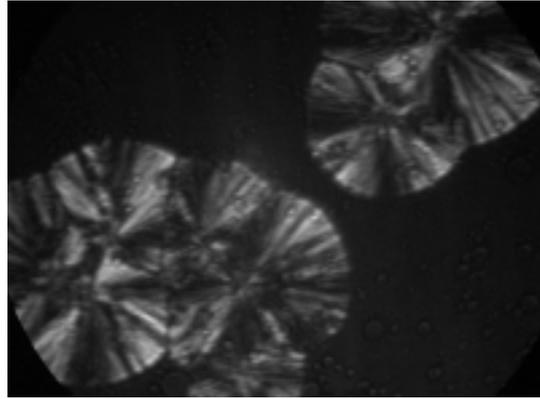


e.P2CT1

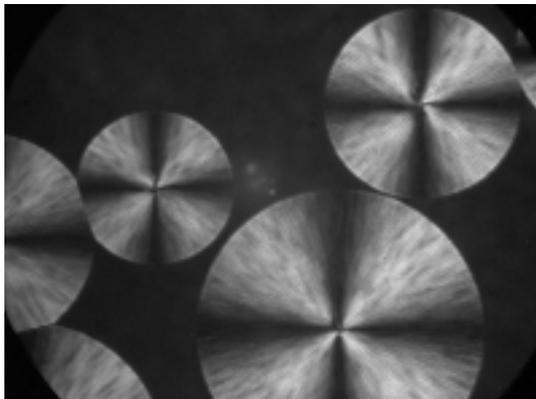
圖 5-19 200°C 下持溫三分鐘的 POM 圖(×400 倍)



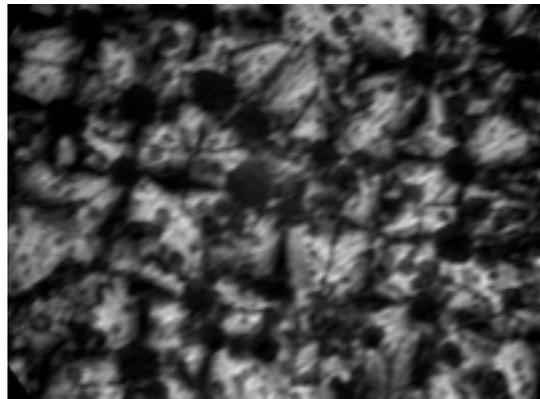
a. PLA



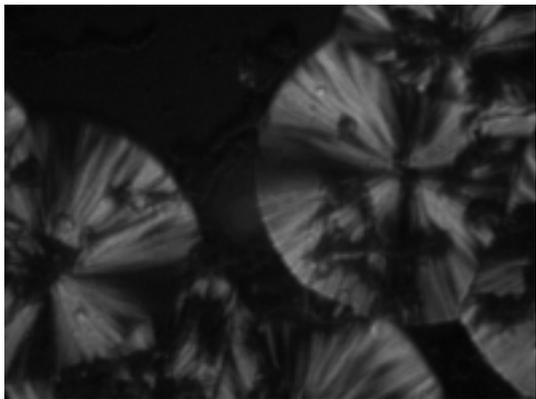
b. P2C



c. PT1



d. P2CT1



e. P2CT1

圖 5-20 120°C 下持溫一小時的 POM 圖(×400 倍)

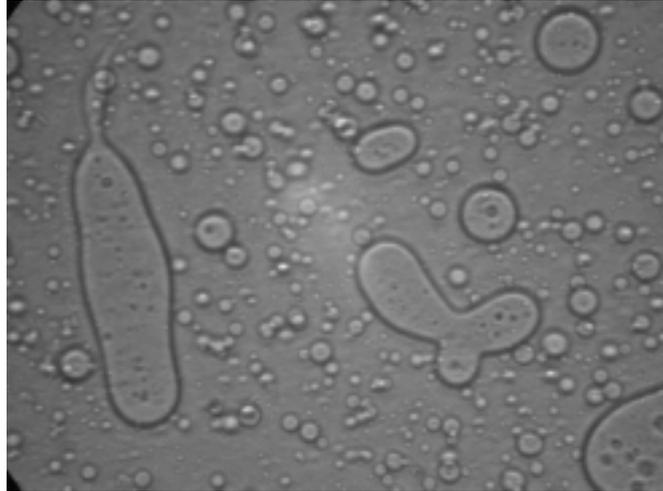


圖 5-21 P2C 於 200°C 持溫三分鐘的 POM 圖(x400 倍)

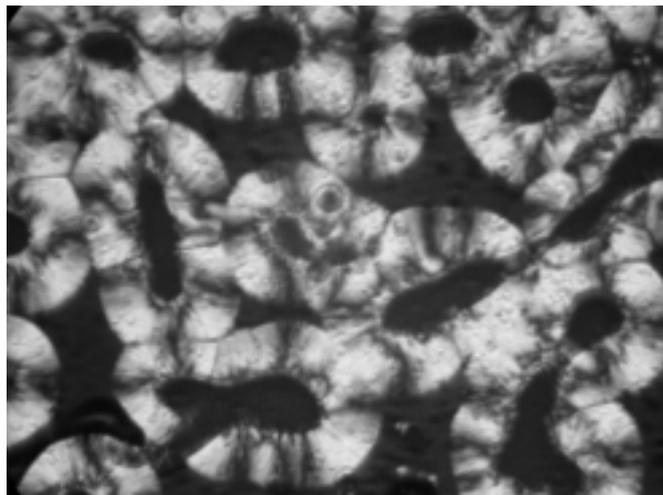


圖 5-22 P2C 於 120°C 恆溫一小時之 POM 圖(x400 倍)

5.5 SEM 的圖形

圖 5-23~5-27 為我們觀察純 PLA 及在 PLA 中添加 CAP 及偶合劑的 SEM 圖，圖 5-23，PLA 在溶劑 THF 中結晶出來的形態很像落葉堆疊在一起或是像珊瑚礁型態，可以看出 PLA 的晶粒是分散的，中間充滿著孔隙，而在添加 CAP 與偶合劑的 SEM 圖中，圖 5-24 與圖 5-26 中發現其型態也都是類似珊瑚礁狀的堆疊，但是 CAP 的含量變多，PLA 的晶粒間似乎連接情形變好。

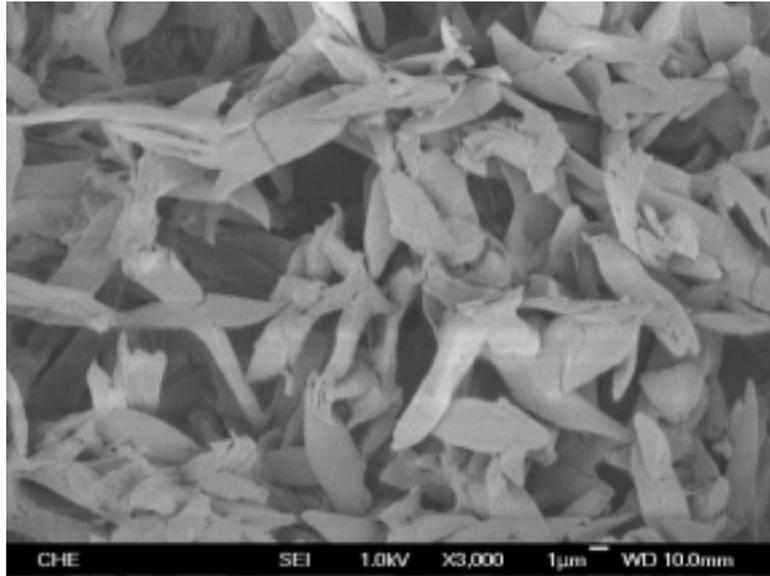


圖 5-23 純 PLA 斷裂面的 SEM 圖(×3000 倍)

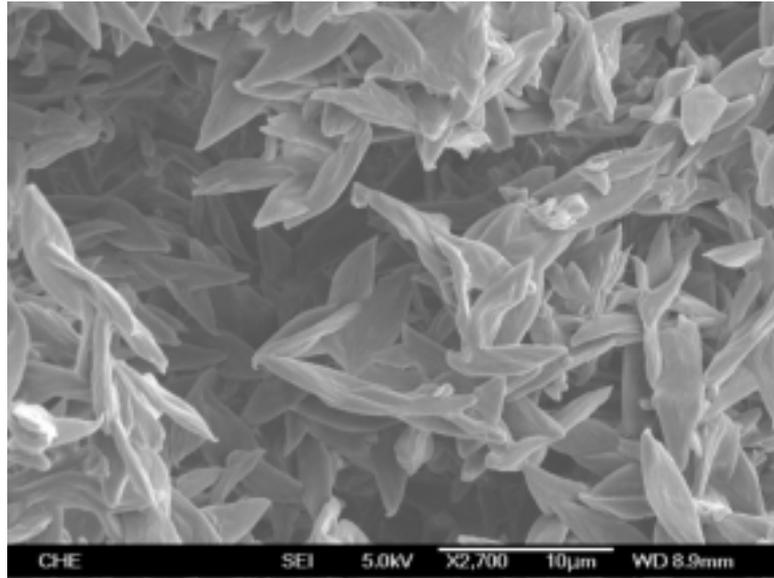


圖 5-24 P2CT1 之斷裂面的 SEM 圖($\times 2700$ 倍)

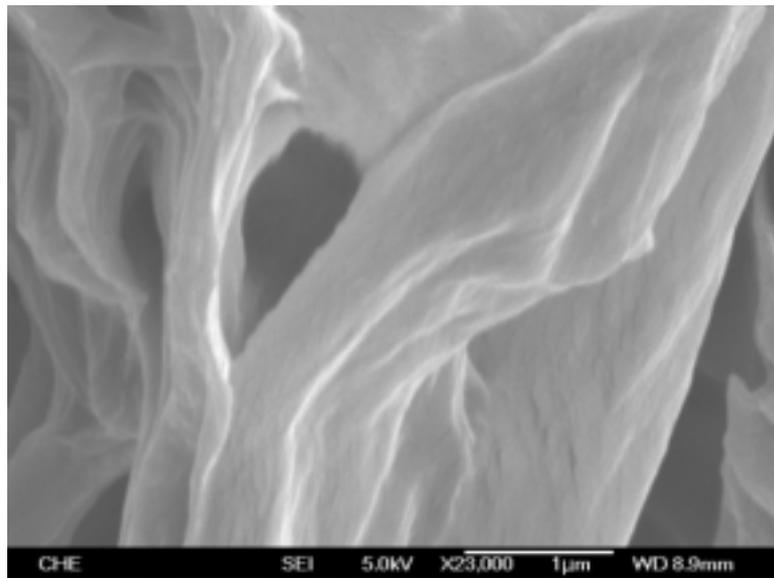


圖 5-25 P2CT1 之斷裂面的 SEM 圖($\times 23000$ 倍)

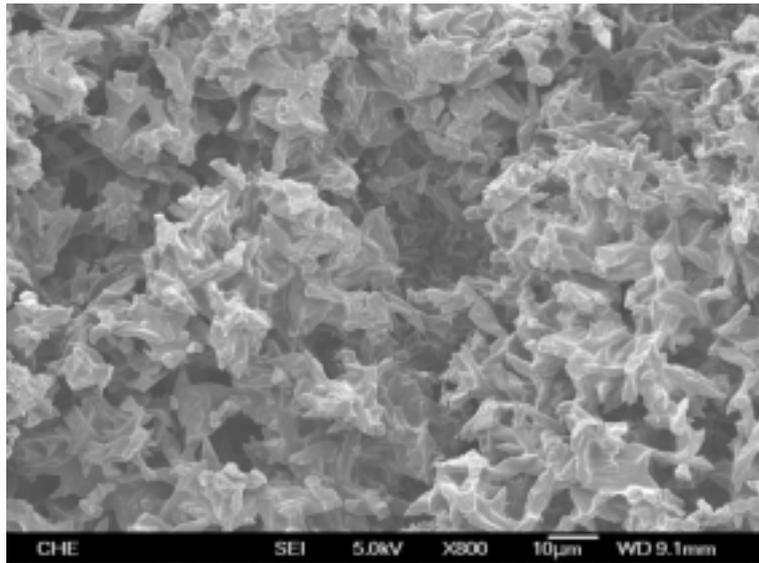


圖 5-26 P4CT1 之斷裂面的 SEM 圖(×800 倍)

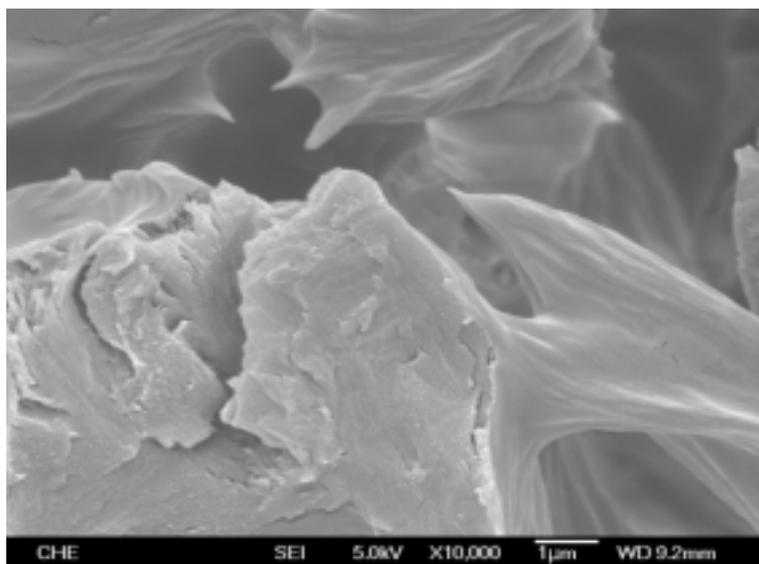


圖 5-27 P4CT1 之斷裂面的 SEM 圖(×10000 倍)

5.6 XRD 的圖形討論

圖 5-28 為純 PLA、P2C、PT1 在成膜後的 X-ray 散射比較圖，發現其峰值的位置都相同，表示此三個系統在成膜之後的 PLA 結晶的型態並沒有改變。

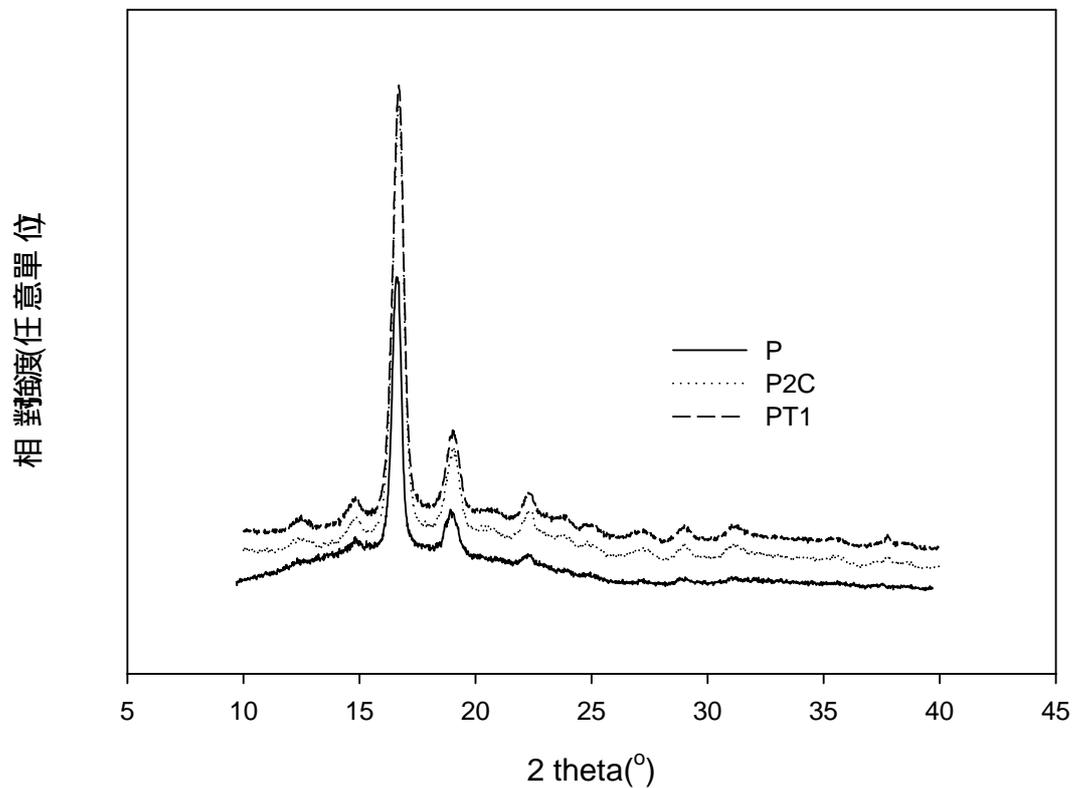


圖 5-28 成膜後純 PLA、P2C、PT1 的 XRD 比較圖

第六章 結論

本實驗探討聚乳酸添加纖維素醋酸丙酸酯與偶合劑於降溫及持溫系統下的熱學性質與結晶行爲，由 DSC 的實驗上發現不同的結晶環境與添加不同含量的纖維素醋酸丙酸酯和偶合劑會對聚乳酸的結晶速率有所影響，綜合實驗的結果我們得到以下的結論：

在 TGA 的分析中我們可以知道聚乳酸與纖維素醋酸丙酸酯及偶合劑混合物的降解溫度會增加，其溫度介於聚乳酸與纖維素醋酸丙酸酯兩者之間，且從 DSC 的實驗結果中知道，在聚乳酸當中添加了纖維素醋酸丙酸酯與偶合劑並沒有增進聚乳酸的結晶，且也會降低了聚乳酸的結晶速率。

在實驗的結果當中我們發現一個特別的現象，一般聚乳酸的結晶型態爲球晶結晶，但是當添加了纖維素醋酸丙酸酯於聚乳酸的系統中時，也會出現穿晶的結晶型態，且沿著纖維素醋酸丙酸酯的表面生長，與文獻中所提到的一樣，添加纖維的結晶高分子的系統中會發現穿晶的結晶。

參考文獻

1. 美國飼料穀物協會 (1997,1998)
2. 日本生物可分解塑膠研究會, 生物可分解塑膠, p25-43
3. 郭怡君, 對苯二甲酯乙二醇1,4-丁二醇共聚酯的結晶與熱裂解之研究, 逢甲大學紡織工程學系碩士論文, p1-10(2004)
4. 生技時代, 生技時代雜誌社, Vol, 27, p10-20(2004)
5. Zhongjie Ren, Lisong Dong, Yuming Yang, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 101, p1583-1590(2006)
6. James Lunt, Polymer Degradation and Stability, Vol. 59, p145-152(1998)
7. K. Van de Velde, P. Kiekens, Polymer Testing, 21, p433-442(2002)
8. Maria Laura Di Lorenzo, European Polymer Journal, Vol. 41, p569-575(2005)
9. J. Puiggali, Y. Ikada, H. Tsuji, L. Cartier, T. Okihara, B. Lotz, Polymer, Vol. 41, p8921-8930(2000)
10. L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz, Polymer, 41, p8909-8919(2000)
11. H. montes de oca, I. M. Ward, Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics, Vol.45, p892-902(2007)
12. W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. ten Brinke,

Macromolecules, Vol. 23, p634-642(1990)

13. 葉書吉, 有機蒙脫土聚乳酸結晶行為影響之研究, 東海大學化學工程研究所碩士論文, (2006)

14. Yoshikuni Teramoto, Yoshiyuki Nishio, Polymer, Vol. 44, p2701-2709 (2003)

15. N. Kawamoto, A. Sakai, T. Horikoshi, T. Urushihara, E. Tobita, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, p198-203(2007)

16. Seung-Hwan Lee, Siqun Wang, Composites: Part A, Vol. 37, p80-91(2006)

17. E. Samios, R. K. Dart, J. V. Dawkins Polymer (1997) Vol.38 p3045-3054

18. P. Rustemeyer, Cellulose Acetate : Properties and Applications Heidelberg(Germany), 2003

19. 郁仁貽, 實用聚合物化學及塑膠之成形與應用, p514-516

20. Chuah Ai Wah, Leong Yub Choong, Gan Seng Neon, European Polymer Journal, 36, p789-801(2000)

21. 馬振基, 高分子複合材料, p101~128

22. Minoru Nagata, Fujio Okano, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, Vol.36, p1861-1864(1998)

23. Nobuo Ogata, Toru Tatsushima, Koji Nakane, Kenji Sasaki, Takashi Ogihara, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85, p1219-1226 (2002)
24. L. Petersson, I. Kvien, K. Oksman, Composites Science and Technology, Vol. 67, p2535-2544(2007)
25. Gabriele Perego, Gian Domenico cella, and Catia Bastioli, Journal of Applied Polymer Science, Vol.59, p37-43(1996)
26. 何曼君, 陳維孝, 董西俠, 高分子物理, 復旦大學出版社, p38-72
27. David I. Bower, An Introduction to Polymer Physics, Cambridge(2002)
P117-145
28. 殷敬華, 莫志深, 現代高分子物理學(上冊), p65-74
29. Maria Laura Di Lorenzo, Polymer, Vol. 42, p9441-9446(2001)
30. Maria Laura Di Lorenzo, Macromol. Symp. Vol. 234, p176-183(2006)
31. Chi Wang, L. M. Hwang, Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics, Vol.34, p1435-1442(1996)
32. Chi Wang, L. M. Hwang, Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics, Vol.34, p47-56(1996)
33. 陳照程, 對排聚苯乙烯的穿晶現象, 元智大學化學工程學系碩士論文, 1999
34. Bing Na, Min Guo, Jinghui Yang, Hong Tan, Qin Zhang and Qiang Fu,

Polym Int 55:p441 – 448 (2006)

35. L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science 2nd, Chap
6(1992)

36. Ella Amitay-Sadovsky, H. Daniel Wagner, Journal of Polymer Science:
Part B: Polymer Physics, Vol. 37, p523-530(1999)

37. Brizzolara D, Cantow HJ, Diederichs K, Keller E, Domb AJ,
Macromolecules, Vol. 29, p191(1996)

簡歷

姓 名：謝世璋

籍 貫：台灣省台南縣永康市

出生年月日：70年1月25日

學 歷：東海大學化工系

經 歷：