

臺灣二〇〇六年國際科學展覽會

科 別：化學科

作 品 名 稱：綠色親善大使之誕生-生物可降解性奈米
複合材料的研究

學校 / 作者：國立臺中女子高級中學 柯亭宇
國立臺中女子高級中學 夏 昀

作者簡介



我是就讀國立臺中女中二年級的柯亭宇。對於科學，我心中充滿無限憧憬，一直希望自己能成為對社會有所貢獻的科學家。喜歡生物和化學，期望未來有機會到國外做研究，看看這個世界有多大。最喜歡看好萊塢電影，兼備開闊視野及娛樂消遣的目的。這次參加科展的機會讓我得到了不少寶貴的經驗，從開始實驗到資料整理、寫報告，使我深刻體認到身為一名科學研究者將要面臨的困難及挫折，但也了解了在學習中成長的喜悅及獲得成果時單純的快樂。



我是來自台中的夏昀,就讀於國立台中女中高二的數理資優班。我的個性樂觀進取、大而化之,雖然有點粗線條,但在面對困難時能勇於面對挑戰。我的興趣是閱讀、打桌球;閱讀能讓我看到課本以外的東西,拓展視野,而運動則能紓解壓力。我將來希望能從事醫學方面的工作,幫助需要幫助的人。這次有機會參與科展,讓我了解從事科學工作的辛苦,但也體會到得到研究成果時的喜悅。

中文摘要

近年來，由於科技的進步，導致合成性高分子材料大量開發利用，雖然便利了人們的生活，卻造成許多環保問題，例如：資源的消耗，以及對環境的污染。然而「生物可降解人工合成的聚乳酸高分子」和「天然的幾丁聚醣高分子」均具有優良的生物可相容性及生物可分解性，添加無機層狀蒙脫土可補強其機械性質之不足。本實驗之目的是以生物可分解之合成性高分子聚乳酸作為主體，再和經有機化改質後的蒙脫土摻混而製備出聚乳酸/蒙脫土之奈米複合材料。

本實驗主要分為三大部分：

- (一)以界面活性劑對蒙脫土進行改質
- (二)製備聚乳酸/蒙脫土奈米複合材料試片
- (三)對試片進行生物降解性測試

此外，本實驗以 X-ray 繞射儀 (XRD) 檢測改質後蒙脫土層間距離的變化；場發射電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察生物降解後複材之表面型態；膠體色層分析儀 (GPC) 檢測生物分解前後複合材料之分子量的變化；DMA 檢測複合材料之機械性質；TGA 檢測複合材料之熱穩定性

Abstract

Thanks to the development and advance of modern technology, the synthetic polymers have been put in wide use. Though the synthetic polymers provide convenience for our lives, they also bring about many environmental problems, such as consumption of natural resources and environmental pollution. Nevertheless, both biodegradable man-made PLA (Poly Lactic Acid) and natural chitosan contain good biocompatibility and biodegradability. Else, adding MMT(Montmorillonite)into PLA can modify the mechanical properties. Our experiment aimed to prepare the PLA (Poly Lactic Acid) / Montmorillonite Nanocomposites by adding organo-modified MMT into the biodegradable PLA. The experiment underwent three phases : (1) modifying MMT by means of CTAB(n-Hexadecyl Trimethyl-ammonium Bromide, CTAB) and chitosan (2) preparing PLA (Poly Lactic Acid) / Montmorillonite Nanocomposites (3)testing the biodegradability of the Nanocomposites we prepared. While conducting the experiments, we made use of the XRD (X-ray Diffraction) to examine the change in MMT's layer thickness. The SEM (Scanning Electron Microscope)was also employed to observe the surface pattern of the Nanocomposites, and used Gel Permeation Chromatography (GPC) to examine the decrease of the Nanocomposites' molecular weight. Moreover, we also used Dynamic Mechanical Analysis (DMA) to test the mechanical properties of the Nanocomposites (Tensile testing) . Last, we test the thermal stability of the Nanocomposites by using Thermogravimetric Analysis (TGA).

壹、研究動機

化學工業云：「廿世紀是塑膠世紀。」塑膠工業蓬勃發展，塑膠類相關產品應用在人類生活中已十分普遍。目前市面上所使用的餐盤，大部分的材質為 PP、PE、PVC.....等，這些傳統型高分子材料使用後以掩埋處理，不易被微生物所分解，若以焚化處理又會產生戴奧辛等有毒氣體危害環境，是目前十分棘手的環保問題。

有鑑於綠色環保的要求，工商業界一直積極研發並推廣「生物可降解高分子」的材料，例如本校使用環保公司推廣之環保材料製成的書包即屬此類。經過查證一般高中、大學教科書、或者工商業界所稱的上述材料，分成三類：光降解性高分子、崩解型高分子和生物可降解性高分子。第一類－光降解性高分子，係以傳統塑膠材料摻配光敏促進劑而成，第二類－崩解型高分子，則以傳統塑膠摻配澱粉及生物發酵物而製得，以科學定義而言，這兩類高分子並不是真正的生物可降解性高分子，因為所謂的「綠色塑膠」是指完全可被生物分解之可分解性材料，亦即第三類高分子才是真正的生物可降解性材料。而前兩類材料只會把高分子中生物可降解部分（如澱粉）分解，至於高分子主體（PP、PS、PVC），是無法被生物分解的，頂多只是分解成分子量較小的高分子而已。由於商業界常常誤指前兩類高分子為生物可降解性高分子，其實觀念並不正確，在此特別指出。

因此本實驗之研究主要是以具良好生物可降解性、生物相容性之合成高分子聚乳酸為主體，並使用天然無機材料蒙脫土，加強其物理性質，由於蒙脫土經有機化處理後，和高分子相容性高，故可得到新穎且混合均勻的聚乳酸/幾丁聚醣-蒙脫土奈米複合材料。期望所製備之複合材料，可用來製成片狀或膜狀之包裝材料，由於材料本身可被自然界的微生物完全分解，因此有助於環境保護。

貳、研究目的

- 一、蒙脫土表面有機化改質。
- 二、聚乳酸/幾丁聚醣-蒙脫土奈米複合材料的製備。
- 三、聚乳酸/幾丁聚醣-蒙脫土奈米複合材料之生物降解實驗。
- 四、進行 FE-SEM(場發射式電子顯微鏡)、XRD(X-ray 繞射儀)、TGA(熱重損失分析儀)、DMA(動態機械分析儀)、GPA(膠體色層分析儀)測試。

參、實驗器材與藥品

一、器材

1、精密天平



2、磁石加熱攪拌器



3、抽氣過濾裝置



4、烘箱



5、恆溫恆濕培養箱



6、冷凍乾燥機



7、離心機



二、藥品

1、黏土改質

(1) 溴化十六烷基四級銨鹽 (n-Hexadecyl Trimethyl-ammonium Bromide, CTAB)

來源：Lancaster Co.，純度 98%

(2) 含雙鍵四級銨鹽(Vinyl trimethyl-ammonium, XC)

來源：Aldrich Co.

(3) 蒙脫土(montmorillonite)

來源：Kunimine Co., Japan，CEC=1.15(meq/g)

(4) 幾丁聚醣(chitosan)：

來源：Aldrich Co.，去乙酰度>85%

(5) 乳酸(lactic acid)

來源：Riedel-de Haen Co.，純度 88~92%

2、聚乳酸摻混改質後蒙脫土

(1) 聚乳酸〔Poly(DL-lactide), PDLLA〕，Mw：40500

來源：興技生物科技公司之 DLP-3

(2) 二氯甲烷(Methylene Chloride,MDC)

來源：J.T.Baker CO.，純度 100%

3、生物降解實驗

(1) 磷酸氫二鉀(potassium phosphate monobasic)

來源：SHOW Co.

(2) 氫氧化鈉(Sodium hydroxide)

來源：SHOW Co.

(3) 鹽酸(Hydrochloric acid,HCl) , FW : 36.46

來源：Rfp co. , 純度 99%

(4) 豬胰腺脂肪酵素(Lipase from porcine pancreas.TPYE || , PPL)

來源：Aldrich Co. 含量約 25% protein

三、檢測儀器

1、X-ray 繞射儀(XRD)

2、場發射電子顯微鏡(FE-SEM)

3、熱重損失分析儀(TGA)

4、動態機械分析儀(DMA)

5、膠體色層分析儀(GPC)

表一 實驗樣品及其代號

樣品	代號
市售聚乳酸塑膠	Sell-PLA
自製聚乳酸薄膜	Pure-PLA
聚乳酸+改質後蒙脫土(以 1g 幾丁聚醣改質)	PLA-1CMMT
聚乳酸+改質後蒙脫土(以 2g 幾丁聚醣改質)	PLA-2CMMT
聚乳酸+改質後蒙脫土(以 3g 幾丁聚醣改質)	PLA-3CMMT

肆、研究方法與過程

一、簡介

1、生物可降解性高分子

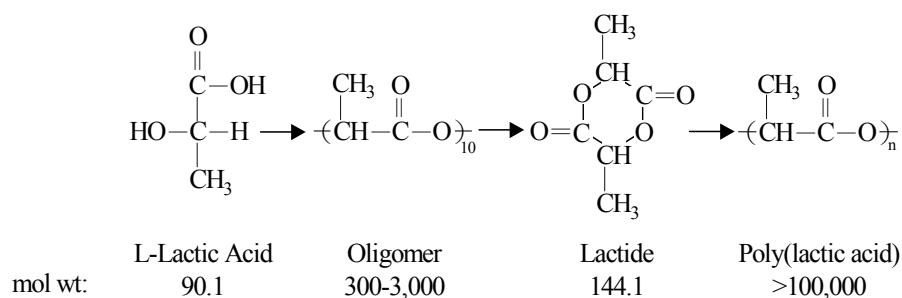
生物可降解性高分子是指含高分子的化學組成或結構經特殊的處理或反應後，可被自然環境分解，而在分解過程中，材料的物理、化學性質會逐漸消失，及由於高分子鏈的斷裂，使之變脆而分解。

生物可降解性高分子主要可分為天然高分子及人工合成高分子兩大類。雖然天然的生物可降解材料其生物相容性較能被人體吸收，且較有利細胞及組織的再生，但因資源有限、取得成本高、以及材料本身機械強度不佳、抗裂解能力及裂解速度較難控制，故其發展性不如後者。近年來人工合成的可降解性高分子高度被開發研究，其結構、型態、機械性質及裂解時間都能事先設計與調控。

生物可降解性高分子分解機制有二：高分子鏈斷裂的化學反應，稱之為裂解(degradation)，另一種屬於物理現象，主要依賴溶解及擴散速率來決定，稱為溶蝕(erosion)。高分子鏈的斷裂不僅弱化了物理特性，並且將高分子裁剪成小分子，而終被微生物分解成最終產物水和二氧化碳，因此兩種分解機制乃是相輔相成，相得益彰。高分子裂解機制有許多型式，本實驗為在磷酸鹽緩衝水溶液中進行化學裂解，緩衝水溶液通常是含有 Na^+ 、 K^+ 、 PO_4^{3-} 、 H_2PO_4^- 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 等離子的水溶液，藉由這些離子的作用，生物可降解性高分子經過足夠長的時間會被分解掉，所有的生物可降解性高分子都含有可水解的化學鍵，而其在緩衝水溶液中最重要也最先發生的機制就是水解作用，若緩衝水溶液中添加一些酵素，更能因為酵素的催化而加快裂解速度，本實驗採用 PPL 作為催化酵素，以加速裂解反應。

2、聚乳酸(Poly lactic acid, PLA)

聚乳酸為一直鏈之熱塑型聚酯，使用澱粉作為原料，經發酵製得乳酸(lactic acid)，再將乳酸經縮合聚合製成聚乳酸(如圖一)，為眾多具有生物可吸收性、生物可降解性及生物可相容性之高分子中引起廣泛研究興趣的材料之一。另外聚乳酸也具有堪稱理想的物理、機械性質，但其最大的缺點是柔韌性不佳，使其本身應用受到限制。



圖一 乳酸聚合流程

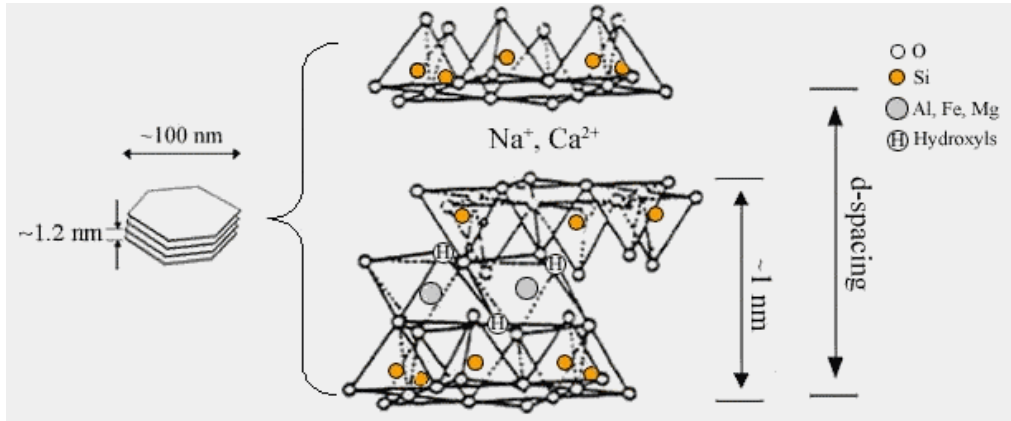
3、幾丁聚醣

幾丁聚醣是一種天然高分子，廣泛存在於真菌細胞壁，以及甲殼類昆蟲之外殼中。其具有良好的生物相容性，以及生物可降解性，但因機械性質不佳，故用途尚不普遍。幾丁聚醣不但不溶於水，也不溶於大部分常見溶劑，但可溶解於甲酸、醋酸類的稀酸水溶液中。故本實驗利用乳酸作為其溶劑，形成一透明均勻且黏稠之溶液。因幾丁聚醣具有良好生物相容性之特性，所以期望在生物降解實驗中，有利於加速高分子之降解速率。

4、蒙脫土(Montmorillonite, MMT)

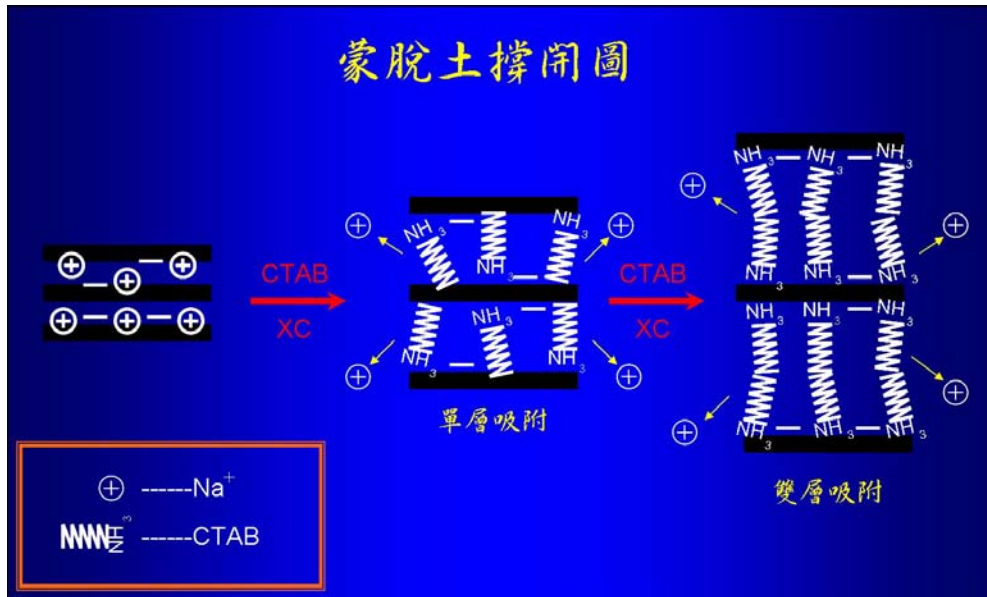
蒙脫土為含水的矽鋁酸鹽黏土，具有獨特的層狀結構(圖二)，由兩個四面體中夾帶一個八面體所構成，片層厚度約 1nm，長和寬各約為 100nm，屬於一種無機材料，廣泛存在於自然界中。存在於自然界中的蒙脫土，部分矽原子或鋁原子會被不同氧化數較低的金屬離子取代，形

成負電電荷，憑著吸收土壤中的陽離子以中和蒙脫土的負電荷形成電中性。蒙脫土本身的親油性差，欲將其與親油性高分子基材混合，需將蒙脫土的親水性表面改質為親油性表面，常見的是利用四級銨鹽陽離子介面活性劑進行離子交換（圖三），藉由四級銨鹽親油端之疏水性來達到改質蒙脫土的效果。



圖二 蒙脫土之層狀結構

(1nm=10⁻⁹m)



圖三 蒙脫土改質之示意圖

二、蒙脫土表面改質

- 1、秤取介面活性劑 CTAB 0.33g 與 XC 0.152g，共同加入溶於 50ml 的去離子水中，並放入一磁石攪拌至澄清為止。
- 2、秤取蒙脫土含量約 1g，同樣加入瓶中攪拌使其均勻吸附，攪拌的時間約 24 小時。
- 3、秤取 CTAB 0.42g 做第二次加入，以期能夠達到雙層吸附，攪拌時間同樣為 24 小時。(圖 a 步驟 1~3)
- 4、將不同含量(1、2、3g)的幾丁聚醣分三瓶溶於 1wt%的乳酸(lactic acid)水溶液中激烈攪拌 24 小時。並將攪拌後的幾丁聚醣水溶液先行過濾除去雜質後(如圖 b)，再添加進入蒙脫土水溶液中均勻攪拌 24 小時。



圖 a 步驟 1~3

(蒙脫土+CTAB+XC)



圖 b 抽氣過濾

- 5、最後將已表面改質完成的蒙脫土，以慢速、多次離心的方式萃取出實驗所需之蒙脫土；並將改質後的蒙脫土置於冷凍乾燥機中，時間約為 1~2 天，目的在去除多餘的水分以製成粉末，如圖 c-f (流程如圖四)。



圖 c 離心萃取



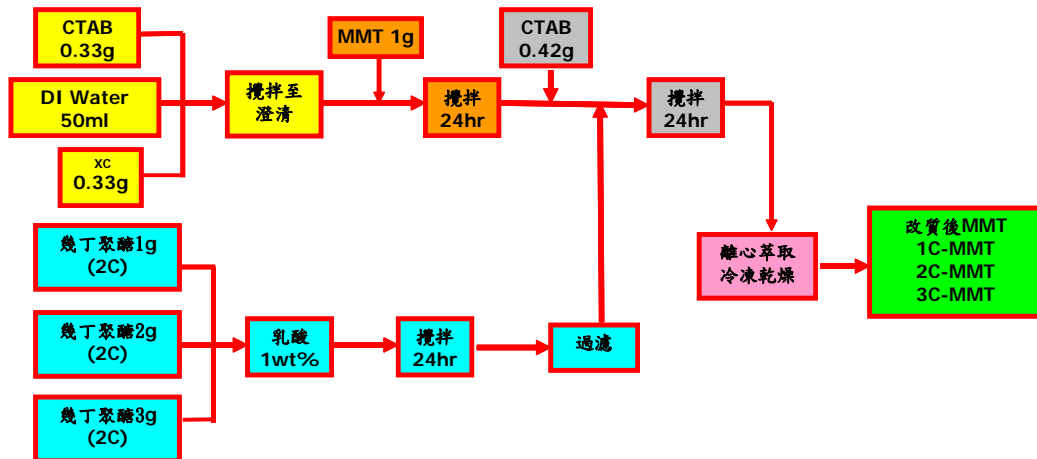
圖 d 冷凍乾燥



圖 e 萃取後之蒙脫土



圖 f 冷凍乾燥後之蒙脫土



圖四 蒙脫土表面改質之流程

三、聚乳酸摻混改質後蒙脫土

- 1、秤取含有相同重量黏土（1g）之不同幾丁聚醣比例的改質蒙脫土，將其添加於 20ml 的二氯甲烷中攪拌 24 小時，如圖 g。
- 2、同時將 9g 的聚乳酸溶於 50ml 的二氯甲烷中攪拌 24 小時，如圖 h。

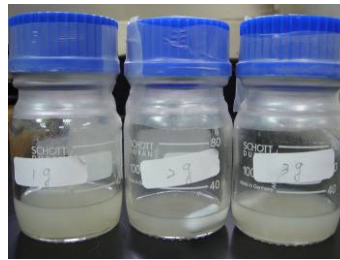


圖 g

添加二氯甲烷至改質蒙脫土中



圖 h

聚乳酸溶於二氯甲烷中

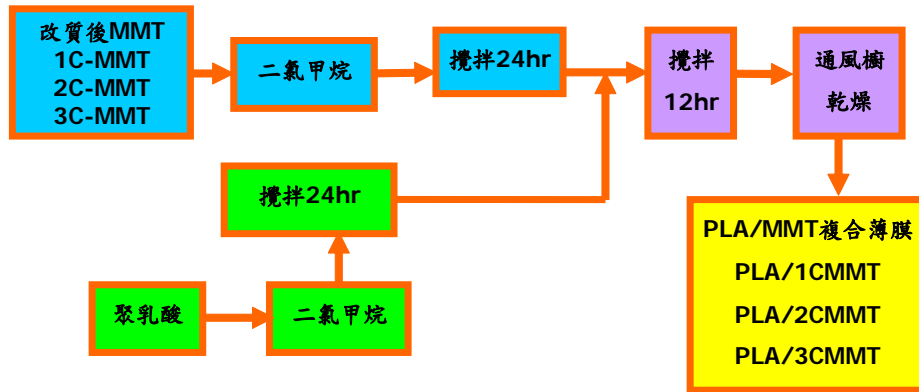
- 3、將兩分開攪拌之溶液進行混合後，持續攪拌 12 小時。
- 4、將攪拌完成之溶液製備成膜，並在通風櫥下乾燥 48 小時以去除多餘的二氯甲烷溶劑，如圖 i-j。（流程如圖四）



圖 i 溶液製備成膜
在通風櫥下乾燥



圖 j 製得之 PLA-MMT
複合材料薄膜



圖五 聚乳酸摻混改質後蒙脫土之流程

四、生物降解實驗

1、配製緩衝溶液

- (1)取 500 ml 去離子水，加入 34 g 磷酸氫二鉀粉末攪拌溶解。
- (2)以氫氧化鈉或鹽酸調配緩衝溶液，使其 PH 值=7.2。
- (3)再加入去離子水，使其總體積為 1000ml。

2、生物降解實驗流程

- (1)配製濃度為 2.5g PPL/1 ml buffer 之酵素溶液。
- (2)分別將市售 PLA、自備純 PLA、PLA-MMT 奈米複合材料薄膜裁剪成尺寸為 1cm×2cm 大小後，將之浸泡於 20 ml 酵素溶液中，分別浸泡 5、10、15 天，如圖 k-1。
- (3) 酵素溶液需天天更換；於預計日期取出樣品後，用去離子水清洗乾淨，於 60°C 烘箱烘乾並且測量其重量損失（流程如圖六）。

綜合以上實驗，實驗總架構示意圖如圖七。

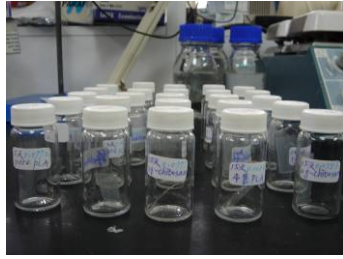


圖 k

未加酵素溶液之試片

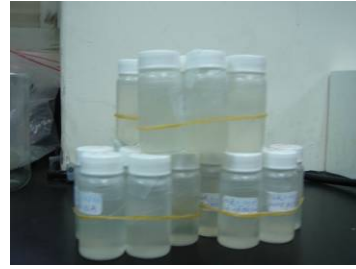
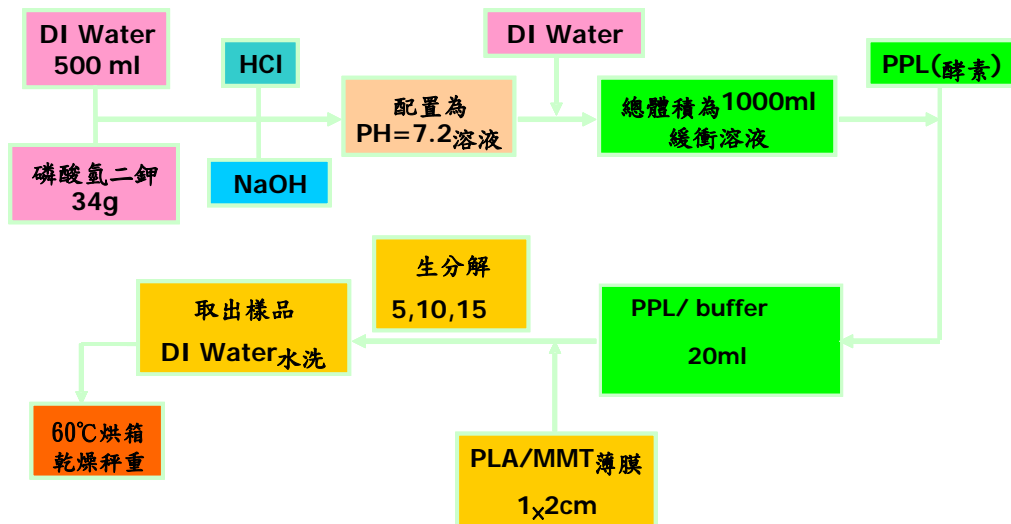
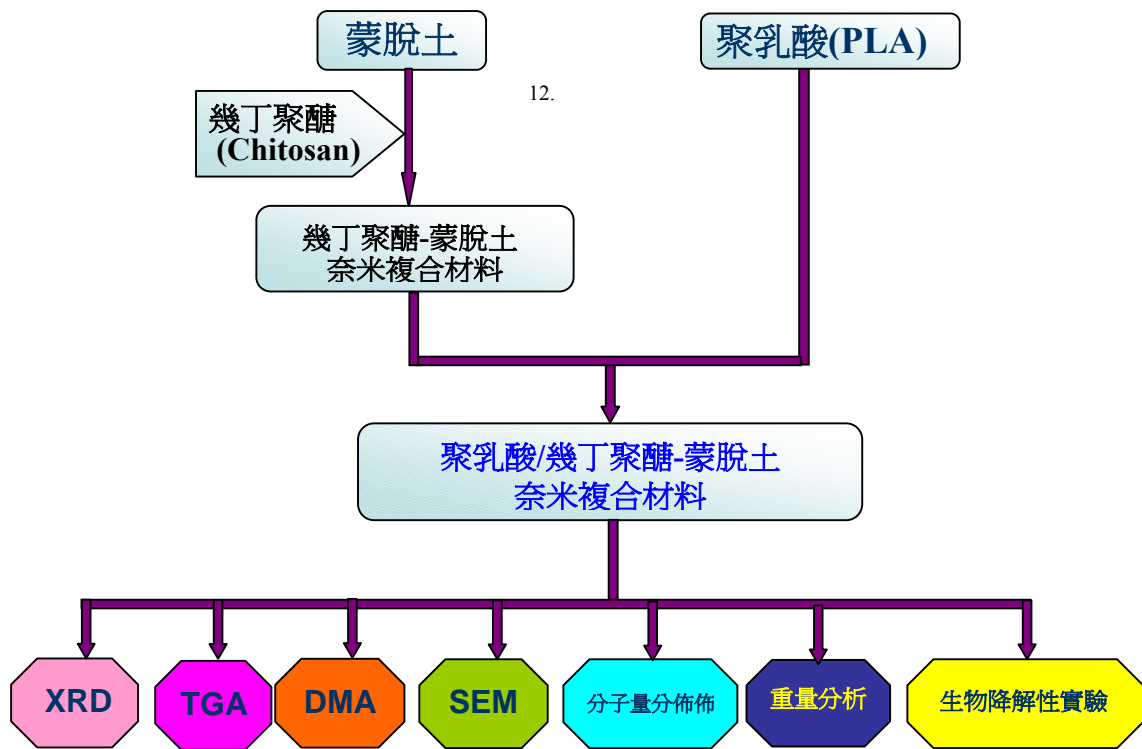


圖 1

添加酵素溶液以進行
生物降解實驗



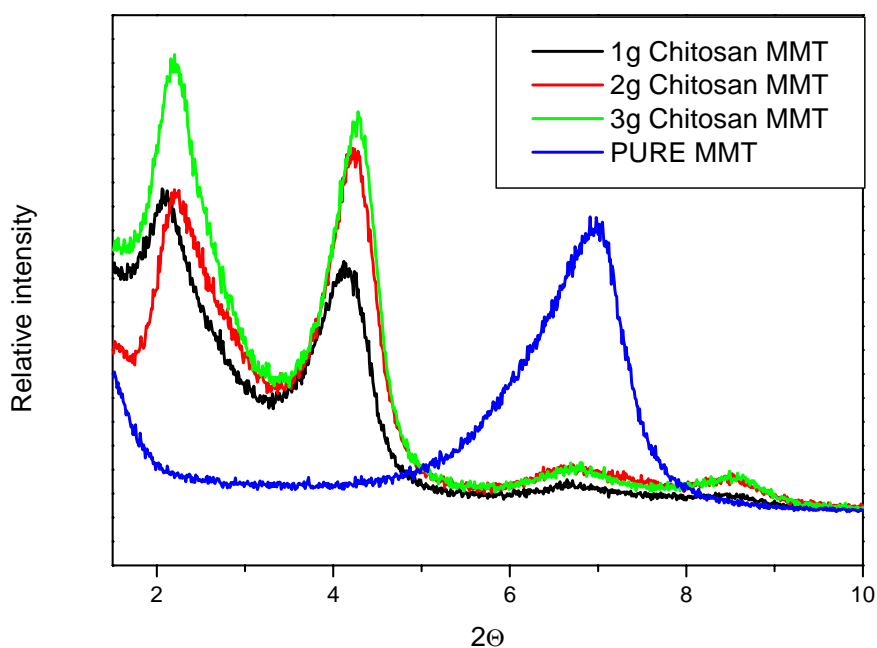
圖六 生物降解實驗之流程



圖七 實驗架構

伍、研究結果與討論

一、XRD 檢測



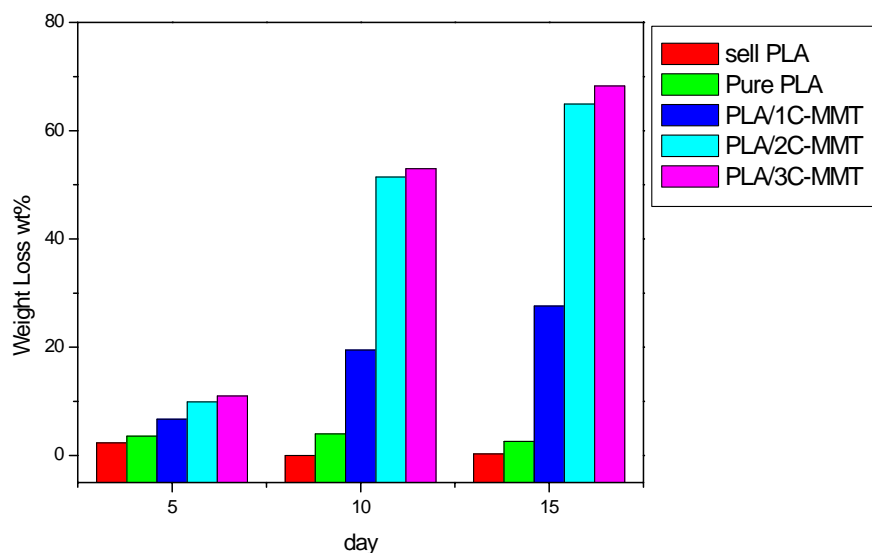
圖八 表面改質蒙脫土之 XRD 繞射分析

表二 蒙脫土改質前後其層間距離之變化

樣品	2θ	D (nm)	2θ	D (nm)
	(單層吸附)		(雙層吸附)	
未改質前蒙脫土	7.00	1.26		
PLA-1CMMT	4.15	2.13	2.00	4.42
PLA-2CMMT	4.22	2.09	2.20	4.02
PLA-3CMMT	4.20	2.10	2.10	4.19

由圖八與表二 XRD 檢測得知，MMT 在未改質前其 2θ 之繞射角度為 7.00°，而以布拉格定律 ($2d\sin\theta=n\lambda$)，第一繞射峰 $n=1$ ，銅鉀材波長 $\lambda=0.1542\text{nm}$ ，代入求得，未改質之 MMT 其層間距離為 1.26nm。加入幾丁聚醣和介面活性劑 CTAB，造成雙層吸附，來進行蒙脫土的改質，並使蒙脫土之層間距離增加。以 PLA-3CMMT 來看，單層吸附之繞射峰移至 4.20°，再代入布拉格定律求得其層間距離為 2.10nm，較未改質之層間距離增大 67%，可見改質非常成功。此外，雙層吸附之層間距離約為單層吸附之兩倍，可從表二中數據得知。

二、生物降解實驗之重量損失的分析



圖九 PLA-MMT 複合材料經生分解 5、10、15 天之重量損失圖

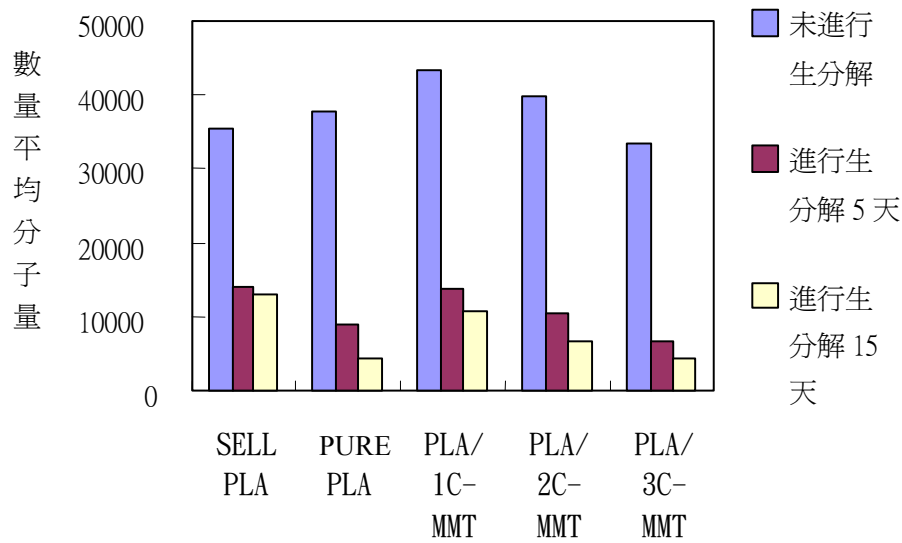
表三 PLA-MMT 複合材料經生分解 5、10、15 天之重量損失百分比

生分解時間 (天)	進行生分解 5 天	進行生分解 10 天	進行生分解 15 天
sell-PLA (g)	2.32%	0%	0.29%
Pure-PLA(g)	3.61%	4%	2.59%
PLA-1CMMT(g)	6.73%	19.48%	27.62%
PLA-2CMMT(g)	9.93%	51.43%	64.94%
PLA-3CMMT(g)	11%	53.03%	68.26%

由表三和圖九 PLA-MMT 複合材料經生分解後重量損失之數據可得知：

- 1、天數越多，大致上生分解情況越好。以 PLA-3CMMT 為例，分解 5 天、10 天、15 天之重量損失分別為 11%、53.03%、68.26%。
- 2、Pure-PLA 及添加蒙脫土之複材，其生分解情況明顯較 Sell-PLA 佳。以進行 15 天生分解之樣品為例，Pure-PLA、Sell-PLA、PLA-1CMMT 之重量損失分別為 0.29%、2.59%、27.62%，顯示自製複材之生物可降解性明顯優於市售產品。
- 3、從圖中可發現，幾丁聚醣含量越高之 PLA-MMT 複材其生分解性質越佳。以進行 15 天之生分解樣品為例，PLA-1CMMT、PLA-2CMMT、PLA-3CMMT 之重量損失分別為 27.62%、64.94%、68.26%，符合此趨勢。這是因為幾丁聚醣為一天然生物可分解物質。
- 4、關於 pure-PLA 及 sell-PLA 的重量損失百分比未隨天數而增大可能是實驗誤差所致，但其損失比例，確實是不明顯的，以十五天的數據來看損失比例約在 5% 以下，顯示其生分解不如 PLA-MMT 之複材好。

三、膠體色層分析儀(GPC)檢測---複合材料分解前後之分子量的變化



圖十 PLA-MMT 複合材料經生分解 5、10、15 天之數量平均分子量

表四 PLA-MMT 複合材料經生分解 5、10、15 天之數量平均分子量

生分解時間(天)	未進行生分解	進行生分解 5 天	進行生分解 15 天
sell-PLA (g)	35,550	14,051 (60%)	12,826 (64%)
Pure-PLA(g)	37,695	8,909 (76%)	4,552 (87%)
PLA-1CMMT(g)	43,353	13,734 (68%)	10,647 (75%)
PLA-2CMMT(g)	39,877	10,371 (74%)	6,784 (83%)
PLA-3CMMT(g)	33,385	6,748 (80%)	4,445 (87%)

添加不同含量之幾丁聚醣所改質之有機蒙脫土，其所製備之聚乳酸蒙脫土奈米複合材料，經由生物降解實驗後檢測其數量平均分子量。

由表四與圖九實驗結果可發現兩個趨勢：

- 1、sell-PLA 樣品進行 15 天生分解後變化率為 63.96%，而添加蒙脫土之聚乳酸複材，其變化率分別為 75.44%、82.99%、86.69%，由此可知添加蒙

脫土之複材的分子量變化較 Sell-PLA 的分子量變化顯著，顯示添加有機化蒙脫土確實能提昇其生物可降解性，推測可能是因為有機化蒙脫土中所含之幾丁聚醣具有生物可降解性。

- 2、以不同含量之幾丁聚醣改質之蒙脫土複材其生分解後分子量變化率亦不同，PLA-1CMMT 為 75.44%、PLA-2CMMT 為 82.99%、PLA-3CMMT 為 86.69%，故可推知，添加較多的幾丁聚醣，有助於生物分解的進行。

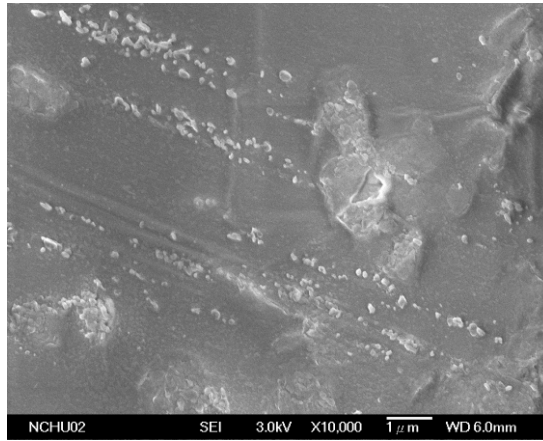
四、FE-SEM（場發射式電子顯微鏡）

用 FE-SEM 觀察生分解前後之 SELL-PLA、Pure-PLA、PLA-1CMMT、PLA-2CMMT、PLA-3CMMT 的表面型態，討論分為兩個方向：生分解天數對樣品的表面型態的影響及其裂解狀況的探討，及不同複材經生分解後，所造成的表面型態變化的探討。

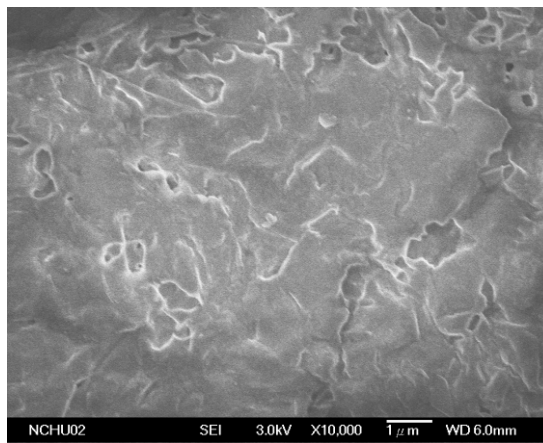
此外，放大倍率不同，所觀察到的表面型態也略為不同。

1、以生分解天數探討

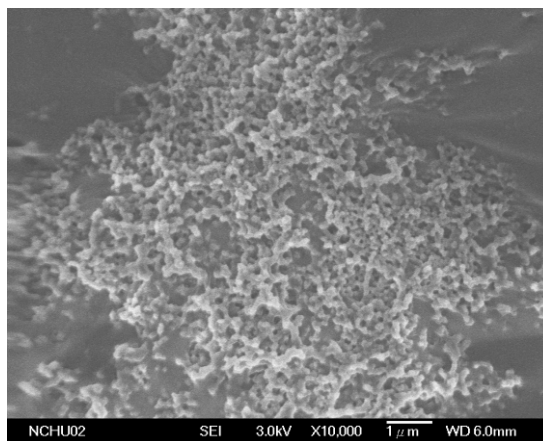
固定其他變因（樣品材質、放大倍率）可發現生分解天數越多，表面裂解的狀況越顯著，PLA-1CMMT 在 0 天、5 天、15 天時（圖十）生分解天數越多，裂解狀況越明顯，同樣的 Pure-PLA（圖十一）雖在 0 天、5 天無明顯差異，但在 15 天時，表面裂解明顯。反觀 SELL-PLA（圖十二）0 天、5 天、15 天之表面型態無明顯差異，可和樣品之重量損失實驗互相印證，其生分解狀況不佳。



(a)0 天

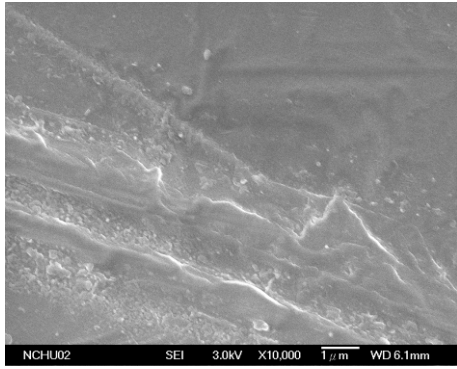


(b)5 天

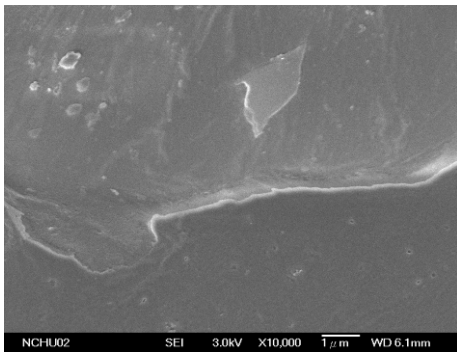


(c)15 天

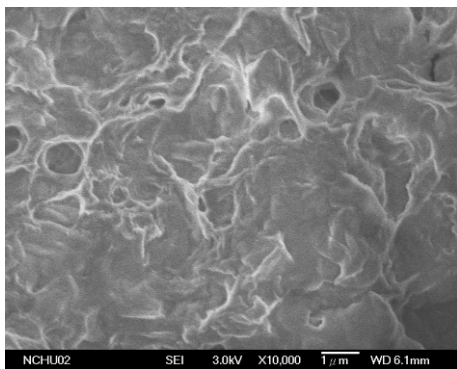
圖十一 PLA-1CMMT 複合材料經不同生分解時間之
FE-SEM 表面形態



(a) 0 天

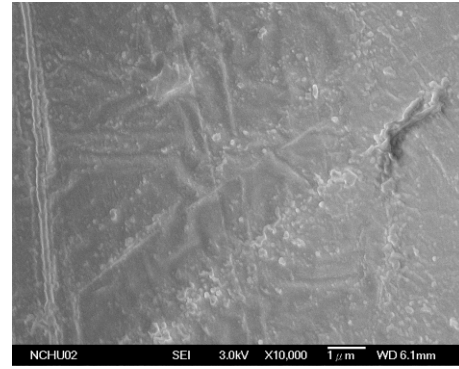


(b) 5 天

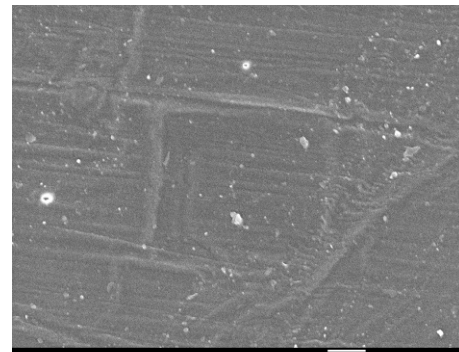


(c) 15 天

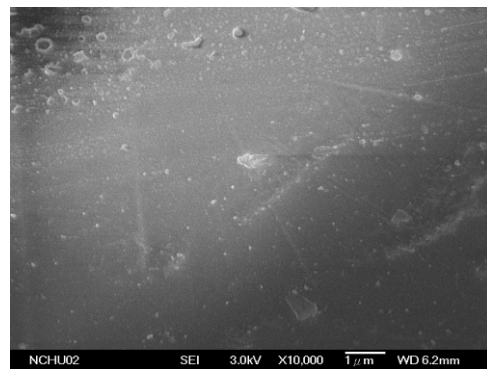
圖十二 Pure-PLA 經不同生分解時間之 FE-SEM 表面形態觀察



(a) 0 天



(b) 5 天

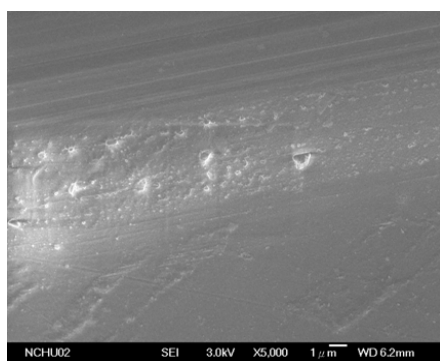


(c) 15 天

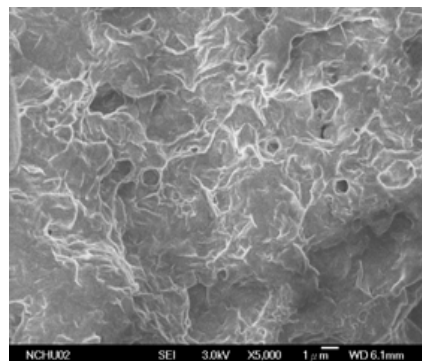
圖十三 Sell-PLA 經不同生分解時間之 FE-SEM 表面形態觀察

2、以樣品材質探討

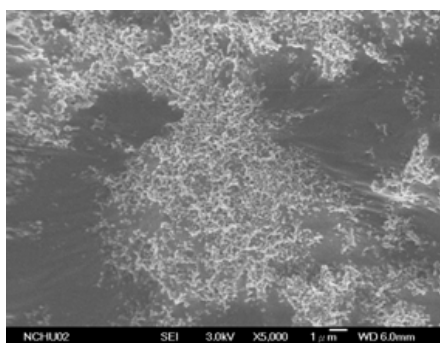
固定其他變因（生分解天數、放大倍率）可發現不同的複材其表面裂解的狀況也不同。可觀察出一大致上的趨勢（圖十四）顯示裂解狀況由劣至優：SELL-PLA、Pure-PLA、PLA-1CMMT、PLA-2CMMT、PLA-3CMMT，亦可和樣品之重量損失實驗印證。由圖十三中顯示可知由高含量幾丁聚醣改質之蒙脫土所製備的聚乳酸複合材料經裂解後由 FE-SEM 觀察表面型態得知其表面孔洞性較高，故得知其有較好的裂解效果；然而市售 PLA 經數天裂解後其表面之孔洞性並未升高，可知其裂解情況並不理想。



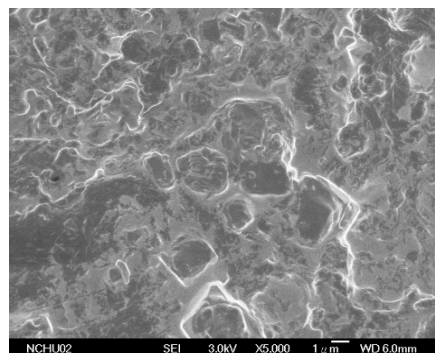
(a) SELL-PLA



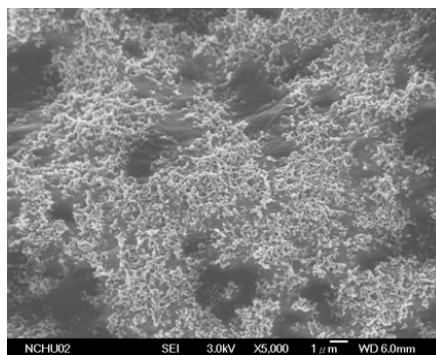
(b) Pure-PLA



(C)PLA-1CMMT



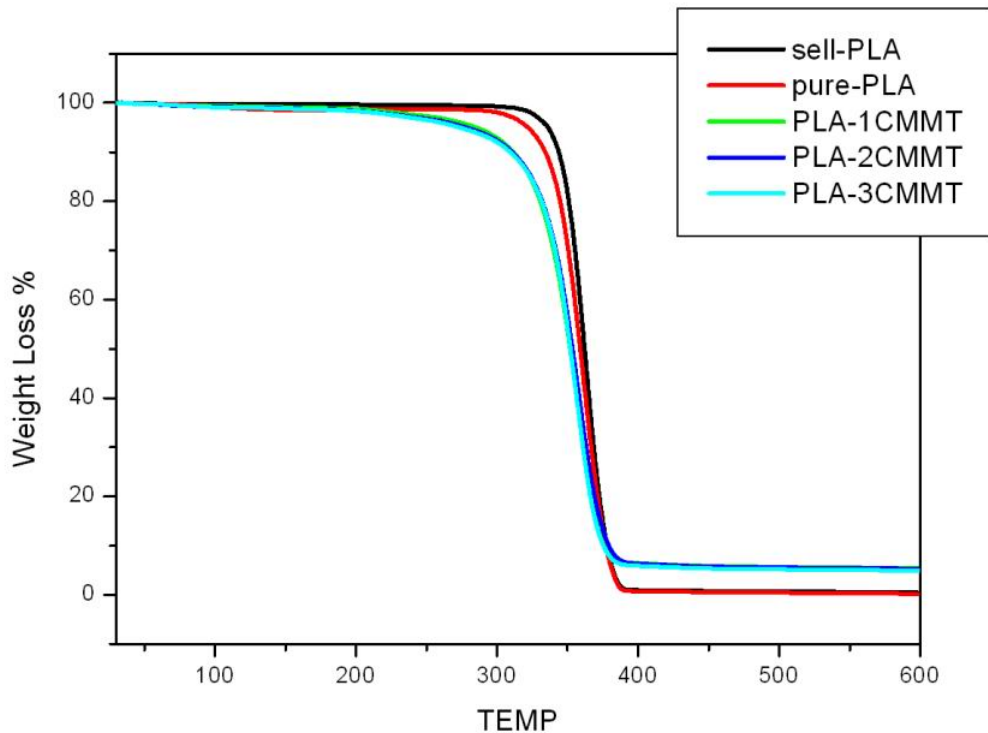
(D)PLA-2CMMT



(e) PLA-3CMMT

圖十四 PLA-MMT 複合材料之 FE-SEM 表面形態觀察

五、熱重損失分析儀(TGA)檢測----複合材料之熱穩定性

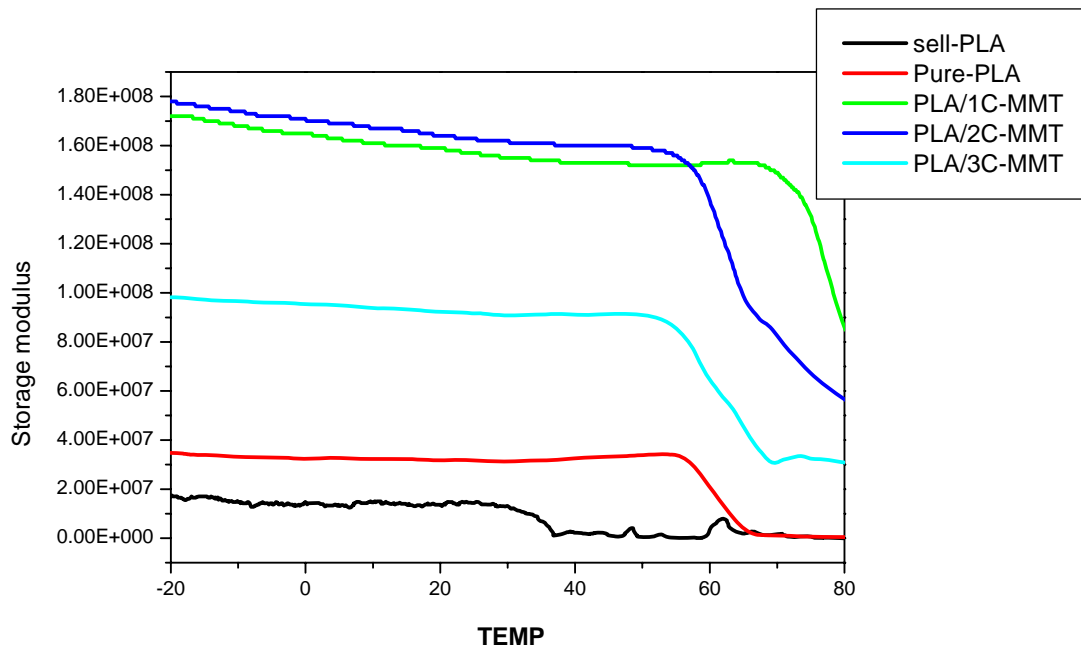


圖十五 熱重損失分析儀(TGA)檢測之熱穩定性

爲了印證我們所製備出來的複材的確具有實用性，我們將市售之 PLA 容器和自製複材進行耐熱性質的檢測：我們首先用二氯甲烷將市售 PLA 溶解後，依自製 PLA 複材製備的方式製成薄膜，這樣在進行耐熱性質檢測時，可排除製程差異的影響。

從圖中可看出，200°C 以內，四種自製材料因受熱所產生的重量損失和市售 PLA 相差無幾。但大於 200°C 時，發現未添加蒙脫土的市售 PLA 和 PURE-PLA 較好，有添加蒙脫土的複合材料較差，推測原因是改質蒙脫土所添加之幾丁聚醣其熱穩定性不佳所造成。但是鑒於在 200°C 以內，複材之耐熱性質穩定，故此複材在標明耐熱溫度範圍的情況下，適合運用於製造日常生活之耐熱容器，例如：餐盤、杯子。

六、動態機械分析儀(DMA)檢測---複合材料之機械性質



圖十六 動態機械分析儀(DMA)檢測之機械性質

由動態機械分析儀(DMA) (參見圖十六) 檢測發現, Pure-PLA 之機械性質明顯較有添加 MMT 之樣品差, 故可驗證添加 MMT 確實可有效地提高複材的機械性質, 如在 30°C 時, PLA-2CMMT 約為 PURE-PLA 之 5.1 倍。此外, 由圖中也發現, 機械性質以 PLA-1CMMT 和 PLA-2CMMT 較好, 而 PLA-3CMMT 稍差, 故可推論添加越多幾丁聚醣反而使其整體機械性質下降, 如在 30°C 時, PLA-3CMMT 約為 PLA-2CMMT 之 0.56 倍。

綜合來說, 雖然添加較多幾丁聚醣有利於複材之生物可降解性, 但同時也降低了機械性質, 故製備此複材時, 應添加適量之幾丁聚醣, 才能同時兼顧複材之生物可分解性及機械性質。

另外, 為了印證我們所製備出來的複材具有實用性, 我們將市售之 PLA 容器和我們所製備的複材進行機械性質的檢測: 我們首先用二氯甲烷將市售 PLA 溶解後, 依自製 PLA 複材製備的方式製成薄膜, 這樣在進行機械性質檢測時, 可排除製程差異的影響。從圖中可以看出, 自製複材的機械性質明顯優於市售之 PLA, 如在 30°C 時, PLA-2CMMT 約為 Sell-PLA 之 13.1 倍。

陸、結論

蒙脫土經有機化改質，可增加層間距離，以 PLA-1CMMT 為例，其層間距離由原本未改質蒙脫土的 1.26nm 撐開至 2.13nm，大約增加 69%。藉由 FE-SEM 場發式電子顯微鏡觀察，得知生分解天數越多，複合材料之表面型態改變越顯著。此外，由 FE-SEM 觀察顯示，以含量越高之幾丁聚醣所改質之蒙脫土 (PLA-3CMMT) 所製備之 PLA-MMT 複合材料，經生物分解後，其表面之裂解孔洞型態越明顯，並與生分解後樣品之重量損失趨勢相互印證。由熱重損失分析儀(TGA)檢測可得知，受添加幾丁聚醣改質蒙脫土之影響，故其熱穩定性並不如預期理想，而實驗之結果顯示以含量越低之幾丁聚醣所改質之蒙脫土所製備之 PLA-1CMMT 複合材料有較好之熱穩定性。由動態機械分析儀(DMA)之檢測可得知，添加 MMT 確實可提升樣品之機械性質。其中又以含量較低之幾丁聚醣所改質之蒙脫土所製備之 PLA-1CMMT 和 PLA-2CMMT 複合材料有較好之機械性質。由生分解後 PLA-MMT 複合材料之重量損失可得知，以含量較高之幾丁聚醣所改質之蒙脫土所製備之 PLA-MMT 複合材料 (PLA-3CMMT) 其有較好的生物可降解性；而本實驗所製備之 PLA-MMT 複合材料之生物可降解性明顯優於市售之 PLA 製品。由膠體色層分析儀(GPC)之檢測可得知，添加蒙脫土之樣品經生分解後之分子量變化，較市售之 PLA 之分子量變化顯著，可和生物分解後樣品重量損失互相印證。

PLA 本身即具生物降解性質，若再加入含幾丁聚醣的改質蒙脫土可大幅提升其生物降解性質。今日市面上已有含 PLA 的塑膠製品，但其生物降解的效果仍不理想，本實驗發現添加適量含幾丁聚醣的改質蒙脫土，可以兼顧複合材料之生物可分解性以及機械性質。期望未來能對此種 PLA-MMT 奈米複合材料做更深入的研究，以期應用在環保塑膠方面，減少環境污染，善盡到保護環境的義務。

柒、參考文獻

一、王先登環保標章商品項目－可分解塑膠產品規格標準之誕生

(www.greenmark.org.tw/declare/mag_content.asp?Serial=53)

二、中華民國第四十五屆中小學科學展覽會高中組化學科

滴水不漏 奈米寶特瓶－奈米複合材料的應用

三、江明峰－聚乳酸/蒙脫土奈米複合材料之製備與物性研究

中興大學 九十三年七月

四、吳政陽－聚乳酸/蒙脫土奈米複合材料支架製備與物性及生物反應性研究 中興大學 九

十四年七月

五、柳明珠 劉錯－「可降解塑膠開發的動向」蘭州大學化學系 蘭州

六、漆宗能 尚文宇－聚合物/層狀矽酸鹽奈米複合材料 五南圖書公司

七、ChemTech 化工產業技術知識網

(<http://www.chemtech.com.tw/TechInfo.php?mode=search&id=1619>)

生物分解性塑膠之合成

八、WIKIPEDIA-The Free Encyclopedia

(http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid)

(http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_Mechanical_Analysis)

(http://en.wikipedia.org/wiki/Gel_permeation_chromatography)