

國立勤益科技大學
化工與材料工程系碩士班

碩士論文

聚胺酯與分解性材料聚摻合之可分解特性研究
Study on degradable characterization of polyurethane
blend with degradable materials

研究生：林宗慶 Zong-Ching Lin

指導教授：施文昌 博士 Wen-Chang Shih

中華民國九十九年七月

國立勤益科技大學
研究所碩士班
論文口試委員會審定書

本校 化工與材料工程系 碩士班 林宗慶 君

所提論文：聚胺酯與分解性材料聚摻合之可分解特性研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：施文昌 邱維銘
關旭強 許嘉祥
李世梁
指導教授：施文昌
系主任：蔡明瞭

中華民國 九十九 年 七 月

摘要

本文利用兩種方式以製備可分解型高分子材料：其一為利用 TPU 樹脂摻混不同比例的高分子量可分解型高分子(PLA、PCL)及調整中空微球(microsphere)含量的方式，以形成摻合材料及孔洞型態。其二為利用聚酯材料與異氰酸酯反應形成預聚合物以後，再與可分解聚酯材料(包括不同比例低分子量可分解型高分子(PLA、PCL)和微量發泡劑)在高轉速及高剪切力下反應形成孔洞型態，然後再以化學方式探討降解速率與降解行為之關係。此外本研究也藉由萬能拉力試驗機、ATR-FTIR 探討可分解材料經由不同時間降解後的物理特性及結構變化。

由研究結果發現在高溫、高濕環境(90°C，100%RH)之下：(I) 聚胺酯摻合材料：在 90°C 的酸、鹼及中性降解環境中 TPU/PLA 及 TPU/PCL 摻合材料，前者在鹼、中性溶液有較高的降解效果，後者在酸、中性溶液擁有較佳的降解效果。(II)熱固性聚胺酯微孔材料：當我們導入 PLA 至交聯程度較高的聚胺酯分子鏈時，隨著 PLA 含量上升而材料整體物性些許的下降；而導入 PCL 時，整體物性隨著含量增加而提升，並且在降解處理十四天內，多數試樣的物性殘留率下降至 20% 以下。當我們同時導入 PLA 及 PCL 至交聯程度較低的聚胺酯分子鏈

中，因自催化作用而加速整體材料降解，且速率正比於 PLA 含量。此外，在 PLA 含量 10wt%(含)以上之試樣，可在降解處理三天後，物性降殘留率下降至 20%以下。(III)酯型熱塑性微孔材料：無論加入聚乳酸或聚己內酯或是兩者同時加入，整體材料物性皆隨著可分解材料含量增加而提升，物性殘留率可在七天內下降至 20%以下。(IV)醚型熱塑性微孔材料：醚型 TPU 材料導入 PLA、PCL 以及同時導入兩者，經降解處理 56 天後物性殘留率分別下降至 57%、32%、19%、38%。醚型 TPU 因結構中不帶有羰基(C=O)，所以具有較高的疏水性及耐水解性能。



Abstract

Degradable polymer materials were prepared by two methods: the first one was blended thermoplastic polyurethane (TPU) with various contents of polylactic acid (PLA) and polycaprolactone (PCL) of high molecular weight respectively, and then the cellular materials were prepared with constant content of microspheres.

The second method was performed by prepolymer with various content of low molecular weight of PLA and PCL respectively and a few blowing agents. Besides, degradation rate and mechanism of all materials mentioned above after aging conditions were investigated by Universal Testing Machine and ATR-FTIR.

The test results with 90°C and 100RH% conditions in this research revealed: (I) TPU blended materials: TPU/PLA blended materials had higher degradation extent in alkaline and neutral conditions; TPU/PCL blended materials had higher degradation extent in acidic and neutral conditions.

(II) Thermosetting PU cellular materials: the physical properties were decreased with PLA content, when the PLA of linear low molecular weight was introduced into the PU molecular chain of higher crosslinking degree; that the physical properties were increased with PCL content, and most of the

tensile retention of samples after degradation condition was decreased to lower than 20% within 14 days. It was speeded up degradation rate due to the auto-catalytic effect, when both of PLA and PCL were introduced into PU molecular chain of lower crosslinking degree. Besides, the tensile retention of these samples after degradation condition was decreased to lower than 20% within 3 days, when PLA content above 10wt%.

(III) Ester type TPU cellular materials: the physical properties were increased with the content of degradable materials, and tensile retention was decreasing to lower than 20% with in 7 days, whatever PLA, PCL or both them were introduced.

(IV) Ether type TPU cellular materials: the tensile retention of pure TPU and introducing PLA, PCL, both of them after degradation condition for 56 days were decreased to 57%, 32%, 19% and 38% respectively. There are have higher hydrolysis stabilization and hydrophobic of ether type TPU due to non-carbonyl group in structure of itself.

致謝

承蒙恩師施文昌教授兩年來的細心指導與教誨，在研究中讓我學習到面臨問題時如何去思考、面對它，以及該用何種態度及方法，讓學生受益良多，特此表達最深摯的感恩與敬意。同時感謝本系黃世梁教授、邱維銘教授、遠東科技大學陳嘉勳副教授、關旭強博士等提供寶貴的意見，使本論文更臻完善。

在碩士班兩年期間，也感謝鐘正宏、張原順、陳勁弛、丁俊銘等諸位學長在研究過程給予協助及意見，同學沈彥廷、王泓羿、吳瀧杰、陳佳翊、李佳郡、林家億、黃維康、莊杰霖在課業與生活上相互砥礪，同時也要感謝同研究室邱健寧、陳聖方、黃文柔學弟妹還有其它各方面幫助我的人士，在此一併致上感謝。此外，特別感謝邦泰複合材料公司蘇培鈞協理、林暉國工程師在研究期間給予儀器設備上的協助指導，俾使研究能順利進行及完成。

最後特別要感謝平日關心愛護我的父母及家人，以及支持鼓勵我的朋友，感謝各位給我生活、物質及心靈上的資助，使我能順利完成學業。

目錄

摘要	I
Abstract	III
致謝	V
目錄	VI
表目錄	IX
圖目錄	XI
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	5
2-1 聚胺酯的材料簡介	5
2-2 生物可分解高分子材料簡介	7
2-3 高分子發泡體之成型原理與技術	14
2-4 聚胺酯發泡體之化學反應及加工成型原理	16
2-5 高分子分解機制	20
2-6 聚胺酯的分解/氧化機制及特性	21
2-7 生物可分解高分子材料的分解機制介紹	31
第三章 研究方法	35
3-1 實驗藥品	35

3-2	實驗儀器	36
3-3	實驗流程圖	37
3-4	試樣之製備	38
3-5	降解模擬測試	42
3-6	物理性質測試方法	42
3-7	化學性質測試方法	43
第四章	結果與討論	44
Part A	物理性質分析	
4-1	熱塑性聚胺酯及其摻合材料製備及物性探討	44
4-2	熱塑性聚胺酯及其摻合材料降解物性探討	46
4-3	酯型熱塑性聚胺酯微孔材料製備及物性探討	54
4-4	酯型熱塑性聚胺酯微孔材料降解物性探討	58
4-5	醚型熱塑性聚胺酯微孔材料製備及物性探討	62
4-6	醚型熱塑性聚胺酯微孔材料降解物性探討	65
4-7	熱固性聚胺酯微孔材料製備及物性探討	69
4-8	熱固性聚胺酯微孔材料降解特性探討	73
Part B	化學性質分析	
4-9	熱塑性聚胺酯及其摻合材料降解化性探討	79
4-10	酯型熱塑性聚胺酯微孔材料降解化性探討	94

4-11	醚型熱塑性聚胺酯微孔材料降解化性探討·····	100
4-12	熱固性聚胺酯微孔材料降解化性探討·····	105
第五章	結論·····	111
第六章	參考文獻·····	114



表目錄

表 2-1 可分解性塑膠分類·····	20
表 2-2 聚胺酯分子特徵結構之紅外線光譜波峰範圍·····	26
表 2-3 聚乳酸分子特徵結構之紅外線光譜波峰範圍·····	33
表 2-4 聚己內酯分子特徵結構之紅外線光譜波峰範圍·····	34
表 3-1 實驗配方表(熱塑性聚胺酯及其摻合物)·····	40
表 3-2 實驗配方表(酯型熱塑性聚胺酯微孔材料) ·····	40
表 3-3 實驗配方表(醚型熱塑性聚胺酯微孔材料) ·····	40
表 3-4 實驗配方表(熱固型) ·····	41
表 3-5 實驗配方表(熱塑型) ·····	41
表 3-6 實驗配方表(熱塑型) ·····	41
表 3-7 實驗配方表(熱塑型) ·····	41
表 4-1 製備 TPU 及其摻合材料操作條件·····	46
表 4-2 不同降解環境及時間下 TPU 物性表·····	47
表 4-3 不同降解環境及時間下 TPU 物性殘留率·····	47
表 4-4 不同降解環境及時間下 TL 摻合材料物性殘留率·····	49
表 4-5 酸、鹼及中性環境下及不同時間下 TL 摻合材料之物性表·····	50
表 4-6 不同降解環境及時間下 TC 摻合材料物性殘留率·····	52
表 4-7 酸、鹼及中性環境下及不同時間下 TC 摻合材料之物性表·····	53

表 4-7 酸、鹼及中性環境下及不同時間下 TC 摻合材料之物性表	53
表 4-8 製備酯型聚胺酯微孔材料操作條件	56
表 4-9 TPS 微孔高分子材料物性表	57
表 4-10 不同 PLA 含量微孔高分子材料物性表	57
表 4-11 不同 PCL 微孔高分子材料物性表	57
表 4-12 不同 PLA/PCL 含量微孔高分子材料物性表	57
表 4-13 製備醚型聚胺酯微孔材料操作條件	63
表 4-14 TPE 微孔高分子材料物性表	64
表 4-15 不同 PLA 含量微孔高分子材料物性表	64
表 4-16 不同 PCL 含量微孔高分子材料物性表	64
表 4-17 不同 PLA/PCL 含量微孔高分子材料物性表	64
表 4-18 不同 PLA 含量(L15 系列)微孔高分子材料物性表	72
表 4-19 不同 PLA/PCL 含量(PL15 系列)微孔高分子材料物性表	72
表 4-20 不同 PCL 含量(P04 系列)微孔高分子材料物性表	72
表 4-21 不同 PCL 含量(P10 系列)微孔高分子材料物性表	72

圖目錄

圖 2-1 熱塑性聚胺酯結構示意圖	6
圖 2-2 生物可分解高分子之分類	8
圖 2-3 乳酸的三種雙環異構物結構圖	11
圖 2-4 聚乳酸的合成方法	12
圖 2-5 聚己內酯的合成方法	14
圖 2-6 聚胺酯在鹼下水解	24
圖 2-7 PLA 水解機制	32
圖 2-8 PCL 結晶區/非結晶區降解示意圖	34
圖 2-9 PCL 水解機制	34
圖 3-1 實驗流程圖	37
圖 4-1 熱塑型 TPS 微孔材料物性變化	60
圖 4-2 熱塑型 LS-10 微孔材料物性變化	60
圖 4-3 熱塑型 LS-20 微孔材料物性變化	60
圖 4-4 熱塑型 LS-30 微孔材料物性變化	60
圖 4-5 熱塑型 CS-06 微孔材料物性變化	60
圖 4-6 熱塑型 CS-12 微孔材料物性變化	60
圖 4-7 熱塑型 CS-18 微孔材料物性變化	61
圖 4-8 熱塑型 LCS-05 微孔材料物性變化	61
圖 4-9 熱塑型 LCS-10 微孔材料物性變化	61
圖 4-10 熱塑型微孔材料延伸率變化	61
圖 4-11 熱塑型微孔材料延伸率變化	61
圖 4-12 熱塑型 TPE 微孔材料物性變化	67
圖 4-13 熱塑型 LE-10 微孔材料物性變化	67
圖 4-14 熱塑型 LE-20 微孔材料物性變化	67

圖 4-15	熱塑型 LE-30 微孔材料物性變化	67
圖 4-16	熱塑型 CE-10 微孔材料物性變化	67
圖 4-17	熱塑型 CE-20 微孔材料物性變化	67
圖 4-18	熱塑型 CE-30 微孔材料物性變化	68
圖 4-19	熱塑型 LCE-10 微孔材料物性變化	68
圖 4-20	熱塑型 LCE-10 微孔材料物性變化	68
圖 4-21	熱塑型微孔材料延伸率變化	68
圖 4-22	熱塑型微孔材料延伸率變化	68
圖 4-23	熱固型 L1500 微孔材料物性變化	75
圖 4-24	熱固型 L1505 微孔材料物性變化	75
圖 4-25	熱固型 L15010 微孔材料物性變化	75
圖 4-26	熱固型 L1515 微孔材料物性變化	75
圖 4-27	熱固型 PL1500 微孔材料物性變化	75
圖 4-28	熱固型 PL1510 微孔材料物性變化	75
圖 4-29	熱固型 PL1520 微孔材料物性變化	76
圖 4-30	熱固型 PL1530 微孔材料物性變化	76
圖 4-31	熱固型 P0400 微孔材料物性變化	76
圖 4-32	熱固型 P0410 微孔材料物性變化	76
圖 4-33	熱固型 P0420 微孔材料物性變化	76
圖 4-34	熱固型 P0430 微孔材料物性變化	76
圖 4-35	熱固型 P0440 微孔材料物性變化	77
圖 4-36	熱固型 P1000 微孔材料物性變化	77
圖 4-37	熱固型 P1010 微孔材料物性變化	77
圖 4-38	熱固型 P1020 微孔材料物性變化	77
圖 4-39	熱固型 P1030 微孔材料物性變化	77

圖 4-40 熱固型 P1040 微孔材料物性變化	77
圖 4-41 熱固型 L15 系列微孔材料物性變化	78
圖 4-42 熱固型 PL15 系列微孔材料物性變化	78
圖 4-43 熱固型 P04 系列微孔材料延伸率變化	78
圖 4-44 熱固型 P10 系列微孔材料延伸率變化	78
圖 4-45 酸性環境下及不同降解時間之 TPU-100 材料官能基之變化 (4000~2400 cm^{-1})	81
圖 4-46 鹼性環境下及不同降解時間之 TPU-100 材料官能基之變化 (4000~2400 cm^{-1})	81
圖 4-47 中性環境下及不同降解時間之 TPU-100 材料官能基之變化 (4000~2400 cm^{-1})	81
圖 4-48 酸性環境下及不同降解時間之 TPU-100 材料官能基之變化 (1800~650 cm^{-1})	81
圖 4-49 鹼性環境下及不同降解時間之 TPU-100 材料官能基之變化 (1800~650 cm^{-1})	81
圖 4-50 中性環境下及不同降解時間之 TPU-100 材料官能基之變化 (1800~650 cm^{-1})	81
圖 4-51 酸性環境下及不同降解時間之 TL-10 材料官能基之變化 (4000~2400 cm^{-1})	86
圖 4-52 酸性環境下及不同降解時間之 TL-20 材料官能基之變化 (4000~2400 cm^{-1})	86
圖 4-53 酸性環境下及不同降解時間之 TL-40 材料官能基之變化 (4000~2400 cm^{-1})	86
圖 4-54 酸性環境下及不同降解時間之 TL-10 材料官能基之變化 (1800~650 cm^{-1})	86

圖 4-55 酸性環境下及不同降解時間之 TL-20 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	86
圖 4-56 酸性環境下及不同降解時間之 TL-40 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	86
圖 4-57 酸性環境下及不同降解時間之 TL-60 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	87
圖 4-58 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-10 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	87
圖 4-59 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-20 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	87
圖 4-60 酸性環境下及不同降解時間之 TL-60 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	87
圖 4-61 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-10 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	87
圖 4-62 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-20 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	87
圖 4-63 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-40 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	88
圖 4-64 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-60 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	88
圖 4-65 中性環境下及不同降解時間之 TL-10 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	88
圖 4-66 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-40 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	88
圖 4-67 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-60 材料官能基之變化	

(1800~650cm ⁻¹)	88
圖 4-68 中性環境下及不同降解時間之 TL-10 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	88
圖 4-69 中性環境下及不同降解時間之 TL-20 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	89
圖 4-70 中性環境下及不同降解時間之 TL-40 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	89
圖 4-71 中性環境下及不同降解時間之 TL-60 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	89
圖 4-72 中性環境下及不同降解時間之 TL-20 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	89
圖 4-73 中性環境下及不同降解時間之 TL-40 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	89
圖 4-74 中性環境下及不同降解時間之 TL-60 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	89
圖 4-75 酸性環境下及不同降解時間之 TC-10 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	92
圖 4-76 酸性環境下及不同降解時間之 TC-20 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	92
圖 4-77 鹼性環境下及不同降解時間之 TC-10 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	92
圖 4-78 酸性環境下及不同降解時間之 TC-10 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	92
圖 4-79 酸性環境下及不同降解時間之 TC-20 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	92

圖 4-80 鹼性環境下及不同降解時間之 TC-10 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	92
圖 4-81 鹼性環境下及不同降解時間之 TC-20 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	93
圖 4-82 中性環境下及不同降解時間之 TC-10 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	93
圖 4-83 中性環境下及不同降解時間之 TC-10 材料官能基之變化 (4000~2400cm ⁻¹)	93
圖 4-84 鹼性環境下及不同降解時間之 TC-20 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	93
圖 4-85 中性環境下及不同降解時間之 TC-10 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	93
圖 4-86 中性環境下及不同降解時間之 TC-20 材料官能基之變化 (1800~650cm ⁻¹)	93
圖 4-87 熱塑型 TPS 聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm ⁻¹)	97
圖 4-88 熱塑型 LS10 聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm ⁻¹)	97
圖 4-89 熱塑型 LS20 聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm ⁻¹)	97
圖 4-90 熱塑型 LS20 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm ⁻¹)	97
圖 4-89 熱塑型 LS20 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm ⁻¹)	97
圖 4-92 熱塑型 LS20 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm ⁻¹)	97
圖 4-93 熱塑型 LS30 聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm ⁻¹)	98
圖 4-94 熱塑型 CS06 聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm ⁻¹)	98
圖 4-95 熱塑型 CS12 聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm ⁻¹)	98
圖 4-96 熱塑型 LS30 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm ⁻¹)	98
圖 4-97 熱塑型 CS06 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm ⁻¹)	98

- 圖 4-98 熱塑型 CS12 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··98
- 圖 4-99 熱塑型 CS18 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··99
- 圖 4-100 熱塑型 LCS05 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··99
- 圖 4-101 熱塑型 LCS10 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··99
- 圖 4-102 熱塑型 CS18 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··99
- 圖 4-103 熱塑型 LCS06 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··99
- 圖 4-104 熱塑型 LCS10 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··99
- 圖 4-105 熱塑型 TPE 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··102
- 圖 4-106 熱塑型 LE10 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··102
- 圖 4-107 熱塑型 LE20 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··102
- 圖 4-108 熱塑型 TPE 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··102
- 圖 4-109 熱塑型 LE10 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··102
- 圖 4-110 熱塑型 LE20 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··102
- 圖 4-111 熱塑型 LE30 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··103
- 圖 4-112 熱塑型 CE10 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··103
- 圖 4-113 熱塑型 CE20 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··103
- 圖 4-114 熱塑型 LE30 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··103
- 圖 4-115 熱塑型 CE10 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··103
- 圖 4-116 熱塑型 CE20 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··103
- 圖 4-117 熱塑型 CE30 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··104
- 圖 4-118 熱塑型 LCE10 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··104
- 圖 4-119 熱塑型 LCE20 聚胺酯微孔材料化性變化($4000-2400\text{cm}^{-1}$)··104
- 圖 4-120 熱塑型 CE30 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··104
- 圖 4-121 熱塑型 LCE10 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··104
- 圖 4-122 熱塑型 LCE20 聚胺酯微孔材料化性變化($1800-650\text{cm}^{-1}$)··104

- 圖 4-123 熱固型 L1500 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·108
- 圖 4-124 熱塑型 L1505 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·108
- 圖 4-125 熱塑型 L1510 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·108
- 圖 4-126 熱塑型 L1515 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·108
- 圖 4-127 熱塑型 PL1500 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·108
- 圖 4-128 熱塑型 PL1510 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·108
- 圖 4-129 熱塑型 PL1520 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·109
- 圖 4-130 熱塑型 PL1530 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·109
- 圖 4-131 熱塑型 P0400 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·109
- 圖 4-132 熱塑型 P1000 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·109
- 圖 4-133 熱塑型 P0410 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·109
- 圖 4-134 熱塑型 P0420 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·109
- 圖 4-135 熱塑型 P0430 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·110
- 圖 4-136 熱塑型 P0440 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·110
- 圖 4-137 熱塑型 P1010 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·110
- 圖 4-138 熱塑型 P1020 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·110
- 圖 4-139 熱塑型 P1030 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·110
- 圖 4-140 熱塑型 P1040 聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)·110

一、前言

傳統的高分子材料在拋棄多年後仍會繼續存在，往往產生不易處理及造成環境污染之問題，在全球朝向綠色環境之訴求下，亟需發展無害、低毒性及低污染之可減少對環境破壞的可分解性(degradable)及可再生性(renewable)資源材料。常見可分解性高分子可分為三大類：(一)光降解性高分子(photodegradable polymers)：以傳統高分子(PE、PS、PP...等)摻配光敏促進劑，藉由吸收日光中的紫外線能量，促使高分子材料產生裂化反應，碎裂崩解後殘留塑膠碎片，終因不能分解；且對掩埋性之高分子亦屬無效，所以此法效能不佳。(二)崩解型高分子(disintegratable polymers)：以傳統塑膠摻配澱粉及生物發酵物等成分，誘使環境中微生物吞噬、崩解澱粉，但仍不能分解其中高分子成分；或是在高分子中添加吸水性物質，用完後即能溶於水中，此兩種方法同樣有塑膠碎片殘留問題而遭詬病。(三)生物可分解高分子(biodegradable polymers)：又稱為「綠色高分子」，係運用生物化學之科技，從植物精煉、發酵、合成等程序，製造完全可被生物分解之生物可分解性材料。於產品生命循環中，利用有機堆肥來達成「取之於大自然，使用後再回歸於大自然」的原則。所以，以上三種可分解性高分子材料中，生物可分解高分子材料所製成的高分子成品為可在自

自然界中分解並可回收再利用而不造成污染之綠色材料。

生物分解性高分子具有一般高分子材料的功能，而且使用後在自然界受到細菌、黴菌、藻類等微生物的作用，能逐漸分解成二氧化碳、水及其他無害的殘留物質，不致對人類唯一的地球村帶來污染，追求人與自然之和諧。目前生產生物分解性聚酯材料的國家以美國、德國、日本為主，各國皆對分解性聚酯材料的研發非常的重視，及致力於技術研發與生產高性能、高附加價值、低成本及多元化用途的分解性聚酯材料，因此，在經濟與環保兼具的條件下，未來分解性聚酯材料的應用將隨著其本身性能的提高和價格的降低而逐漸擴大，預期市場前景應具發展潛力；而隨著生活水平之提升，兼顧特殊機能性與環境親和性之功能性生物可分解及可再生性之聚酯材料，乃為國內刻不容緩之研究課題。

在民眾環保意識提高及企業追求永續經營的共識下，可預期綠色消費之風潮，將使得綠色產品成為市場行銷主流。配合政府政策發展“綠色矽島”，經濟部工業局推動中的「綠色工業政策」，將訂定環境材料策略；這些都是為配合此一環保潮流而設計，以鼓勵事業單位於原料取得、產品製造、行銷、使用、回收再利用』，乃至廢棄處置過程中，能有效節省資源並降低環境污染。具環境意識的材料(Environment Conscious Material)，對環境友善的材料(Environmental Friendly

Materials)，能與環境生態平衡的材料(Eco-Balanced Materials)等環境材料(Eco-Materials)為最近十年來世界各先進國家極力鼓吹的理念與努力的方向，更喚起人類在追求豐富的物質享受，尋找舒適的生活起居，利用各種便捷的交通或資訊時，必須優先考慮在材料開發使用時，能源、資源的消耗，產品製造過程中，可能產生的中間產物與各種廢棄物及產品使用過後，材料如何回收再利用等各項因素。近兩個世紀以來，由於人口迅速的成長而大量使用地球上有限的自然資源，且無妥善管理與運用，導致地球上「非再生性資源」逐漸減少，而「潛在性可再生資源」也因為人類快速的消耗而萎縮。本研究的可分解材料，使用天然原料製造的產品，其安全性較高且易分解，它是一種可以滿足高功能特性和減少地球環境負擔的材料，對資源和能源消耗最少、生態影響最小、再生循環利用率最高，可分解且具有優異使用性能的新型材料。

本研究選用可分解性高分子聚乳酸、聚己內酯作為摻合及參與反應的對象，主要著重它們具有良好的物理性質及降解特性，並藉由截長補短的概念來製備可分解性高分子材料。聚乳酸具有良好的物理、機械性質，但相對較差的柔韌性；聚己內酯具有良好的物理、機械性質，但機械強度及熔點相對較低，各自的缺點侷限了它們的應用範圍。因此，我們將聚胺酯與聚乳酸、聚己內酯結合後，期待能開發製備輕

量化、高均勻性、高機械性質、高柔韌性、適當環境下容易分解的高分子材料。本論文將分為兩個架構作為研究探討方向與內容：

第一：以熱塑性聚胺酯和高分子量的可分解聚酯材料(聚乳酸、聚己內酯)進行摻混，之後藉由押出及射出的加工方式形成摻合材料。為達到材料輕量化、減少石化能源耗損、增加材料與空氣及水分接觸的表面積等目的，於前述加工程序加入中空微球使其形成微孔型態，而製備得熱塑性聚胺酯微孔材料；熱固性聚胺酯微孔材料則是將預聚合物與可分解聚酯材料(低分子量聚乳酸、聚己內酯及微量發泡劑)經由反應所形成。並且對以上摻合及微孔材料之製備及不同可分解材料含量對物理性質的影響進行探討。

第二：將上述材料浸置於 90°C 的酸性、鹼性、中性水溶液環境中，進行加速降解模擬測試，並觀察不同結構與性質的摻合材料、微孔材料在降解模擬前後，其物理性質及化學性質上所受的影響及變化。

二、文獻回顧

2-1 聚胺酯的材料簡介

在大多數高分子材料中能兼具方便的加工特性、耐酸/鹼性及耐熱性、持久穩定性及足夠的硬度及彈性，又對環境十分的友善的材料，那就是聚胺酯樹脂(Polyurethane)材料。聚胺酯材料發展最早是於1937年時，由德國的Otto Bayer 及其工作伙伴所發現^[1]，其為一種由軟鏈段與硬鏈段交互連結而成的塊狀共聚物，由於每一鏈段部份之分子量、莫耳比可以在一廣大的範圍之中任意調整，故可以控制其為很脆、硬或很軟、黏，抑或介於之間。聚胺酯擁有優越的抗化學性、耐磨性、硬度及彈性模數、生物相容性、良好的機械性質及延展性等，所以在日常生活中應用非常廣泛，通常可做為熱塑性彈性體、熱固性彈性體、工程塑膠、硬質發泡體及軟質發泡體^[2,3,4]等等，舉凡運動用品、電氣絕緣體、汽車部件、隔間填充物、軟質緩衝墊、塗料、傢俱、紡織工業及運動器材上…等，都廣泛地被使用。美國B.F.Goodrich 公司於1958年，研究出具可融熔成形的熱塑性聚胺基甲酸酯(Thermoplastic polyurethane, TPU) 彈性體，商品名為ESTENE，使TPU成為可商業化之產品^[5,6]，其物性介於塑膠材料與橡膠材料之間且由於以凝聚力較強的PU部分中硬鏈段其強度極佳、耐磨損為熱塑性彈性體中最高且具有柔軟、低溫性質、抗油等特性且可回收再利用，符合環保、成本的效

益，以漸成為其他工程塑膠摻合改質之趨勢，而經過不斷的研發，以及不同製程的製造，熱塑性聚胺酯的性質隨著產品需求與應用範圍亦趨於多元化，機械性質、化學性質及生物相容性等有了大幅的提升^[7]。熱塑性聚胺酯結構為含有硬鏈段及軟鏈段的塊狀共聚合體 (Block-copolymer)，軟鏈段與硬鏈段交替組成微相分離結構^[8,9]；其軟鏈段為聚醚或聚酯與異氰酸酯所組成；硬鏈段由鏈延長劑與異氰酸酯所組成。熱塑性聚胺酯其化學結構單位為 (RNHCOOR)，其氮原子具有強烈的拉電子力，因此使與它連結的氫原子呈現正電性，而易與鄰近的氧原子產生氫鍵作用。它和一般聚胺酯最大的不同點，在於其化學結構的不同在於其為線性構造且分子鏈之間並未具有化學交聯 (Crosslinking) 的結構，其分子鏈之間僅靠氫鍵及凡得瓦力鍵結，在加工上，可用押出、射出、熱壓、鑄塑等方式成型^[10]。

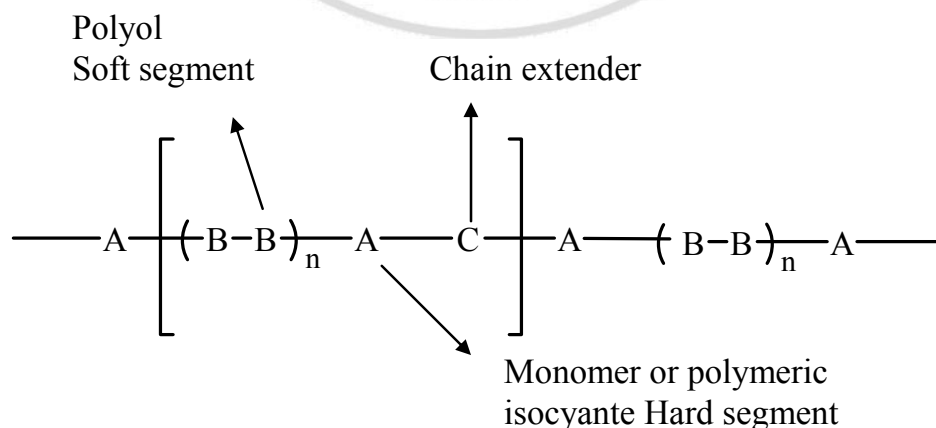


圖2-1 熱塑性聚胺酯結構示意圖

2-2 生物可分解高分子材料簡介

高分子材料事實上均可以在一定時間後分解，但是對於泛用高分子(如：PVC、PE、PP、PS)而言其完全分解所需時間可能需要長達100~200年。而生物可分解材料在適當光、熱、水等自然因素和微生物影響下，即可在較短時間內分解成無毒害的產物，目前生物可分解塑膠依材料來源可分為三大類^[11]：1.天然聚合物：如多醣類(Polysaccharides)的澱粉(Starch)、纖維素(Cellulose)、醋酸纖維素(Cellulose Acetate)、木質纖維、亞麻、瓊麻、粗糠、絲(silk)、甲殼素之幾丁質與幾丁聚醣(Chitin and chitosan)等天然高分子，由於均是來自大自然產物，故可完全被生物所分解。使用天然聚合物來製造生物可分解塑膠，若未經過改質其物性強度均會下降，因此多數情況下會經過化學改質。使用此天然材料，生物可分解性會增高，且產品成本會較低。2.生化合成：如PHBV(Polyhydroxy Butyrate-Valerate)，為利用微生物細菌發酵醣類製成，其結構為Hydroxybutyrate(HB)和Hydroxyvalerate(HV)單體所組成的共聚物。在自然界中有許多微生物會在體內形成聚酯以作為儲存能量之物質，使用生化合成的方法，這些微生物可在最佳條件下有效的發酵形成聚酯，而在適當的環境(足夠的濕度、溫度)之下，如堆肥環境微生物便會對上述聚酯進行侵蝕，生物可分解塑膠會被分解成二氧化碳、水份作為微生物之營養源，於是

生物分解性變得實際可行。3.化學合成：PLA(Polylactic Acid)聚乳酸、PCL(Polycaprolactone)聚己內酯、「Bionolle」(Polybutylsuccinate)等脂肪族聚酯類(Aliphatic polyester)，及水溶性的聚乙烯醇(PVOH)等，為此類方法之代表性產品。這些用化學方法所合成的生分解塑膠，其結構式均有共通特點，即每6個碳原子以下均結合一氧原子，此種結構較有機會被微生物所分解。其物性相較於常用塑膠而言，已相差不遠，可應用於許多產品，若經改質或賦予功能特性，未來將具有很大的應用性及很好的易分解特性。

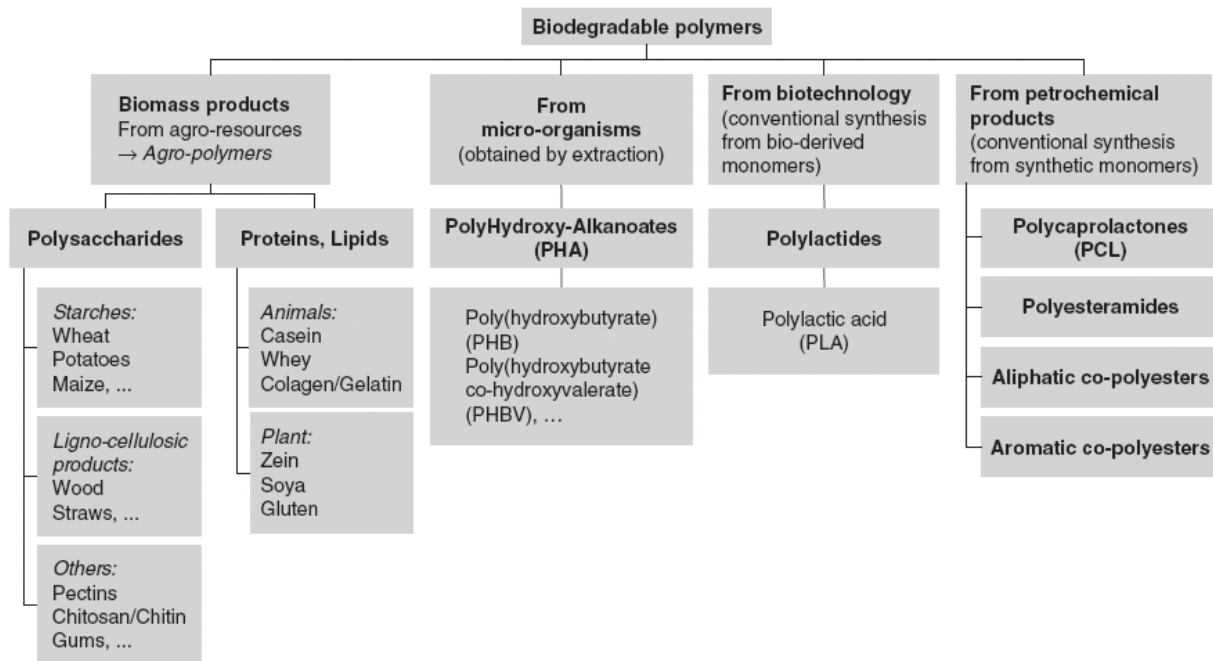
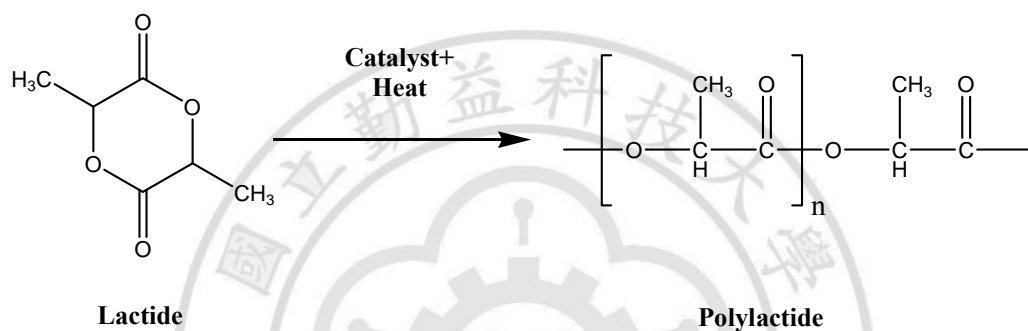


圖 2-2 生物可分解高分子之分類^[12]

若以材料所具有的官能基種類區分，則可分類為：聚酯類、聚醚類和聚醯胺類高分子，其中又以聚酯類的高分子材料因具有高度的生物相容性、生物分解性以及良好的機械強度而最受到青睞。一般常見的聚酯類生物可分解性高分子材料有以下幾種：

1. 聚乳酸(PLA, Polylactide)：



在生物可分解高分子中，聚乳酸是一種以天然穀類農作物為原料的人工合成結晶性高分子(其 T_g 約為 58°C ， T_m 約 170°C)，其融點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^[11]，容易製成絲狀、薄膜、或鑄形品，而 PLA 具有生物分解性和生物相容性及良好物理和機械性質，但其不足之處為柔韌性較差，耐熱性和耐久性與一般塑膠相比之下較弱。

PLA 是屬於直鏈型脂肪族熱塑性聚酯，其物性受其單體影響很大，而乳酸單體因有不對稱碳因此具有光學活性中心，同時具有旋光性以及 D-form 和 L-form 二種同分異構物^[13]，可製備出三種形式的乳

酸二量體(如圖 2-3 所示)，當進行聚合反應時上述兩種同分異構物含量比例不同會產生不同結晶性之 PLA，而當結晶性不同時其會有軟化點、熔點、流動性之差異，對加工制程影響甚大。根據 Sodergard 等人所提出之論文^[14]，PLA 的單體具有兩種不同的光學異構物，因此 PLA 所具有的機械性質以及降解特性會隨著 D-form 及 L-form 的比例不同而有所差異。PDLA 與 PLLA 為半結晶型態的高分子 (semi-crystalline)，而 PDLLA (Poly D, L-lactic acid) 則為非結晶型態的高分子。其中 PLLA 因為結晶度較高，所以具有較高的機械強度，但是其結晶區域之分子彼此整齊排列著，因此較為不易被降解，其降解所需時間明顯高於非結晶型態的 PDLLA。

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)，形成環狀的二聚物 (Dilactide)，再以不使用溶劑的製程中，以金屬觸媒進行開環反應將環打開，同時會脫水聚合成高分子量、線性的 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、麥芽糖等醣類，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 2-4 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^[15]。

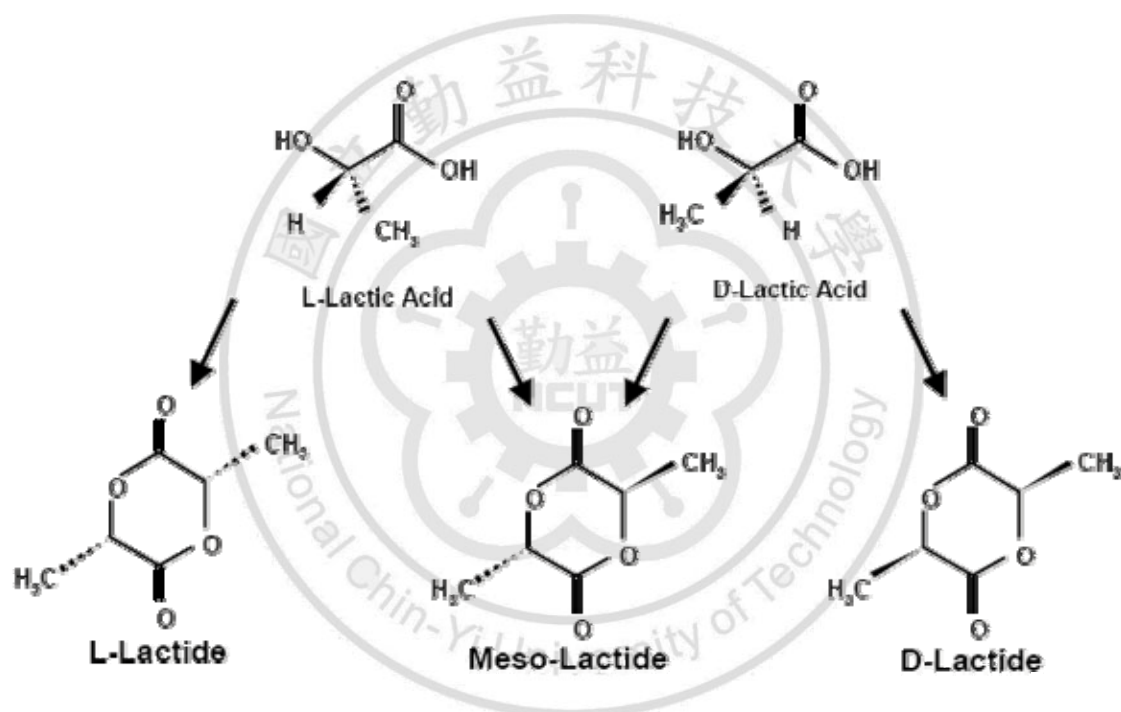


圖2-3 乳酸的三種雙環異構物結構圖^[13]

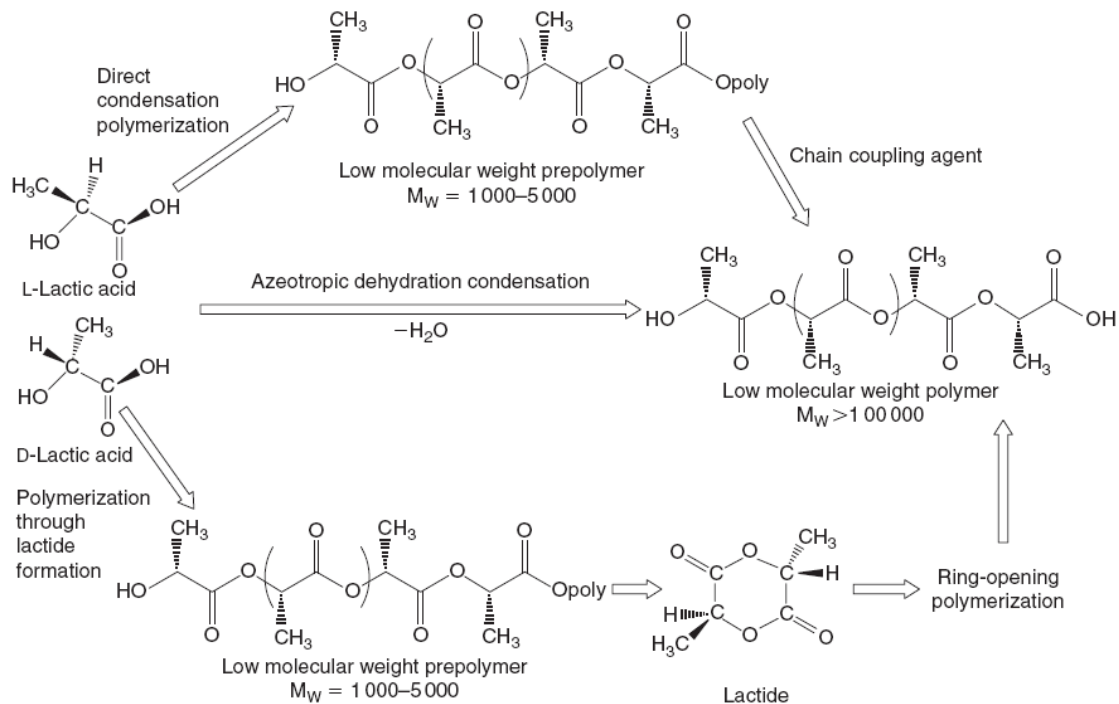
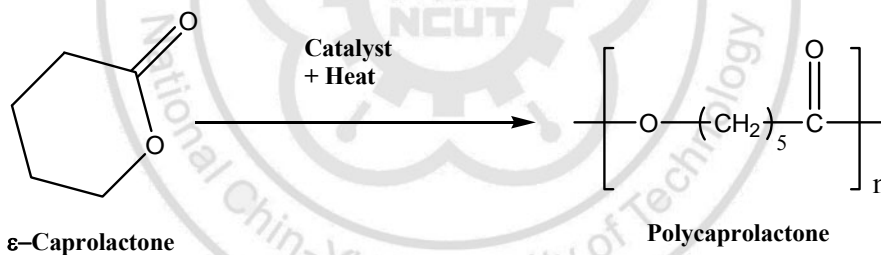


圖2-4 聚乳酸的合成方法^[12]

2. 聚己內酯(PCL，Polycaprolactone)



PCL 為合成高分子型生物可分解材料，其單體為 ϵ -己內酯，是從原油中提煉後再經由開環聚合反應所合成^[11]，它是一種熱塑性結晶型聚酯，一般狀態下結晶度可達 50%以上，然而依結晶程度的不同， T_g 約 -60°C ，熔點約 65°C 並在 250°C 時開始熱分解，雖然不耐高溫但其在到達熱解溫度前熱穩定性佳。此外，由於聚己內酯的直鏈相當長，因結晶性較強而屬於疏水性物質，不利於主鏈酯基水解反應的發生，因

此降解速率較慢，改善方法可透過加入親水性高分子來提高其親水性，或用多種生物相容性的單體改善降解速率。因為聚己內酯同時具有生物相容性、生物分解性、柔韌性(Flexibility)以及良好的滲透性，使其越來越受到人們的重視。而聚己內酯在眾多脂肪族聚酯中應用廣泛，其結構重複單元上有 5 個非極性甲基 $-CH_2-$ 和一個極性基 $-COO-$ ，這樣的結構使得聚己內酯具有良好的柔韌性和加工性，可以進行押出、注塑、拉絲、吹膜。其剛性與中密度聚乙烯相近，具有蠟狀手感，並與多種聚合物有良好的相容性，並已應用於生醫材料(如：藥物釋放及體內植入材料)目前已獲得美國 FDA 認證^[16]，也可作為增塑劑改善其它樹脂加工特性及耐衝擊性、脫模劑、色料分散劑及熱熔性黏著劑...等^[17]。但是相較於其它眾多之生物可分解塑膠，聚己內酯則因具備較低的熔點以及相對較低的機械強度，限制其在許多範圍上的應用。因而常用其它材料與聚己內酯共混，來提高在市場上的應用與競爭力。

近年來有許多和 ϵ -己內酯聚合相關的報告被發表，其環狀聚合體開環的引發劑包括：(a).活性氫引發劑 (b).陽離子型催化劑 (c).陰離子型催化劑 (d).配位聚合型催化劑 (e).光激發催化劑；即催化劑經過光激發後具有一定的活性，如 Ph_4P^+ , $FeCl_4^-$ 等。此外， ϵ -己內酯還可以進行光引發聚合、 γ 射線輻射聚合以及微波輻射聚合等^[18]。

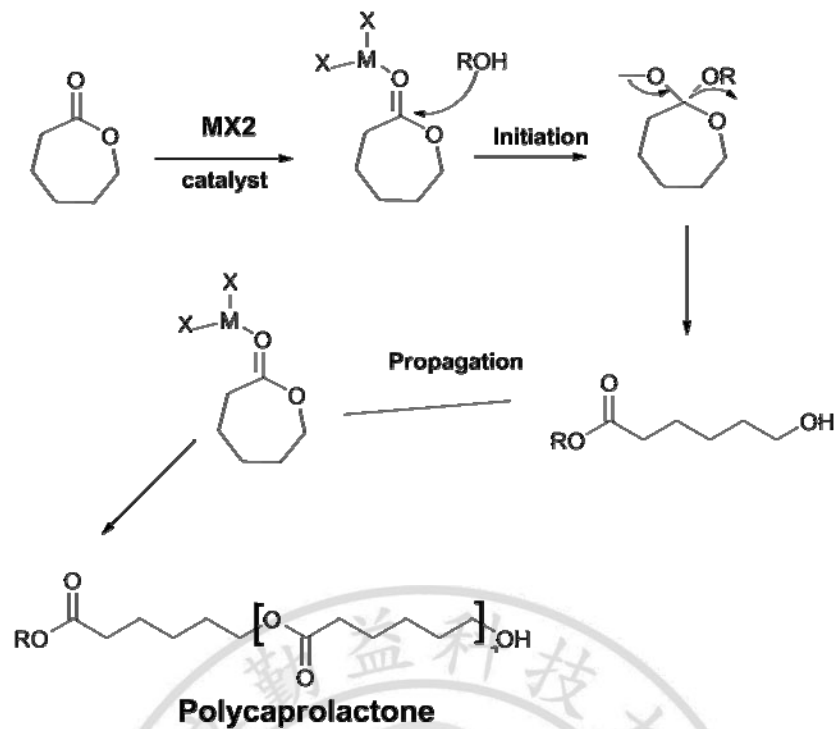


圖2-5 聚己內酯的合成方法

2-3 高分子發泡體之成型原理與技術

高分子發泡體是以高分子材料為基本組成，含有大量的微孔結構，而其與純高分子材料相比之下具有許多特別的性質，如質輕、比强度高、具有緩衝及吸震的能力、隔熱、隔音性能佳...等。高分子發泡體與一般合成高分子材料相似，可通過改變配方及成型技術來改變其性能及用途以適應各種不同的需求，是一種極有發展前途的材料科學。而高分子發泡體的成型過程，一般可分為三個階段；氣泡核的形成，氣泡核的膨脹和泡體固化定型。發泡成型，首先應在高分子融體或液體中形成大量均勻細密的氣泡核，然後再透過膨脹形成所需的微孔結構，最後藉由固化定型將泡體結構固定下來，得到高分子發泡體

成品。

一般能形成微孔的型態及其加工方法共有下列幾種方式^[19]：其中 1~3 是屬於物理發泡法，4、5 兩項是屬於化學發泡法，而第 6、7 項則是被歸類為其它特殊的微孔加工製造方式。

1. 氣體混入法(機械式)：如乳膠發泡、水性 PU 發泡……。
2. 溶劑蒸發法：如 Epoxy 發泡、PU 發泡……。
3. 中空微球發泡法：熱塑性或熱固性高分子皆可。
4. 化學反應法：如 Epoxy 發泡、PU 發泡……。
5. 發泡劑分解法：如橡膠發泡、PVC 發泡、EVA 發泡……。
6. 溶解(置換)法：如 PVA 發泡、PU 合成皮革……。
7. 燒結(或接著)法：具有高分子顆粒或粉末狀皆可。

而在本研究中是藉由物理方式的中空微球發泡法和化學反應法，來備製微孔高分子材料。而在物理發泡法方面所採用的中空微球 (Microsphere) 體積很小，直徑約在 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 左右，密度約在 $0.05\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.03\text{g}/\text{cm}^3$ ；其強度、耐化學穩定性均相當的優異，而且泡孔分佈及孔徑大小可均勻的控制。加工方式為加入少量分散油或可塑劑至塑粒中，使其具有黏著中空微球的能力後再採用機械力方式將塑粒-中空微球帶入押出機中，並以高剪切力進行混合，之後再進行押出、

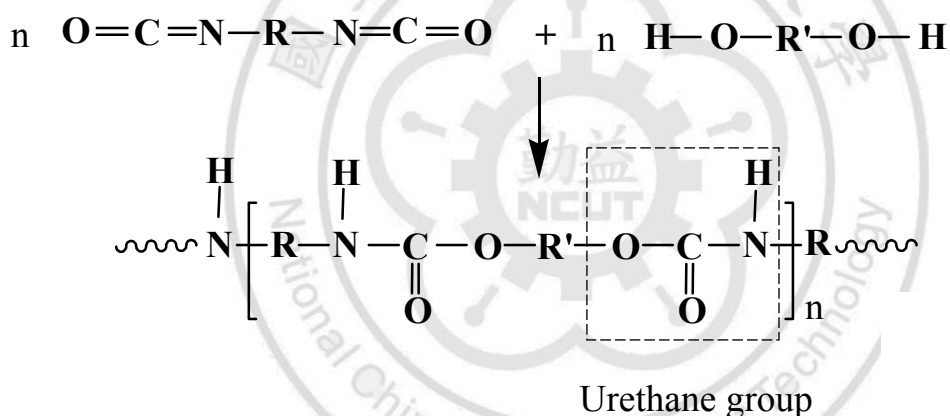
造粒，射出試片等動作。

2-4 聚胺酯發泡體之化學反應及加工成型原理^[20-22]

PU foam 的基本化學反應過程包含聚合反應、發泡反應以及膠化等反應，其反應過程如下所示：

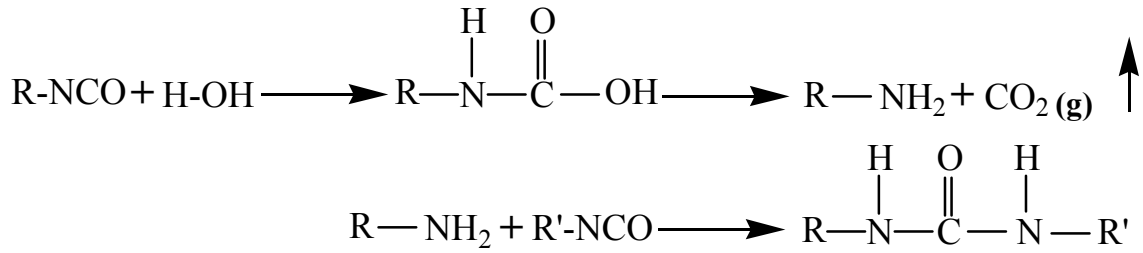
(一). 聚合反應

多官能基之異氰酸酯與聚多元醇聚合後形成具有聚胺酯官能基的特徵結構：



(二). 發泡反應：

PU foam 發泡反應主要為二種機制：一是利用低沸點的鹵化羥類，受熱汽化產生氣體達到發泡的目的，此種機制稱為物理發泡劑；而利用水與異氰酸酯之間發生化學反應產生大量的氣體(二氧化碳)達到發泡的機制，稱為化學發泡劑，如下所示：

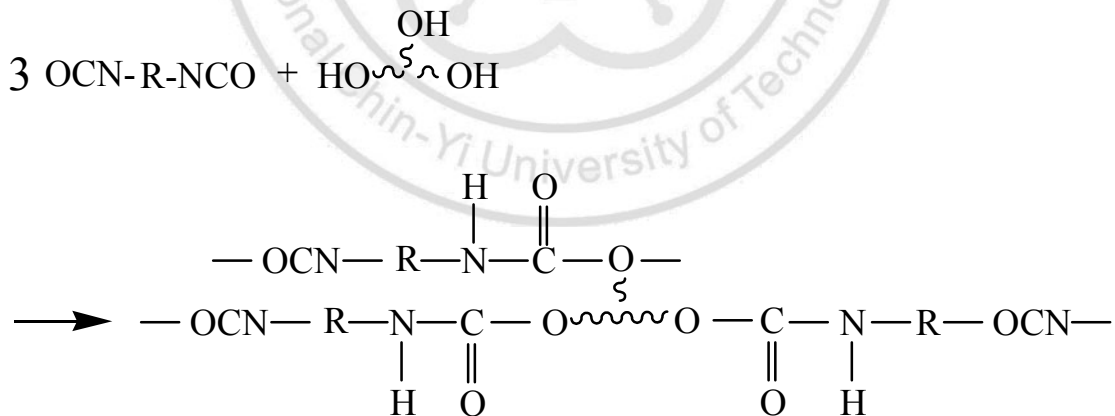


(三).膠化作用：

一般 PU foam 在膠化過程中有三種機制：多官能基化合物的膠化、縮二脲的形成、脲基甲酸酯的形成。關於這些結構形成如下所述：

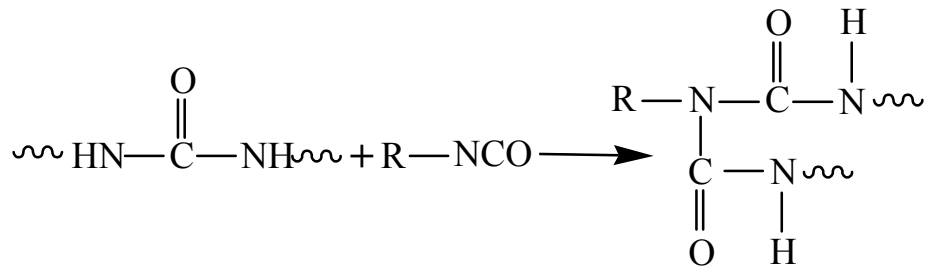
(a).多官能基化合物的膠化作用：

多官能基的異氰酸酯類與多元醇的聚合反應，形成胺基甲酸酯交聯結構物如下所示；交聯密度大，則交聯點間的分子量小，同樣的，交聯密度大，則製品硬度越高，機械強度越好，相對的，柔軟性與伸長率則下降。



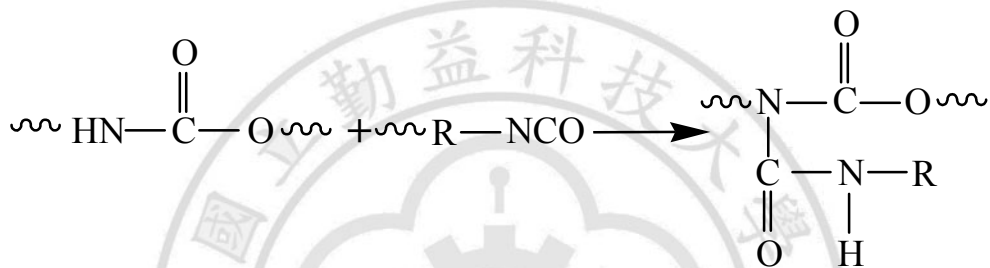
(b).縮二脲的形成：

由異氰酸與水反應生成胺類與二氧化碳氣體後，胺類化合物繼續與異氰酸酯反應而生成含脲基的胺酯，當脲基胺酯繼續與異氰酸酯反應時，則生成縮二脲(Biuret)的交聯結構，如下所示：



(c).脲基甲酸酯的形成：

另外一種交聯的型式為胺基甲酸酯鏈上的活性氫，在高溫下也會進一步的與未反應的 NCO 基團生成脲基甲酸酯，如下所示：



(四).泡沫體的形成：

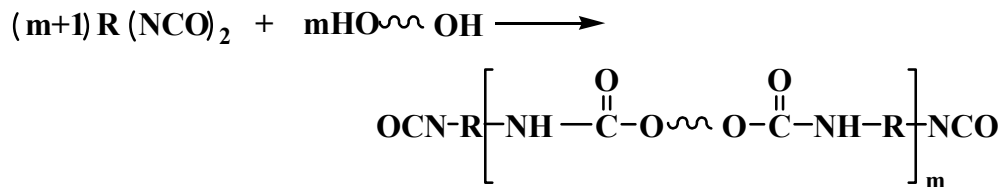
依上述聚胺酯合成有關基本反應，聚胺酯發泡在工業上有三種製造方法，即為一步法、預聚合法及半預聚合法。

一步法(One-shot)：

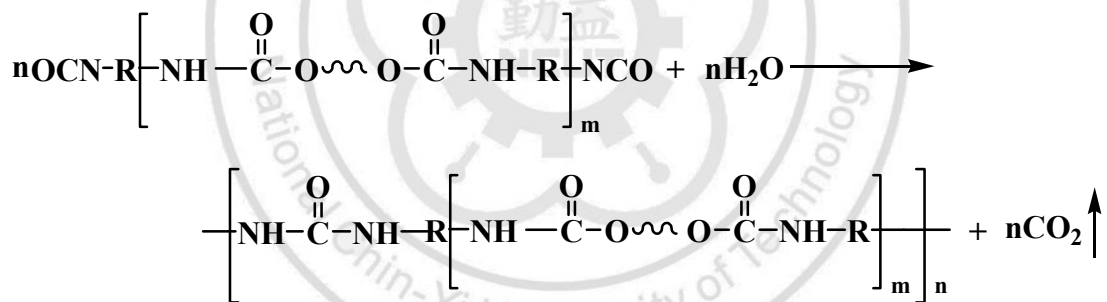
一步法即為將聚醚或聚酯多元醇、多異氰酸酯、水及其它助劑如催化劑、界面活性劑等一次加入，使分子鏈增長、氣體產生及交聯等反應在短時間內幾乎同時進行，在物料混合均勻後，1~10s 即進行發泡，1.5~3min 內發泡完成並得到具有較高分子量並有一定交聯密度的發泡製品。要得到發泡孔徑均勻和性能優良的發泡體，必須採用複合催化劑和控制合適的條件。

預聚合法(Prepolymer)：

首先將異氰酸酯和多元醇 (聚醚或聚酯多元醇) 反應生成預聚物：



然後在預聚物中加入水及催化劑、表面活性劑等，使水和異氰酸酯進行反應，在發泡的同時進行鏈延長(有時有部分交聯反應)，形成高分子微孔材料。



該法特點是由於預聚物已有一定黏度，涉及反應也較為單一故發泡反應較容易控制。

半預聚合法(Quasi)：

該法是將一部分聚醚或聚酯多元醇和配方中全部和異氰酸酯進行反應，形成末端帶有異氰酸酯的低聚物和大量未反應游離異氰酸酯的預聚物混合物，該混合物再和剩餘部份的聚醚或聚酯多元醇、水、催

化劑和表面活性劑混合後進行發泡。其特點是可以調整發泡體系中的物料黏度。

2-5 高分子分解機制

分解性(degradable)高分子材料分為可生物分解和非生物分解兩大類，其分解形式分類如下表所示^[23]：

表2-1 可分解性塑膠分類

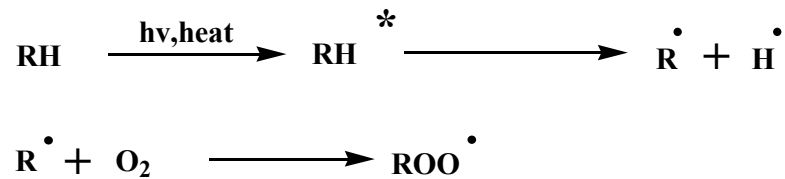
分解性塑膠	光分解性塑膠	聚合型
		添加型
	生物分解性塑膠	完全生物分解性塑膠
		崩壞性生物分解性塑膠
	化學分解性塑膠	氧化分解性塑膠
		水解分解性塑膠
	上述三類組合的 分解性塑膠	光/生物分解性塑膠
		生物/氧化分解性塑膠
		生物/水解分解性塑膠
		光/氧/生物分解性塑膠

一般高分子材料及聚胺酯樹脂，其非生物分解機制通常有光分解、熱分解、氧化分解和水解等反應，但是光或熱分解經常伴隨著氧

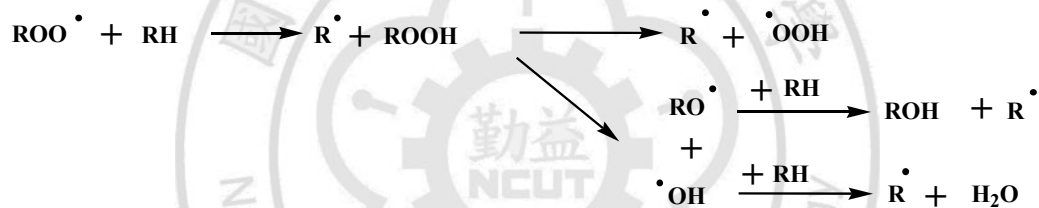
化分解發生，且光氧化和熱氧化分解反應機制極為相似^[24]，其分解情形如下所示，而水解機制因各材料分解機制不同，將於之後個別介紹。

通常高分子材料之光氧或熱氧分解機構如下所示^[22]：

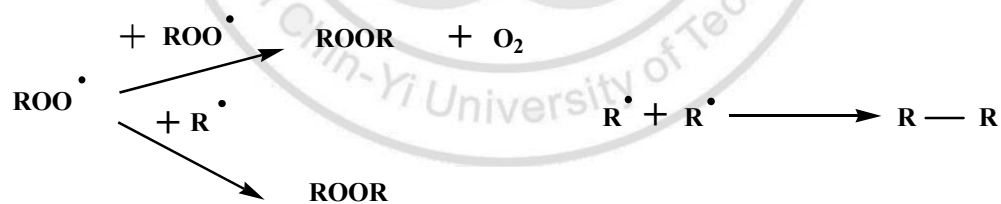
(a). 引發反應



(b). 成長反應



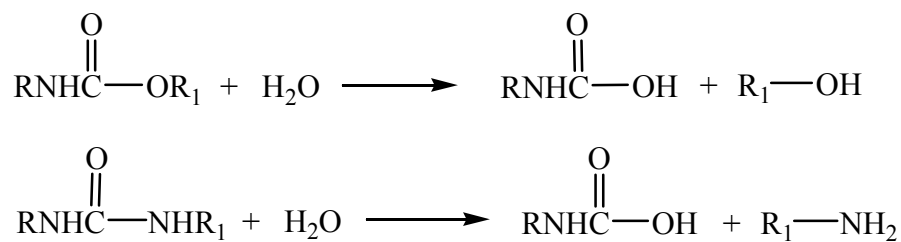
(c). 終止反應



2-6 聚胺酯的分解/氧化機制及特性

聚胺酯的分解機制通常是以水降解及熱降解為最重要，在PU 材料中，大量存在著對水解敏感的基團如酯基、胺基甲酸酯基和脲基，可以和水發生反應酯基水解生成羧酸和醇，而羧酸又作為催化劑進一步

促進酯基的水解，酯水解反應為自催化反應^[25]，胺基甲酸酯與水反應生成胺基甲酸和醇，脲水解則生成胺基甲酸和胺，反應機制如下所示[26]：

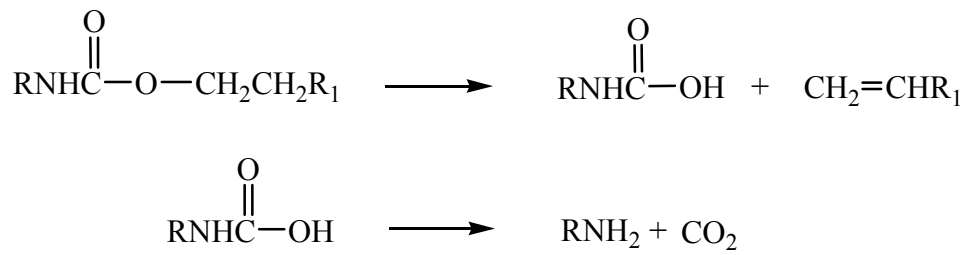


聚胺酯熱降解是指熱引起的降解，在PU中除含酯基或醚基外，還存在脲基甲酸酯、縮二脲、胺基甲酸酯和脲等由異氰酸酯衍生的基團。這些基團在熱降解過程中的初始熱分解溫度都較低，分別是：脲基甲酸酯為100~120℃，縮二脲為115~125℃，胺基甲酸酯為140~160℃，脲基為160~200℃。通常脲基甲酸酯和縮二脲的熱降解是可逆的，此外胺基甲酸酯比脲基熱降解溫度低，在主鏈上它的熱降解比脲基更早一步發生。胺基甲酸酯熱降解包含以下敘述的三種形式：

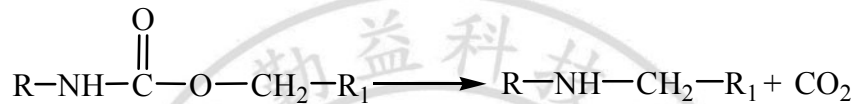
(1) 胺基甲酸酯在高溫時分解成異氰酸酯和醇類化合物，只要異氰酸酯不發生副反應，這個降解過程是可逆的。反應式為：



(2) 主鏈上的胺基甲酸酯基氧原子發生斷鍵，與β碳上H質子結合生成胺基甲酸和烯烴，之後胺基甲酸又分解成1°胺和CO₂。



(3) 與胺基甲酸酯相連的 OCH_2R_1 基先發生斷鍵， CH_2 和 NH 鍵結，然後生成 CO_2 和 2° 胺。



其(2)、(3)兩種降解機制為不可逆反應。胺基甲酸酯基團發生哪一種降解，取決於它的結構和反應條件，而脲基在高溫發生降解生成異氰酸酯和胺：



聚胺酯在酸性條件下進行水解不完全，容易發生副反應。在鹼性水解方法可使聚胺酯完全降解而無副反應。以下為聚胺酯在鹼性溶液的水解反應^[27]。

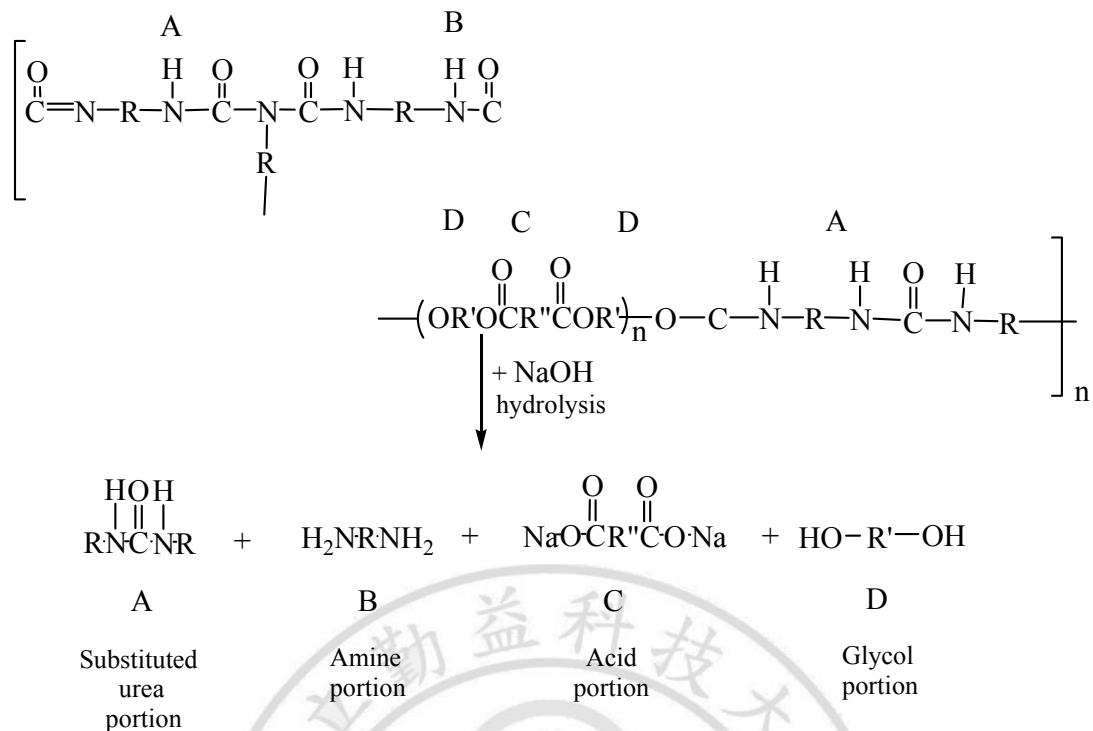
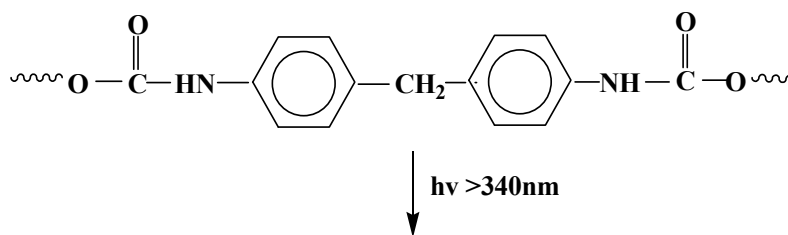
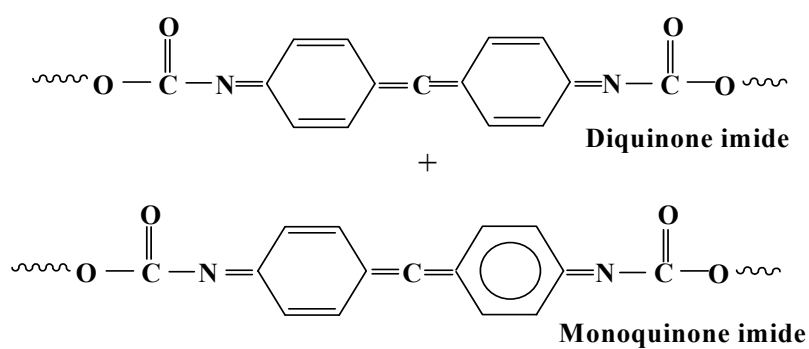


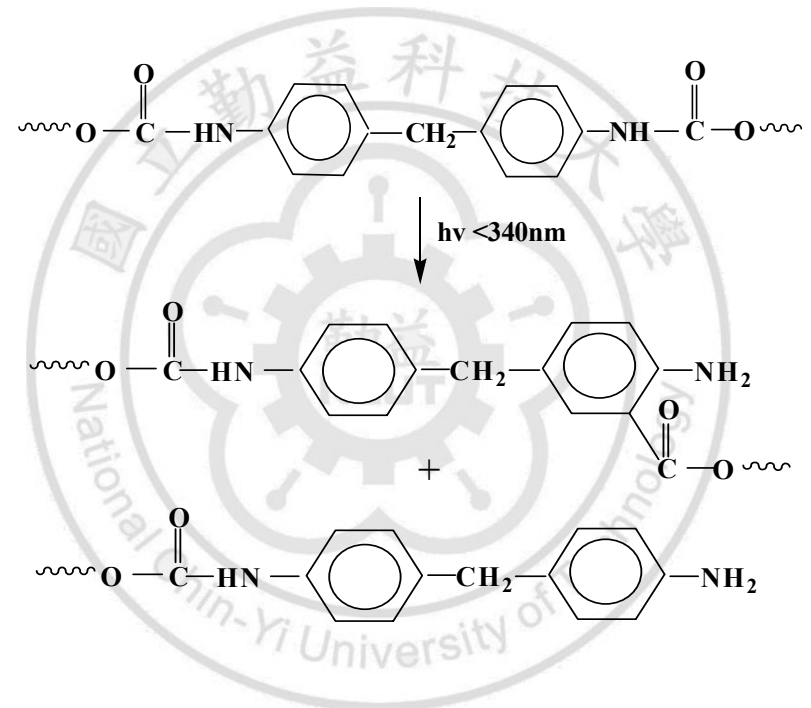
圖 2-6 聚胺酯在鹼下水解

聚胺酯光氧降解^[26]：聚胺酯材料在吸收紫外光線波長大於 340nm 情況下，於 MDI 上兩苯環間的亞甲基發生氧化，形成不穩定的氫過氧化物，進而產生醌-醯胺結構物(quinone-imide types)，最後產生黃變現象。





紫外光線波長介於 330-340nm 時，發生 Photo-Fries 光重組效應生成芳香胺類化合物 (aromatic amines) 而進一步降解，產生黃變生成物。

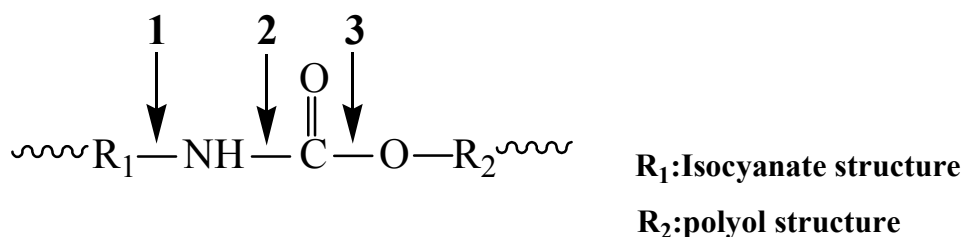


2-6-1 聚胺酯紅外線光譜特徵峰介紹

表 2-2 聚胺酯分子特徵結構之紅外線光譜波峰範圍^[22]

Main assignment	Wavenumber(cm ⁻¹)	note
OH stretch	3448-3990	hydroxyl groups probably associated with intermolecular hydrogen bonds or NH stretch of cis from 2° amides
N-H	3340	(N-H) Urethane
N-H	3325	N-H (H-bonded) Urea
CH ₂ ,CH ₃	2941	CH ₂ deformation, more strong in 2855cm ⁻¹
C=O	1724	Amide I(C=O) band of polyurethane
C=O	1639	Amide I (C=O)absorption
C=C	1613	C=C skeletal stretch of benzene ring
N-H	1538	Amide II (NH deformation)
C=C	1504	C=C skeletal stretch of benzene ring
C=C	1460	CH ₂ deformation;C-CH ₃ deformation:C=C skeletal stretch of benzene ring
N-H	1260	Amide III (NH deformation),weak
C-O stretch	1070	Aliphatic type of CH ₂ -O-CH ₂ shows very strong bands in the region 1150-1160 cm ⁻¹

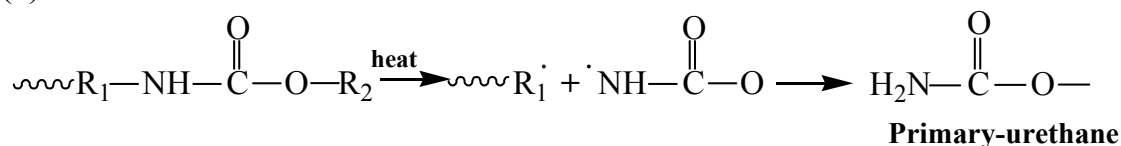
對於聚胺酯材料經由降解測試結果之分子結構在紅外光譜上的鑑定與分析方式，進而推衍出較精確的降解模式，因此將以文獻所探討的反應式予以說明。



Scission I R₁-N

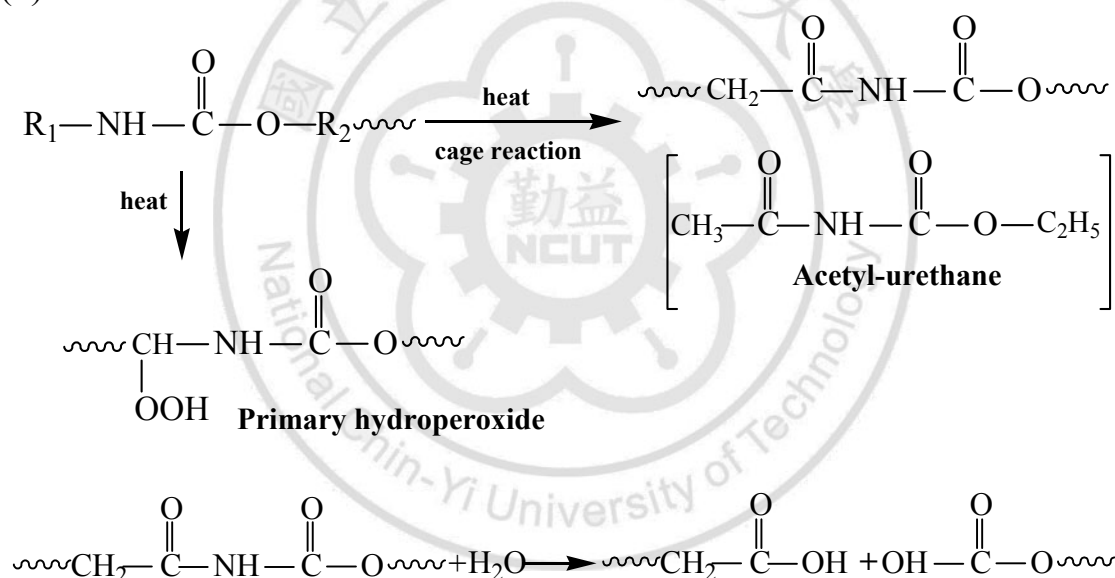
1、Aliphatic structure

(a)



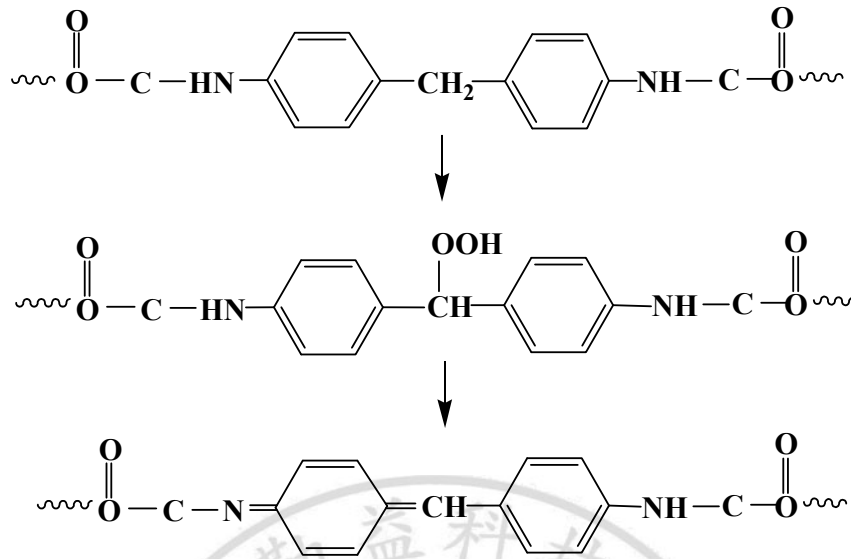
由 isocyanate 基團與氮基之鏈結斷裂而形成 1 級胺基甲酸酯結構 (primary-urethane)，此結構紅外線特徵吸收峰(NH₂)可在 1640-1560cm⁻¹ 被觀察到。

(b)



另外一種形式，則是 isocyanate 基團發生氧化反應，最終形成乙醯基-胺基甲酸酯結構(acetyl-urethane)，此結構紅外線特徵吸收峰可在 1755-1700cm⁻¹ 被觀察到。而乙醯基-胺基甲酸酯結構可與水分子繼續反應生成；而 Primary hydroperoxide 生成可以在波長約 3300-3500 cm⁻¹ 觀察到。

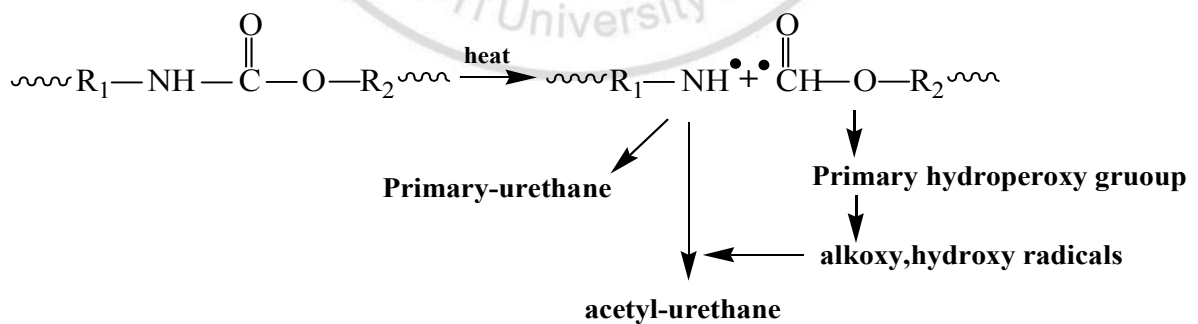
2、Aromatic structure



芳香族異氰酸酯結構氧化作用，亞甲基與 N-C 鍵會氧化生成 C=N 與 C=C，此產物結構可在約 1460 cm^{-1} 發生變化，以及 NH 基強度遞減，可在 1538 cm^{-1} 處觀察。

Scission II N-C

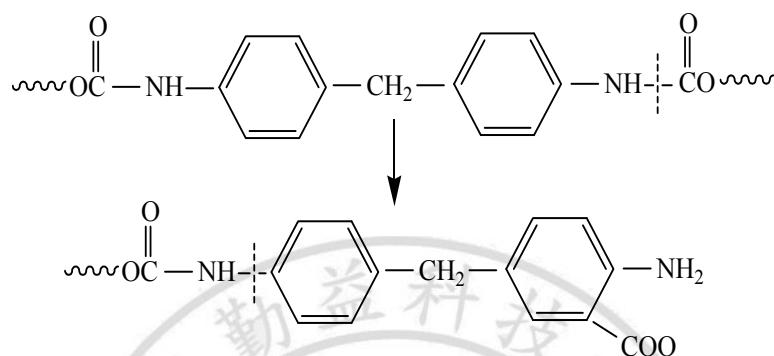
1、Aliphatic structure



N-C 鍵斷裂，如上反應式所示，兩個自由基在競爭反應之下，最終仍以生成胺基甲酸酯類生成物較多，因此，在 C=O radical 自由基容易生成氫過氧化物；而 NH_2 特徵吸收峰($1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$)有明顯強度增

加趨勢與 scission I 不同的地方，C=O 強度會發生遞減現象，這是因為大部分路徑趨向於生成烷基自由基或是氫過氧化物。

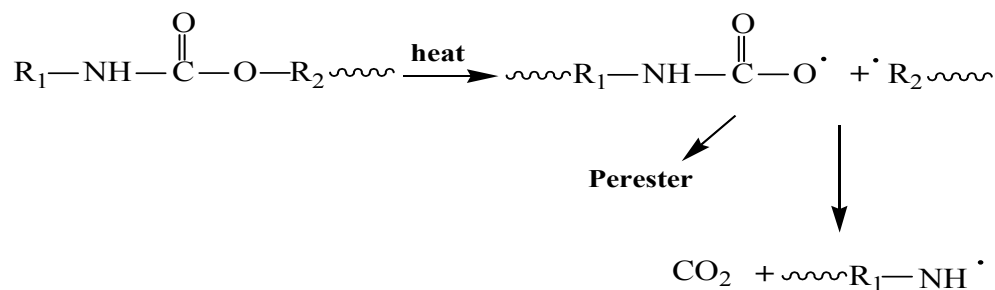
2、Aromatic structure



芳香族-聚胺酯材料結構，在此種氧化/反應情況之下，容易發生重排反應，如上所示。因此，NH 基約在 1526 和 1253 cm^{-1} 處特徵峰強度遞減，而生成發色基團 (Colored photoproducts)，以及 (NH_2) 可在 $1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ 強度增加。

Scission III C-O

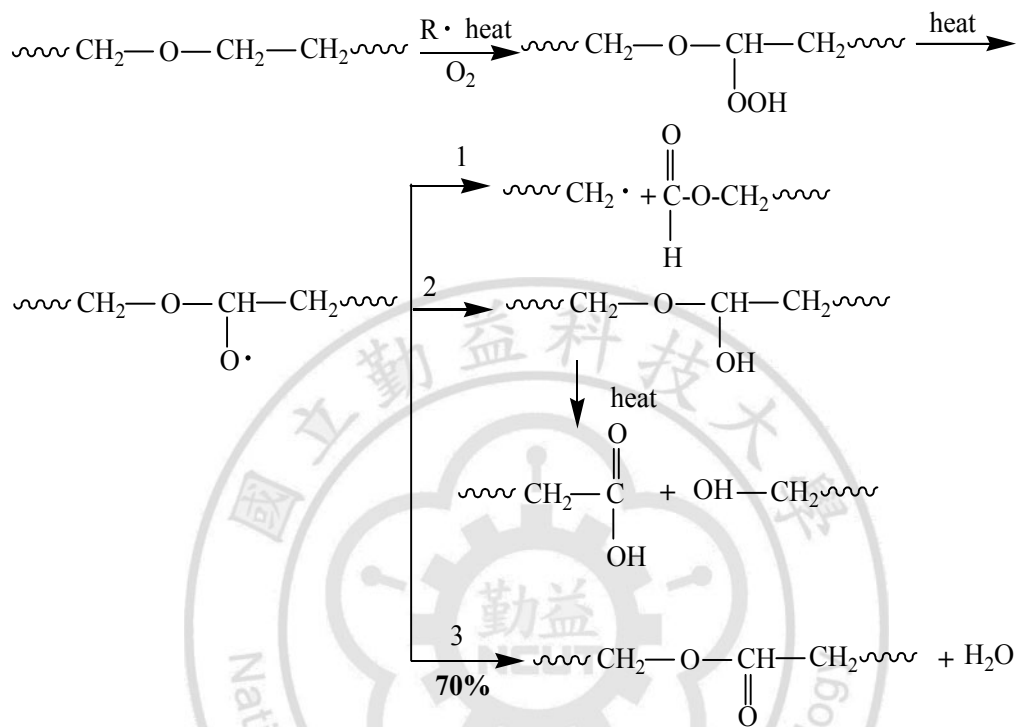
(a)



C-O 斷裂，除了容易生成具有酯基結構物之外(此可以說明約在 1785 cm^{-1} 處吸收現象)，而進一步氧化反應，生成 1 級胺基甲酸酯結構

(primary-urethane)，此結構紅外線特徵吸收峰(NH₂)可在 1640-1560cm⁻¹ 被觀察到。

(b)



以聚醚醇分子為軟鏈段結構 C-O-C bonding，經由耐候測試之後，最終產物會生成 alcohols 以及 carboxylic acid。而 70%反應路徑會生成水分子，因此，在紅外線光譜中，可以在 3400~3900cm⁻¹ 以及 1700cm⁻¹ 觀察到其變化。

2-7 生物可分解高分子材料的分解機制介紹

2-7-1 PLA的降解機制^[28]

目前關於 PLA 的降/分解機制可分為微觀及巨觀兩種，一種是分子鏈水解機制，另一種是材料本體的水解機制。分子鏈水解機制把 PLA 的水解分為外部催化水解和內部催化水解兩種。

外部催化水解分為鹼解和酶解，PLA 的鹼解是以鏈內切斷進行的，然而酶解中酯基水解斷裂是隨機的，與酯基在聚合物中的位置相關；酯酶是典型的 PLA 酯基水解酶。William^[29]發現，蛋白酶在 PLLA 水解中具有很好的催化效果，而這種酶在催化聚胺基酸的鏈內切斷方面的作用是早已得到證明的。Makino^[30] 和 Ivanova^[31]等分別研究了羧基酯酶和角質酶對水解的加速作用。

內部催化水解是指由 PLA 端羧基所引起的催化效果，也稱為自催化水解。脂肪族聚酯在沒有任何外部催化劑的時候，可以進行自催化機構進行水解切斷，而水解透過 PLA 的端羧基催化進行，並且其反應速率是和羧基、酯基的濃度以及溼度成正比。

酯基水解後可形成水溶性的低聚體和單體，當分子量達一定程度時 PLA 是不溶於水的。PLA 的水解機制和性質受到很多因素的影響，包括材料性質和水解介質性質，材料性質包括分子量及分子量分佈、異構體含量、結晶度、取向性、材料的尺寸和形狀、殘留的乳酸量、

殘留催化劑的量、共聚物/混物/複合材料的組成和含量等，水解介質的性質包括溫度、溼度、PH 值、水的擴散性質等因素。整體來說，高溫 (50~60°C) 和高濕度下將加速 PLA 的降解速率。

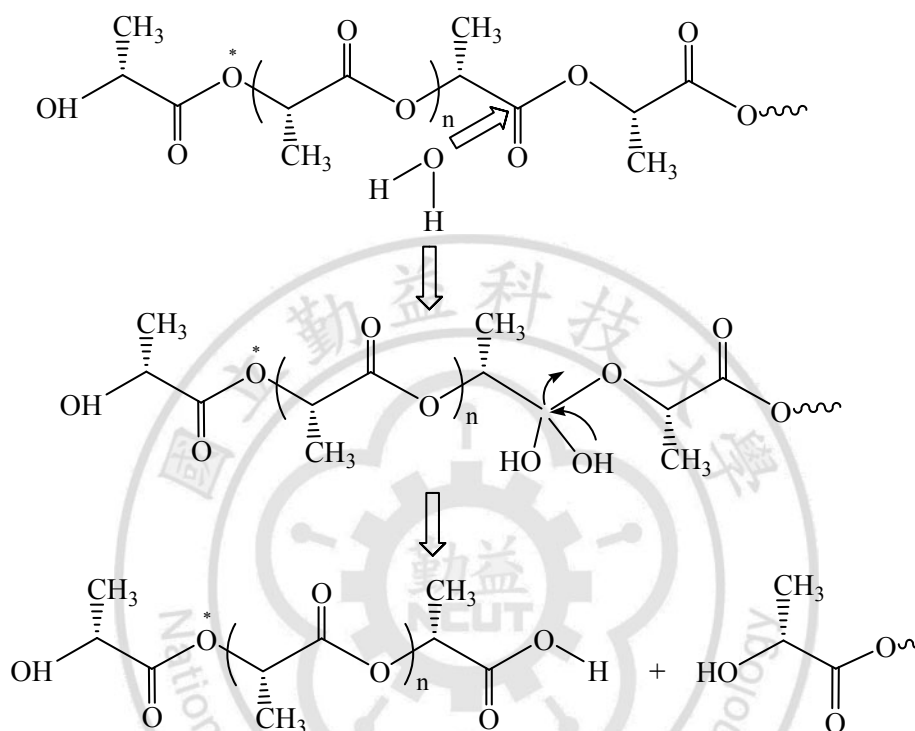


圖 2-7 PLA 水解機制

PLA 材料通過表面侵蝕和整體侵蝕機制發生水解，在 Göpferich^[32] 等的專論中詳細地對這類可水解聚合物的侵蝕機制進行了說明。當水解介質包括外催化劑，或材料水解速率遠高於水解介質在材料中的擴散速率時，表面侵蝕是最主要的水解途徑。另一方面，當水解介質中沒有催化劑存在或水解速率低的時候，材料的整體侵蝕作用就很重要了。這兩種侵蝕的相對貢獻取決於高分子的自身條件及水解介質的情況。在發生表面侵蝕時，鏈的水解切斷在材料表面單獨發生，並形成

低分子量水溶性低聚體，由表面剝離或擴散水介質，而材料的內部仍保持非水解狀態。

表 2-3 聚乳酸分子特徵結構之紅外線光譜波峰範圍^[28]

Main assignment	Wavenumber/cm ⁻¹
O-H stretch	3571
C-H stretch	2877~2990
C=O stretch	1748
C=O stretch	1225
CH ₃ bend	1456
CH ₃ rock	921~956
C-H deformation	1365~1382
C-O stretch	1093~1194
O-H bend	1047
C-C stretch	868~926

2-7-2 PCL的分解機制

PCL的分解機制和PLA相似，透過表面侵蝕及整體侵蝕機制，或兩者同時發生，酯基經由降解後形成末端帶有羥基及羧酸基的化合物^[33-36]，且羧酸基能進一步催化水解反應。Christopher^[37]等提出的文獻中，對於半結晶型材料受到水解侵蝕情況做一詳細的描述(如圖2-8所示)；半結晶型的高分子是由結晶區(規則排列)與非結晶區(隨機纏繞)，結晶區的分子鏈彼此靠近且緊密的堆疊，相較於隨機纏繞的非結晶區具有較低的水分穿透率，因此非結晶區的降解速率遠大於結晶區。半結晶性的高分子在熱力學平衡狀態，會趨於以較低能量的型態存在，所以PCL分子鏈在溫度高於T_g點時會進行再結晶(重排)。

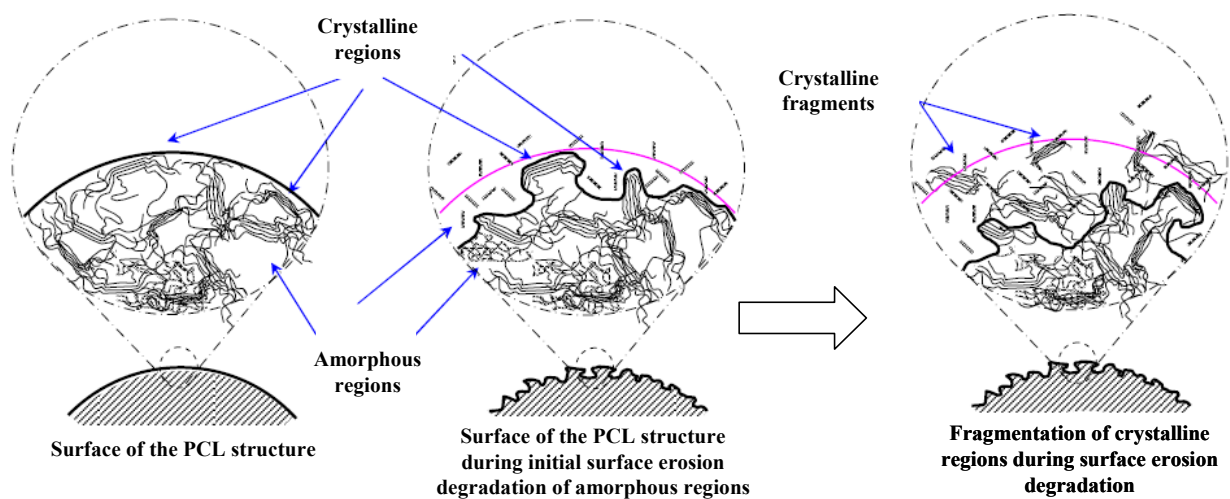


圖 2-8 PCL 結晶區/非結晶區降解示意圖

相關文獻指出其經水解後形成6-hydroxyhexanoic acid (HAA)及可溶性寡聚物^[38,39]，其水解機制如圖2-9所示。

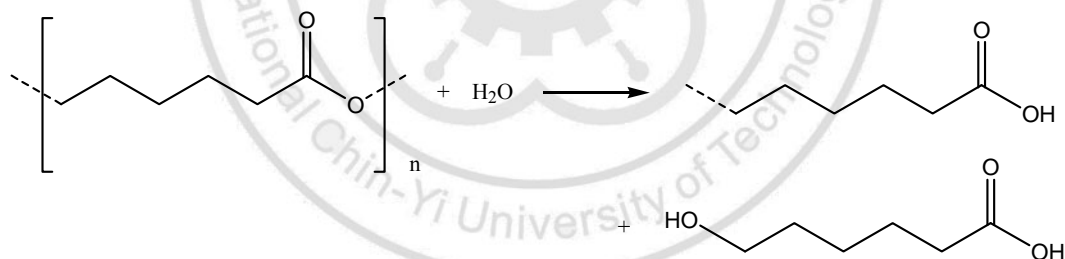


圖 2-9 PCL 水解機制

表 2-4 聚己內酯分子特徵結構之紅外線光譜波峰範圍^[40]

Main assignment	Wavenumber/cm ⁻¹
O-H stretch	3437
C-H stretch	2865~2949
C=O stretch	1727, 1240
C-O, C-C stretch	1157, 1293
C-O	1170~1190

三、研究方法

3-1 實驗藥品

- (1). 硫酸：FULLIN Chemical。
- (2). 氫氧化鈉：SHIMAKYU Chemical。
- (3). 熱塑性聚胺酯：Ester type TPU，ISOTHANE 1065D，大東樹脂。
- (4). 熱塑性聚胺酯(TPU)：聚酯型 IA-80A、聚酯型 EA-80A，神揚工業。
- (5). 聚乳酸(PLA)：PLA-3000D，Cargill Dow。
- (6). 聚己內酯(PCL)：CAPA 6500，Solvay Co.。
- (7). 改性二苯基甲烷二異氰酸酯(L-MDI)、Pure MDI：Bayer Co.。
- (8). 聚胺酯預聚合物：PRE-19，自行合成。
- (9). 聚乳酸(PLA)：PLA-1500 (Mw: 1500 g/mol)，上海有機化學研究所。
- (10). 聚己內酯多元醇：CAPA 2043 (diol, Mw: 400 g/mol)
CAPA 2101A (diol, Mw: 1000 g/mol)
CAPA 3091 (triol, Mw: 900 g/mol)，Solvay Co.。
- (11). 聚酯多元醇：di-2000 (diol, Mw: 2000 g/mol)，長興化學。
- (12). 聚醚多元醇：tri-5000 (triol, Mw: 5000 g/mol)
tri-6000 (triol, Mw: 6000 g/mol)，Bayer Co.。
tri-480 (tiol, Mw: 300g/mol)，Bayer Co.。
- (13). 鏈延長劑：1,4 BG (diol, Mw: 90 g/mol)

- (14).觸媒：有機觸媒、金屬觸媒，Air product。
- (15).界面活性劑：Silicone surfacant，Air proudct。
- (16).發泡劑：(a).H₂O；(b).Expancel：950MB120，Akzo Nobel Co.。

3-2 實驗儀器

- (1).硬度計：Shore C，TECLOCK。
- (2).pH 計：MP 220，METTLER TOLEDO。
- (3).電子式比重計：SD-120L，研精工業株式會社。
- (4).拉力試驗儀：CY-6040A8，駿諺精機。
- (5).耐衝擊試驗儀：Impact tester No.43-1，TMI。
- (6).回彈測試儀：GT-7042V 高鐵儀器。
- (7).熱風循環烘箱：CDV-542，正興儀器。
- (8).雙螺桿押出機：PSM30，弘煜機械有限公司。
- (9).射出成型機：SM-90T 震雄股份有限公司。
- (10).傅利葉紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)：
Avatar 360，Thermo Nicolet。

3-3 實驗流程圖

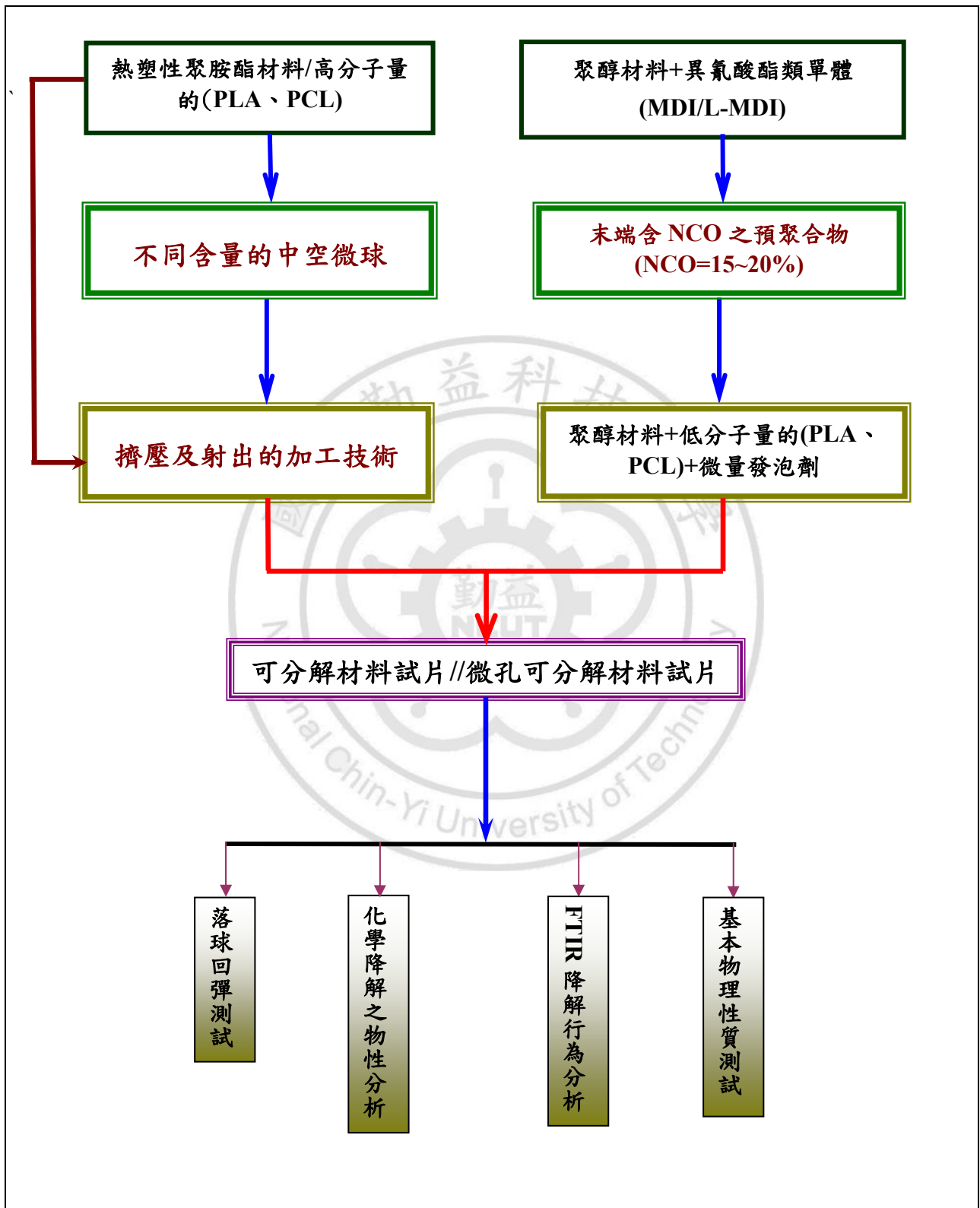


圖 3-1 實驗流程圖

3-4 試樣之製備

本研究試樣之製備分為聚摻合材料、熱塑性、熱固性微孔高分子材料及三種，其中聚摻合材料製備方式為：先將計量之熱塑性聚胺酯及可分解聚酯材料(PLA/PCL)以 V 型摻合器混合均勻後，再藉由押出成型機進行高剪切力熔融混合並押出料條，將其過水降溫後進入造粒機進行造粒，經乾燥之後藉由射出成型機射出標準試片。熱塑性微孔高分子材料的製備方式與上述流程相似，不同之處在於將發泡劑加入上述乾燥粒子中混合均勻；經由射出機製備平板試片，再以規範之裁刀進行試片裁切。

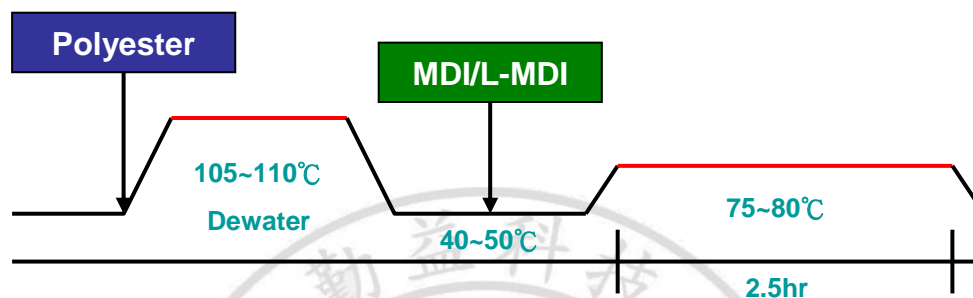
熱固性微孔高分子材料製備方式，可分為一步法及半預聚法。一步法：即為將MDI、可分解聚酯多元醇(不同比例低分子量的PLA/PCL)、聚醇材料、微量發泡劑及其它助劑一次加入，反應形成微孔型態材料。半預聚法：利用聚醇材料與液態型或固態型的MDI先行反應形成"預聚合物"之後，再與可分解聚酯多元醇、微量發泡劑及其它助劑在高壓及高轉速下反應形成孔洞型態材料。

1.PU預聚合物製備

稱取計量聚酯多元醇(Mw: 2000g/mol)及 1,4BG(鏈延長劑)置入反應器內，並將溫度升高至 105-110°C 下，以真空減壓進行除水程序；然

後在將反應器內之溫度下降到 40-50°C 時加入 Pure MDI 予以反應，並將溫度控制在 75-80°C 維持 2 小時，最後量測預聚合物之 NCO 含量，並給予其編號為 PRE-19。其流程圖表示如下：

Synthesis of prepolymer



2.發泡試片之製備

先將模具預熱至 55~60°C，估計發泡密度後將計量的 A 料(異氰酸酯或其預聚合物)及 B 料(多元醇、水、界面活性劑)以高速攪拌機混合 (2800~3000rpm)後，迅速倒入固定尺寸之模具內並且迅速將模具蓋好，待 15~20min 後打開模具脫模並將所灌注之試片放入 60°C 烘箱後硬化 24 小時。

表 3-1 實驗配方表(熱塑性聚胺酯及其摻合物)

Code	Component (by weight)		Representation	Condition
TPU-100	TPU		A	Acid
TL-10	TPU 90%	PLA 10%	B	Alkaline
TL-20	TPU 80%	PLA 20%	W	Water
TL-40	TPU 60%	PLA 40%	Ex: A D7 → Day 7 ↳ Soak in Acid TC-20 A → Soak in Acid ↳ Code	
TL-60	TPU 40%	PLA 60%		
TC-10	TPU 90%	PCL 10%		
TC-20	TPU 80%	PCL 20%		

表 3-2 實驗配方表(酯型熱塑性聚胺酯微孔材料)

Code	Component (by weight)			Foaming agent (phr)
TPS	Ester type TPU	-	-	8
LS10	TPU 90%	PLA 10%	-	8
LS20	TPU 80%	PLA 20%	-	8
LS30	TPU 70%	PLA 30%	-	8
CS06	TPU 94%	PCL 06%	-	8
CS12	TPU 88%	PCL 12%	-	8
CS18	TPU 82%	PCL 18%	-	8
LCS05	TPU 95%	PLA 05%	PCL 05%	8
LCS10	TPU 90%	PLA 10%	PLA 10%	8

表 3-3 實驗配方表(醚型熱塑性聚胺酯微孔材料)

Code	Component (by weight)			Foaming agent (phr)
TPE	Ether type TPU	-	-	8
LE10	TPU 90%	PLA 10%	-	8
LE20	TPU 80%	PLA 20%	-	8
LE30	TPU 70%	PLA 30%	-	8
CE10	TPU 90%	PCL 10%	-	8
CE20	TPU 80%	PCL 20%	-	8
CE30	TPU 70%	PCL 30%	-	8
LCE10	TPU 90%	PLA 10%	PCL 10%	8
LCE20	TPU 80%	PLA 20%	PLA 20%	8

表 3-4 實驗配方表(熱固型)

Code	Diol	Triol-1	Triol-2	Di/Tri-1/Tri-2 (weight)
L1500	PLA-1500	Tri-480	Tri-6000	0/5/95
L1505	PLA-1500	Tri-480	Tri-6000	5/5/90
L1510	PLA-1500	Tri-480	Tri-6000	10/5/85
L1515	PLA-1500	Tri-480	Tri-6000	15/5/80

All above of Iso: L-MDI

表 3-5 實驗配方表(熱固型)

Code	Diol	Triol-2	Di/Tri (weight)
PL1500	PLA-1500	CAPA 3091	0/1
PL1510	PLA-1500	CAPA 3091	1/9
PL1520	PLA-1500	CAPA 3091	2/8
PL1530	PLA-1500	CAPA 3091	3/7

All above of Iso: PRE-19

表 3-6 實驗配方表(熱固型)

Code	Diol (Capa polyol)	Triol	Di/Tri (weight)
P0400	2043	Tri-6000	0/1
P0410	2043	Tri-6000	1/9
P0420	2043	Tri-6000	2/8
P0430	2043	Tri-6000	3/7
P0440	2043	Tri-6000	4/6

All above of Iso: PRE-19

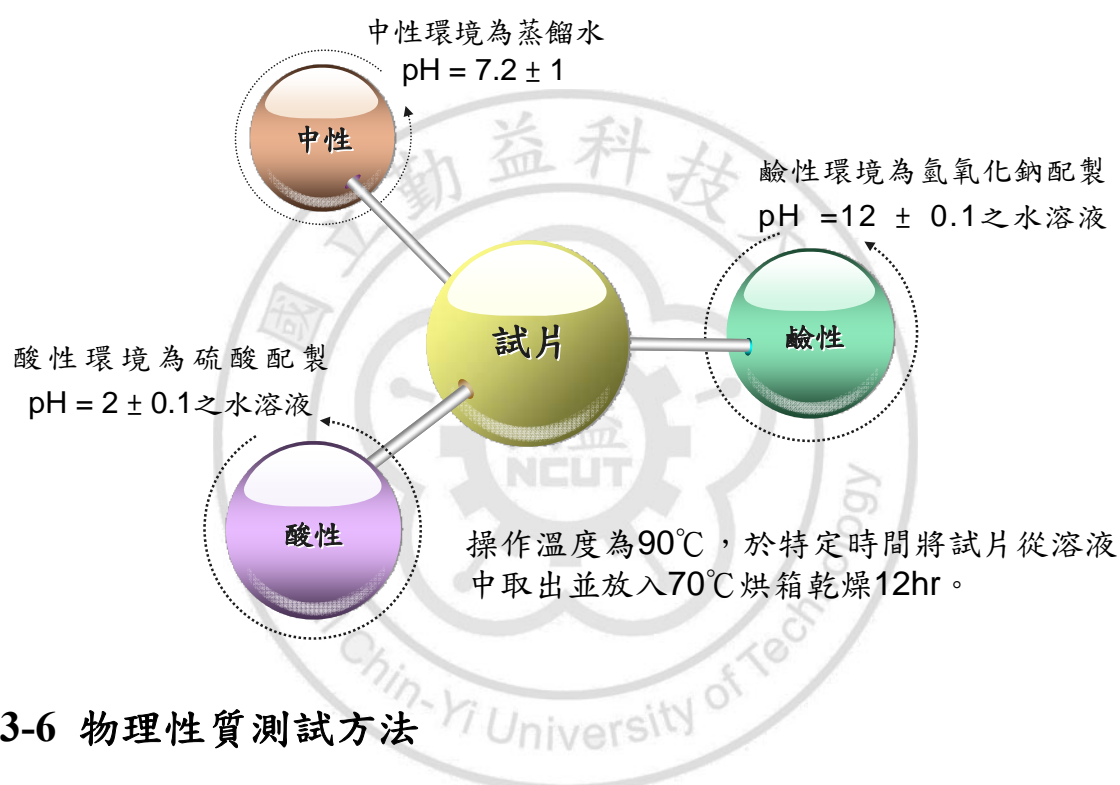
表 3-7 實驗配方表(熱固型)

Code	Diol (Capa polyol)	Triol	Di/Tri (weight)
P1000	2101A	Tri-6000	0/1
P1010	2101A	Tri-6000	1/9
P1020	2101A	Tri-6000	2/8
P1030	2101A	Tri-6000	3/7
P1040	2101A	Tri-6000	4/6

All above of Iso: PRE-19

3-5 降解模擬測試

參考測試標準 ASTM D3137，並將依規範裁切之抗拉及抗撕裂標準試片浸入 90°C 特定 pH 值之水溶液中，於固定時間將試片從水溶液中取出置於 70°C 烘箱乾燥 12hr，接著靜置於室溫環境下 24hr 之後進行各項測試。



3-6 物理性質測試方法

拉伸強度測試(Tensile strength)

聚胺酯摻合材料依據 ASTM D638 Type-I；聚胺酯微孔材料依據 ASTM D3574 test-E 測試標準，以 Die E 啞鈴形裁刀裁切成標準試樣，以 500 mm/min 定速度進行測試，進行三次試驗取其平均值。

撕裂強度測試(Tear strength)

依據 ASTM D3574 test-F 測試標準，以 Die C 裁刀裁切成標準試

樣，以 500 mm/min 定速度進行測試，進行三次試驗取其平均值。

耐衝擊測試(Impact energy)

依據 ASTM D256 於室溫下進行 Izod 衝擊試驗；先將擺槌空打一次測量校正值，之後再將 Sample 垂直放置並夾緊且缺口相對擺槌衝擊方向紀錄衝擊值，經過計算得衝擊能量。

$$\text{Izod: } \frac{\text{衝擊值} - \text{校正值}}{\text{厚度}} \text{ (Kg} \cdot \text{cm/cm)}$$

密度測試(Density)

自溶液取出後放入烘箱 60°C，乾燥 12 小時後使用電子式比重計，進行三次試驗取其平均值。

硬度測試(Hardness)

採用 Shore C 硬度計於室溫下將硬度計與試樣表面接觸，個別取三個不同點之硬度取其平均值。

回彈測試(Rebound)

依據 ASTM D2632 測試標準，將樣品置於回彈測試儀並加以固定後，啟動開關使落球撞擊試片，觀察並紀錄落球回彈高度。

3-7 化學性質測試方法

全反射減弱式傅利葉紅外線光譜(ATR-FTIR)

將化學降解處理前及特定時間之試片於 70°C 下乾燥 12 小時，之後於室溫下，掃描 128 次，掃描範圍 4000~650cm⁻¹。

四、結果與討論

本研究以材料性質可分為熱塑性及熱固性聚胺酯材料，且進一步細分為兩個部份，其中 Part A 是以探討材料製備、物性影響及物性降解為主；Part B 是以各材料之化學降解特性探討為主。其中，酯型及醚型熱塑性微孔材料為 PU 材料與不同含量之可分解聚酯材料(高分子量之 PLA/PCL)進行混摻及射出成型；熱固性聚胺酯微孔材料是以預聚物或 MDI 與可分解聚酯材料(低分子量之 PLA/PCL)進行微孔發泡反應。進而針對上述材料於高溫高濕環境之下，對其物理性質及化學降解行為及特性進行探討。

Part A. 物理性質分析

此部份是以聚胺酯材料與可分解材料進行摻合或發泡反應後之微孔或摻合材料，對其製備條件、對材料物理特性影響及材料的降解特性做一系列探討。

4-1 熱塑性聚胺酯及其摻合材料製備及物性探討

探討不同的可分解材料及含量變化時，對於熱塑性高分子材料的加工參數及成型後物理性質的影響及特性探討。材料製備方式為 TPU 和不同比例的可分解材料以雙螺桿押出機進行摻混、造粒，接著利用射出成型機射出標準試片。

4-1-1 TPU-100 製備

TPU-100 抗張強度為 445 kgf/cm^2 、延伸率為 883 %，射出成型機製備標準試片之操作條件如表 4-1；基本物性如表 4-2 所示。

4-1-2 TL 摻合材料製備

TL 系列為 TPU 和不同比例之 PLA 摻混。該摻合材料於 PLA 含量為 10wt%時具有較佳的相容性，隨者含量的增加而抗張強度有些許的下降；硬度則持續提升，直到含量增至 60wt%時，因 PLA 的抗張強度比 TPU 高且屬於脆性材料，因此造成其抗張強度、硬度獲得提升，而衝擊強度下降。

4-1-3 TPU/PCL 摻合材料製備

此摻合材料為 TPU 和不同比例之 PCL 摻混。該系列摻合材料因為 PCL 融點較低(60°C)，於含量為 40wt%、60 wt%時無法進行加工操作，原因為混煉區域溫度較高而造成進料段溫度提高，致使 PCL 於進料段即變得軟黏，且容易阻塞進料口造成雙螺桿押出機押出摻合材料時混料不均，在射出成型時也遇到相同狀況因而此比例之實驗試片不列入研究範圍。而該系列摻合材料於 PCL 含量為 10wt%具有較佳的物理特性，而含量繼續提升時因 PCL 自身抗張強度較低的影響，使整體材料抗張強度下降。

表 4-1 製備 TPU 及其摻合材料操作條件

Code	Component	T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	射速(%)	射壓(%)
TPU-100	TPU	200	200	180	20	60
TL-10	TPU/PLA	210	210	190		
TL-20						
TL-40						
TL-60						
TC-10	TPU/PCL	190	190	170		
TC-20						

4-2 熱塑性聚胺酯及其摻合材料降解物性探討

4-2-1 TPU

在不同降解條件下，如表 4-1 所示，TPU-100 的物性變化最大量皆落在 3~7 天的區間。而在抗拉試驗方面，部分試片因延伸率超過儀器所能支援的最大值時尚未斷裂，因此將延伸至最大值時應力紀錄之，並加以標示是否斷裂。

TPU 試片經降解處理 1~3 天，抗拉強度降低、延伸率增加，而降解處理至第 7 天後物性則大幅地下降，並轉為脆性材料，由以上物性變化和文獻得知^[24]，該材料歷經了兩個不同的降解行為，於降解初期時因分子鏈斷裂而造成分子量下降、抗張強度、模數降低、延伸率增長，而後期則因碳-氫鍵斷裂產生自由基並且互相結合，形成網狀交聯結構，使材料轉為硬脆性質，延伸率下降。

隨著浸泡酸鹼時間的增加，試片密度維持不變，而抗拉強度、耐衝擊強度有著明顯的下降，但是硬度的減少速率卻相對緩慢許多，推論應為胺酯基斷裂後軟硬鏈段產生微相分離，硬鏈段上極性基團(N-H)彼此凝聚，藉由物理交聯的影響使得硬度的下降速率較為緩慢，而分子鏈的持續斷裂使得而抗拉強度、耐衝擊強度下降較為明顯。

表 4-2 不同降解環境及時間下 TPU 物性表

	Sample	密度 (g/cm ³)	抗拉強度 (Kgf/cm ²)	延伸率 (%)	耐衝擊強度 (Kg-cm/cm)	硬度 (Shore D)
D0	TPU-100	1.23	445 ^B	883	96 ⁻	60
AD1	TPU-100	1.23	400 ⁻	984	72 ⁻	56
AD3	TPU-100	1.23	295 ⁻	939	69 ⁻	54
AD7	TPU-100	1.23	141 ^B	37	3 ^B	53
BD1	TPU-100	1.23	407 ⁻	974	76 ⁻	55
BD3	TPU-100	1.23	324 ⁻	984	72 ⁻	55
BD7	TPU-100	1.23	151 ^B	51	3 ^B	55
WD1	TPU-100	1.23	416 ⁻	973	75 ⁻	55
WD3	TPU-100	1.23	302 ⁻	980	73 ⁻	55
WD7	TPU-100	1.23	130 ^B	9	3 ^B	52

-:Not break B:Break

表 4-3 不同降解環境及時間下 TPU 物性殘留率

TPU 抗拉強度殘留率 (%)									
Time (Days)	AD1	AD3	AD7	BD1	BD3	BD7	WD1	WD3	WD7
TPU-100	89	66	33	90	72	34	92	67	30
TPU 衝擊強度殘留率 (%)									
TPU-100	75	72	3	79	75	3	78	76	3

4-2-2 不同降解環境處理後 TL 摻合材料之物性影響

隨著浸泡時間的增加，我們觀察到 TPU 及 PLA 的酯基水解成酸類化合物的量也隨之增加，酸性水溶液持續酸化(Day3 pH \approx 1.95)，鹼性水溶液則被部分中和(Day3 pH \approx 9.4)，中性蒸餾水溶液被酸化成弱酸環境(Day3 pH \approx 4.6)之後試片各別於酸性、鹼性環境下加速降解反應。

未經降解處理(Day0)之抗拉試片所得抗拉強度為 TL-60>TL-10>TL-40>TL-20，而 TPU 抗拉強度約為 450 Kg/cm²、PLA 抗拉強度約為 490 Kg/cm²，理論上較高 PLA 含量時抗拉強度會隨之提高、延伸率隨之下降，但較高含量時卻會產生相容性問題，如：含量增加 20wt%、40 wt% 時便出現因相容性問題而抗拉強度下降，含量再度提高至 60 wt% 時則因 PLA 含量攀升而增加其抗拉強度。但是相容性問題卻讓 TL-60 試片表面明顯出現兩相，延伸率因而偏向含量較高的 PLA(EL \approx 10%)，因此含量為 10 wt% 時具有最佳相容性佳及較高的抗拉強度。

TPU+PLA 摻合材料在不同 pH 值環境下(如表 4-4~5 所示)，物性最大變化量為 1~3 天且相同天數時物性的變化無論是抗拉強度、硬度、耐衝擊強度皆相當接近，此現象應為降解處理第一天試片具有一定的耐酸、鹼能力，因此各種物性的變化相差不大。

當降解處理時間達第三天時 TL 摻合材料各種物性皆已大幅下降，且顯示出當 PLA 含量提升時其抗拉強度、延伸率隨時間下降得越快，這是因為 PLA 的結構中不若 TPU 含有甲基二苯基(ph-R-ph)，龐大的基團可產生遮蔽效應，減緩水解速率。此外當試片進行各種環境降解處理至第七天取出之試片皆脆化及膨脹，特別以較高 PLA 含量的 TL-40、TL-60 最為嚴重，因此無法進行大部份試驗。

表 4-4 不同降解環境及時間下 TL 摻合材料物性殘留率

TL摻合材料抗拉強度殘留率 (%)									
Time (Days)	AD1	AD3	AD7	BD1	BD3	BD7	WD1	WD3	WD7
TL-10	77	22	-	76	21	-	73	22	-
TL-20	76	17	-	75	15	-	73	14	-
TL-40	59	16	-	56	14	-	55	19	-
TL-60	15	-	-	14	-	-	16	-	-
TL摻合材料衝擊強度殘留率 (%)									
TL-10	83	3	-	82	3	-	94	3	-
TL-20	82	3	-	83	3	-	81	3	-
TL-40	81	3	-	82	3	-	84	3	-
TL-60	16	6	-	18	6	-	18	94	-

-:Unavailable

表4-5 酸、鹼及中性環境下及不同降解時間下TL摻合材料之物理表

Sample	密度 (g/cm ³)	抗拉強度 (kgf/cm ²)	延伸率 (%)	耐衝擊強度 (Kg-cm/cm)	硬度 (Shore D)	Sample	密度 (g/cm ³)	抗拉強度 (kgf/cm ²)	延伸率 (%)	耐衝擊強度 (Kg-cm/cm)	硬度 (Shore D)	Sample	密度 (g/cm ³)	抗拉強度 (kgf/cm ²)	延伸率 (%)	耐衝擊強度 (Kg-cm/cm)	硬度 (Shore D)
TL-10	1.23	410	959	109	64	TL-10	1.23	410	959	109	64	TL-10	1.23	410	959	109	64
TL-20	1.23	370	1000	110	63	TL-20	1.23	370	1000	110	63	TL-20	1.23	370	1000	110	63
TL-40	1.23	379	1000	110	67	TL-40	1.23	379	1000	110	67	TL-40	1.23	379	1000	110	67
TL-60	1.24	453 ^B	7.23	51 ^B	75	TL-60	1.24	453 ^B	7.23	51 ^B	75	TL-60	1.24	453 ^B	7.23	51 ^B	75
TL-10	1.23	314	1000	90	59	TL-10	1.23	313	1000	89	57	TL-10	1.23	300	1000	103	58
TL-20	1.24	286	1000	90	62	TL-20	1.23	276	1000	91	61	TL-20	1.23	270	1000	89	60
TL-40	1.23	223 ^B	780	91 ^B	63	TL-40	1.23	213 ^B	810	90 ^B	64	TL-40	1.23	210 ^B	780	92 ^B	63
TL-60	1.24	66 ^B	1.4	8 ^B	67	TL-60	1.24	62 ^B	1.5	9 ^B	66	TL-60	1.24	74 ^B	1.5	9 ^B	64
TL-10	1.23	89 ^B	6	3 ^B	55	TL-10	1.23	85 ^B	6	3 ^B	54	TL-10	1.23	91 ^B	9.6	3 ^B	54
TL-20	1.24	62 ^B	4	3 ^B	54	TL-20	1.24	56 ^B	4	3 ^B	54	TL-20	1.23	50 ^B	4	3 ^B	54
TL-40	1.24	59 ^B	2	3 ^B	54	TL-40	1.24	77 ^B	5	3 ^B	55	TL-40	1.23	70 ^B	5	3 ^B	55
TL-60	1.16	x	-	3	38	TL-60	1.18	x	-	3 ^B	37	TL-60	1.16	x	-	3 ^B	32
TL-10	1.22	x	x	x	41	TL-10	1.22	x	x	x	38	TL-10	1.22	x	x	x	40
TL-20	1.22	x	x	x	40	TL-20	1.22	x	x	x	39	TL-20	1.22	x	x	x	41
TL-40	x	x	x	x	35	TL-40	x	x	x	x	33	TL-40	x	x	x	x	32
TL-60	x	x	x	x	17	TL-60	x	x	x	x	21	TL-60	x	x	x	x	16

-:Not break B:Break x:Unavailable

4-2-3 不同降解環境處理後 TC 摻合材料之物性影響

TPU+PCL 摻合材料因為 PCL 融點較低(60°C)，於含量為 40wt%、60 wt%時無法進行加工操作，原因為混煉區域溫度較高而使得進料段溫度提高，使得 PCL 於進料段即變得軟黏，且容易阻塞進料口造成雙螺桿押出機押出摻合材料時混料不均，在射出成型機時也遇到相同狀況因而高含量之實驗試片不列入研究範圍。

該摻合材料物性的下降速率相對於 TPU+PLA 摻合材料顯的相當緩慢(如表 4-4~7 所示)，其原因為 PCL 具有相對較高結晶度(50~60%)能夠延緩水分子進入材料內部進行降解^[41]，因此發揮了保護的效果，使得整體材料降解速率較為緩慢，浸泡七天後的試片外觀沒有明顯的被降解。於不同降解環境及相同的浸泡時間下進行試驗所得之趨勢及數值十分相似，TC 摻合材料的硬度、耐衝擊強度隨著浸泡的時間增加而逐漸下降，但是耐衝擊試片即使浸泡時間累積至第七天依然無法斷裂，其原因除了 TPU 與 PCL 兩者都具有相當的高韌性，摻合後更具有立體屏障(ph-R-ph)及高結晶度的影響，使得降解的進行較為困難。

關於抗拉試驗方面，我們可以觀察到一個趨勢，當未浸泡前 TPU 因加入抗拉強度較低的 PCL 而使抗拉強度降低，之後於浸泡第三天 TC-20 降解速率減緩並與 TC-10 的抗拉強度接近，而第七天 TC-10 降解速率已比 TC-20 快速，這個現象推論為 TPU 含量較高，其所含甲基

二苯基(ph-R-ph)具有遮蔽效應，所以會首當其衝受到外界酸、鹼的攻擊及水解，且 PCL 具有相對較高結晶度(50~60%)，所以擁有一定的耐酸鹼及抗水解能力，因此產生一種加乘效應，使得 PCL 含量較高時得以減緩降解速率。

表 4-6 不同降解環境及時間下 TC 摻合材料物性殘留率

TC 摻合材料抗拉強度減少率%									
Time (Days)	AD1	AD3	AD7	BD1	BD3	BD7	WD1	WD3	WD7
TC-10	11	41	70	14	33	69	11	35	69
TC-20	11	28	55	11	19	54	11	20	54
TC 摻合材料衝擊強度減少率%									
TC-10	9	20	31	9	15	34	4	12	40
TC-20	12	20	32	9	10	28	6	12	40

表4-7 酸、鹼及中性環境下及不同降解時間下TC摻合材料之物理表

Sample	密度 (g/cm ³)	抗拉強度 (Kg/cm ²)	延伸率 (%)	耐衝擊強度 (Kg-cm/cm)	硬度 (Shore D)	Sample	密度 (g/cm ³)	抗拉強度 (Kg/cm ²)	延伸率 (%)	耐衝擊強度 (Kg-cm/cm)	硬度 (Shore D)	Sample	密度 (g/cm ³)	抗拉強度 (Kg/cm ²)	延伸率 (%)	耐衝擊強度 (Kg-cm/cm)	硬度 (Shore D)	
																		Sample
D0	TC-10	1.22	358	1000	72	56	TC-10	1.22	358	1000	72	56	TC-10	1.22	358	1000	72	56
	TC-20	1.21	298	1000	77	56	TC-20	1.21	298	1000	77	56	TC-20	1.21	298	1000	77	56
AD1	TC-10	1.21	317	1000	65	55	TC-10	1.21	305	1000	65	55	TC-10	1.22	316	1000	69	55
	TC-20	1.21	264 ^B	1000	67	54	TC-20	1.21	264 ^B	1000	70	54	TC-20	1.21	265 ^B	1000	72	54
AD3	TC-10	1.21	210 ^B	400	57	54	TC-10	1.21	237 ^B	1000	61	54	TC-10	1.21	230 ^B	1000	63	54
	TC-20	1.21	215 ^B	817	61	54	TC-20	1.21	241 ^B	1000	69	54	TC-20	1.21	238 ^B	904	67	54
AD7	TC-10	1.22	105 ^B	16	49	48	TC-10	1.22	110 ^B	33	47	48	TC-10	1.21	110 ^B	25	43	49
	TC-20	1.21	133 ^B	97	52	52	TC-20	1.21	136 ^B	126	55	53	TC-20	1.21	137 ^B	192	46	53

-:Not break B:Break x:Unavailable

4-3 酯型熱塑性聚胺酯微孔材料製備及物性探討：

此部份為探討不同的可分解材料及含量不同時，對於熱塑性微孔高分子材料的加工參數及成型後物理性質的影響及特性探討。材料製備方式為酯型 TPU 和不同比例的可分解材料以雙螺桿押出機進行摻混、造粒後加入中空微球，接著利用射出成型機射出平板，再以規範之裁刀截取標準試片。

4-3-1 TPS 製備

TPS 微孔材料為酯型 TPU 和發泡劑摻混，其抗張強度為 35.8 kgf/cm²、延伸率 328 %，射出加工操作條件如表 4-8；其基本物性如表 4-9 所示。

4-3-2 LS 系列製備

LS 微孔材料為酯型 TPU 和不同比例之 PLA 摻混，該系列試樣所使用之 PLA 的抗張強度及撕裂強度數值皆比 TPU 高，因此在加入 PLA 之後其抗張強度、撕裂強度及硬度獲得良好的提升，但因 PLA 為脆性材料，隨著其含量增加而使整體材料延伸率及回彈率下降。該系列試樣在 PLA 添加量為 10wt% 時，TPU/PLA 具有較佳的相容性，因此 LS-10 試樣具有最高的抗張強度、延伸率、撕裂強度及回彈率，而當 PLA 含量提升至 20wt%、30wt% 時，推論其因出現相容性問題而造成其抗張強度下降，其撕裂強度則因密度較高的關係而小幅提升。

4-3-3 CS 系列製備

CS 微孔材料為酯型 TPU 和不同比例之 PCL 摻混，因 PCL 具有良好的延展性，導入後可增加延伸率 100~200%，該系列試樣在 PCL 添加量為 12wt%時，TPU/PCL 可具有較好的相容性，因此 CS-12 試樣具有較高的抗張強度、撕裂強度及回彈率，而當 PCL 含量提升至 18wt%時，推論其因出現相容性不佳的問題而造成其抗張強度、延伸率下降。此外，其硬度隨著 PCL 含量而提昇，回彈率則維持在相同水平。

4-3-4 LCS 系列製備

此試樣是將酯型 TPU 和不同比例之 PLA/PCL 摻混，因導入兩種不同可分解材料，改變材料在熔融狀態下的流動特性造成較為不易加工操作，因此將密度調整為 600 kg/m^3 左右。該材料因密度之提昇，整體物性皆有所提升，在 PLA/PCL 含量各為 5wt%時擁有較佳相容性，因此 LCS-05 具有較佳的抗張強度、延伸率撕裂強度、回彈率。

表 4-8 製備酯型聚胺酯微孔材料操作條件

Code	Component	T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	射速(%)	射壓(%)
TPS	Ester type TPU	200	200	180	90	60
LS-10 LS-20 LS-30	TPU/PLA	210	210	190	95	95
CS-06 CS-12 CS-18	TPU/PCL	200	200	180	90	60
LCS-05 LCS-10	TPU/PLA/ PCL	210	210	190	95	95

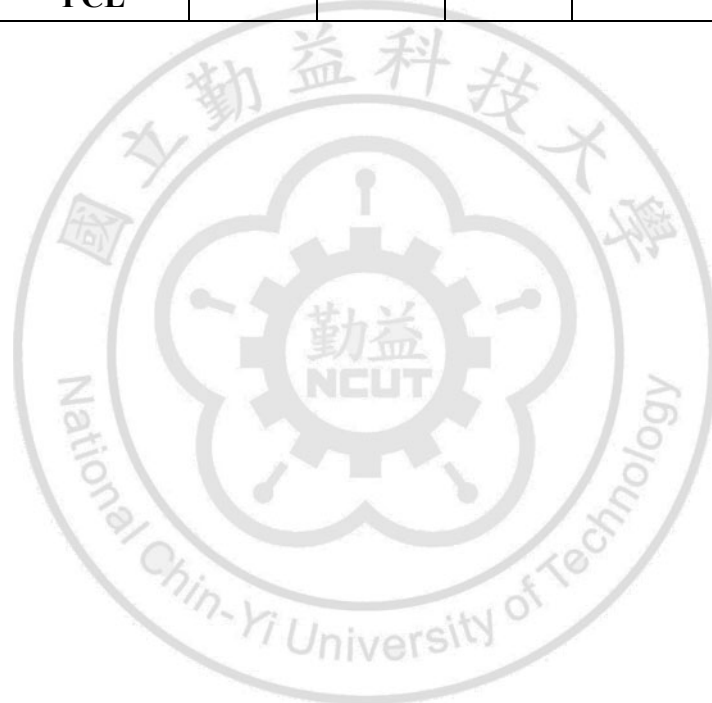


表 4-9 TPS 微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
TPS	492	35.8	328	28	73	41

表 4-10 不同 PLA 含量微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
LS-10	515	58.1	354	32.9	74	44
LS-20	526	55.1	219	38.8	77	40
LS-30	551	45.5	114	40.3	80	36

表 4-11 不同 PCL 微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
CS-06	524	54.3	406	29.3	71	38
CS-12	531	59.4	384	33	73	40
CS-18	526	45.3	337	33	77	38

表 4-12 不同 PLA/PCL 含量微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
LCS-05	580	81.1	413	40.2	74	41
LCS-10	554	53.1	297	38.4	78	38

4-4 酯型熱塑性聚胺酯微孔材料降解特性探討：

為加速模擬材料的降解過程，我們透過將材料置放於高溫高濕的環境下(90°C 中性水溶液)，觀察材料浸置 1 天、3 天、7 天及 14 天等，進行降解後特性的探討及分析。

4-4-1 TPS 試樣

TPS 微孔材料抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加而下降 (如圖 4-1 所示)，並且在降解處理 7 天後材料之抗張強度、延伸率、撕裂強度下降至無法測得的程度。

4-4-2 LS 系列試樣

LS 微孔材料抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加而下降(如圖 4-2~4-4 所示)，並且在降解處理 7 天後材料之抗張強度、撕裂強度下降至無法測得的程度。此外，PLA 的含量和降解處理後材料之抗張強度、撕裂強度的下降程度成正比關係。

4-4-3 CS 系列試樣

CS 微孔材料抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加而下降 (如圖 4-5~4-7 所示)，並且在降解處理 7 天後材料之抗張強度、延伸率、撕裂強度下降至無法測得的程度。

4-4-4 LCS 系列試樣

LCS 微孔材料抗張強度、延伸率、撕裂強度隨著化學降解處理時

間的增加而下降 (如圖 4-8~4-9 所示)，並且在降解處理 7 天後材料之抗張強度、延伸率、撕裂強度下降至無法測得的程度。



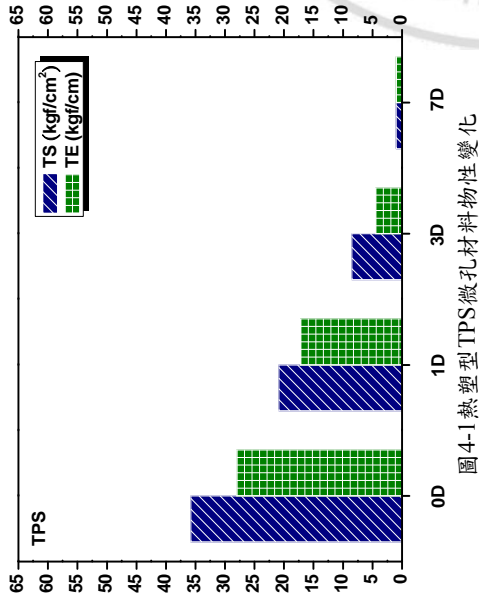


圖 4-1 熱塑型TPS微孔材料物性變化

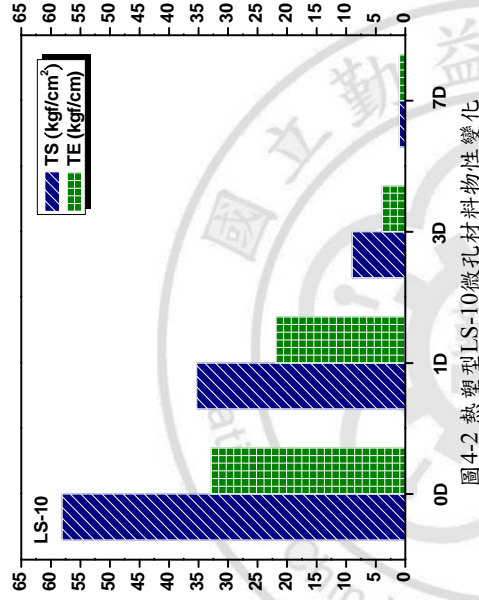


圖 4-2 熱塑型LS-10微孔材料物性變化

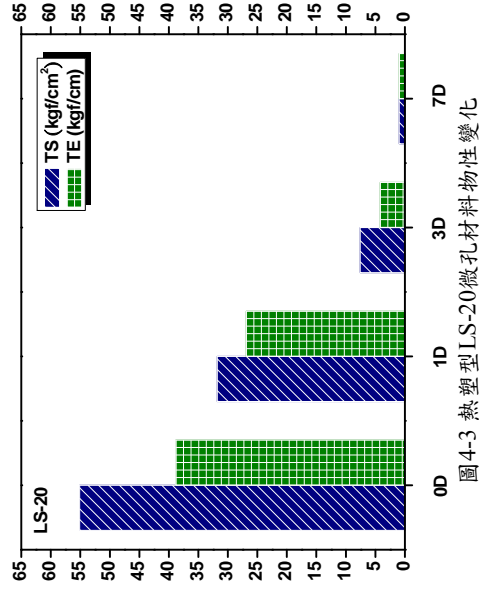


圖 4-3 熱塑型LS-20微孔材料物性變化

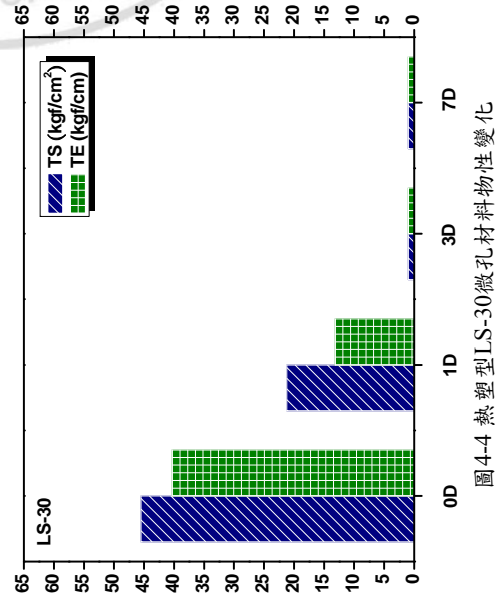


圖 4-4 熱塑型LS-30微孔材料物性變化

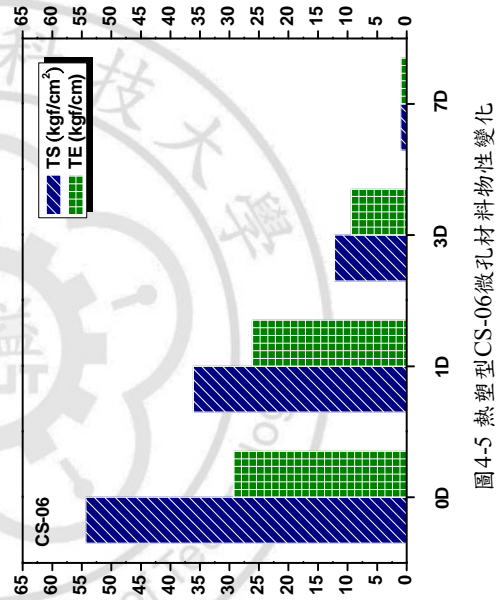


圖 4-5 熱塑型CS-06微孔材料物性變化

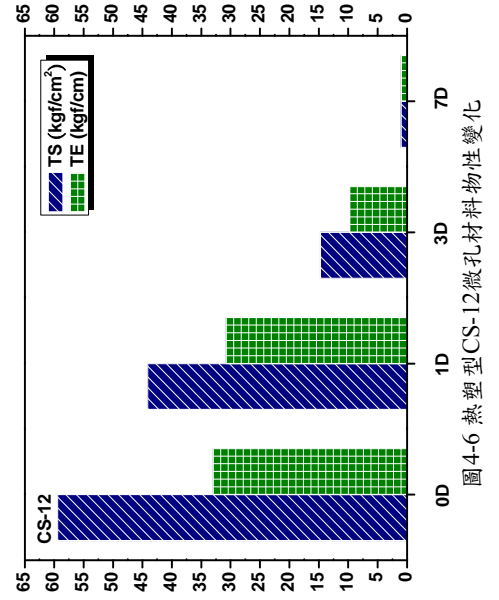


圖 4-6 熱塑型CS-12微孔材料物性變化

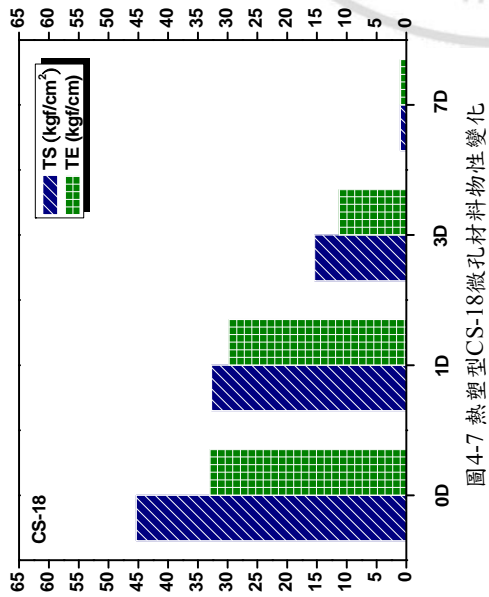


圖 4-7 熱塑型CS-18微孔材料物性變化

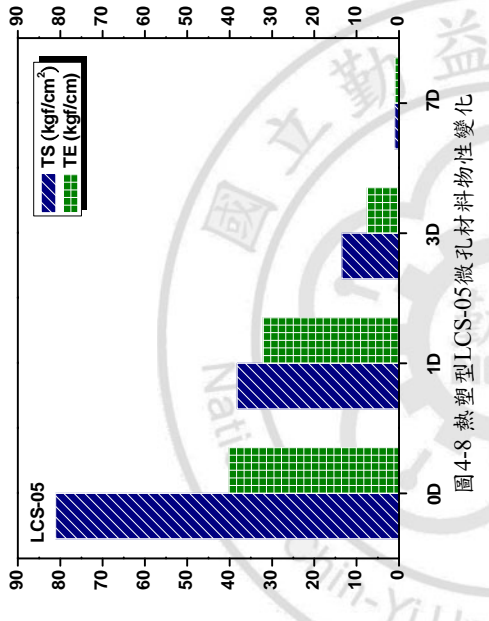


圖 4-8 熱塑型LCS-05微孔材料物性變化

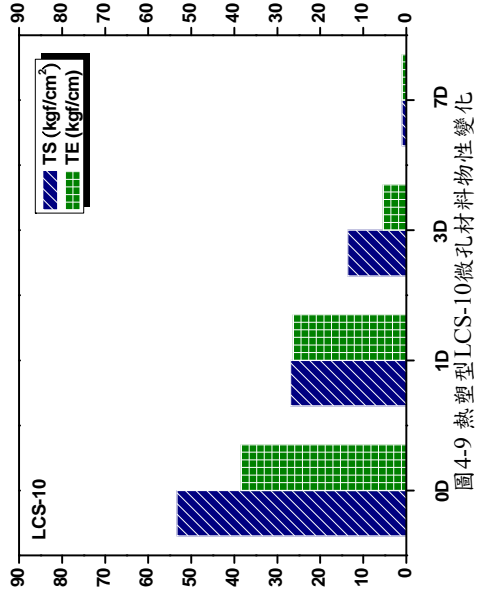


圖 4-9 熱塑型LCS-10微孔材料物性變化

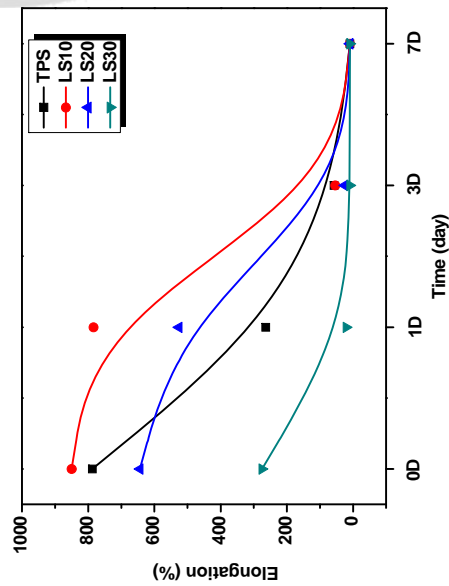


圖 4-10 熱塑型微孔材料延伸率變化

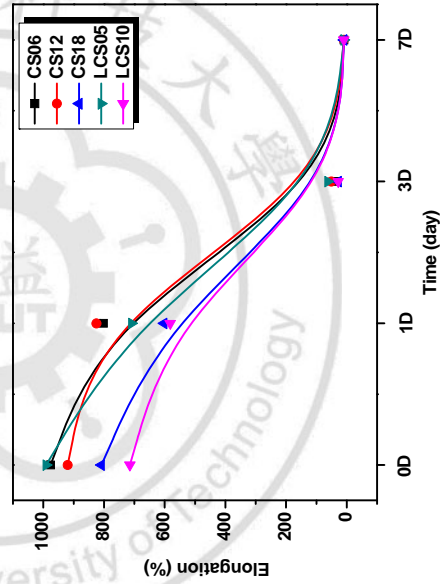


圖 4-11 熱塑型微孔材料延伸率變化

4-5 醚型熱塑性聚胺酯微孔材料製備及物性探討：

此部份為探討不同的可分解材料及不同的含量時，對於熱塑性微孔高分子材料的加工參數及成型後物理性質的影響及特性探討。材料製備方式為醚型 TPU 和不同比例的可分解材料以雙螺桿押出機進行摻混、造粒後加入中空微球，接著利用射出成型機射出平板，再以規範之裁刀截取標準試片。

4-5-1 TPE 製備

TPE 微孔材料為醚型 TPU 和發泡劑摻混，其抗張強度為 55.3 kgf/cm²、延伸率為 768 %，射出加工操作條件如表 4-13；其基本物性如表 4-14 所示。

4-5-2 LE 系列製備

LE 微孔材料為醚型 TPU 和不同比例之 PLA 摻混，此系列試樣所使用之 PLA 的抗張強度及撕裂強度數值雖比 TPU 高，在加入 PLA 之後其抗張強度、撕裂強度及硬度僅獲得少許的提升，推論因醚、酯基團之間的作用力大小不同造成相容性不佳所引起。而整體材料延伸率隨 PLA 含量增加而下降。該系列試樣在 PLA 添加量為 20wt%時，TPU/PLA 具有較佳的相容性，因此 LE-20 試樣具有最高的抗張強度、撕裂強度，而當 PLA 含量提升至 30wt%時，推論因出現相容性問題而

造成整體材料抗張強度下降，其撕裂強度則維持在相同水平。

4-5-3 CE 系列製備

CE 微孔材料為醚型 TPU 和不同比例之 PCL 摻混，在導入 PCL 之後，可能因醚、酯官能基團之間作用力不同而使得整體物性和 TPE 相比有大幅的下降，其抗張強度、撕裂強度及硬度隨 PCL 含量而小幅提升，延伸率下降。

4-5-4 LCE 系列製備

此試樣是將醚型 TPU 和不同比例之 PLA/PCL 摻混，同時導入 PLA/PCL 可能受相容性影響使得整體物性大幅的下降。

表 4-13 製備醚型聚胺酯微孔材料操作條件

Code	Component	T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	射速(%)	射壓(%)
TPE	Ether type TPU	200	200	180	90	60
LE-10 LE-20 LE-30	TPU/PLA	210	210	190	95	95
CE-06 CE-12 CE-18	TPU/PCL	200	200	180	90	60
LCE-10 LCE-20	TPU/PLA/ PCL	210	210	190	95	95

表 4-14 TPE 微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
TPE	590	55.3	768	44.2	83	32

表 4-15 不同 PLA 含量微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
LE-10	619	52	576	43.7	86	31
LE-20	627	57.8	414	45.5	87	36
LE-30	638	40.6	248	44.7	90	36

表 4-16 不同 PCL 含量微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
CE-10	590	25.3	726	37.8	83	35
CE-20	601	27.2	703	44.5	85	28
CE-30	620	34.3	720	50.3	88	30

表 4-17 不同 PLA/PCL 含量微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
LCE-10	619	25.5	563	43.9	85	37
LCE-20	632	23.5	315	38.3	87	35

4-6 醚型熱塑性聚胺酯微孔材料降解物性探討

為加速模擬材料的降解過程，我們透過將材料置放於高溫高濕的環境下(90°C 水溶液)，觀察材料浸置 7 天、14 天、28 天及 56 天等，進行降解後特性的探討及分析。

4-6-1 TPE 試樣

醚型 TPU 因結構中不帶有羰基(C=O)，所以具有較高的疏水性及耐水解性能，而該材料抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加而下降 (如圖 4-12 所示)，並且在降解處理 56 天後材料之抗張強度殘留率為 57%，以外插法估計在 90°C、100%溼度環境中約需 250 天，方可完全被降解。

4-6-2 LE 系列試樣

LE 微孔材料抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加而下降(如圖 4-13~4-15 所示)，與純 TPU 相比經導入 PLA 後物性降解速率有小幅的提升，含量為 10~20wt%時，經降解處理 56 天後材料之抗張強度殘留率為 32~35%，而當含量再度提升至 30wt%時則為 47%，造成此現象可能原因為醚型 TPU 具有優異的耐水解性能，而導入 PLA 後將其包覆於 TPU 之中，造成整體材料的水解、水分子滲透行為必須由表面及非結晶區域開始，因此適度的導入 PLA 有助於降解速率的提升，而含量提升至某極限時，因 PLA 結晶區域所佔的面積也同時增加，

而不利於降解反應。此外，延伸率隨著降解處理時間的累積呈現先上升後下降的情形，可能原因為高溫下分子重排且因醚、酯官能基之間作用力大小不同而造成 TPU 和 PLA 的相分離，使得延伸率趨向於基材的性質。

4-6-3 CE 系列試樣

CE 微孔材料抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加而出現了先上升而後下降的趨勢 (如圖 4-16~4-18 所示)，而下降的幅度隨 PCL 含量而增加，並且在降解處理 56 天後材料之抗張強度殘留率為 19%，這是因為醚型 TPU 和 PCL 分子間作用力不同而使分子間的間距較大，使得水分子較容易進入材料內部進行攻擊所造成。

4-6-4 LCE 系列試樣

LCE 微孔材料抗張強度、延伸率、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加而下降 (如圖 4-19~4-20 所示)，同時將 PLA/PCL 導入醚型 TPU 中不若酯型 TPU 因高親水性而能加速整體降解速率，且物性方面也因相容性問題而有所下降。而其在降解處理 56 天後材料之抗張強度殘留率為 38%。

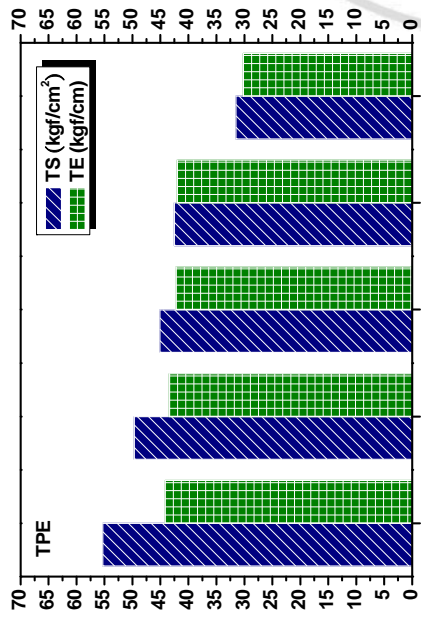


圖 4-12 熱塑型TPE微孔材料物性變化

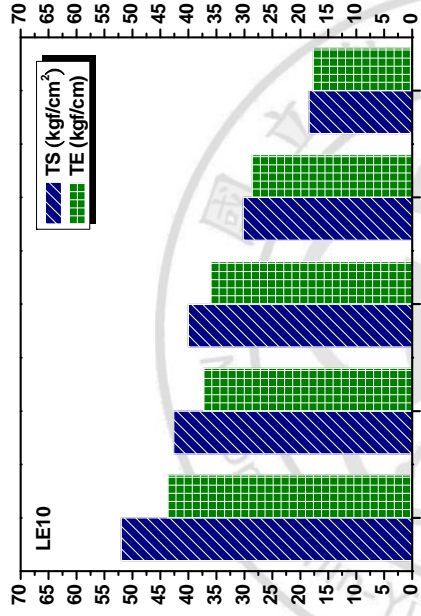


圖 4-13 熱塑型LE10微孔材料物性變化

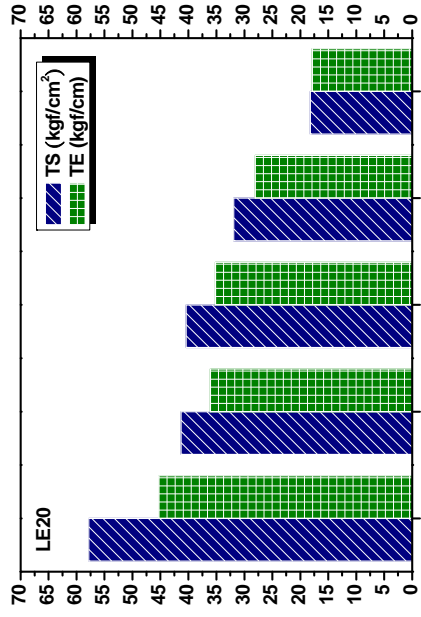


圖 4-14 熱塑型LE20微孔材料物性變化

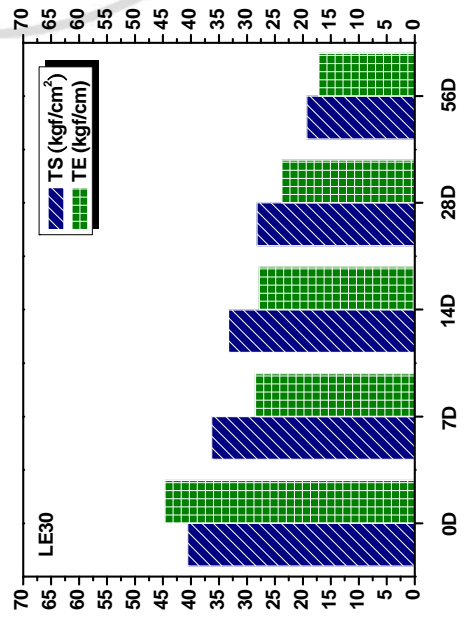


圖 4-15 熱塑型LE30微孔材料物性變化

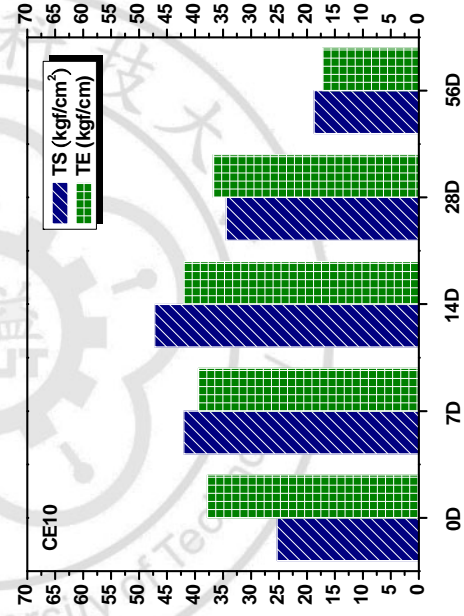


圖 4-16 熱塑型CE10微孔材料物性變化

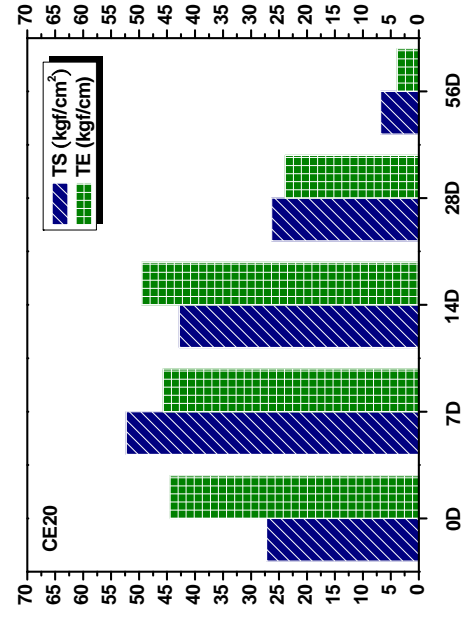


圖 4-17 熱塑型CE20微孔材料物性變化

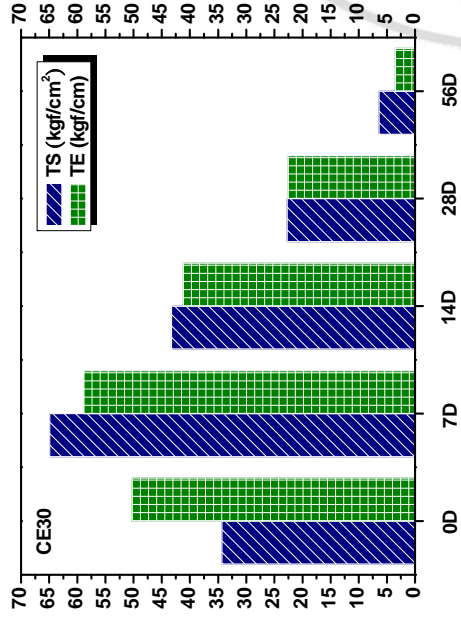


圖4-18 熱塑型CE30微孔材料物性變化

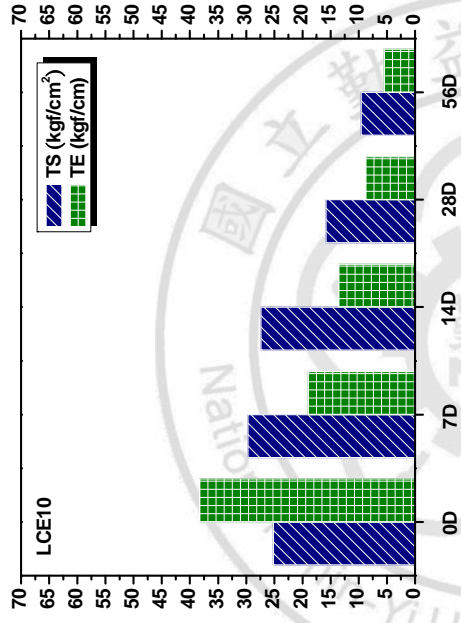


圖4-19 熱塑型LCE10微孔材料物性變化

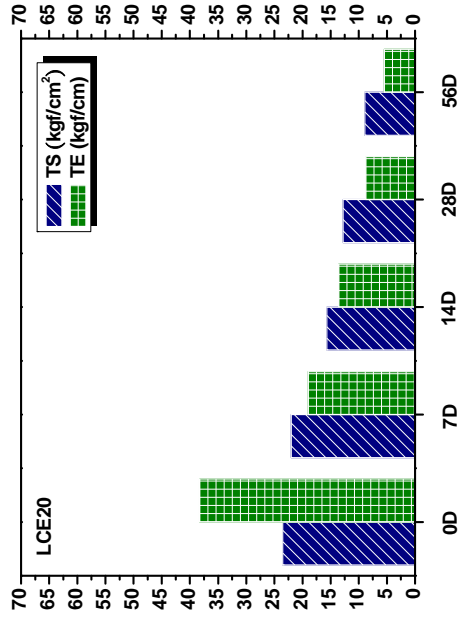


圖4-20 熱塑型LCE20微孔材料物性變化

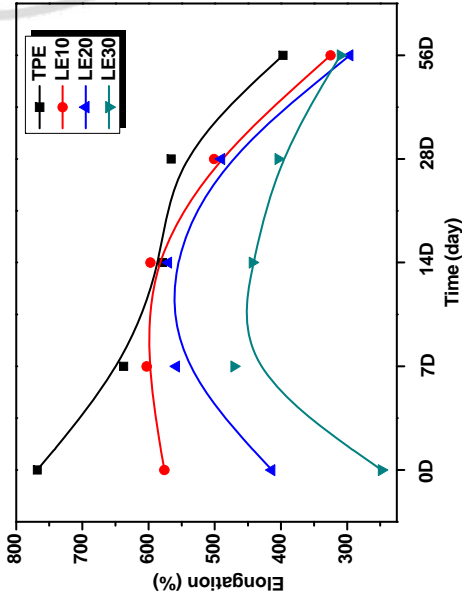


圖4-21 熱塑型微孔材料材料延伸率變化

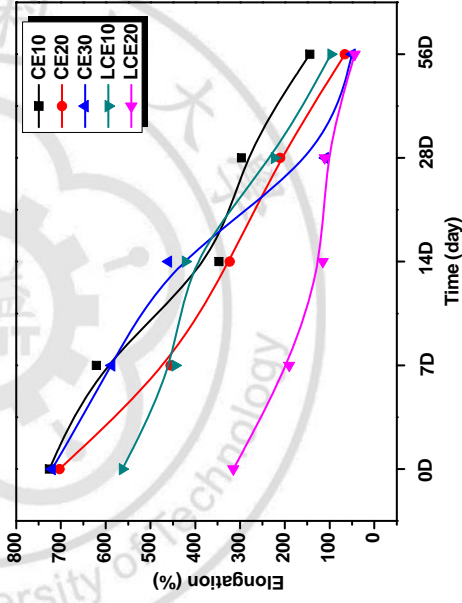


圖4-22 熱塑型微孔材料材料延伸率變化

4-7 熱固性聚胺酯微孔材料製備及物性探討：

熱固性聚胺酯微孔材料製備方式，可分為一步法及半預聚法。一步法：即為將 MDI、可分解聚酯多元醇(不同比例低分子量 PLA/PCL)、聚醇材料、微量發泡劑及其它助劑一次加入，反應形成微孔型態材料。半預聚法：利用聚醇材料與液態型或固態型的 MDI 先行反應形成"預聚合物"之後，再與可分解聚酯多元醇、微量發泡劑及其它助劑在高壓及高轉速下反應形成孔洞型態材料。此部分研究配方共計有四種組成，分別為聚乳酸(L15)系列、聚己內酯(P04、P10)系列、聚乳酸/聚己內酯摻混(PL15)系列。其中除了 L15 系列之試樣採用一步法製備之外，其餘試樣皆為使用半預聚法製備。

4-7-1 L15 系列製備

該系列試樣之製備採用一步法之原因為聚乳酸含量越高時，整體聚多元醇之酸價越高而不利於反應進行，因此採用反應速度較快之改性 MDI，並且以一步法進行試樣之製備。L15 系列試樣製備所使用的助劑為發泡劑(水)、界面活性劑、有機觸媒、金屬觸媒，不過當聚乳酸含量增加時，我們也提高觸媒含量以加速反應進行。

L15 系列微孔高分子材料物性在尚未導入聚乳酸之前，因短鏈三醇(Tri-480)的緣故，使得試樣具有較高的抗張強度、硬度、回彈率以及較差的延伸率(如表 4-18 所示)。當導入 5wt%聚乳酸時，會減少三元醇在

整體多元醇含量中所佔的比例並減少交聯程度，因此成型後之樣品抗張強度、撕裂強度、硬度等性質會些許的下降；延伸率提高。而當聚乳酸含增加量至 10wt%、15wt%時，聚乳酸與聚胺酯分子間以及聚乳酸自身分子內氫鍵作用力的影響使得材料抗張及撕裂強度隨著聚乳酸含量增加而有少許的提升，而延伸率則隨著線性分子鏈的增加而提升。

4-7-2 PL15 系列製備

此系列試樣製備添加助劑方式和 L15 系列相仿，同樣隨著聚乳酸的含量增加也提高觸媒含量，本系列之配方因含三官能基團較多，而使材料有較多剛硬鏈段，因此我們將密度設計在 400kg/m^3 左右。

PL15 系列 微孔高分子材料之物性，可由圖 4-5~4-8、表 4-2 得知，如：抗張強度、撕裂強度、延伸率及硬度等，皆隨著聚乳酸的含量提升而增加。而回彈率則和聚乳酸的含量無關，推測為 PL15 系列採用較為短鏈之聚己內酯三醇(Mw: 900g/mol)相較之下遠低於 L15 系列的 tri-5000(Mw: 5000g/mol)，如果將高分子長鏈假想為彈簧則兩者彈性可能相差數倍，再者因聚己內酯自身分子結構之結晶性較高，而結構上為三官能基，因此在導入高分子主鏈後，使得該材料具有較低的回彈率。

4-7-3 P04、P10 系列製備

此兩種系列試樣之製備，因該材料所使用之多元醇不含羧酸官能基(酸價低)且反應性良好，因而採用較低的觸媒含量。所使用的助劑同為發泡劑(水)、界面活性劑、有機觸媒、金屬觸媒，且在製備所有試樣也不需額外再調整觸媒含量。

P04、P10 系列微孔高分子材料在導入聚己內酯之後，其抗張強度、延伸率、撕裂強度、硬度會隨著聚己內酯含量的增加而上升(如表 4-20~21 所示)，其中 P04 系列的回彈率則和聚己內酯含量呈反比關係，造成此現象可能原因為聚己內酯含量增加時，其與聚胺酯分子之間的作用力也越大，而造成回彈性下降。

表 4-18 不同 PLA 含量(L15 系列)微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
L1500	508	3.5	138	2.2	45	55
L1505	515	3.0	378	2.1	33	36
L1510	520	3.1	355	2.3	34	30
L1515	514	4.1	480	2.8	34	30

表 4-19 不同 PLA/PCL 含量(PL15 系列)微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
PL1500	408	9.3	288	4.1	45	10
PL1510	410	7.9	344	4.5	44	10
PL1520	408	10.6	500	4.7	47	10
PL1530	400	11.5	576	5.5	48	10

表 4-20 不同 PCL 含量(P04 系列)微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
P0400	527	4.2	347	3.1	34	55
P0410	514	5.2	505	3.5	36	53
P0420	512	6.9	857	4.3	38	53
P0430	519	7.2	901	4.6	40	48
P0440	520	7.0	1081	5.0	42	40

表 4-21 不同 PCL 含量(P10 系列)微孔高分子材料物性表

	Density (kg/m ³)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Tear strength (kgf/cm)	Hardness (Shore C)	Rebound (%)
P1000	527	4.2	347	3.1	34	55
P1010	522	6.2	627	3.8	33	55
P1020	512	6.1	582	3.3	35	55
P1030	517	6.3	680	4.4	36	55
P1040	518	8.8	907	5.3	40	55

4-8 熱固性聚胺酯微孔材料降解特性探討：

為加速模擬材料的降解過程，我們透過將材料置放於高溫、高濕的環境下(90°C 水溶液)，觀察材料浸置 1 天、3 天、7 天及 14 天後，進行降解後特性的探討及分析。

4-8-1 L15 系列試樣

該系列材料物性，如：抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加出現先降後升的情況(如圖 4-23~4-26 所示，降至與原來物性特性類似)，推論在降解處理 1~3 天時，高分子主鏈中的 PLA 鏈段率先被降解成小分子鏈段(後續將以 FTIR 光譜分析及比較)，造成材料隨著降解處理時間的增加而抗張強度、撕裂強度下降。而降解處理時間為 3~14 天時，可由抗張強度、撕裂強度的上升得知，該階段材料可能趨於以交聯降解的形式存在，且當材料中 PLA 的含量越多時，可參與交聯反應的小分子鏈段越多，使得 PLA 含量最高的試樣(15wt%)在降解處理第 14 天時，抗張強度及撕裂強度能提升至接近未降解處理前的數值。此外，針對未含有 PLA 分子鏈段且高交聯程度的 L1500 試樣物性變化情形，因為它長時間處於在高於或接近該材料 T_g 的溫度，造成高分子主鏈或側鏈緩慢地移動、重排，使得整體材料物性趨於更加的完整，因此我們合理的懷疑該材料僅末端基團或側鏈基團輕微地被降解，更何況一般交聯程度越高，降解的現象越難發生。

4-8-2 PL15 系列試樣

在降解物性分析中該系列材料物性，抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的累積而持續地下降(如圖 4-27~4-30 所示)。其中除了不含有聚乳酸的 PL1500 試樣之外，其餘添加量在 10wt%以上之試樣，皆在降解處理後的第一天其抗張強度、撕裂強度、及硬度等性質即有明顯的下降(聚乳酸的含量越高時，其物性降解程度越高)，且在第三天後即分解至物性無法測得的程度，這些變化都是受到聚乳酸分子大幅的斷裂之影響所導致的。而 PL1500 試樣之抗張強度及撕裂強度，在降解處理時間 1~7 天持續地下降，但在第 14 天時有著小幅度的提升，推論為此時該材料的降解速率已趨緩，因分子鏈重排對物性的影響大於降解的影響所造成。

4-8-3 P04、P10 系列試樣

該系列材料物性，如：抗張強度、撕裂強度隨著化學降解處理時間的增加出現先升後降的情況(如圖 4-31~4-40 所示)。在降解處理的第一天材料尚未開始降解，且因高分子鏈進行重排而具有較佳的物性，而當降解處理時間為 3~14 天時，材料的物理性質，如：抗張強度、撕裂強度皆持續地下降，且隨著聚己內酯的含量越多，其物性下降的程度越明顯。其中，P0430 及 P0440 兩種試樣當降解處理時間達 14 天，物性下降至無法測得的程度。這也是因為三官能基聚醚結構可以有效

地阻擋或減緩熱、水對材料降解程度。

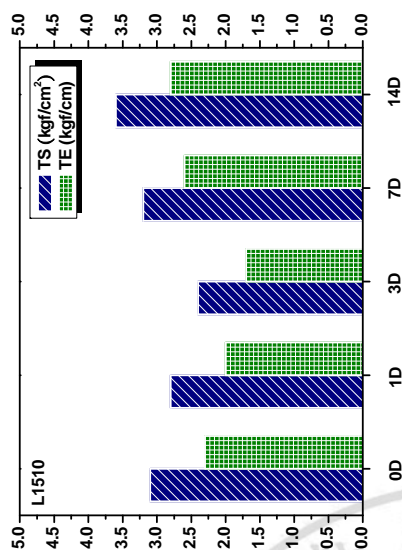


圖4-25 熱固型L1510微孔材料物性變化

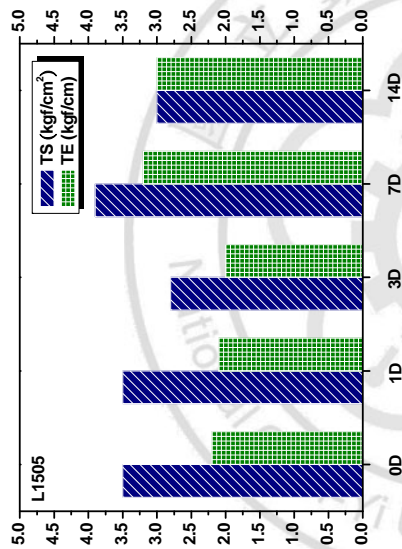


圖4-24 熱固型L1505微孔材料物性變化

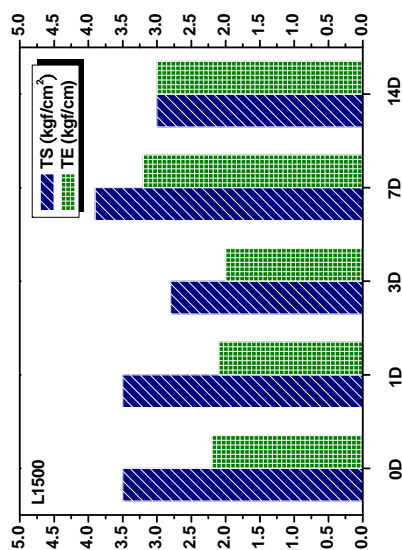


圖4-23 熱固型L1500微孔材料物性變化

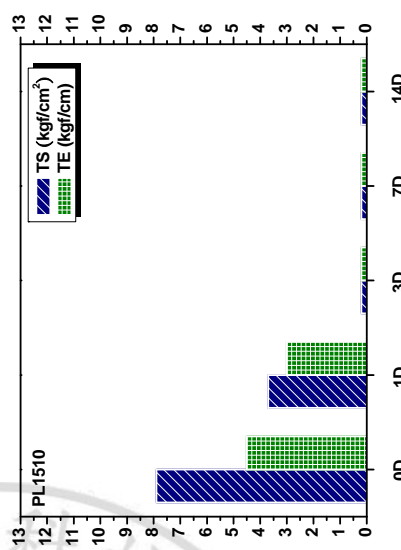


圖4-28 熱固型PL1510微孔材料物性變化

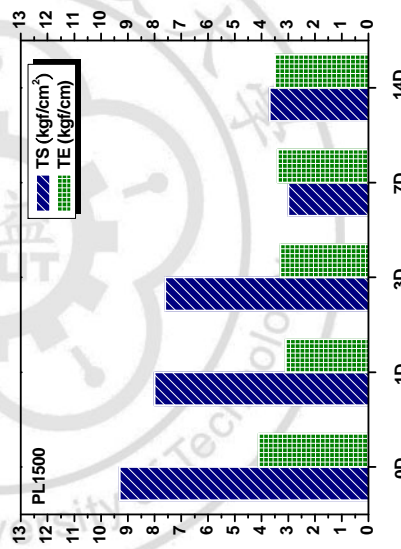


圖4-27 熱固型PL1500微孔材料物性變化

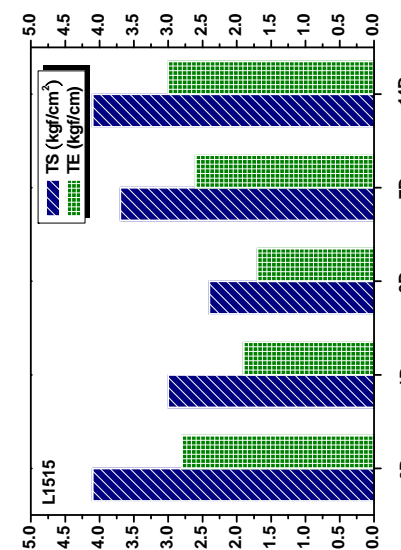


圖4-26 熱固型L1515微孔材料物性變化

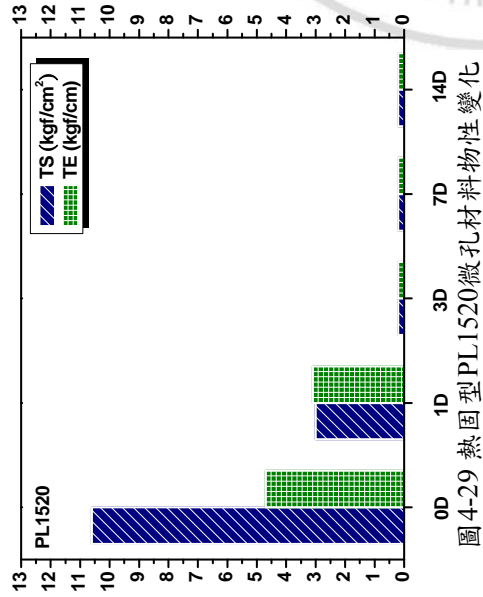


圖 4-29 熱固型 PL1520 微孔材料物性變化

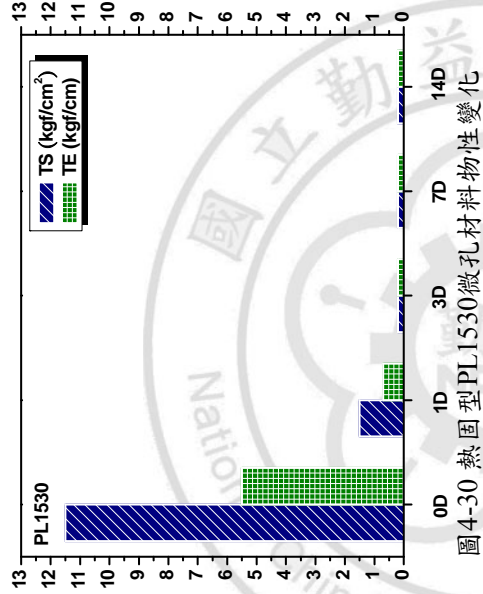


圖 4-30 熱固型 PL1530 微孔材料物性變化

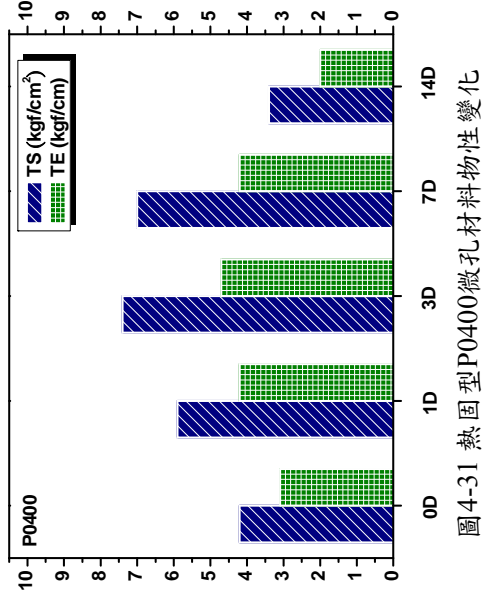


圖 4-31 熱固型 P0400 微孔材料物性變化

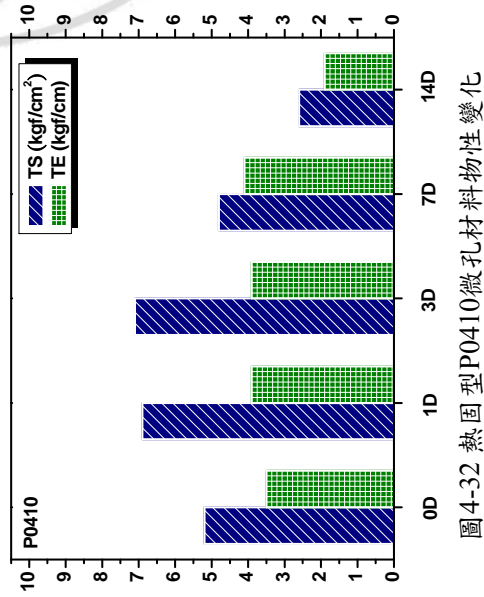


圖 4-32 熱固型 P0410 微孔材料物性變化

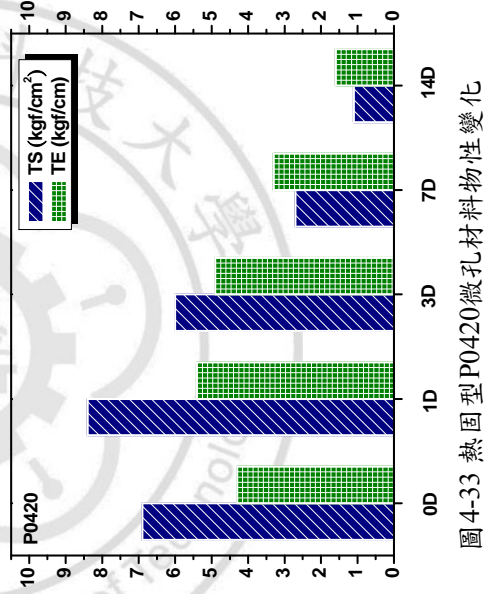


圖 4-33 熱固型 P0420 微孔材料物性變化

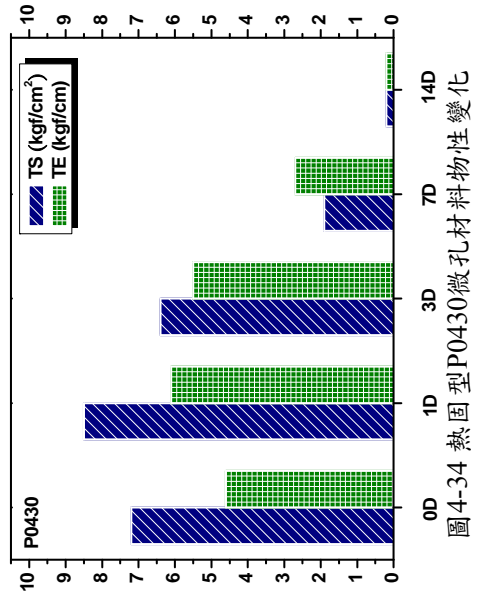


圖 4-34 熱固型 P0430 微孔材料物性變化

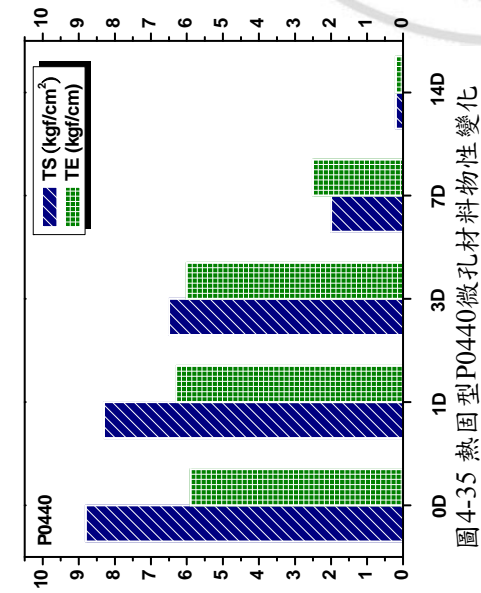


圖4-35 熱固型P0440微孔材料物性變化

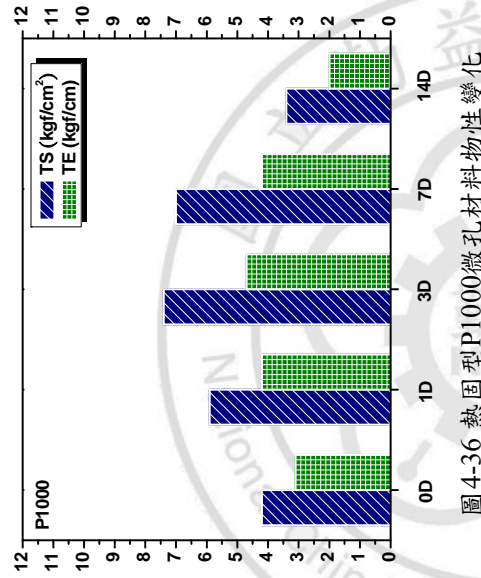


圖4-36 熱固型P1000微孔材料物性變化

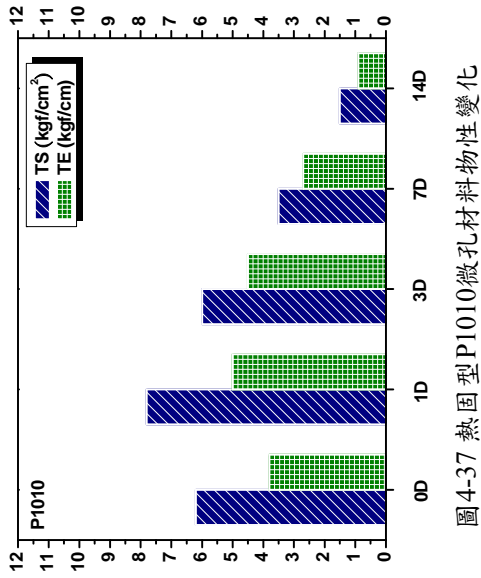


圖4-37 熱固型P1010微孔材料物性變化

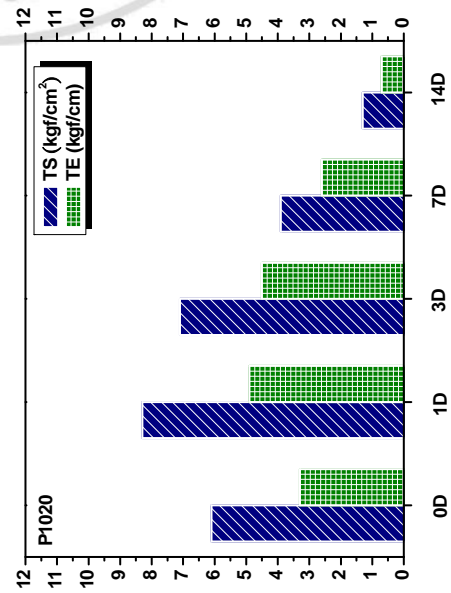


圖4-38 熱固型P1020微孔材料物性變化

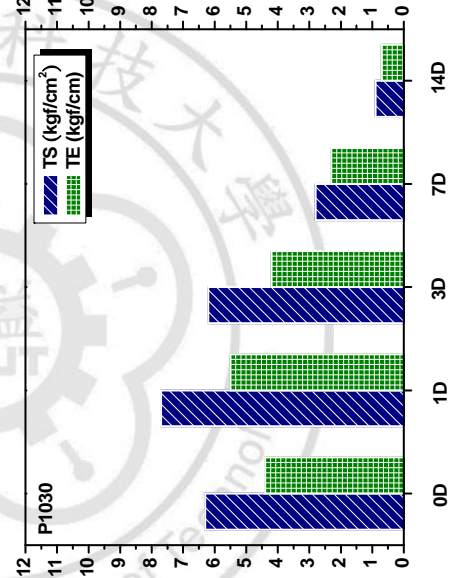


圖4-39 熱固型P1030微孔材料物性變化

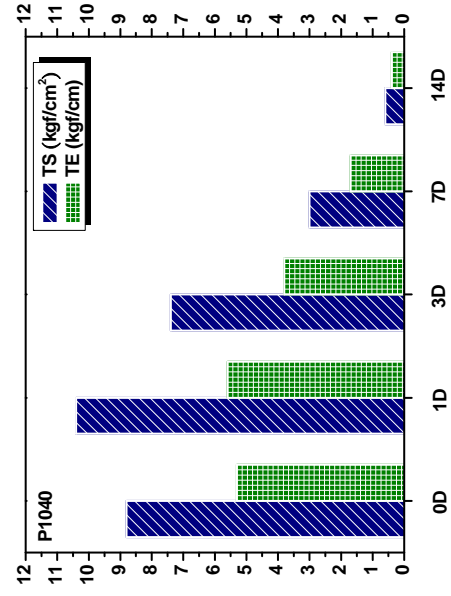


圖4-40 熱固型P1040微孔材料物性變化

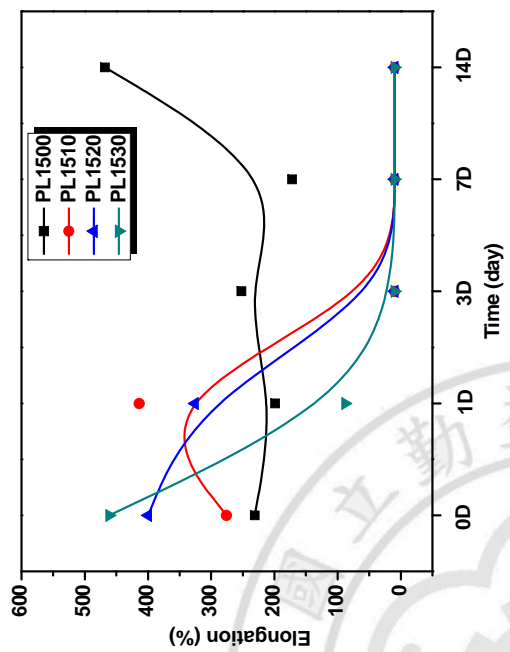


圖 4-42 熱固型 PL15 系列微孔材料延伸率變化

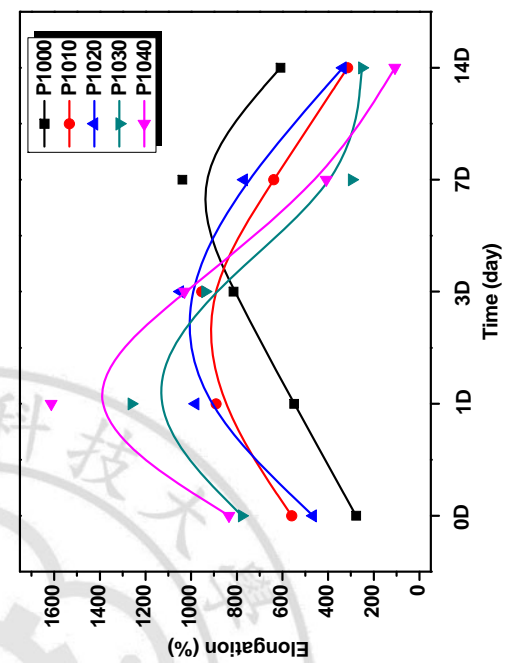


圖 4-44 熱固型 P10 系列微孔材料延伸率變化

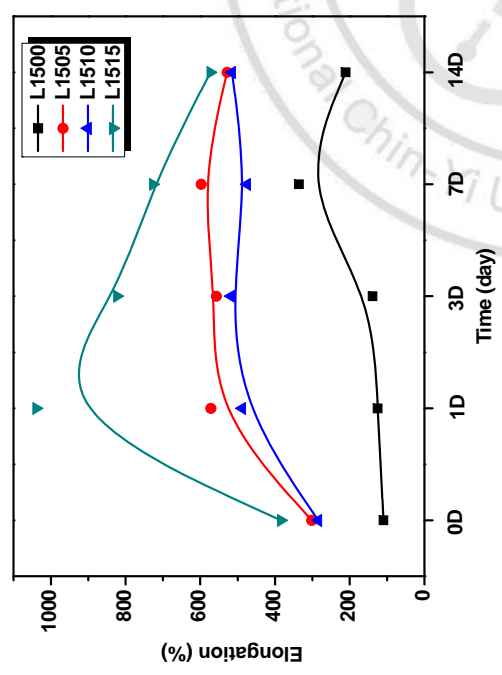


圖 4-41 熱固型 L15 系列微孔材料延伸率變化

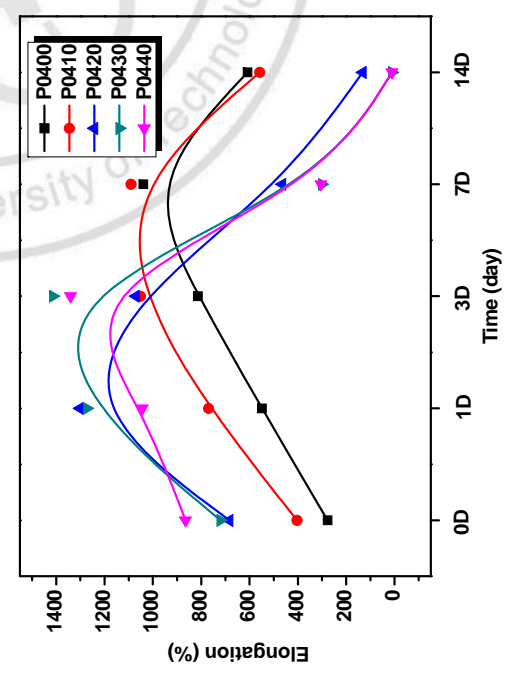


圖 4-43 熱固型 P04 系列微孔材料延伸率變化

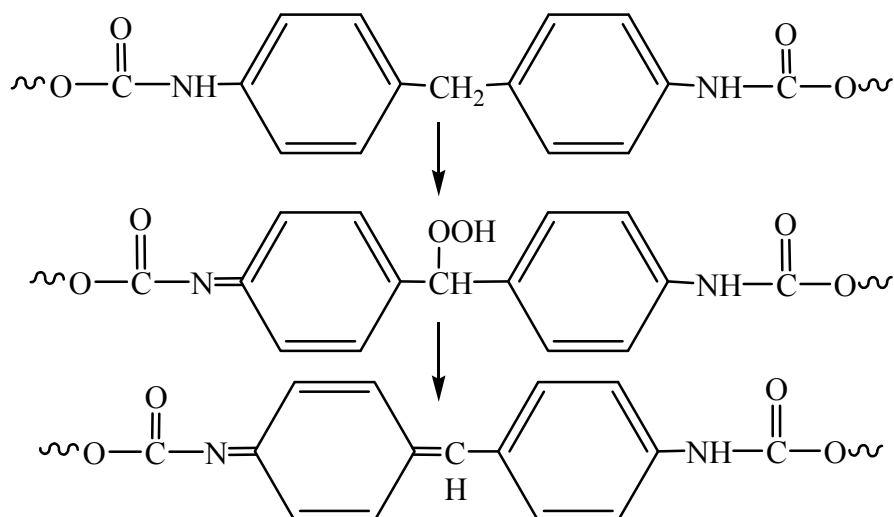
Part B 化學性質分析

為能了解本研究中各種不同型態聚胺酯材料在降解過程中所發生的化學性質變化，我們透過將材料置於高溫、高濕的環境之下(90°C 水溶液)，並利用 ATR-FTIR 裝置針對材料化學降解處理前及 1、3、7、14 天等，不同降解程度的化學特性分析及比較。

4-9 熱塑性聚胺酯及其摻合材料降解化性探討：

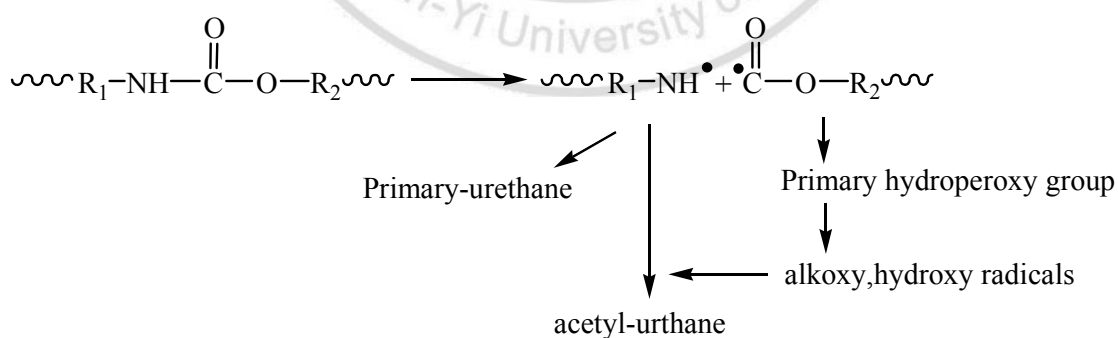
4-9-1 降解處理後 TPU 化學性質之變化

於鹼性降解環境下：(1).1700~1800 cm^{-1} 為 Amide urethane type 與 ester 之羰基(C=O)特性吸收峰，經過鹼解後移向低波數約在 1700 cm^{-1} 。(2).1600~1700 cm^{-1} 內，約在 1640 為 Amide 羰基(C=O)，經過鹼解之後產生兩個吸收峰各別為 1650 cm^{-1} 與 1600 cm^{-1} ，且 1650 cm^{-1} 吸收峰大於 1600 cm^{-1} ，此種結構可能為 Urea-Amide。若由 1500~1600 cm^{-1} 吸收峰來看，Amide II 吸收峰強度漸增，此二種結構吸收峰的生成推論為 Amide 與 Urea 的生成。(3).3300 cm^{-1} 為 Ester polyurethane 中 N-H 的吸收峰，經過鹼降解後變成較為尖銳的吸收峰，此 N-H 鍵結可以顯示 3340 cm^{-1} 、3320 cm^{-1} 在鹼的環境下分解生成 Amide 與 Urea。(4).於波峰 1460 cm^{-1} 在酸、中性的降解環境下，經過 Day 7 後，出現較明顯的特性吸收峰；1538 cm^{-1} N-H 吸收峰則強度減弱，因芳香族異氰酸酯結構氧化作用，亞甲基與 C-N 鍵會氧化生成 C=N 與 C=C^[22]。



芳香族結構氧化作用^[22]

(5).1200~1300 cm^{-1} 水與酸性降解環境下變化程度類似，唯在鹼性降解環境之下沒有分裂成兩個吸收峰，在此範圍除 Amide III 約 1260cm^{-1} 做為鍵結觀察之外，此外在酸性降解環境下，推論可能是比較偏向大分子 ether group 生成，換句話說酸侵蝕軟鏈段酯基($\text{C}=\text{O}$)形成末端氫過氧化物之後，與高分子氧化物結合形成 polyether portion，其主要的降解機制如下所示^[22]



因此鹼性降解環境作用偏向硬鏈段與軟鏈段鍵結破壞，而酸性降解環境作用偏向軟鏈段與氧化反應。

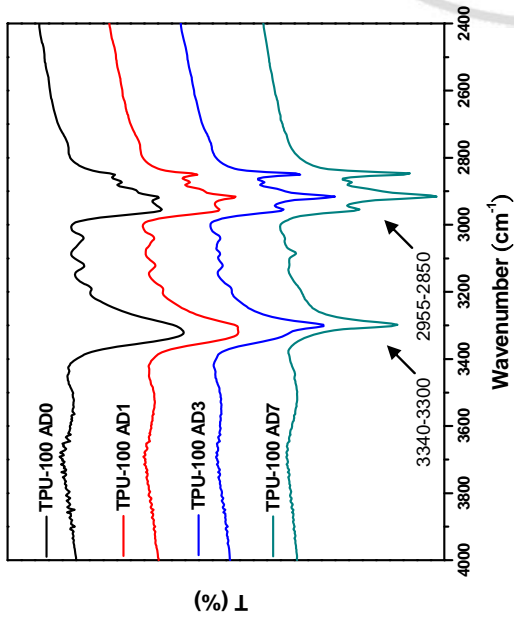


圖 4-45 酸性環境下及不同降解時間之TPU-100材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

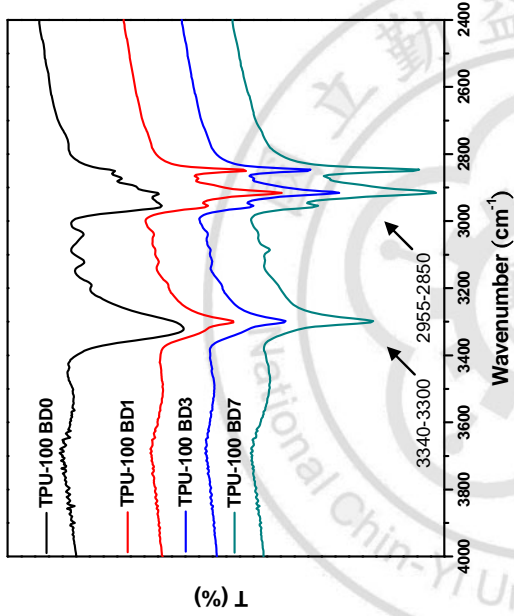


圖 4-46 鹼性環境下及不同降解時間之TPU-100材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

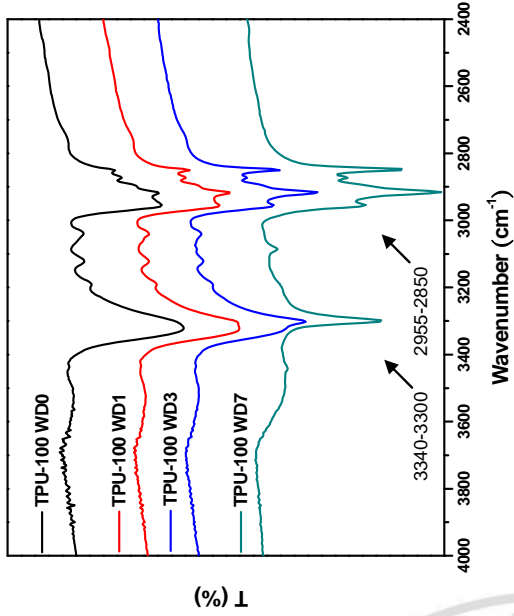


圖 4-47 中性環境下及不同降解時間之TPU-100材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

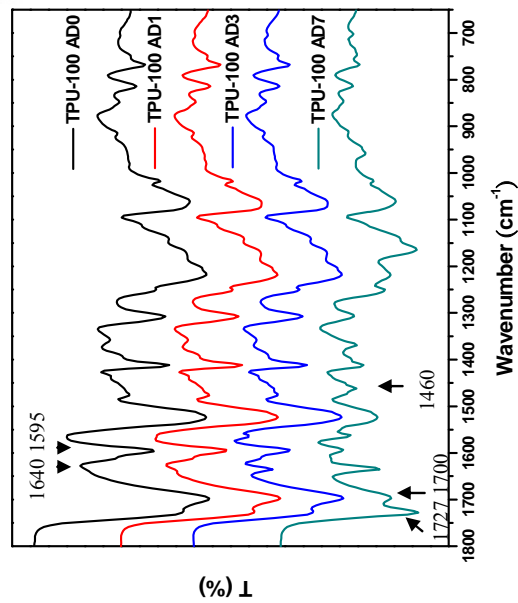


圖 4-48 酸性環境下及不同降解時間之TPU-100材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

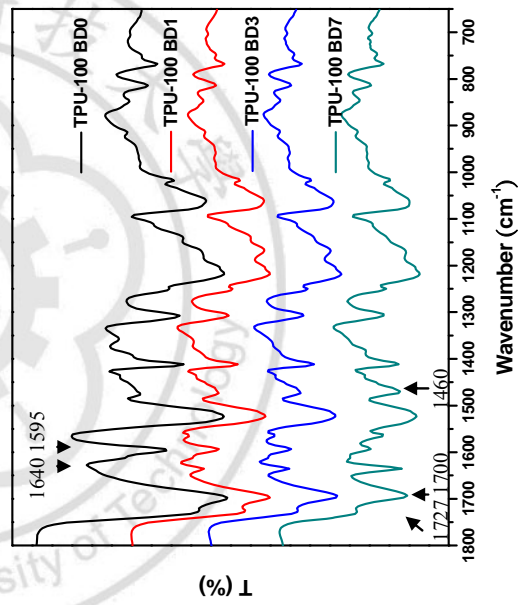


圖 4-49 鹼性環境下及不同降解時間之TPU-100材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

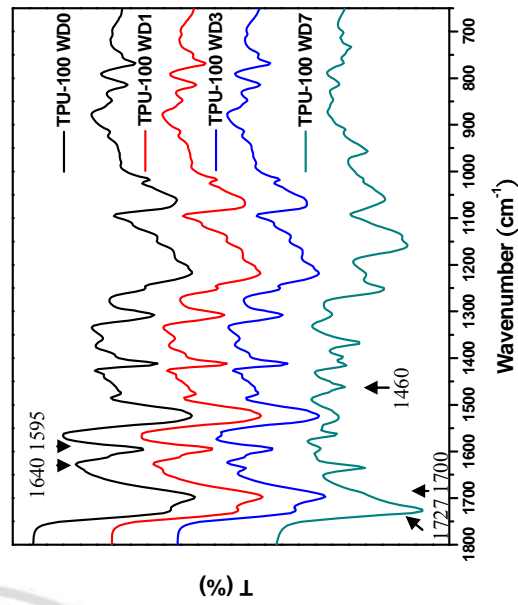


圖 4-50 中性環境下及不同降解時間之TPU-100材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

4-9-2 不同降解環境處理後 TL 摻合材料之化學性質影響

1. 鹼性降解環境下化學性質的改變

在 ATR-FTIR 分析定義中，如表 2-2 所示，在以 C=O (urethane、urea、amide)及 N-H 觀察硬鏈段降解變化；而在軟鏈段方面，則是以 C=O、C-O-C 作為降解氧化分析目標。

根據文獻聚胺酯在鹼性下水解^[21]指出 PU-ester type 在鹼性環境之下，PU-ester type 會生成 urea、amine、amide 以及酸化物與小分子醇類。如圖 4-58~64 所示，其特性吸收峰的變化可歸類如下：

(1).波數範圍在 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 之間 urethane type 與 ester 的羰基(C=O)所呈現的特性吸收峰，經過七天降解後波峰移向低波數約在 1700 cm^{-1} 的位置。(2).波數範圍在 $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 之間， 1600 cm^{-1} 吸收峰遞減以及約在 1640 cm^{-1} 生成新的吸收峰並且強度隨降解時間增加。(3).波數範圍在 $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 之間，在 1550 cm^{-1} 新吸收峰。由結果(1).~(3).來推論，符合 PU-ester type 會生成 urea、amine、amide 後 N-H 與 C=O 鄰近結構變化所造成吸收峰偏移與生成。(4).波數範圍在 $1400\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 之間， 1460 cm^{-1} 吸收峰強度增加並大於 1400 cm^{-1} 。結合(1).~(4).以及波數在 $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ N-H 吸收峰尖銳的變化推論，硬鏈段的羰基比其他鏈結更容易受到親核子試劑電子轉移，並且隨機地與鄰近的鏈結再次生成自由電子轉換，因此 urea、amine、amide 氧化之主、副產物便反應

在紅外光譜的變化。(5)波數範圍在 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之間，由軟鏈段 C=O 所貢獻的吸收峰分離出 1150 的吸收峰，在根據由 $3400\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ OH 變化推定部份軟鏈段降解生成小分子脂肪酸、小分子醇類化合物以及氫過氧化物。

在圖 4-53~62 為添加 10、20、40 與 60wt% PLA 在鹼性降解環境下之實驗試樣，依照文獻^[28]可以得知其中 1180cm^{-1} 以及 $1650\sim 1750\text{cm}^{-1}$ 相較於 PU 圖譜有廣泛吸收峰面積為 PLA 貢獻。經過降解後，波數範圍 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ C=O 偏向 1700 cm^{-1} ，並且在 1180cm^{-1} 吸收峰逐漸消失。此種現象可以配合 $3400\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 變化推定部份軟鏈段降解與 PLA 降解對 OH 特徵吸收面積變化的貢獻。

2. 中性降解環境下化學性質的改變

其結果如圖 4-58~67 所示，以 C=O(for urethane、urea、amide)N-H 觀察硬鏈段降解變化；而在軟鏈段方面，則是以 C=O、C-O-C 作為降解氧化分析目標。分析波數範圍域如下所示：(1). $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ (2). $1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ (3). $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (4). $1400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (5). $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ (6). $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 以及(7). $3400\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 。

由 ATR-FTIR 分析結果中，可以發現，除了 PU-ester type 在 NaOH 存在與否有差異之外，添加 PLA 的試樣發生類似降解情況。此情況與 PU-ester type 在鹼性水溶液降解所不同得是在 1700cm^{-1} 吸收峰逐漸小

於 1740cm^{-1} 吸收峰，換句話說，在 1740cm^{-1} 吸收峰強度隨降解時間而增加。根據以往文獻中指出 NaOH 水溶液降解，硬鏈段降解生成 urea、amine、amide 情況並不符合 PU-ester type 在熱水中降解情況；另一方面由文獻所提供 C=O 在脲基甲酸酯、脲基、醯胺基、醯脲、胺基甲酸酯、胺基與酯基不同的紅外光譜吸收位置比對 C=O 往高波數偏移現象，因此我們提出另外一種降解機制，即是由部分軟鏈段或是 C=O 斷鍵所形成的自由基電子基團以親電子方式取代了胺基甲酸酯基團中 N-H 的氫原子，形成脲基甲酸酯結構或者是 H-N 與 C-N 形成斷鍵後的自由基團而攻擊硬鏈斷基團中 N-H 的氫原子基。

3.酸性降解環境下化學性質的改變

在 ATR-FTIR 分析定義、目標以及區域範圍中，如同前所述。然而分析結果與熱氫氧化鈉水溶液不同的是：

- (1).PU-ester type 在硫酸熱溶液降解機制與熱蒸餾水相似，在降解產物偏向脲基甲酸酯結構。
- (2).在 1180cm^{-1} 以及 $1650-1750\text{cm}^{-1}$ 由 PLA 所貢獻的吸收峰並未消失。
- (3).PU-ester type elastomer 與 PLA 複合材料中，10~60wt%不同含量下，在 $1700-1800\text{cm}^{-1}$ 降解生成物結構在紅外光譜不同，此意味著，不同 PLA 含量有不同的降解機制。

針對(1).~(3).結果顯示，結合硬、軟鏈段判定降解機制，其中發現

PLA 60wt% 的聚摻合材料在由 $3400-3700\text{ cm}^{-1}$ OH 變化範圍遠比 PLA 0~40wt% 更為混亂與不規則性並且有小分子 OH 結構生成。此種變化，根據 PLA 水解的自由基產物來看，帶有氧自由基的基團其末端還有 OH 基團，易與斷鏈或是氧化後的軟鏈段形成氫過氧化物而反應 OH 在 $3400-3700\text{ cm}^{-1}$ 紅外光譜以及 C-O-C 所貢獻在 $1100-1200\text{ cm}^{-1}$ 吸收面積大幅增加的情況。

因此，由上述酸性、鹼性及中性降解環境作為 PU-ester type 與 PLA 複合材料化學降解的評估來看，熱氫氧化鈉水溶液比熱蒸餾水溶液與熱硫酸水溶液更具有降解氧化 PU-ester type 與 PLA 摻合材料能力。



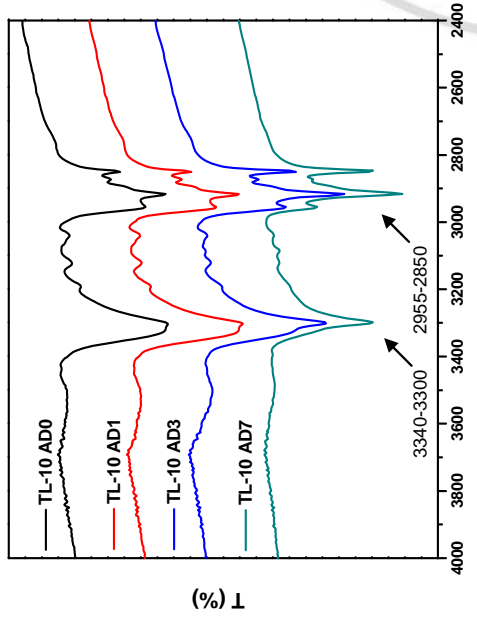


圖 4-51 酸性環境下及不同降解時間之 TL-10 摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

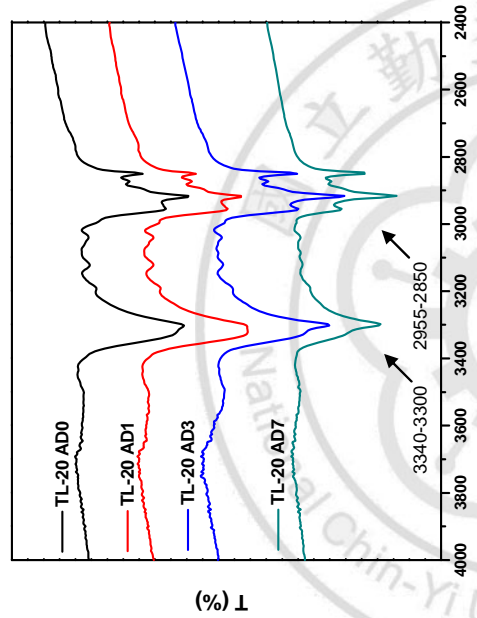


圖 4-52 酸性環境下及不同降解時間之 TL-20 摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

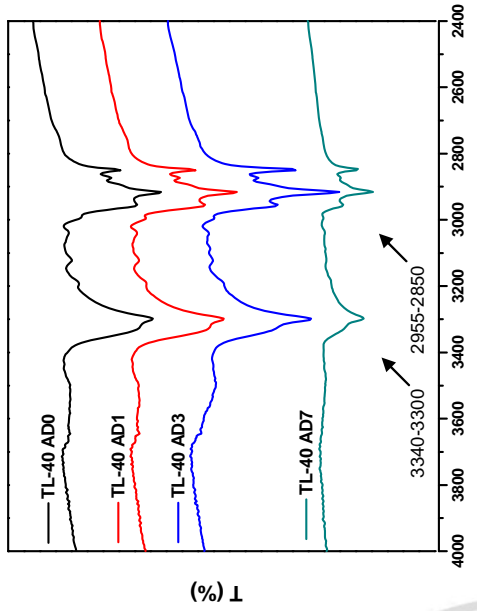


圖 4-53 酸性環境下及不同降解時間之 TL-40 摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

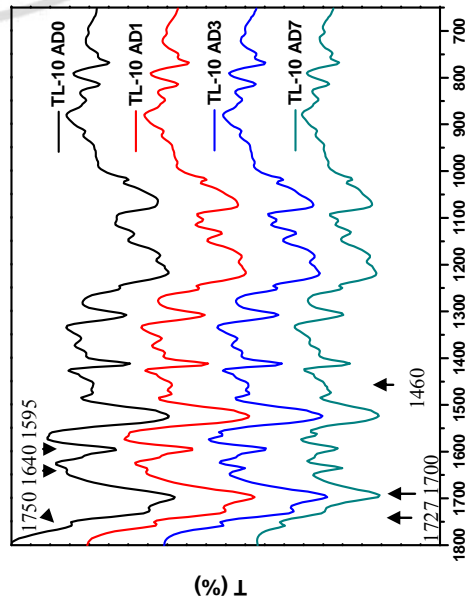


圖 4-54 酸性環境下及不同降解時間之 TL-10 摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

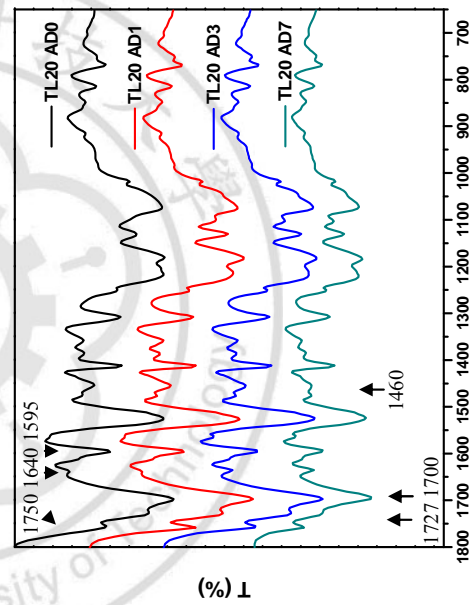


圖 4-55 酸性環境下及不同降解時間之 TL-20 摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

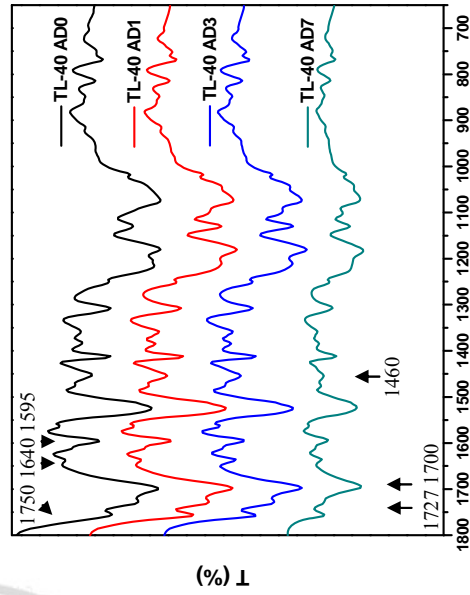


圖 4-56 酸性環境下及不同降解時間之 TL-40 摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

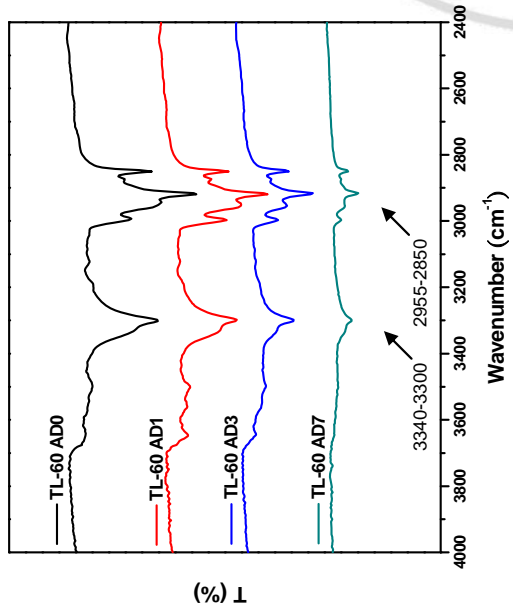


圖 4-57 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-60 摻合物官能基之變化(4000~2400 cm^{-1})

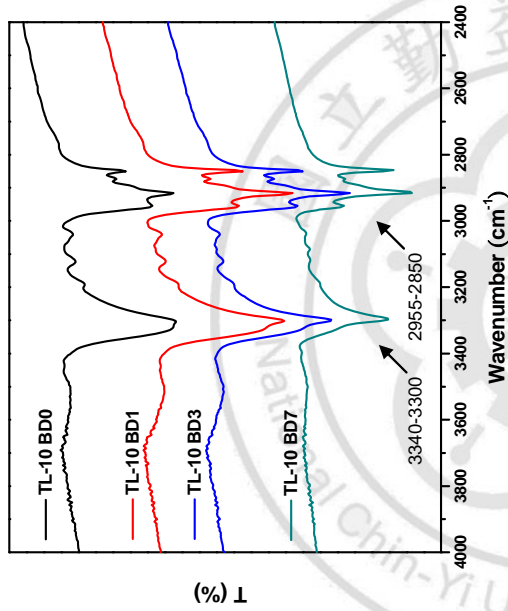


圖 4-58 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-10 摻合材料官能基之變化(4000~2400 cm^{-1})

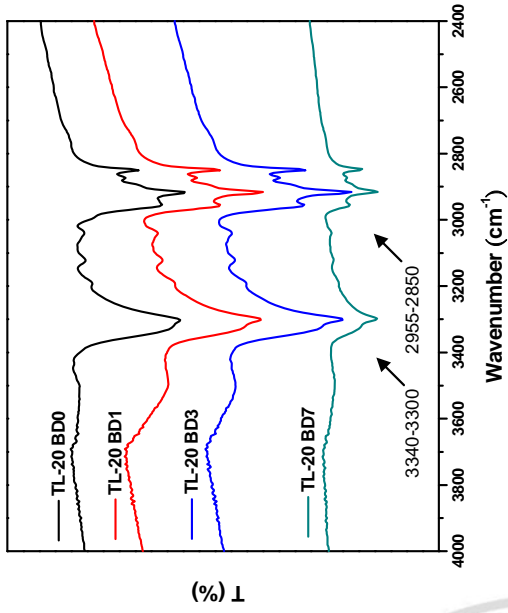


圖 4-59 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-20 摻合材料官能基之變化(4000~2400 cm^{-1})

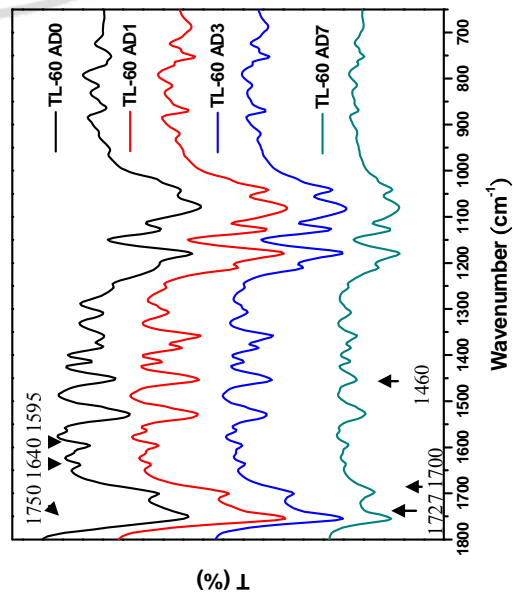


圖 4-60 酸性環境下及不同降解時間之 TL-60 摻合物官能基之變化(1800~650 cm^{-1})

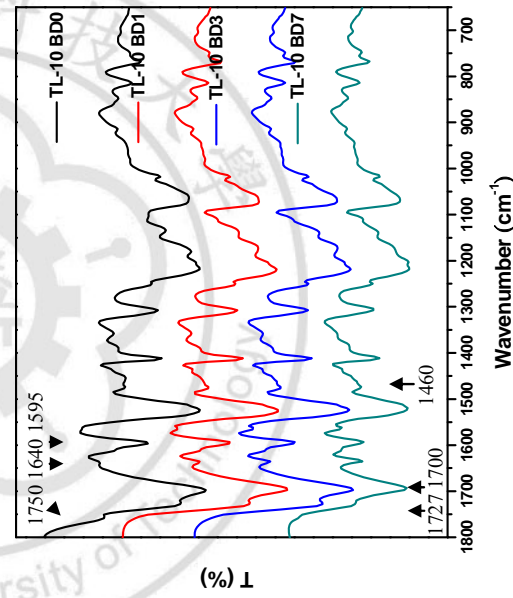


圖 4-61 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-10 摻合材料官能基之變化(1800~650 cm^{-1})

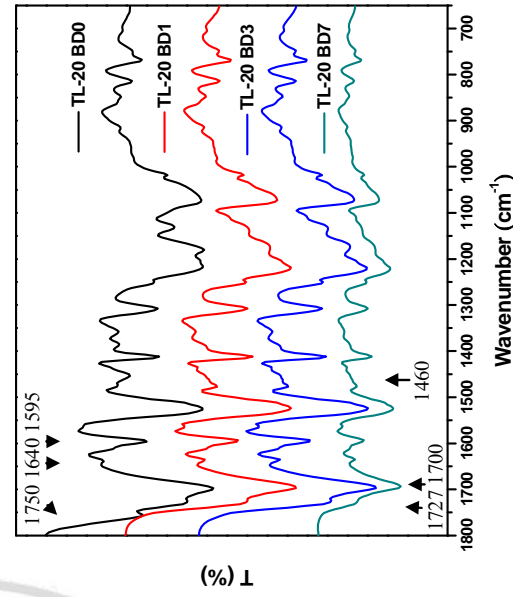


圖 4-62 鹼性環境下及不同降解時間之 TL-20 摻合材料官能基之變化(1800~650 cm^{-1})

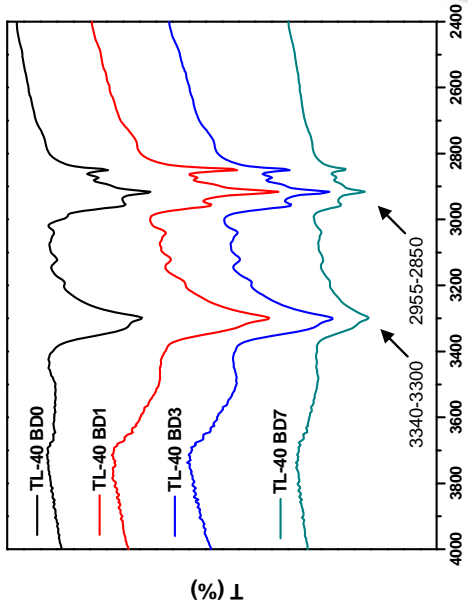


圖 4-63 鹼性環境下及不同降解時間之TL-40摻合材料官能基之變化(4000~2400 cm^{-1})

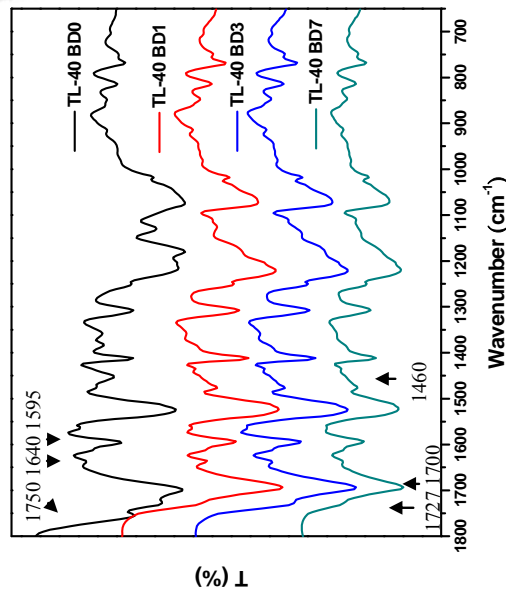


圖 4-66 鹼性環境下及不同降解時間之TL-40摻合材料官能基之變化(1800~650 cm^{-1})

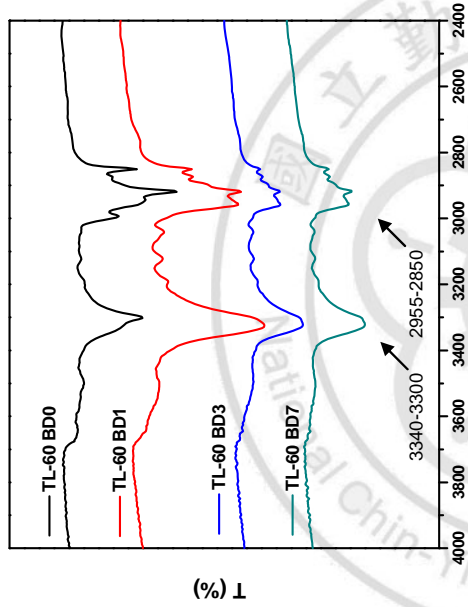


圖 4-64 鹼性環境下及不同降解時間之TL-60摻合材料官能基之變化(4000~2400 cm^{-1})

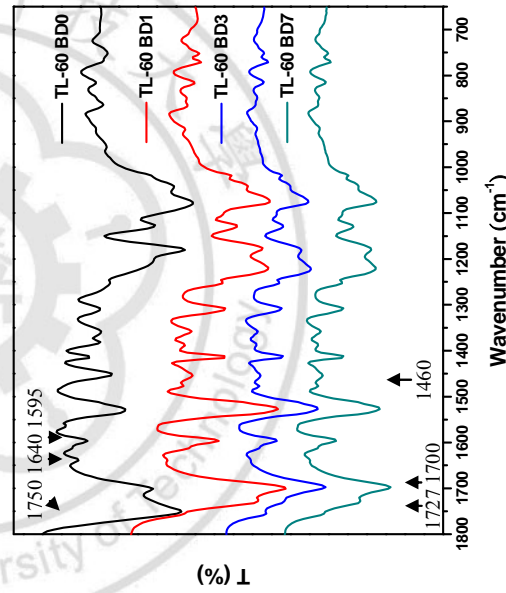


圖 4-67 鹼性環境下及不同降解時間之TL-60摻合材料官能基之變化(1800~650 cm^{-1})

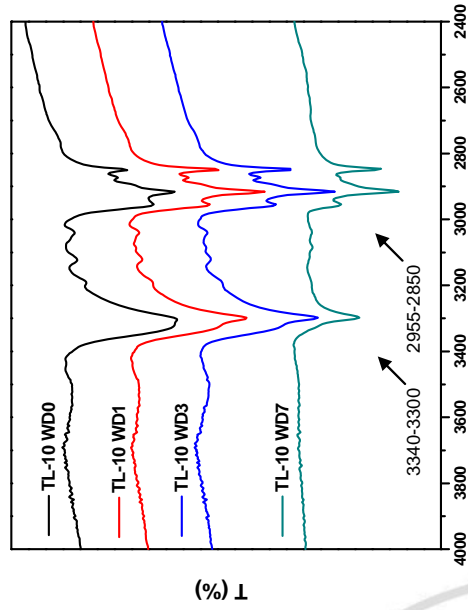


圖 4-65 中性環境下及不同降解時間之TL-10摻合材料官能基之變化(4000~2400 cm^{-1})

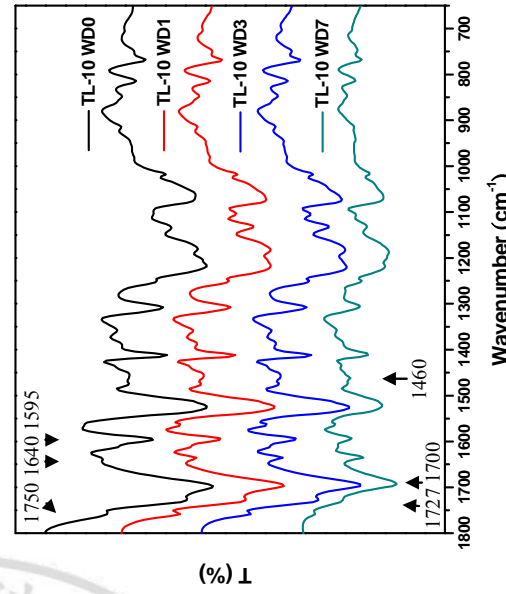


圖 4-68 中性環境下及不同降解時間之TL-10摻合材料官能基之變化(1800~650 cm^{-1})

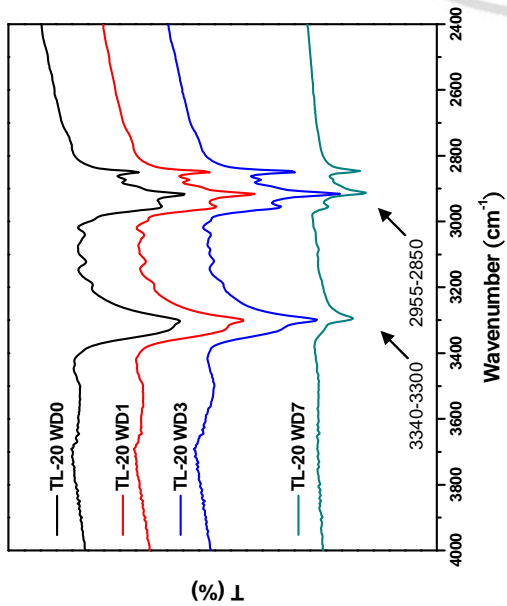


圖4-69 中性環境下及不同降解時間之TL-20摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

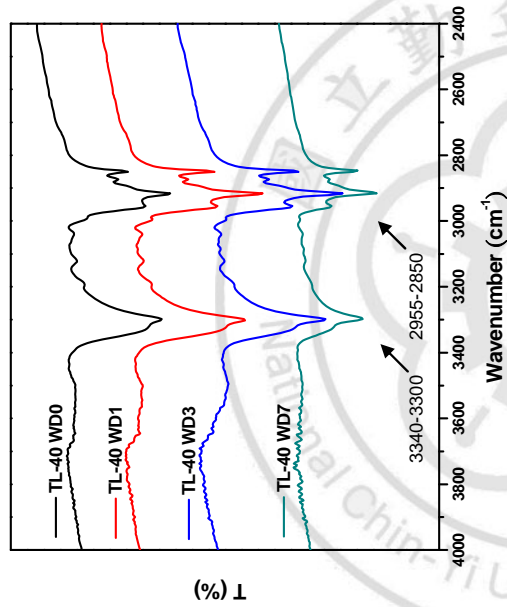


圖4-70 中性環境下及不同降解時間之TL-40摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

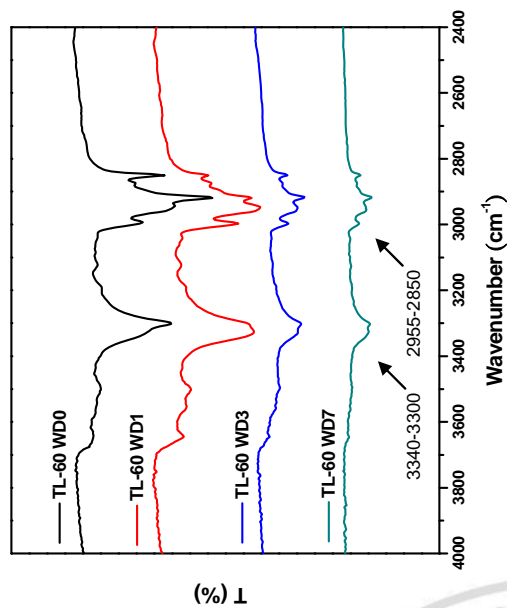


圖4-71 中性環境下及不同降解時間之TL-60摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

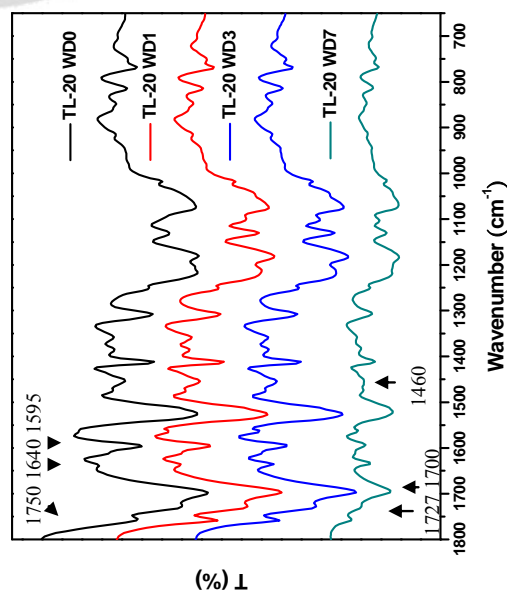


圖4-72 中性環境下及不同降解時間之TL-20摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

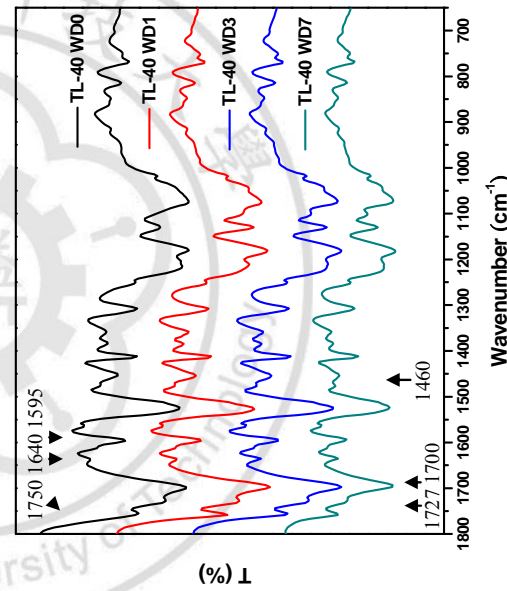


圖4-73 中性環境下及不同降解時間之TL-40摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

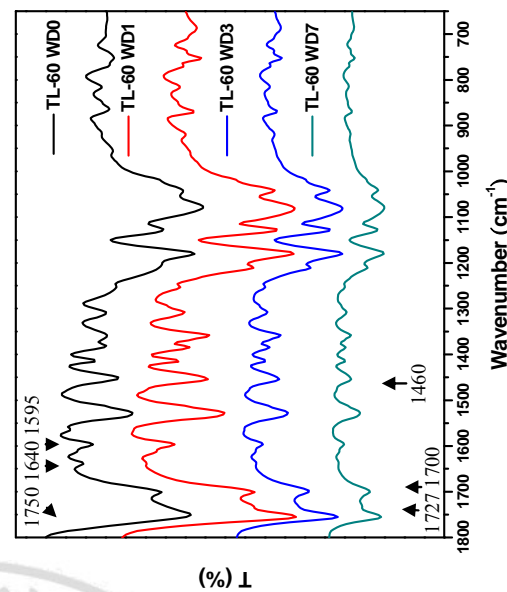


圖4-74 中性環境下及不同降解時間之TL-60摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

4-9-3 不同降解環境處理後 TC 摻合材料之化學性質影響

1. 鹼性降解環境下化學性質的改變

在圖 4-77~81 為添加 10、20wt% PCL 在鹼性環境下的實驗試樣，對於排列在氧、氮原子中間的碳原子來講，由於兩邊有強的電負性原子存在，使得碳原子周圍正常的電子雲不偏向氧、氮原子，而使碳原子呈現出較強的正電荷，成為容易受親核攻擊的親電子中心^[21]，並且隨機地與鄰近的鍵結再次生成自由電子轉換，因此 urea、amine、amide 氧化之主、副產物便反應在紅外線光譜的變化。其討論變化之特性吸收峰歸類如下：

(1).1700~1800 cm^{-1} (2).1595~1650 cm^{-1} (3).1150~1250 cm^{-1} (4).3200~3400 cm^{-1} 以及 (5).3400~3700 cm^{-1} 。

由 ATR-FTIR 分析結果中可以發現，在 TC-10 的試樣發生與酸、中性環境下有類似的降解情況。此情況也與其他 TPU+PCL 摻合材料在酸、中性水溶液降解中不同的是，接近 1700 cm^{-1} 的波峰於鹼性環境 Day 7 下直接縮小產生 1720 cm^{-1} 的吸收峰，但在 TC-20 的試樣則沒有上述情況發生，於其他特性吸收峰方面也無明顯的降解變化。

從上述的分析結果可看出 PCL 有良好的耐鹼性，因 PCL 被攻擊時產生的自由電子進行親核性取代，在結構上有立體阻礙的情況，則 C=O 不易受到降解，所以推斷 PCL 的含量是影響 TPU+PCL 摻合材料在鹼

性環境下的降解因素，此意味著，不同 PCL 含量有不同的降解機制。

2. 酸、中性降解環境下化學性質的改變

圖 4-75~86 為添加 10wt%、20wt% PCL 在酸、中性環境下的實驗試樣，在分析定義、目標以及區域範圍中，如同前 PLA 部分所述，然而分析結果與熱氫氧化鈉水溶液不同的是：

(1) 波數範圍在 $1150\sim 1250\text{cm}^{-1}$ 之間，隨著波峰羰基($\text{C}=\text{O}$) 1698cm^{-1} 的消失，使 1220cm^{-1} 吸收峰也跟著減小，且在 1160cm^{-1} 的吸收峰變成較為明顯的波峰。

(2) 波數範圍在 $3200\sim 3400\text{cm}^{-1}$ N-H 吸收峰隨降解的時間增加而變得尖銳。

由以上述和文獻所提供 $\text{C}=\text{O}$ 往高波數偏移現象，即是由部分軟鏈段或 $\text{C}=\text{O}$ 斷鍵所形成的自由基電子基團以親電子方式取代了胺基甲酸酯基團中 N-H 的氫鍵或者是形成 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 所顯示在 1160cm^{-1} 吸收面積有較為明顯的情況。

因此，由上述酸性、鹼性及中性降解環境作為 PU-ester type 與 PCL 摻合材料的降解機制與 TPU+PLA 極為相似，且在熱酸性與熱中性降解環境下比熱鹼降解環境更具有降解氧化 PU-ester type 與 PCL 摻合材料的能力。

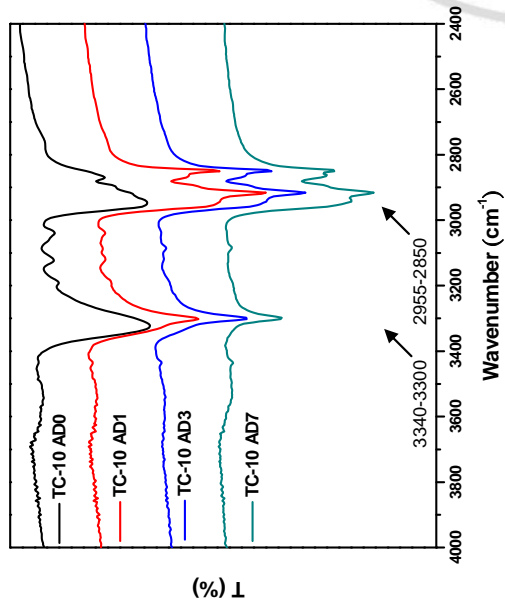


圖 4-75 酸性環境下及不同降解時間之TC-10摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

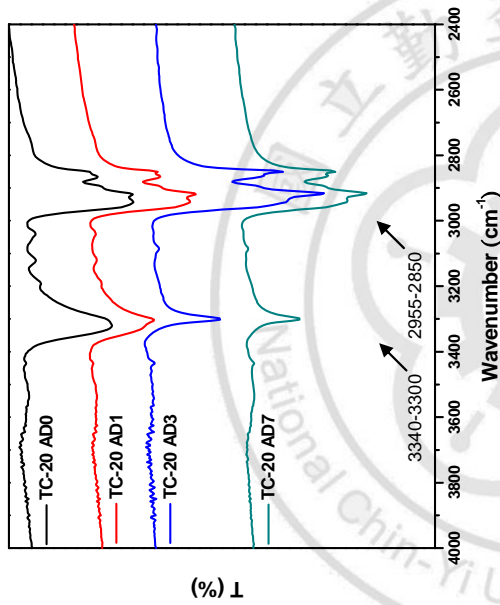


圖 4-76 酸性環境下及不同降解時間之TC-20摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

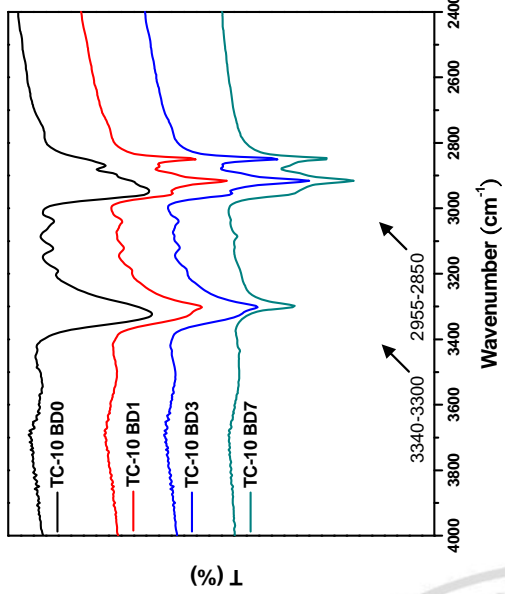


圖 4-77 鹼性環境下及不同降解時間之TC-10摻合材料官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

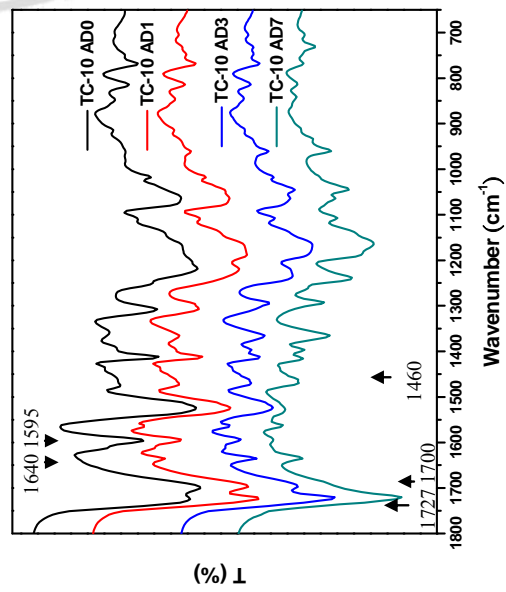


圖 4-78 酸性環境下及不同降解時間之TC-10摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

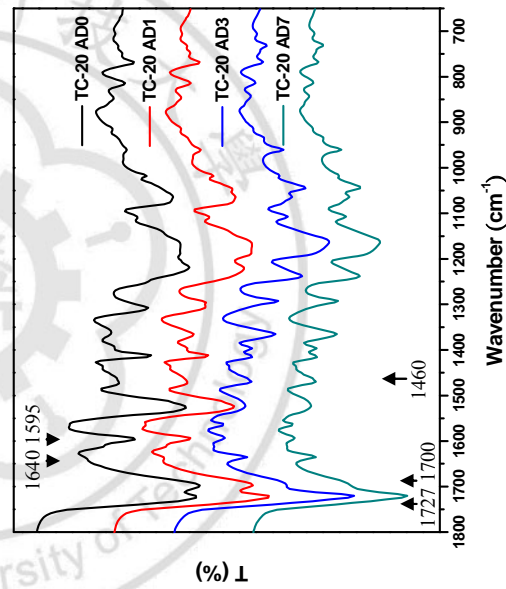


圖 4-79 酸性環境下及不同降解時間之TC-20摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

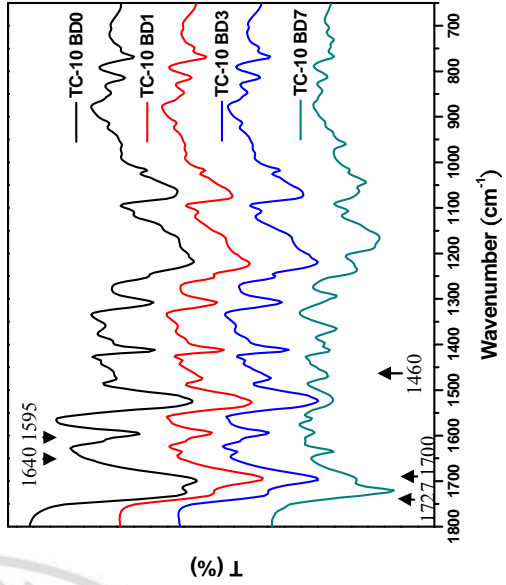


圖 4-80 鹼性環境下及不同降解時間之TC-10摻合材料官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

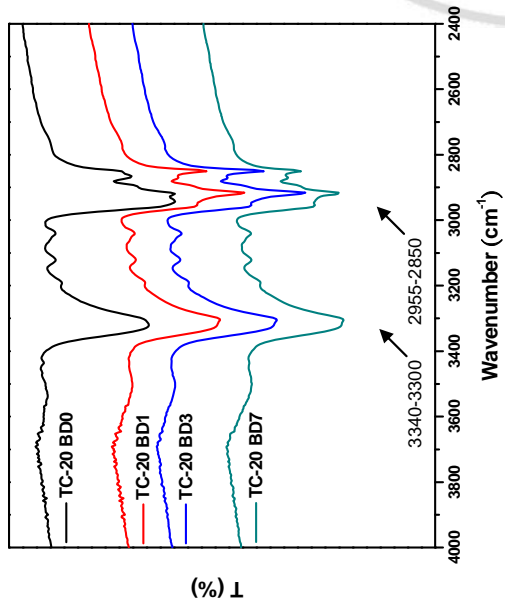


圖4-81 鹼性環境下及不同降解時間之TC-20摻合材料
官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

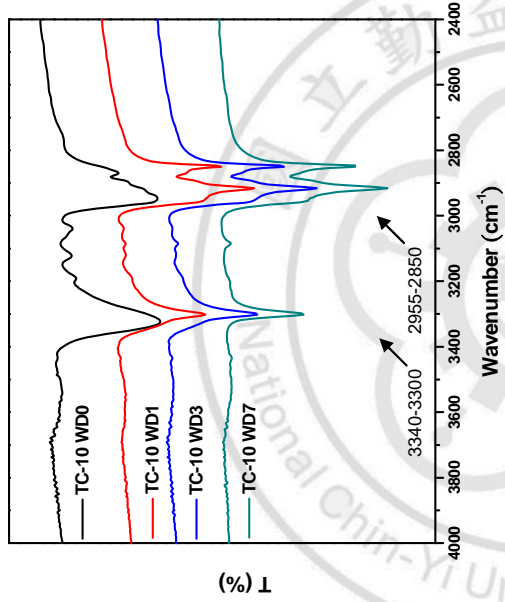


圖4-82 中性環境下及不同降解時間之TC-10摻合材料
官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

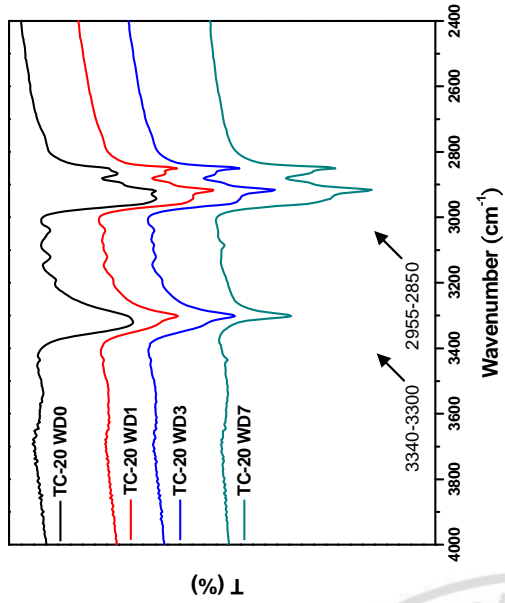


圖4-83 中性環境下及不同降解時間之TC-20摻合材料
官能基之變化(4000~2400cm⁻¹)

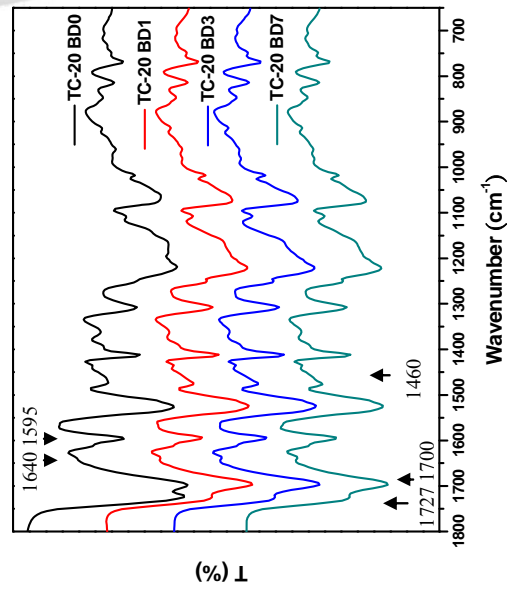


圖4-84 鹼性環境下及不同降解時間之TC-20摻合材料
官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

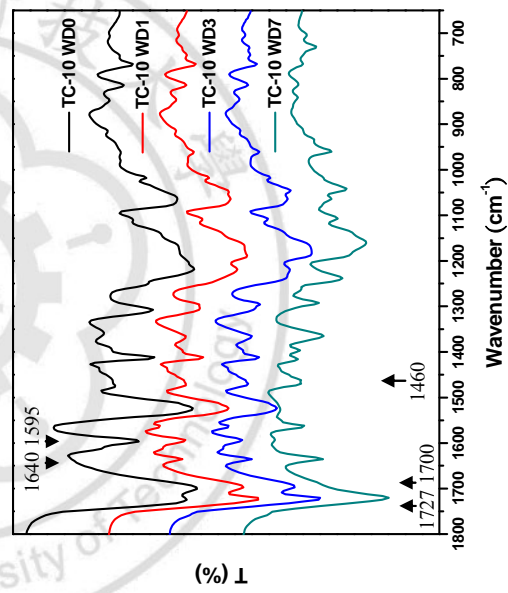


圖4-85 中性環境下及不同降解時間之TC-10摻合材料
官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

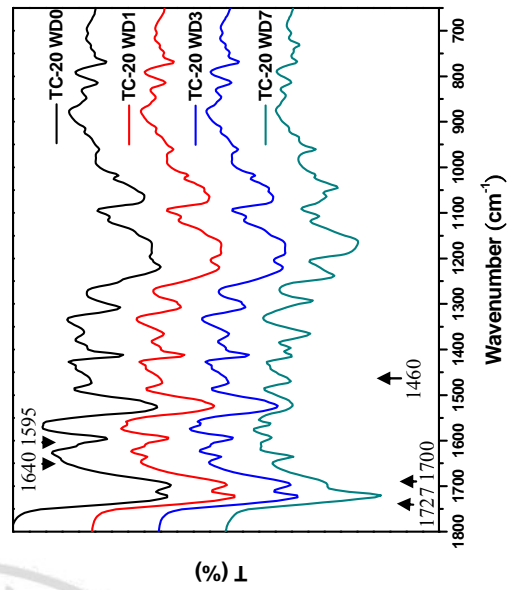


圖4-86 中性環境下及不同降解時間之TC-20摻合材料
官能基之變化(1800~650cm⁻¹)

4-10 酯型熱塑性聚胺酯微孔材料降解化性探討：

為能了解材料在降解過程中所發生的化學性質變化，我們透過將材料置於高溫、高濕的環境之下(90°C 水溶液)，並利用 ATR-FTIR 裝置針對材料化學降解處理前及 1、3、7、14 天等，不同降解程度的化學特性分析及比較。

4-10-1 TPS 試樣

此試樣隨降解時間的累積，如圖 4-87 所示，共有以下五處出現較為明顯之變化：(1).3332 cm^{-1} 、3315 cm^{-1} 個別為 Urethane 及 Urea 的 N-H 特性吸收峰，其中 3332 cm^{-1} 波峰經過降解後逐漸往低波數偏移，顯示為 Urethane 先發生降解。(2).2800~3000 cm^{-1} 為 Urethane 結構中 C-H 吸收峰，共有 2920 cm^{-1} 、2872 cm^{-1} 、2955 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} 四處波峰經過降解後強度逐漸減弱，由斷裂發生順序推論，由於前兩者較早發生斷裂情形可能為脂肪族之亞甲基，而後兩者可能為芳香族之亞甲基^[42]。(3).1727 cm^{-1} 、1698 cm^{-1} 個別為非氫鍵鍵結及氫鍵化的 Urethane 羰基 (C=O) 之吸收峰^[43,44]，其中 1727 cm^{-1} 波峰經過降解後強度逐漸減弱，而 1698 cm^{-1} 波峰則因氫鍵化的保護，無明顯變化。(4).1460 cm^{-1} 為 Benzene ring C=C 吸收，經過降解後強度逐漸減弱，且分裂為 1477 cm^{-1} 、1438 cm^{-1} 。(5).1226 cm^{-1} 、1106 cm^{-1} 皆為 C-O (Urethane and ester) 之吸收峰，前者波峰經過降解後變得較為寬廣，後者強度些微些為增

加，推論可能受到分子鏈斷裂^[45, 46]、重組後形成的寡聚物影響所造成。

4-10-2 LS 系列試樣

此系列試樣隨著降解時間的累積，如圖 4-88~4-93 所示，共有以下五處出現較為明顯之變化：(1).3332 cm^{-1} 、3315 cm^{-1} 波峰經過降解後逐漸往低波數偏移。(2). 2920 cm^{-1} 、2872 cm^{-1} 、2955 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} 四處波峰經過降解後強度逐漸減弱。(3).1727 cm^{-1} 、1698 cm^{-1} 波峰經降解後，強度皆逐漸減弱(非氫鍵結羰基降解情形較為明顯)，且減弱程度和 PLA 含量成正比。(4).1460 cm^{-1} 波峰經降解後強度逐漸減弱。(5).1220 cm^{-1} 及 1106 cm^{-1} 波峰，前者經過降解後強度增強及變得較寬，且強度隨著 PLA 含量增加而減弱；後者則有向高波數偏移的情況，推論為受到分子鏈斷裂、重組後形成的寡聚物影響所造成。由上述變化得知，導入聚乳酸後可加速聚胺酯材料的降解(C=O、C-H)。

4-10-3 CS 系列試樣

此系列試樣隨著降解時間的累積，如圖 4-94~4-99 所示，共有以下五處出現較為明顯之變化：(1).3332 cm^{-1} 、3315 cm^{-1} 波峰經過降解後逐漸往低波數偏移。(2). 2920 cm^{-1} 、2872 cm^{-1} 、2955 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} 四處波峰經過降解後強度逐漸減弱。(3).1727 cm^{-1} 、1698 cm^{-1} 個別為非氫鍵結及氫鍵化的 Urethane 羰基(C=O)之吸收峰，經過降解後兩者強度皆逐漸減弱且程度和 PCL 含量成反比。(4).1460 cm^{-1} 為 Benzene ring

C=C 吸收，經過降解後強度逐漸減弱且程度和 PCL 含量成反比。

(5).1220 cm^{-1} 及 1106 cm^{-1} 波峰，前者經過降解後強度增強及變得較寬，且強度隨著 PLA 含量增加而減弱；後者則有向高波數偏移的情況，推論為受到分子鏈斷裂、重組後形成的寡聚物影響所造成。由上述變化得知，導入聚己內酯之後會因其自身的高結晶性及疏水特性，將提供保護效果而延後聚胺酯材料的降解(C=O、C-H)。

4-10-4 LCS 系列試樣

該系列材料因聚乳酸、聚己內酯含量較少，且兩者之加速及減緩效果似乎也相抵消，因此整體材料之化學降解特性與 TPS 試樣雷同。



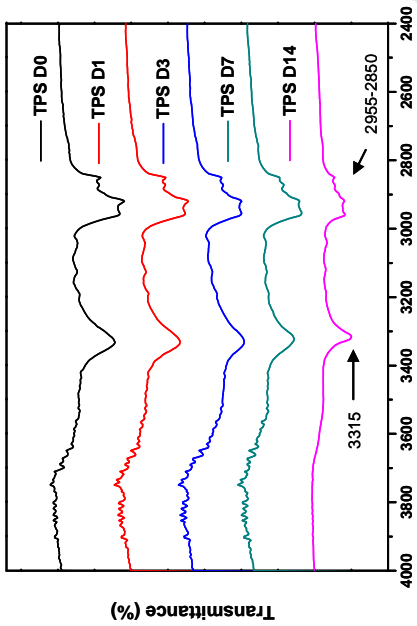


圖 4-87 熱塑型TPS聚脲酯微孔材料老化性變化(4000-2400cm⁻¹)

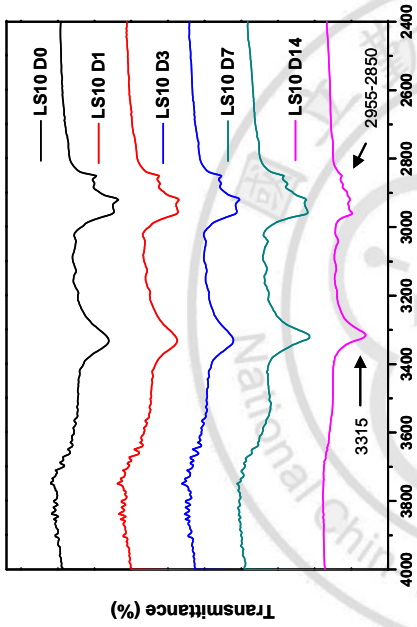


圖 4-88 熱塑型LS10聚脲酯微孔材料老化性變化(4000-2400cm⁻¹)

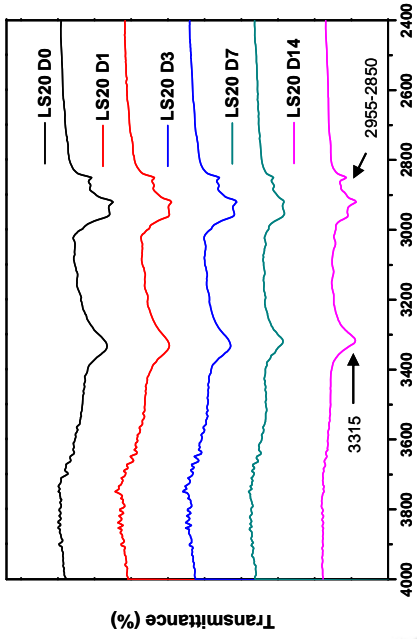


圖 4-89 熱塑型LS20聚脲酯微孔材料老化性變化(4000-2400cm⁻¹)

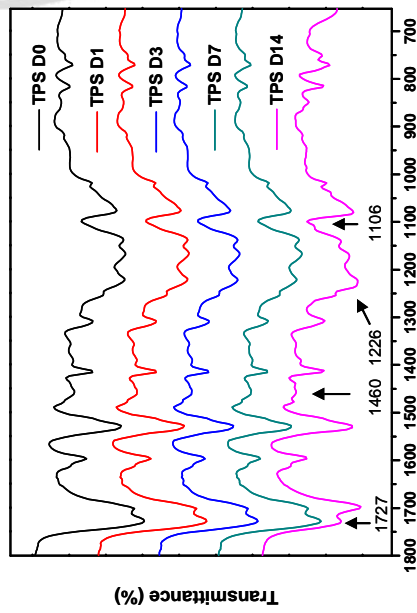


圖 4-90 熱塑型TPS聚脲酯微孔材料老化性變化(1800-650cm⁻¹)

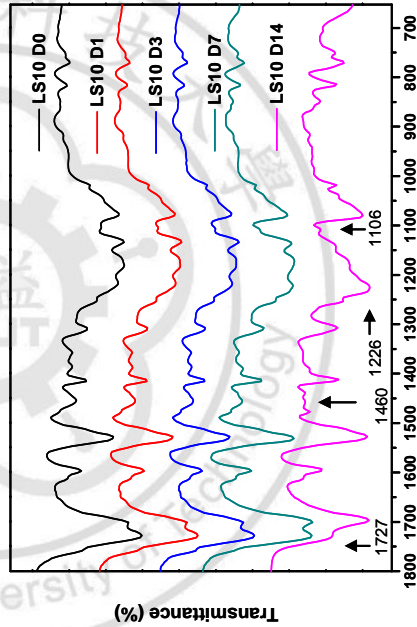


圖 4-91 熱塑型LS10聚脲酯微孔材料老化性變化(1800-650cm⁻¹)

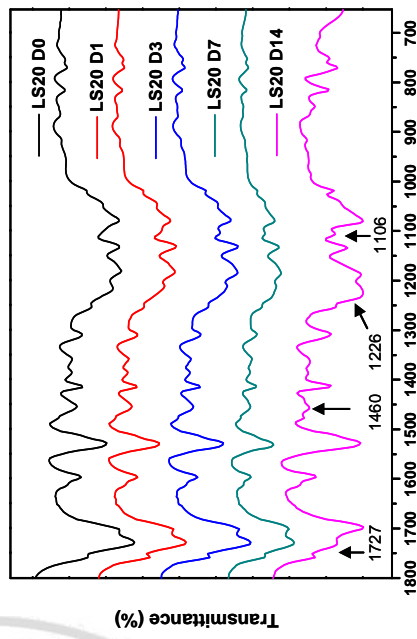


圖 4-92 熱塑型LS20聚脲酯微孔材料老化性變化(1800-650cm⁻¹)

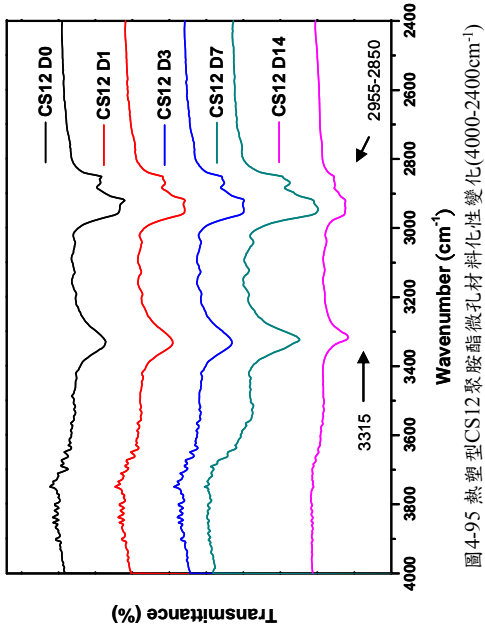


圖 4-95 熱塑性CS12聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm⁻¹)

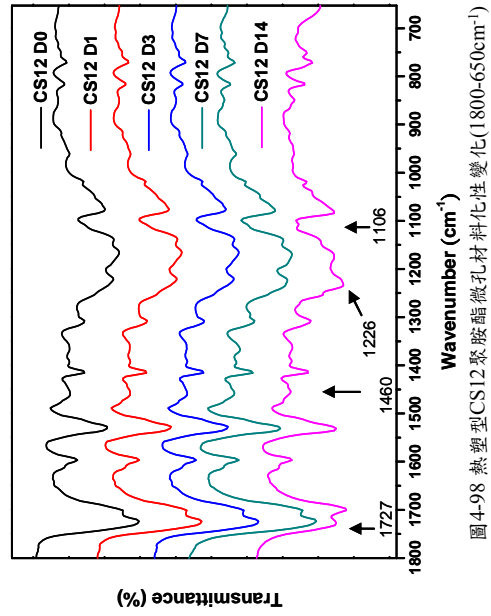


圖 4-98 熱塑性CS12聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)

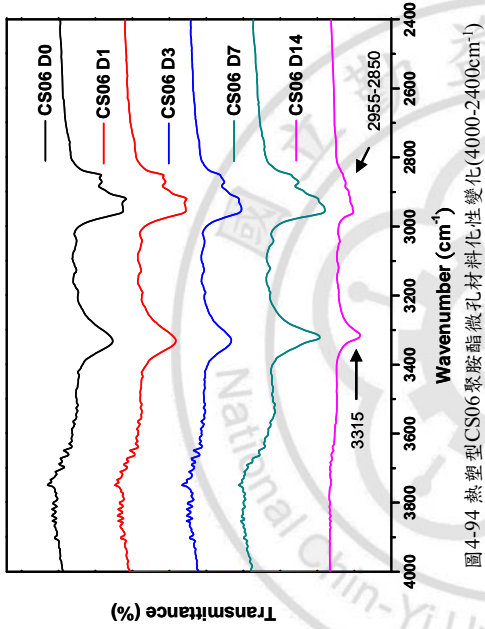


圖 4-94 熱塑性CS06聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm⁻¹)

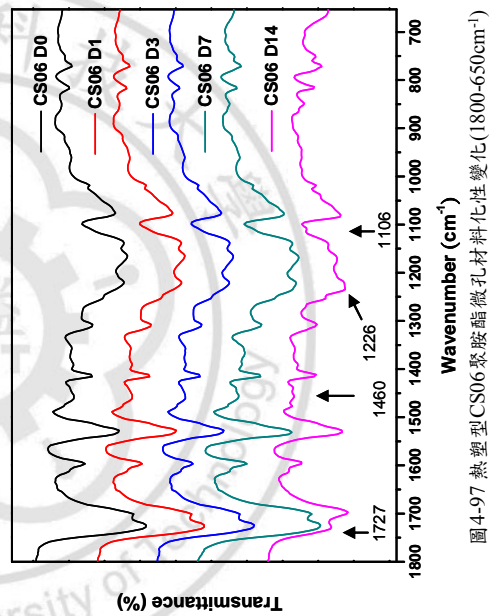


圖 4-97 熱塑性CS06聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)

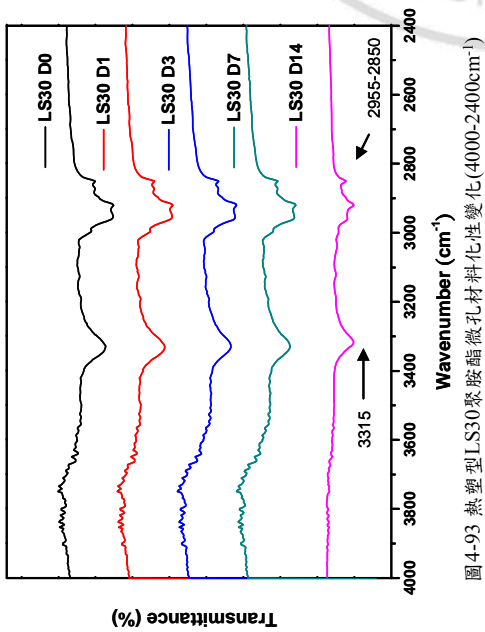


圖 4-93 熱塑性LS30聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm⁻¹)

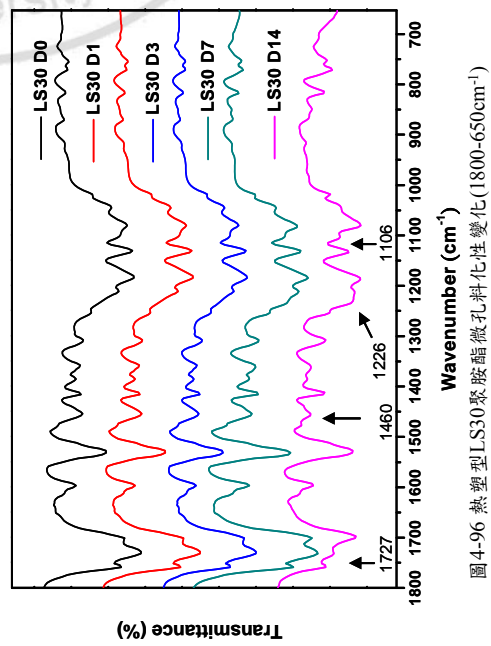
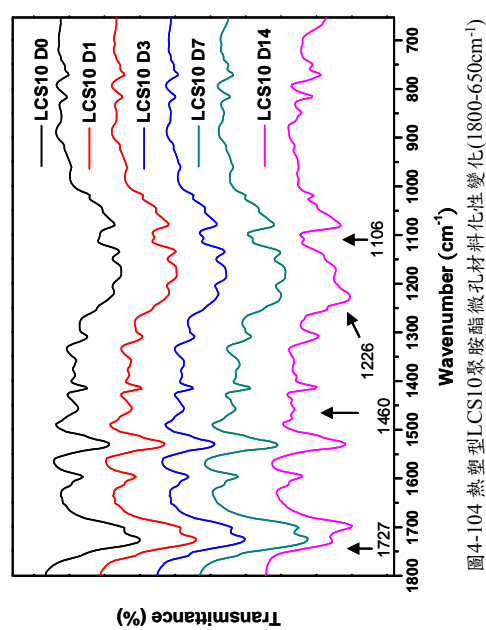
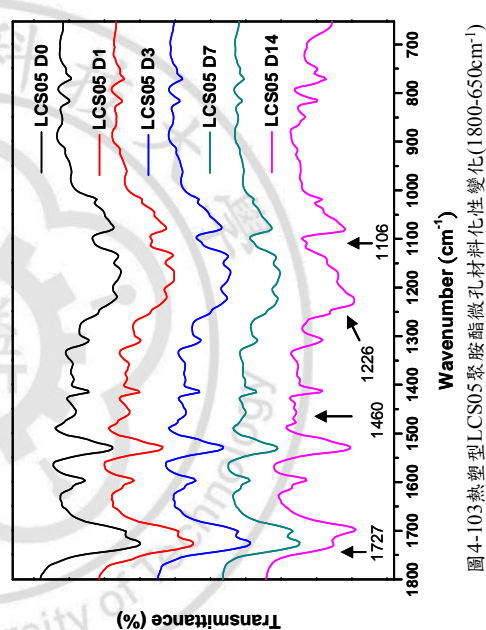
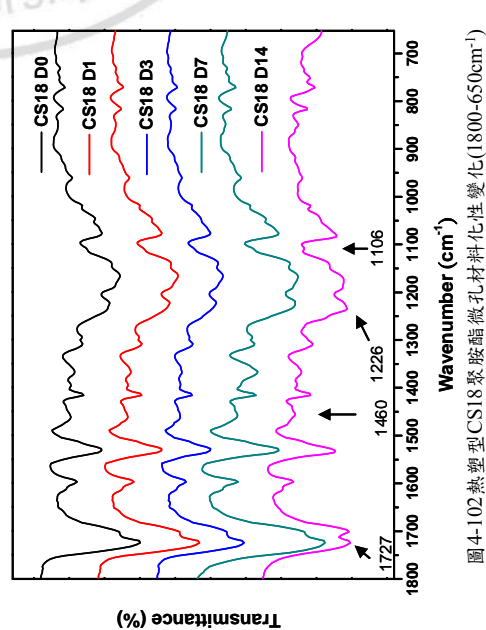
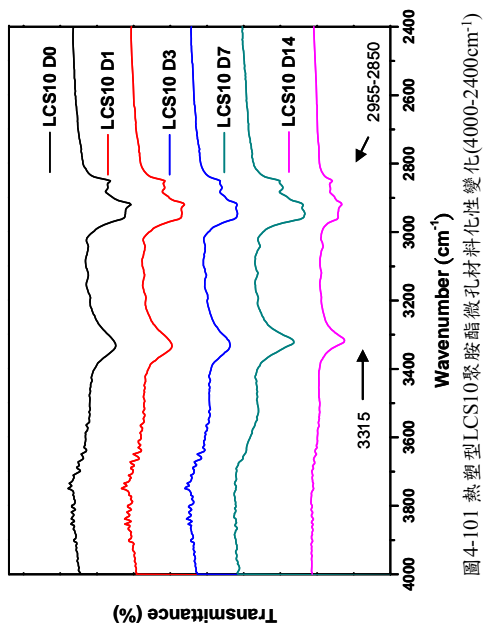
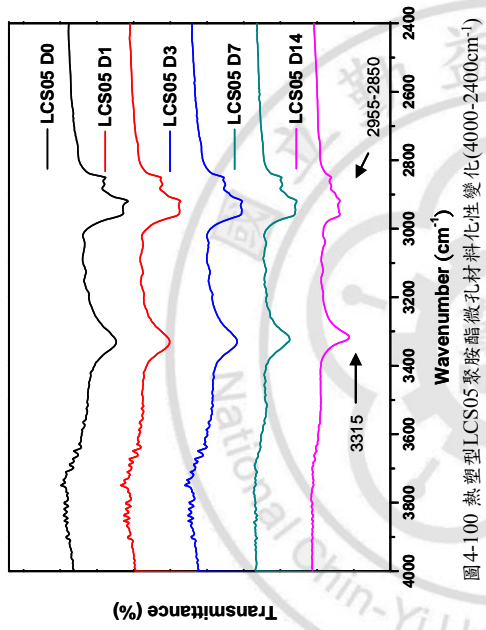
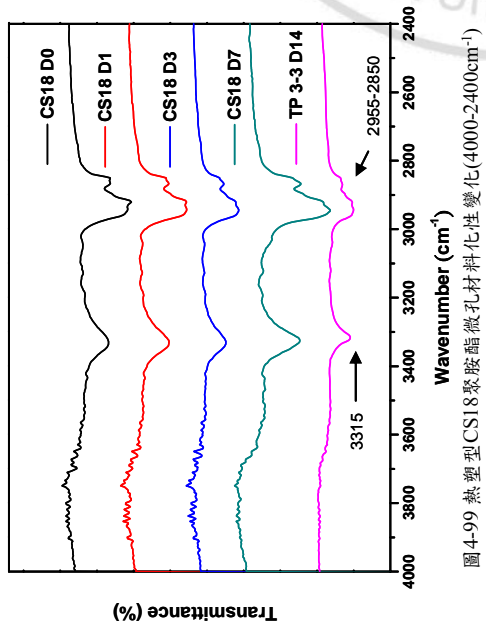


圖 4-96 熱塑性LS30聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)



4-11 醚型熱塑性聚胺酯微孔材料降解化性探討：

為能了解材料在降解過程中所發生的化學性質變化，我們透過將材料置於高溫、高濕的環境之下(90°C 水溶液)，並利用 ATR-FTIR 裝置針對材料化學降解處理前及 7、14、28、56 天等，不同降解程度的化學特性分析及比較。

4-11-1 TPE 試樣

此試樣隨著降解時間的累積，共有以下兩處出現較為明顯之變化：(1).2800~3000 cm^{-1} 為 Urethane C-H 吸收峰，其中 2920 cm^{-1} 波峰經過降解後強度逐漸減弱，由 4-10-1 TPS 試樣分析推論為脂肪族之亞甲基，斷裂所造成。(2).1730 cm^{-1} 、1700 cm^{-1} 個別為非氫鍵鍵結及氫鍵化的 Urethane 羰基(C=O)之吸收峰，兩者經過降解後鍵結斷裂而使得強度逐漸減弱。

4-11-2 LE 系列試樣

此系列試樣隨著降解時間的累積，共有以下四處出現較為明顯之變化：(1).2920 cm^{-1} 波峰強度逐漸減弱，為脂肪族鏈段 C-H 鍵結斷裂所造成。(2).1754 cm^{-1} 、1730 cm^{-1} 個別為 PLA 及 Urethane 非氫鍵鍵之羰基(C=O)之吸收峰，經過降解後兩者強度皆逐漸減弱，但其減弱程度和 PLA 含量無關。(3).1477 cm^{-1} 為 Benzene ring C=C 吸收，可能受 PLA 分子間作用力之影響轉移至約 1460 cm^{-1} ，經降解後其吸收峰則恢復至

1477 cm^{-1} 。(4).1190 cm^{-1} 為 PLA C-O 吸收峰，經過降解後強度逐漸減弱。由上述分析得知，PLA 會率先降解成水溶性寡聚物離去而空出原有體積，但由於醚型 TPU 具有良好耐水解性，且中空微球之閉孔性結構具有阻擋水分子擴散至材料內部的效果，因此結構上僅輕微地被降解。

4-11-3 CE 系列試樣

此系列試樣隨著降解時間的累積，共有以下三處出現較為明顯之變化：(1).2920 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} 經降解後波峰強度減弱。(2). 1727 cm^{-1} 為 PCL 羰基(C=O)特性吸收峰，因其和 1730 cm^{-1} 波峰相近且重疊，經過降解後不易觀察其變化。(3).1218 cm^{-1} 為 Urethane C-O 吸收峰，經過降解後強度些微減弱，且幅度與 PCL 含量成正比。由上述分析推論，PCL 導入材料當中可能因較差的相容性，而導致分子間空隙較大；再者 PCL 因水解成寡聚物空出原有空間，而使水分子更容易進入材料本體內進行降解，造成整體降解速率的提升。

4-11-4 LCE 系列試樣

該系列材料因同時導入聚乳酸、聚己內酯，波峰變化位置與前述三種材料相似，波峰強度減弱位置為 3320 cm^{-1} 、1754 cm^{-1} 、1730、1477 cm^{-1} 、1190 cm^{-1} 。

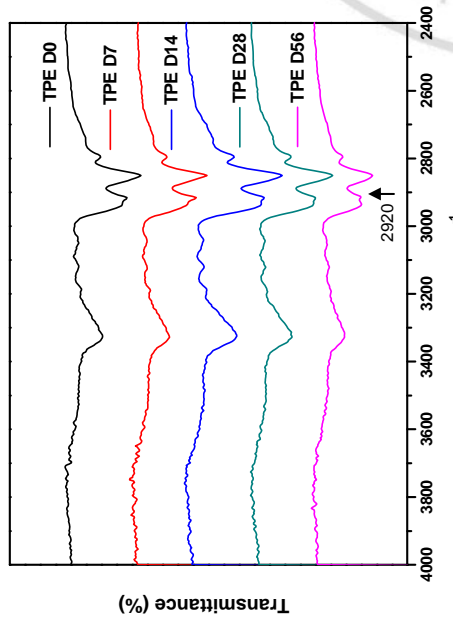


圖 4-105 熱塑性TPE聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400 cm^{-1})

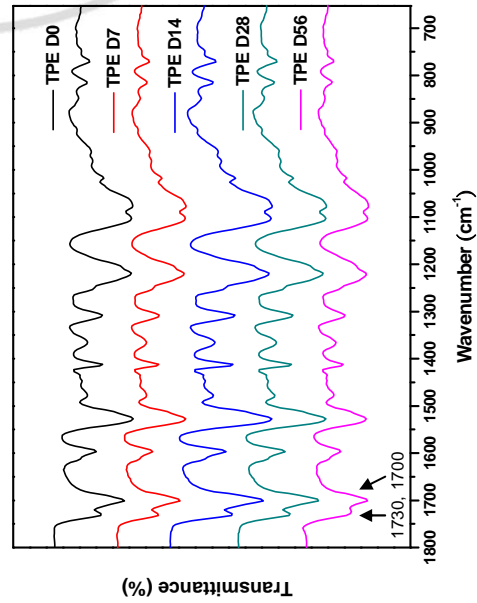


圖 4-108 熱塑性TPE聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650 cm^{-1})

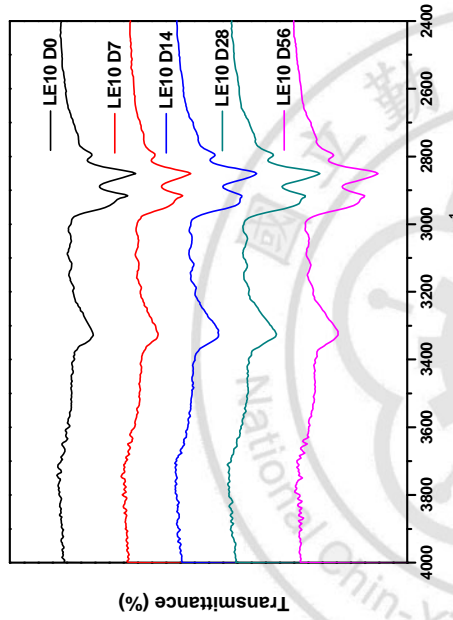


圖 4-106 熱塑性LE10聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400 cm^{-1})

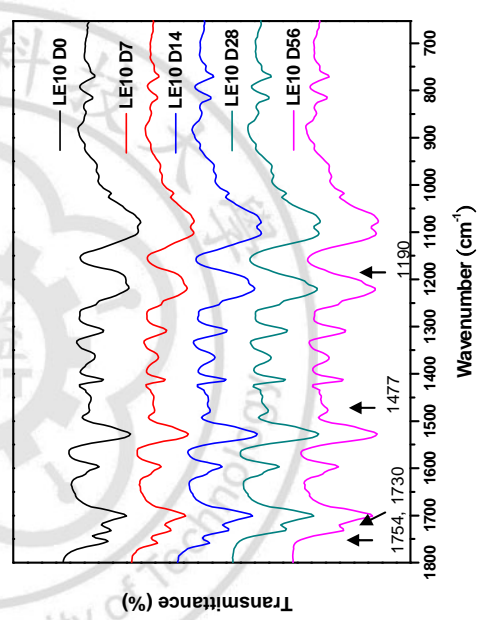


圖 4-109 熱塑性LE10聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650 cm^{-1})

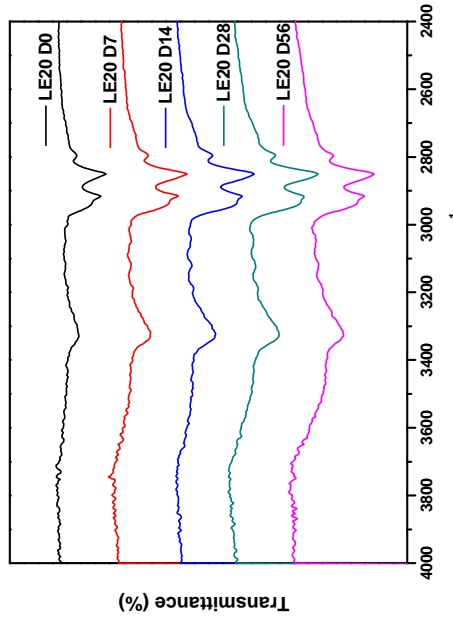


圖 4-107 熱塑性LE20聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400 cm^{-1})

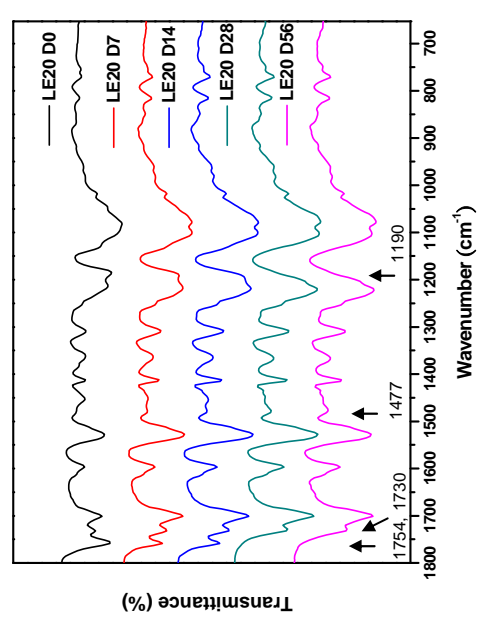


圖 4-110 熱塑性LE20聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650 cm^{-1})

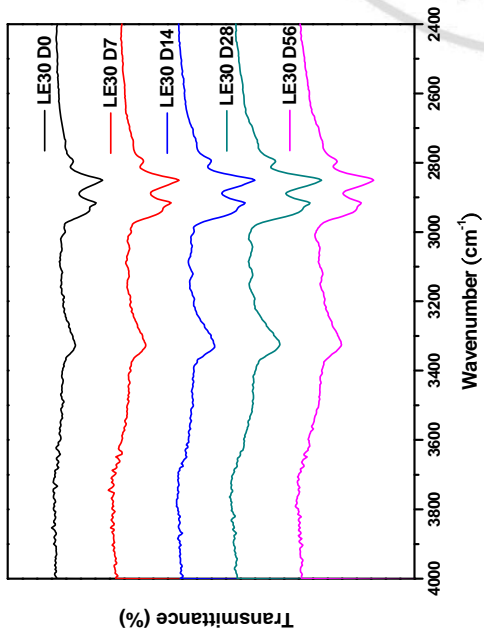


圖4-111 熱塑型LE30聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400 cm^{-1})

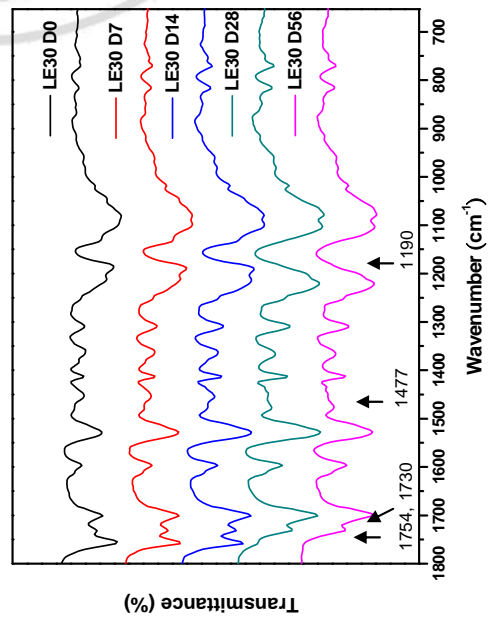


圖4-114 熱塑型LE30聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650 cm^{-1})

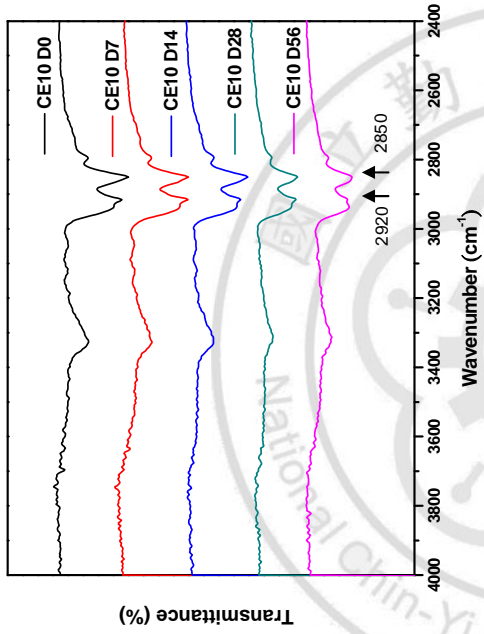


圖4-112 熱塑型CE10聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400 cm^{-1})

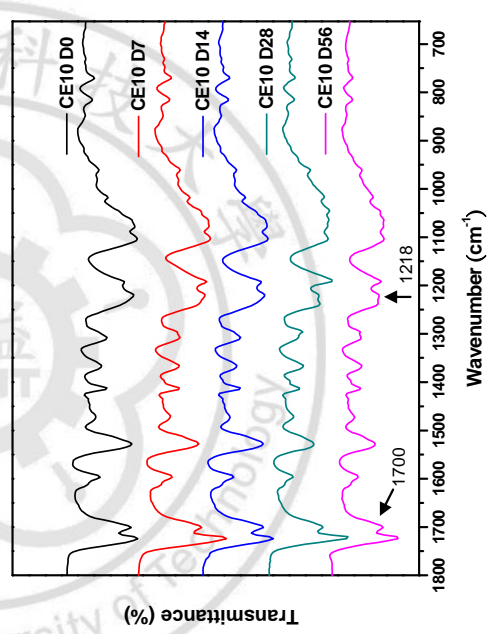


圖4-115 熱塑型CE10聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650 cm^{-1})

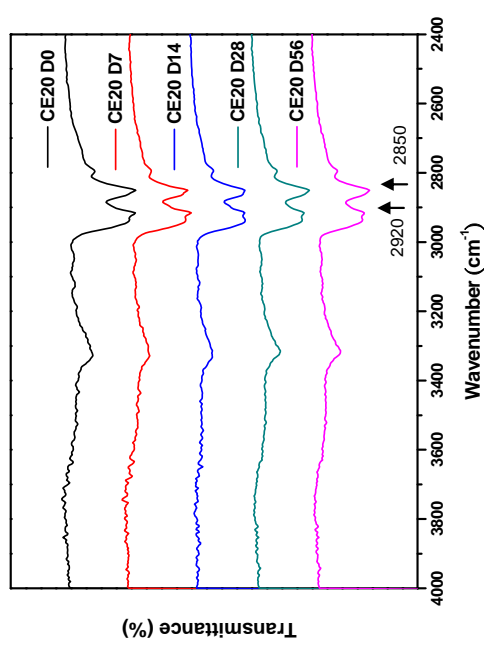


圖4-113 熱塑型CE20聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400 cm^{-1})

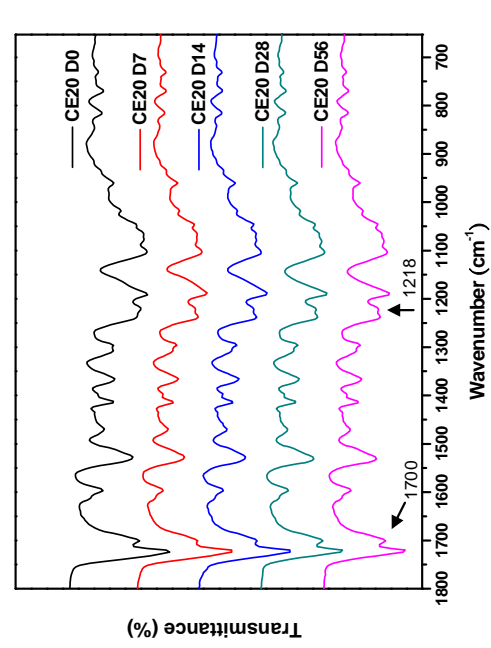


圖4-116 熱塑型CE20聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650 cm^{-1})

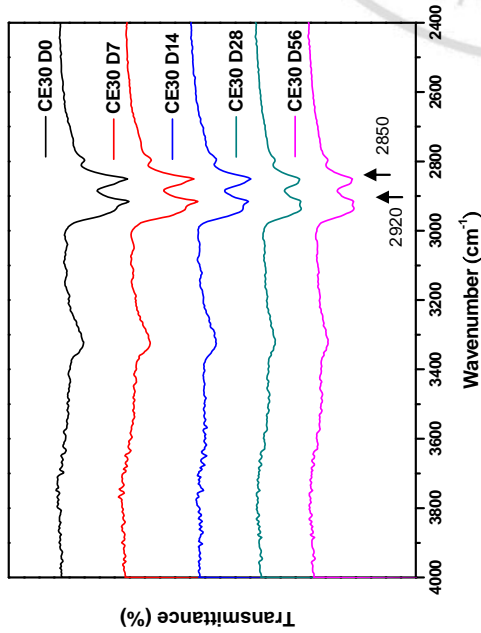


圖4-117 熱塑性CE30聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm⁻¹)

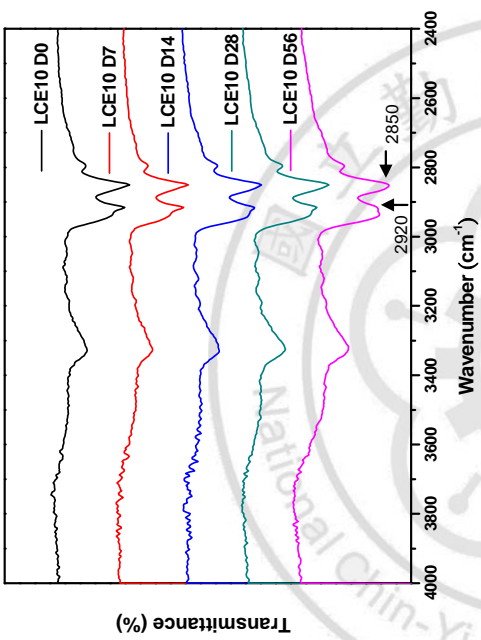


圖4-118 熱塑性LCE10聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm⁻¹)

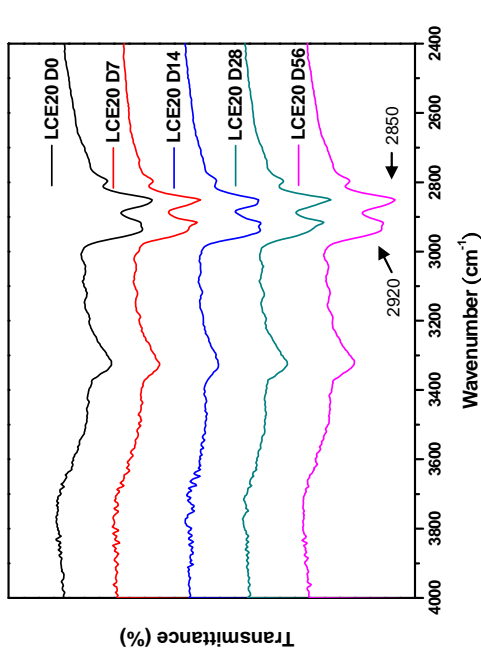


圖4-119 熱塑性LCE20聚胺酯微孔材料化性變化(4000-2400cm⁻¹)

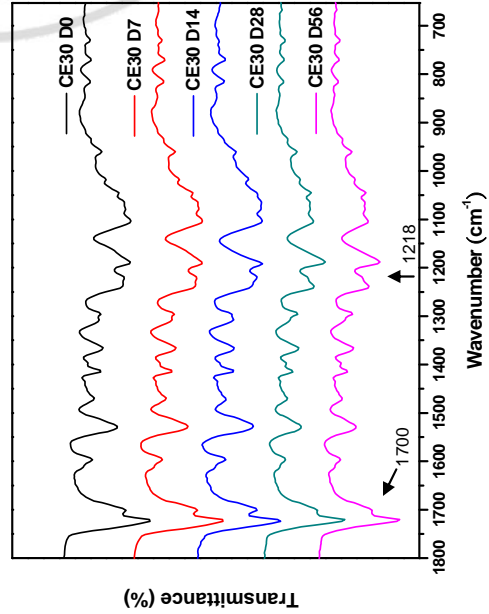


圖4-120 熱塑性CE30聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)

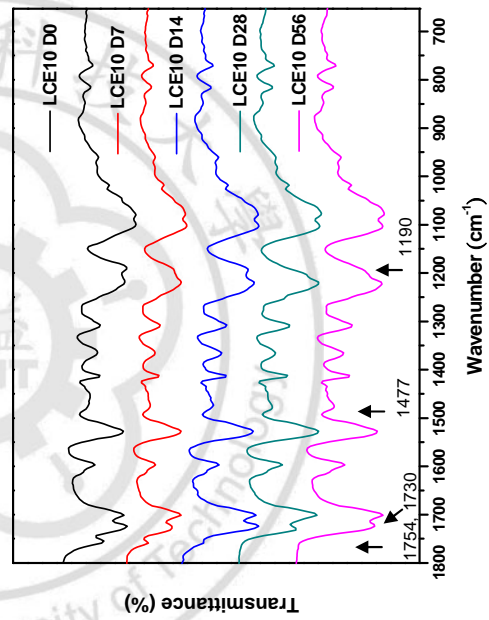


圖4-121 熱塑性LCE10聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)

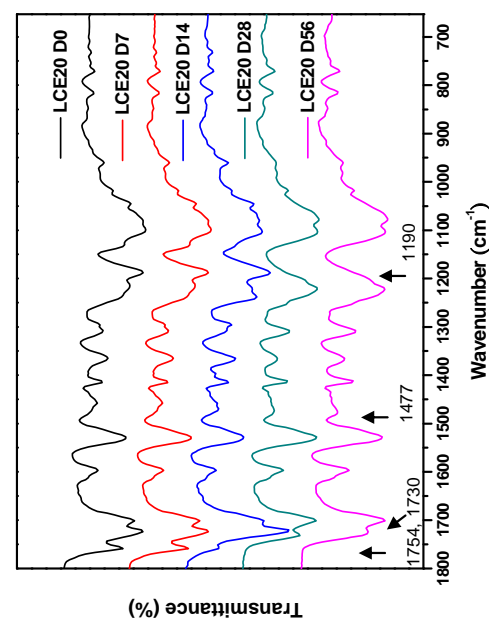


圖4-122 熱塑性LCE20聚胺酯微孔材料化性變化(1800-650cm⁻¹)

4-12 熱固性聚胺酯微孔材料降解化性探討：

為能了解材料在降解過程中所發生的化學性質變化，我們透過將材料置於高溫、高濕的環境之下(90°C 水溶液)，並利用 ATR-FTIR 裝置針對材料化學降解處理前及 1、3、7、14 天等，不同降解程度的化學特性分析及比較。

4-12-1 L15 系列試樣

此系列試樣隨著降解時間的累積，如圖 4-123~4-126 所示，共有以下三處出現較為明顯之變化：(1).1748 cm^{-1} 為 PLA 羰基(C=O)特性吸收峰，經過降解後逐漸地消失。當降解時間為 3~7 天，因自催化降解的效果^[47,48]，其吸收峰強度即明顯地下降，而達第 14 天時則已被分解成水溶性低聚合體。(2).1730~1700 cm^{-1} 為 Amide urethane type 的羰基(C=O)特性吸收峰，經過降解後可能因第三點所述之 Urea 及 Amide 的生成，而使氫鍵化的 1700 cm^{-1} 吸收峰強度有些微地增加。(3).1640 cm^{-1} 及 1600 cm^{-1} 為 Amide 羰基(C=O)吸收，經過降解後其 Amide I、Amide II 波峰強度逐漸地增加，推論為 Amide 與 Urea 的生成。

4-12-2 PL15 系列

除了 PL1500 試樣僅在 1708 cm^{-1} 、1727 cm^{-1} 及 1640 cm^{-1} 有些微變化，如圖 4-127~4-130 所示，其它 PL 系列試樣則在以下五處發生變化：(1).1748 cm^{-1} 為 PLA 羰基(C=O)吸收峰，隨著降解時間累積而逐漸消

失。(2). 1727 cm^{-1} 、 1724 cm^{-1} 個別為 PCL 及 PU 之羰基(C=O)吸收峰，經過降解後，吸收峰面積減少程度和 PLA 含量成正比。(3). 1640 cm^{-1} 為 Amide I 羰基(C=O)吸收，經降解後其吸收峰強度逐漸地增加，說明 Amide 的生成(2-6-1 Scission I)。(4). 1538 cm^{-1} 為 Amide II N-H 吸收，經降解後強度逐漸下降。(5). 1460 cm^{-1} 為 Benzene ring C=C 吸收，其強度隨著降解時間的累積而逐漸減弱。由以上吸收峰變化情形，可推論該系列材料加入 PLA 後，經降解處理會先由 PLA 開始分解，且因自催化而加速分解，當降解至水溶性小分子程度時，會空出原先佔有體積而使水分子更容易擴散至材料內部，進而攻擊聚胺酯分子，使得整體降解速率大幅地提升。此外，PL1510、PL1520、PL1530 等，三個試樣在未經降解處理前皆在 1300 cm^{-1} ~ 1100 cm^{-1} ，因 PLA 的加入而使該區域吸收峰受到干擾，隨著降解時間達 3 天以後，推論為 PLA 被降解且重組成帶有 C=O、C-O 的小分子鏈段，使得 1218 cm^{-1} ， 1160 cm^{-1} 的吸收峰增加，然而在降解處理 7~14 天更進一步被降解成小分子片段，使得上述兩個吸收峰強度下降。

4-12-3 P04 及 P10 系列

無論 P04 或 P10 系列，皆因聚己內酯自身羰基(C=O)特性吸收峰 (1727 cm^{-1})與聚胺酯的羰基(C=O)特性吸收峰(1724 cm^{-1})過於接近，因此造成遮蔽而無法觀察到聚己內酯(C=O)吸收峰的變化情形。如圖

4-131~4-140 所示，其它波峰變化位置：(1).1640 cm^{-1} 為 Amide I 羰基 (C=O) 吸收，經過降解後其吸收峰強度逐漸地增加，證明 Amide 的生成。(2).1260 cm^{-1} 為 Amide III N-H 吸收，在較低的聚己內酯含量下(小於 20wt%時)經過降解後其吸收峰強度些微地增加，而在含量較高時則無變化，這可能是因為聚己內酯自身結晶性高且較為疏水^[47]，因此在導入聚胺酯分子主鏈後，具有延緩水分的擴散及攻擊聚胺酯分子鏈的效果。



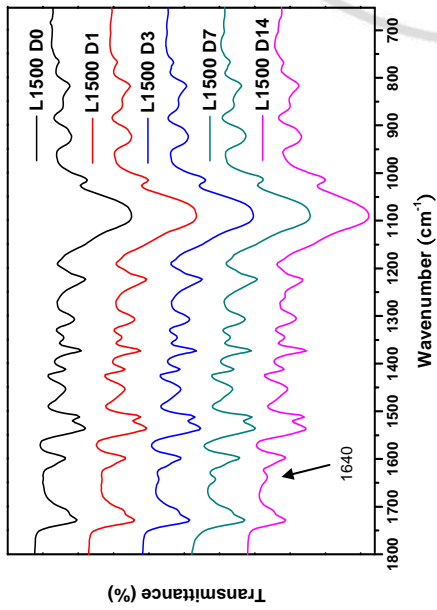


圖4-123 熱固型L1500聚胺酯微孔材料化性變化

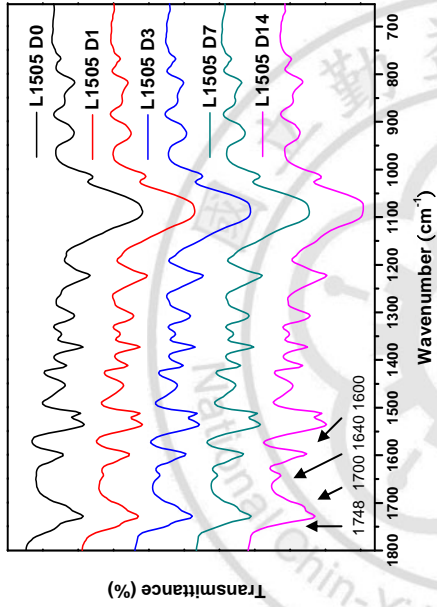


圖4-124 熱固型L1505聚胺酯微孔材料化性變化

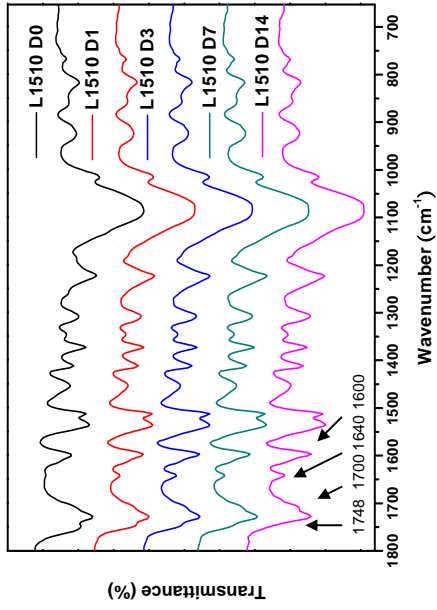


圖4-125 熱固型L1510聚胺酯微孔材料化性變化

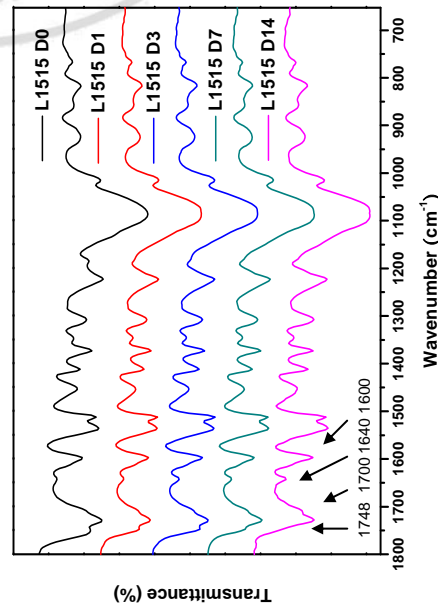


圖4-126 熱固型L1515聚胺酯微孔材料化性變化

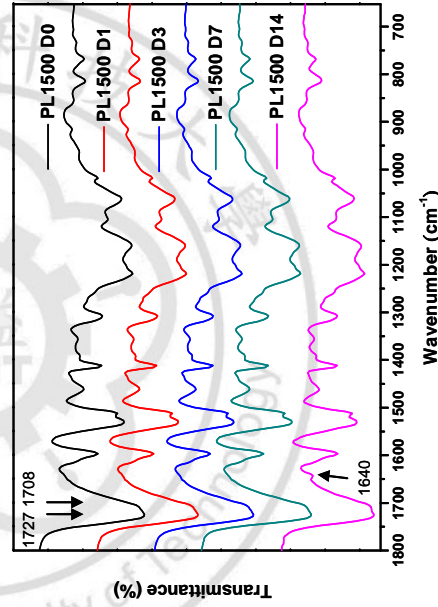


圖4-127 熱固型PL1500聚胺酯微孔材料化性變化

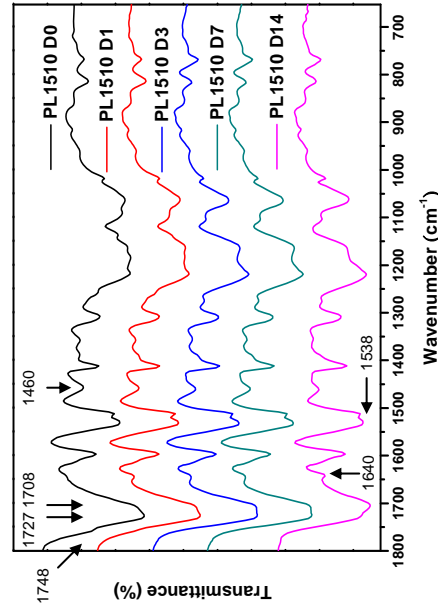


圖4-128 熱固型PL1510聚胺酯微孔材料化性變化

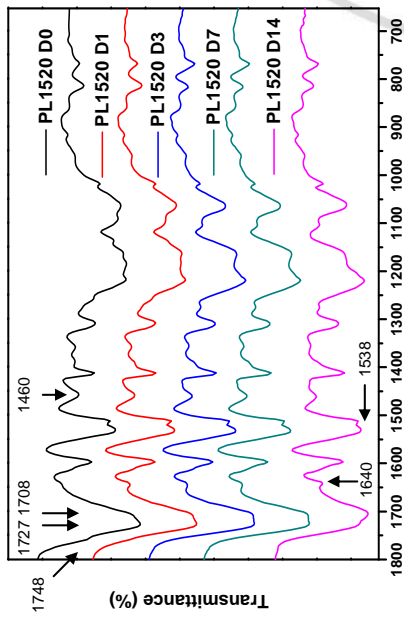


圖4-129 熱固型PL1520聚胺酯微孔材料化性變化

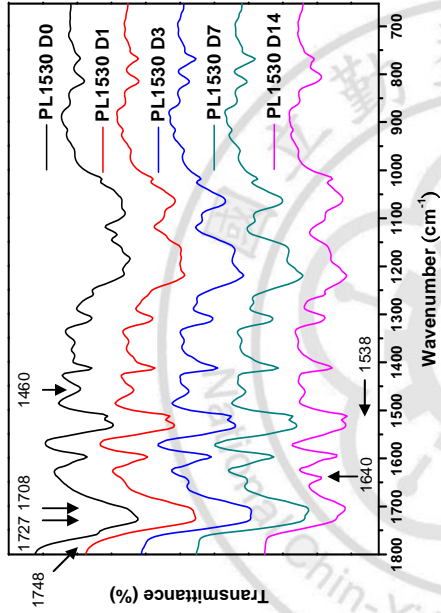


圖4-130 熱固型PL1530聚胺酯微孔材料化性變化

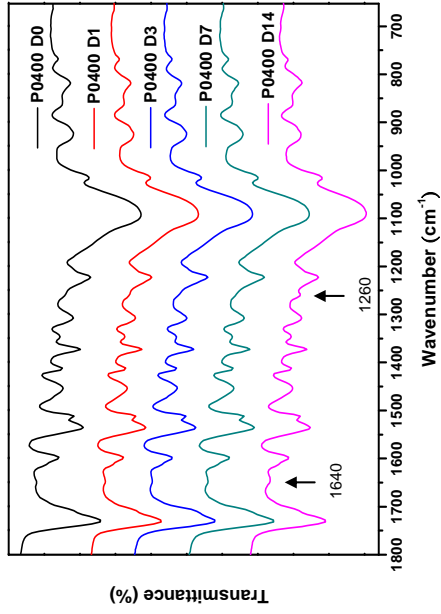


圖4-131 熱固型P0400微孔環氧分子材料化性變化

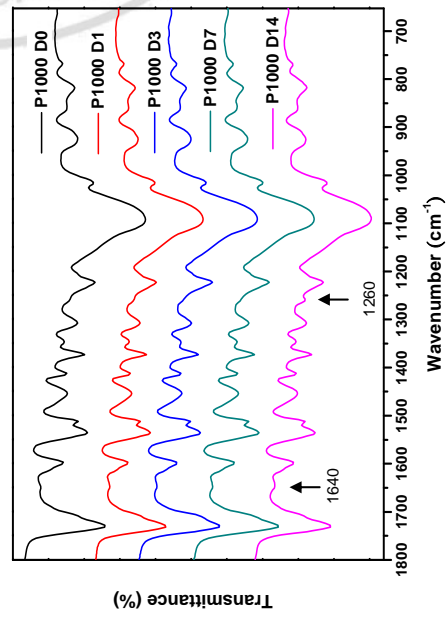


圖4-132 熱固型P1000聚胺酯微孔材料化性變化

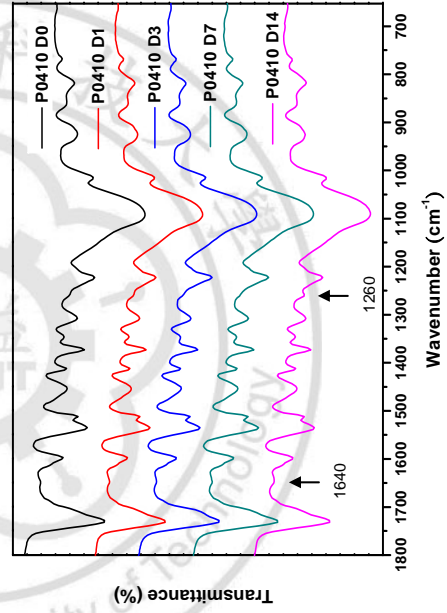


圖4-133 熱固型P0410聚胺酯微孔材料化性變化

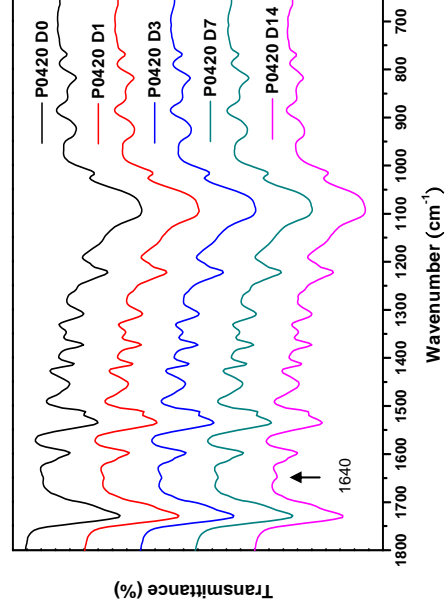


圖4-134 熱固型P0420聚胺酯微孔材料化性變化

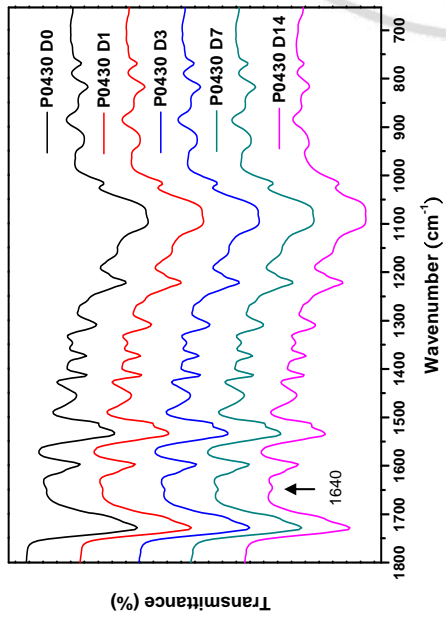


圖4-135 熱固型P0430聚脲酯微孔材料化性變化

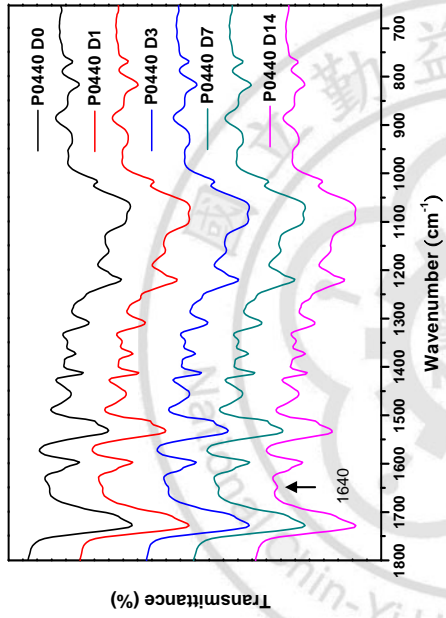


圖4-136 熱固型P0440聚脲酯微孔材料化性變化

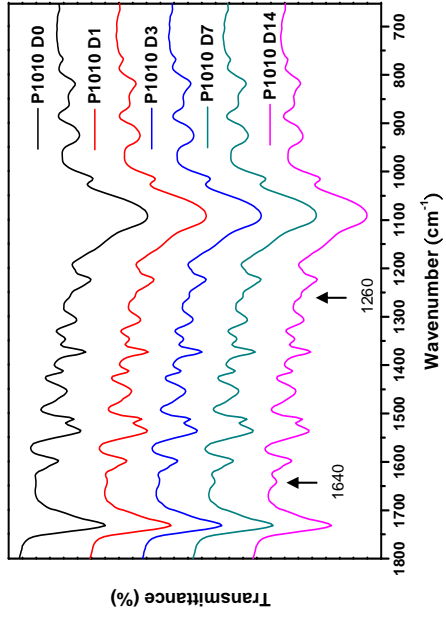


圖4-137 熱固型P1010聚脲酯微孔材料化性變化

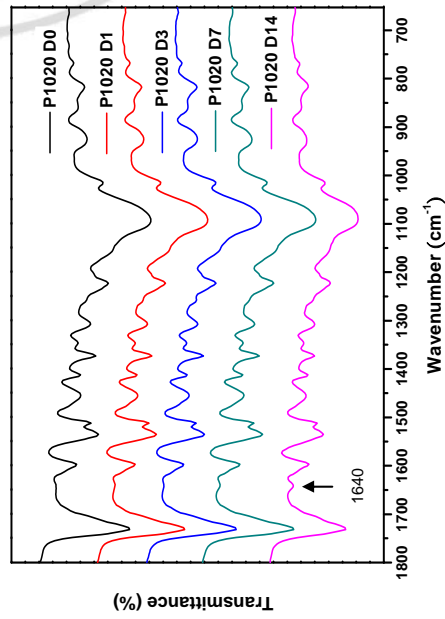


圖4-138 熱固型P1020聚脲酯微孔材料化性變化

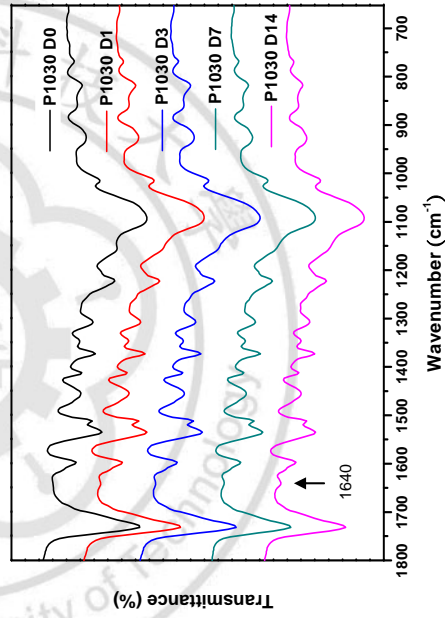


圖4-139 熱固型P1030聚脲酯微孔材料化性變化

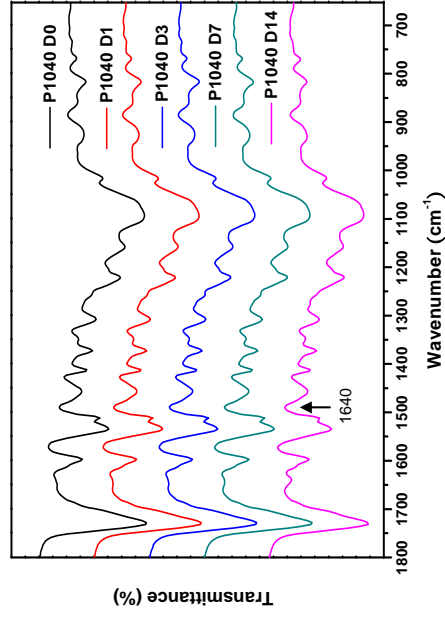


圖4-140 熱固型P1040聚脲酯微孔材料化性變化

五、結論

本研究依特性分類可分為兩個部份，第一部份是將聚酯材料與熱塑性聚胺酯摻合而成的熱塑性聚摻合材料，其二為以聚酯材料經由反應導入至高分子主鏈中的熱固型聚胺酯材料，由實驗結果分析可歸納出下列結論：

(一)由材料物性變化得知：

- (1).TPU 及其摻合材料於酸、鹼、中性環境及不同的降解處理時間下，物性的殘留率相似。TL、TC 摻合材料於 PLA、PCL 含量個別為 10wt%具有最佳相容性，而含量提高時即出現相容性問題使物性下降，材料降解速率隨可分解材料含量而增加，依本研究測試條件其結果顯示，在相同含量下，其摻合材料的降解速率為 $PLA \gg PCL$ 。由上述實驗得知，於高溫(90°C)下進行水解反應，溫度的影響遠大於浸泡酸、鹼性環境的影響(pH=2~12)。
- (2).酯型 TPU 微孔材料：導入 10wt%PLA 或 PCL 至熱塑性 PU 中皆可有效提高材料物性，但超過 20wt%則容易出現相容性問題。降解速率和 PLA 成正比；PCL 含量成反比，而同時導入兩種材料則抵銷對降解速率的影響。
- (3).醚型 TPU 微孔材料：PLA 含量為 20wt%時擁有最佳相容性與降解速率，而提高至 30wt%則出現相容性問題使物性下降，因同時增加

包埋於醚型 TPU 中的 PLA 結晶區面積而減緩降解速率。導入 PCL 後可能因醚、酯分子間作用力不同或相容性不佳，使得物性有所下降，不過隨著 PCL 含量增加物理性質有些許地提升，但相容性問題使得分子間距增大，而增加降解速率。同時導入兩種材料則抵銷對降解速率的影響。

(4).熱固型 PU 微孔材料：導入線性低分子量 PLA 後，可有效的提升抗張強度、延伸率，但會稍微降低硬度及回彈率；而導入線性低分子量 PCL 可有效提升整體物性，且降解速率和 PCL 含量成正比，同時導入兩種材料可加速整體降解速度。

(二)由材料化性變化及降解機制得知：

(1).TPU 及其摻合材料經過不同環境降解後，觀察出 PLA、PCL 皆具有溶離現象，而先後空出原有體積使得水分子更容易擴散至材料內部進行降解。而 TL 摻合材料在鹼性降解環境下具有較高降解氧化的能力；TC 摻合材料則是酸性與中性降解環境下具有較佳降解氧化的能力。

(2).TPS 微孔材料經降解後在 N-H、C-H、C=O、C-O 吸收峰強度減弱，經由導入聚乳酸後，可加速聚胺酯材料的降解(C=O、C-H)；導入聚己內酯則減緩降解速率。同時導入後兩者之加速及減緩效果相抵消，因此整體材料之化學降解特性與 TPS 試樣相似。

(3).TPE 微孔材料經降解後波峰強度變化位置與 TPS 相似，但導入聚乳酸、聚己內酯後，因醚型 TPU 良好的耐水解性 僅輕微的加速聚胺酯材料的降解(C=O、C-H)。

(4).熱固性 PU 微孔材料：導入 PLA 鏈段後，因材料具有較高的交聯程度，會從較易水解的聚乳酸分子開始斷裂，而聚胺酯分子則輕微的降解及生成 Amide 及 Urea 化合物；導入 PCL 鏈段後，因聚己內酯材料自身的高結晶性及疏水性，在導入材料之後具有延緩水分擴散及攻擊聚胺酯分子的效果，而同時導入後則具有加速降解的效果。



六、參考文獻

- 1.C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers second edition", *ELSEVIER APPLIED SCIENCE*, LONDON and NEW YORK, 1991。
- 2.蕭凱仁, 陳偉樑, "聚胺基甲酸酯彈性纖維之發展", 化工資訊, 11 卷, 4 期, p30~36, 1997.
- 3.洪克明, "國外 PU 產品之應用概況", 化工資訊, 7 卷, 12 期, p45-69, 1993.
- 4.Wilson F. Gum, Wolfram Riese, Henri Ulrich, "Reaction Polymers", *Hanser Publisher*, Munich Vienna New York Barcelona, p259-350, 1992.
- 5.C. S. Schllenberger, H. Scott and G. R. Moore, *Rubber World*, Vol.137, p549, 1958.
- 6.C. S. Schllenberger (to Goodrich), *U. S. Pat.* 2, 871, 219, 1959.
- 7.劉聖德, 熱塑性聚胺基甲酸酯/二氧化矽混成材料之製備及性質研究, 中國文化大學, 材料科學與製造研究所, 碩士論文, 2003.
- 8.David Randall, "The Polyurethanes book", HUNTSMAN, Wiley, 2003.
- 9.Stuart L. Cooper, Arthur V. Tobolsky, "Properties of linear elastomeric polyurethanes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1837 (1986).
- 10.薛人豪, 含磷熱塑性聚胺基甲酸酯之合成與難燃性探討, 成功大學, 化學工程學系, 碩士論文, 1999.
- 11.石橋正, 圖解生物可分解塑膠, 世貿出版有限公司, 2006.

12. Avérous L, "Polylactic acid: synthesis, properties and applications" In "Monomers, Polymers and Composites from renewable resources" Eds: Belgacem N. et Gandini A., Chap. 21. p433-450, 2008.
13. Hideto Tsuji, Tomonori Tsuruno, Accelerated hydrolytic degradation of Poly(L-lactide)/Poly(D-lactide) stereocomplex up to late stage, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.95, p477-484, 2010.
14. Sodergard A., Stolt M., "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition", *Prog. Polym. Sci.*, Vol.27, p.1123-1163, 2002.
15. James Lunt, "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.59, p.145-152, 1998.
16. 王永亮, 易國斌, 康正, 熊富華, 周平, 崔亦華, 聚己內酯的合成與應用研究進展, *化學與生物工程期刊*, Vol.23, No.3, 2006.
17. 劉春足, 澱粉/聚己內酯(PCL)混煉物之改質高分子對物性之研究, 大同大學化工系, 高分子年會論文, 2007.
18. 於秋霞, 聚己內酯合成與改性的研究, 西北工業大學, 材料工程系, 碩士論文, 2003.
19. 吳舜英, 塑膠發泡成型技術, 台南復文書局.
20. 朱呂民, 劉益軍, 聚氨酯發泡塑料, 化學工業出版社, 2005.
21. D. J. David, H. B. Staley, "Analytical chemistry of the polyurethanes" ,

New York, Wiley-Interscience, 1969.

22. 鐘正宏, 聚胺酯發泡體之耐黃變性質與光穩定性質研究, 國立勤益科技大學, 化工與材料工程研究所, 碩士論文, 2005.
23. 江明峰, 聚乳酸/蒙脫土奈米複合材料之製備與物性研究, 國立中興大學, 材料工程學研究所, 碩士論文, 2003.
24. 鐘世雲, 聚合物降解與穩定化, 化學工業出版社, 2002.
25. Thorsten Pretsch*, Ines Jakob, Werner Müller, “Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane)”, *Journal of Polymer Degradation and Stability*, vol.94, p.61-73, 2009.
26. 劉涼冰, 聚胺酯的化學降解及其性能, 聚胺酯工業, 第 16 卷 2 期, 2001.
27. 山西省化工研究所, 聚胺酯彈性體手冊, 化學工業出版社, 2001.
28. 楊斌, 綠色塑料聚乳酸, 化學工業出版社, 2007.
29. Williams D F. *Eng Med*, 10:5, 1981.
30. Makino K et al. *Chem Pharm Bull*, 33:1195, 1985.
31. Ivanova T Z et al. *Colloid Polym Sci.*, 275:449, 1997.
32. Göpferich A., “Handbook of Biodegradable Polymers”, Amsterdam : *Harwood Academic Publishers*, 451, 1997.
33. Göpferich A., “Mechanisms of polymer degradation and erosion”,

- Biomaterials* 17, p103-114, 1996.
34. Pitt C G, Chasalow F I, Hibionada Y M, “Aliphatic polyesters: 1. The degradation of poly(epsilon-caprolactone)”, *in vivo J. Appl. Polym. Sci.* 26, p3779–3787, 1981.
35. Pitt C G, “Polycaprolactone and its copolymers”, *Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems* ed M Chasin and R Langer (New York: Dekker), p71–119, 1990.
36. Chen D R, Bei J Z and Wang S G, “Polycaprolactone microparticles and their biodegradation”, *Polym. Degrad. Stab.* 67, p455-9, 2000.
37. Christopher X F Lam, Monica M Savalani, Swee-Hin Teoh “Dynamics of in vitro polymer degradation of polycaprolactone-based scaffolds: accelerated versus simulated physiological conditions”, *BIOMEDICAL MATERIALS*, Biomed. Vol.3, 2008.
38. Minna Hakkarainen, “Degradation Products of Aliphatic and Aliphatic-Aromatic Polyesters”, *Adv Polym Sci*, Vol.211, 85-116, 2008.
39. M. E. Gomes, H. S. Azevedo, A. R. Moreira, V. Ellä, M. Kellomäki and R. L. Reis. J, “Starch–poly(ε-caprolactone) and starch–poly(lactic acid) fibre-mesh scaffolds for bone tissue engineering applications: structure, mechanical properties and degradation behaviour”, *Tissue Eng Regen Med*, Vol.2, 243-252, 2008.
40. Tamara Elzein, Mohamad Nasser-Eddine, “FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces”, *Journal of Colloid*

and Interface Science, Vol.273, P381-387, 2004.

- 41.HaeYong Kweon, Mi Kyong Yoo, “A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering”, *Journal of Biomaterials*, Vol.24, p.801, 2003.
- 42.J. Su, C.H. Kim, V.D. Kugel, Q.M. Zhang, “Temperature-Frequency Dependence of Electrostrictive Properties of A Polyurethane Elastomer”, *IEEE*, 1999.
- 43.S. Oprea , S. Vlad, A. Stanciu, C. Ciobanu, M. Macoveanu, “Synthesis and characterization of poly(urethane-urea-acrylate)s”, *European Polymer Journal*, 35, p1269-1277, 1999.
- 44.Yu-Jun Li, Naotoshi Nakamura, Yan-Feng Wang, Makoto Kodama, and Tadao Nakaya, “Synthesis and Hemocompatibilities of New Segmented Polyurethanes and Poly(urethane urea)s with Poly(butadiene) and Phosphatidylcholine Analogues in the Main Chains and Long-Chain Alkyl Groups in the Side Chains”, *Chem. Mater.*, 9, p1570-1577, 1997.
- 45.C. S. SCHOLLENBER, F. D. STEW AR, “Thermoplastic Polyurethane Hydrolysis Stability”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Vol.29, P.413-430, 1972.
- 46.Eva Marand, Qinchun Hu, Harry W. Gibson, “Spectroscopic Characterization of Hydrogen Bonding in Poly(urethane-rotaxane)”, *Macromolecules*, Vol.29, 2555-2562, 1996.
- 47.A.P. Gupta, Virmal Kumar, “New emerging trends in synthetic

biodegradable polymers -Polylactide: A critique”, *Journal of European Polymer*, Vol.43, p.4046, 2007.

48.U. Edlund, A.-C. Albertsson, “Polyesters based on diacid monomers”, *Journal of Advanced Drug Delivery*, Vol.55, p.588, 2003.

