

第一章

緒論

1-1 前言

高分子摻合(Polymer Blend)是利用物理方法將兩種或兩種以上的材料摻混在一起，使摻混所得新材料兼具各材料成分的特性，此方法在過去二十幾年來，是學術界與工業界裡的熱門研究題目¹。高分子材料藉由合成而產生所需高性能的材料，就時效性而言往往緩不濟急，因此利用高分子摻合便能快速又經濟的開發出適當的材料。

1-2 摻合物之相容性

藉由高分子摻合所得的新材料有以下幾種優點

1.價值

利用低價值的高分子來拓展出另一有用的高分子，比研發合成一種新的產品有較低的成本。

2.性能

調整出所需要的機械性質。

3.種類

藉由現有種類的高分子進行摻合，以得到更多不同種類的高分子。

但是，一般高分子摻合，其機械性值都不符合所需。主要的原因是因

為大部分的摻合體系都是不相溶的，使得成分間的黏著力很小，凝集的顆粒很大且界面清楚。一旦摻合物在外力作用下，應力不易轉移，轉而使得應力集中於界面，造成材料破裂^{2,3}。一般而言，聚摻合體依其相溶型態可分為以下三種情形：

(1) 完全相溶(completely miscible)

此類型的聚摻合體能完全均勻混合，而無明顯的界面，如 PS/PPO⁴、PHB/PECH/PEO⁵ 即是互溶摻合系統的例子之一，其主要特徵是具有均一的型態及性質，例如單一的玻璃轉移溫度(glass transition temperature T_g)

(2) 部份互溶(partially miscible)

此類型的聚摻合體內某些組成範圍內呈現均勻混合，其餘組成則以相分離的狀態存在，如 PS/PTHPMA⁶ 其型態及性質由具有均一性逐漸轉為組成物質各有的特性，在慢慢回復到最初的均一性。在 PMMA/PEO/phenoxy⁷ 系統中亦有一不互溶區。故此類型的摻合物互溶程度次於完全互溶者。

(3) 完全不互溶(completely immiscible)

此類型的聚摻合體內各組成是以相分離的狀態存在，故具有不均一的型態及性質，大部份的摻合物皆屬於此類。如 PS/PC⁸ 即為一例。摻合物中各成份中含量比較多者稱為連續相(continuous phase)，含量較

少且分散在連續相中者，稱為分散相(dispersed phase)。

而以熱力學觀點而言，不同種類的高分子在摻混時要能夠相溶，該系統之混合自由能必須是負值或是零。而混合自由能可表示為⁹：

$$G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

其中 G_{mix} : 混合物自由能的變化量

H_{mix} : 混合物焓的變化量

ΔS_{mix} : 混合物熵的變化量

由於在混合時因為高分子的分子量很大而導致 ΔS_{mix} 非常小，所以要使摻合系統有較高之相溶性必須是 H_{mix} 非常小或是負值 (即放熱反應)。對於造成 H_{mix} 小於零的原因很多，諸如下列幾項^{3,10}

1. 氫鍵作用力 (Hydrogen Bonding)
2. 離子作用力 (Ionic Interaction)
3. π - π 作用力 (π - π Interaction)
4. 電荷轉移錯合物 (Charge Transfer Complex)

高分子摻合系統可藉由分子間的物理或化學交互作用力降低摻合系統 H_{mix} ，最後使 $G_{\text{mix}} \leq 0$ ，以獲得較高相溶性之高分子摻合系統。

然而 $G_{\text{mix}} < 0$ 則未必為均相，要達到彼此互溶，則不但混合自由能

G_{mix} 需為負值，還需滿足

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$$

如此可獲的穩定均勻相，而不致產生相分離，其中 ϕ_i 是各個組成的體積分率， P 為壓力。而在大部分相容性的高分子聚摻合物的相行為中，因為高分子之間的交互作用力隨溫度上升而減少，所以在高溫之下會出現相分離，即出現最低臨界溶解溫度（lower critical solution temperature, LCST），高分子聚摻合物亦可能出現最高臨界溶解溫度（upper critical solution temperature, UCST），但出現的情形較少¹¹。

高分子在聚摻合時，如果高分子之間沒有特別的交互作用力存在，且高分子間的溶解度參數（Solubility Parameter）相差很大，此高分子聚摻合物則完全不相容。



1-3 Flory-Huggins Theory:

1941 年，Flory 與 Huggins 首次提出雙成分（Binary）高分子聚摻合物的熱力學理論，如式(1)所示¹²

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (1)$$

ΔG_{mix} 為高分子聚摻合的自由能， n_A 及 n_B 分別為 A 及 B 組成的莫耳數， x_A 及 x_B 分別為 A 及 B 組成的莫耳分率，而 ϕ_A 及 ϕ_B 分別為組成 A 及 B 的體積分率， χ_{AB} 為 A 及 B 組成的溶解參數的差。

$$\chi'_{AB} = \Delta W_{AB} / V_A = Z W_{AB} - \frac{1}{2} (W_{AA} + W_{BB}) / k_B T V_A \quad (2)$$

$$W_{AB} = W_{AB} - (W_{AA} + W_{BB}) / 2 \quad (3)$$

z 是晶格方位數 (lattice coordination number) , ΔW 是A 及B 組成之間形成接觸對 (contact pair) 構形時能量的改變。 V_A 是組成A 的莫耳體積 , ν_A 是組成A 的有效節段數 (effective segmental number of component A) 。 k_B 是波茲曼常數 (Boltzman constant) 。 χ'_{AB} 和濃度無關 , 但會隨壓力增加而增加 , 隨溫度增加而減少。在此 , χ'_{AB} 焓的 (purely enthalpic) 函數 , 可以由溶解度參數差得到 :

$$\chi'_{AB} = \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \geq 0 \quad (4)$$

所以在式(1)中 , 只有熵項是負值。在溶液中 , 對溶解有利的因素只有結合熵 (combinatorial entropy) , 而不是焓的效應。在式(1)之中有兩個缺點 , 一是無法預測LCST ($\frac{\partial \chi_{AB}}{\partial T} < 0$) 的相行為 ; 另一是無法預測高分子/高分子間聚摻合的相容性。Flory 在1953 年提出已占容積 (excluded volume) 效應的假設加入式(1)¹³ 之中 , 如此 χ_{AB} 即包含了焓及熵的因素。

$$\chi_{AB} = \chi_H + \chi_S \quad (5)$$

$$\chi_H = -T \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right) \quad \chi_S = -T \left(\frac{\partial \chi T}{\partial T} \right)$$

雖然如此，上述的問題仍沒有被解決。直到1959年，Maron 導入混合物體積改變的概念¹⁴，即剩餘體積 (excess volume) 的概念，LCST 相行為才能被預測。

1-3-1 分子間的交互作用 (Intermolecular interaction)¹⁵

高分子的分子或節段之間的交互作用可以分成兩種不同的力量，一是排斥力 (repulsive force)；另一則是吸引力 (attractive force)。在分子間的距離十分小時，排斥力變成十分大，其關係為 $1/d^{12}$ ， d 為分子間的距離，即為距離的負12次方成正比。在本研究中，主要就分子間吸引交互作用力做探討，其分類如表1-1所示¹⁵。不同的交互作用力強度將影響高分子聚摻合物的相容範圍(Window)，所以在高分子聚摻合物中，若存在一個特別強的交互作用力 (如氫鍵)，則混合自由能呈現大的負值。相形之下， χ_{AB} 所代表的倫敦分散力 (London dispersion force) 對混合自由能的影響相對就太小，無法完全描述這種強的交互作用力的高分子聚摻合系統。Painter-Coleman 在傳統的 Flory-Huggins 方程式中加入可計算強交互作用力的 G_H/RT 項¹⁶，如式(6)所示，以彌補 χ_{AB} 項只有描述倫敦分散力的不足。 G_H/RT 可以用來描述強交互作用力對自由能的改變。

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \phi_A \phi_B \chi_{AB} + \frac{\Delta G_H}{RT}$$

1-3-2 高分子中的氫鍵 (Hydrogen bonding of polymer) ¹⁵

一般而言，氫鍵 (Hydrogen bond) 有兩種不同的定義，第一種以強度等級 (Order of strength) 來區別，氫鍵強度等級約在1~10 Kcal/mol 之間，較共價鍵 (covalent bond) 強度等級在50 Kcal/mol 小，而遠高於凡得瓦吸引力的0.2 Kcal/mol 左右的強度。第二種定義是以系統中的原子來說明，以定性的觀點來看，Pimentel¹⁷ 給了一個很好的敘述：氫鍵存在於相同或不相同的官能基(A-H)及一個原子或一個基團

(B)之間，當：

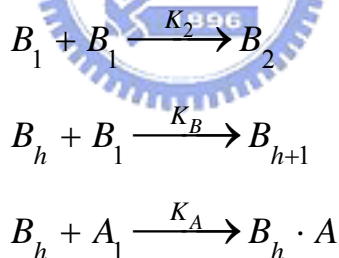


(a)有鍵形成的證據，

(b)證明在A-H 及B 之間有新的鍵形成。

原子A及B通常是具有較大電負度(electronegative)的原子，如：F、O及N，氯原子雖然較氮原子有較大的電負度，但同時也有著較大的原子半徑，而形成較弱的氫鍵作用力；氫鍵也包含著硫原子、一些C-H groups 及芳香環上的 π 電子，但這些基團通常形成較弱且難以確認的氫鍵作用力。通常高分子中含有hydroxyl group、carbonyl group、urethane group 及amide group等官能基時，均會形成物理性鍵結的氫鍵。在高分中，氫鍵的結合形式(associated form)可分為分子內的自身

結合 (self-association) 及分子間結合 (intermolecular association) 氫鍵。高分子含有hydroxyl group、 amide group及urethane group時，均會形成分子內自身結合氫鍵。一般的情形下，稀薄高分子溶液中的氫鍵均以dimer 形式存在，在高濃度的高分子溶液中，則大多數以trimer 的氫鍵形式存在。在不同的官能基之間所形成的氫鍵為分子間結合氫鍵(intermolecular hydrogen bond)。在本研究所探討聚摻合物的氫鍵，一部份是上述所提的自身結合氫鍵，而另一部份則是不同官能基之間的氫鍵，如和carbonyl group間的交互作用。當含自身結合氫鍵的高分子，和含氫鍵官能基的高分子聚摻合時，自身結合的氫鍵會被破壞而轉而形成分子間氫鍵。其氫鍵平衡方程式可以如下列方程式表示：



K_2 : Self-association dimer formation of B

K_B : Self-association multimer formation of B

K_A : inter-association between A and B

在探測氫鍵作用力的實驗上，光譜學成了最有用的工具，較常使用的儀器如下：

1. 紅外線(infrared)及拉曼(Raman)光譜，提供了A-H 鍵與受體基團

(acceptor groups)間伸縮(stretching)及變形(deformation)震動的資訊。

2. 紫外-可見光(UV-visible)光譜，說明了在參與氫鍵鍵結的分子之電子能階的變化。
3. 核磁共振(NMR)光譜，可用於研究A-H 的質子在氫鍵形成時，所產生的化學位移。

其中，紅外線光譜為偵測氫鍵作用力最靈敏的儀器。

在Flory-Huggins theory 裡，混合兩種非極性的高分子而生相分離為其理論的必然結果，這是因為混合熵小至可以忽略，及不利於互溶的正混合焓。然而，如果在此二相摻合系統裡，有著利於互溶的特殊作用力，如：dipole-dipole interaction、hydrogen bond ...等等，將可提高摻合系統為互溶的機率。過去幾年來，Painter 及Coleman 等人已提出一個作用模型(association model)¹⁷⁻¹⁹，用以描述二相氫鍵摻合系統的自由能變化，此模型已成功的預測了二相氫鍵摻合系統的主要趨勢，且實驗值與理論值之間有著很好的一致性²⁰⁻²⁴。

1-4 相圖

當摻合物處於某溫度下，由混合自由能對體積分率可得圖 1-1 中的曲線。製備一摻合物介於兩反曲點間，其混合自由能為 G_0 。當摻合物成份在小區域內產生少許振盪時，成份振盪會漸次增大，而形成

分相，其組成分別為 X_1 與 X_2 。即為兩切點位置。隨著分向的持續進行，混合自由能會由先前的 G_0 下降，為逆向擴散提供了驅動力。整個分相過程中無任何能障存在，稱之為旋節分解 (spinodal decomposition)。

介於反曲點間的區域為不穩定，稍有成分振盪就會造成分相。另一方面，若起始成份落在反曲點和最低點間，則任何的成份振盪都會使混和自由能上升。分相仍會使得整體自由能下降，但必須先克服能障後分相才能進行。此能障即為成核所需之最小能量，其後核才能持續成長。此區域內的穩定度大於前述的不穩定區，稱之為介穩定區 (metastable region)。

將各個溫度下的反曲點與最低點求出，即可得溫度對成份的相圖。實線為最低點所連成的曲線，稱為 bimodal curve；虛線為反曲點所連成稱之 spinodal curve。當摻合物處在高於曲線的溫度時為均相狀態，一旦進入曲線以下溫度即發生分相，其機構視為成份而定。虛線內為旋節分解，虛線與實線間為核成長，而實線以外則維持均相。圖 1-2 為這兩種分相的機制圖。

圖 1-3 為典型高分子相圖，斜線部分為兩相區域。當溫度與成份落於兩相區域時即發生相分離。上半部稱為 lower critical solution temperature (LCST) 行為，下半部則為 upper critical solution

temperature (UCST) 行為。相行為的溫度上下限分為熱裂解溫度(T_d)與玻璃轉移溫度(T_g)，當溫度越過此二極限時會使相分離終止。若整個分相區域超過 T_d 或 T_g 時就只能觀察到單一的 UCST 或 LCST 行為，或是整個溫度範圍內皆為均相。



表1-1. Frequently Encountered Forces in Molecules

Type of Molecules	Type of Interaction	Interaction Strength
Non-polar “small” molecules or polymer	Physical	Weak
“Weakly” polar molecules or polymer	Physical	Weak
“Strongly” polar molecules or polymer	Physical or Chemical	Intermediate
Hydrogen bonded molecules or polymer	Chemical	Intermediate or strong
Molecules or polymer that interact by the formation of charge transfer complexes	Chemical	Strong
Monomers-hydrocarbon polymer containing ionic group	Chemical	Strong



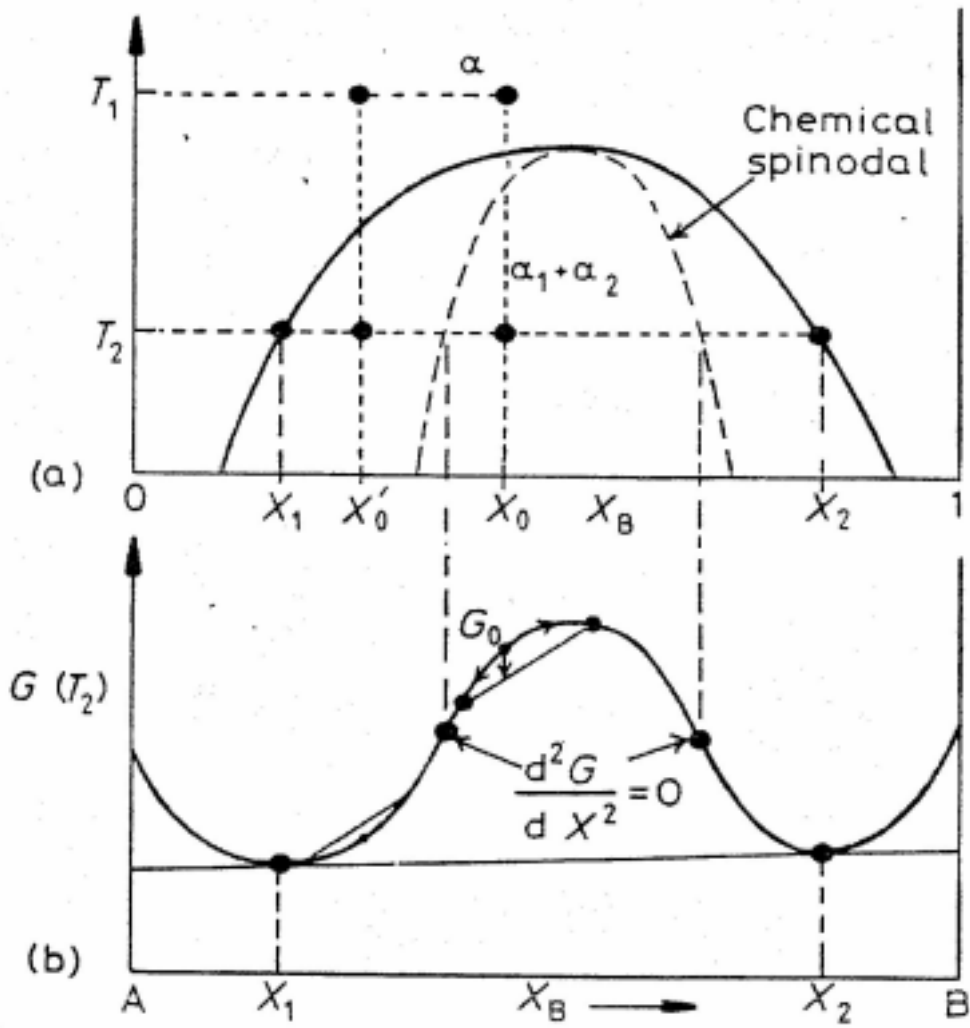
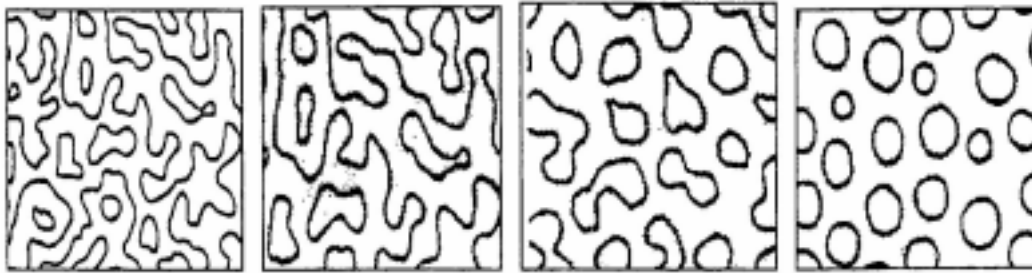
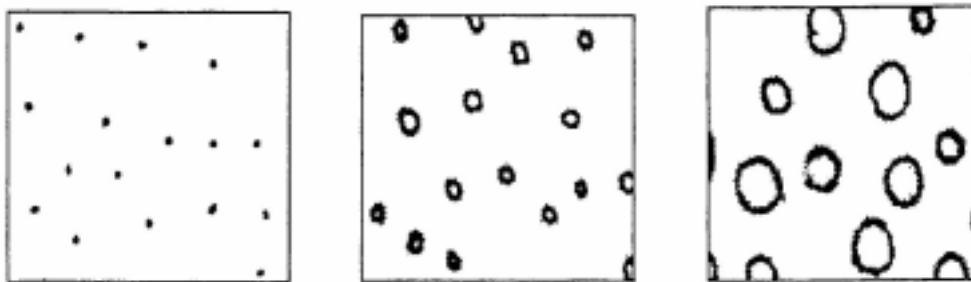


圖 1-1. Free energy of mixing and the derivative phase diagram²⁵



(A) Spinodal decomposition(SD)



(B) Nucleation and Growth(NG)

圖 1-2. Schematic representation of phase separation scheme²⁶

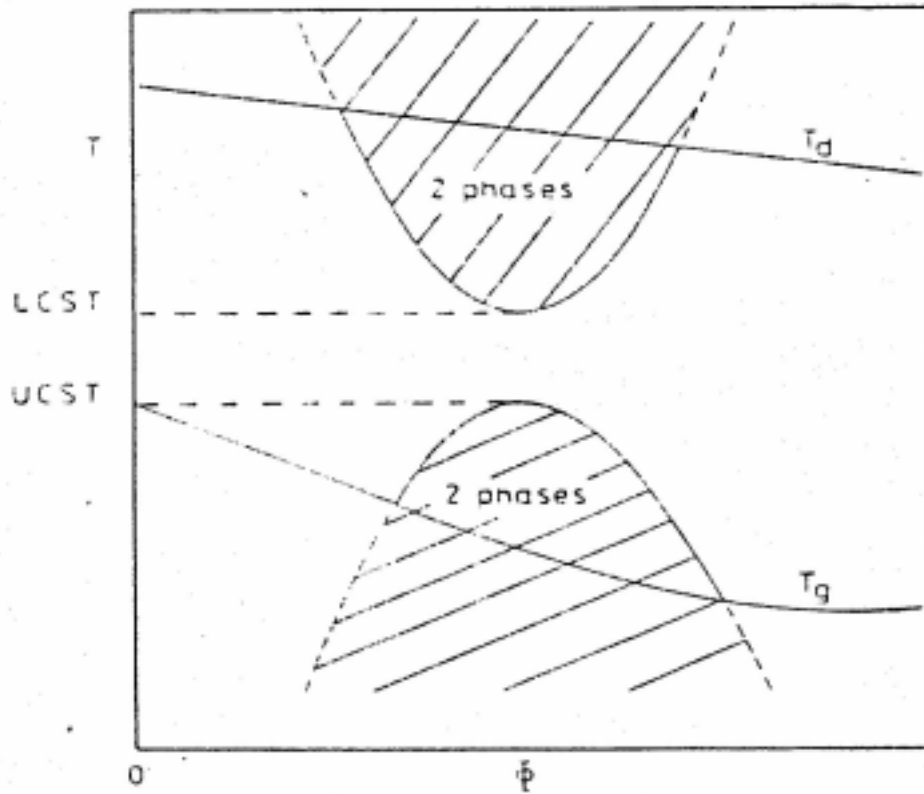


圖 1-3. True equilibrium behavior in polymer blends can be detected in the window bounded by the thermal decomposition temperature (T_d) and the glass-transition temperature (T_g)²⁵

參考文獻

1. Utrack, L. A. *Polym. Eng. Sci* **1982**, 22, 1166.
2. Barlow, J. W.; Paul, D. R. *Polym. Eng. Sci.* **1984**, 24, 525.
3. Paul, D. R.; Newman, S. eds. “*Polymer Blends*”, Vol. I and II, Academic, New York, 1987.
4. Shultz, A. R. ; Gendron, B. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 464
5. Goh, S. H. ; Ni, X. *Polymer*, **1999**, 40, 5733
6. Chong ,Y. F. ; Goh, S. H. *Eur. Polym. J.*,**1991**, 27, 501
7. Hong,B. K. ; Kim J. Y. ; Jo, W. H. *Polymer*, **1997**, 38, 4773
8. Landry, C. J. ; Yang,T. H. ; Machell, J. S. *Polymer*, **1991**, 32, 44
9. Olabisi,O. ; Robeson,L. M. ; Shaw, M. T. *Polymer-Polymer miscibility* Academic Press: New York **1979**
10. Shultz, A. R. ; Gendron,B. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 464
11. Leszek A. Utracki, “ *Polymer Alloys and Blends - thermodynamics and rheology*” Hanser Publishers, **1989**, Munich, Vienna, New York.
12. Flory P. J. *Chem. Phys.* **1942**, 10, 51
13. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press Ithaca, N.Y. **1953**.
14. Maron S. H. *J. Polym. Sci.* **1959**; 38: 329.
15. Coleman, M. M. ; Graf, J. F. ; Painter, P. C. ‘*Specific Interaction and the Miscibility of Polymer Blends*’, Technomic Publishing: Lancaster, PA,**1991**.
16. Wang F. Y. ; Ma CCM ; Wu H. D. *J Appl Polym Sci* **1999**; 74:2283.
17. Pimentel, G. C.; McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond* W. H. Freeman and Co., San Francisco and London, 1960.
18. Painter, P. C.; Graf, J. F.; Coleman, M. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92,

- 6166.
19. Graf, J. F.; Coleman, M. M.; Painter, P. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6710.
20. Yang, X.; Painter, P. C.; Coleman, M. M.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K. *Macromolecules* **1992**, 25, 2156.
21. Coleman, M. M.; Yang, X.; Painter, P. C.; Graf, J. F. *Macromolecules* **1992**, 25, 4414.
22. Coleman, M. M.; Yang, X.; Zhang, H.; Painter, P. C.; Scherer Jr, K. *V. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn* **1993**, 31, 2039.
23. 15. Coleman, M. M.; Yang, X.; Zhang, H.; Painter, P. C. *J. Macromol. Sci. Phys.* **1993**, B32, 295.
24. Coleman, M. M.; Yang, X.; Painter, P. C.; Kim, Y. H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn* **1994**, 32, 1817.
25. 陳志倫, 國立交通大學應用化學研究所博士論文, 1999
- 26 Henry, S. ; Hsich, Y. *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, 30, 493

第二章

Bisphenol A/Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(L-lactide)三相摻合系統之相 行為及氫鍵作用力探討

2-1 引言

近年來，生物可分解與生物相容性高分子摻合在分子科學獲得相當大的注意，因為在生醫材料上的應用¹，使其有很大的經濟效益。PLLA 被廣泛的研究而且被大量的使用，因為它有好的生物相容性與生物可分解性²⁻³。但是，PLLA 主要的缺點是因其熔融溫度高使其較脆，機械性質差。相反的，PCL 因其玻璃轉移溫度與熔融溫度較低，常常被用來當塑化劑加入 PLLA 中補強其柔軟度與減少其脆性⁴⁻⁵。因此，我們可以合理預期將 PCL 與 PLLA 混摻將可以改善柔軟度並且增加機械強度。

2-2 簡介

由於工業上的重要性，高分子三相混摻在高分子科學上已受到越來越多的注意。許多之前的三相高分子混摻，皆把注意力放在二對或三對兩相互溶的系統上。當個別的二相高分子混摻(B-A, B-C and A-C)皆為互溶時，可觀察到完全互溶(totally miscible)或內部迴圈不互溶(closed immiscibility loop)的相圖⁶。此內部迴圈不互溶的發生是由於二相摻混系統間的作用力能量差異(所謂的 χ 及 K 效應)而導致，著名的例子如：phenoxy/poly(methyl methacrylate) (PMMA)/PEO⁷, poly(vinyl phenol) (PVPh)/poly(vinyl acetate) (PVAc)/PEO 和 poly(styrene-co-acrylic acid)/PMMA/PEO 摻合系統。另外，在有兩對相溶(B-A 和B-C)及一對不相溶(A-C)的三相高分子混摻系統中，導入大量的高分子B，將會產生一均相的三相混摻系統，其效果就有如於兩不相溶的高分子中加入大量的溶劑(good solvent)，如：PVPh/PMMA/poly(ethyl methacrylate) (PEMA)⁸ 或 PVPh/PVAc/poly(styrene-co-methyl methacrylate)⁹ 等摻合系統。而在我們之前的研究中¹⁰⁻¹²，已有將相容劑(compatibilizer)加入兩不相容的高分子裡，結果使得界面張力(interfacial tension)下降而促成型態(morphology)的穩定及較細微的分散。

根據我們的探討，在BPA/PCL 和BPA/PLLA 的二相摻合系統，

因BPA 的hydroxyl group會與PCL、PLLA的carbonyl group產生分子間氫鍵(inter-association hydrogen bonding),使得兩摻合系統在無定形相(amorphous phase)裡,皆為完全互溶。然而PCL/PLLA的摻合會在無定形區域會產生相分離¹³⁻¹⁶,為了增加其相溶性,一般會加入一些嵌狀共聚物(block copolymer)如 PLLA-*b*-PCL-*b*-PLLA¹⁷⁻¹⁸、PLLA-*b*-PCL¹⁹⁻²⁰、poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(ethylene glycol)²¹。藉由導入高分子B能與高分子A和C相溶,因此便能使不相溶的A與C增加相溶性²²⁻²³。除了加入嵌段共聚物之外,也可藉由一些特定的作用力以增加相溶性,先考慮PCL與PLLA的化學結構,其中PCL與PLLA的carbonyl group能與PVPh、phenolic、與phenoxy resin²⁴⁻²⁸等氫鍵予體(donor)的高分子形成分子間氫鍵,然而,因為PVPh/PLLA摻合的分子間氫鍵的強度小於PVPh自身氫鍵強度(self-association hydrogen bonding strength)而使此系統僅能達到部份互溶²⁸。除了加入具有高分子量的高分子外,也可藉由一些適合的小分子來達到增溶的目的,因為小分子具有比高分子大的熵之變化值²⁹。最近,He et al 提出一些具有雙官能基 hydroxyl group的小分子能與PCL的carbonyl group產生氫鍵作用力而達到相溶的目的。在這些文獻中³⁰,它們提出藉由這些小分子當成相溶劑來改善氫鍵受體(acceptor)高分子的相溶性。因此,小分子與兩個高分子間的三相摻合受到高度的關注³¹。

本篇研究主要是在探討BPA/PCL/PLLA三相摻合系統的相溶性、相行為與氫鍵作用力，而氫鍵作用力對相溶性與相行為的影響可使用微分掃描熱卡計(DSC)、傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)與偏光顯微鏡(OM)來研究。



2-3 實驗

摻合物製備

酚醛樹脂 A(bisphenol A) 分子量 228 購於 Showa 化學公司, 聚己內酯 poly(ϵ -caprolactone) (PCL)重量平均分子量(Mw)為 80000, 聚乳酸酯 poly(L-lactide) (PLLA)重量平均分子量(Mw)為 85000~150000 購於 Aldrich 公司。這些高分子的結構說明於圖 2-1。三相摻合系統的混摻法; 採溶液摻混法, 將各個不同比例的 BPA/PCL/PLLA 溶於四氫呋喃(tetrahydrofuran) (THF)中, 重量百分比為 5wt%。混合後攪拌 6-8 小時, 成膜於鐵氟龍盤上。之後, 置於室溫下一天, 讓溶劑慢慢揮發, 再置於真空烘箱中, 以 50 $^{\circ}$ C 烘兩天。



微分掃描熱卡計 (DSC)

取 5-10mg 的摻合樣品置入鋁盤中, 從室溫以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度昇溫至 100 $^{\circ}$ C。以比熱容(specific heat capacity, Cp)轉換曲線的中點做為玻璃轉移溫度。本研究所用之微分掃描熱卡計型號為 model 910 DSC-9000 controller, Dupont

傅立葉紅外線光譜 (FT-IR)

將三相摻合的 THF 溶液塗抹於 NaCl 鹽片上, 再置於真空烘箱中

以 50 °C 烘一天，之後，以 1cm^{-1} 的解析度掃描 32 次，儀器為 Nicolet Avatar 320 FT-IR。此研究中，用於測紅外線光譜的膜皆很薄而遵守 Beer-Lambert law。由於樣品皆含有 hydroxyl group，為避免吸收水氣，再測量時會充高純度氮氣進入 IR optical box

偏光顯微鏡(OM)

將少量的三相摻合樣品置於載玻片及戴玻片之中，接著以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率從室溫升至 $280\text{ }^\circ\text{C}$ ，儀器為 Olympus BX50 配備著溫度精準至 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 的 Mettler Toledo FP90 的加熱器。



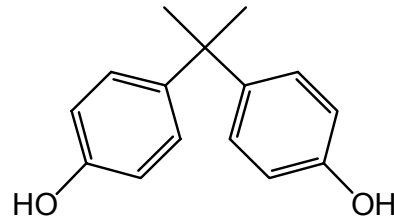
1. Bisphenol A

化學式： $C_{15}H_{16}O_2$

分子量：228.28

來源：Showa

化學結構：

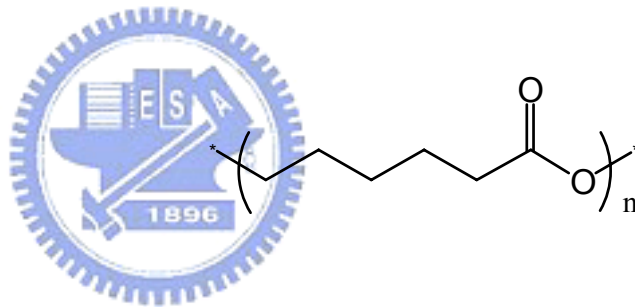


2. Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)

分子量：80000

來源：Aldrich

化學結構：



3. Poly(L-lactide) (PLLA)

分子量：85000~150000

來源：Aldrich

化學結構：

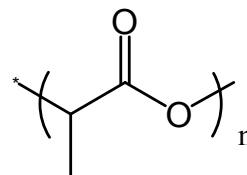


圖 2-1 材料的化學結構

第三章

結果與討論

3-1 熱性質分析

微分掃描熱卡計(DSC)被廣泛的應用來研究高分子摻合的相溶行為。由於在此三相摻合的系統中由於這三種物質皆會結晶，因此分析起來會很複雜。但是，對於多官能基性的高分子摻合系統中，任兩相摻合之分子間平衡常數是不同的，因此平衡常數便會彼此競爭以達到相溶的目的。使用這個理論，我們便能區分相的轉變是由 carbonyl group 與 hydroxyl group 的分子間作用力或是 hydroxyl group 與 hydroxyl group 的自身作用力所產生的。圖 3-1 為不同組成下 BPA/PCL 兩相摻合之二次掃描 DSC 圖，發現純的 PCL 的玻璃轉移溫度與熔融溫度分別為-60 與 60 。圖 3-2 為不同組成下 BPA/PLLA 兩相摻合之二次掃描 DSC 圖，純的 PLLA 的玻璃轉移溫度與熔融溫度分別為 57 與 174 。有趣的是 BPA 的分子量才 228，但它卻有玻璃轉移溫度在 43 。這是因為 BPA 含有高密度的 hydroxyl group 因此可以形成微弱的物理交聯，類似超分子(supramolecule) ，且其熔融溫度為 162 。結果顯示 BPA/PCL 與 BPA/PLLA 在無定形區(amorphous)皆為完全互溶因為在每個組成皆為單一的玻璃轉移溫度，DSC 熱性質的分析結果列於表 3-1。在 BPA/PCL 系統中玻璃轉移溫度會隨著 BPA

的量增加而往高溫漂移,但在 BPA/PLLA 的系統中則相反且其玻璃轉移溫度會低於個別成份的玻璃轉移溫度,這是因為分子間氫鍵破壞了 BPA 與 PLLA 的結晶相,使得玻璃轉移溫度下降。因此小分子能當成一種塑化劑降低此系統的玻璃轉移溫度。

一般有作用力且相溶的混摻系統的玻璃轉移溫度可用 Kwei 方程式³²來描述

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + kW_2 T_{g2}}{W_1 + kW_2} + qW_1W_2$$

其中 W_1 、 W_2 和 T_{g1} 、 T_{g2} 分別為成分 1 和 2 的重量分率及玻璃轉移溫度, k 和 q 是常數, 而 k 和 q 的物理意義為摻合系統中氫鍵的強度。圖 3-3 為 BPA/PCL、圖 3-4 為 BPA/PLLA 兩相摻合系統的玻璃轉移溫度與組成的關係圖, 其中在 BPA/PCL 系統中 $k=1$, $q=-60$ 而在 BPA/PLLA 系統中 $k=0.6$, $q=-115$ 全部的 q 都是負值, 顯示 BPA 的自身氫鍵被破壞而形成了微弱的分子間氫鍵。我們也發現 BPA/PCL 系統中的分子間氫鍵強度比 BPA/PLLA 系統中的強, 為了印證此一論述, 我們轉到傅立葉紅外線光譜分析。

3-2 傅立葉紅外線光譜分析(FT-IR)

傅立葉紅外線光譜儀是一非常有用的工具用來分析不同分子間

的氫鍵強度。圖 3-5 為 BPA/PCL 兩相摻合 hydroxyl group 的振動區，發現在 180 ° 下(皆高與三種物質的熔融溫度)純的 BPA 在 3383cm^{-1} 處有一寬廣的吸收，此吸收為 BPA hydroxyl group 的自身氫鍵作用力，而在 3525cm^{-1} 的吸收為 free 的 hydroxyl group，當加入 PCL 後發現 3383cm^{-1} 的吸收會逐漸往高波數漂移。而加入 PLLA 也會相同的現象如圖 3-6。對 BPA/PCL 系統而言在 20wt%BPA 時會從 3383cm^{-1} 漂移到 3450cm^{-1} 而 BPA/PLLA 系統則會從 3383cm^{-1} 漂移到 3520cm^{-1} 。氫鍵的 hydroxyl group 吸收頻率與 free 的 hydroxyl group 吸收頻率的差($\Delta\nu$)，可以用來判別平均氫鍵強度及氫鍵摻合系統的焓(enthalpy)³³。BPA/BPA 的頻率差為($\Delta\nu = 142\text{cm}^{-1}$)，BPA/PCL($\Delta\nu = 75\text{cm}^{-1}$)而 BPA/PLLA($\Delta\nu = 5\text{cm}^{-1}$)；這個結果可以印證由 Kwei 方程式所得到 q 值為負值是正確的。圖 3-7 為 BPA/PCL、圖 3-8 BPA/PLLA 兩相摻合系統在 180 ° 的下的 carbonyl group 區的振動，純的 PCL 和 PLLA 吸收分別在 1734cm^{-1} 與 1756cm^{-1} ，但在 BPA/PCL 系統中在 1710cm^{-1} 會產生一個低波數吸收，這是由於 BPA 的加入而產生分子間氫鍵。兩個吸收峰可用高斯函數去逼近，在我們之前的研究裡已詳細討論過兩吸收係數的比值($a_R = a_{HB}/a_F = 1.5$)³⁴，因此可藉以算出氫鍵在 carbonyl group 處的分率，計算結果於表 3-2。在 BPA/PCL 系統中，當 BPA 的量增加，氫鍵的分率也跟著增加。但在 BPA/PLLA 系統則

相反，因為 BPA 與 PLLA 的作用力不強，以致於波數沒有明顯的漂移。我們根據 Painter-Coleman Association Model，計算出 PVPh/PCL 與 PVPh/PLLA 摻合系統的平衡常數列於表 3-3，根據過去文獻的結果^{25,27}，其中 PVPh 的自身作用力平衡常數(K_B)在 25 °C 時為 66.8 而與 PCL 和 PLLA 的分子間氫鍵的作用力平衡常數(K_A)分別為 90.1 與 10.0。我們發現 BPA/PLLA 的(K_A/K_B)值相當的小，遠小於 BPA/PCL 的值。因此 BPA 的 hydroxyl group 與 PCL 的 carbonyl group 的作用力較 PLLA carbonyl group 強，與我們之前的假設相吻合。

3-3 BPA/PCL/PLLA 三相摻合分析

三相摻合系統的 DSC 熱分析圖譜(在 20wt%圖 3-9 與 40wt%圖 3-10 的 BPA 組成下，PCL 與 PLLA 的比率為(80 : 20，60 : 40，40 : 60, 20:80)，而這些熱性質列於表 3-4 雖然在 BPA/PCL 與 BPA/PLLA 兩相摻合中皆為單一的玻璃轉移溫度，但在三相摻合中在 20wt%及 40wt%的 BPA 下會有兩個玻璃轉移溫度，顯示其在無定形區是不相溶的。一般在摻合系統中，相分離的產生來自於 的效應，因 BPA/PCL 與 BPA/PLLA 的物理作用力不同所致。除了 效應外，分子間作用力平衡常數也會導致相分離³⁵⁻³⁷，雖然物理作用力比較傾向於 BPA/PLLA 摻合系統(較小的溶解度參數差)，但 BPA 卻傾向於

與 PCL 作用而不傾向於與 PLLA 作用，此為 K 效應，一般在摻合系統中 K 效應較 K 效應來的重要。從圖 3-9 和圖 3-10 清楚的發現在 BPA/PCL/PLLA=20/16/64 及 40/48/12 的組成下，在 BPA/PLLA 中加入 PCL 會增加 PLLA 的熔融溫度與焓值。這個現象是因為當 PCL 加入後會逐漸地破壞 BPA/PLLA 中 hydroxyl group 與 carbonyl group 的分子間作用力，根據這個結果，PLLA 將會被排出相溶的系統中而形成自己的結晶區域。因此在 BPA/PCL/PLLA 三相摻合系統中在 20wt% 及 40wt% 的 BPA 下會產生兩個玻璃轉移溫度。較高的玻璃轉移溫度來自於 BPA/PLLA 相，而低的轉移溫度則為 BPA/PCL 相，在此我們需注意的是在 BPA/PLLA 相中加入高組成的 PCL 則 BPA/PLLA 相中的玻璃轉移溫度會與 PCL 相的熔融溫度疊在一起。為了進一步確認會產生分相，我們去分析偏光顯微鏡的結果。

BPA/PCL/PLLA 三相摻合在 20wt%(圖 3-11)及 40wt%(圖 3-12)的 BPA 下的偏光顯微鏡圖，結果皆為分相(但 BPA/PCL 與 BPA/PLLA 兩相摻合則為均一相)，而當 PCL 量增加時會發現相分離的區塊會逐漸變小，因為當 PCL 加入後平均的氫鍵強度會增加，這可從傅立葉紅外線光譜儀來印證。圖 3-13、圖 3-14 為在 180 °C 下 20wt%、40wt% 的 BPA 下不同 PCL 的組成下 hydroxyl group 振動區的圖譜，發現當增加 PCL 量時 BPA/PLLA 的氫鍵會逐漸往低波數漂移，而平均的氫

鍵強度會隨著 PCL 的增加而增強。圖 3-15、圖 3-16 為 20wt% BPA、40wt% BPA 的組成下在 1800 時 $1660\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 的 carbonyl group 吸收圖譜，主要有三個重要的拉伸，在 1734cm^{-1} 及 1756cm^{-1} 的吸收為 free 的 PCL 與 free 的 PLLA，而第三個吸收在 1710cm^{-1} 為 PCL 的氫鍵振動。這三個吸收可由高斯函數去定出它的量如圖 3-16，計算結果列於表 3-5。在 BPA 量少時(20wt%時)，PCL carbonyl group 的氫鍵分率會隨著 PLLA 的增加而增加，這表示 BPA 的 hydroxyl group 主要會與 PCL 的 carbonyl group 作用而將 PLLA 排出 BPA-PCL 的均一相外，但是當 BPA 組成在 40wt%時，PCL carbonyl group 的氫鍵分率會隨著 PLLA 的增加而先增加後減少，這是因為當 BPA 量多時，hydroxyl group 濃度增加，會有部份的 hydroxyl group 能與 PLLA 的 carbonyl group 作用，而使 PCL 的氫鍵分率降低。因此當 PLLA 的量愈多時便會與 PCL 競爭，而使 PCL 的氫鍵分率降低。

BPA 在高組成時的三相摻合的二次掃描 DSC 圖展示於圖 3-17(60wt%)、圖 3-18(80wt%)，而其熱性質列於表 3-4。我們可以清楚的發現 BPA 在 60wt%時，兩個玻璃轉移溫度會跟純的 PCL 與 PLLA 產生偏差，並且會往兩個純的高分子的玻璃轉移溫度之間漂移，顯示在此組成下為部分互溶，而在 80wt%時，發現只有單一的玻璃轉移溫度，此現象強烈的指出在這個組成下，其在無定形區為完全互溶而成

均一相，因此圖中的熔融溫度與結晶溫度因是來自於 BPA 的相，而不是來自 PCL 與 PLLA。圖 3-19、3-20 展示在 60wt%及 80wt% BPA 的組成下，三相摻合系統的顯微圖像。可以清楚發現，兩相摻合與三相摻合系統皆為均一相，顯示在高組成的 BPA 下，此摻合系統在 OM 的尺度下為完全互溶。但在 BPA 60wt%時會發現在 OM 與 DSC 的分析會產生不同的結果，在 DSC 分析會有兩個玻璃轉移溫度，而 OM 分析為均一相，這是因為兩種儀器的解析度不同。在 DSC 尺度下完全相溶的級數是 20-40nm，而 OM 尺度下完全相溶的級數則為 $1\ \mu\text{m}$ 。圖 3-21、圖 3-22 為 60wt% BPA、80wt% BPA 的組成下在 180 時 $1660\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 的 carbonyl group 吸收圖譜，主要有三個重要的拉伸，類似之前圖 3-15、圖 3-16 討論的結果，可由高斯函數定量計算，計算結果列於表 3-5。計算結果發現 PCL carbonyl group 的氫鍵分率會隨著 PLLA 的增加而減少，顯示 BPA 的 hydroxyl group 真的會與 PCL 與 PLLA 的 carbonyl group 產生分子間的氫鍵作用力。因此當 BPA 在高組成時， K 的效應變小，使此三相摻合由不相溶的系統轉而成為相溶的系統。

3-4 偏光顯微鏡分析 (OM)

溫度會對影響相行為產生影響，若一系統在低溫是相分離，藉由

加熱使其轉變為相溶者，此系統遵行 UCST (upper critical solution temperature) 的相行為，反之，則為 LCST (lower critical solution temperature) 的相行為。由圖 3-23~圖 3-26 展示的顯微圖顯示在 BPA 低組成時(20wt%及 40wt%)，此系統在低溫時為相分離，而當溫度升高後，相分離的區塊會逐漸消失，顯示此系統為一 UCST 的相圖。圖 3-27 展示 PCL/PLLA 兩相摻合的顯微圖，也是一 UCST 的相圖。圖 3-28 為 OM 分析下的相圖，發現當在低溫(40)時，需要加入超過 60wt%的 BPA 才能使系統相溶。圖 3-29 當溫度在 140 時，相圖會產生一不相溶的封閉迴圈區域(closed-loop immiscibility region)，類似 phenolic/PEO/PCL, phenoxy/PMMA/PEO, and poly(styrene-co-acrylic acid)/PMMA/PEO 的系統³⁸⁻⁴⁰。圖 3-30 顯示當溫度在 200 時，此相圖變成完全互溶，類似一些之前的研究⁴¹。

BPA/PCL/PLLA 三相摻合系統在低組成 BPA 時會因為溫度增加，使 BPA-PCL 的 inter-association 平衡常數被快速破壞，與 K 效應達到微妙的平衡，而使系統的相溶性增加，顯示於圖 3-31。因為在高溫下會有較大的熵之變化值⁴²，且又因為在高溫下 K 的效應變小，因此便能始相溶性增加。圖 3-32 中，當溫度增加 PCL carbonyl group 的平均氫鍵強度會隨之減少，也證明了以上的論述。

3-5 結論

微分掃描熱卡計(DSC)、傅立葉紅外線光譜(FT-IR)及偏光顯微鏡(OM)可用來探討BPA/PCL/PLLA三相摻合系統之相行為及氫鍵作用力。藉由導入足夠量的BPA可以增加不相溶的PCL/PLLA兩相摻合系統的相容性，使其由相分離的系統轉為相容的系統。在摻合系統中受氫鍵影響的carbonyl group 分率，可由高斯函數(Gaussian function)去逼近去求得BPA的 hydroxyl group與PCL、PLLA carbonyl group之間的作用平衡常數。計算結果顯示BPA hydroxyl group 與PCL carbonyl group 之間產生的inter-association 平衡常數會大於與PLLA之間產生的平衡常數，因此顯示BPA會傾向與PCL作用產生的分子間氫鍵而不傾向與PLLA作用產生的分子間氫鍵。而偏光顯微鏡的研究用來分析三相摻合系統的相行為，發現在高溫時系統由相分離轉為均一相，因為在高溫下 K 的效應變小，指示我們此系統為一 UCST 的相圖。

參考文獻

1. Ha, C. K.; Cho, W. J. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 759.
2. Reeve, M. S.; McCathy, S. P.; Downey, M. J.; Gross, R. A. *Macromolecules* **1994**, 27, 825
3. Kikkawa, Y.; Abe, H.; Iwata, T.; Doi, Y. *Biomacromolecules* **2001**, 2, 40.
4. Eastmond, G. C. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 149, 223
5. Li, S.; Liu, L.; Garreau, H.; Vert, M. *Biomacromolecules* **2003**, 4, 372.
6. Winey, K. I.; Berba, M. L.; Galvin, M. E. *Macromolecules* **1996**, 29, 2868.
7. Hong, B. K.; Kim, J. K. Jo, W. H.; Lee, S. C. *Polymer* **1997**, 38, 4373.
8. Pomposo, J. A. Calahorra, E.; Eguiazabal, I. Cortazar, M. *Macromolecules* **1993**, 26, 2104.
9. Zhang, H.; Bhagwagar, D. E.; Graf, J. F.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Polymer* **1994**, 35, 5379.
10. Chiang, C. R.; Chang, F. C. *J. Polym. Sci.; Part B* **1998**, 36, 1085.
11. Ju, M. Y.; Chang, F. C. *Polymer* **2000**, 41, 2000
12. Tseng, F. P.; Lin, J. J.; Tseng, C. R.; Chang, F. C. *Polymer* **2001**, 42, 713.
13. Hiljanen-Vainio, M.; Varpomaa, P.; Seppala, J.; Tormala, P. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 1503
14. Yang, J. M.; Chen, H. L.; You, J. W. Hwang, J. C. *Polym. J.* **1997**, 29, 657.
15. Wang, L.; Ma, W.; Gross, R. A.; McCathy, S. P. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, 59, 161.
16. Dell'Erba, T.; Groeninckx, G.; Maglio, G.; Malinconico, M.;

- Migliozi, A. *Polymer* **2001**, 42, 7831.
17. Tsuji, H.; Yamada, T.; Suzuki, M.; Itsuno, S. *Polym. Int.* **2003**, 52, 269
18. Maglio, G.; Migliozi, A.; Palumbo, R.; Immirzi, B.; Volpe, M. G. *Macromol. Rapid. Commun.* **1999**, 20, 236.
19. Choi, N. S.; Kim, C. H.; Cho, K. Y.; Park, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1892.
20. Kim, C. H.; Cho, K. Y.; Choi, E. J.; Park, J. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 226.
21. Na, Y. H.; He, Y.; Shuai, X.; Kikkawa, Y.; Doi, Y.; Inoue, Y. *Biomacromolecules* **2002**, 3, 1179.
22. Scott, R. L. *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 279.
23. Tompa, H. *Trans. Faraday Soc.* **1949**, 45, 1142.
24. Kuo, S. W.; Huang, C. F.; Chang, F. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2001**, 39, 1389.
25. Kuo, S. W.; Chan, S. C.; Chang, F. C. *Macromolecules* **2003**, 36, 6653.
26. Chen, H. L.; Liu, H. H.; Lin, J. S. *Macromolecules* **2000**, 33, 4856.
27. Zhang, L. L.; Goh, S. H.; Lee, S. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 70, 1811.
28. Zhang, L. L.; Goh, S. H.; Lee, S. Y. *Polymer* **1998**, 39, 4841.
29. Koning, C.; Van-Duin, M.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 707.
30. (a) He, Y.; Asakawa, N.; Inoue, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1035. (b) He, Y.; Asakawa, N.; Inoue, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2000**, 38, 1848. (c) He, Y.; Asakawa, N.; Inoue, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2000**, 38, 2891. (d) Li, J.; He, Y.; Inoue, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2001**, 39, 2108. (e) Li, J.; He, Y.; Ishida, K. Yamane, T.; Inoue, Y. *Polym. J.* **2001**, 33, 773. (f) He, Y.;

- Asakawa, N.; Li, J.; Inoue, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 640. (g)
Watanabe T.; He, Y.; Asakawa, N. Yoshie, N.; Inoue, Y. *Polym. Int.*
2001, 50, 463. (h) Wu, C.; Akiyama, S.; Mabuchi, T.; Nitta, K.
Polym. J. **2001**, 33, 792. (i) Wu, C.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y.;
Ishida, S.; Nita, K.; Kubota, S.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*
2000, 38, 2285. (j) Wu, C.; Otani, Y.; Namiki, N.; Emi, H.; Nitta, K.;
Kubota, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 1788.
31. (a) Kuo, S. W.; Chan, S. C.; Chang, F. C. *Polymer* **2002**, 43, 3653. (b)
Li, D. X.; Goh, S. H. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2001**, 39,
1815. (c) Li, D. X.; Goh, S. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 81, 901. (d)
Li, D. X.; Goh, S. H. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2002**, 40,
1125. (e) Li, D. X.; Goh, S. H. *Polymer* **2002**, 43, 6853. (f) Li, D. X.;
Goh, S. H. Zheng, J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87, 1137. (g) Li,
D. X.; Goh, S. H. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2334.
32. Kwei, T. K. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1984**, 22, 307.
33. Moskala, E. J.; Varnell, D. F.; Coleman, M. M. *Polymer* **1985**, 26, 228.
34. Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. “*Specific Interactions and
the Miscibility of Polymer Blends*” Technomic Publishing, Lancaster,
PA, **1991**.
35. Coleman, M. M.; Painter, P. C. *Porg. Polym. Sci.* **1995**, 20, 1.
36. Zhang, H.; Bhagwagar, D. E.; Graf, J. F.; Painter, P. C.; Coleman, M.
M. *Polymer* **1994**, 35, 5379.
37. Coleman, M. M.; Yang, X.; Painter, P. C.; Graf, J. F. *Macromolecules*
1992, 25, 4414.
38. Kuo, S. W.; Lin, C. L.; Chang, F. C. *Macromolecules* **2002**, 35, 278.
39. Hong, B. K.; Kim, J. K. Jo, W. H.; Lee, S. C. *Polymer* **1997**, 38, 4373.

40. Jo, W. H.; Kwon, Y. K.; Kwon, I. H. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4708.
41. (a) Min, K. E.; Chiou, J. S.; Barlow, J. W.; Paul, D. R. *Polymer* **1987**, *28*, 172. (b) Guo, Q. P. *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 1409. (c) Guo, Q. P. *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 1329. (d) Goh, S. H.; Ni, X. *Polymer* **1999**, *40*, 5733. (e) Yau, S. N.; Woo, E. M. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 615. (f) Woo, E. M.; Tseng, Y. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1877. (g) Lee, S. C.; Woo, E. M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **2002**, *40*, 747. (h) Lin, C. L.; Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Polymer* **2003**, submitted.
42. . Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4089.



表 3-1: Thermal properties of BPA/PCL and BPA/PLLA binary polymer blends

BPA/PCL	T _g (°C)	T _c (°C)	H _c (J/g)	T _m (°C)	H _m (J/g)
100/0	43	72	69	162	112
80/20	20	77 ^a	43	153	47
60/40	-13				
40/60	-35				
20/80	-47	-17 ^b	4	47	19
0/100	-62			60	70

BPA/PLLA					
100/0	43	72	69	162	112
80/20	34	102 ^a	55	131	52
60/40	25				
40/60	19				
20/80	25	97 ^c	17	135	5
0/100	57	132	94	174	102

^a: From the BPA phase, ^b: From the PCL phase ^c: From the PLLA phase

表 3-2: Curve fitting results of the BPA/PCL and BPA/PLLA binary blends at 180

BPA/PCL	Free C=O			Bonded C=O			f_b (%)
	ν	$W_{1/2}$	A_f	ν	$W_{1/2}$	A_f	
	cm^{-1}	cm^{-1}	%	cm^{-1}	cm^{-1}	%	
0/100	1735	27	100	-	-	-	0
20/80	1735	26	66	1709	28	34	26.4
40/60	1736	23	65	1709	28	35	26.6
60/40	1737	20	34	1710	29	66	57.0
80/20	1737	19	32	1711	30	68	58.7
BPA/PLLA							
0/100	1757	32	100	-	-	-	-
20/80	1756	33	100	-	-	-	-
40/60	1755	33	100	-	-	-	-
60/40	1754	34	100	-	-	-	-
80/20	1751	36	100	-	-	-	-

表 3-3: Summary of the self-association and inter-association equilibrium constants and thermodynamic parameter of BPA/PCL/PLLA ternary blends at room temperature

Polymer	Molar Volume (ml/mol)	Molecular Weight (g/mol)	Solubility Parameter (cal/ml) ^{0.5}	Self-association		Inter-association	
				equilibrium constant and enthalpy K_B h_B	equilibrium constant and enthalpy K_A h_A		
BPA ^a	176.6	228.3	10.38	66.8 ^b	-5.2 ^b		
PCL ^a	107	114	9.21			90.1 ^c	-4.2 ^c
PLLA ^a	69.8	86.1	9.61			10.0 ^d	-3.0 ^e

^a: the molar volume, molecular weight and solubility parameter is estimated by using a group contribution method proposed by Coleman et al.¹⁸ ^b: ref. 18, ^c: ref.12 (b), ^d: ref. 12 (d), ^e: estimated by using the

18

表 3-4: Thermal properties of BPA/PCL/PLLA ternary polymer blends

BPA/PCL/PLLA	T _g (°C)		T _c (°C)	H _c (J/g)	T _m (°C)	H _m (J/g)
20/64/16	-44 ^{ab}	19 ^{ac}	-6 ^b 70 ^c	29 6	45 140	41 8
20/48/32	-36	27	8 ^b 87 ^c	21 6	46 142	27 13
20/32/48	-37	32	74 ^c	15	132	21
20/16/64	-28	27			134	19
40/48/12	-24	33				
40/36/24	-23	26				
40/24/36	-10	38				
40/12/48	-9	30				
60/32/8	7	26				
60/24/16	0	21				
60/16/24	13	32				
60/8/32	16	33				
80/16/4	37 ^{abc}		83 ^a	60	156	74
80/12/8	26		97 ^a	52	151	60
80/8/12	31		96 ^a	49	153	54
80/4/16	18					

^a: From the BPA phase, ^b: From the PCL phase, ^c: From the PLLA, ^{ab}: From the BPA-PCL phases, ^{ac}: From the BPA-PLLA phases, ^{abc}: BPA-PCL-PLLA phases

表 3-5: Curve fitting results of the BPA/PCL/PLLA ternary blends at 180

BPA /PCL /PLLA	PCL						PLLA			f _b (%)
	Free C=O			Bonded C=O			Free C=O			
	cm ⁻¹	W _{1/2} cm ⁻¹	A _f %	cm ⁻¹	W _{1/2} cm ⁻¹	A _f %	cm ⁻¹	W _{1/2} cm ⁻¹	A _f %	
20/64/16	1736	16	32	1722	30	45	1756	30	23	48.7
20/48/32	1735	13	19	1722	32	35	1755	31	46	54.8
20/32/48	1734	12	5	1723	35	31	1756	31	64	80.9
20/16/64	1733	10	1	1720	31	12	1756	32	87	86.0
40/48/12	1736	14	15	1713	30	50	1754	32	35	69.3
40/36/24	1736	13	11	1714	30	40	1756	31	49	71.4
40/24/36	1738	15	18	1709	30	22	1758	30	60	63.4
40/12/48	1738	15	7	1719	37	18	1758	30	75	44.8
60/32/8	1736	15	11	1711	34	58	1757	30	31	77.5
60/24/16	1736	14	11	1713	30	39	1756	31	48	67.0
60/16/24	1737	16	13	1712	30	36	1757	29	51	65.0
60/8/32	1737	17	15	1714	29	23	1758	29	62	51.0
80/16/4	1736	15	10	1710	25	49	1754	29	41	75.7
80/12/8	1736	14	10	1710	28	46	1755	29	44	71.1
80/8/12	1737	15	11	1710	27	39	1755	29	50	68.5
80/4/16	1736	14	12	1710	27	38	1754	29	50	67.5

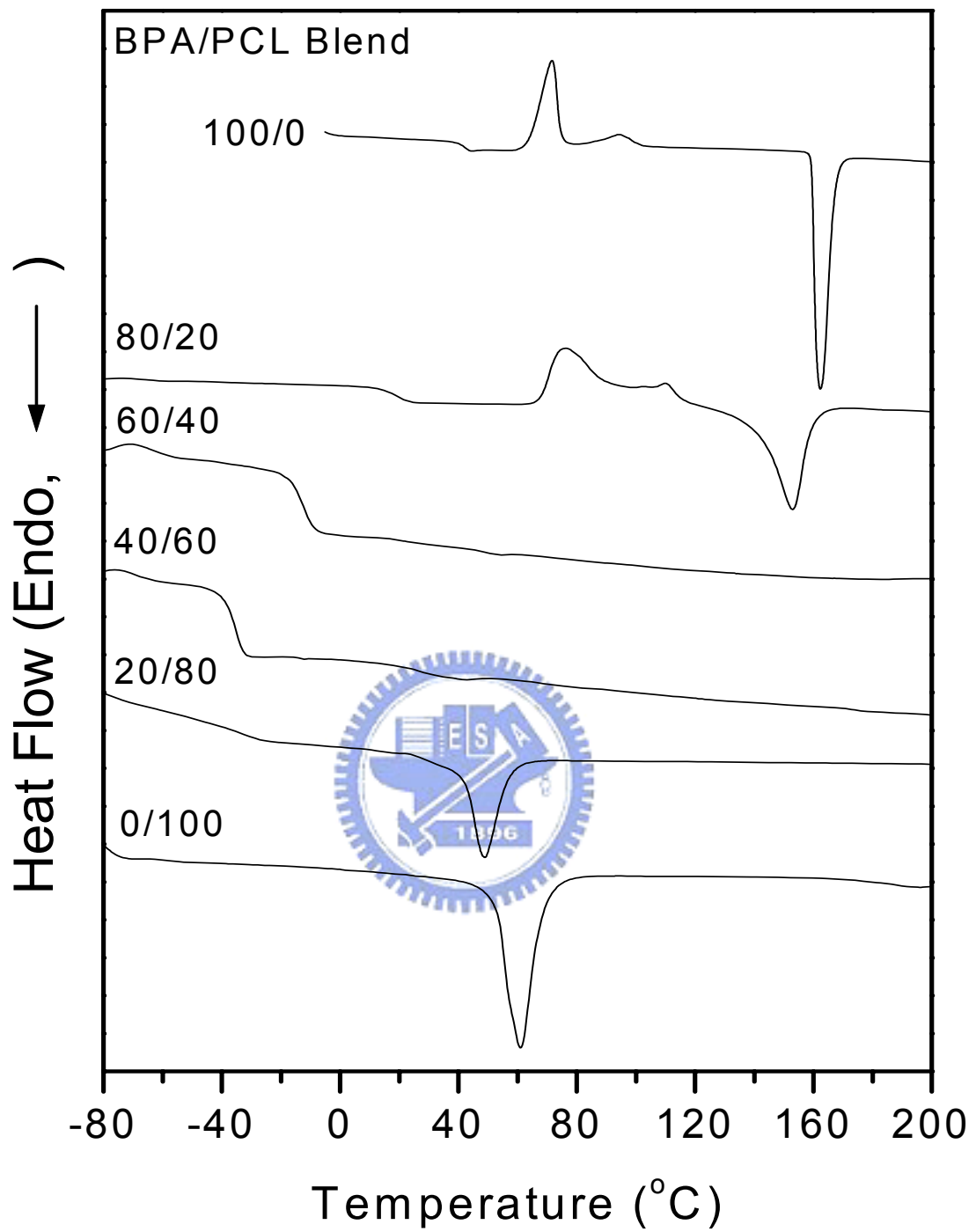


Figure 3-1: The DSC thermograms of BPA/PCL blends with different composition.

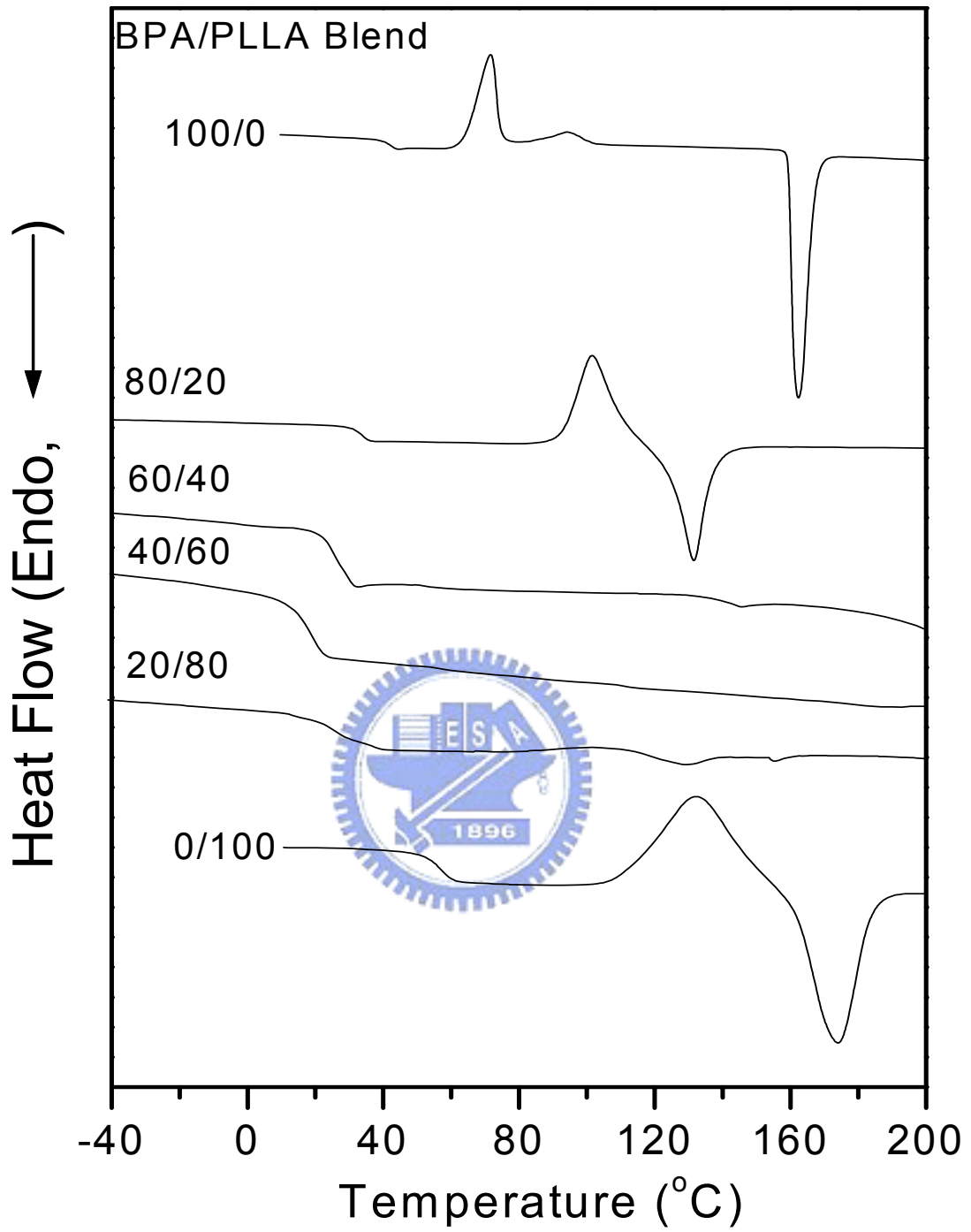


圖 3-2: The DSC thermograms of BPA/PLLA blends with different composition.

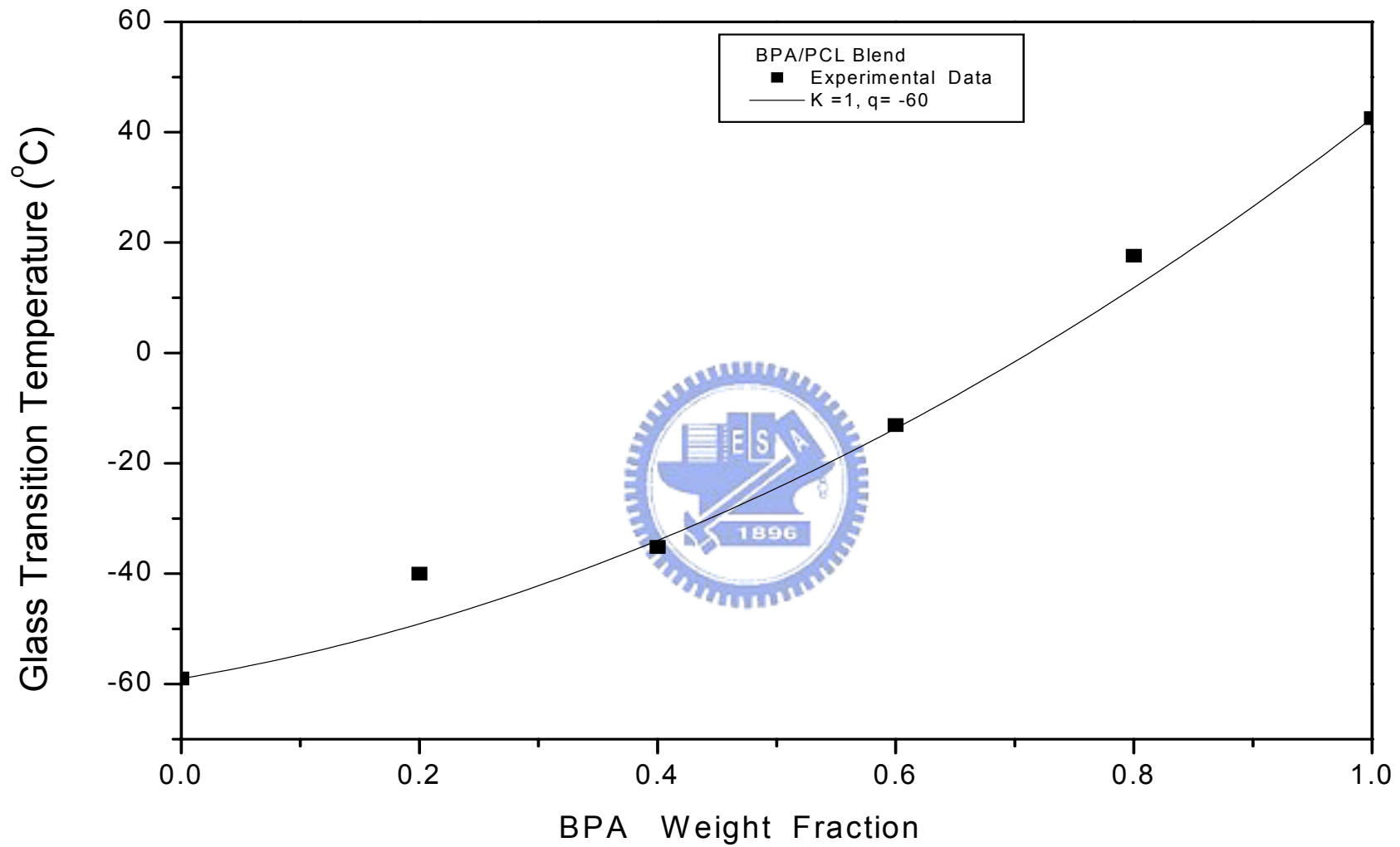


Figure 3-3: Tg versus composition curves based on Kwei equation of BPA/PCL blends.

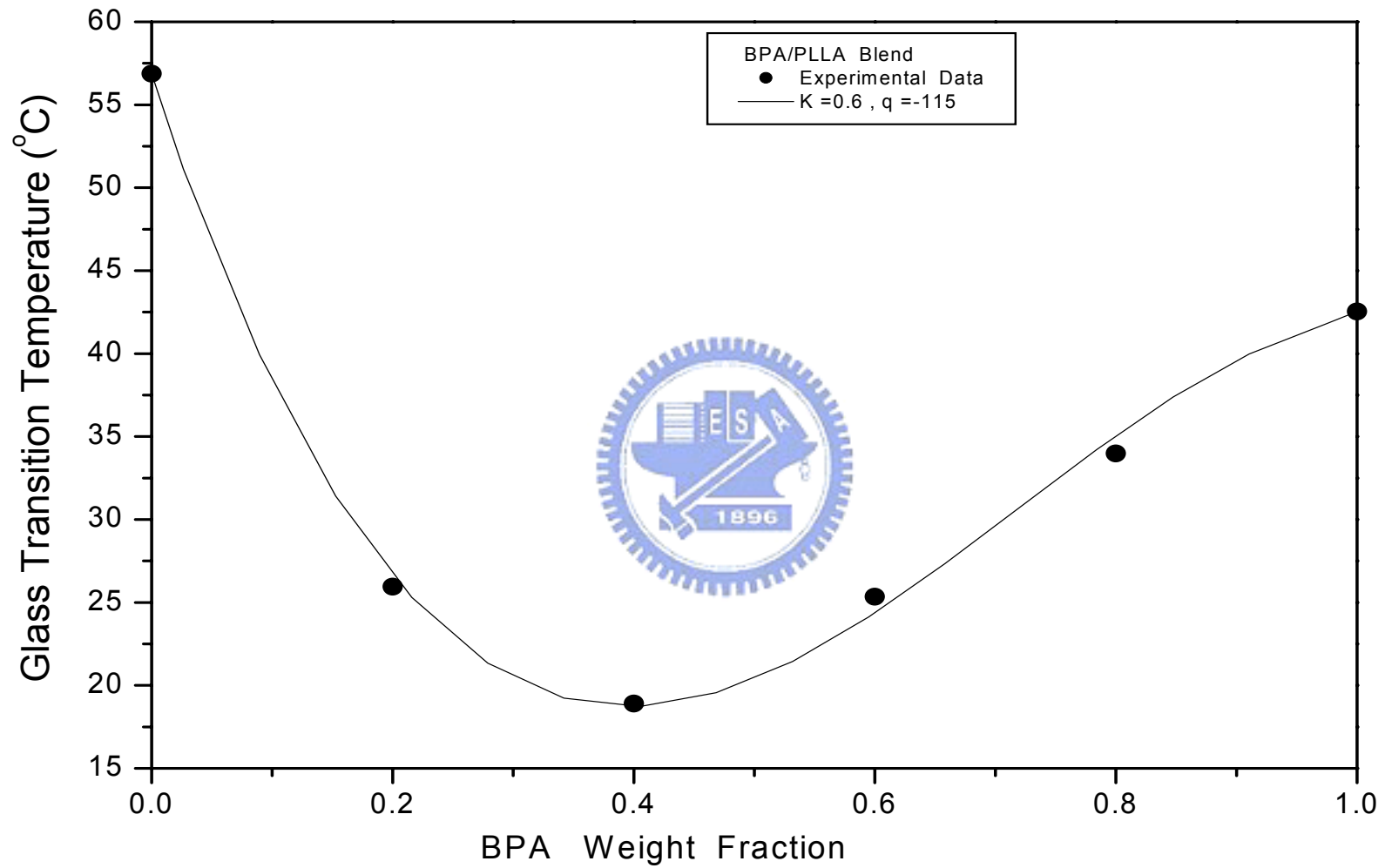


Figure 3-4: T_g versus composition curves based on Kwei equation of BPA/PLLA blends.

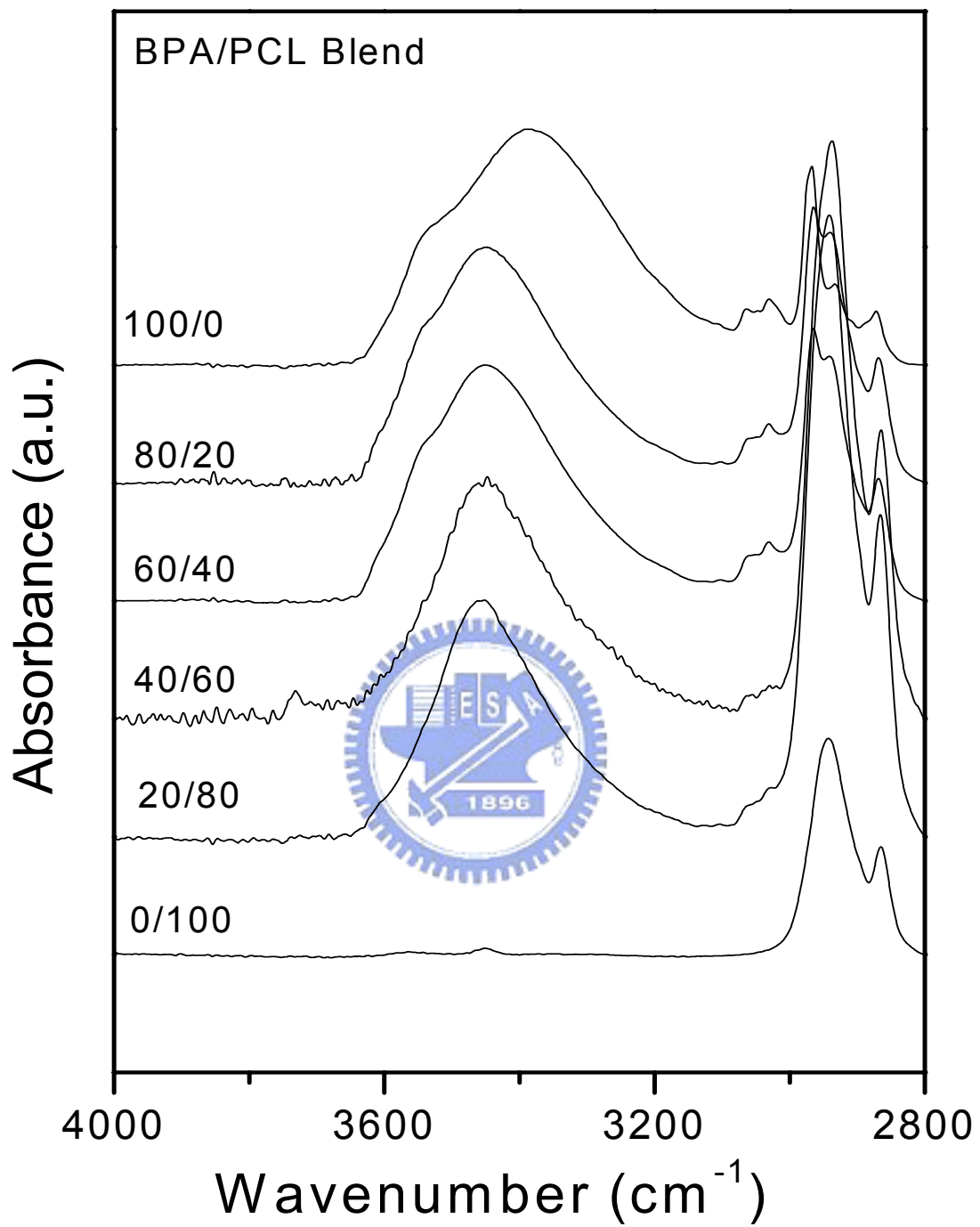


Figure 3-5: Infrared spectra in the hydroxyl stretching region at 1800 of BPA/PCL blend with various compositions.

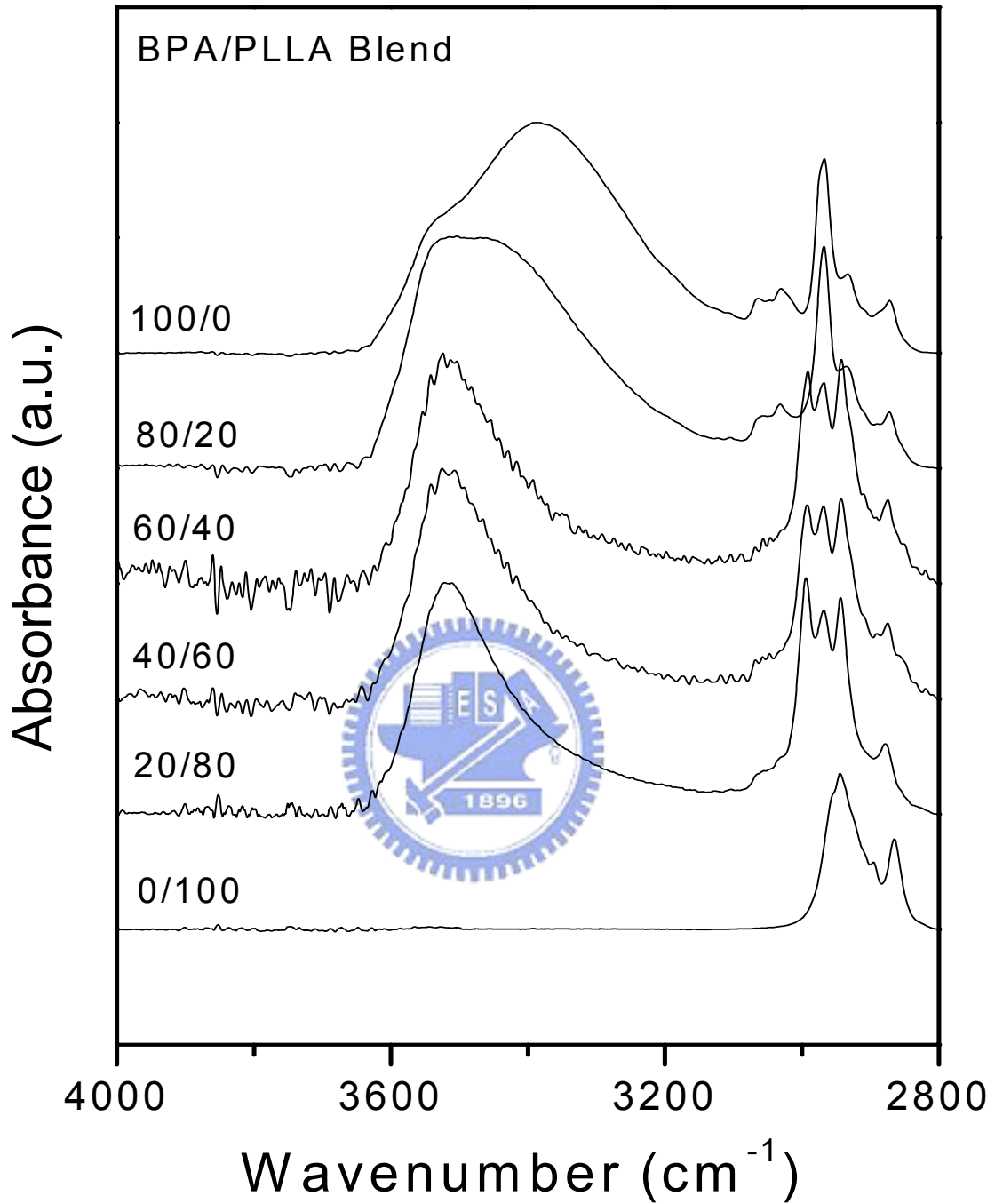


Figure 3-6: Infrared spectra in the hydroxyl stretching region at 1800 of BPA/PLLA blend with various compositions.

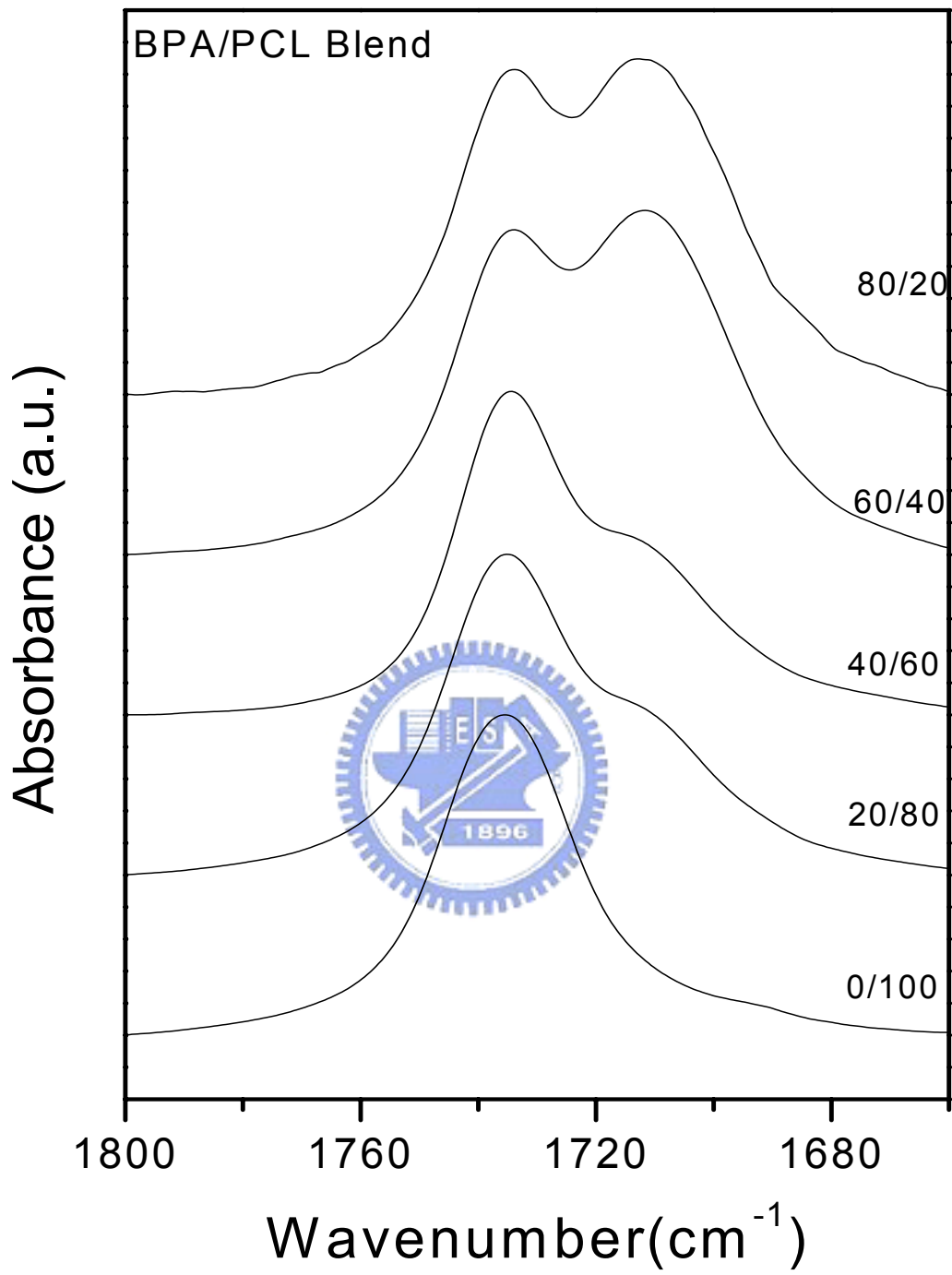


圖3-7: Infrared spectra in the carbonyl stretching region at 1800 of BPA/PCL blend with various compositions.

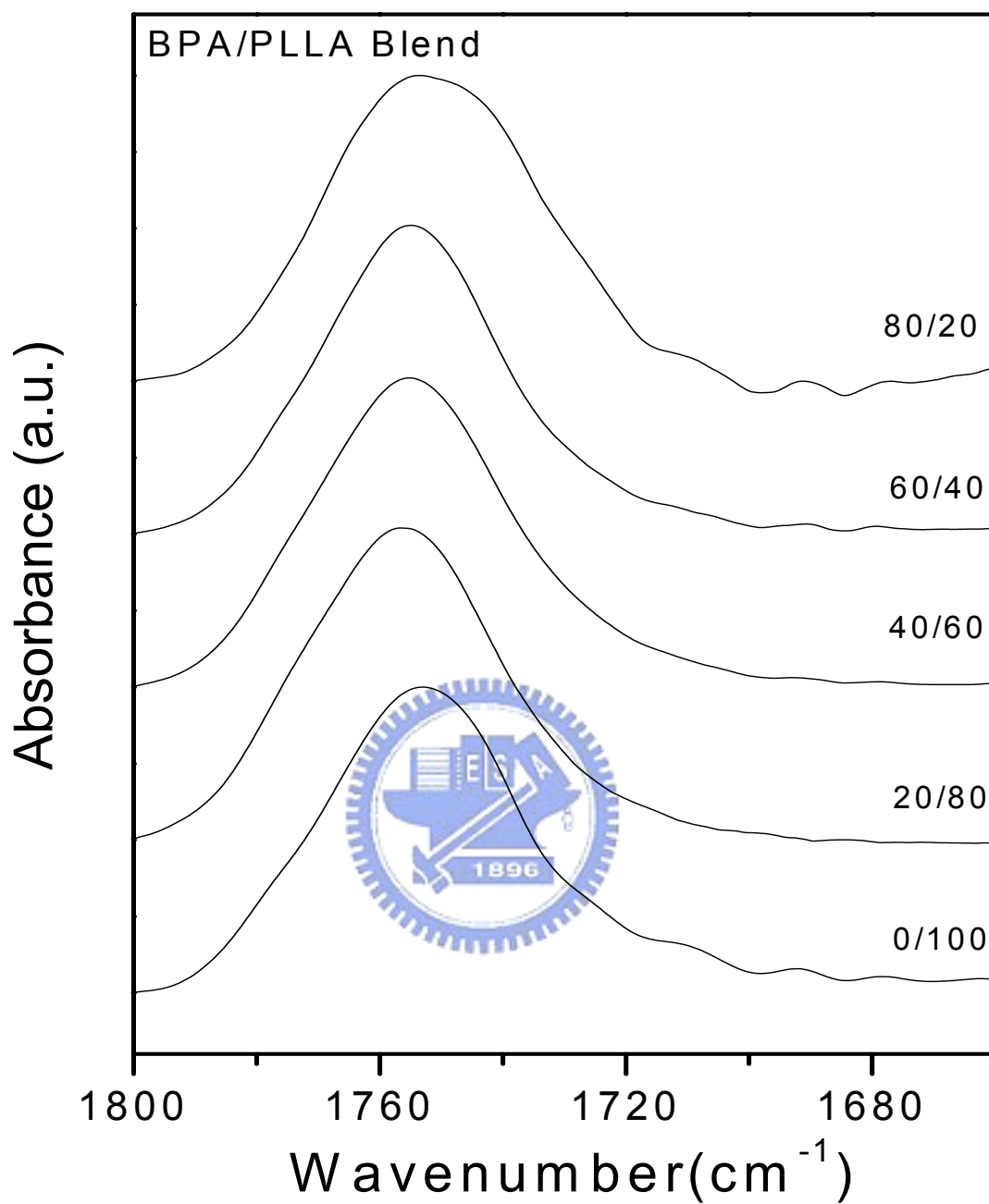


Figure 3-8: Infrared spectra in the carbonyl stretching region at 1800 cm^{-1} of BPA/PLLA blend with various compositions.

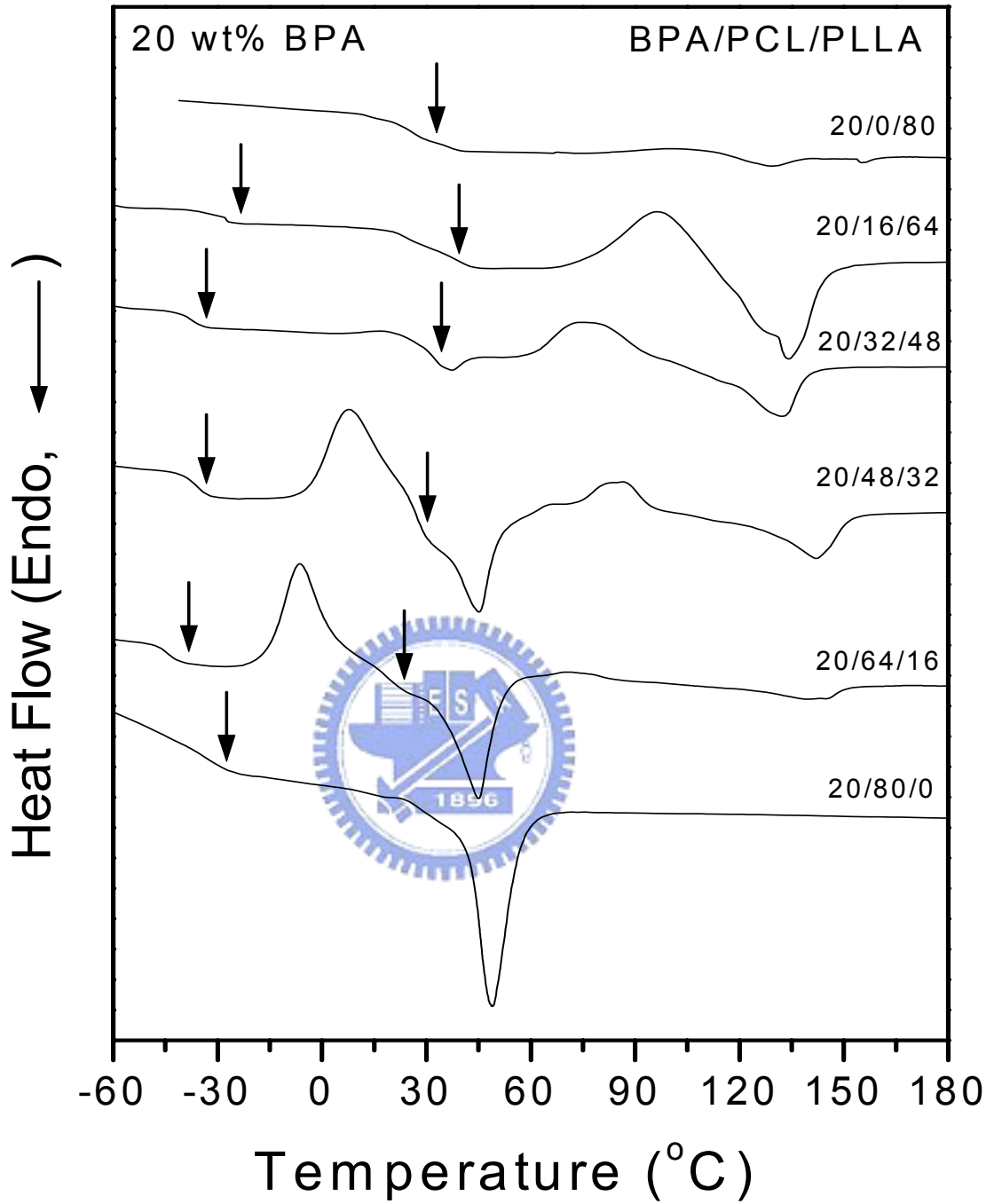


圖3-9: DSC thermograms of BPA/PCL/PLLA ternary blend with various compositions at 20wt% of BPA content.

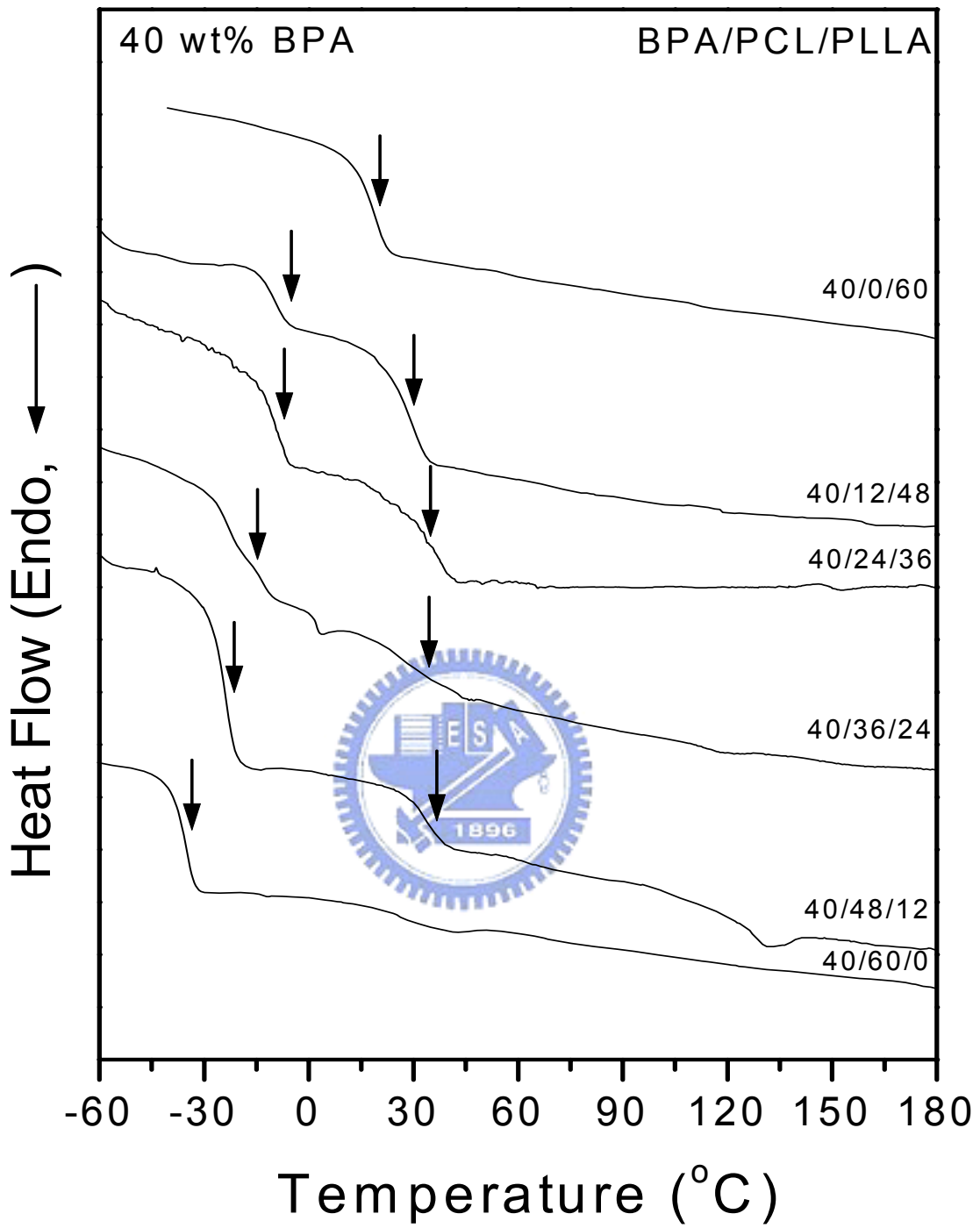
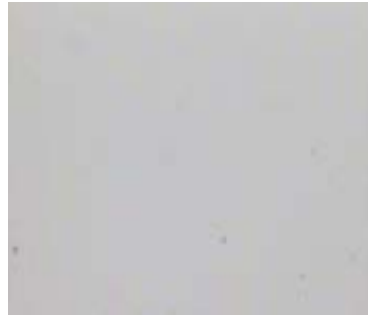


Figure 3-10: DSC thermograms of BPA/PCL/PLLA ternary blend with various compositions at 40wt% of BPA content.



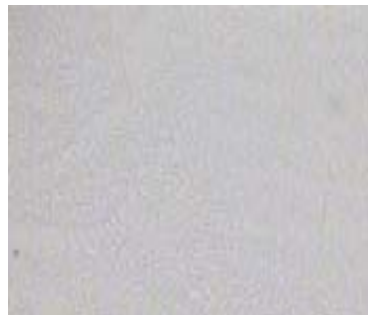
BPA/PCL/PLLA=20/0/80



BPA/PCL/PLLA=20/16/64



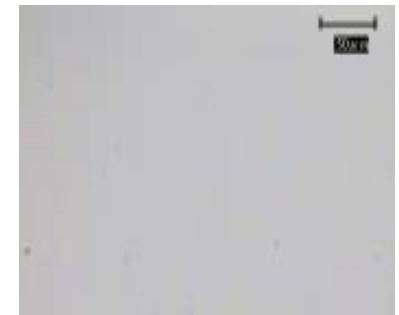
BPA/PCL/PLLA=20/32/48



BPA/PCL/PLLA=20/48/32

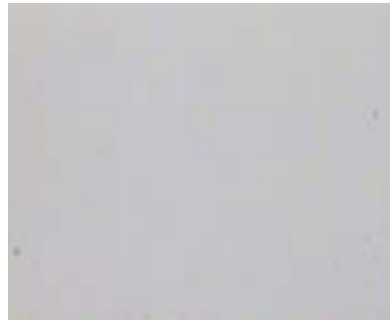


BPA/PCL/PLLA=20/64/16

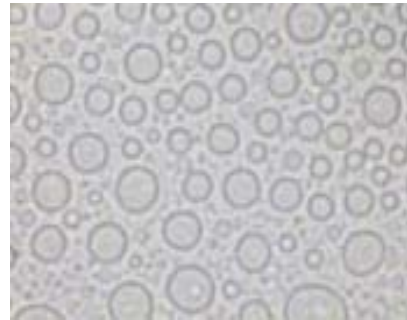


BPA/PCL/PLLA=20/80/0

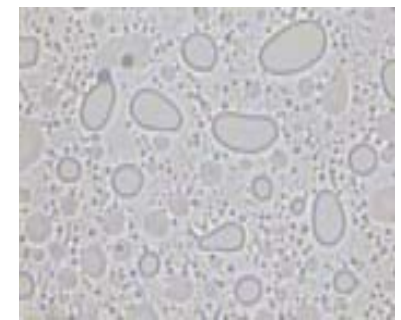
圖 3-11: Optical micrographs of BPA/PCL/PLLA ternary blend at 20 wt% of BPA content at 40



BPA/PCL/PLLA=40/0/60



BPA/PCL/PLLA=40/12/48



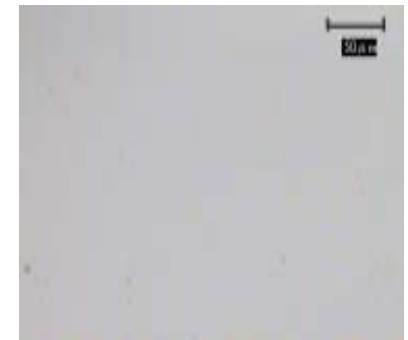
BPA/PCL/PLLA=40/24/36



BPA/PCL/PLLA=40/36/24



BPA/PCL/PLLA=40/48/12



BPA/PCL/PLLA=40/60/0

圖 3-12: Optical micrographs of BPA/PCL/PLLA ternary blend at 40 wt% of BPA content at 40

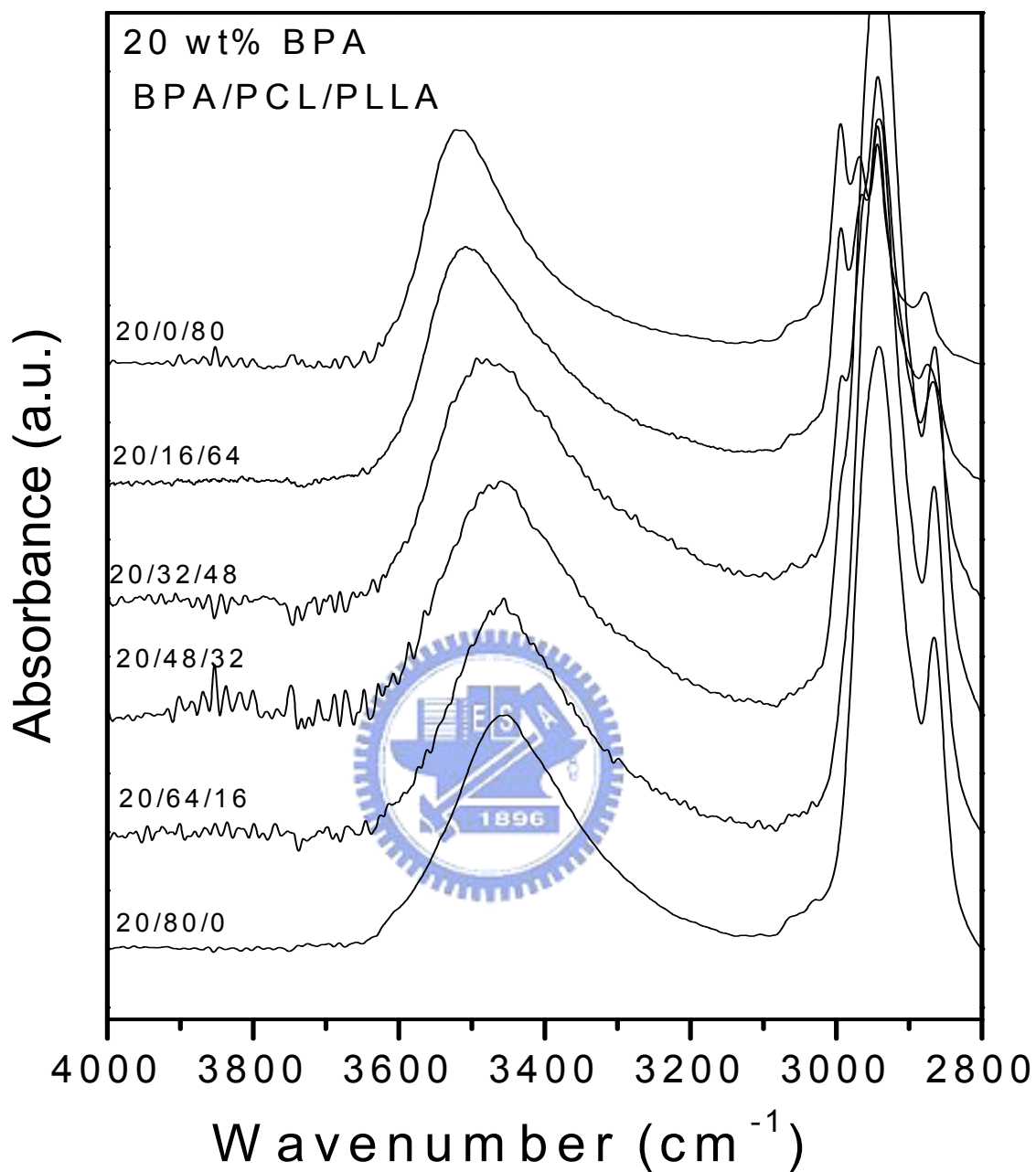


Figure 3-13: Infrared spectra of ternary blend of BPA/PCL/PLLA in the hydroxyl region at 1800 cm^{-1} containing a constant composition 20 wt% BPA.

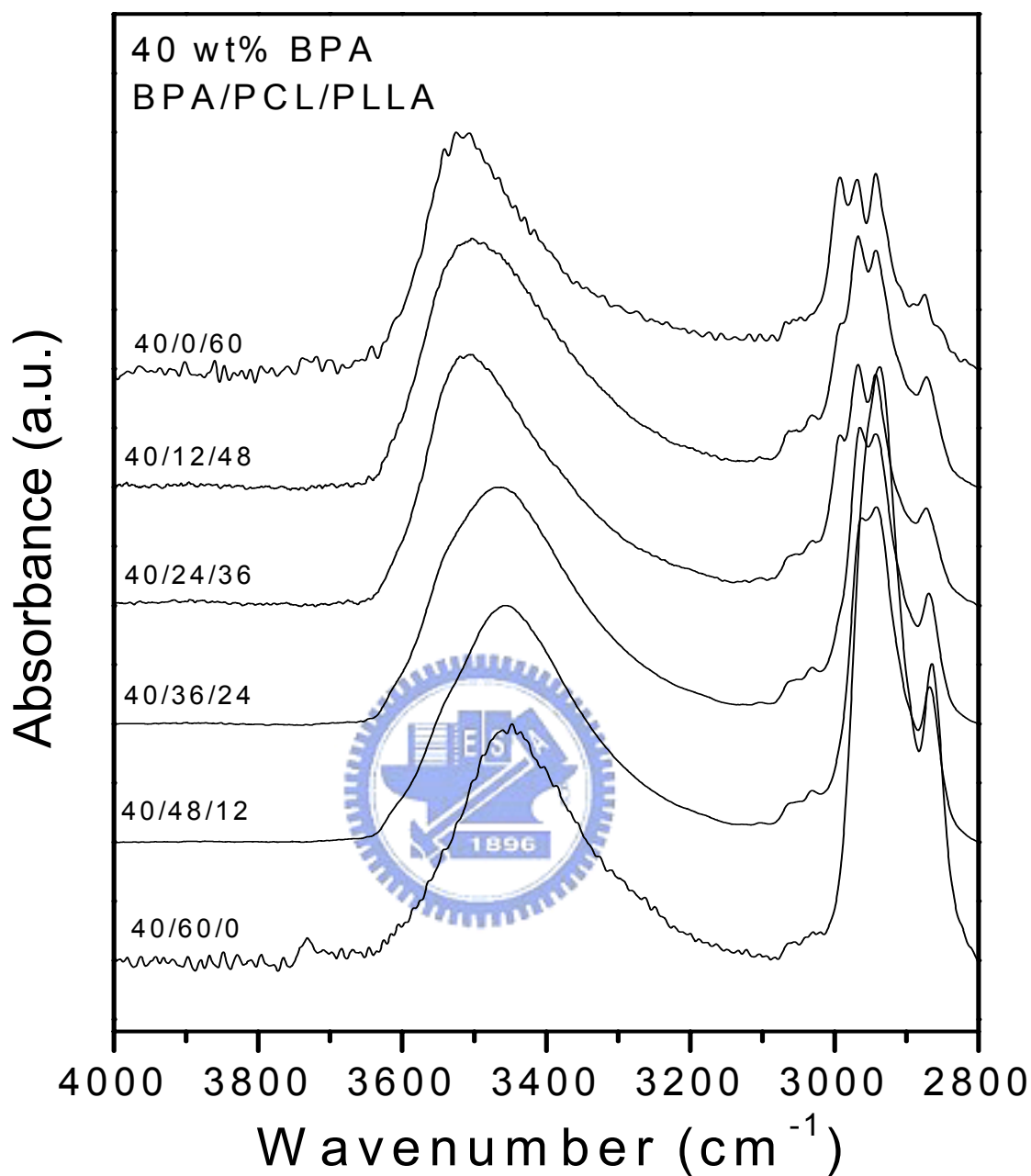


Figure 3-14: Infrared spectra of ternary blend of BPA/PCL/PLLA in the hydroxyl region at 1800–3600 cm^{-1} containing a constant composition 40 wt% BPA.

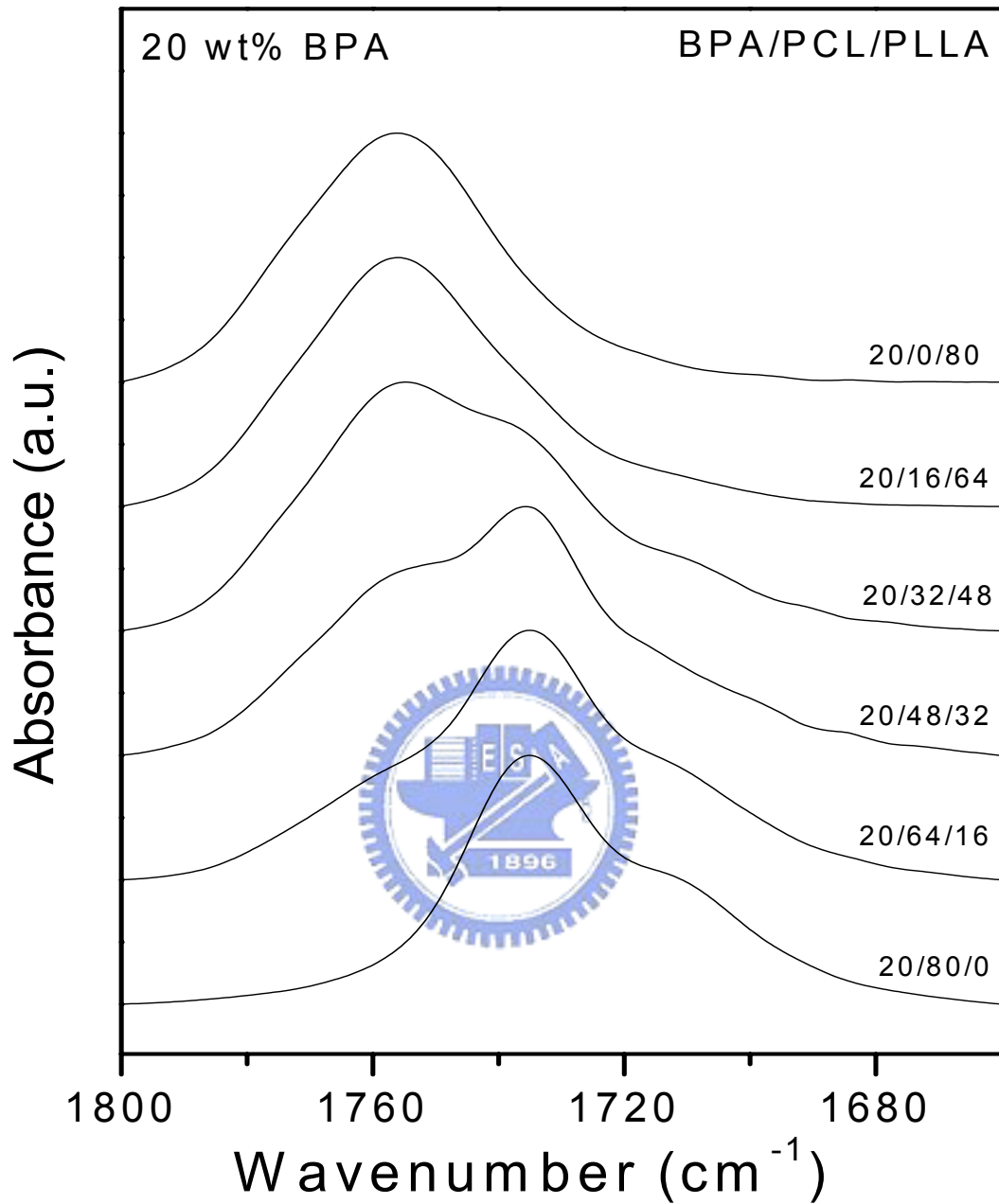


Figure 3-15: Infrared spectra of ternary blend of BPA/PCL/PLLA in the carbonyl region at 1800 cm^{-1} containing a constant composition 20 wt% BPA.

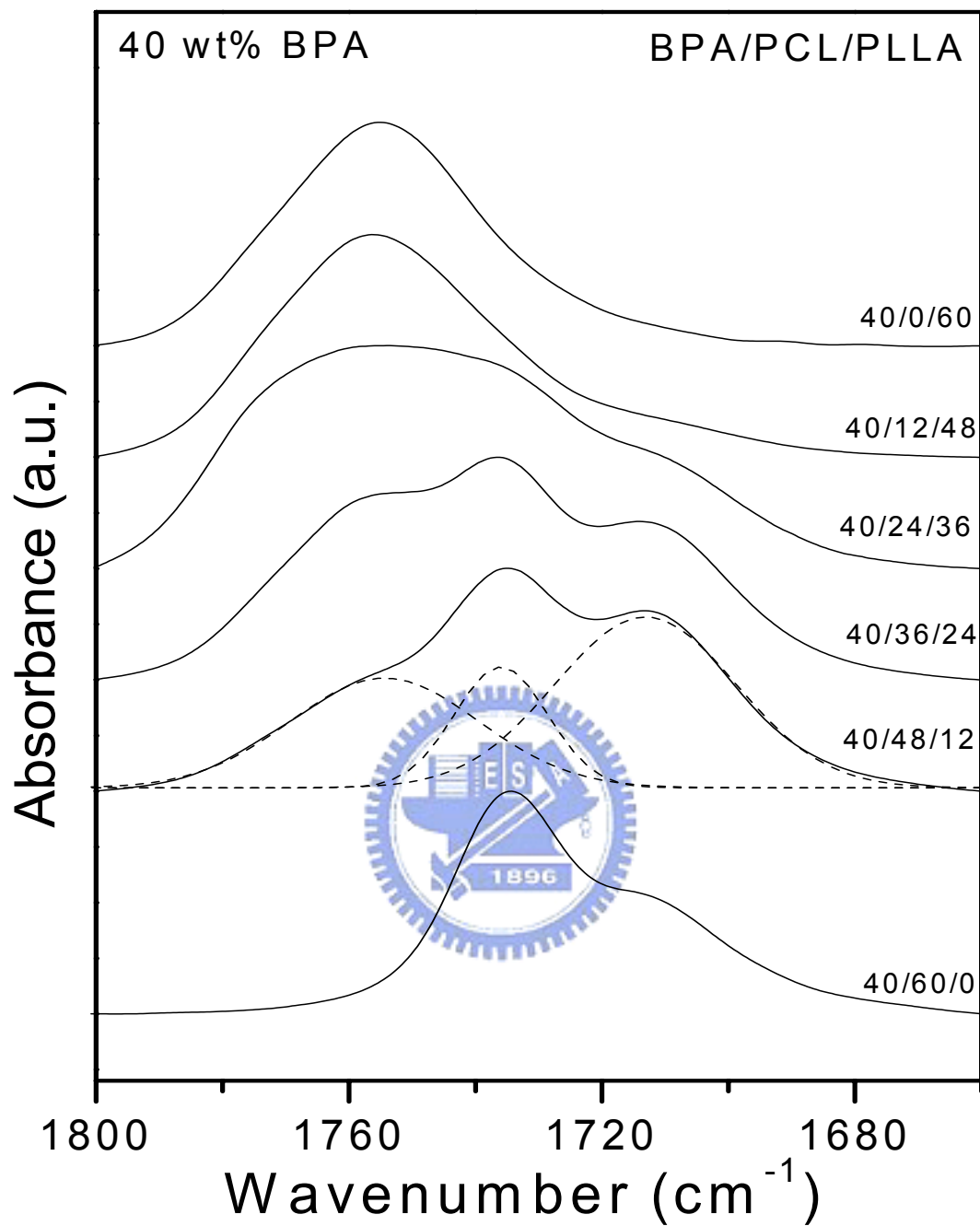


Figure 3-16: Infrared spectra of ternary blend of BPA/PCL/PLLA in the carbonyl region at 1800 cm^{-1} containing a constant composition 40 wt% BPA.

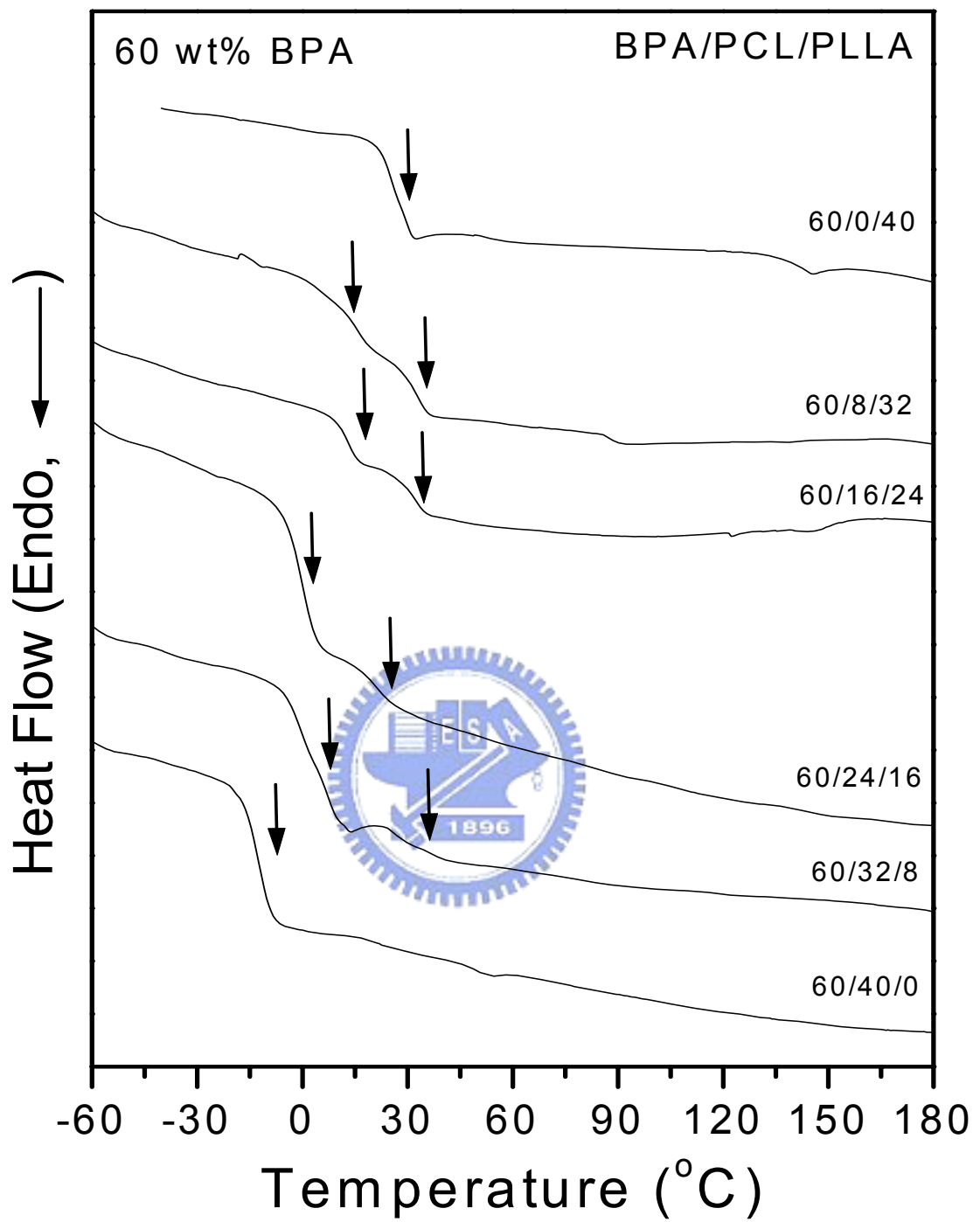


圖3-17: DSC thermograms of BPA/PCL/PLLA ternary blend with various compositions at 60wt% of BPA content.

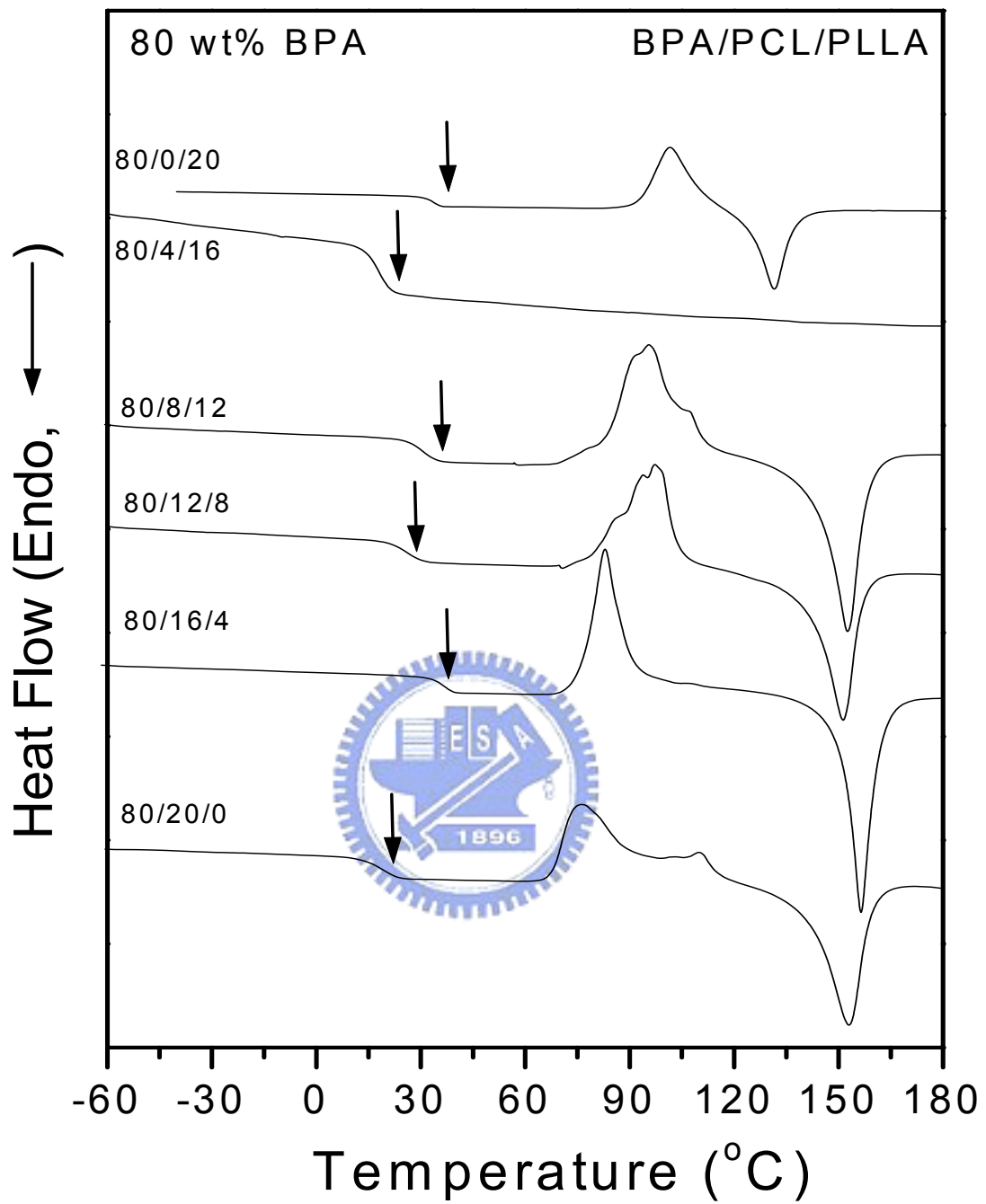


圖3-18: DSC thermograms of BPA/PCL/PLLA ternary blend with various compositions at 80wt% of BPA content.



BPA/PCL/PLLA=60/0/40



BPA/PCL/PLLA=60/08/32



BPA/PCL/PLLA=60/16/24



BPA/PCL/PLLA=60/24/16

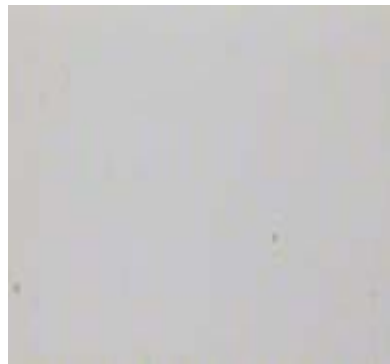


BPA/PCL/PLLA=60/32/08



BPA/PCL/PLLA=60/40/0

圖 3-19: Optical micrographs of BPA/PCL/PLLA ternary blend at 60 wt% of BPA content at 40



BPA/PCL/PLLA=80/0/20



BPA/PCL/PLLA=80/12/08



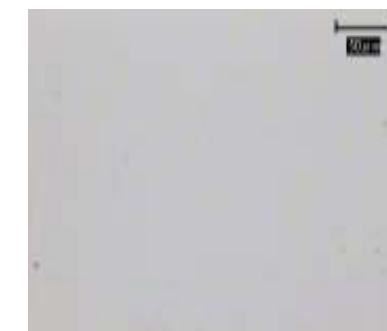
BPA/PCL/PLLA=80/08/12



BPA/PCL/PLLA=80/16/04



BPA/PCL/PLLA=80/08/12



BPA/PCL/PLLA=80/16/04

圖 3-20: Optical micrographs of BPA/PCL/PLLA ternary blend at 80 wt% of BPA content at 40



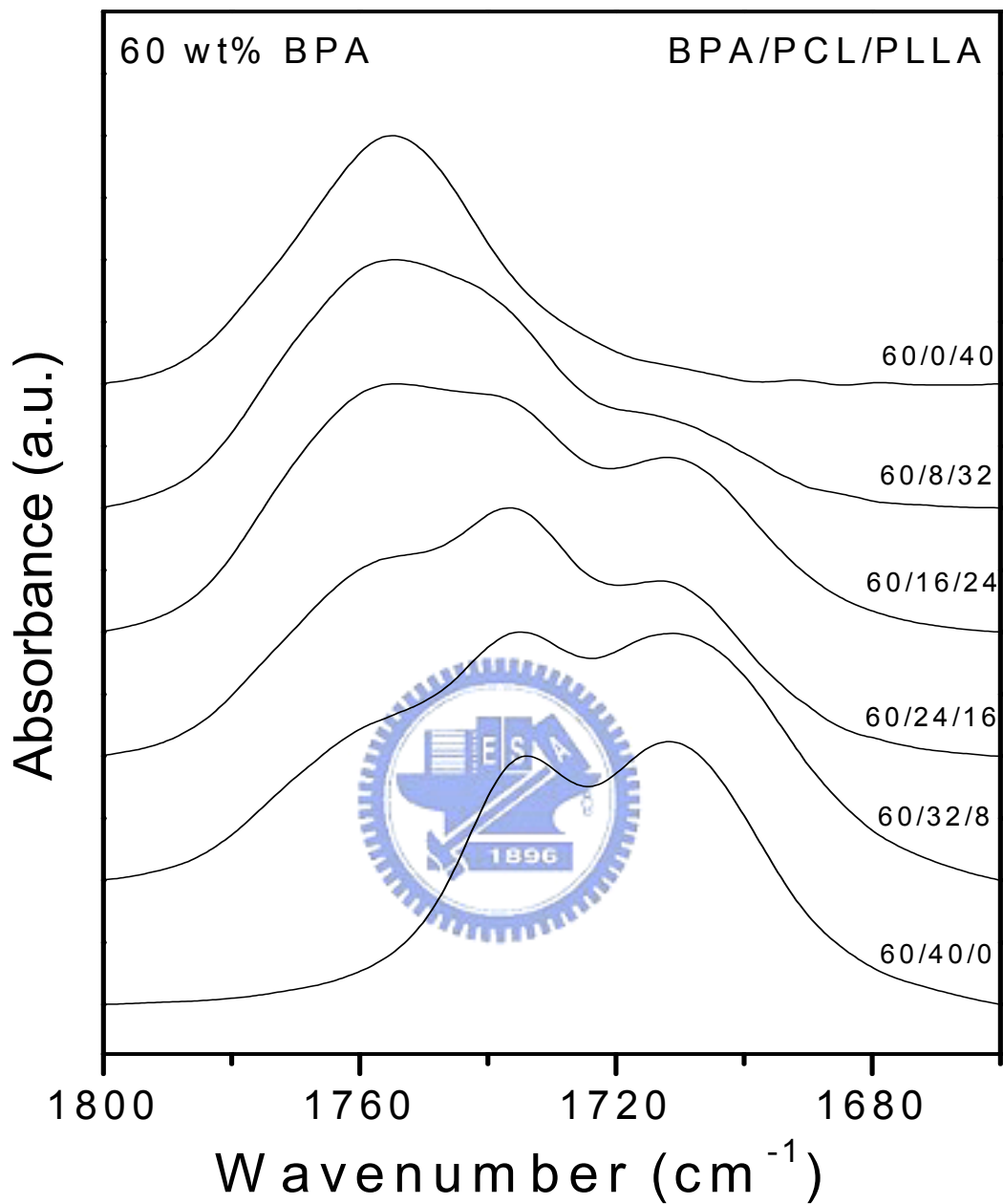


Figure 3-21: Infrared spectra of ternary blend of BPA/PCL/PLLA in the carbonyl region at 1800 cm^{-1} containing a constant composition 60 wt% BPA.

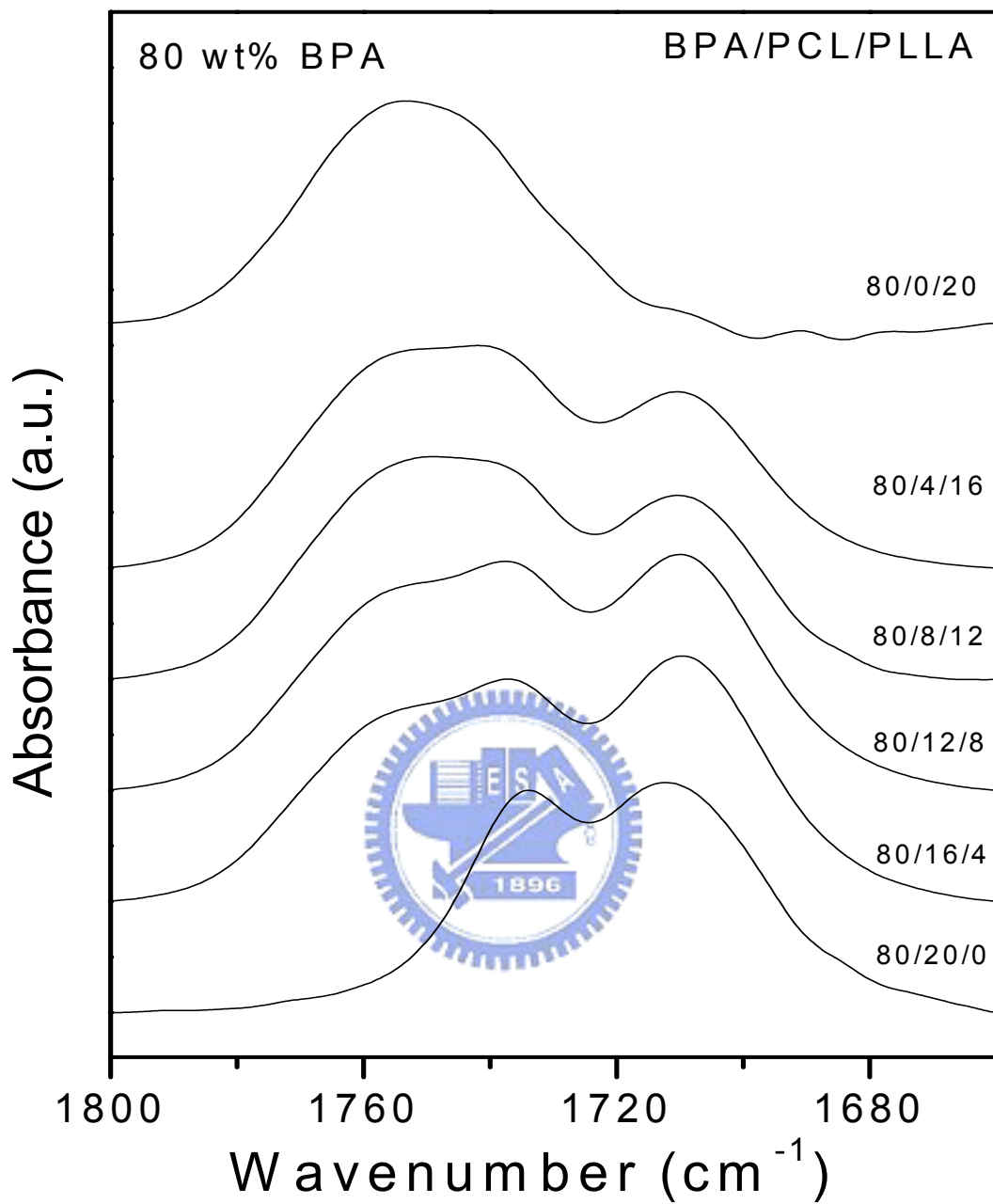
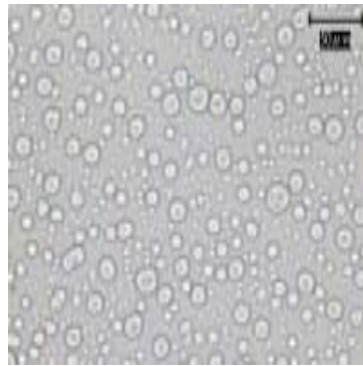


Figure 3-22: Infrared spectra of ternary blend of BPA/PCL/PLLA in the carbonyl region at 1800–1680 cm⁻¹ containing a constant composition 80 wt% BPA.



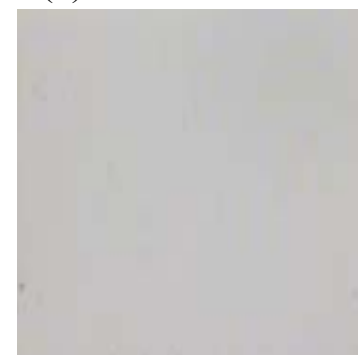
(a) 20/16/64 at 40



(b) 20/16/64 at 115



(c) 20/16/64 at 140



(d) 20/16/64 at 170

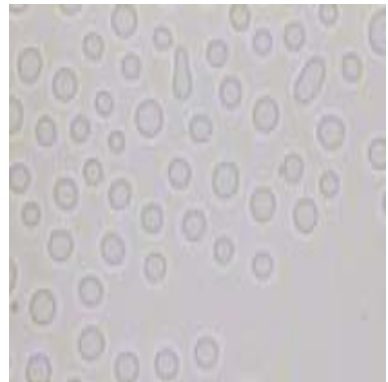
圖 3-23: Optical micrographs of BPA/PCL/PLLA ternary blend with various temperatures at selected compositions.
(a) 20/16/64 at 40 (b) 20/16/64 at 115 (c) 20/16/64 at 140 (d) 20/16/64 at 170



(a) 20/32/48 at 40



(b) 20/32/48 at 92



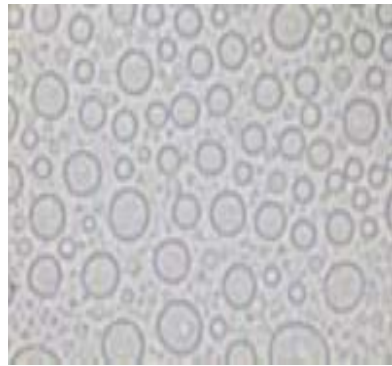
(c) 20/32/48 at 95



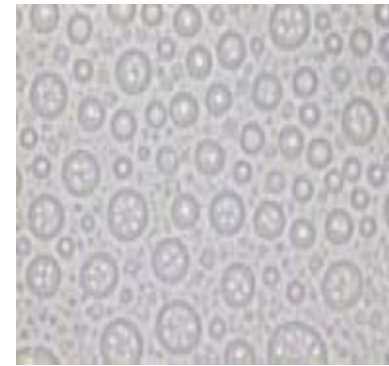
(d) 20/32/48 at 170

圖 3-24: Optical micrographs of BPA/PCL/PLLA ternary blend with various temperatures at selected compositions.

(a) 20/32/48 at 40 (b) 20/32/48 at 92 (c) 20/32/48 at 95 (d) 20/32/48 at 170



(a) 40/12/48 at 40



(b) 40/12/48 at 88

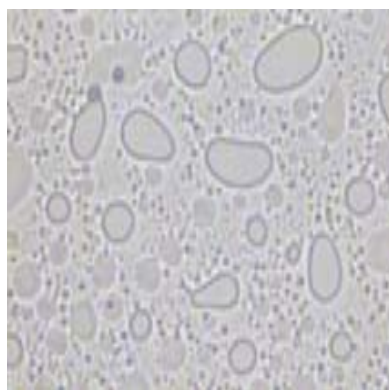


(c) 40/12/48 at 130

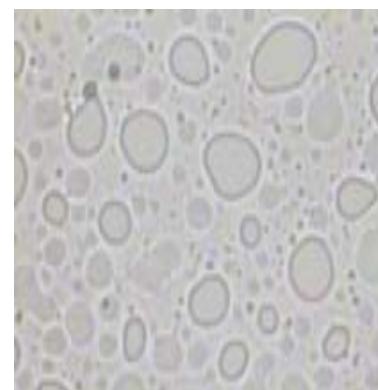


(d) 40/12/48 at 140

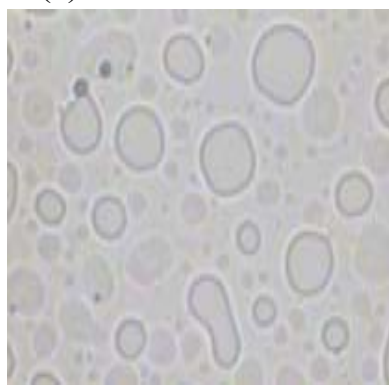
圖 3-25: Optical micrographs of BPA/PCL/PLLA ternary blend with various temperatures at selected compositions.
(a) 40/12/48 at 40 (b) 40/12/48 at 88 (c) 40/12/48 at 130 (d) 40/12/48 at 140



(a) 40/24/36 at 40



(b) 40/24/36 at 88



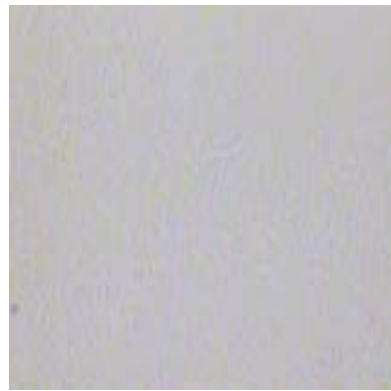
(c) 40/24/36 at 100



(d) 40/24/36 at 148

圖 3-26: Optical micrographs of BPA/PCL/PLLA ternary blend with various temperatures at selected compositions.

(a) 40/24/36 at 40 (b) 40/24/36 at 88 (c) 40/24/36 at 100 (d) 40/24/36 at 148



(a) 40/60 at 40



(c) 40/60 at 150



(b) 40/60 at 88



(d) 40/60 at 200

圖 3-27: Optical micrographs of PCL/PLLA binary blend with various temperatures at selected compositions. (a) 40/60 at 40 (b) 40/60 at 88 (c) 40/60 at 150 (d) 40/60 at 200

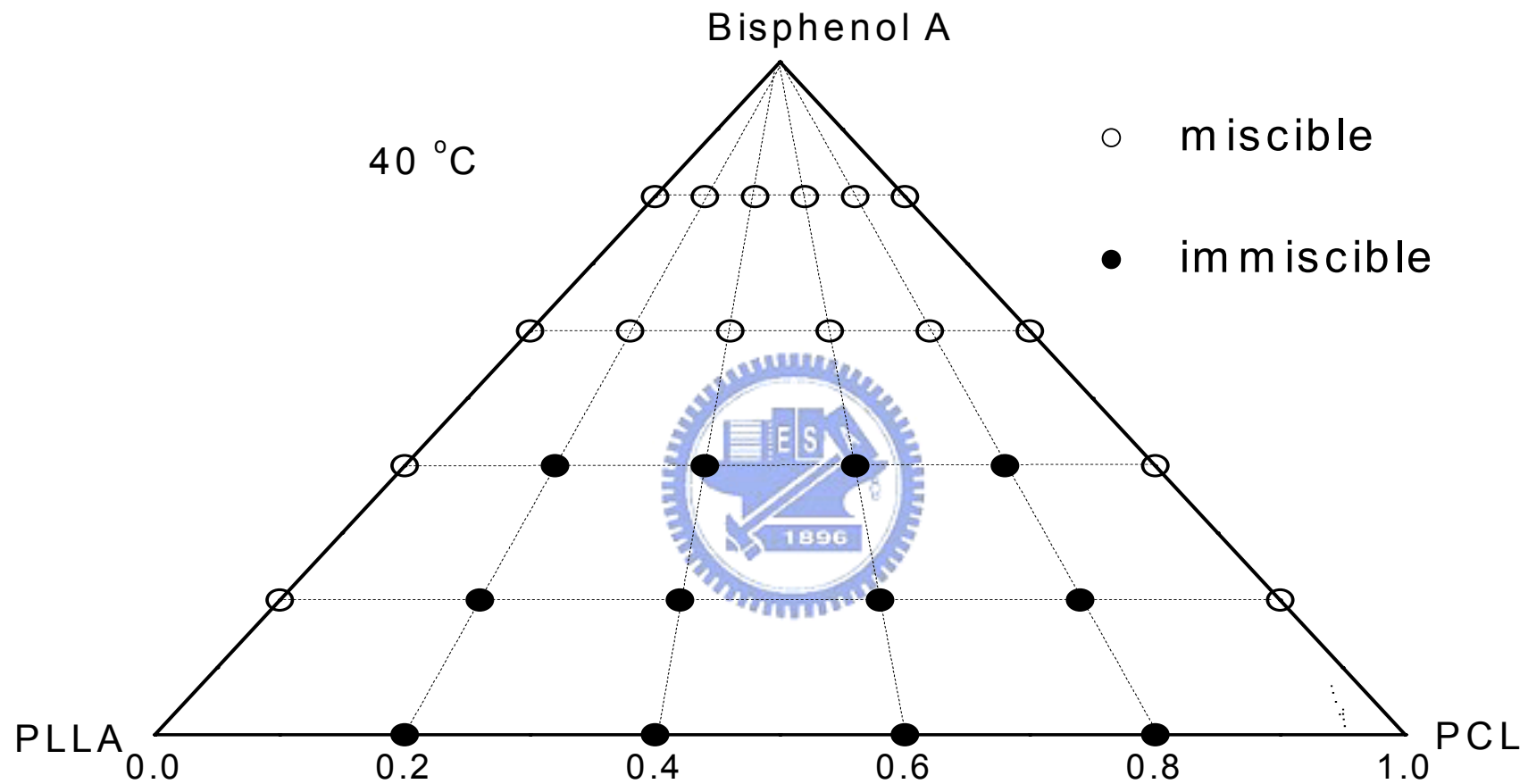


圖3-28: Ternary phase diagram of the BPA/PCL/PLLA system at 40 °C. The open circles represent miscible ternary blend and the full circles represent immiscible ternary blend

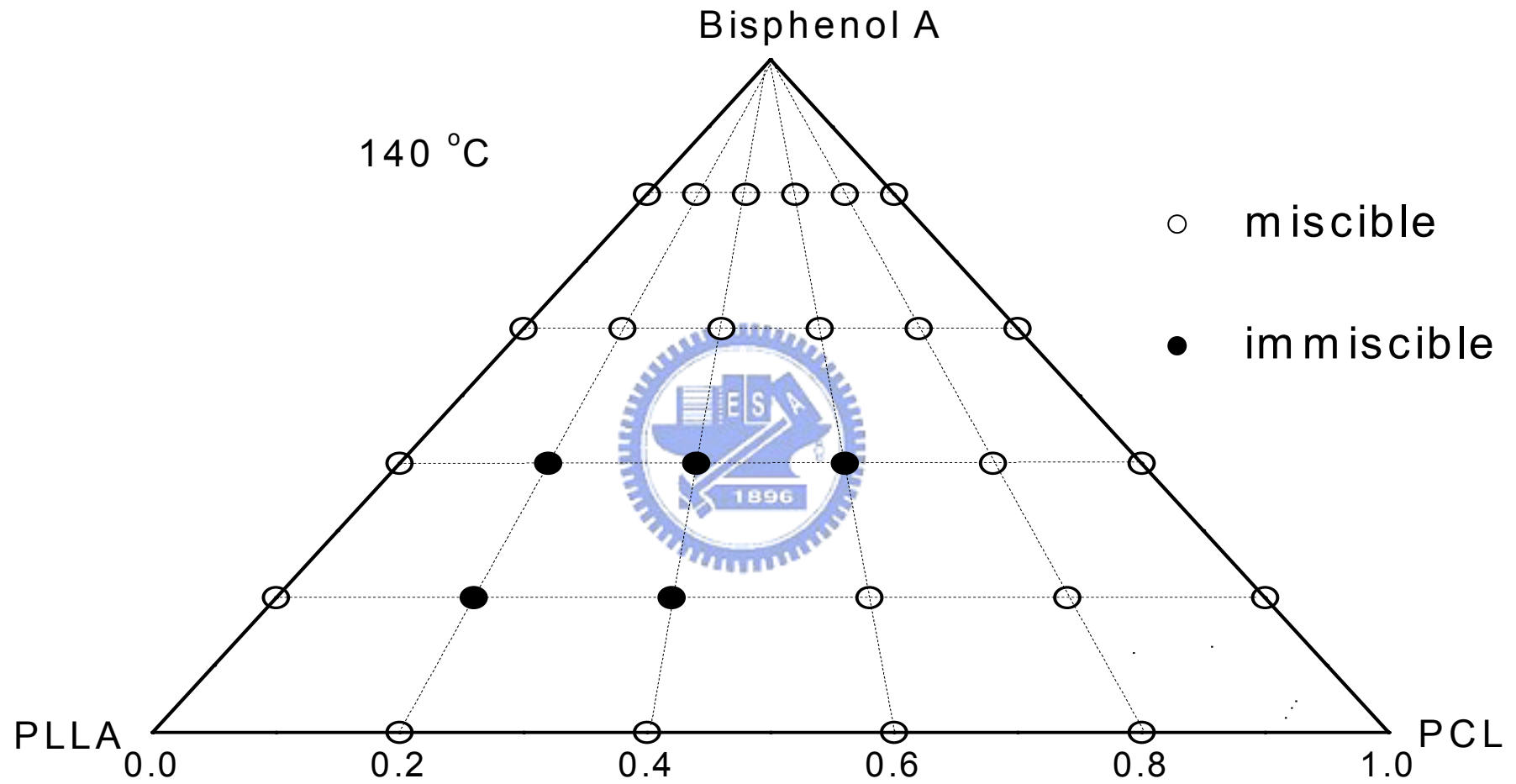


圖3-29: Ternary phase diagram of the BPA/PCL/PLLA system at 140 °C. The open circles represent miscible ternary blend and the full circles represent immiscible ternary blend

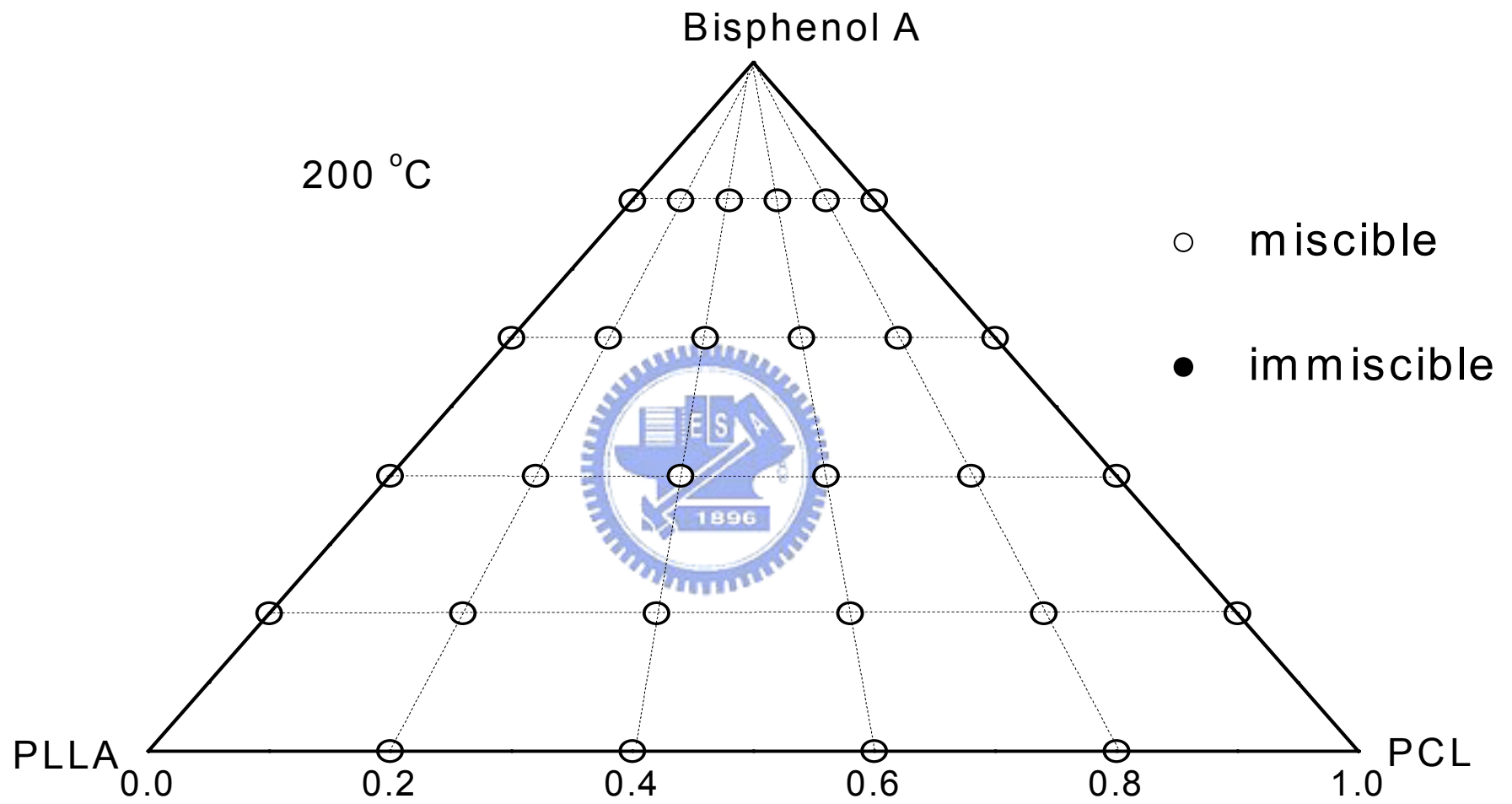


圖3-30: Ternary phase diagram of the BPA/PCL/PLLA system at 200 °C. The open circles represent miscible ternary blend and the full circles represent immiscible ternary blend

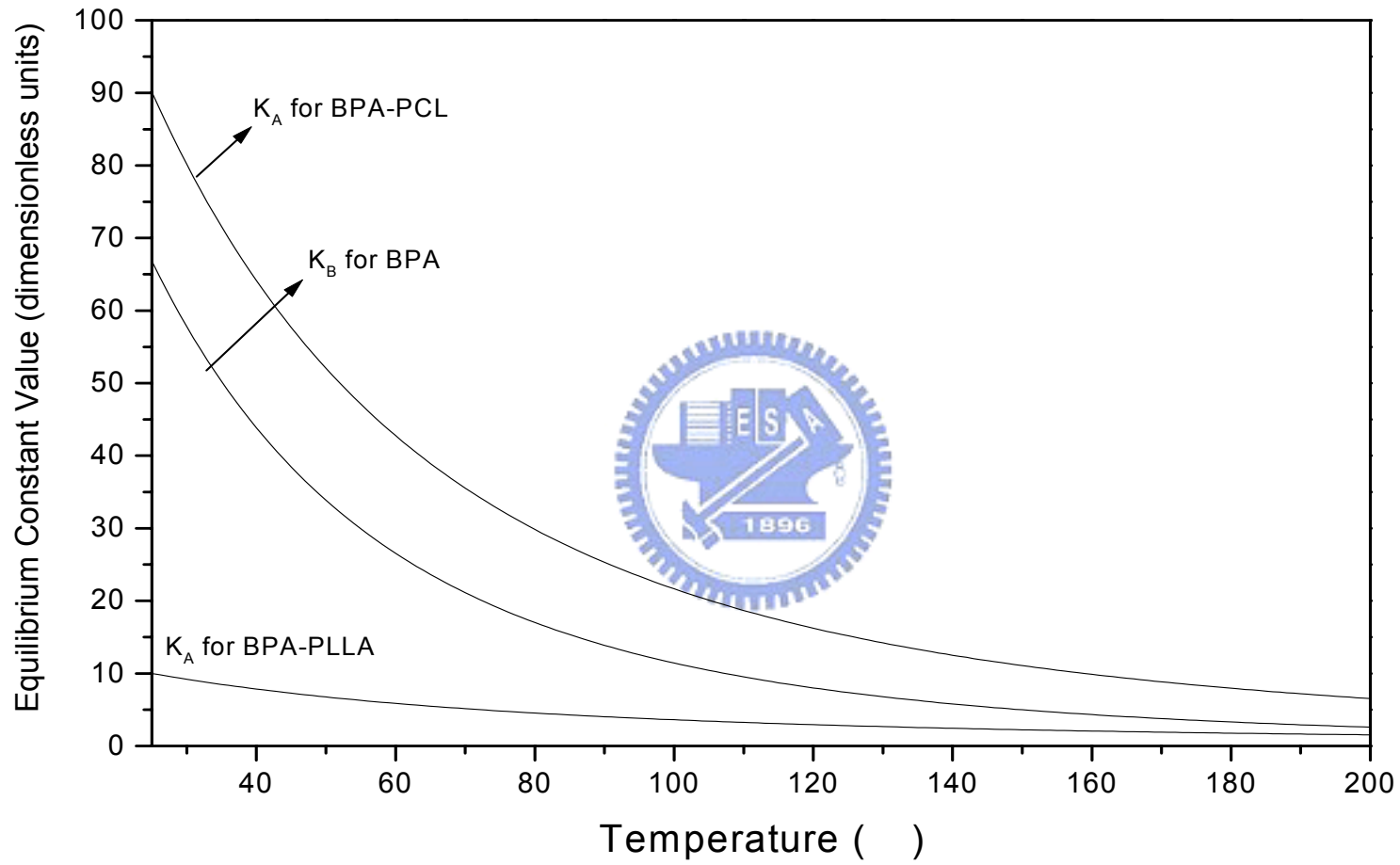
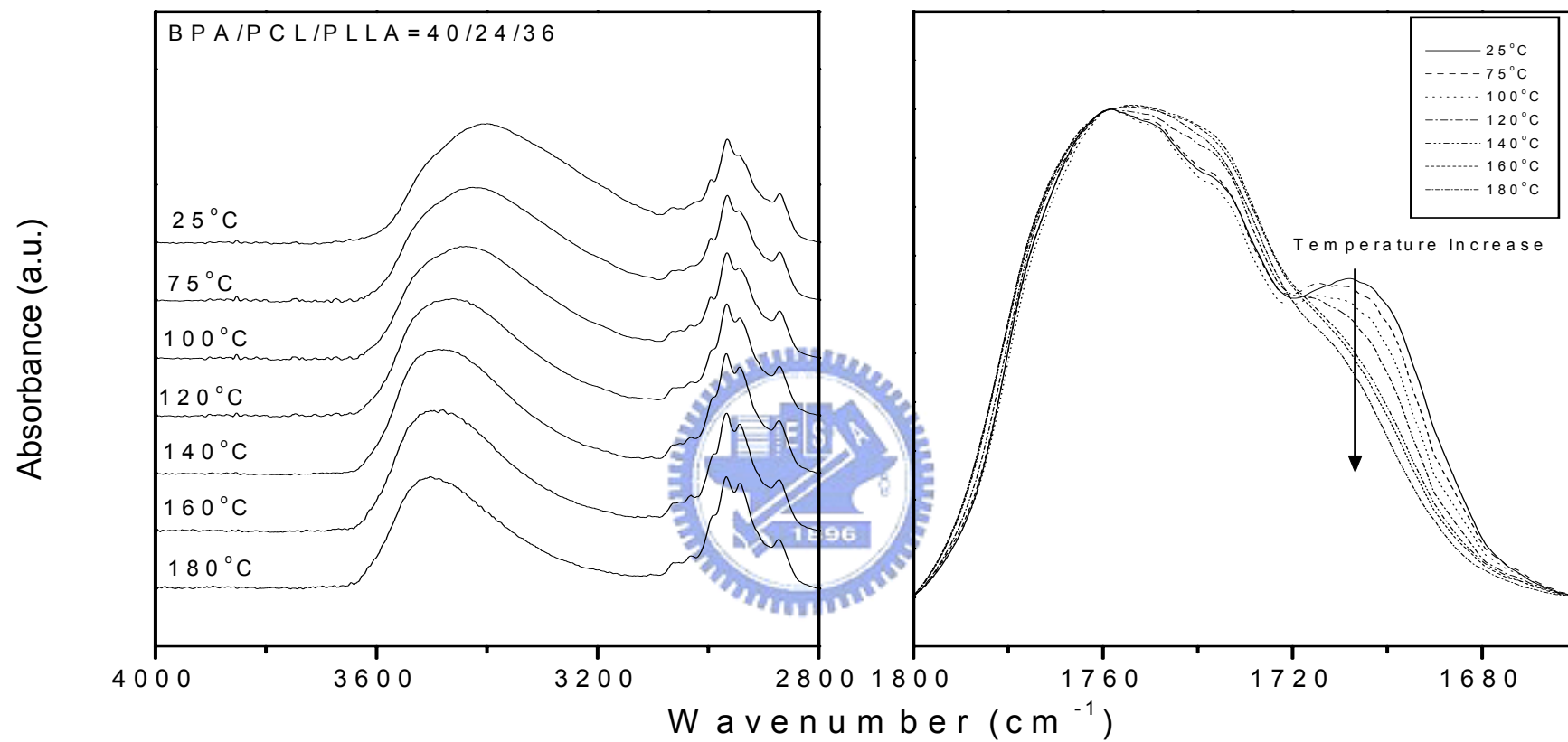


图 3-31: Equilibrium constant values as a function of temperature from 25 to 200 °C.



3-32: FTIR spectra in hydroxyl (a) and carbonyl (b) region for blend BPA/PCL/PLLA = 40/24/36 recorded at various temperatures:

