

# 聚乳酸之乳化及在紙張塗料製備之應用 = Emulsification of polylactic acid and its applications to paper coating and color p

王泰元、彭元興, 余世宗

E-mail: 354820@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

聚乳酸(poly lactic acid, PLA)具有與聚酯類相似的防滲透性, 光澤度、清晰度和加工性與聚苯乙烯相似。其玻璃轉化點低, 比聚烯烴具備更佳的熱塑性。若能將其液化, 除可提升使用靈活度, 亦可與造紙做進一步結合。本研究先探討HLB(hydrophile-lipophile balance, HLB)值及界面活性劑種類對聚乳酸乳化液表面張力之影響, 再利用因子設計, 分析增稠劑添加量、震碎時間及震碎功率對聚乳酸乳化穩定度的交互影響, 並以接觸角測量儀觀測其接觸角度, 再以DLS分析乳化液液滴的尺寸分布, 以期找出乳化穩定度最佳之條件。以最佳乳化穩定度的條件製備聚乳酸乳化液, 並加入奈米絹雲母及微晶纖維素, 製備出複合材乳化液, 再以TEM觀察複合材料與聚乳酸間的包覆情況。將乳化液塗布於紙張, 探討乳化液對抗張強度、防油度、防水度及阻氣度的影響。聚乳酸乳化實驗最佳條件為: 在HLB值13.9, 界面活性劑混合比例為40 %的20AB 45 %的964H 15 %的CDB, 乳化維持時間可達340秒, 以接觸角測量儀觀測其接觸角度為9.4, DLS分析乳化液液滴粒徑為726 nm。加入增稠劑3.5 %, 以180W震碎功率震碎5分鐘, 乳化維持時間可達兩日以上, 乳化液液滴粒徑為537 nm, 接觸角度為69.1。加入0.25 %複合材料後, TEM觀察發現, 聚乳酸可完全包覆複合材料, 形成S/O/W乳化液。將複合材乳化液塗布於紙張上, 以SEM觀察發現, 實驗室自製奈米絹雲母中含大量鹽類, 大顆粒鹽類及微晶纖維素會破壞塗布層, 造成孔洞產生, 塗布紙之抗張強度隨奈米絹雲母以及微晶纖維素增加而下降, 增稠劑的添加亦可提升抗張強度, 但影響程度低, 塗布量上升後, 抗張強度也隨之上升。絹雲母及纖維素的添加比例提高, 塗布紙的防油度隨之下降。塗布量增加, 塗布層厚度較厚, 防油的效果較佳。增稠劑的添加比例提高, 可使塗布紙的防油度增加。聚乳酸複合材塗料, 防水效果差。塗布量較高時, 因塗布層較厚, 防水效果高於低塗布量。在塗布量較低時, 其阻氣效果極差。塗布量高, 因其厚度較厚, 空氣仍無法穿透, 故阻氣度較佳。且聚乳酸薄膜本身阻氣效果良好。

關鍵詞: 聚乳酸、奈米絹雲母、微晶纖維素、乳化、HLB值、接觸角度

## 目錄

封面內頁

簽名頁

中文摘要 iii

英文摘要 v

誌謝 vii

目錄 viii

圖目錄 xi

表目錄 xiii

第一章 前言 1

1.1 研究起源 1

1.2 研究動機 2

1.3 研究目的 2

第二章 背景資料 4

2.1 聚乳酸 4

2.2 絹雲母 5

2.3 纖維素 5

2.4 複合材 6

圖2.1 纖維素分子圖 6

圖2.2 纖維素的結晶區與非結晶區 6

圖2.3 複合材料組成型態示意圖 7

2.5 乳化原理與簡介 8

圖2.4 乳化狀態示意圖 8

2.6 乳化液的不穩定性	9
圖2.5 乳化液種類示意圖	9
2.7 界面活性劑	10
圖2.6 乳化液不穩定狀態示意圖	10
2.8 HLB值	11
2.9 影響乳化的因素	12
圖2.7 乳化型態轉換原理(W / O型乳液)	13
圖2.8 乳化型態轉換原理(O / W型乳液)	13
圖2.9 電雙層形成原理	15
第三章 文獻回顧	16
3.1 乳化條件之影響	16
表3.1 粒徑大小與外觀關係表	16
3.2 乳化方式之影響	22
表3.2 乳化條件影響之研究	20
表3.3 乳化方式之研究	23
3.3 相關專利技術	24
表3.4 相關專利技術	25
3.4 複合材料種類	26
表3.5 複合材料之研究	28
3.5 聚乳酸複合材料之製備	29
第四章 實驗設計與方法	31
4.1 實驗目的	31
4.2 實驗設計與方法	31
表3.6 聚乳酸複合材料之製備	31
圖4.1 實驗架構	33
4.3 實驗材料	34
4.4 實驗設備	34
4.5 聚乳酸乳化實驗	35
圖4.2 聚乳酸乳化實驗流程圖	36
表4.1 HLB值因素條件	36
表4.2 界面活性劑添加種類因素條件	37
4.5.1 聚乳酸乳液製備步驟	38
4.5.2 接觸角分析儀分析步驟	38
4.5.3 DLS分析步驟	39
4.6 聚乳酸乳化條件實驗	39
圖4.3 聚乳酸乳化條件實驗流程圖	40
表4.3 以3因子中心混層設計因素條件	41
表4.4 以3因子中心混層設計之試驗矩陣	41
4.7 聚乳酸複合材乳液實驗	42
圖4.4 聚乳酸複合材乳液實驗流程圖	42
4.7.1 聚乳酸複合材乳液實驗步驟	43
4.7.2 TEM分析步驟	43
4.8 聚乳酸複合材乳液塗布實驗	44
圖4.5 聚乳酸複合材乳液塗布實驗流程圖	45
圖4.6 聚乳酸複合材薄膜組氣度實驗流程圖	45
第五章 結果與討論	46
5.1 聚乳酸乳化	46
5.1.1 HLB值對聚乳酸乳化之影響	46
表5.1 HLB值對接觸角、粒徑及乳化維持時間之影響	47
圖5.1 HLB值15.6接觸角	48
圖5.2 HLB值12.1接觸角	48
圖5.3 HLB值13.2接觸角	48

圖5.4 HLB值13.65接觸角 48

圖5.5 HLB值15.15接觸角 48

圖5.6 HLB值13.9接觸角 48

## 5.1.2 界面活性劑種類對聚乳酸乳化之影響 49

圖5.7 乳化穩定狀態 50

圖5.8 乳化分層狀態 51

圖5.9 陰離子+非離子沉澱分層 51

圖5.10陰離子+非離子放置一個月 52

表5.2 界面活性劑種類組別編號 53

表5.3 界面活性劑種類乳化效果 54

## 5.2 聚乳酸乳化條件實驗 55

5.2.1 增稠劑及震碎對聚乳酸乳化影響 55

表5.4聚乳酸乳化條件實驗效應代數符號 55

表5.5增稠劑及震碎對聚乳酸乳化影響 57

## 5.3 聚乳酸複合材乳化液實驗 58

表5.6聚乳酸乳化條件之效應分析評估表 58

圖5.11 聚乳酸液滴(x20000) 59

圖5.12 聚乳酸包覆絹雲母及結晶鹽(x20000) 59

圖5.13 聚乳酸包覆纖維素(x20000) 60

圖5.14 聚乳酸包覆結晶鹽圖(x20000) 60

圖5.15聚乳酸+絹雲母薄膜圖(x1000) 61

圖5.16聚乳酸+絹雲母薄膜圖(X2000) 61

## 5.4 聚乳酸複合材乳化液塗布實驗 62

圖5.17聚乳酸+纖維素薄膜圖(x1000) 62

圖5.18聚乳酸+纖維素薄膜圖(x2000) 62

圖5.19 低塗布量聚乳酸塗布紙SEM圖(x100)(x550) 63

圖5.20 低塗布量聚乳酸+絹雲母塗布紙SEM圖(x100)(x550) 63

圖5.21 低塗布量聚乳酸+纖維素塗布紙SEM圖(x100)(x550) 64

圖5.22 高塗布量聚乳酸塗布紙SEM圖(x100)(x550) 64

圖5.23 高塗布量聚乳酸+絹雲母塗布紙SEM圖(x100)(x550) 65

圖5.24 高塗布量聚乳酸+纖維素塗布紙SEM圖(x100)(x550) 66

圖5.25 低塗布量聚乳酸薄膜(X100)(x550) 66

圖5.26 低塗布量聚乳酸+絹雲母薄膜(x100)(x550) 67

圖5.27 高塗布量聚乳酸+絹雲母薄膜(X100)(X550) 67

表5.7 聚乳酸複合材乳化液塗布實驗效應代數符號 68

表5.8 聚乳酸複合塗料編號 68

表5.9 塗布紙塗布量表(奈米絹雲母) 69

表5.10 塗布紙塗布量表(微晶纖維素) 69

### 5.4.1 塗布原紙之抗張強度實驗 70

表5.11 塗布紙抗張強度(奈米絹雲母) 71

表5.12 塗布紙抗張強度(微晶纖維素) 71

表5.13 塗布紙抗張強度效益分析評估(奈米絹雲母) 72

### 5.4.2 塗布原紙之防油度實驗 73

表5.14 塗布紙抗張強度效益分析評估(微晶纖維素) 73

表5.15 塗布紙防油度(奈米絹雲母) 74

### 5.4.3 塗布原紙之防水度實驗 75

表5.16 塗布紙防油度(微晶纖維素) 75

表5.17 塗布紙防水度(奈米絹雲母) 76

表5.18 塗布紙防水度(微晶纖維素) 77

表5.19 塗布紙防水度效應分析評估(奈米絹雲母) 78

表5.20 塗布紙防水度效應分析評估(微晶纖維素) 79

### 5.4.4 聚乳酸複合材薄膜阻氣實驗 80

表5.21 聚乳酸複合材薄膜阻氣度(奈米絹雲母) 80

表5.22 聚乳酸複合材薄膜阻氣度(微晶纖維素) 81

第六章 結論與建議 82

6.1 結論 82

6.2 建議 83

參考文獻 85

附錄 90

## 參考文獻

- 1.王秀華(2002), 木材化學及其應用, 國立編譯館 2.北原文雄、玉井康勝、賴耿陽(1988), 界面活性劑, 復漢出版社有限公司, 台南 3.江明峰(2003), 聚乳酸蒙脫土奈米複合材料之製備與物性研究, 碩士論文, 國立中興大學材料工程學研究所, 台北 4.曲萍、張力平、段久芳、曹羽(2009), 纖維素/聚乳酸複合材料的研究, 林產化學與工業, 29:179-186 5.余明宏(2005), 含醯胺之聚醚胺衍生物插層黏土與氫鍵作用機制, 碩士論文, 國立中興大學化學工程研究所 6.辛長征、王利娜(2010), 界面聚合法製備相變微膠囊的乳化效果, 天津工業大學學報, 29(3):11-14 7.李嘯風、陳志榮、李浩然、劉迪霞、韓世鈞, Span80-Tween-菜油-水乳化體系中最佳HLB值與乳化劑總用量的關係, 博士論文, 中國科學院上海冶金研究所 8.吳東垠(2010), 乳化劑和分散相含量對乳液黏度的影響, 西安交通大學學報, 44(11):6-11 9.吳振森(2001), 微晶纖維素的製程因子對其材質與機械性能及應用功能性的影響, 博士論文, 臺北醫學大學藥學研究所, 台北 10.吳海濱、劉志華、武六旺、張紅梅(2008), 綠色可降解塑料聚乳酸研究進展, 太原科技, 10:12-14 11.吳聖文(2005), 油水乳液乳化穩定性及其液滴燃燒特性之研究, 碩士論文, 國立台灣大學機械工程學研究所, 台北 12.邵俊、趙耀明(2010), 聚乳酸/DMSO 增塑澱粉複合材料的製備與表徵, 塑料工業38(2):8-11 13.何宗祐(2007), 向陽絹雲母水熱合成方沸石、氫氧鈣霞石及氫氧方鈉石之研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學研究所, 台南 14.溫志國(2007), 高陽離子交換當量黏土/壓克力樹脂奈米複材之製備與性質研究, 碩士論文, 中原大學化學研究所, 台灣 15.洪永章(2008), 聚乳酸二氧化矽奈米複合材料的製備與特性之研究, 碩士論文, 國立成功大學化學研究所, 台南 16.林銘澤(2007), 生物可分解性聚乳酸之特性、應用及分解, 碩士論文, 大同大學生物醫學系研究所, 台北 17.陳時欣(2005), 蔗糖酯對奈米/次微米纖維素懸浮液穩定性之研究, 碩士論文, 國立台灣大學食品科學研究所, 台北 18.陳仕宏(2001), 向陽絹雲母之粒徑縮減研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所, 台灣 19.翁崇堯(2009), 棉漿奈米纖維素製備及其與奈米絹雲母用於改善聚乳酸複合材之物理性質研究, 碩士論文, 大葉大學環境工程學研究所, 彰化 20.康萬利、張雪娜、張春龍(2008), 鹼水煤油驅油體系乳化的最佳條件, 大慶石油學院學報, 32(1):31-34 21.馮輝霞(2009), 聚乳酸/有機蒙脫土奈米複合材料的製備及結構表徵, 塑料工業, 37(2):43-46 22.傅明連、鄭炳雲(2010), 陰/陽離子界面活性劑混合體系效果研究, 莆田學院學報, 17(5):78-80 23.張清心、吳文智(2009), 聚乳酸澱粉配方及其製備方法, 專利發明, 偉盟工業股份有限公司, 中華民國專利編號200930744 24.黃國晃(2007), 以機械攪磨及化學剝層製備雲母微粒之探討, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學研究所, 台南 25.趙承琛(1988), 界面科學特論, 復文圖書有限公司, 台南 26.趙承琛(1990), 界面活性劑化學, 復文圖書有限公司, 台南 27.趙承琛(1995), 界面科學基礎, 台灣復文興業股份有限公司, 台南 28.廖明隆(1989), 界面化學與界面活性劑, 文源書局有限公司, 台北 29.劉威良(2005), 柴油、水和醇類乳液液滴之燃燒現象的研究, 碩士論文, 國立台灣大學機械工程研究所, 台北 30.鄧遲、陳清宇、魯雄、周紹兵、屈樹新、翁傑第(2008), 奈米磷灰石/D, L 型乳酸生物複合材料製備與力學性能, 醫用生物力學, 23(5):385-388 31.謝文展(2007), 絹雲母奈米及製程開發, 碩士論文, 大葉大學環境工程學研究所, 彰化 32.謝世璋(2006), 聚乳酸與纖維素醋酸丙酸酯混合系統之研究, 碩士論文, 東海大學化學工程研究所, 台中 33.蘇玉燕、蔡琦、主月花、張乃方(2008), 界面活性劑在化妝品乳液之物性分析, 美容科技學, 5(2):89-94 34.蘇仁偉(2010), 奈米級絹雲母插層製層之研究, 大葉大學環境工程學系研究所, 碩士論文, 彰化 35.蘇尹翎(2007), 雙乳化法製備生物可分解聚酯奈米微粒之藥釋釋放之研究, 碩士論文, 淡江大學化學工程與材料工程學研究所, 台北 36.蘇陳泓學(2007), 生質柴油、水和醇類直接乳化穩定性及燃燒現象研究, 碩士論文, 國立台灣大學機械工程學研究所, 台北 37.上海情報服務平臺(2010), [www.istis.sh.cn](http://www.istis.sh.cn) 38.中國製造網(2010), <http://cn.made-in-china.com> 39.中國百科網頁(2010), <http://www.chinabaike.com> 40.Cosgrove, D. J. 1998. Cell Walls: Structures, Biogenesis, and Expansion. In: Plant Physiology, In L. Taiz and E. Zeiger, eds. Sunderland: Sinauer Associates, Inc. 41.Edwards DA. 2003. Preparation of novel particles for inhalation, United States Patent US 6652837B1 42.Liu R, Ma GH, Meng FT, Su ZG. 2005. Preparation of uniform-sized PLA microcapsules by combining Shirasu porous glass membrane emulsification technique and multiple emulsion-solvent evaporation method. Journal of Controlled Release 103:31 – 43 43.Meng FT, Ma GH, Qiu W, Su ZG. 2003. W/O/W double emulsion technique using ethyl acetate as organic solvent: effects of its diffusion rate on the characteristics of microparticles. Journal of Controlled Release 91:407 – 416 44.Morita T, Sakamura Y, Horikiri Y, Suzuki T, Yoshino H. 2000. Protein encapsulation into biodegradable microspheres by a novel S/O/W emulsion method using poly(ethylene glycol) as a protein micronization adjuvant. Journal of Controlled Release 69:435 – 444 45.Murakami H, Kobayashi M, Takeuchi H. 2000. Further application of a modified spontaneous emulsification solvent diffusion method to various types of PLGA and PLA polymers for preparation of nanoparticles. Powder Technology 107:137 – 143 46.Petersson L, Oksman K. 2006. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. Compos Sci Technol 66:2187-2196. 47.Shastri VP, Sy JC, Chen IW, 2007. Emulsion-based control of electrospun fiber morphology. United States Patent US 20070141333A1 48.Shastri VP, Sy JC. 2008. Modulation of drug release rate from electrospun fibers. United States Patent US 20080220054A1