

聚乳酸／氧化石墨烯複合材料之製備與性質

歐珍方* 詹軒竺

國立勤益科技大學化工與材料工程系

摘要

以溶液混合法將氧化石墨烯(GO, graphene oxide)加入聚乳酸(PLA)製備複合材料，探討 GO 含量對於 PLA 的熱性質(thermal properties)、結晶行為、抗拉性質(tensile properties)與阻水性質(watervapor barrier)的影響。本研究於 PLA 內添加 0.1~10 wt% GO，由結果顯示，複合材料之熱裂解溫度(T_d)隨著 GO 含量增加而升高，含 10wt% GO 複合材料具有最高之 T_d 比純 PLA 提高了 28°C。含 10 wt% GO 複合材料具有最高之 T_g 、 T_c 、 T_{m1} 與 T_{m2} ，與純 PLA 比分別提高了 4.8°C、19°C、10°C 與 9°C。複合材料之抗張強度(TS)與彈性模數(E)皆隨著 GO 含量增加至 0.5 wt% GO 達最大值，然後隨著 GO 含量增加至 10 wt% 而下降。與純 PLA 比較，含 0.5 wt% GO 複合材料具有最高抗張強度與彈性模數，分別提高了 44.5% 與 68.1%。複合材料之水氣透過率(water vapor transmission rate, WVTR)皆比純 PLA 低，含 0.5 wt% GO 複合材料水氣透過率比純 PLA 降低了 46.6%。

關鍵詞：氧化石墨烯，複合材料，抗拉性質，水氣透過率

The production and properties of polylactide composites filled with graphene oxide

Cheng-Fang Ou*, Hsuan-Chu Chan

Department of Chemical and Materials Engineering, National Chin-Yi University of Technology, Taiwan

ABSTRACT

Composites were produced by solution blending polylactide (PLA) with graphene oxide (GO). The objective of this study is to investigate the effect of graphene oxide content on the thermal stability, crystallization behavior, tensile properties and water barrier property of PLA. The temperature of maximum decomposition rate (T_d) of the PLA/GO composites continuously increased with increasing GO content. The value of T_d for composite with 10 wt% GO can be raised by 28°C. The composite with 10 wt% GO has the maximum values of T_g 、 T_c 、 T_{m1} and T_{m2} which were 4.8°C、19°C、10°C and 9°C higher than those of neat PLA, respectively. The tensile strength (TS) and Young's modulus (E) of the composites increased with the GO content from 0 to 0.5wt%, and then they were decreased as the content of GO reached 10 wt%. The tensile strength and Young's modulus of composite with 0.5wt% GO were increased by 44.5% and 68.1%, respectively, compared with neat PLA. The water vapor transmission rate(WVTR) of composite with 0.5wt% GO showed a 46.6% decrease compared to neat PLA.

Keywords: graphene oxide, composites, tensile properties, water-vapor transmission rate

文稿收件日期 103.10.07; 文稿修正後接受日期 104.03.27 ;*通訊作者
Manuscript received October 07 ,2014; revised March 27, 2015 ;*Corresponding author

一、前言

近年來塑膠廢棄物所產生的汙染，嚴重造成溫室效應、空氣汙染等環保議題，一般所使用的塑膠以石油為基質，不可再生、密度高、無法自然分解，容易導致大量廢棄物堆積。多年來，一些廠商聲稱他們的塑膠能生物分解，但是一旦實際堆肥化，這些產品卻僅崩解為碎片而形成大量、肉眼不易察覺的塑膠殘渣。如果要將它們移除並加以掩埋，必須耗費大筆經費。因此這些產品對環境不友善，讓許多使用者心生懷疑與困惑。目前流通於市面上標榜著環保塑膠的種類大致可分為三種；

1. 光降解性可分解塑膠：

主要以傳統塑膠(PS、PE、PP 等)添加感光性藥劑或導入感光性官能基，廢棄後之產品，藉由吸收陽光中紫外線輻射能量，促使高分子鏈結斷裂以達到塑膠體碎裂效果。此類之塑膠體因必須吸收陽光中之熱能，如掩埋於土壤中則可能無法分解，且所使用之添加之光敏促進劑具有毒性，降解後溶入土壤及河川中可能危害土壤及環境。

2. 崩解性可分解塑膠：

成份主要是以傳統塑膠(PS、PE、PP 等)採比例方式添加澱粉或生物發酵物的成份，廢棄後之產品，藉由製品中的澱粉或發酵物的成份誘使環境中普遍存在之微生物產生吞嚥，以弱化塑膠體物性並崩解。此種類之塑膠體，因吞嚥過程中只消耗澱粉或生物發酵物成份，塑膠材質部份的物性並不會改變，換言之，塑膠材質部份於本體崩解後仍存在並不會分解。此類之塑膠使用上可能會造成回收之困擾，而且無法作堆肥化利用。

3. 生物分解性塑膠：

以天然高分子或脂肪族之聚酯類為基

質，如聚乳酸(PLA, polylactide)。利用環境中的溫度、濕度及微生物，先將高分子量產品水解為低分子量後，再藉由微生物予以吞嚥，最後分解成二氧化碳、水及生物基質。故分解後不但無環境污染之虞，所產生之生物基質還有利於土壤。

聚乳酸具有環保、無毒性、可完全分解等優點，聚乳酸之原料乳酸(lactic acid)，可由玉米類的植物中取得澱粉經醱酵後製得，再經由縮合聚合反應將乳酸聚合成低分子量之聚乳酸，再利用偶合劑(coupling agent)將低分子量的聚乳酸聚合成具有良好機械物性的高分子量聚乳酸，可開發成包裝材料、纖維、不織布和薄膜等產品[1-5]。近來更希望聚乳酸能應用於電子、機械與汽車零件，但因為 PLA 是脂肪族線形結構聚合物，在耐熱性和材料強度上較不足，因此在應用上受到限制。很多研究報告將各種填充劑(filler)、耐衝擊改善劑(impact modifiers)、塑化劑(plasticizer)與其他高分子加入來改善 PLA 之性質以符合所需[6-8]。加入奈米矽顆粒(SiO_2) [9]、奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs) [10]與有機改質層狀矽酸鹽(organic-modified layered silicates, OMLS) [11-15]來改善 PLA 之剛性(stiffness)、熱穩定性(thermal stability)、耐燃性(fire retardancy)與氣體透過性(permeability) [16-17]。

英國曼徹斯特大學物理學家安德烈·海姆(Andre Geim)和康斯坦丁·諾沃肖洛夫(Konstantin Novoselov)利用膠帶往石墨沾黏後，反覆沾黏石墨烯在膠帶上，最後分離出石墨烯，這個方法被稱為膠帶法(scotch tape method)，他們因此榮獲2010年諾貝爾物理獎[18]。石墨烯的特性與石墨不同，石墨烯(graphene)是由共價鍵的碳原子形成的二維平面結構，因此每一個原子都曝露表面，具

有突出的導電、導熱、光學和機械性質。石墨烯既是最薄的材料，也是最強韌的材料，斷裂強度比最好的鋼材還要高出百倍，同時它又有很好的彈性，拉伸幅度能達到自身尺寸的20%。石墨烯的導電性比銅更好，導熱性遠超一切其他材料。石墨烯具有6大特性[19-20]：線性光譜、高電子遷移率、獨特光學性質、高延展性、堅韌，及只有一個原子這麼薄。因此石墨烯的應用已成眾所矚目的焦點，未來石墨烯被眾人所期待能在新世代的電子元件、導熱材料/熱界面材料、電晶體、單分子氣體偵測、場發射源及其真空電子器件、海水淡化、塗料領域、生物器件、感光元件、透明觸控螢幕、太陽能電池等領域中有嶄新的應用。雖然已有學者將石墨(graphite)[21-23]、氧化石墨烯[24-25]、或石墨烯[26-27]加入PLA來改善熱性質、機械性質與其他性質等，而氧化石墨烯是由石墨製備石墨烯的中間產物，由於含氧官能基插入層間並嫁接於石墨層表面而造成層間距離的增加，因此GO之層間距離比石墨大，高分子分子鏈因此較易插入GO之層間，因此GO與一般高分子應有比石墨更佳之相容性與分散性，對PLA性質之調整或補強應更具效果，因此本研究希望藉由GO的添加來改善PLA之性質，包括提升耐熱性、抗拉性質與阻水性，希冀上述性質之提升後因此能擴展PLA之應用範圍與提升其附加價值，本研究同時在學術上將探討GO添加量與複合材料性質之相關性。

二、研究方法

2.1 實驗材料

(1).聚乳酸:數目平均分子量 $M_n=86154$ ，重量平均分子量 $M_w=97971$ ，廠商：廣謀公司。

(2).石墨: 325 mesh，純度98%，廠商:美國，Alfa Aesar Co, WardHill, Messachusetts, USA。

(3).硝酸鈉(sodium nitrate, NaNO_3)、濃硫酸(sulfuric acid, H_2SO_4)、濃硝酸(nitric acid, HNO_3)、過錳酸鉀(potassium permanganate, KMnO_4)、10%鹽酸(hydrochloric acid, 10% HCl)、過氧化氫(hydrogen peroxide, H_2O_2)、四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)等藥品皆為試藥級。

2.2 實驗步驟

2.2.1 氧化石墨烯(GO)的製備

本研究以改良式的 Hummer 法，以天然石墨片為原料(325 mesh)來製備 GO。首先將天然石墨、硝酸鈉置於 250 mL 三頸燒瓶中，在冰浴環境下，緩緩加入濃硫酸與濃硝酸混合攪拌均勻後，再緩慢加入過錳酸鉀，氧化反應持續 2 天。之後以 10% HCl 緩慢滴入，作為清洗並移除多餘之硫酸鹽離子之緩衝溶液，接著將過氧化氫緩緩的加入，終止氧化反應。最後將氧化的懸浮物過濾，再使用大量蒸餾水清洗產物，經由離心法將懸浮溶液純化，所得固態 GO 再重複此程序直到懸浮溶液呈中性。接著將離心後產物置入真空烘箱 60 $^{\circ}\text{C}$ ，乾燥後得到棕色粉體，即為氧化石墨烯(GO)。石墨與氧化石墨烯之各種性質如 X 光繞射光譜儀(x-ray)分析、拉曼光譜(Raman spectroscopy)、TGA 進行熱重損失及 X 光電子能譜儀分析(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)在我們之前論文已討論分析[28]，請參考。

2.2.2 PLA/GO 複合材料之製備

複合材料中 GO 的含量設定為 0.1wt%、0.3wt%、0.5wt%、1wt%、3wt%、5wt%與 10wt%等重量百分率。首先秤取所需毫克數的 GO，加入 THF 溶劑，置於加熱板上攪拌 2 小時。攪拌後，以超音波震盪器震盪 15min，接著加入 PLA，再將樣品溶液置於 55°C 加熱板上加熱攪拌兩小時。使用濕膜塗佈機刮膜，成膜後置於 55°C 烘箱內烘乾 5min，烘完後，將膜撕起，再將膜置於 90°C 烘箱繼續烘兩小時將溶劑去除。

2.3 儀器測試

(1). 熱重分析儀 (thermo-gravity analyzer, TGA): 儀器型號 :DuPont TAQ500, Wilmington, Delaware, U.S.A.。測試條件：(a) 升溫速率：20°C/min，測試溫度 30~800°C。

(b)測試環境：氮氣流率 60 ml/min。

(2). 示差掃描熱分析儀(differential scanning calorimeter, DSC): 儀器型號 : DuPont TA-2910。測試條件：(a)升溫速率：10°C/min，測試溫度 30~250°C。(b)測試環境：氮氣流率 70 ml/min。

(3). 拉伸試驗機

廠牌型號：Tinius Olsen H5KS

測試條件：拉伸速度：5 mm/min。

(4). 場發射掃描電子顯微鏡(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)

廠牌型號：Jeol JSM-6330F

測試條件：樣品液態氮下斷裂面，加速電壓 3.0kV，放大倍率 2000 倍。

(5). 水氣透過率測試儀(water vapor transmission rate, WVTR)

廠牌型號：Mocon 3/61

測試條件：ASTM F-1249，測試面積：10 cm²。

測試環境：氮氣流率 10 ml/min，溫度 40.0°C，相對溼度 100%。

(6). 穿透式電子顯微鏡(transmission electron

microscopy, TEM)

廠牌型號：JEOL JEM-2010。測試條件：倍率 5000 倍；加速電壓：200 kV。

三、結果與討論

3.1 TGA 分析

純 PLA 與 PLA/GO 複合材料之 TGA 曲線如圖 1 所示，所得數據列於表 1。由表 1 知純 PLA 之最大分解速率溫度(T_d , 曲線一次微分之最大值)為 354°C，添加 GO 複合材料之 T_d 皆比純 PLA 高且隨著 GO 含量的增加而提高，顯示添加 GO 可提高 PLA 之熱穩定性。

圖 1. PLA/GO 複合材料之 TGA 圖。

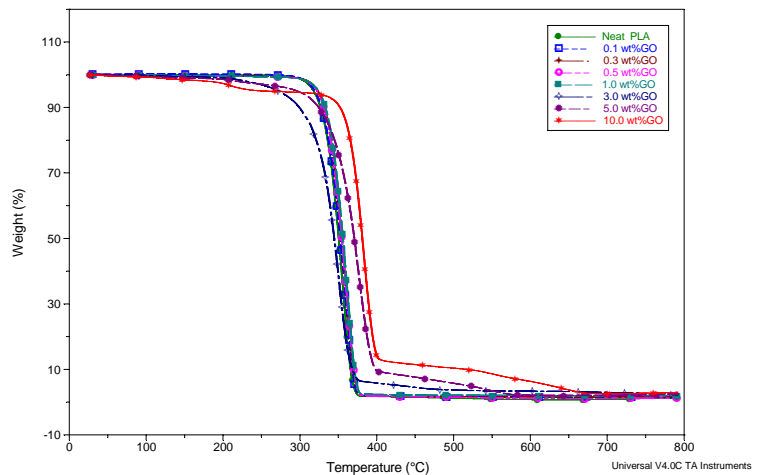
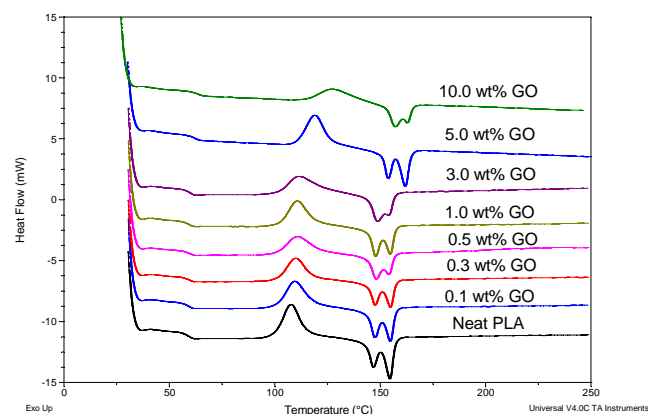


表 1. PLA/GO 複合材料之 TGA 數據



GO Content (%, by weight)	T _d	
	Temperature of the maximum rate of degradation, °C (from d-TGA)	Residue (%)
Neat PLA	354	1.2
0.1%	358	1.3
0.3%	359	1.5
0.5%	359	1.6
1%	361	1.9
3%	368	2.8
5%	377	2.5
10%	382	3.0

含 10 wt% GO 試片具最高 T_d 點(382 °C)，比純 PLA 提高了 28 °C。由曲線可發現 GO 含量 3 wt%、5 wt% 與 10 wt% 之複合材料在 200 至 250 °C 間即開始裂解，此現象主要是氧化石墨烯之含氧官能基 C-OH、C-O-C... 熱裂解為氣體所造成。複合材料熱裂解後之灰分隨著 GO 含量的增加而增加。由上述結果發現，隨著 GO 含量的增加可導致 PLA/GO 複合材料熱裂解之延遲 (delay)，因此熱穩定性也越好，可能之原因為層狀的 GO 在 PLA 熱裂解過程產生遮蔽效果 (shielding effect)。事實上層狀之 GO 增加了熱裂解副產物之擴散路徑長度因此阻止揮發性產物之擴散因而提升熱穩定性。

3.2 DSC 分析

圖 2 為複合材料之 DSC 圖，數據整理於表 2。含 0.1~3 wt% GO 複合材料的 T_g 點似乎不受 GO 之添加而明顯改變，但含 5 wt% GO 與 10 wt% GO 複合材料的

表 2. PLA/GO 複合材料之 DSC 數據

GO 含量	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
Neat PLA	59.2	108	147	154
0.1% GO	59.4	109	147	155
0.3% GO	59.6	110	147	155
0.5% GO	59.3	111	148	155
1% GO	59.9	111	148	155
3% GO	59.3	111	148	155
5% GO	62.2	119	154	162
10% GO	64.0	127	157	163

T_g 點分別升高了 3.0 °C 與 4.8 °C，顯示添加 5 wt% GO 以上會明顯降低 PLA 分子之移動性 (mobility)。純 PLA 之冷結晶溫度 (T_c, cold crystallization temperature) 為 108 °C，添加 0.1~3 wt% GO 複合材料之 T_c 以 1~3 °C 高於純 PLA。添加 5 wt% 與 10 wt% GO 複合材料的 T_c 點則急遽上升分別提高了 11 °C 與 19 °C，此結果也顯示了添加 5 wt% 以上 GO 會明顯會降低 PLA 分子之移動性，此影響趨勢與 T_g 點相似。純 PLA 結晶出現兩個熔點，分別為較低溫度之 T_{m1} (147 °C) 與較高溫度之 T_{m2} (154 °C)，表示 PLA 結晶具有不同晶粒大小 (size) 或排列完整性 (perfect of ordering)。添加 0.1~3 wt% GO 複合材料之最高 T_{m1} 與 T_{m2} 比只比純 PLA 高了 1 °C，顯示影響不明顯，但含 5 wt% 與 10 wt% GO 複合材料的 T_{m1} 與 T_{m2} 則急遽上升，T_{m1} 分別提高了 7 °C 與 10 °C，T_{m2} 則分別提高了 8 與 9 °C。含 10 wt% GO 複合材料具最高之 T_{m1} (157 °C) 與 T_{m2} (163 °C)，比純 PLA 分別提高了 10 °C 與 9 °C。由於 PLA 添加 GO 後使 T_c 提高了，因此在較高溫度下產生了顆粒較大也較完美 (perfect) 之結晶，此結晶須在較高溫度下才能溶解，因此使得 T_{m1} 與 T_{m2} 提高。

由以上結果知需添加 5 wt% 以上 GO 對於 PLA 之 T_g 、 T_c 、 T_{m1} 與 T_{m2} 影響才較明顯，且影響隨 GO 含量增加而增加。含 10 wt% GO 複合材料具有最高之 T_g 、 T_c 、 T_{m1} 與 T_{m2} ，與純 PLA 比分別提高了 4.8°C、19°C、10°C 與 9°C，顯示添加 5 wt% 以上 GO 明顯限制了 PLA 分子之移動性。若與其他文獻比較，Guptar 等人[21]將 1~10 wt% 奈米石墨片 (nano-graphite platelet, NGP) 以雙螺桿 Brabender 混和，純 PLA 與複合材料之 T_g 點介於 59~60°C， T_m 介於 149~151°C，表示添加 1~10 wt% 奈米石墨片對與 PLA 之 T_g 與 T_m 點影響不大，作者歸因於奈米石墨片添加 1 wt% 以上則分散不均而聚集所致。而本研究的結果為添加 5 wt% 以上 GO 對 T_g 與 T_m 點影響明顯。Zhang 等人[26]將 0.2~1.0 wt% 完全脫層之烷基官能化石墨烯 (octadecylamine-functionalized graphene, ODAG) 加入 PLA，結果發現複合材料之 T_g 介於 56.8~57.6°C， T_{m2} 介於 153.9~155.3°C，顯示添加 0.2~1.0 wt% ODAG 對 PLA 之 T_g 與 T_m 影響不大。Bikiaris 等人[24]將 0.5~2.5 wt% GO 加入 PLLA (poly (l-lactic acid))，結果顯示添加 0.5~2.5 wt% GO 對 PLLA 之 T_g 與 T_m 影響不明顯。由以上比較知，欲提高 PLA 之 T_g 與 T_m 需添加足夠量之石墨、石墨烯或 GO，添加物之分散性也是影響效果之重要因素。

3.3 拉伸測試

由表 3 抗張強度、彈性模數和斷裂伸長率數據顯示，當添加 GO 由 0.1wt% 增加至 0.5wt% 時，複合材料之抗張強度由純 PLA 之 40.2 MPa 增加至最大值 44.5 MPa，提升了 44.5%，但之後隨著 GO 含量繼續增加至 10.0wt% 時，抗張強度直線

下降至最低值 8.4 MPa。GO 含量對複合材料彈性模數影響之趨勢與抗張強度大致相同，純 PLA 的彈性模數為 1630 MPa，含 0.5 wt% GO 複合材料具有最高值(2740 MPa)，比純 PLA 提升了 68.1%，當 GO 含量持續增加到 10 wt%，複合材料之彈性模數下降至最低值 650 MPa。含 0.5 wt% GO 複合材料具有最高抗張強度與彈性模數，但 GO 含量最高 10 wt% 之複合材料卻具有最低抗張強度與彈性模數。此原因乃由於 GO 具有高抗張強度與彈性模數，少量添加在分散性佳之情況下自然可提高基材之抗張強度與彈性模數，但大量加入後，因分散性不佳而造成明顯的聚集現象，因此無法發揮其補強效果。複合材料之斷裂伸長率大致隨著 GO 含量的增加而下降，因為無機物的添加往往會使得聚合物之斷裂伸長率下降。於 PLLA 加入 0.5~2.5 wt% GO[24]，純 PLLA 之抗張強度、彈性模數分別為 33.5 與 1423 MPa，添加 1.0wt% GO 可獲得最佳提升效果，但也只分別只提升了 12.2% 與 7.0%，小於本研究之 44.5% 與 68.1%。於 PLA 加入 0.2~1.0 wt% 烷基官能化石墨烯 (ODAG) [26]，含 0.4 wt% 複合材料之抗張強度、彈性模數分別提升了 34% 與 44%。若於 PLA 加入 1~4 wt% 石墨烯[27]，純 PLA 之抗張強度、彈性模數分別為 63.7 與 3306 MPa，複合材料之彈性模數隨著石墨烯含量增加而增加，含 4 wt% GO 複合材料具最大值，與純 PLA 比也只提升了 9.3%，而複合材料之抗張強度卻隨著石墨烯含量增加而下降，含 4 wt% GO 複合材料之抗張強度下降了 10.5%。由以上結果知，於 PLA 添加 GO 或官能化石墨烯對抗張強度與彈性模數之提升效果比石墨烯佳。

表 3. PLA/GO 複合材料之抗張強度、彈性模數和斷裂伸長率

GO 含量	TS (MPa)	E (MPa)	ϵ_b (%)
Neat PLA	40.2	1630	2.28
0.1% GO	46.8	2400	1.80
0.3 %GO	50.2	2490	1.86
0.5 % GO	58.1	2740	2.01
1 % GO	44.5	2030	2.00
3 % GO	37.1	2170	1.51
5 % GO	32.4	2160	1.23
10 % GO	8.4	650	0.12

TS: tensile strength, E:Young's modulus, ϵ_b :elongation at break.

3.4 掃描式電子顯微鏡(SEM)分析

由圖 3 的 SEM 圖可發現，純 PLA 試片為均勻狀態，當添加 GO 於 PLA 後，會有顆粒與片狀的 GO 產生，含 0.1~0.5wt%GO 之複合材料，GO 分散性尚佳，但隨著 GO 含量的增加，GO 數量越多顆粒也越大。當 GO 濃度大於 0.5 wt% 時，開始有明顯的聚集現象產生

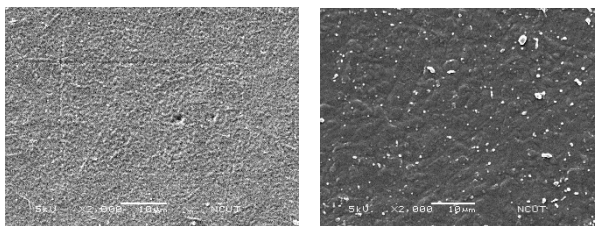
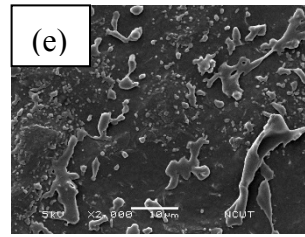
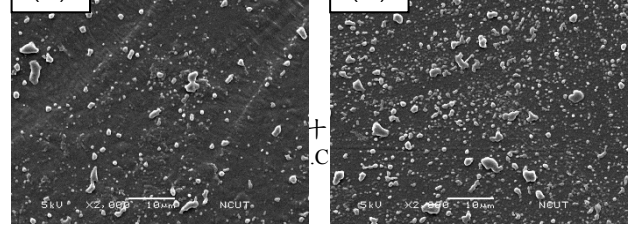


圖 3. PLA/GO 複合材料之 SEM 圖(a)Neat PLA, (b) 0.1 wt% GO, (c)0.3 wt% GO, (d)0.5 wt% GO, (e)10 wt% GO (x2000)。



，濃度達 10 wt% GO 時，聚集現象明顯。由圖 4 可知 GO 在 THF 溶劑中具良好之

分散性，靜置 3 星期後依然分散均勻。對照組發現 GO 在丙酮的分散性差，靜置 3 星期後相分離。

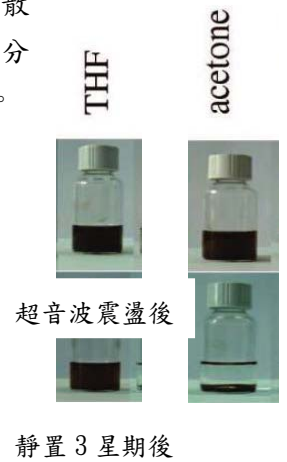


圖 4.GO 在 THF 與 acetone 溶劑分散情形。

3.5 水氣透過率(WVTR)分析

由圖 5 顯示添加 GO 可降低 PLA 水氣透過率。純 PLA 之水氣透過率為 208g/m²-day。複合材料之水氣透過率隨著 GO 含量增加至 0.5 wt%時，水氣穿透率下降

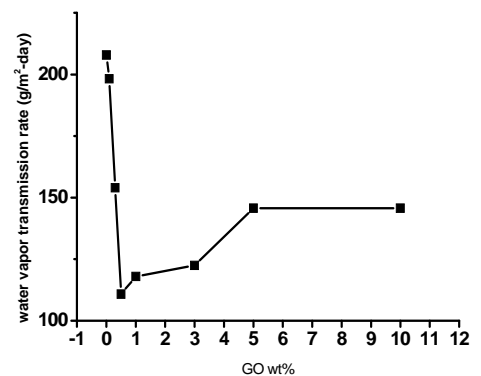


圖 5. PLA/GO 複合材料之 WVTR 圖。

至最低值 $111 \text{ g/m}^2\text{-day}$ ，比純 PLA 下降了 46.6%，即阻水氣性提高了 46.6%。隨著 GO 含量由 0.5 wt% 增加至 10 wt%，水氣穿透率稍微增加至 $146 \text{ g/m}^2\text{-day}$ ，但還是比純 PLA 低，表示添加 GO 可降低 PLA 水氣透過率，即增加其阻水性。造成此結果之原因在於 GO 為層狀結構，水分子要通過薄膜遇到 GO 之阻礙需要「繞道而行」才能通過薄膜，因此增加了穿透路徑長度，因此降低了水氣透過率。路徑長度隨 GO 含量增加而增加，因此水氣透過率隨 GO 含量增加至 0.5 wt% 而下降。但是當 GO 含量繼續增加至 10 wt% 時水氣穿透率反而少量上升但仍比純 PLA 還低之原因，推測是 GO 含量超過 1.0 wt%，在 PLA 基材內無法均勻分散造成聚集現象，此可由 SEM 圖獲得證實。聚集之發生會引起成膜時微孔洞的產生，因此提高了水氣穿透率，抵銷了部分因路徑長度增加而造成水氣穿透率下降之效果。由上述結果知，在 PLA 添加 GO 可增加阻水性，提升之效果與 GO 含量與分散性有關。PLA 阻水性的提升可提高了其應用價值與範圍。

四、結論

1. 添加 GO 可以有效提升 PLA 材料的熱穩定性， T_d 明顯隨著 GO 含量增加而提高，含 10 wt% GO 複合材料之 T_d 比純 PLA 升高了 28°C 。
2. 添加 5 wt% 以上 GO 對於 PLA 之 T_g 、 T_c 、 T_{m1} 與 T_{m2} 才有較明顯影響，影響程度隨 GO 含量增加而增加，本研究於 PLA 內添加 0.1~10 wt% GO，結果顯示以含 10.0 wt% GO 具有最高之 T_g 、 T_c 、 T_{m1} 與 T_{m2} 。

3. 由拉伸試驗結果顯示，當添加 0.5 wt% GO 時，複合材料具有最高抗張強度與彈性模數。當 GO 含量由 0.5wt% 增至 10 wt%，抗張強度與彈性模數隨含量增加而下降至最低值，顯示少量添加 GO 有利於 PLA 抗張強度與彈性模數的提升。
4. 添加 GO 可降低 PLA 之水氣透過率，含 1.0 wt% GO 之複合材料具有最低值，比純 PLA 降低了 46.6%，亦即阻水性提升了 46.6%。
5. 於 PLA 內適量的添加 GO 可提高 PLA 之熱穩定性、抗拉強度、彈性模數及阻水性，也因此提高了 PLA 之應用範圍與商業價值。

參考文獻

- [1] Lai, W. H., and Liao, J. P., "Nucleation and Crystal Growth Kinetics of Poly (l-lactic acid) with Self-assembled DBS Nanofibrils," *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 139, pp. 161-168, 2013.
- [2] Hu, Y., Rogunova, M., Topolkaraev, V., Hiltner, A., and Baer, E., "Aging of Poly(lactide)/poly(ethylene glycol) Blends. Part1. Poly(lactide) with Low Stereoregularity," *Polymer.*, Vol. 44, pp. 5701-5710, 2003.
- [3] Bitinis, N., Verdejo, R., Cassagnau, P., and Lopez-Manchado, M. A., "Structure and Properties of Poly(lactide)/natural Rubber Blends," *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 129, pp. 823-831, 2011.
- [4] Anderson, K. S., and Hillmyer, M. A.,

- “The Influence of Block Copolymer Microstructure on the Toughness of Compatibilized Polylactide/polyethylene Blends,” *Polymer.*, Vol. 45, pp. 8809-8823, 2004.
- [5] Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, M. A., and Oksman, K., “Mechanical Properties of Cellulose Nanofiber (CNF) Reinforced Polylactic Acid (PLA) Prepared by Twin Screw Extrusion,” *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 70, pp. 1742-1747, 2010.
- [6] Paul, M. A., Alexandre, M., Degee, Ph., Henrist, C., Rulmont, A., and Dobois, Ph., “New Nanocomposite Materials Based on Plasticized Poly(L-lactide) and Organo-modified Montmorillonites: Thermal and Morphological Study,” *Polymer.*, Vol. 44, pp. 443-450, 2003.
- [7] Pluta, M., “Morphology and Properties of Polylactide Modified by Thermal Treatment, Filling with Layered Silicates and Plasticization,” *Polymer.*, Vol. 45, pp. 8239-8251, 2004.
- [8] Solariski, S., Ferreira, M., Devaux, E., Fontaine, G., Bachelet, P., and Bourbigot, S., “Designing of Polylactide/clay Nanocomposites for Textile Application: Effect of Processing Condition, Spinning and Characterization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 109, pp. 841-851, 2009.
- [9] Wu, J. H., Yen, M. S., Kuo, M. C., and Chen, B. H., “Physical Properties and Crystallization Behavior of Silica Particulates Reinforced Poly(lactic acid) Composites,” *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 142, pp. 726-733, 2013.
- [10] Ajayan, P. M., Schandler, L. S., Giannaris, C., and Rubio, A., “Single-walled Carbon Nanotube-polymer Composites: Strength and Weakness,” *Adv. Mater.*, Vol. 12, pp. 750-753, 2000.
- [11] 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, 碩士論文, 2004.
- [12] Pluta, M., “Morphology and Properties of Polylactide Modified by Thermal Treatment, Filling with Layered Silicates and Plasticization,” *Polymer.*, Vol. 45, pp. 8239-8251, 2004.
- [13] Di, Y. W., Iannace, S., Di Maio, E., and Nicolais, L., “Poly (lactic acid)/organoclay Nano-composites: Thermal, Rheological Properties and Foam Processing,” *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.*, Vol. 43, pp. 689-698, 2005.
- [14] Pluta, M., Jeszka, J. K., and Boiteux, G., “Polylactide / montmorillonite Nanocomposites: Structure, Dielectric, Viscoelastic and Thermal Properties,” *Eur. Polym. J.*, Vol. 43, pp. 2819-2835, 2007.
- [15] Roy, P. K., Hakkarainen, M., and Albertsson, A. C., “Nanoclay Effects on the Degradation Process and Product Patterns of Polyactide,” *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 97, pp. 1254-1260, 2012.
- [16] Bourbigot, S., Fontaine, G., Duquesne, S., and Delobel, R., “PLA Nanocomposites: Quantification of Clay Nanodispersion and Reaction to Fire,” *Int. J. Nanotechnology.*, Vol. 5, pp. 683-692, 2008.
- [17] Goffin, A. L., Duquesne, E., Moins, S., Alexandre, E., and Dubois, Ph., “New Organic-inorganic Nanohybrids via Ring Opening Polymerization of (di)Lactones Initiated by Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane,” *Eur. Polym. J.*,

- Vol. 43, pp. 4003-4013, 2007.
- [18] Geim, A. K., and Kim, P., "Graphene, a Newly Isolated Form of Carbon, Provides a Rich Lode of Novel Fundamental Physics and Practical Applications," *Scientific American*, Vol. 298, pp. 90-97, 2008.
- [19] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J., "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, Vol. 321, pp. 385-388, 2008.
- [20] Neto, A. H. C., Guinea, F. Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim, A. K., "The Electronic Properties of Graphene," *Review of Modern Physics*, Vol. 81, pp. 109-162, 2009.
- [21] Narimissa, E., Gupta, R., Bhaskaran, M., and Sriram, S., "Influence of Nano-graphite Platelet Concentration on Onset of Crystalline Degradation in Polyactide Composites," *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 97, pp. 829-832, 2012.
- [22] Murariu, M., Dechief, A. L., Bonnaud, L., Paint, Y., Gallos, A., Fontaine, G., Bourbigot, S., and Dubois, Ph., "The Production and Properties of Polylactide Composites Filled with Expanded Graphite," *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 95, pp. 889-900, 2010.
- [23] Zenkiewicz, M., Richert, J., Rytlewski, P., and Richert, A., "Comparative Analysis of Shungite and Graphite Effects on Some Properties of Polylactide Composites," *Polym. Testing*, Vol. 30, pp. 429-435, 2011.
- [24] Papageorgiou, G. Z., Terzopoulou, Z., Bikiaris, D., Triantafyllidis, K. S., Diamanti, E., Gournis, D., Klonos, P., Giannoulidis, E., Pissis, P., "Evaluation of the Formed Interface in Biodegradable Poly(L-lactic acid)/Graphene Oxide Nanocomposites and the Effect of Nanofillers on Mechanical and Thermal Properties," *Thermochimica Acta*, Vol. 597, pp. 48-57, 2014.
- [25] Huang, H. D., Ren, P. G., Xu, J. Z., Xu, L., Zhong, G. J., Hsiao, B. S., Li, Z. M., "Improved Barrier Properties of Poly(lactic acid) with Randomly Dispersed Graphene Oxide Nanosheets," *J. Membr. Sci.*, Vol. 464, pp. 110-118, 2014.
- [26] Zhang, L., Li, Y. F., Wang, H. H., Qiao, Y. D., Chen, J. Z., Cao, S. K., "Strong and Ductile Poly(lactic acid) Nanocomposite Films Reinforced with Alkylated Graphene Nanosheets," *Chemical Engineering J.*, Vol. 264, pp. 538-546, 2015.
- [27] Mittal, V., Chaudhry, A. U., Gisha, E., Luckachan, G. E., "Biopolymer -Thermally Reduced Graphene Nanocomposites: Structural Characterization and Properties," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 147, pp. 319-332, 2014.
- [28] Ou, C. F., and Chen, S. Y., "High-performance Polymer Solar Cells with Graphene Oxide as a Hole Transport Layer," *J.C.C.I.T.*, (accepted).