

# 高分子聚乳酸合成與耐水性聚乳酸塗佈紙開發之研究

○陳言銘<sup>1</sup> 何振隆<sup>1,2</sup> 蘇裕昌<sup>1</sup>

<sup>1</sup>國立中興大學 森林學系 <sup>2</sup>林業試驗所 木材纖維組

**【摘要】** 本研究過程利用乳酸在不同高溫高壓條件下進行縮聚合反應，生產各種不同分子量之聚乳酸，並塗佈於紙於上，使紙張獲得較佳之性質（如力學性質、伸長率及耐水性）。採用的塗佈方法分溶劑塗佈，與聚乳酸微粒子以PVA做黏著劑塗佈兩種方式進行，評估用於聚乳酸塗佈紙最適宜之聚乳酸反應條件與塗佈方法。結果顯示，以直接聚合法進行以辛酸亞錫添加量0.3%在200°C下反應12小時可得具最均勻分子量分佈的聚乳酸，分子量約12,000；在開環聚合法則以添加量0.3%，反應溫度150°C反應12小時可能40,000以上分子量之聚乳酸。而在溶劑塗佈方面，當聚乳酸的分子量=100,000、溶液濃度5%時，塗佈紙之抗張強度可提升約40%，斷裂伸長率亦有效提升，抗張強度在濕潤後的保留率達50%以上，Cobb吸水度方面由未塗佈的31.22 g/m<sup>2</sup>降至10.98 g/m<sup>2</sup>，塗佈後之抗水性質有明顯獲得提升。

**【摘要】** 聚乳酸、縮聚合反應、抗張強度、吸水度、濕潤抗張。

## Synthesis of PLA and manufacturing of PLA coated paper

○Yan-Ming Chen<sup>1</sup> Chen-Lung Ho<sup>1,2</sup> Yu-Chang Su<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Forestry, NCHU. <sup>2</sup>Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute

**【Abstract】** In this study, biodegradable polymers – polylactide were synthesized through high temperature and high pressure condensation reaction of L-lactic acid and obtained various of PLA with difference molecular weight and properties. Those PLA were used for coating on paper to improve paper properties (such as mechanical properties, elongation and water resistance.). Two coating methods were adopted, solution coating method and PVA as coating binder, to improved with polylactide particles coating method. The results indicated that the optimal condition of the direct polymerization method, lactic acid was added stannous octoate 0.3% at 200 °C for 12 hours, with this condition, the best distribution of average molecular weight of polylactide can be obtained, molecular weight about 12,000. With ring-opening polymerization method, lactic acid was added stannous octoate 0.3% at 150°C for 12 hours, and more than 40,000 molecular weight of polylactide were obtained. When paper were coated with solution coating method, the coated paper can be improved the tensile strength about 40% with the molecular weight 100,000 of polylactide, the solution concentration of 5%,, also effectively improve the elongation, wet tensile strength retention more than 50%, after coating with polylactide, water absorption of Cobb test of PLA coated paper was from 31.22 g/m<sup>2</sup> down to 10.98 g/m<sup>2</sup>, showed water resistant properties were greatly improved.

**【Key words】** Polylactide, Polymerization, Tensile strength, Wet-tensile strength,

Water absorption.

## I.前言

紙張是由天然纖維所組成，而纖維間主要的結合是氫鍵結合，因此具有相當高的親水性 (Hydrophilic)，當紙受水濕潤會使得纖維氫鍵結合受到破壞，導致物理和機械性質下降，因而限制了其使用範圍。將疏水性 (Hydrophobic) 藥劑或材料塗佈於紙表面是常用於增加耐水性的方法，其原理是利用這些疏水性物質在紙張的表面遮蔽水分子或其他溶液滲透，提高紙的耐水耐油性能，使得其應用範圍更為廣泛，但這類的物質大部分在塗佈後都難以與纖維完全分離，且不易在環境中被自然分解，若將其堆肥化而混入土壤中，可能因此而產生新的垃圾問題 (Robson et al., 1993)。

隨著時代的進步，人類在生活上亦越來越依賴這些高分子產品，如塗佈紙所用的疏水性藥劑即為一例，而高分子材料的發展卻也伴隨著不斷產生大量無法被環境分解的垃圾，壓縮了人類生活的空間，部份產物生產過程所排放的大量二氧化碳亦成爲造成全球暖化的主因。因此，資源匱乏與垃圾處理問題將是人類未來生存下去所需面臨的重大難題，在此前提下，生物分解性高分子材料 (Biodegradable polymers) 的開發越來越受到重視。而在這些生物分解性高分子材料中，聚乳酸由於生物相容性佳，相當適合用於醫療與食物容器之上 (Plackett et al., 2006)。Rhim 等人 (2006) 研究報告中對聚乳酸薄膜與紙板進行的水氣通透性試驗中，亦指出聚乳酸薄膜具有優良的阻隔水氣通透效果，若將聚乳酸做爲塗佈紙的疏水性材料加以應用，除了能使紙張具耐水性外，聚乳酸與紙張還皆可完全被生物所降解而不會造成污染，因此，聚乳酸可說是相當適合作爲紙張防水性塗膜所用材料。

## II.材料與方法

### (I) 材料

- 1.合成用乳酸 (lactic acid) 購自 Sigma 公司。
- 2.催化劑辛酸亞錫 ( $\text{SnOct}_2$ ) 與三氧化二銻 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 皆購自 Sigma 公司。
- 3.塗佈用紙選用 doubleA 影印紙。
- 4.塗佈用聚乙烯醇 (PVA) 購自長春石油化學股份有限公司。

### (II) 方法

#### 1.寡聚體合成

將 200 g 乳酸溶液倒入四口反應瓶，在常壓下以溫度  $150^\circ\text{C}$  進行脫水反應，在反應進行中乳酸需隨時保持乾燥氮氣通入的狀態，確保反應中所產生的水分子能被迅速帶出，反應持續 5 小時，反應瓶內由無色乳酸溶液，變爲金黃色且黏度較高之乳酸寡聚合體。

#### 2.聚乳酸之直接聚合法

待聚乳酸寡聚合體溫度稍降後，將催化劑辛酸亞錫 ( $\text{SnOct}_2$ ) 直接添加於聚乳酸寡聚合體之中，兩者充分混合後開始進行反應。在設定條件下反應一定時間

後降溫中止反應，加入二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 溶解產物後，再將其逐滴加入過量無水甲醇以沈澱出聚乳酸產物。高分子離心取出後，放入真空烘箱乾燥24 hr以上乾燥之

### 3.丙交酯的合成

將反應所得之乳酸寡聚合體添加重量百分比 0.1%的三氧化二錫 (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 作為產丙交酯之催化劑，加入四口反應瓶充分混合後，反應溫度在負壓下開始上升，初期仍會有部份水分子被抽至收集瓶，故需注意觀察並更換新的乾燥收集瓶以收集丙交酯，反應溫度至 180°C 時開始有少量白色粉末狀的丙交酯產出，將溫度控制於 220°C 並反應 12 個小時，得丙交酯粗產物。以無水乙酸乙酯對丙交酯進行再結晶，所得精製產物再利用 50°C 真空乾燥 24 小時後做為高分子聚乳酸之合成之原料使用。

### 4.聚乳酸之開環聚合法

將催化劑辛酸亞錫 (SnOct<sub>2</sub>) 以無水甲苯稀釋後，與精製後之丙交酯混合，先在氮氣保護下以一定溫度使兩者充分混合後開始進行反應。在設定條件下反應一定時間後降溫中止反應，加入二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 溶解產物後，再將其逐滴加入過量無水甲醇以沈澱出聚乳酸產物。將高分子離心取出後，放入真空烘箱乾燥 24 hr以上乾燥之 (Moon et al., 2000) 。

### 5.聚乳酸產率計算

聚乳酸產率根據Achmad等人 (2009) 之方法計算，其認為聚乳酸是由乳酸分子 (分子量=90) 彼此間經由聚酯脫水 (分子量=18) 反應所合成的，故合理的產率計算方式應為讓反應物乘以  $0.8((90-18)/90 = 0.8)$  。

### 6.聚乳酸分子量測定

使用膠凝層析管柱GPC配合RI偵測器進行聚乳酸分子量測定，寡聚體分子量的測定以TSKgel G1000HXL進行，四氫呋喃為沖提溶劑。高分子聚乳酸則使用TSKgel G4000HXL，使用氯仿 (CHCl<sub>3</sub>) 為沖提溶劑，偵測溫度控制於 40°C，沖提流速1 ml/min。計算樣品的分子量分布 (即重量分子量(Mw)及數量分子量(Mn)的比值)。

### 7.聚乳酸熔點測定

使用熱示差掃描分析儀DSC進行聚乳酸熔點分析，秤取約5~10毫克之聚乳酸於特製旅盤內後壓蓋，與標準空盤分別放入DSC樣品槽中，起始溫度30°C，以 10°C/min之速率升溫至250°C，紀錄熔融曲線並觀察其熔點。

### 8.溶劑塗佈

聚乳酸塗佈紙之製備依據 Rhim(2006) 等人之方法，分別調配不同分子量的聚乳酸的氯仿溶液以為塗佈溶液。塗佈前紙張需先放入恆溫恆濕室(23°C/ 50%RH) 進行調濕 24 小時以上。再分別將定量的各塗佈溶液噴塗於經調溫調濕後的紙張樣本上並以塗佈棒塗勻，完成後在抽氣櫃中靜置 24 小時待其完全乾燥後再經調溫調濕，進行性質檢測。

### 9.聚乳酸微粒子以 PVA 做黏著劑塗佈

合成所得之聚乳酸先經研磨，使其成爲平均粒徑大小約至 2  $\mu\text{m}$  之聚乳酸微粒。之後將聚乳酸微粒緩慢加入聚乙烯醇水溶液，調配塗佈液至指定濃度（PVA 與 PLA 重量比爲 1：8，總濃度 30%），再利用塗料攪拌機在轉速 500 rpm 下進行充分攪拌 20 分鐘，所得白色黏稠狀液體即作爲塗佈溶液使用。

塗佈前紙張需先放入恆溫恆濕室 (23°C/ 50%RH) 進行調濕 24 小時以上。以紙塗佈機塗佈完成後，先氣乾一段時間後才進行熱壓，熱壓溫度 110°C，熱壓 1 分鐘，完成後所得之塗佈紙經調溫調濕後即可進行性質檢測。

#### 10. 抗張強度與伸長率試驗及濕潤抗張強度試驗

依據 CNS12607 及 CNS5177 紙抗張強度與伸長率及濕潤抗張強度試驗方法

#### 11. 吸水度試驗 (Cobb 法)

依據 CNS12607 紙張 Cobb 吸水度試驗方法進行。

### III. 結果與討論

#### (I) 聚乳酸的合成及性質分析

##### 1. 寡聚合體的合成

爲避免因反應初期大量產出的水分子可能會對所添加催化劑的活性產生影響，故在聚合物合成前先進行脫水，變爲分子量稍高的寡聚合體，在此以 150°C 通氮氣的情形下進行脫水，並每隔一小時進行一次 GPC 檢測來觀察其分子量分布，如圖 1。在圖中可明顯看出隨著脫水的進行，整體波峰會漸漸集中靠右，其代表水分大量脫出並使反應物純度提升，至不再有大量水分被產出時終止反應，共 5 個小時。

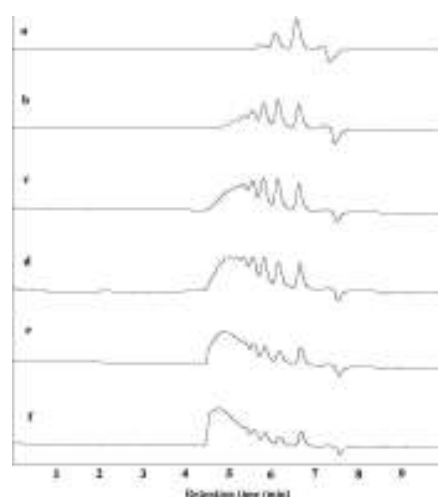


圖 1 以 GPC 檢測寡聚合體合成期間之分子量分布情形。通氮氣狀態下常壓反應，反應溫度 150°C，反應時間 5 小時。

(a = 反應 0 小時，分子量 90，b = 反應 1 小時，分子量 231，c = 反應 2 小時，分子量 529，d = 反應 3 小時，分子量 775，e = 反應 4 小時，分子量 1042，f = 反應 5 小時，分子量 1378，分子量分佈約 1.8 )。

## 2.以直接聚合法進行聚乳酸合成

圖 2 以中之左圖為直接聚合法在反應溫度 200°C 下進行高分子合成，並藉由調控催化劑的添加量（未添加、0.1%、0.3%、0.5%）來觀察合成聚乳酸的變化，結果可發現未添加催化劑所得最終產物之分子量僅 7,000 左右，而添加 0.1% 即可觀察到平均分子量明顯提升，反應 12 小時可提升到 12,000。觀察三種不同催化劑添加量之聚乳酸產物分子量曲線，三者所得之最終產物僅有些微差異，因此過多的催化劑對分子量的提升並沒有有效的幫助。

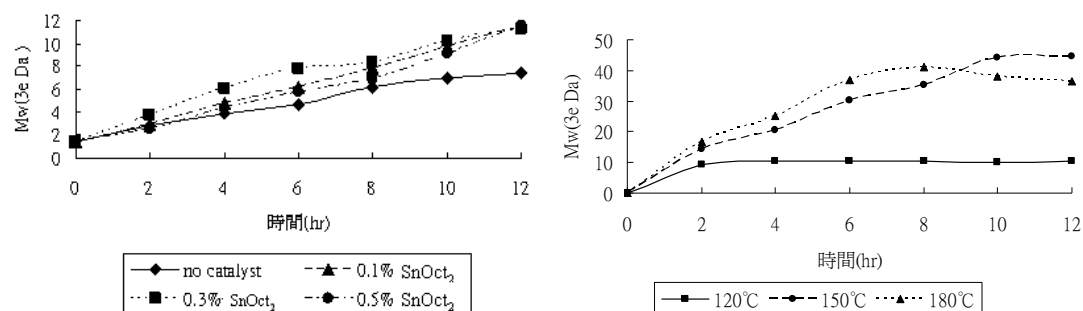


圖 2 不同聚乳酸合成條件對產物分子量之影響（左圖為直接聚合，反應溫度 200°C，反應時間 12 小時；右圖為開環聚合，SnOct<sub>2</sub> 添加量 0.3%，反應時間 12 小時）

表 1 顯示 200°C 下以直接聚合法進行聚乳酸合成之合成產物分析結果，測試的項目有平均重量分子量、分子量分佈、熔點以及產率。由表中顯示，未添加催化劑所得到的聚乳酸經反應 12 小時後分子量仍未達 10,000，而添加催化劑後分子量明顯獲得上升。在分子量分布情形上，添加 0.3% 催化劑所得聚乳酸之分佈情形最佳。在添加催化劑後聚乳酸的產率並不高，推測原因為過高的反應溫度易導致熱裂解的發生，使得產物損失，這樣的情形又在添加了催化劑以後更加明顯。此情形與 Feerzet (2009) 等人結果類似，其認為越高的反應溫度會使得部份乳酸分子及其寡聚體更容易被真空馬達帶出，一些副產物的發生和反應物總量的損失都會導致的所生成聚乳酸產率降低。

表 1 直接聚合法在不同催化劑添加下反應 12 小時所得聚乳酸之性質與產率

催化劑添加	反應溫度(°C)	重量分子量	Mw/Mn	熔點(°C)	產率(%)
No catalyst	200	7398	1.79	81.97	78.82
0.1%	200	11476	1.84	99.52	54.42
0.3%	200	12258	1.67	97.43	58.33%
0.5%	200	12597	1.85	97.77	52.87%

## 3.以開環聚合法進行聚乳酸合成

圖 2 中之右圖為以 0.3% 辛酸亞錫添加量在不同溫度下（120°C、150°C、180°C）進行開環聚合，觀察不同溫度反應對產物分子量的影響。反應溫度 120°C

下，所得產物分子量在初期快速上升至分子量約 10,000 左右即不再成長，隨著反應溫度升高，反應初期分子量提升的幅度亦加大，所得產物分子量可超過 40,000，但在反應溫度 180°C 時，反應時間超過 8 小時後開始有分子量下滑的情形，此結果與 Hiltunen 等人(1997)所發表之內容類似，其解釋為過高的溫度會導致聚乳酸熱裂解的逆反應，使得所聚合出的產物因高溫降解而斷鏈。將開環聚合法與直接聚合法比較，可明顯發現所得收率高出許多，其原因與開環聚合法使用較低的反應溫度有關。

由開環聚合法所獲得的分子量與熔點等性質列於表 2，在反應溫度 120°C 所獲得的分子量就有 10,296，當溫度提升到 150°C 時，所得分子量更近一步提升到 44,730，此結果遠超過由直接聚合法獲得的分子量，但當溫度再近一步升高到 180°C 時，分子量就不再有明顯提升，反應時間超過 8 小時候反而有降低的現象，推測這個原因也是與熱降解有關，由產率的部份也可看出 180°C 時產率最低。

表 2 開環聚合法在不同溫度下反應 12 小時所得聚乳酸之性質與產率

催化劑添加	反應溫度(°C)	重量分子量	Mw/Mn	熔點(°C)	產率(%)
0.3%	120	10296	1.84	99.58	87.55
0.3%	150	44730	1.96	126.11	85.31
0.3%	180	36265	2.15	125.97	74.25

## (II) 聚乳酸的塗佈及塗佈紙的性能評估

### 1. 溶劑塗佈

以不同分子量聚乳酸（分別為 10000、50000、100000）分別調配不同濃度的塗佈液（1%、3%、5%），觀察各塗佈量對抗張強度、濕潤抗張強度與吸水度之影響（如表 3）。

表 3 三種分子量聚乳酸在溶劑塗佈後對紙張性能之影響

分子量	塗佈量 (g/m <sup>2</sup> )	抗張指數(N · m/g) (伸長率%)		濕潤抗張指數 (N · m/g)		吸水度 (g/m <sup>2</sup> )
		MD	CD	MD	CD	
		控制組	58.7±2.65(2.22±0.22)	31.67±1.23(4.46±0.36)	< 3	
1.0x10 <sup>4</sup>	2.38±0.17	62.82±1.15(2.62±0.11)	33.80±0.66(4.90±0.16)	8.57±1.28	7.14±1.41	17.34±0.95
	2.32±0.16	66.98±2.10(2.73±0.28)	36.24±0.85(5.00±0.11)	9.13±0.98	8.06±0.6	18.90±0.48
	2.33±0.42	68.88±1.61(2.98±0.22)	38.69±1.67(5.45±0.48)	9.11±1.32	8.51±1.34	16.36±0.71
5.0x10 <sup>4</sup>	2.81±0.11	62.36±1.89(2.47±0.20)	34.11±1.02(5.00±0.26)	9.85±1.28	7.52±1.58	19.62±0.81
	4.44±0.35	64.19±1.50(1.00±0.09)	35.36±1.33(4.69±0.30)	10.37±1.47	7.04±1.38	19.59±0.74
	5.27±0.29	69.2±3.33(2.89±0.42)	38.23±1.27(5.15±0.36)	8.78±2.01	8.19±1.64	17.80±1.27
1.0x10 <sup>5</sup>	7.08±0.53	64.19±1.67(2.81±0.04)	35.19±1.12(5.05±0.29)	12.87±1.93	19.63±0.77	16.85±0.30
	8.19±1.44	68.33±1.83(3.23±0.19)	38.48±1.18(6.14±0.47)	19.5±1.63	17.66±2.39	13.83±0.76
	8.81±0.91	68.6±2.07(4.33±0.38)	39.3±1.19(7.42±0.32)	42.31±1.57	32.94±2.33	10.98±1.93

在抗張強度方面，分子量在 100,000 的 5%聚乳酸溶劑塗佈下，塗佈量約 9 g/m<sup>2</sup>，其縱向和橫向抗張強度約皆可提升 40%左右，此外紙張的伸長率也有明顯上升，代表除了強度外，其韌性也因聚乳酸的塗佈而獲得改善。濕潤抗張強度方面，一樣在分子量 100,000，塗佈量約 9 g/m<sup>2</sup>聚乳酸溶劑塗佈下，濕潤抗張強度可大幅的由原本幾乎沒有的強度提升至 42.31 N · m/g 和 32.94 N · m/g，抗張強度濕潤後的保留率達 50%以上，而在 Cobb 吸水度上，即使僅塗佈 10,000 分子量（塗佈量約 2 g/m<sup>2</sup>），吸水度就有明顯下降，但濕潤抗張強度卻無有效的上升，此原因可能為高流動性塗佈液塗佈後雖有聚乳酸附著於纖維當中，卻沒在紙張表面形成一完整的隔離層，因此無法有效阻止水分子入侵纖維與纖維間的孔隙，造成濕潤抗張強度仍然不高。

## 2. 聚乳酸微粒子以 PVA 做黏著劑塗佈

為有效增加聚乳酸附著於紙上的量，本部份試驗利用 PVA 做為黏著劑，與經研磨過後的聚乳酸微粒混合後進行塗佈（如表 4）。就結果而言，利用此方法進行塗佈後所得之塗佈量皆高於溶劑塗佈所得，即使是利用分子量僅 10,000 之聚乳酸，其塗佈量皆大於 10 g/m<sup>2</sup>，表示在黏著劑的幫助下有許多聚乳酸微粒黏著於紙上，進行熱壓（110°C）之後，這些 PLA 微粒子又進一步融熔於紙張表面，形成一層能阻隔水分子的隔離層。由濕潤抗張強度來看，在聚乳酸分子量僅 10,000 時抗張強度的保留率即可達 50%，但在分子量 100,000 時溼潤抗張強度反而下降，其原因可能是由於過高的分子量使得熱壓時聚乳酸溶解不完全，無法在紙張表面形成完整均一的隔離層，使得雖吸水度低但紙力表現卻不如低分子量者。

表 4 三種分子量聚乳酸在以 PVA 做黏著劑的塗佈液塗佈後對紙張性能之影響  
(塗佈液濃度 30%，PVA:PLA=1:8)

分子量	塗佈量 (g/m <sup>2</sup> )	抗張指數(N · m/g) (伸長率%)		濕潤抗張指數 (N · m/g)		吸水度 (g/m <sup>2</sup> )
		MD	CD	MD	CD	
		控制組	58.7±2.65(2.22±0.22)	31.67±1.23(4.46±0.36)	< 3	
1.0x10 <sup>4</sup>	11.9±1.67	65.24±4.18(2.08±0.32)	38.88±2.28(4.18±0.34)	35.6±2.65	24.7±2.68	19.03±0.74
5.0x10 <sup>4</sup>	10.36±1.11	61.44±4.37(2.28±0.15)	35.46±2.19(4.51±0.6)	30.82±2.42	25.77±1.96	21.53±1.11
1.0x10 <sup>5</sup>	10.70±1.23	67.54±2.81(2.63±0.26)	38.86±0.97(4.71±0.36)	21.3±5.93	13.9±2.98	12.92±0.52

整體比較以上兩種塗佈法，使用溶劑塗佈法需使用分子量 100,000 之聚乳酸，才具有足夠的塗佈量保護纖維不受水分子入侵，而以 PVA 做黏著劑塗佈時，由於是以聚乳酸微粒經由高溫熱壓後直接在紙張表面形成一完整隔離層，因此即使分子量僅 10,000 的聚乳酸也能有明顯的耐水效果，但若聚乳酸分子量過高則可能因熔點過高導致塗佈不均。

## IV. 結論

在聚乳酸合成方面，以直接聚合法進行催化劑辛酸亞錫添加量 0.3%，反應溫度 200°C 下反應 12 小時，可得具最均勻分子量分佈的聚乳酸，分子量約 12,000；在開環聚合法則以添加量 0.3%，反應溫度 150°C 反應 12 小時可得 40,000 以上分子量之聚乳酸。

在聚乳酸的塗佈方面，溶劑塗佈法所得塗佈紙顯示以分子量 100,000、溶液濃度配製 5% 時可使濕潤強度保留率達 50%，塗佈紙之抗張強度在橫向及縱向可提升約 40%，伸長量亦有效提升，Cobb 吸水度由 83.72 g/m<sup>2</sup> 降至 10.98 g/m<sup>2</sup>；以 PVA 做黏著劑的塗佈則是在分子量 10,000 的聚乳酸即達到濕潤強度保留率達 50%，抗張強度亦有明顯提升，顯示塗佈聚乳酸以改善紙張的耐水性此方法是可行的。

## V. 引用文獻

- Achmad, F., K. Yamane, and S. Quan (2009) Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*. 151: 342-350.
- Hiltunen, K., J. V. Seppälä, and M. Halonen (1997) Effect of Catalyst and Polymerization Conditions on the Preparation of Low Molecular Weight Lactic Acid. *Macromolecules*. 30: 373-379.
- Kricheldorf, H. R. (2000) 48. SnOct<sub>2</sub>-Initiated Polymerizations of Lactide. Mechanistic Study *Macromolecules*. 33(3): 702-709.
- Moon, S.I., C.W., Lee, M. Miyamoto and Y. Kimura (2000) Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly(L-lactic acid). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38. 1763- 1769.
- Rhim, J. W., A. K. Mohanty and S. P. Singh (2006). Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: thermocompression versus solvent casting. *J Appl Polym Sci* 101:3736–3742.