

研究報告

密度對竹材聚乳酸複合材料物理機械及生物降解性質之影響

吳東霖^{1,2} 陳載永¹ 吳志鴻^{1,*}

【摘要】本研究利用桂竹 (*Phyllostachys makinoi*) 加工廢料、回收型聚乳酸 (Recycled polylactic acid, rPLA) 製備竹材聚乳酸複合材料 (Bamboo-PLA composite, BPC)。同時，利用萬能強度試驗機、示差掃描熱分析儀、膠體滲透層析儀及色差計等儀器，探討密度對複合材料物理機械 (Physicomechanical) 及生物降解性質之影響。試驗結果顯示，BPC之吸水率隨著密度增加而減少，其抗彎強度及抗彎彈性模數則隨著密度的增加而增加；其中，密度 900 kg/m^3 者具有最佳之抗彎強度 (26.1 MPa) 及抗彎彈性模數 (3.9 GPa)。而在生物降解性質方面，由BPC之質量損失率試驗結果得知，以密度 500 kg/m^3 者之損失率最大，經360 d土壤掩埋試驗後，其質量損失率達44%，此現象與複合材料吸水率具相關性。此外，不同密度BPC之基質 (rPLA) 數量平均分子量 (M_n)，均隨著土壤掩埋時間增加而減少。以密度 700 kg/m^3 之BPC為例，經360 d的掩埋後，rPLA之 M_n 由 42 kg/mol 下降至約 16 kg/mol ，顯示BPC經土壤掩埋試驗後能有效地降解。

【關鍵詞】竹材聚乳酸複合材料、密度、物理機械性質、質量損失率、生物降解性質

Research paper

Effects of Density on Physicomechanical and Biodegradable Properties of Bamboo-Polylactic Acid Composites

Tung-Lin Wu^{1,2} Tsai-Yung Chen¹ Jyh-Horng Wu^{1,*}

【Abstract】In this study, makino bamboo (*Phyllostachys makinoi*) residue and recycled polylactic acid (rPLA) were used as raw materials to manufacture bamboo-PLA composite (BPC). Effects of density on flexural, thermal and biodegradable properties of BPC were evaluated by universal testing machine, differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography, and color difference meter, etc. These results showed that the water absorption of BPC decreased and the modulus of rupture (MOR) and

1. 國立中興大學森林學系。

Department of Forestry, National Chung Hsing University.

2. 南開科技大學休閒事業管理系。

Department of Leisure Business Management, Nan Kai University of Technology.

* 通訊作者，402台中市南區興大路145號。

Corresponding author, 140, Xingda Rd., South Dist., Taichung City 402, Taiwan.

E-mail: eric@nchu.edu.tw.

modulus of elasticity (MOE) of BPC increased with increasing composite density. Among all BPCs, the BPC with a density of 900 kg/m^3 exhibited the strongest MOR (26.1 MPa) and MOE (3.9 GPa). As for the biodegradability, after 360 d of burial soil test, the BPC with a density of 500 kg/m^3 exhibited the highest mass loss (44%). This phenomenon may be correlated with water absorption behavior of composites. Regardless of BPC density, the number-average molecular weight (M_n) of PLA matrix in BPC decreased with increasing degradation time. As an example of the BPC with a density of 700 kg/m^3 , the M_n of rPLA decreased from original 42 to 16 kg/mol after 360 d of burial soil test. This result indicated that BPC can be degraded effectively undergoing burial soil test.

【Key words】 Bamboo-PLA composite, Density, Physicomechanical properties, Mass loss, Biodegradable properties.

一、前言

近年來，因環保意識的抬頭及自然資源的匱乏，已有許多國家將資源再利用及廢棄物處理視為最重要的環保課題。而台灣具有豐富的竹林資源，常作為家具、編織、建築、造紙及傳統手工藝的材料之用。但在竹材的加工及製造過程中，往往會產生許多殘料，而此殘料一般多作為焚燒原料或任其腐朽，鮮少得到有計畫及有系統的回收與再利用，其不僅耗費寶貴的天然竹林資源，更對環境造成莫大的衝擊。因此，利用廢棄竹材殘料與塑膠原料製備竹材塑膠複合材料，將能有效利用木質殘料及協助解決國內廢棄物處理的方法之一 (吳東霖等，2011)。

目前，木材塑膠複合材 (Wood-plastic composite, WPC) 的發展已漸趨完善，其應用領域亦十分廣泛，包括：戶外用甲板、汽車內裝材料及園藝用製品等。而且此複合材料同時結合了木材和塑膠二種材料的特性，因此可改善二種材料各自之缺點。例如：於塑膠材料中添加木質纖維後，具有降低材料的製造成本、提升抗彎強度 (Modulus of rupture, MOR) 及抗彎彈性模數 (Modulus of elasticity, MOE)、增加生物降解性及可回收再利用等優點 (Ochi, 2006；吳東霖等，2008)；對於木質材料亦能改善材料的尺寸安定性、耐腐性及黏彈性質

等優點 (李家皇等，2011；Chen *et al.*, 2012；Lee *et al.*, 2010；Lee *et al.*, 2012)。但現在有關 WPC 的製備大多採用聚乙烯 (Polyethylene, PE)、聚丙烯 (Polypropylene, PP) 及聚苯乙烯 (Polystyrene, PS) 等化石工業所生產之熱可塑性高分子 (Stark *et al.*, 2003)。然而這些高分子材料無法自然降解，因此在廢棄後常造成嚴重的環境污染問題 (Bonhomme *et al.*, 2003)。有鑑於此，開發具生物可降解性之 WPC，即為相當重要之研究課題。一般而言，聚乳酸 (Polylactic acid, PLA) 為天然之聚酯類高分子材料，其具有生物可降解性、生物吸收性、良好的機械性質及低伸長率等特性 (Dorgan *et al.*, 2001；Garlotta, 2001；Gutierrez-Villarreal *et al.*, 2008)。因此，若再以回收型聚乳酸 (Recycled polylactic acid, rPLA) 作為複合材料之基質，將可增加材料的生物降解性，進而降低其對環境所造成之危害。然而，利用廢棄竹材殘料與 rPLA 製備竹材聚乳酸複合材料 (Bamboo-PLA composite, BPC) 的流程中，不同密度對複合材料性質之影響尚缺乏相關研究報告。此外，當複合材料使用過後，除了可經回收再製外，生物可降解型高分子及天然纖維所製備的複合材料亦可被自然界中微生物降解而回歸自然環境。一般而言，複合材降解測試方法可歸納為野外環境試驗、環境微生物試驗、特定酶體外

試驗及特定微生物體外試驗 (楊斌, 2010)。其中, 野外環境試驗的優點係能真實反映材料在土壤中的降解情形。因此, 爲了探討複合材的生物降解性, 本研究亦使用土壤掩埋試驗, 探討不同密度對BPC之質量損失率、抗彎性質、抗彎強度保留率、熱性質及分子量等之影響, 以了解複合材料之生物降解特性。

二、材料與方法

(一) 桂竹刨屑

本試驗之試材, 取自南投縣竹山地區竹材加工廠之桂竹 (*Phyllostachys makinoi*) 刨屑。經磨切機製成粒片後, 隨即將所製得之桂竹粒片置入70°C烘箱中乾燥24 h後, 續以震動篩分機將桂竹粒片進行粒徑分類, 並選用30-60 mesh桂竹粒片作爲後續複合材料製備之用。

(二) 塑膠材料

本試驗所使用之rPLA購自台灣冠復股份有限公司 (台中), 熔融溫度則爲145-155°C。此外, 以回收型高密度聚乙烯 (Recycled high density polyethylene, rHDPE) 爲對照組, rHDPE購自宏聚塑膠公司 (彰化), 型號爲E2010-1, 密度爲940 kg/m³, 熔流指數爲4.2 g/10 min, 熔融溫度則爲130°C。試驗前, 將塑膠顆粒以圓盤式磨粉機進行磨粉處理後, 利用篩分機篩分通過20 mesh網篩之塑膠粉末, 以供後續複合材製備之用。

(三) 有機質肥料

本試驗所用之有機質肥料爲購自台朔環保科技股份有限公司 (台灣, 台北) 所製造之台塑三號有機質肥料。肥料組成包括生廚餘、魚粉、豆粉、骨粉及動植物性殘渣。肥料中之全氮爲1.8%、全磷酐爲2.4%、全氧化鉀爲1.2%及有機質 (乾基) 爲60%。

(四) 竹材塑膠複合材料之製備

爲了探討密度對BPC生物降解性質之影響, 將複合材料分爲500、700及900 kg/m³等三種密度進行各項性質比較。製備時先將竹粒片 (30-60 mesh) 與rPLA依絕乾重量比50/50

(wt%) 混合後, 將板坯置入熱壓機中, 熱壓溫度爲180°C, 於壓力2.5 MPa下進行熱壓。待熱壓時間達12 min時, 再將板坯置於冷壓機中進行冷卻。當板心溫度降至40°C時即完成複合材料之製備 (成板尺寸爲300 mm × 200 mm × 12 mm)。之後, 將BPC依相關檢測標準將試材置於恆溫恆濕室中進行調濕, 以供後續各項性質分析 (Wu *et al.*, 2013)。此外, 並依上述相同製程條件製備密度爲700 kg/m³之竹材高密度聚乙烯複合材料 (Bamboo-high density polyethylene composite, BHC), 以作爲試驗之對照組。

(五) 土壤掩埋試驗

本試驗參考Kale等人 (2006) 之試驗方法, 將試材掩埋於戶外土壤中, 以檢測材料在自然界中之生物降解情況。土壤成分包括國立中興大學森林系館旁之表土 (30%) 及有機質肥料 (70%)。將其混合均勻後放入整理箱中, 待土壤填滿高度約10 cm時, 再將試材插入土壤之中; 之後, 再將土壤填滿至離試材上方約10 cm處, 即完成土壤掩埋試驗裝置。其中, 土壤的pH約7.3。而試驗期間, 除定期加入自來水以維持土壤80%之含水率外, 並於試驗第0、15、45、90、180及360 d時取出試材, 以進行質量損失率、抗彎強度保留率、色差、熱性質及分子量等性質檢測。

(六) 性質分析

1. 吸水率

本試驗參考ASTM D 1037-06a之檢測標準, 將試材裁切成適當之試片, 並置於23 ± 2°C、50 ± 5% RH之恆溫恆濕室中調整至恆重, 測定試片之重量。之後, 將試材水平置入20 ± 1°C之蒸餾水中, 置入深度爲距水面下25 mm。測定試片24 h吸水後之重量, 並依公式計算試片之吸水率。吸水率 (%) = $(m_2 - m_1) / m_1 \times 100$; 式中, m_1 : 試片吸水前質量 (g); m_2 : 試片吸水後質量 (g)。

2. 顏色

本試驗採用Minolta (CM-3600d, Japan) 色差計 (Color difference meter) 進行測量, 光源

為 D_{65} ，測試窗直徑為30 mm，視角為 10° 。測試時，將試片直接置於測試窗上測取 L^* 、 a^* 、 b^* ，並依照國際照明協會所制定之CIE LAB色彩體系，進一步依下列式子計算 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 及 ΔE^* 等數值：

$$\Delta L^* = L_t^* - L_0^*$$

$$\Delta a^* = a_t^* - a_0^*$$

$$\Delta b^* = b_t^* - b_0^*$$

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

式中， L_t^* 為試片表面經試驗（土壤掩埋試驗）後所測得之明度值（ L^* ）， L_0^* 則為試驗前試片表面之 L^* 值，而 ΔL^* 為明度之變化值。 a_t^* 為試片表面經試驗後所測得之紅綠參數值（ a^* ）， a_0^* 則為試驗前試片表面之 a^* 值，而 Δa^* 為 a^* 之變化值。 b_t^* 為試片表面經試驗後所測得之黃藍參數值（ b^* ）， b_0^* 則為試驗前試片表面之 b^* 值，而 Δb^* 為 b^* 之變化值。 ΔE^* 為色差值，數值愈大表示試驗前後顏色變化愈大。

3. 抗彎強度及抗彎彈性模數

本試驗參考ASTM D 790-07之檢測標準，將試材裁切成80 mm × 16 mm × 4 mm之試片後，置於 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\%$ RH之恆溫恆濕室中調整至恆重，測量試片之寬度及厚度。之後，以64 mm之載重跨距及載重速度1.7 mm/min進行檢測，記錄試片之最大載重值及其經時載重與變形量，並依下列公式計算試片之抗彎強度（MOR）及抗彎彈性模數（MOE）。

$$\text{MOR (MPa)} = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2}$$

$$\text{MOE (MPa)} = \frac{\Delta P \times L^3}{4 \times \Delta Y \times b \times h^3}$$

式中，P：最大載重（N）；L：跨距（mm）；b：試片寬度（mm）；h：試片厚度（mm）； ΔP ：比例限度內上限載重值及下限載重值之差（N）； ΔY ：與 ΔP 相對應之跨距的中央撓曲（mm）。

4. 質量損失率

土壤掩埋試驗後之試片經 50°C 烘乾至恆重

後，記錄其質量，並依公式計算試片經不同掩埋時間之質量損失率。質量損失率（%）= $[(W_0 - W_x) / W_0] \times 100$ ；式中， W_0 為試片試驗前之絕乾質量， W_x 為試片於不同掩埋時間之絕乾質量。

5. 抗彎強度保留率（MOR retention ratio）及抗彎彈性模數保留率（MOE retention ratio）

土壤掩埋試驗期間，定期檢測試片之MOR及MOE，並依下列公式計算其在試驗過程中MOR及MOE之保留率。

$$\text{MOR retention ratio (\%)} = (\text{MOR}_x / \text{MOR}_0) \times 100$$

$$\text{MOE retention ratio (\%)} = (\text{MOE}_x / \text{MOE}_0) \times 100$$

式中， MOR_x 及 MOE_x 分別為試片於不同掩埋時間所測得之MOR及MOE； MOR_0 及 MOE_0 則分別為掩埋試驗前試片之MOR及MOE。

6. 分子量

本試驗參考Way等人（2012）之試驗方法，利用膠體滲透層析儀（Gel permeation chromatography, GPC）於土壤掩埋試驗前後測定複合材中rPLA分子量分布。分析時，將BPC樣品以四氫呋喃（Tetrahydrofuran, THF）溶解（濃度為10 g/L），經 $0.20 \mu\text{m}$ 濾網過濾後於室溫環境下注入機器。其中，固定相採兩支串聯之Phenogel管柱（10E3A及10E4A， $300 \times 7.8 \text{ mm i.d.}$ ， $5 \mu\text{m}$ ，Phenomenex）。移動相溶液為THF，樣品注射量為 $50 \mu\text{L}$ ，流速為 1.0 mL/min ，偵測器則採折光率（Refractive index, RI）檢偵儀檢測。此外，以最高峰分子量（Peak molecular weight, M_p ）為940、139700、22000、66000、282400及400000之聚苯乙烯（Polystyrene, PS）為標準品，以繪製校正曲線。之後，並依此分析待測物數量平均分子量（Number average molecular weight, M_n ）、重量平均分子量（Weight average molecular weight, M_w ）及高分子之分子量分布指數（Polydispersity index, PDI）。

7. 複合材料之rPLA結晶性質分析

將BPC經磨粉機細磨後，篩取粒徑為40-60 mesh之粉末。之後，rPLA結晶度分

析則利用PerkinElmer示差掃描熱分析儀 (Differential scanning calorimetry, DSC) (DSC-6, UK) 進行檢測。分析時, 先秤取約1-2 mg之試材粉末置入鋁盤, 於氮氣環境下 (流速為20 mL/min) 進行試驗; 掃描溫度範圍為40-180°C, 升溫速率為10°C/min。取得熱分析圖譜後, 藉此分析試材之玻璃轉移溫度 (Glass transition temperature, T_g)、結晶溫度 (Crystallization temperature, T_c)、結晶熱焓 (Heat of crystallization, ΔH_c)、融熔溫度 (Melting temperature, T_m) 及融熔熱焓 (Heat of melting, ΔH_m), 並依下列公式計算rPLA之結晶度 (Crystallinity, X_c):

$$X_c = (\Delta H_m + \Delta H_c) / (W\Delta H^0) \times 100$$

式中, ΔH 為DSC檢測所得之rPLA融熔所需之熱焓值 (J/g), ΔH^0 為PLA融熔之理論熱焓值 (PLA為93 J/g), 而W則是塑膠在複合材中之重量分率 (Islam *et al.*, 2010)。

(七) 統計分析

本試驗使用SAS統計系統進行變異數分析 (Analysis of variance, ANOVA), 並透過

Scheffe檢定 (Scheffe test) 評估各組間之差異性 (信賴區間為95%)。

三、結果與討論

(一) 密度對BPC經土壤掩埋試驗後質量損失率之影響

為了探討密度對BPC質量損失率之影響, 本試驗採用回收型聚乳酸 (rPLA) 製備500、700、900 kg/m³之複合材, 同時並以回收型高密度聚乙烯 (rHDPE) 所製備之BPC (700 kg/m³) 做為對照組。圖1為不同密度之BPC質量損失率, 由圖中可以得知, BPC之質量損失率以低密度者 (500 kg/m³) 為大, 經360 d掩埋試驗後之質量損失率達43.8%, 且隨著密度的增加其損失率則隨之下降。相對地, BHC之質量損失率僅有6%。此現象亦可由圖2的結果證實複合材吸水率隨著密度減少而增加, 吸水率越大者其質量損失率越高。而以rHDPE為基質之複合材 (BHC), 因其不具親水性, 於相同密度 (700 kg/m³) 下, 其吸水率較小, 故質量損失率較BPC為低。同樣的, Shogren (2003) 等人研究

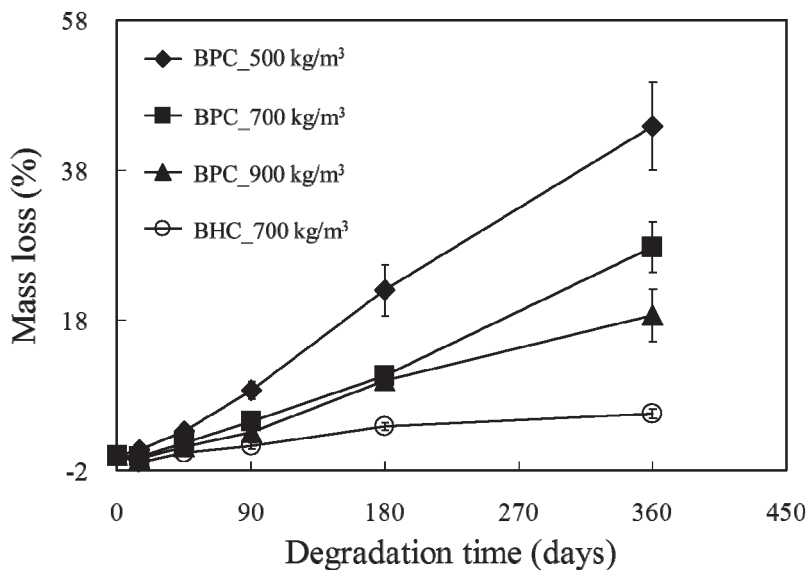


圖1. 不同密度之BPC經360 d土壤掩埋試驗後之質量損失率。

Fig. 1. Mass loss of BPC with various densities during 360 d of burial soil test.

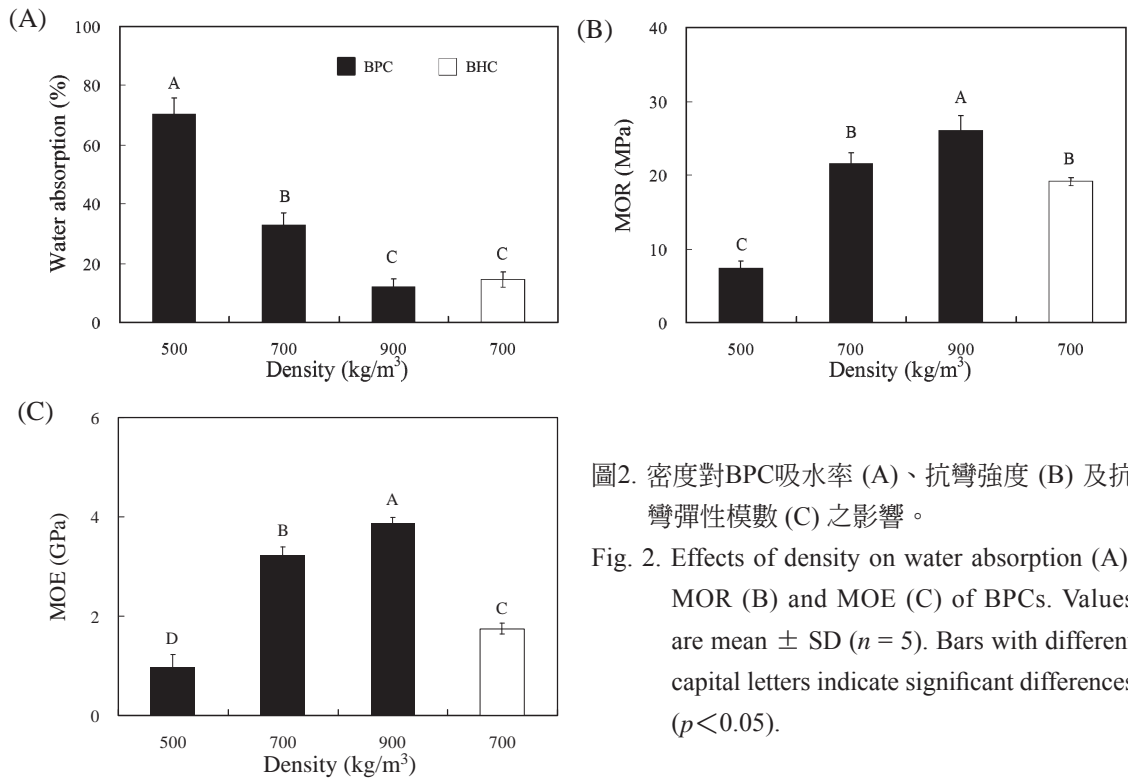


圖2. 密度對BPC吸水率 (A)、抗彎強度 (B) 及抗彎彈性模數 (C) 之影響。

Fig. 2. Effects of density on water absorption (A), MOR (B) and MOE (C) of BPCs. Values are mean \pm SD ($n = 5$). Bars with different capital letters indicate significant differences ($p < 0.05$).

報告指出，以60%澱粉及40% PLA混合製備之複合材，經土壤掩埋試驗12個月後，其質量損失率達10%左右。而Ochi (2008) 以50%鐘麻纖維 (Kneaf fiber) 與50% PLA所製備之複合材，經堆肥試驗4週後，其質量損失率可達38%。上述結果顯示，聚乳酸複合材於合適的環境下，將可增加材料的降解率。

此外，圖2A為密度對BPC吸水率之影響，由圖中結果發現，BPC之吸水率隨著密度增加而減少，顯示密度較大者其表面孔隙較少，使得吸水率降低。而BHC之吸水率亦較相同密度 (700 kg/m³) 之BPC者小，其原因主要係rHDPE基質較rPLA具疏水性，故能降低其複合材之吸水率 (Lee *et al.*, 2010)。而圖2則為密度對BPC抗彎強度及抗彎彈性模數之影響，由圖中可以得知，複合材之抗彎強度 (如圖2B) 及抗彎彈性模數 (如圖2C) 均隨著密度的增加而增加。其中，密度900 kg/m³者具有最高之抗彎強度

及抗彎彈性模數，其值分別為26.1 MPa及3.9 GPa，且BPC之抗彎性質亦較BHC者為優。整體而言，複合材之物理機械性質均隨著密度增加而提高。

(二) 密度對BPC經土壤掩埋試驗後抗彎性質保留率之影響

圖3為密度對BPC抗彎強度及抗彎彈性模數保留率之影響，由圖中結果得知，BPC抗彎強度保留率 (如圖3A) 及抗彎彈性模數保留率 (如圖3B) 以密度500 kg/m³者最小，此原因係因土壤掩埋試驗後其質量損失率較大，而造成各項強度性質明顯下降。而密度700及900 kg/m³者，經360 d土壤掩埋試驗後之抗彎強度保留率分別為25.0%及26.0%，而抗彎彈性模數保留率則分別為21.7%及22.8%。顯示，700及900 kg/m³兩者之抗彎性質相近。

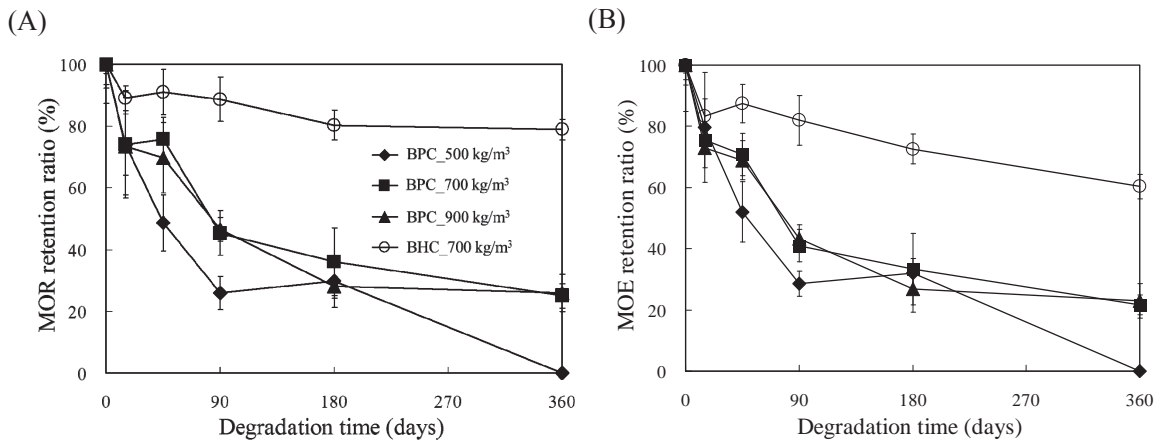


圖3. 不同密度BPC經360 d土壤掩埋試驗後之抗彎強度 (A) 及抗彎彈性模數 (B) 保留率。

Fig. 3. MOR (A) and MOE retention ratios (B) of BPC with various densities during 360 d of burial soil test.

(三) 密度對BPC經土壤掩埋試驗後表面顏色之影響

圖4為不同密度BPC經360 d土壤掩埋試驗後之明度值差值 (ΔL^*)、紅綠參數差值 (Δa^*)、黃藍參數差值 (Δb^*) 及色差值 (ΔE^*) 變化。其中，由圖4A可以得知，密度700及900 kg/m^3 之BPC，其 ΔL^* 值隨著掩埋時間增加而有隨之增加趨勢。至於密度500 kg/m^3 之BPC，其 ΔL^* 值於掩埋試驗初期 (約第15 d) 會有下降情形產生，但之後 ΔL^* 值則隨著掩埋時間增加而有隨之上升趨勢。而在紅綠參數差值方面，其結果如圖4B所示。由圖中可以得知，不同密度BPC之 Δa^* 值，均隨著掩埋時間增加而有隨之下降趨勢，而180 d之後此變化則趨於和緩。此外，由圖4C中可得知，各組BPC之 Δb^* 值亦隨著掩埋時間增加而有隨之下降趨勢。至於色差值之變化，由圖4D中可以得知，雖各組BPC之 ΔE^* 值變化趨勢相似，但密度500 kg/m^3 之BPC則於第15 d時 ΔE^* 值變化達最大。而密度700及900 kg/m^3 者之 ΔE^* 值於180 d時才達最大。顯示，密度較高之複合材可減緩其表面顏色變化。

(四) 密度對BPC經土壤掩埋試驗後分子量之影響

為了解BPC於土壤掩埋試驗中分子量的變化，本試驗以GPC進行不同掩埋時間分子量之測定。圖5則為密度500 kg/m^3 複合材於不同土壤掩埋時間其分子量分布之變化。圖中曲線中波峰 (Peak) 出現的滯留時間 (Retention time) 越早，代表材料的分子量越大。而於試驗時間第0天時，其滯留時間在9.7及10.7 min的位置，發現有2個最高波峰。此為rPLA基質生物降解前之分子量的分布情形。而隨著掩埋時間增加至第45 d時，其滯留時間在12.7及17.3 min的位置，發現有2個新波峰的生成，顯示rPLA分子逐漸被降解成較小分子。圖6為不同密度BPC之數量平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及分布指數 (PDI) 變化，圖6A中結果顯示，經360 d土壤掩埋試驗後，所有試材 M_n 分別由41.8 (500 kg/m^3)、38.5 (700 kg/m^3) 及34.8 (900 kg/m^3) kg/mol 下降至16 kg/mol 。顯示，rPLA經土壤掩埋試驗後能有效地降解，而使分子量有明顯下降。另外，由於rPLA數量平均分子量明顯減少，而重量平均分子量 (如圖6B) 變化不明顯，故使分布指數 (如圖6C) 隨降解時間增加而提高，此現象則說明rPLA係以外切型 (Exo-type) 方式降解 (Way *et al.*, 2012 ; Lunt, 1998)。

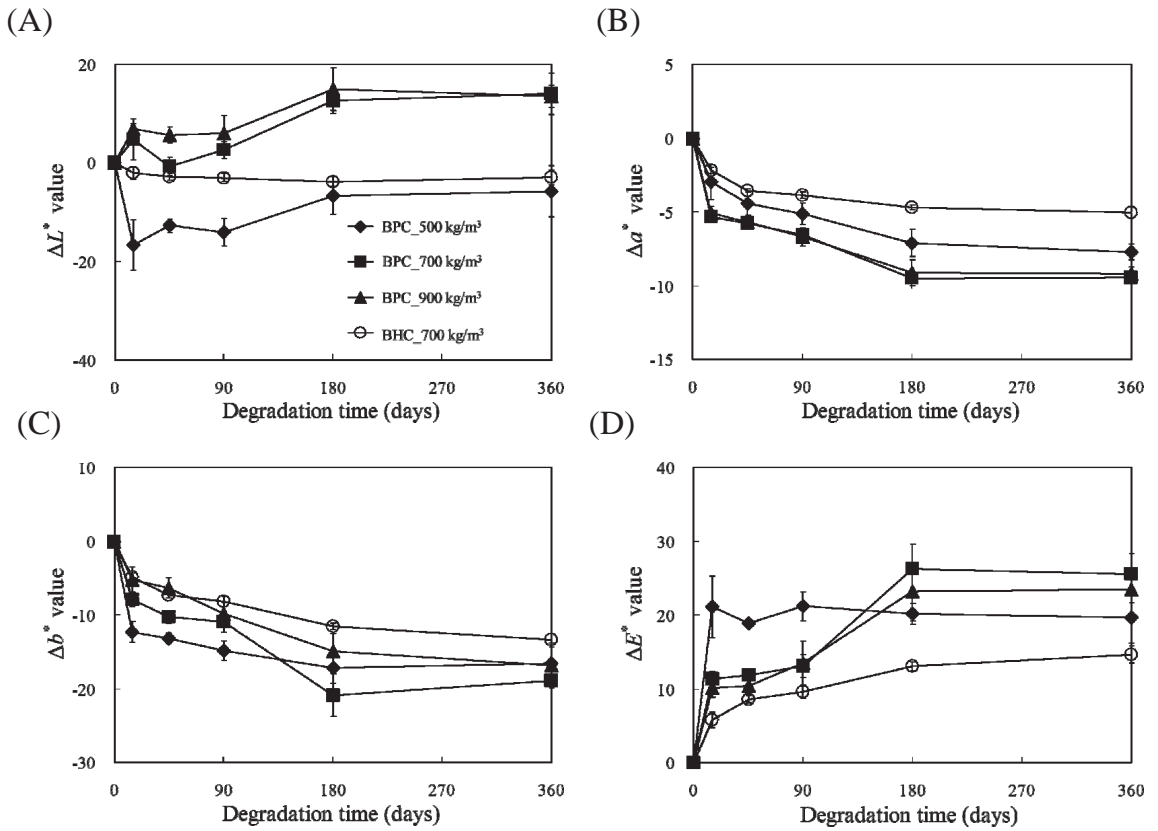


圖4. 不同密度BPC經360 d土壤掩埋試驗後之表面 ΔL^* (A)、 Δa^* (B)、 Δb^* (C) 及 ΔE^* (D) 值變化。
 Fig. 4. Surface color changes of BPC with various densities during 360 d of burial soil test. (A): ΔL^* , (B): Δa^* , (C): Δb^* , (D): ΔE^* .

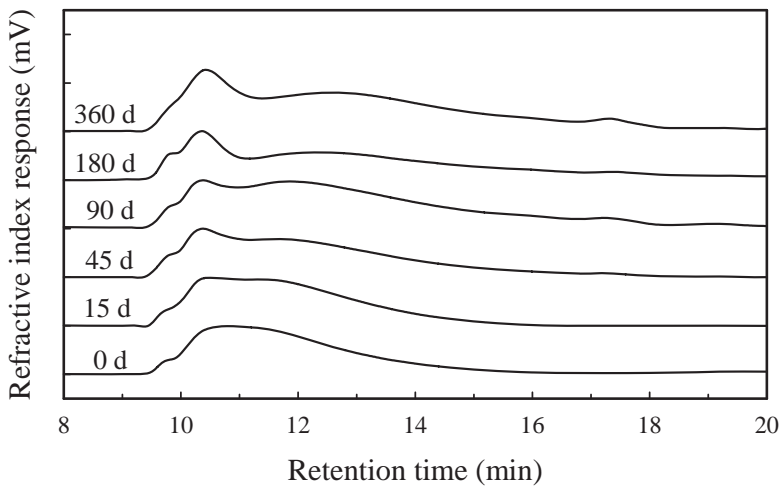


圖5. 密度500 kg/m³ BPC於不同土壤掩埋時間其分子量分布之變化。
 Fig. 5. Molecular weight distribution changes of BPC with a density of 500 kg/m³ during 360 d of burial soil test.

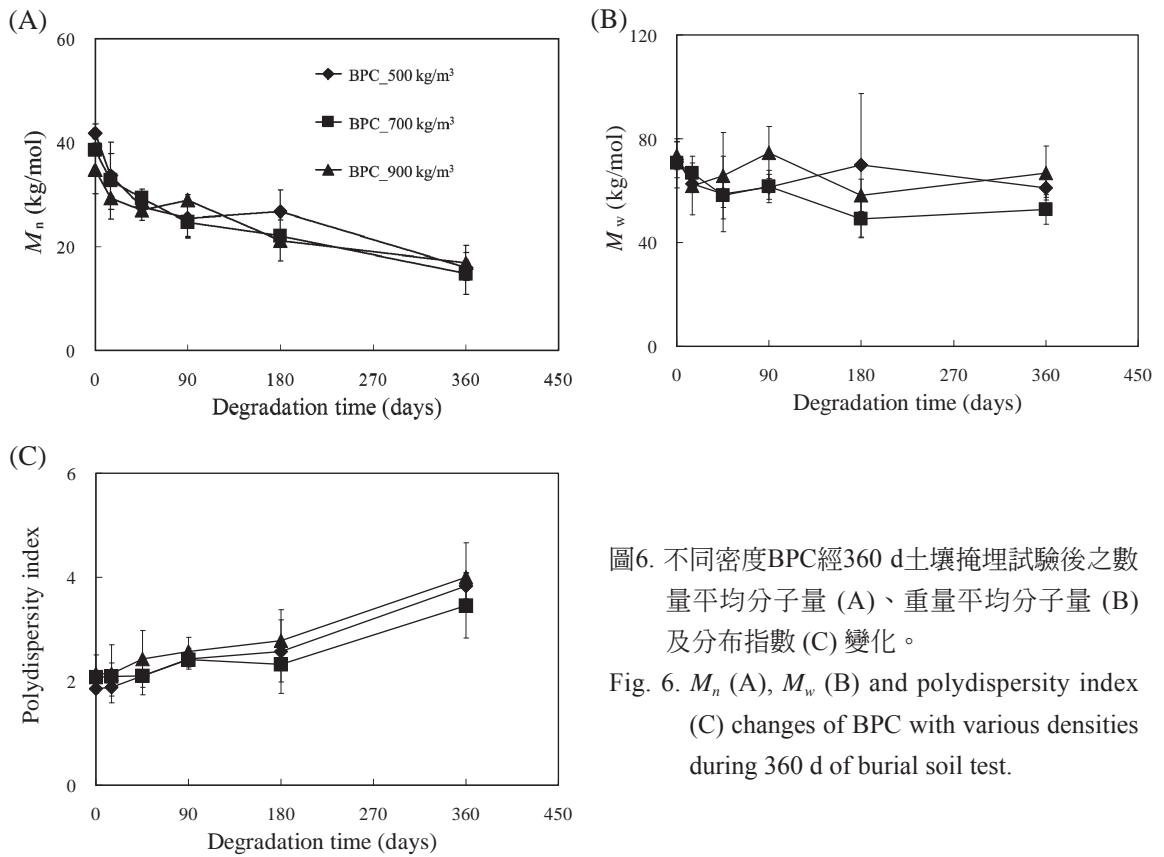


圖6. 不同密度BPC經360 d土壤掩埋試驗後之數量平均分子量 (A)、重量平均分子量 (B) 及分布指數 (C) 變化。

Fig. 6. M_n (A), M_w (B) and polydispersity index (C) changes of BPC with various densities during 360 d of burial soil test.

(五) 密度對BPC經土壤掩埋試驗後熱性質之影響

為了解BPC於掩埋試驗中熱性質的變化，本研究以DSC進行不同掩埋時間玻璃轉移溫度 (T_g)、結晶溫度 (T_c)、結晶熱焓 (ΔH_c)、融熔溫度 (T_m)、融熔熱焓 (ΔH_m) 及結晶度 (X_c) 等之測定。表1為土壤掩埋對密度500 kg/m³ BPC複合材熱性質之影響，由密度為500 kg/m³複合材之結果顯示，當掩埋試驗時間由0 d至90 d時， T_g 及 T_c 均隨著掩埋時間增加而減少。此結果主要原因可能係rPLA分子因水解產生鏈斷裂，使形成較低分子量之rPLA分子 (Fukushima *et al.*, 2009)。而當掩埋時間為45 d時，BPC開始出現2個融熔溫度。其中， T_{m2} 為BPC主要融熔溫度， T_{m1} 為BPC次要融熔溫度。次要融熔溫度的出現顯示低分子量rPLA數量逐漸增加，進而產

生較低溫的融熔溫度。此現象亦可由圖5的結果證實，因此，當掩埋時間達45 d後，低分子量群之rPLA會產生較低溫的次要融熔溫度。此外，BPC中rPLA含量除掩埋時間360 d增加到70.7%之外，其餘均約為50%。顯示，當掩埋時間達360 d時，竹粒片因降解而使含量下降。另一方面，rPLA之結晶度變化會隨掩埋試驗時間的增加，有先上升後下降之趨勢。其中，於掩埋試驗初期 (0~90 d)，結晶度由39.8% (0 d) 增加至87.8% (90 d)；其主要原因係rPLA分子非結晶區中較易被水解，使高分子結晶區的比例逐漸增加，進而使結晶度上升。相對的，掩埋試驗後期 (90~360 d) 因結晶區之rPLA亦被水解，故rPLA之結晶度隨著掩埋時間增加而減少。

表1. 土壤掩埋對密度500 kg/m³ BPC熱性質之影響Table 1. Effects of burial soil test on thermal properties of BPC with a density of 500 kg/m³

Degradation time	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	rPLA content (%)	X_c (%)
0 d	56.5 ± 0.3 ^a	123.5 ± 1.0 ^a	9.0 ± 1.2 ^b	-	148.7 ± 0.4 ^a	9.0 ± 0.9 ^c	48.4 ± 0.3 ^b	39.8 ± 5.0 ^b
15 d	54.4 ± 2.4 ^a	119.5 ± 5.1 ^a	12.4 ± 4.4 ^{ab}	-	146.9 ± 2.2 ^a	11.5 ± 4.4 ^{bc}	48.9 ± 1.1 ^b	52.8 ± 17.9 ^{ab}
45 d	52.4 ± 1.4 ^{ab}	105.7 ± 3.1 ^b	12.4 ± 4.3 ^{ab}	140.1 ± 1.7 ^a	149.1 ± 0.6 ^a	21.7 ± 2.5 ^a	49.3 ± 0.7 ^b	74.2 ± 3.2 ^{ab}
90 d	45.5 ± 0.4 ^b	92.9 ± 0.6 ^c	19.2 ± 0.2 ^{ab}	128.8 ± 0.4 ^b	141.9 ± 0.3 ^a	20.9 ± 0.8 ^{ab}	49.1 ± 0.3 ^b	87.8 ± 2.2 ^a
180 d	49.9 ± 1.3 ^{ab}	96.8 ± 1.0 ^{bc}	10.8 ± 3.4 ^{ab}	137.6 ± 1.8 ^{ab}	147.9 ± 1.3 ^a	26.6 ± 3.3 ^a	50.3 ± 0.8 ^b	79.9 ± 9.2 ^a
360 d	51.1 ± 4.3 ^{ab}	106.2 ± 6.3 ^b	21.7 ± 4.2 ^a	137.6 ± 7.4 ^{ab}	147.1 ± 5.5 ^a	23.6 ± 4.1 ^a	70.7 ± 7.4 ^a	70.2 ± 18.5 ^{ab}

The size and content of bamboo particle within BPC are 30-60 mesh and 50 wt%, respectively. Values are mean ± SD ($n = 3$). Different letters within a column indicate significant difference ($p < 0.05$).

同樣地，在密度700 kg/m³複合材方面(如表2)，大部分熱性質的變化趨勢均與前述密度500 kg/m³之BPC相似，惟密度700 kg/m³之BPC當掩埋時間為90 d時，才開始出現2個熔融溫度，顯示密度較高之複合材可減緩其水解的時間。此外，BPC中rPLA含量除掩埋時間360 d增加到60.4%之外，其餘均約為50%。同樣的，密度900 kg/m³之複合材(如表3)，與密度500 kg/m³或700 kg/m³之BPC相比較，雖大部分熱性質的變化趨勢相似，但密度900 kg/m³者當掩埋時間達180 d時，才開始出現2個熔融溫

度。此現象再次顯示，隨著複合材密度增加，確實可減緩複合材水解的時間。而BPC中rPLA含量，於掩埋時間360 d時並無明顯增加，均維持在50%左右。綜合上述結果亦可得知，隨著複合材密度增加，會阻礙複合材中竹粒片之降解，其原因主要與複合材之吸水特性有關，即吸水率越小者其質量損失率越低(如圖1及圖2)，故竹粒片損失速率越慢。

表2. 土壤掩埋對密度700 kg/m³ BPC熱性質之影響Table 2. Effects of burial soil test on thermal properties of BPC with a density of 700 kg/m³

Degradation time	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	rPLA content (%)	X_c (%)
0 d	55.2 ± 0.7 ^a	119.8 ± 2.8 ^a	14.1 ± 2.8 ^a	-	146.6 ± 2.0 ^{ab}	14.0 ± 2.9 ^{ab}	48.6 ± 0.5 ^b	62.0 ± 11.4 ^a
15 d	53.8 ± 1.6 ^{ab}	111.9 ± 5.8 ^{ab}	17.5 ± 1.3 ^a	-	143.9 ± 3.4 ^b	18.9 ± 1.7 ^b	51.5 ± 0.7 ^b	76.0 ± 5.7 ^a
45 d	54.2 ± 0.2 ^{ab}	114.0 ± 1.9 ^{ab}	14.8 ± 1.7 ^a	-	146.1 ± 0.8 ^{ab}	17.8 ± 2.3 ^{ab}	49.4 ± 0.8 ^b	71.1 ± 8.3 ^a
90 d	51.8 ± 0.5 ^b	107.4 ± 2.3 ^b	18.5 ± 3.2 ^a	140.9 ± 1.9 ^a	149.2 ± 0.4 ^{ab}	24.1 ± 1.4 ^{ab}	50.2 ± 1.8 ^b	91.2 ± 10.0 ^a
180 d	53.4 ± 0.9 ^{ab}	109.6 ± 3.6 ^{ab}	16.0 ± 3.3 ^a	142.8 ± 2.3 ^a	149.9 ± 0.7 ^a	20.1 ± 1.4 ^a	49.4 ± 0.7 ^b	78.4 ± 9.0 ^a
360 d	51.6 ± 0.9 ^b	106.0 ± 3.7 ^b	22.6 ± 6.9 ^a	139.1 ± 2.1 ^a	148.2 ± 1.1 ^{ab}	24.3 ± 6.3 ^{ab}	60.4 ± 2.1 ^a	83.2 ± 21.1 ^a

The size and content of bamboo particle within BPC are 30-60 mesh and 50 wt%, respectively. Values are mean ± SD ($n = 3$). Different letters within a column indicate significant difference ($p < 0.05$).

表3. 土壤掩埋對密度900 kg/m³ BPC熱性質之影響

Table 3. Effects of burial soil test on thermal properties of BPC with a density of 900 kg/m³

Degradation time	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _{ml} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	rPLA content (%)	X _c (%)
0 d	55.0 ± 1.7 ^a	120.8 ± 2.6 ^a	10.0 ± 0.4 ^b	-	147.0 ± 1.9 ^a	11.6 ± 1.1 ^c	48.9 ± 0.3 ^b	47.5 ± 2.3 ^b
15 d	54.0 ± 1.6 ^{ab}	116.6 ± 7.1 ^{ab}	13.1 ± 1.5 ^{ab}	-	146.1 ± 2.3 ^a	14.9 ± 3.3 ^{bc}	49.4 ± 0.4 ^b	60.8 ± 8.0 ^{ab}
45 d	52.6 ± 2.3 ^{ab}	111.2 ± 5.0 ^{ab}	14.1 ± 2.0 ^{ab}	-	144.1 ± 2.8 ^a	18.9 ± 2.3 ^{abc}	49.1 ± 0.8 ^b	72.5 ± 8.6 ^{ab}
90 d	52.3 ± 0.8 ^{ab}	111.3 ± 2.0 ^{ab}	14.1 ± 2.1 ^{ab}	-	144.2 ± 1.3 ^a	19.8 ± 2.2 ^{abc}	49.7 ± 0.4 ^{ab}	73.4 ± 9.1 ^a
180 d	49.2 ± 1.6 ^b	103.6 ± 4.9 ^b	18.0 ± 1.9 ^a	137.6 ± 3.4 ^a	146.7 ± 2.5 ^a	21.5 ± 1.2 ^{ab}	49.9 ± 1.0 ^{ab}	85.0 ± 6.4 ^a
360 d	52.8 ± 0.4 ^{ab}	107.4 ± 2.8 ^{ab}	15.7 ± 1.2 ^a	141.9 ± 1.4 ^a	149.9 ± 0.7 ^a	23.9 ± 4.1 ^a	51.7 ± 0.7 ^a	82.5 ± 9.7 ^a

The size and content of bamboo particle within BPC are 30-60 mesh and 50 wt%, respectively. Values are mean ± SD (n = 3). Different letters within a column indicate significant difference (p < 0.05).

四、結論

本研究除針對竹材加工廠廢棄之竹殘料進行生物可降解型塑膠複合材料之研製外，並探討密度對複合材料物理機械及生物降解性質之影響。試驗結果得知，提高BPC密度能有效提升複合材之抗彎強度及抗彎彈性模數；而BPC之吸水率則隨著密度增加而減少，顯示密度較大者其表面孔隙較少，使得吸水率降低。此外，在生物降解性質方面，隨著複合材料密度的增加其質量損失率隨之下降。而無論密度的大小，BPC經掩埋試驗後均能有效被降解，顯示BPC為一性質優良且具環保效益之生物複合材料。將來若能順利推廣至相關產業，除能提高竹材加工殘料的利用與減少資源浪費及環境衝擊效益之外，亦能拓展及提升相關產業對無甲醛系輕質綠建材之發展及應用潛能。

五、參考文獻

吳東霖、王贊鈞、李家皇、陳合進、陳載永、吳志鴻 (2008) 製程條件對木質粒片-塑膠複合材機械性質之影響 林產工業27 : 13-24。
 吳東霖、陳載永、吳志鴻 (2011) 竹材加工廢料應用在生物可分解型塑膠複合材製備之研究 中華林學季刊44 : 613-626。

李家皇、吳東霖、洪克昌、吳志鴻 (2011) 塑膠基質對木材塑膠複合材戶外耐候性質之影響 林產工業30 : 135-147。
 楊斌 (2010) PLA聚乳酸環保塑膠 五南圖書出版公司512頁。
 Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A.-M., Lemaire, J., Sancelme, M., & Scott, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81, 441-452.
 Chen, Y.-L., Lin, C.-Y., Wu, T.-L., Chung, M.-J., Chen, T.-Y., Yang, T.-H., Chen, H.-C., & Wu, J.-H. (2012). Evaluation and application of the invasive weed *Mikania micrantha* as an alternative reinforcement in recycled high density polyethylene. *BioResources*, 7, 2403-2417.
 Dorgan, J. R., Lehermeier, H. J., Palade, L. I., & Cicero, J. (2001). Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. *Macromolecular Symposia*, 175, 55-66.
 Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M., & Camino, G. (2009). Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites.

- Polymer Degradation and Stability*, 94, 1646-1655.
- Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-84.
- Gutierrez-Villarreal, M. H., Ulloa-Hinojosa, M. G., & Gaona-Lozano, J. G. (2008). Surface functionalization of poly(lactic acid) film by UV-photografting of N-vinylpyrrolidone. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 163-169.
- Islam, M. S., Pickering, K. L., & Foreman, N. J. (2010). Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 59-65.
- Kale, G., Auras, R., & Singh, S. P. (2006). Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 14, 317-334.
- Lee, C.-H., Hung, K.-C., Chen, Y.-L., Wu, T.-L., Chien, Y.-C., & Wu, J.-H. (2012). Effects of polymeric matrix on accelerated UV weathering properties of wood-plastic composites. *Holzforschung*, 66, 981-987.
- Lee, C.-H., Wu, T.-L., Chen, Y.-L., & Wu, J.-H. (2010). Characteristics and discrimination of five types of wood-plastic composites by FTIR spectroscopy combined with principal component analysis. *Holzforschung*, 64, 699-704.
- Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 145-152.
- Ochi, S. (2006). Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1879-1883.
- Ochi, S. (2008). Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mechanics of Materials*, 40, 446-452.
- Shogren, R. L., Doane, W. M., Garlotta, D., Lawton, J. W., & Willett, J. L. (2003). Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/poly (hydroxyester-ether) composite bars in soil. *Polymer Degradation and Stability*, 79, 405-411.
- Stark, N. M., Matuana, L. M., & Clemons, C. M. (2003). Effect of processing method on accelerated weathering of woodflour-HDPE composites. *The Seventh International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, pp. 79-87.
- Way, C., Dean, K., Wu, D. Y., & Palombob, E. (2012). Biodegradation of sequentially surface treated lignocellulose reinforced polylactic acid composites: Carbon dioxide evolution and morphology. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 430-438.
- Wu, T.-L., Chien, Y.-C., Chen, T.-Y., & Wu, J.-H. (2013). The influence of hot-press temperature and cooling rate on thermal and physicomachanical properties of bamboo particle-poly(lactic acid) composites. *Holzforschung*, 67, 325-331.