

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

生分解塑膠 PHAs 加工及其性質研究

Study on the physical properties of biodegradable plastic PHAs

計畫編號：109B012

受委託機關(構)：財團法人塑膠工業技術發展中心

計畫主持人：李晨宇

聯絡電話：04-23595900 轉 537

E-mail address：nick0114@pidc.org.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 109 年 8 月至 110 年 4 月

研究經費：新臺幣 伍拾陸 萬元

核研所聯絡人員：涂瑋霖

報告日期：110 年 04 月 15 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
作者及所屬單位.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	4
貳、研究方法與過程.....	12
一、基礎性質檢測	12
二、混練加工製程設計	15
三、檢測試片射出成型	16
四、材料物性檢測分析	17
(一) 熱變形溫度試驗	17
(二) 拉伸、彎曲與衝擊試驗	17
五、生分解塑膠 PHAs 產品製作.....	18
(一) 3D 列印膠條	18
(二) 3D 列印產品化試作	19
(三) 化妝品容器射出成型.....	20
六、PHAs 生分解性評估.....	21
參、主要發現與結論.....	21
一、性能分析	21
二、混練加工工藝	21
三、產品化與生物可分解性	22
肆、參考文獻.....	23

中文摘要

本計畫係協助以核研所研發生產之 PHAs 為原料，進行產品化評估及其成品試作研究，並同時協助進行生物可分解性之測試評估，以有利於計畫成果之展現。共分成四個階段進行此計畫，如下說明：首先，進行蒐集國內外 PHAs 產品化之文獻資訊，將依據產品類別與其加工之方法進行分類，並初步分類為押出(模板材)與射出成形之兩大類型，其相關成型技術資料進行彙整及其報告。再者，係以核研所 PHAs 為原料進行混練加工製程技術及物化性質建立，但由於 PHAs 材料製造需要非常注重原料含水率與加工溫度等細節，才能有效發揮其最佳物性，因此將建構 PHAs 材料混練加工之技術平台，發展從原料、添加助劑、乾燥參數、混練相容性與加工參數等關鍵技術，掌握國內 PHAs 材料混練造粒製程控制能力。運用上述之改質後 PHAs 材料，進行產品化試作測試，如：化妝品瓶子、食品包材、杯子或兒童玩具，並產出 1~2 件之 PHAs 載具，並建立押出或射出等加工製程參數，根據產品需求進行產品的各項物性評估及生物可分解試驗評估。

Abstract

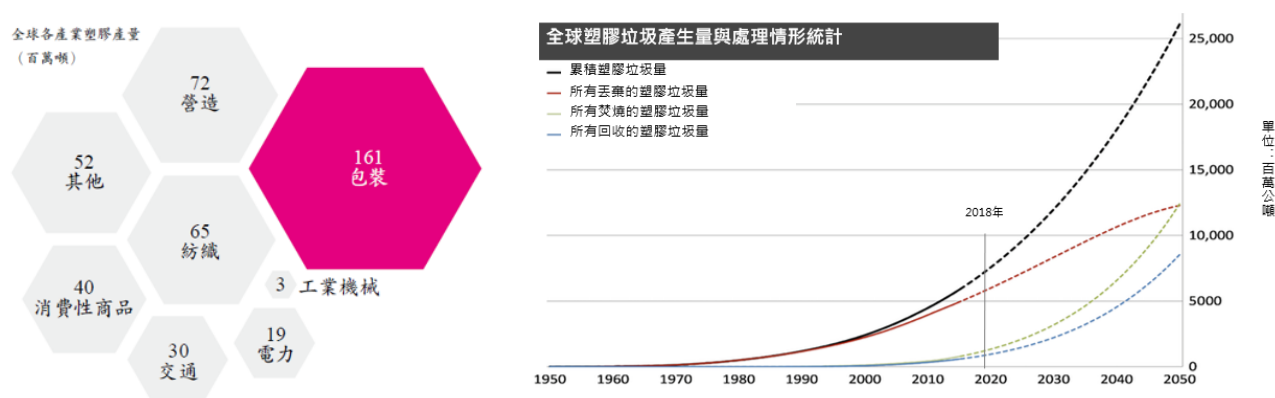
The plan is to use PHAs produced by the Nuclear Research Institute as a raw material for product manufacturing research, and at the same time to evaluate the biodegradable test. The plan is divided into four parts, as follows: The first part of the PHAs to collect product literature information. According to the product category and processing method, it can be roughly divided into two types: extrusion and injection molding. The technical information is organized and reported. Furthermore, the use of PHAs as raw material for modification and establishment of physical properties. However, PHAs modified material to be noted processing temperatures and moisture content. Therefore, build a PHAs material processing technology platform and develop key technologies from raw materials, additives, drying parameters, mixing compatibility and processing parameters. Use modified PHAs materials for productization experiments and biodegradable evaluation, such as: cosmetic bottles, food packaging materials, cups or children's toys.

作者及所屬單位

姓名	類別	所屬單位
李晨宇	計畫主持人	財團法人塑膠工業技術發展中心
李宇立	研發人員	財團法人塑膠工業技術發展中心
王雅蓉	研發人員	財團法人塑膠工業技術發展中心

壹、計畫緣起與目的

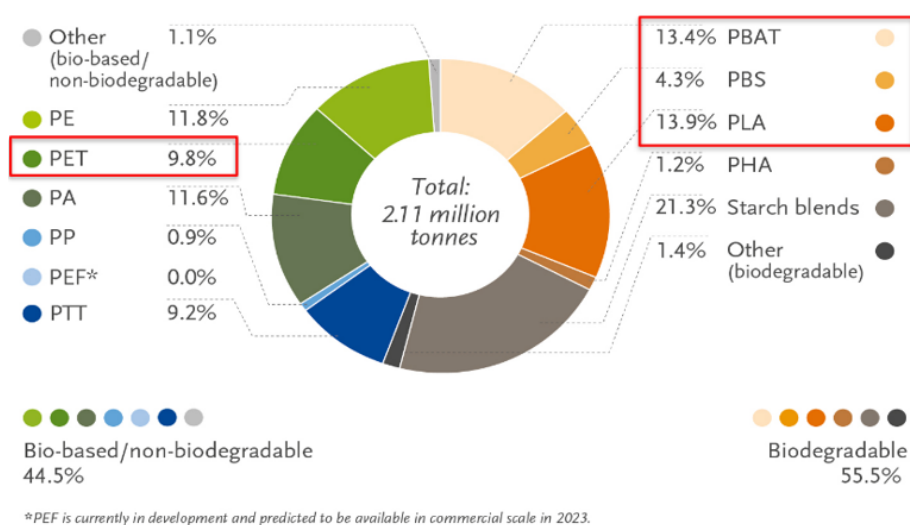
全球塑膠生產超過450百萬公噸(圖一)，其中有40%是用完即丟的一次包裝^[1]，這些包材的平均使用壽命不到六個月，一旦被丟棄，就會在環境中破裂成塑膠碎片，繼續存活幾百年。從1950年至今，人類已經生產了83億公噸塑膠，其中少於10 %塑膠被循環再利用，大約12 %被焚燒，近80%最終會被棄置到掩埋場和大自然中，推估2050年全球被丟棄的塑膠會增至120億公噸。根據研究，每年約有800~1,300萬公噸的塑膠流入全球海洋環境，聯合國環境署近期的報告預估，這每年會對全球海洋造成130億美元的傷害^[2]，塑膠垃圾對海洋與環境的污染已成為繼氣候變遷的人類第二大威脅。



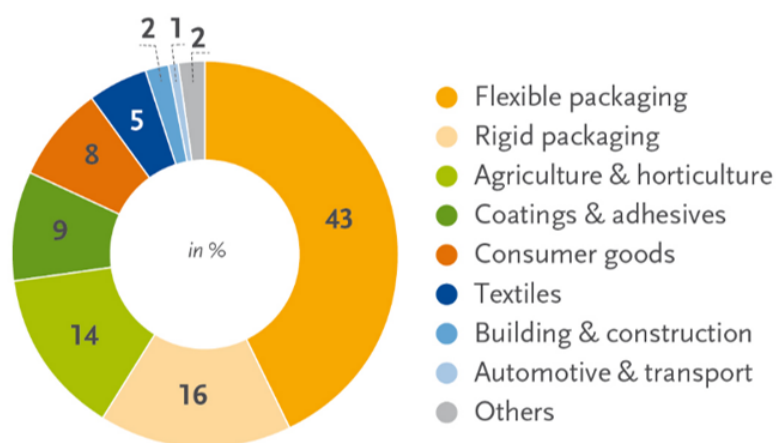
圖一、全球各產業塑膠產量/垃圾產生量

2019年全球生質塑膠產能為211萬噸，其中生物可分解生質塑膠和生物不可分解生質塑膠的產能比約為55:45，Starch Blends產能占21.3 %排名第一，第二為PLA占13.9 %，接著為PBAT和Bio-PE等(圖二)^[3]。歐洲是全球生物塑膠(Bioplastics)需求最大的市場，其相關技術與研發能力居全球之冠。亞洲擁有土地與資材的優勢，成為生物塑膠生產的主要樞紐。全球生物塑膠應用市場以包裝材料為最大宗，

占59 %排名第一，農業和園藝為第二占14 % (圖三)。食品包裝為生質塑膠最大的應用領域，現階段廣泛應用於各類硬質及軟質包裝產品項目，包含生物可分解或可堆肥以及Bio-based包裝。表一說明了熱塑性生質塑膠的分類與目前全球商業生產情形，無論是否可以生物分解，生質塑膠皆屬於循環經濟的範疇。其中在海水中或自然環境可分解的生質塑膠包括PHAs和Regenerated Cellulose^[4]。

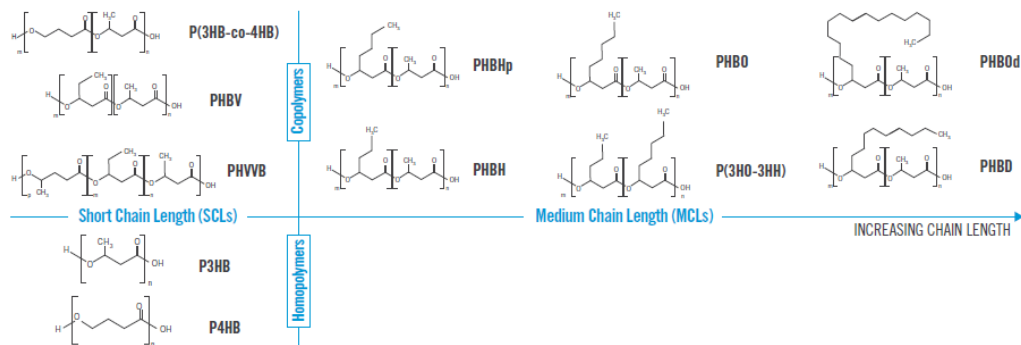


圖二、2019 年全球生質塑膠產能材料結構



圖三、2019 年全球生質塑膠應用市場

雖然 PLA 為目前生物可分解塑膠中市場占有率最高之原料，然而 PHAs 因為具有在自然環境下分解的特點，為現階段唯一能在海洋中自行分解的生質塑膠，材料性質與傳統石化塑膠類似，因此，近年來的發展愈來愈受到重視。PHAs 主要生產方式以微生物發酵而來，微生物代謝碳氮原料轉換為脂肪酸高分子儲存於微生物體內，其屬於羥基脂肪酸高分子聚合物的統稱，並依側鏈長度不同可分成 P3HB、P4HB、P(3HB-co-4HB)、PHBV 和 PBHH 等，如圖四，各有不同特性可應用至不同的產品如圖五，可取代目前市面上塑膠原料如 PP、PS、PVC 和 PE，產品應用食品包材、醫材、一次性塑膠製品或藥品包材等^[5, 6, 7]。2018 年全球 PHAs 年產量達約 9.9 萬公噸，依產業量產計畫 2020 年全球年產能達到 18.6 萬公噸，年均成長率達 37%，產量持續再增加，應用也持續被投入，顯示 PHAs 國際市場前景樂觀。



資料來源：Cambridge Consultants

圖四、PHAs 分類

ITEM	CONVENTIONAL POLYMER		PHA TYPE	PROPERTIES
 PACKAGING FILM	 PVC		P4HB PBHH	- Flexible - Good moisture and oxygen barriers - Ductile
 PLASTIC BAGS	 LDPE		P(3HB-co-4HB) PBHH	- Flexible - Tough - Ductile
 FOOD CONTAINERS	 PP		PHBV	- Stiff - High operating temperature - Tough
 DISPOSABLE CUTLERY	 PS		PH3B PHBV	- Strong - Stiff - High softening temperature
 MEDICAL SUTURES	 PLA		P(3HB-co-4HB)	- Biocompatible - Resorbable - Strong

資料來源：Cambridge Consultants

圖五、PHAs 分離和特性及其應用

PHAs 在包裝領域的研究與應用，塑膠是生活中廣泛應用的一種聚合物，其中最主要的應用為食品包裝方面。資料顯示，應用於包裝方面的生物塑膠占整個生物塑膠市場的40 %（160萬公噸）[8]。由於聚合形成生物塑膠PHA的單體種類多樣化，形成的PHA具有不同的結構，從而展現出不同的性能，進而可以滿足不同的包裝需求。目前商業化的PHA主要是生物可分解熱塑性材料，其性能可以和傳統的石油基材料相媲美，多數用於包裝和塗層等領域。PHAs先後被Wella AG，P&G，Biomers，Metabolix 及其他的一些公司開發為包裝膜，主要用於購物袋、集裝箱、紙張塗層和一次性用品等領域。PHAs的生物可分解性和抗氧滲透性良好，因此可通過注塑、吹塑和押延等方法加工成瓶子、袋子和薄膜，用於食品包裝[9]。目前，已經有PHBHHx產品被開發成可分解性的包裝薄膜、高檔包裝材料、複

合材料和高級化妝品容器等，PHBHHx的氣體阻隔性使其也適用於食品包裝，或代替PET作飲料瓶^[10]。PHAs也可用於發泡產品，目前PHAs和PLA共混擠出發泡的技術和生產工藝已經成熟，這種以生質高分子聚合材料為原料的發泡製品無毒、無害，且使用後可完全分解，是食品水果包裝、一次性發泡餐盒的很好替代材料。目前一次性使用的包裝多為食品包裝，而PHAs作為食品包裝時，在其功能方面有一定的限制。對氣體和水的低阻隔性、熱不穩定性、脆性、剛性和較差的抗衝擊性是PHAs作為食品包裝應用的主要限制因素^[11]。

有學者研究了提高生物塑膠性能的不同方法。Fabra等^[12]將電紡乳清蛋白分離物(WPI)、普魯蘭多糖、玉米醇溶蛋白作為高阻隔納米結構中間層添加到PHBV中，研究其對多層膜性能的影響。結果表明，當普魯蘭多糖和玉米醇溶蛋白以纖維形態加入PHBV中時，對多層膜的水蒸氣透過率和氧氣透過率有很大的影響，水蒸氣透過率和氧氣透過率的值分別增加了28 %~35 %和38 %~48 %。這種加工方法對於開發可生物可分解的食品包裝具有重大的意義。Cherpinski等^[13]研究了靜電紡絲聚羥基烷酸酯雙面塗層對納米纖維素薄膜的形貌、水接觸角、力學性能和阻隔性能等的影響。結果表明，多層結構複合膜具有更高的力學性能和阻水氧性能，是一種非常有前途的生物基食品包裝材料。Zhao等^[14]採用浸塗法製備纖維素纖維與聚羥基烷酸酯

複合材料，並研究了其疏水性。結果表明，馬來酸酐接枝度為0.05 %、生質聚合物與纖維的品質比為15:100時，複合膜達到了最大接觸角130°，且耐老化。由於引入了PHAs，複合膜的拉伸強度有了很大的提高。這種疏水性複合材料有可能被用作合成聚合物/纖維素複合材料的替代物。Bucci等^[15]將PHB作為食品包裝材料，對PHB和PP的物理、尺寸、機械和感官進行了測試。結果表明，PHB可以代替包裝中的PP儲存富含脂肪的產品（包裝蛋黃醬、人造奶油和奶油乾酪），同時以PHB為包裝材料的產品還可以直接放在冰箱和微波爐中。

國內外之 PHAs 混練改質加工技術研究，其中改質的方法可分為化學與物理之兩種方式研究，在 PHAs 的化學改質中，又以接枝與嵌段改質方法最為常見，如下說明，以過氧化二異丙苯 (DCP)為交聯劑，將甲基丙烯酸縮水甘油酯 (GMA) 單體接枝到 PHBV 單體上進行改性。研究發現接枝 GMA 對 PHBV 鏈段的結晶與機械性質皆有一定的提升^[16]。嵌段方法可使 PHAs 的熱穩定性得到改善，利用辛酸亞錫作為催化劑，將 PHB 與聚己內酯(PCL)進行酯交換反應得到嵌段共聚物，其 PHB-co-PCL 的結晶行為隨酯交換量增加而產生較大變化，使其材料耐熱特性有些許提升^[17]。

在 PHAs 的物理改質中，混練是較為常見的方法之一，藉由混練的方法，可彌補 PHAs 某些性能方面的不足，如下說明，以聚丁二酸丁二醇酯(PBS)為例，分別與 PHB、PHBV 製成共混物^[18]，研究發現其加入 PBS 後，PHBV 的韌性得到明顯提升，其中 PBS 含量為20 %時，斷裂伸長率提升約一倍，添加相容劑後的PHB/PBS共混物，

使其拉伸強度和韌性提升，斷裂伸長率可達 400 %。

以聚對苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)為例，通過熔融共混製備 PHBV/PBAT 共混物^[19]，發現 PBAT 的加入可使 PHBV 的結晶過程受到抑制，並可大幅度改善 PHBV 的力學性能。其中 PBAT 含量 50 % 時，PHBV 的斷裂伸長率和衝擊強度分別提高 19 倍和 22.6 倍。

以聚乳酸(PLA)為例，PHB/PLA 混練改質體系下^[20]，PHB 與左旋聚乳酸(PLLA)混合製成薄膜，研究發現共混後，薄膜的結晶性明顯提高。PLLA、PEO 與 PHB 共混^[21]，改善 PHB 的力學性能和降解速率。發現 PHB/PLLA/PEO 初使纖維經在 50 °C 和 110 °C 下拉伸 2 倍後，共混纖維的斷裂強度增加。PHBV/PLA 混練改質體系下^[22]，發現 PLA 對 PHBV 的結晶具有稀釋作用，使 PHBV 無定形區的大分子鏈活動更容易。通過流變性能測試發現低頻區內，當 PHBV 含量由 15 % 至 30 % 時，材料的熔體彈性得到明顯的提升。將 PLA、PPC 以及 PHBV 製備成 PLA/PPC/PHBV 共混膜研究發現^[23]，PPC 和 PLA 的加入可分別提高共混物的斷裂伸長率和拉伸強度，當 PPC 含量為 60% 時，斷裂伸長率可達 170 %，PLA/PPC/PHBV(40/40/20) 具有較高的綜合力學性能。

PHBH/PLA 混練改質體系下^[24]，研究發現，共混物的力學性能可隨共混比例發生改變，材料分解溫度得到提升。其二，發現 PHBH 的含量越多^[25]，PLA/PHBH 的拉伸強度及楊氏模量越低，生物分解速率越高。其中 PLA/PHBH(W/W)=20/80 的力學性能和降解性能優良。其三，通過製備半結晶 PLA/PHBH 複合材料^[26,27]，發現隨著 PHBH 含量的增多，PLA 的結晶逐漸受到抑制。PHBH 的加入使材料產生更大的塑性變形，從而使 PLA/PHBH 的韌性得到改善，其中

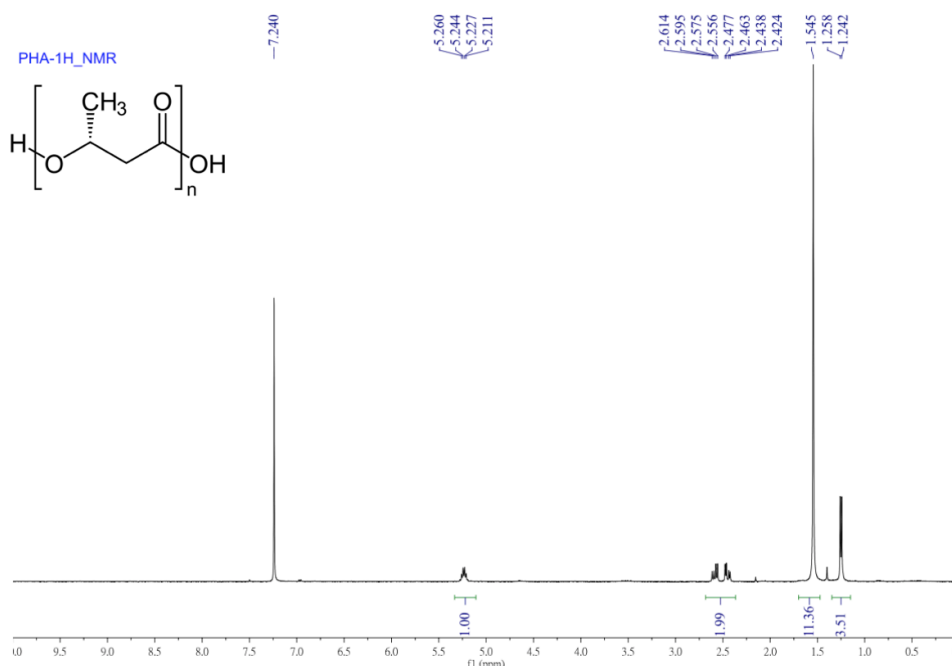
PLA/PHBH (80/20) 的韌性較好，由純 PLA 的 3.2 MPa 提升至 68.7 MPa。

整體來說，本年度規劃以聚羥基鏈烷酸酯(PHAs)是一種可生物降解的線性聚酯，其可以從幾種微生物如細菌，酵母和真菌中獲得，PHAs 具有生物相容性、壓電性、光學特性等特殊性質，且具良好耐熱性，其可單獨使用作為各式產品，也可做為 PLA 之改質劑，另外，雖然目前 PHAs 的市場規模仍小，但 PHA 為目前唯一市面上可在海洋分解之生質塑膠，在新興生質塑膠材料中具有很大的發展潛力，目前包裝為 PHAs 目前最主要的應用領域，也是成長最快的市場，PHAs 之氣體阻隔性可與 PET、PP 等傳統塑膠產品匹敵，適用於保存期限需求較長的食品保鮮包裝上。另外，因 PLA 與 PHAs 具有良好之相容性，於 PLA 添加 PHAs 相較於傳統製程可以降低增塑劑之添加量，進而增加 PHAs 之應用性。

貳、研究方法與過程

一、基礎性質檢測

將核研所合成之 PHAs 先以 D 溶劑(D-Chloroform, CDCl_3)進行核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)氫譜檢測，分析合成之產物純度及判定是否為 PHAs 家族，圖譜如圖六。其化學位移為 5.26，2.61，2.47，1.54，1.25 ppm，可知為 PHAs 家族材料。

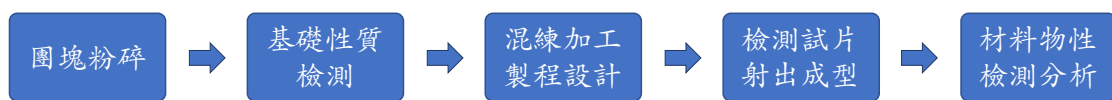


圖六、PHAs 氫核磁共振(^1H -NMR)光譜圖

PHAs 材料具有先前內容提到的良好性質，但由於 PHAs 材料製造非常注重原料含水率與加工溫度等細節，因此藉由本試驗阶段的流程(如圖七)，建構 PHAs 材料混練加工之技術平台。

先將核研所提供之原料進行團塊粉碎，並使用熔融指數試驗機檢測熔融指數(MI)，確認材料性質，根據後續成品的成型工藝方法，在混練製程加工設計時進行配方特性調整(射出成型：MI 值需較高；押出成型：MI 值需較低)。得知材料基礎物性後，接著透過塑膠中心

配方設計的能量，於雙螺桿混練加工時進行材料特徵調整(添加滑劑、相容化劑、粉體)，使此材料能更易於塑料加工成型設備的使用。接著再將前段混練後的粒子，使用射出成型機將材料製成 ASTM 檢測規範的標準試片(包含：衝擊測試、彎曲測試、拉伸測試)。最後再針對材料的需求特性進行相對應的檢測分析，將此部分數據結果統整後進行資料彙報，可供核研所於未來原料性能調整，或欲使用此材料之業者能更清楚要如何應用。



圖七、PHAs 材料混練加工技術平台建構流程

基礎性質檢測針對材料的熔融性質，以及熔點進行初步熱特徵分析，以利下個階段的混練加工製程設計。

熔融指數是一種表示塑膠材料加工時流動性的數值，對塑膠加工而言是一項極為重要及關鍵的加工條件參數，對加工條件的設定有著絕對的參考關係。本次熔融指數(MI)檢測如圖八所示，先行以 80 °C、4 小時進行乾燥，檢測時會將材料放入條件為 180°C 的腔體中，荷重 2.16kg，使用碼表計算材料於腔體中熔融後到流出一定量的時間，秤量此熔融料的重量後再進行 MI 的計算，根據 ASTM D1238 標準測試規範進行實驗並記錄，得到表一平均的數據熔融指數為 20.5 g /10min。

示差掃描熱分析儀(Differential Scanning Calorimeter, DSC)是利用材料相變化的基本原理，分析材料的玻璃轉移溫度(T_g)及熔點(T_m)，亦可用於量測樣品在特定溫度條件下的能量變化情形。本次檢測條件為通入氮氣，並以每分鐘 10°C 的升溫速度，設定溫度區間 30°C~200

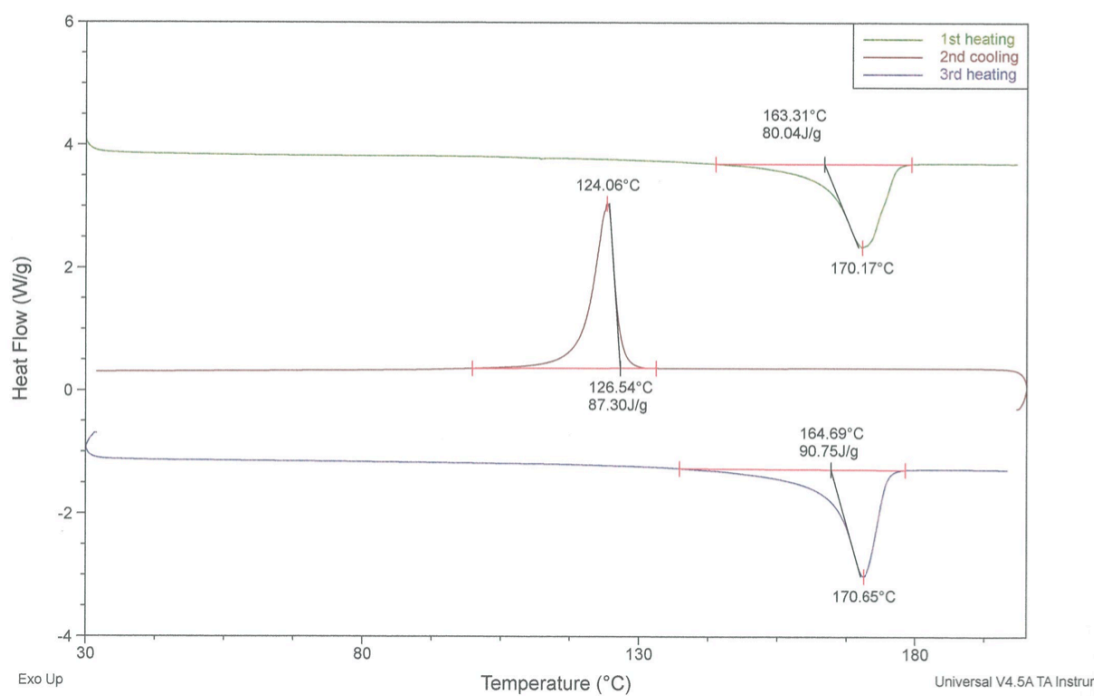
°C 進行 DSC 分析。由圖九的檢測圖譜所示 PHAs 的熔點為 170.65°C。



圖八、熔融指數儀檢測

表一、熔融指數數據

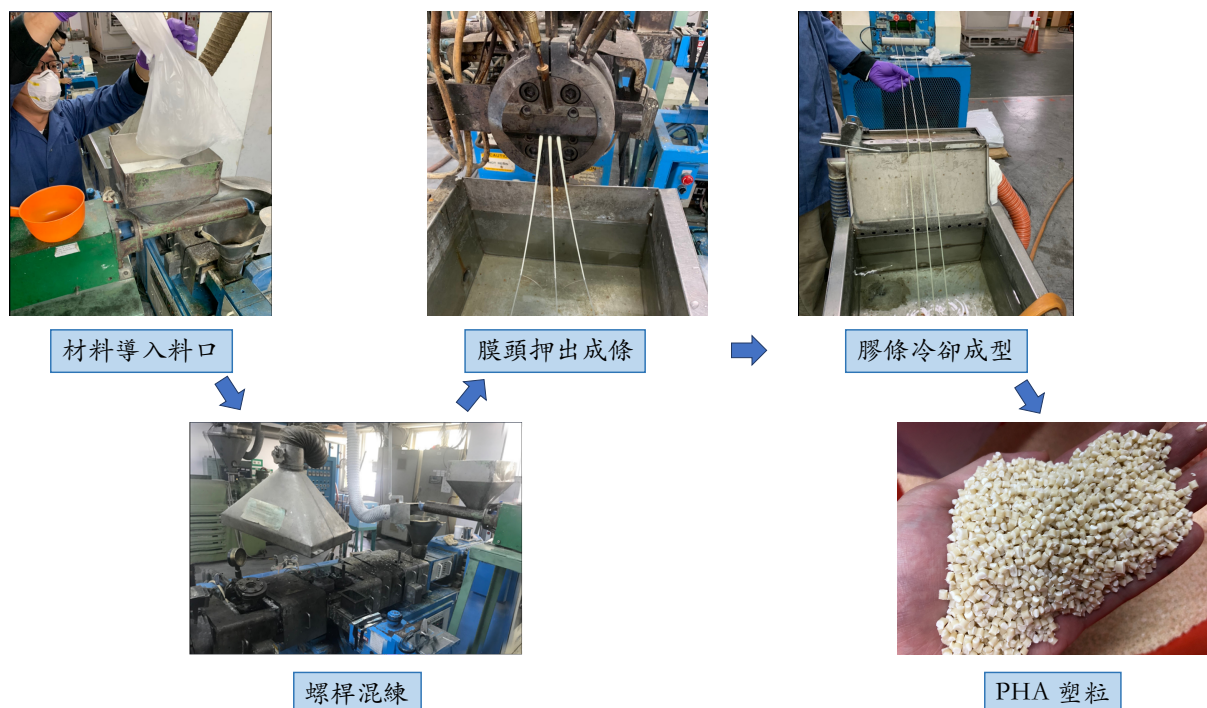
PHAs	熔融指數(單位：g/10min)
1	19.804
2	20.412
3	21.156
平均	20.5



圖九、DSC 圖譜

二、混練加工製程設計

從熔融指數可知材料特性流動性高，偏向可用於射出成型的加工製程。為使材料流動性些微降低，使再加工的能力提升，因此在配方調整上，添加了少量的增韌改質劑及滑石粉類的添加助劑。本試驗配方中根據 DSC 測定得到的熔點進行雙螺桿混練加工的溫度設定，下料段溫度為 120℃，押出機溫度範圍在 160~185℃，模頭溫度設定 180℃，以上述的加工溫度區間及操作流程，如下圖十，最終產出 PHAs 的塑膠粒子。此外，在雙螺桿混練過程中也會觀察材料出模頭時，有無脹大或拉條不順的情況，以此加工的產出過程判定材料是否需要再進行額外的配方改質。以本次造粒試驗的結果，押出成條的狀況良好，且能平順的過水冷卻後使用切粒機造粒，因此不用再另外添加相容化劑調整。



圖十、PHAs 原料混練加工技術開發

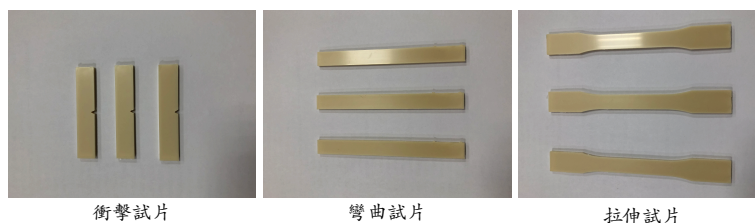
三、檢測試片射出成型

將上述完成後粒子置於除濕乾燥機內進行乾燥，條件為溫度：85°C與時間：6 小時以上，達到 200 ppm 以下之水份含量。在射出加工過程進行製作 ASTM 試片；包含：拉伸、彎曲、衝擊強度與熱變形溫度等試片，其射出成型溫度範圍約 175~190°C 之區間，如下圖十一所示。整體而言，檢測分析條件如下：

1. 拉伸試驗：依據標準測試規範 ASTM D638；測試條件：拉伸速度 5 mm/min，試片厚度 3.18 mm，寬度 12.9 mm。
2. 彎曲試驗：依據標準測試規範 ASTM D790；測試條件：下降速度 1.33 mm/min，試片厚度 3.11 mm，寬度 12.54 mm。
3. 衝擊試驗 Izod (J/m)：依據標準測試規範 ASTM D256 (Notched)；測試條件：擺錘速度 3.46m/sec、能量：2.77 J。
4. 熱變形試驗：依據標準測試規範 ASTM D648；測試條件：本試驗機用於測定塑膠試片加負荷(三點加荷下的彎曲應力)的變形溫度(負荷變形溫度的測定)。



符合ASTM檢測規範之PHA試片射出



圖十一、射出成型之流程與 ASTM 試片

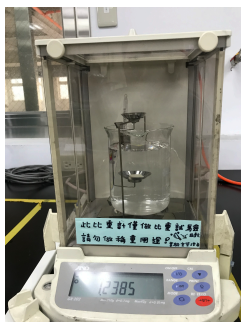
四、材料物性檢測分析

(一) 熱變形溫度試驗

針對於 PHAs 塑膠粒子將其除濕乾燥於 85°C、4 小時，再進行射出成型符合 ASTM D648 檢測規範之熱變形溫度(Heat Distortion Temperature, HDT)標準試片，其實材料之熱變形溫度為 153.5°C。

(二) 拉伸、彎曲與衝擊試驗

針對 PHAs 塑膠粒子將其除濕乾燥於 85 °C、4 小時，再進行射出成型之標準試片(拉伸試驗:ASTM D638;彎曲試驗:ASTM D790;衝擊試驗:ASTM D256)，依據個別 ASTM 標準測試規範進行檢測，其實驗結果為拉伸強度 365.85 kgf/cm²，彎曲強度 636.24 kgf/cm²，衝擊強度 19.19 J/m，此外也有針對材料其他基本物性進行檢測，硬度 (shore D) 83 D，比重 1.24。檢測過程及結果如圖十二、十三所示。



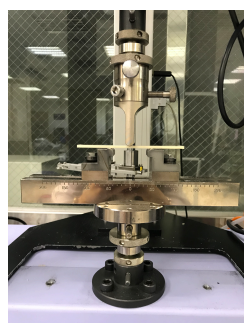
比重



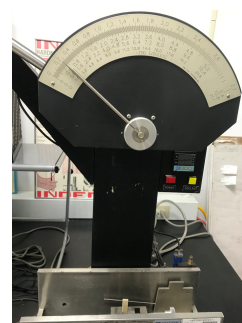
拉伸試驗



硬度



彎曲試驗



衝擊試驗

圖十二、物性檢測設備

硬度		比重		熱變形溫度	
	Shore D		比重		°C
1	83	1	1.242	1	153.8
2	83	2	1.239	2	153.5
3	83	3	1.239	3	153.2
4	83	Average	1.2	Average	153.5
5	83				
Average	83				

彎曲試驗		拉伸試驗		衝擊試驗	
	kgf/cm ²		kgf/cm ²		J/m
1	628.604	1	364.5	1	19.966
2	643.489	2	363.18	2	17.382
3	629.182	3	364.12	3	18.996
4	636.118	4	369.51	4	17.059
5	643.81	5	367.96	5	22.557
Average	636.241	Average	365.85	Average	19.192

圖十三、物性檢測分析結果

五、生分解塑膠 PHAs 產品製作

(一) 3D 列印膠條

將 PHAs 塑膠粒子藉由單螺桿押出機，進行 3D 列印膠條製作，其加工溫度為 170~190 °C，材料經過押出機模頭擠出及水中牽引至拉條收捲，並完成此材料原色的顏色製作，如下圖所示。



圖十四、單螺桿押出機+膠條牽引及收卷



圖十五、3D 列印膠條

(二) 3D 列印產品化試作

將前步驟產出的 PHAs 膠條使用 3D 列印印表機進行產品化試作，其列印加工溫度為 185°C ，材料經過熔融後分別列印小花瓶(長 x 寬 x 高： $7\text{cm} \times 7\text{cm} \times 11\text{cm}$)及兩種尺寸的粉底盒(長 x 寬 x 高： $5.5 / 7\text{cm} \times 5.5 / 7\text{cm} \times 1.5\text{cm}$)，如下圖所示。



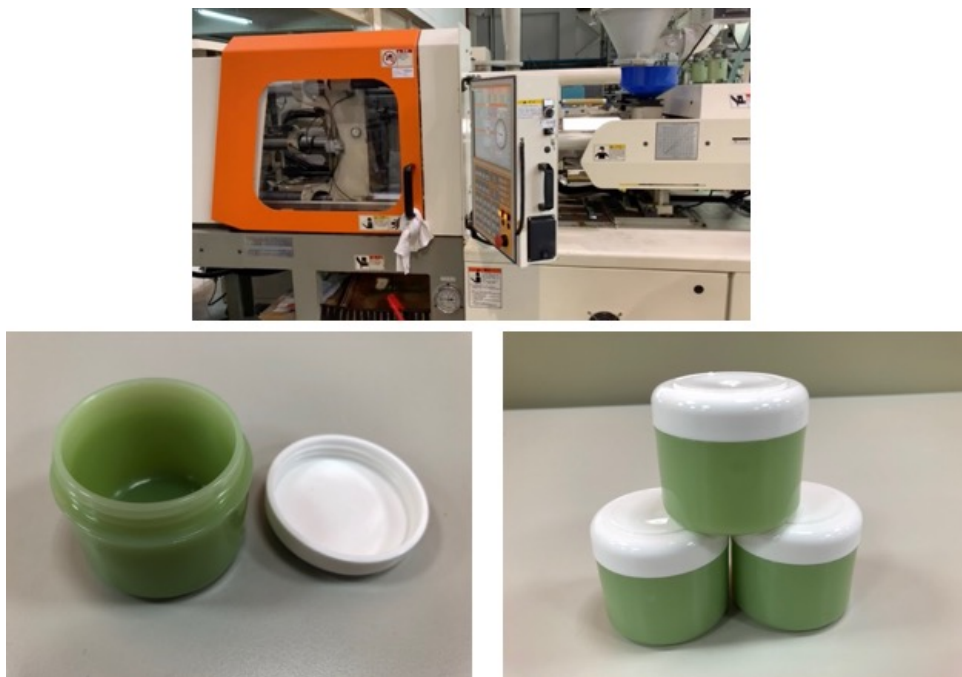
圖十六、PHAs 膠條 3D 列印之小花瓶



圖十七、PHAs 膠條 3D 列印之粉底盒

(三) 化妝品容器射出成型

將 PHAs 粒子置於除濕乾燥機內進行乾燥，條件為溫度：70 °C 與時間：4 小時以上，並達到 250 ppm 以下之水份含量，即可進行射出成型加工，完成直徑 5cm 厚度 5mm 的化妝品容器組。



圖十八、PHAs 膠粒射出化妝品容器組

六、PHAs 生分解性評估

生物可分解性試驗遵照 ISO 14855-1 的試驗方法，使用濕式氣體流量計與二氧化碳偵測器，將 PHAs 膠粒製成的薄膜片材放入裝有有機質堆肥接種物的 2000 mL 容器內，容器置於 $58 \pm 2^\circ\text{C}$ 的試驗環境，以含飽和水份之空氣通氣。測試期間會定期量測堆肥容器的排氣中氧氣濃度，且每日會進行 2 次的二氧化碳量檢測並維持含水率約 50%，過程中亦會量測 pH 觀察其是否小於 7.0；每週則會進行容器搖盪並記錄堆肥之目視外觀有關的情況，生分解率及結果如下表。

測試樣品	生物分解率(%)		試驗時間 (天)	外觀檢查
	45天	最終		
#1	35.88	93.22	180	大部分已 完全分解
#2	36.21	93.54		
#3	35.46	93.11		
平均值	35.85	93.29	---	---

參、主要發現與結論

透過上述基礎性質檢測分析與產品化製作(3D 列印及射出工藝成型)化妝品容器，可得到以下點結論：

一、性能分析

PHAs 的熱性質優於其他生分解材料(如：PLA、PBAT、PBS)，且經過射出製作 ASTM 標準試片進行一系列特性分析，此材料機械性與流動性結果可應用塑膠後段加工及產品製作。

二、混練加工工藝

PHAs 於流動性檢測結果偏高，為提升後續加工應用，經過塑膠中心混練加工調整材料特性，並觀察造粒試驗的結果，押出成

條的狀況良好不用再另外添加相容化劑調整。

三、產品化與生物可分解性

利用 PHAs 材料進行 3D 列印與射出成型方式進行產品化試做，觀察成品皆可進行成型，但在射出成品厚度的選擇上，建議選用厚件作為後續產品製作。在生物可分解性檢測，從分析結果可知 PHAs 材料也可在 180 天達到 ISO 14855-1 規範的分解率 90%以上。

肆、參考文獻

1. “要塑膠，還是要地球？” ，國家地理雜誌，2018 年 6 月，No.199.
2. <https://www.cw.com.tw/article/article.action?id=5091467>
3. <https://www.european-bioplastics.org/market/andwww.bio-based.eu/markets>
4. CE Delft, “Biobased Plastics in a Circular Economy”, September 2017.
5. 陳瑋. 利用活性污泥混合菌群合成聚羥基烷酸脂的研究. 哈爾濱: 哈爾濱工業大學, 2010.
6. AVEROUS L, POLLET E. Biodegradable Polymers. Principles of Tissue Engineering, 2012.
7. 王穎, 陳國強. 合成生物學技術在聚羥基脂肪酸酯 PHA 生產中的應用. 中國科學, 2015, 45(10): 1003-1014.
8. SILVA L F, TACIRO M K, RAICHER G, et al. Perspectives on the Production of Polyhydroxyalkanoates in Biorefineries Associated with the Production of Sugar and Ethanol. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 71: 2-7.
9. GÜLSAH K, GÜLNUR K, MIKHAEL B, et al. Potential of Polyhydroxy-alkanoate (PHA) Polymers Family as Substitutes of Petroleum Based Polymers for Packaging Applications and Solutions Brought by Their Composites to form Barrier Materials. Pure and Applied Chemistry, 2017, 89(12): 1841-1848.
10. AVÉROUS L, POLLET E. Biodegradable Polymers. Principles of Tissue Engineering, 2012.
11. PBS A, MALAFAIA C B. Perspectives on the Production, Structural Characteristics and Potential Applications of Bioplastics Derived from

- Polyhydroxyalkanoates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 107: 615-625.
12. FABRA M J, LOPEZ-RUBIO A, LAGARON J M. On the Use of Different Hydrocolloids as Electro spun Adhesive Interlayers to Enhance the Barrier Properties of Polyhydroxyalkanoates of Interest in Fully Renewable Food Packaging Concepts. *Food Hydrocolloids*, 2014, 39(8): 77-84.
 13. CHERPINSKI A, TORRES-GINER S, VARTIAINEN J, et al. Improving the Water Resistance of Nanocellulose-based Films with Polyhydroxyalkanoates Processed by the Electrospinning Coating Technique. *Cellulose*, 2018, 25(2): 1-17.
 14. ZHAO C, LI J, HE B, et al. Fabrication of Hydrophobic Biocomposite by Combining Cellulosic Fibers with Polyhydroxyalkanoate. *Cellulose*, 2017, 24(5): 2265-2274.
 15. BUCCI D Z, TAVARES L B B, SELL I. PHB Packaging for the Storage of Food Products. *Polymer Testing*, 2005, 24(5): 564-571.
 16. Li J. Thermal properties and morphology of graft copolymers for PHBV-GMA and PHBV-GMA/PPC blend. *Polym Bull*, 2010, (6):61-66.
 17. Chen C, Fei B, Peng SW, et al. Study on the transesterification of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone). *Acta Polym Sin*, 2002, (2):123-148.
 18. Ma PM, Hristova-Bogaerds DG, Lemstra PJ, et al. Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator. *Macromol Mater Eng*, 2012, 297(5): 402-410.
 19. Ouyang CF, Jia RP, Wang X, et al. Morphology and properties of PHBV/PBAT blends. *China Plast*, 2008, 22(6): 44-48.

20. Ge J, Li ZB, Gao QG. The study of crystallinity of biodegradable polymer poly(L-lactide) and polyhydroxybutyrate blend film. *Acta Scient Natural Univ Sunyat*, 2011, 50(5): 44-49.
21. Du JH, Yang QF, Fan XD. Crystalline structure and tensile properties of PHB/PLLA/PEO blend fiber. *China Synth Fiber Ind*, 2012, 35(2): 32-35.
22. Zhu FC, Yu B, Han J. Structure and miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(lactic acid) blends for melt-blown nonwovens. *Polym Mater Sci Eng*, 2014, 30(8): 81-84.
23. Zhao HB, Cui ZX, Wang XF, et al. Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites. *Compos Part B: Eng*, 2013, 51: 79-91.
24. Tao J, Hu D, Liu L, et al. Thermal characteristics, mechanical properties and degradability of PLA/PPC/PHBV blends. *Ion Exch Adsorpt*, 2010, 26(1): 59-67.
25. Zhao Q, Wang SF, Kong MM, et al. Phase morphology, physical properties, and biodegradation behavior of novel PLA/PHBHHx blends. *J Biomed Mater Res Part B*, 2012, 100B(1): 23-31.
26. Wang SF, Guo TY, Yang C, et al. Mechanical properties and biodegradability of poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)(PLA/PHBHHx) blends. *Ion Exch Adsorpt*, 2006, 22(1): 1-8.
27. Lim JS, Park KI, Chung GS, et al. Effect of composition ratio on the thermal and physical properties of semi-crystalline PLA/PHB-HHx composites. *Mater Sci Eng: C*, 2013, 33(4):2131-2137.