

出國報告（出國類別：開會）

赴日本東京參加第10 屆高分子改質、
降解與安定化國際研討會出國報告

服務機關：核能研究所

姓名職稱：唐培芳 技術員

派赴國家/地區：日本東京

出國期間：107 年 9 月 1 日~107 年 9 月 7 日

報告日期：107 年 10 月 1 日

摘要

本次公差係前往日本東京參加第 10 屆高分子改質、降解與安定化國際研討會，汲取國際生質高分子材料之關鍵技術研發動態與發展方向。近年來，大量的石化廢棄物已對地球上任一生物環境造成嚴重汙染及威脅，亦隨著國際環保意識抬升，使得生質高分子材料獲得極大重視。生質高分子材料保有石化高分子材料之質輕特性，但多了生物可分解性，於適當的溫度、濕度及微生物存在之環境下，可完全分解為二氧化碳及水，回歸自然並達成零汙染的效益。本次會議中有許多以生質高分子做為基材，根據後端應用以不同的方式進行改質，進而增強生質高分子之機械性質。核能研究所以非糧生質廢棄物為原料研發生質高分子材料及其複合材料，於後續衍生研究議題可融合本次會議適當內容。

如欲改善聚乳酸材料特性可參考以下方法：(1)添加具有生物相容性之塑化劑或是混摻具有軟性的高分子，改善其剛硬、易脆等特性 (2)利用 3~4 個碳之烷基取代聚乳酸之甲基團，使其結晶度提高，分子排列緊密整齊，玻璃轉移溫度亦隨之提高，使得聚乳酸之耐熱溫度及阻隔性提升 (3)將聚乳酸於高溫、高壓的條件下壓製成膜狀，再於含有二氧化氯自由基的環境下，以光激發的方式，使聚乳酸表面被含有極性氧原子的官能基團所佔據，形成氧化聚乳酸，即將聚乳酸表面進行改質，其親水性獲得大幅改善，使其與不同屬性之材料能有很好的黏著性 (4)於聚乳酸中導入具有生物可分解性之橡膠鏈段，製備成三嵌段共聚物之熱塑彈性體，增強聚乳酸之機械性質 (5)以熱誘導相分離及冷凍乾燥技術將聚乳酸混摻細菌纖維素，提高聚乳酸之親水性。聚乳酸性質獲得提升，其於食品包裝及生醫領域等應用可更為廣泛。此外，將木質素結合具有生物可吸收、可永續利用之高分子材料及生質奈米結構，可使材料具有可調控機械性質、熱性質、降解性質等特性，進而擴大生質材料之應用領域。

目 次

| | |
|----------------|----|
| 摘 要..... | i |
| 一、目 的..... | 1 |
| 二、過 程..... | 2 |
| 三、心 得..... | 24 |
| 四、建 議 事 項..... | 26 |
| 五、附 錄..... | 27 |

一、目的

高分子材料看似專業的化工用語，卻於日常生活中處處環繞著，舉凡常見的塑料及橡膠製品；生產服飾之纖維；工業上常用之塗料及黏著劑；動、植物之蛋白質、澱粉，甚至於半導體產業皆有其蹤跡。高分子材料可來自於自然界中的動、植物，亦可藉由石化原料進行一連串的化學反應製得。近年來，大量的石化廢棄物已對地球上任一生物環境造成嚴重污染及威脅，亦隨著國際環保意識抬升，國內提倡之限塑政策，使得生質高分子材料獲得極大重視。

生質高分子材料保有石化高分子材料之質輕特性，但多了生物可分解性，於適當的溫度、濕度及微生物存在之環境下，可完全分解為二氧化碳及水，回歸自然並達成零污染的效益。核能研究所以非糧生質廢棄物為原料研發生質高分子材料及其複合材料，目前已有相當成熟之技術，期能協助國內生質能產業之發展，亦積極推廣關鍵技術至國外，以產業化應用為主要目標。

本次出國公差為執行「纖維酒精產業推廣平台及加值化生質精煉技術之研發」計畫，奉派前往日本東京參加第 10 屆高分子改質、降解與安定化國際研討會(The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers;10th MoDeSt 2018)，據此展現計畫研發成果，汲取國際生質高分子材料之關鍵技術研發動態與發展方向；藉由相關領域之最新資訊的蒐集，增加後續計畫研發深度及掌握最新脈動，對於計畫未來研擬開發高分子聚合物相關之生質精煉產品的應用策略規劃，亦有顯著的助益。MoDeSt 係自 2000 年以來，每兩年於歐洲不同城市舉辦之國際研討會議，唯於 2018 年轉於日本東京舉行，本次研討會為 MoDeSt 協會與日本東京大學、日本理化學研究所(RIKEN Institute)、日本木材研究協會(The Japan Wood Research Society)聯合舉辦。本次議程共分為五個主軸議題：(1)高分子改質、混摻(2)複合材料、奈米或生質奈米複合材料(3)高分子降解與安定化(包含防火材料等)(4)創新技術與生醫應用之高分子(5)高分子與環境(包含生物可分解或生質高分子等)。每項主軸集結了學研單位專家分享其研發成果，除此之外，亦舉辦 5 次大會演講、6 個專題演講，以及 150 張海報發表。

二、過 程

(一)行程概要

表一、本次出國公差行程

| 日期 | 活動內容 | 公差地點 |
|----------------------|---|-------|
| 107/9/1 (星期六) | 去程 | 台北-東京 |
| 107/9/2 (星期日) | 研討會報到、歡迎茶會 | 東京 |
| 107/9/3 (星期一) | 參加第十屆高分子改質、降解與安定化國際研討會(The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers) | 東京 |
| 107/9/4 (星期二) | 參加第十屆高分子改質、降解與安定化國際研討會(The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers)、海報發表 | 東京 |
| 107/9/5~6 (星期三、四) | 參加第十屆高分子改質、降解與安定化國際研討會(The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers) | 東京 |
| 107/9/7 (星期五) | 回程 | 東京-台北 |

(二)內容摘要

本次會議地點位於日本東京大學(The University of Tokyo, Japan)的彌生校區(Yayoi campus)，距離成田機場(Narita)約有 73 公里的車程，會議舉辦場所主要位於農學系所(圖 1(a)、(b))，依據歡迎茶會、演講主軸及海報展示共分為六個場地(圖 2)，走出東大前地鐵站約步行一分鐘即可到達彌生校區門口(圖 3(a))，並擺放 MoDeSt 2018 相關場地指標牌(圖 3(b))。本次會議總計有 135 場演講、150 張海報發表，其中本所於 107/9/4 發表海報(圖 4)，會議集結來自歐洲(如：法國、德國、義大利、波蘭等)、美國、亞洲(如：中國、韓國、日本、台灣、馬來西亞、印度、印尼等)、澳洲等地之高分子領域專業人士(圖 5)。



圖 1、(a)農學系所正面 (b)農學系所側面



圖 2、(a)歡迎茶會場地 (b)彌生講堂 (c)會議室 (d)會議室 (e)會議室 (f)海報展示廳



圖 3、(a)彌生校區大門 (b)MoDeSt 2018 場地指標牌

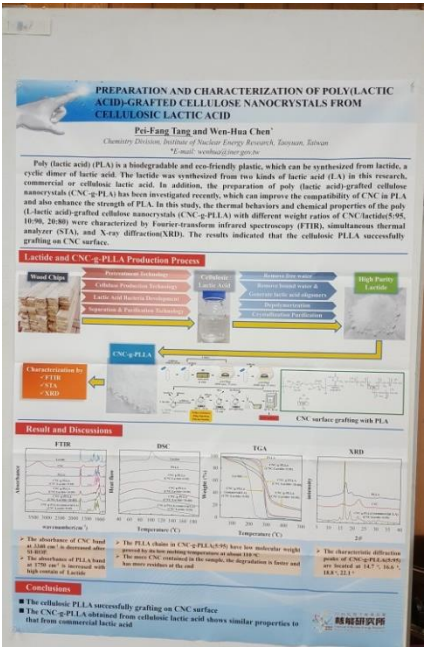


圖 4、核研所發表海報



10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers MoDeSt2018, 2-6 September, 2018, The University of Tokyo, Tokyo, Japan

圖 5、MoDeSt 2018 與會人員大合照

本次議程共分為五個主軸議題：(1)高分子改質、混摻(2)複合材料、奈米或生質奈米複合材料(3)高分子降解與安定化(包含防火材料等)(4)創新技術與生醫應用之高分子(5)高分子與環境(包含生物可分解或生質高分子等)，除主軸演講外，亦舉辦 5 次大會演講、6 個專題演講，以及 150 張海報發表，相關議程表與各主軸議題示於附錄。

核研所於本次會議中所發表之論文為「PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(LACTIC ACID)-GRAFTED CELLULOSE NANOCRYSTALS FROM CELLULOSIC LACTIC ACID」，係以非糧生質廢棄物(如：木片)作為原料，經由前處理技術、糖化、發酵、純化後可得到纖維乳酸，再經由下列四項步驟合成丙交酯：(1)去除纖維乳酸自由水 (2)去除反應水並生成寡聚物 (3)解聚反應 (4)再結晶純化。依據上述步驟可獲得高純度丙交酯，再進行表面誘導開環聚合反應，利用奈米纖維素表面的 OH 基作為起始劑，誘導丙交酯藉由開環聚合生成的聚乳酸接枝到奈米纖維素表面，此接枝產物經由物性檢測分析可證實聚乳酸確實接枝至奈米纖維素表面。此全生質複合材料可提高奈米纖維素與聚乳酸之相容性，期許可利用奈米纖維素高機械強度的特性，提升聚乳酸生質材料應用時的機械強度，據此將使未來聚乳酸材料的應用更多元化。

於本次會議中除了海報發表亦與相關領域之專家學者進行交流，亦觀摩、聆聽他人之研發成果分享，會議內容擇要說明如下：

(一)高分子改質、混摻技術

1.以反應性混摻增強聚乳酸之韌性^{[1][2][3]}

聚乳酸(Poly(lactic acid), PLA)為一種環境友好的生質塑膠且生產成本低廉，其具有良好的透明度、生物相容性、熱塑性、抗油性等性能，但其於室溫下之剛硬、易脆等特性，使得終端應用受到限制，因此韓國的 C.S. Ha et al.研究團隊利用添加具有生物相容性之塑化劑或是混摻具有軟性的高分子來改善此缺陷。其研究包含討論聚乳酸混摻不同含量之液態聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)塑化劑所生成之聚乳酸接枝產物(Grafted PLA, PLEA)特性，從其實驗結果可知，若液態聚乙二醇混摻比例越高，接枝產物之玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)及熔點(melting temperature, T_m)皆較單純聚乳酸低，水解降解之速率越快，延展性提高，但抗張強度降低。此結果顯示控制液態聚乙二醇之添加量，可調整聚乳酸接枝產物之物理性質、機械性質以及生物

可分解性，此產物可應用於可撻式薄膜。該團隊於此研究中亦探討以反應性混摻液態聚丁二烯(liquid polybutadiene rubber, LPB)來增加聚乳酸之韌性，其中為了改善聚乳酸與聚丁二烯之相容性，需在含有自由基起始劑 DCP(dicumyl peroxide)的環境下，與低分子量之 LPB 進行熔融混摻，使得 LPB 經由交聯作用後，可良好分散並固化於聚乳酸基材中，並據此提升聚乳酸之韌性，使其於包裝應用上能有更好的前景。

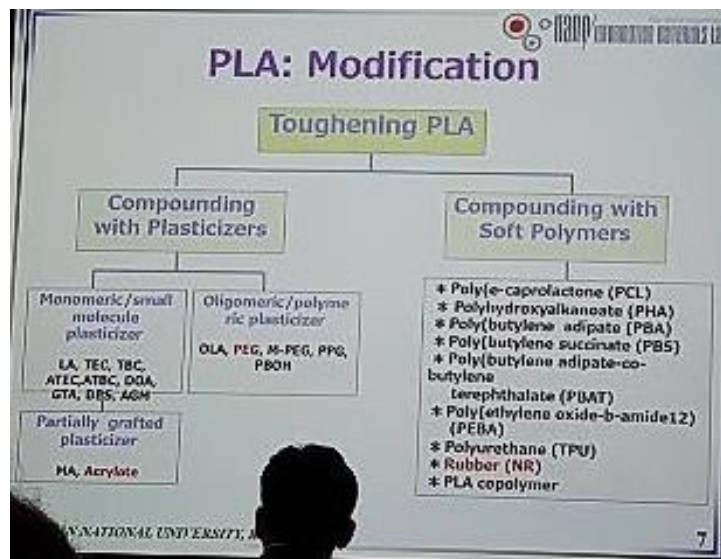


圖 6、聚乳酸增韌之添加劑^[3]

| Materials | T_g (°C) | T_c (°C) | T_m (°C) |
|-----------|------------|------------|------------|
| PLA | 59.1 | 113.1 | 169.6 |
| PLEA10 | 46.4 | 97.1 | 166.2 |
| PLEA20 | 42.3 | 85.2 | 165.2 |
| PLEA30 | 37.4 | 79.6 | 164.7 |
| PLEA40 | 35.4 | 78.0 | 163.1 |

圖 7、聚乳酸接枝產物之 T_g 、 T_m ^[1]

| Materials | Tensile strength (Mpa) | Tensile modulus (Mpa) | Elongation at break (%) |
|-----------|------------------------|-----------------------|-------------------------|
| PLA | 50.99 ± 1.16 | 1293 ± 96 | 4.65 ± 1.04 |
| PLEA10 | 49.29 ± 0.93 | 1065 ± 57 | 6.19 ± 1.51 |
| PLEA20 | 38.63 ± 0.94 | 884 ± 34 | 9.54 ± 2.62 |
| PLEA30 | 27.74 ± 0.57 | 686 ± 32 | 10.85 ± 2.93 |
| PLEA40 | 14.42 ± 0.31 | 439 ± 18 | 17.87 ± 4.97 |

圖 8、聚乳酸接枝產物之抗張強度及延展性^[1]

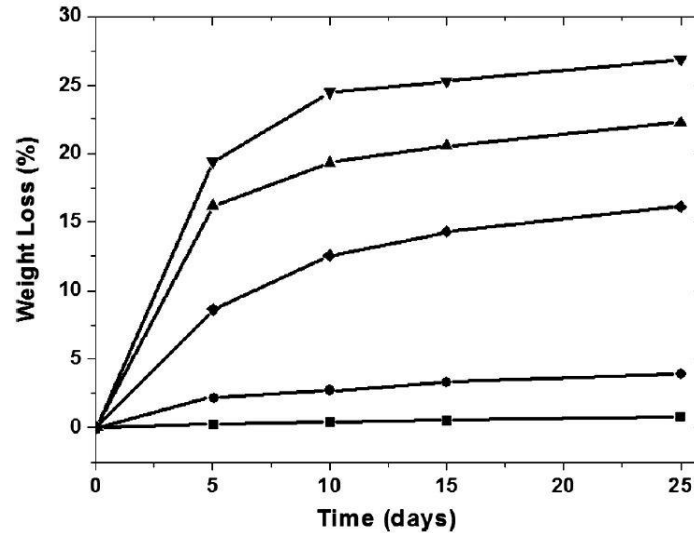


Fig. 11. Weight loss for neat PLA and PLEAs in NaHNO₃/NaOH buffer solution (pH 10.7) plotted against time during hydrolytic degradation; PLA (■), PLEA10 (●), PLEA20 (◆), PLEA30 (▲), and PLEA40 (▼).

圖 9、聚乳酸接枝產物之水解降解速率^[1]

2.側鏈取代之聚乳酸結晶行為^{[4][5]}

聚乳酸為結晶速率慢之高分子材料，此特性影響其於加工製程之成形速率。當聚乳酸結晶度高時，分子排列緊密整齊，其玻璃轉移溫度會隨之提高，使得聚乳酸之耐熱溫度及阻隔性提升，可更加廣泛應用於食品容器領域。H. MARUBAYASHI et al.研究團隊利用 3~4 個碳之烷基(如：丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基)取代聚乳酸之甲基團，探討側鏈基團對聚乳酸結晶行為之影響。而其中以異丙基(isopropyl)及第二丁基(sec-butyl)進行取代所形成之 poly(L-2-hydroxy-3-methylbutanoic acid) (P(L-iPr)) 及 sec-butyl side chains, poly(L-2-hydroxy-3-methylpentanoic acid) (P(L-s-Bu))具有高結晶性，其中 P(L-iPr)之結晶速率較聚乳酸快，且平衡熔點為 240 °C 相較於聚乳酸約高 40 °C，而 P(L-s-Bu)之結晶速率與聚乳酸相當，其平衡熔點相較於聚乳酸約高 10~20 °C。此處平衡熔點定義為聚合物分子鏈在平衡狀態下(即晶相與非晶相達成熱力學平衡)，

完全伸展並堆疊而形成無限大結晶時的熔融溫度。

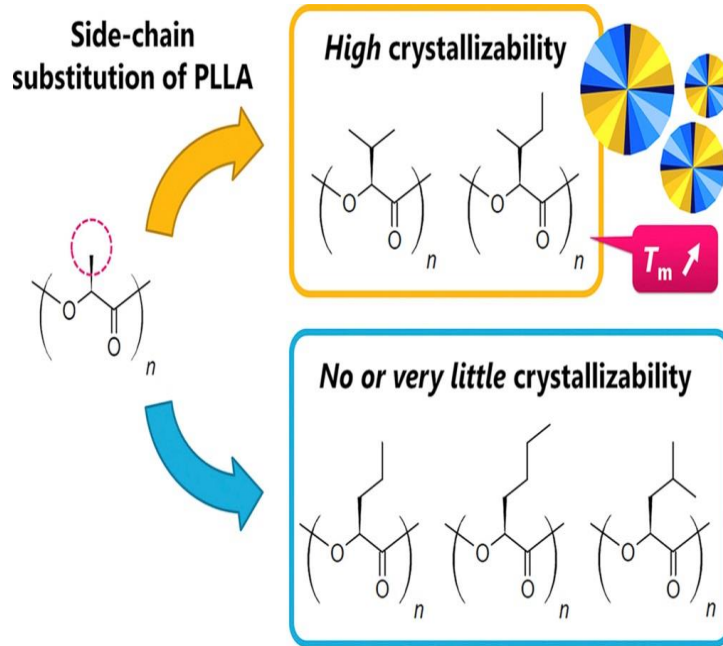


圖 10、聚乳酸側鏈基團取代示意圖^[4]

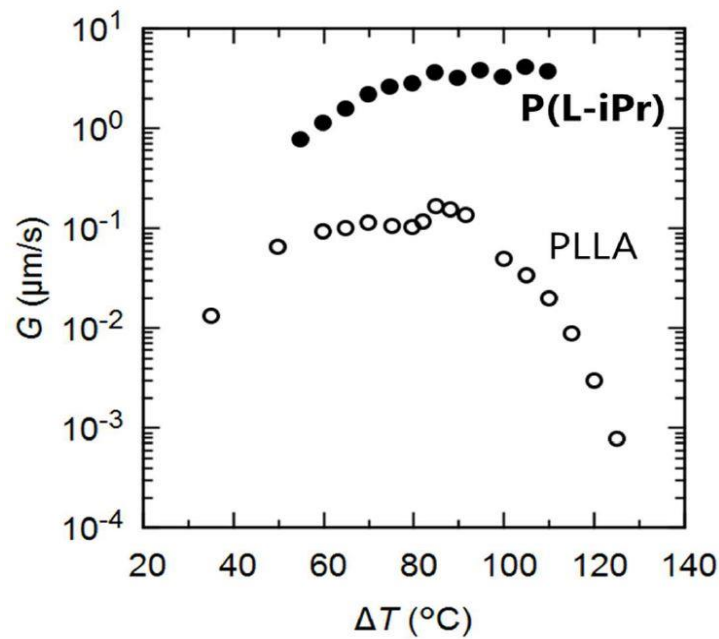


圖 11、P(L-iPr)之結晶速率較聚乳酸快^[5]

3. 醋酸纖維素/聚乳酸珠子去除陽離子染料：混摻組成及吸附條件之影響^[6]

現今生活中，大量用品皆會使用到染料進行產品顏色之調整，其排放之廢水也造成許多水源環境受到染料之汙染，H. Ni'mah et al. 研究團隊於此議題上找尋出解決方法。於工業廢水處理中，尤其是染料去除方面，吸附為良好且有前景的方法之一，具有特

殊形狀(如：珠狀)及條件之高分子材料可作為吸附劑，且具有優異的吸附性能。隨著環保意識抬升，生質基材及具有生物可分解性之高分子為最佳之吸附劑，而影響其吸附效能的因子有：**pH** 值、溫度、珠劑量、染料濃度、吸附時間等等。近年來，已有醋酸纖維素(**cellulose acetate, CA**)產製之珠粒可用於去除水溶液中的染料，因此該團隊成功以醋酸纖維素混摻聚乳酸製備出多孔性珠粒(**CA/PLLA beads**)，並探討兩者於不同重量比例下以及於兩者間添加相容劑對多孔性珠粒之形態及性質影響。此外，值得關注的是，此兩成份皆為生物可分解之高分子材料。此研究中所製備的珠粒於表面及內部皆呈現多孔狀，且孔隙大小隨著聚乳酸含量越高而越大；而吸附效果則是醋酸纖維素/聚乳酸珠粒較純醋酸纖維素之珠粒佳，粒子上之染料移除率也較高；珠劑添加量越高，吸附量也有所提升。

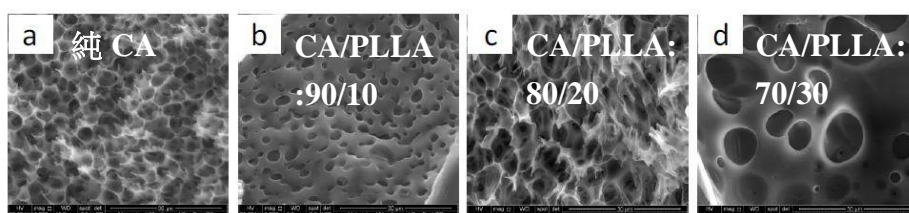


圖 12、珠粒呈現多孔狀之 SEM 照片^[6]

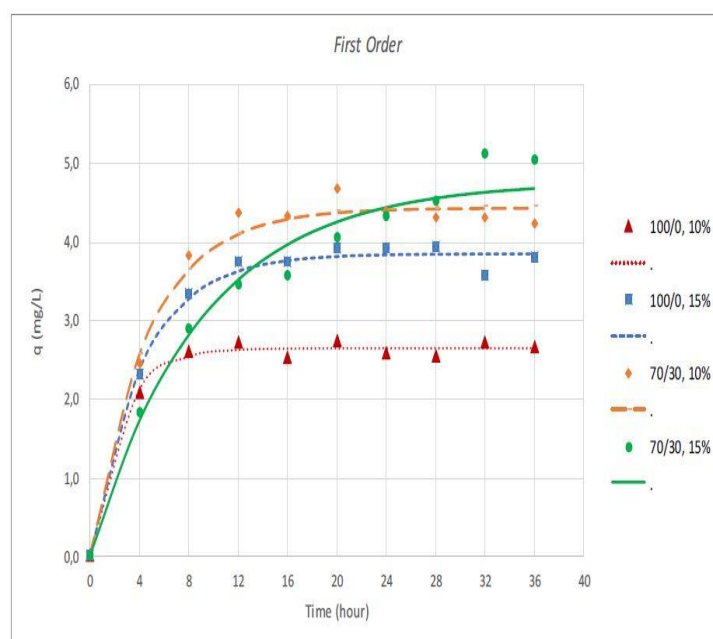


圖 13、不同 CA/PLLA 比例之珠粒吸附量對時間作圖^[6]

4.以光化學氧化改質聚乳酸表面^[7]

受限於聚乳酸之疏水性質，使得其與不同屬性之材料無法有很好的黏著性，因此 H. Asahara et al. 研究團隊嘗試將聚乳酸表面進行改質。將聚乳酸於高溫、高壓的條件下壓製成膜狀，再於含有二氧化氯自由基的環境下，以光激發的方式，使聚乳酸表面被含有極性氧原子的官能基團所佔據，形成氧化聚乳酸(Oxidized PLA, ox-PLA)，進而增加聚乳酸之親水性，其水滴之接觸角為 47° 較單純聚乳酸 81° 低，顯示其表面之親水性質已大幅改善。此外，該研究團隊將 ox-PLA 及未改質 PLA 分別與鋁片進行黏著性測試，由結果可知，ox-PLA 與鋁片可緊密黏接，而未改質 PLA 則與鋁片無黏著性。

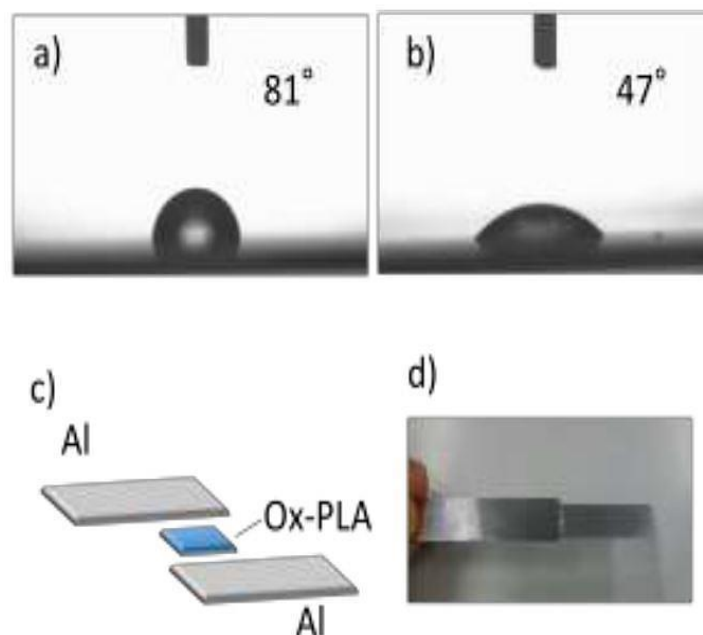


圖 14、(a)未改質 PLA 薄膜之接觸角 (b)ox-PLA 薄膜之接觸角

(c)鋁片與 ox-PLA 黏著測試示意圖 (d)鋁片與 ox-PLA 可緊密黏接^[7]

(二)複合材料、奈米或生質奈米複合材料

1.木質素奈米粒子於生質高分子奈米複合物之加工與功能化^{[8][9][10]}

近年來，木質素獲得眾所矚目，因其具有可再生性質、可從多元物種中取得、低成本、低密度、高表面功能性及高反應性等特點。此外，將材料奈米複合化為近二十年來作為提升天然或合成高分子之結構及功能性之有效策略。若結合具有生物可吸收、可永續利用之高分子材料及生質奈米結構，可開創自組奈米材料之新視野，此材料具有可調控機械性質、熱性質、降解性質等特性，將可應用於多元領域。來自義大利的

J. M. Kenny 教授於演講中介紹此議題，亦同時彙整 A. Isogai 及其研究團隊之成果，該團隊致力於將木材原料，以 TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl radical)作為介質將木材組織中之纖維素氧化生成 TOC(TEMPO-oxidized cellulose)，再於水中以溫和的超音波震盪使其奈米化而獲得 TOCN(TEMPO-oxidized cellulose nanofiber)，進一步將 TOCN 結合高分子複合材料(如：聚乳酸薄膜)，藉此強化其特性。此研究計畫證實了以木質素為基材之生質奈米複合材料進行加工及開發的可行性，並可有多種工業應用，如：汽車零件、氣體阻隔膜、電子裝置、建築材料、化妝品等等，特別是於食品包裝的部分。

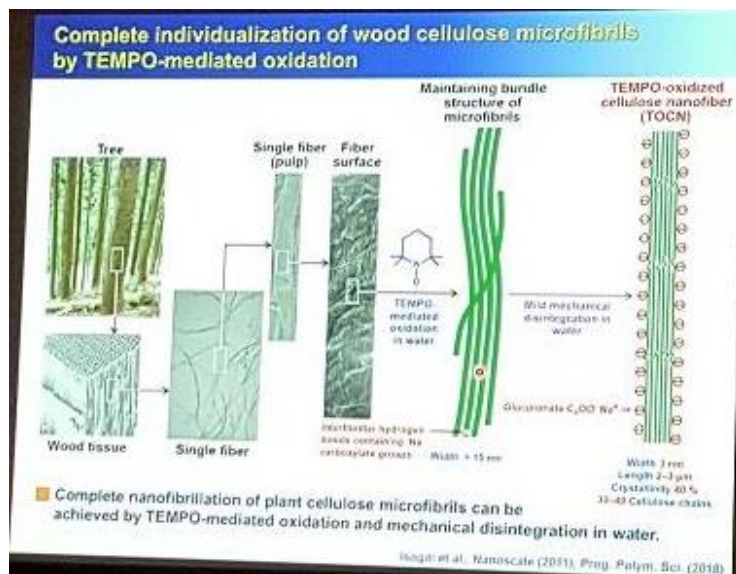


圖 15、木質素氧化及奈米化示意圖^[10]

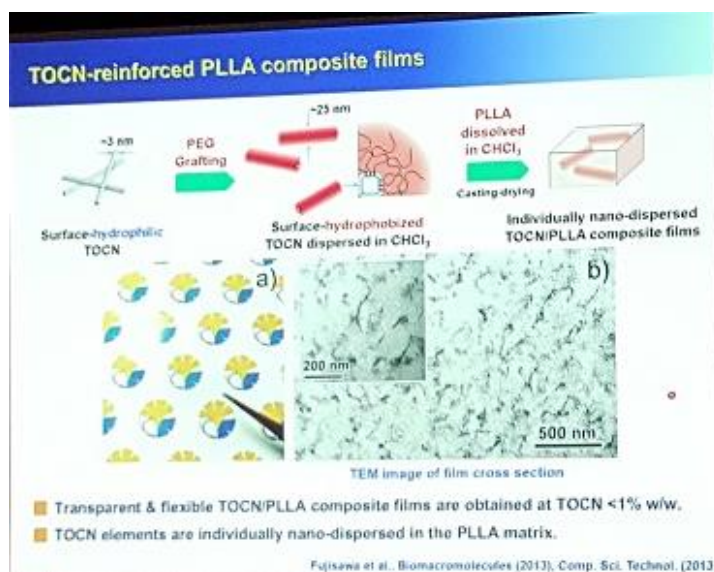


圖 16、TOCN 結合高分子複合材料^[10]

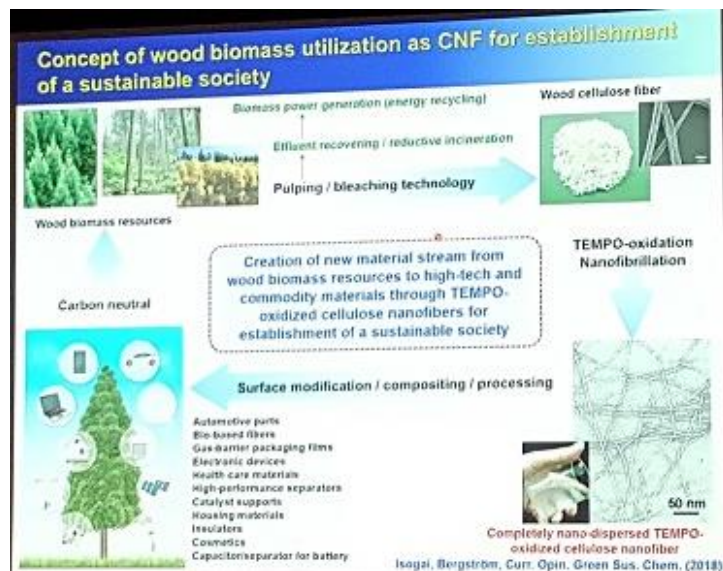


圖 17、以木質素為基材之生質奈米複合材料永續利用^[10]

2. 含奈米填料之生質纖維複合材料^[11]

複合材料具有優異的機械性質與熱性質，因此被廣泛應用在各方領域，如：航空、汽機車及運動用具等等。而以生質原料製備之複合材料可作為石油系材料之替代品，其中纖維素即是自然界中可大量獲得之天然均相高分子材料，也因為纖維素於平行鏈向之結晶區域具有高彈性模數、高聚合度及排列方向整齊等特性，使其具有良好的機械性質。除此之外，其分子間/內具有氫鍵，使得纖維素之間可以緊密連接。而以碳基材之奈米材料常被用來增強高分子奈米複合材料之填料，因其具有高機械性質，但增強性能受限於其容易於高分子基材中形成團聚。鑽石亦是以碳為基材之物質，經過多道程序可製備成奈米鑽石，近期被作為興起的碳基材填料，其保有鑽石本身優異的特性，如：高彈性係數、高熱導係數、高耐磨性、化學惰性以及為良好的電絕緣體，因此奈米鑽石被賦予很高的期望於提供高分子奈米複合材料最佳的特性。

T. Nishino et al. 研究團隊依據上述材料，開發出一種新型材料，利用單一方向排列之纖維素浸入纖維素溶液中，使其形成全纖維素複合材料，意即摻入的纖維及其基材皆由纖維素所製成，此種全纖維素複合材料具有優異的機械性質及熱性質。此外，該團隊亦在全纖維素複合材料中添加奈米鑽石，探討其熱導性質。據其結果可知，全纖維素複合材料不論有無添加奈米鑽石，皆於平行纖維方向有較高的熱導係數；若有添加奈米鑽石之全纖維素複合材料，其熱導係數較無添加之全纖維素複合材料約增加 50%，此原因為奈米鑽石附著於纖維旁，進而形成熱傳導通道，使得複合材料的熱導性

質大幅提升。此研究之產物為環境友善的奈米複合材料，於未來之應用發展具有相當的潛能。

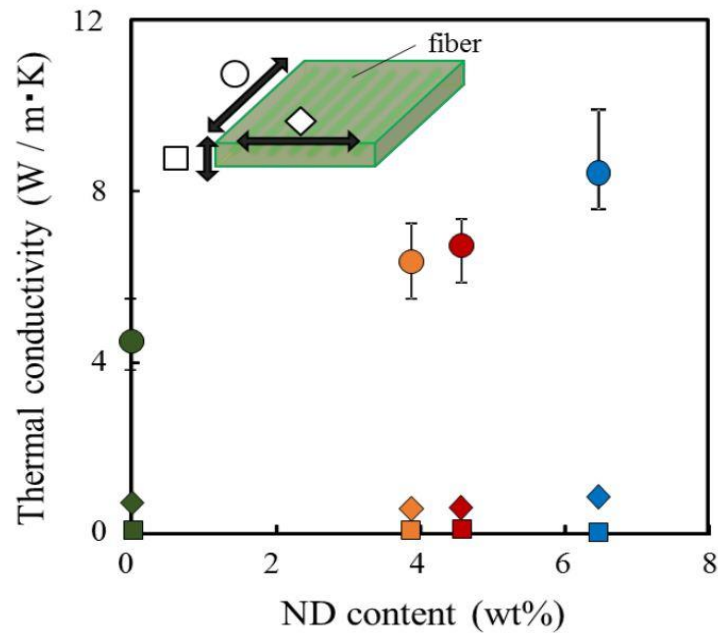


圖 18、全纖維素複合材料及其添加奈米鑽石之熱導係數^[11]

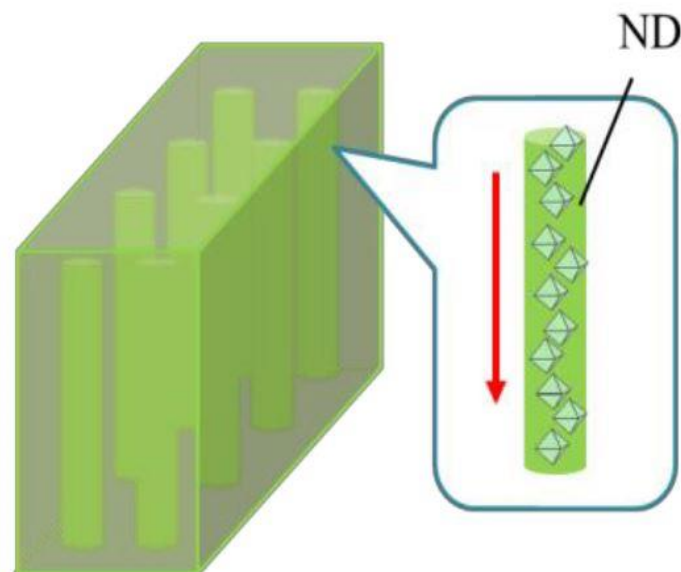


圖 19、奈米鑽石於全纖維素複合材料中的排列現象^[11]

3.以乙醯纖維素製備用於聚乳酸複合材料之環保奈米纖維^[12]

現今材料趨勢朝向永續發展，並偏好源於生質物之生物可分解高分子材料，其中聚乳酸即為受到矚目之一，但礙於其熱不穩定性、阻隔效能差，需以複合材料的形式改善此缺點。而纖維素為高分子複合材料之絕佳填料，因其為大量的生質高分子材料、

機械性質強、具有生物可分解性。N. B. Jamaluddin et al.研究團隊以石子將微晶纖維素(microcrystalline cellulose, MCC)研磨為奈米纖維素(cellulose nanofiber, CNF)，並將其表面之 OH 基團以乙酸酐乙醯化，此目的為增加 CNF 與聚乳酸、氯仿之相容性，最後生成之乙醯纖維素奈米纖維(acetylated cellulose nanofiber, ACNF)。而聚乳酸混摻 2 wt% 之 ACNF 可形成表面光滑之複合薄膜，且其抗拉強度較單純聚乳酸材料增加 55 %，疏水性增強，其接觸角度由 70 ° 提高至 86 °；相反的，聚乳酸混摻 2 wt% 之 CNF 可製備表面粗糙的複合薄膜，因聚乳酸、CNF 填料以及氯仿三者之間無相容性，而其抗拉強度僅較單純聚乳酸材料增加 42 %，其疏水性亦增強，接觸角度由 70 ° 提高至 80 °。綜上所述，PLA 混摻 ACNF 複合薄膜具有多種優點，如：對環境友善、高相容性、較佳的機械性質等，可應用於食品包裝領域甚至更為廣泛。

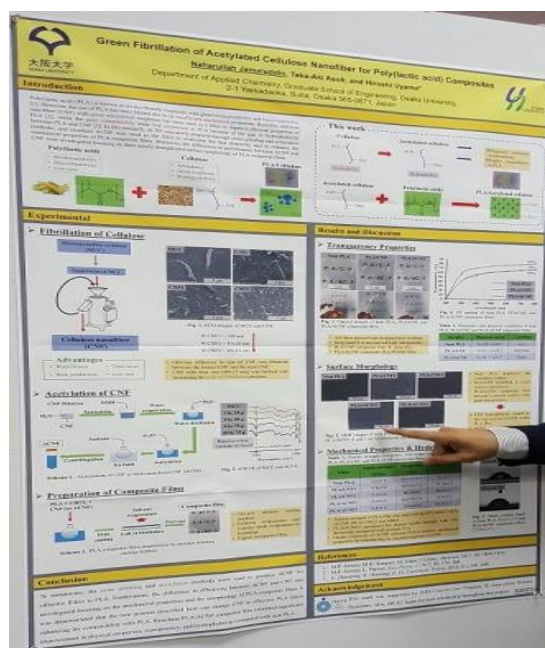


圖 20、以乙醯纖維素製備用於聚乳酸複合材料之環保奈米纖維海報^[12]

(三)創新技術與生醫應用之高分子

1.利用奈米纖維素與奈米甲殼素之特徵應用於生命科學領域^[13]

為使奈米纖維素與奈米甲殼素之應用更為廣泛，Y. Teramoto et al.研究團隊以簡易且合理的方法提取其各自之優點。其研究概念包含(1)以簡單的噴墨方式來製造甲殼素奈米晶體之為結構，使細胞圖形化 (2)奈米纖維素作為以紙為基材的微流體分析裝置(μPADs)。在概念(1)中，該團隊將甲殼素奈米晶體(chitinous nanocrystals)分散於水溶液

後，以噴墨的方式使其於玻璃薄膜上，成功獲得了動物細胞之微圖形。此微圖形可用來控制細胞形狀、精準監測生化反應，以及藥物篩選等。在概念(2)中，該團隊組裝了以紙質為基材的生物偵測器，以 TEMPO 氧化法製備之奈米纖維素 TOCN 可作為儲存不穩定(生物)分子之重要組件。藉由有效利用 TOCN 懸浮液之觸變性，該團隊成功將以 TOCN 為基底之墨水進行噴印，並驗證印刷物質之酶促反應。此外，亦成功建構有機磷農藥之半定量微流體分析裝置。

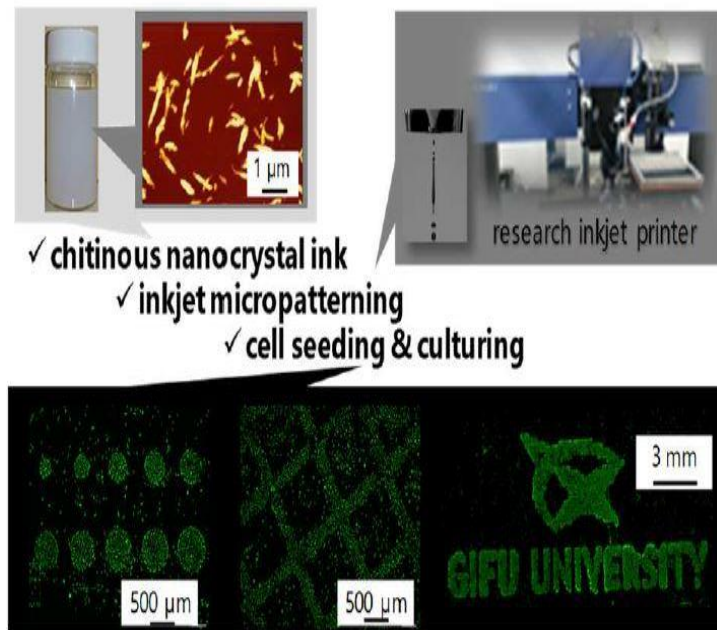


圖 21、甲殼素奈米晶體噴墨印製細胞圖形化支架之概念示意圖^[13]

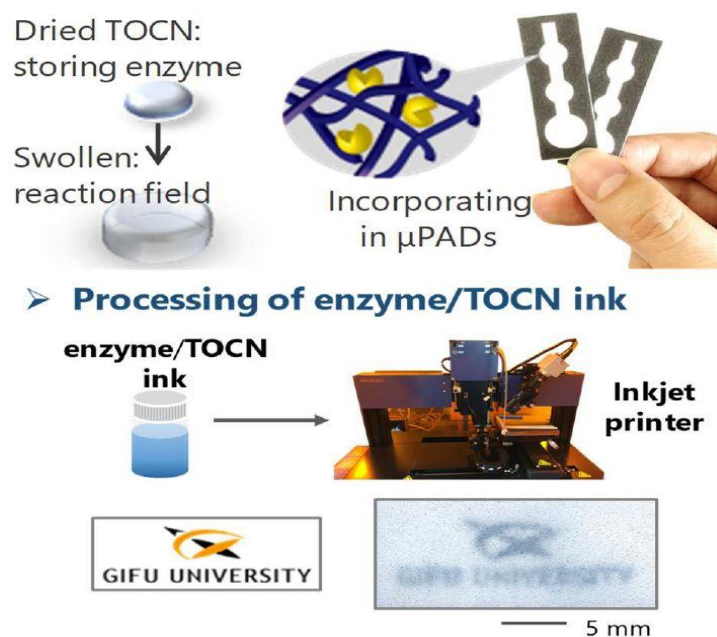


圖 22、以 TOCN 為基材之微流體分析裝置^[13]

(四) 高分子與環境

1. 由ε-己內酯與丙交酯合成生物可分解之熱塑彈性體及其於聚乳酸改質之應用^{[14][15]}

鑒於聚乳酸之易脆性質，Y. Nakayama et al. 研究團隊於其中導入具有生物可分解性之橡膠鏈段，製備成三嵌段共聚物(triblock copolymers)之熱塑彈性體(thermoplastic elastomers, TPEs)-PLLA-b-P(CL-r-DLLA)-b-PLLA 及 PDLA-b-P(CL-r-DLLA)-b-PDLA，其中 CL 為ε-己內酯(ε-caprolactone)、DLLA 為 DL-丙交酯(DL-lactide)、PLLA 為 L-聚乳酸(poly(L-lactide))、PDLA 為 D-聚乳酸(poly(D-lactide))。此三嵌段共聚物之軟鏈段 P(CL-r-DLLA) 玻璃轉移溫度(T_g)為-40~-30 °C，硬鏈段 PLLA 或 PDLA 熔點為 150~170 °C，且其斷裂伸長率可高達 2800 %，顯示其具有良好之韌性。該團隊亦將 PLLA-b-P(CL-r-DLLA)-b-PLLA 與 PDLA-b-P(CL-r-DLLA)-b-PDLA 進行混摻，將樣品進行物性分析後，可得其熔點提高為 198 °C，顯示其具有立體複合結晶，且拉伸模數及抗拉強度皆有所增強。

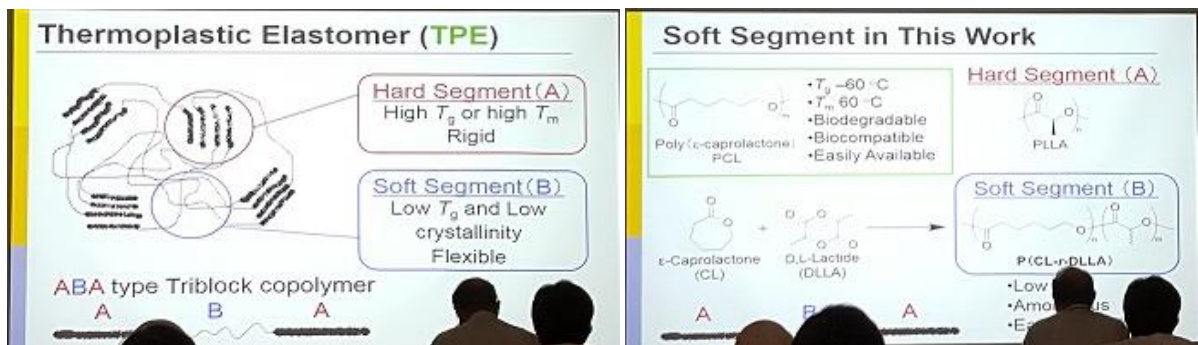


圖 23、三嵌段共聚物之熱塑彈性體^[15]

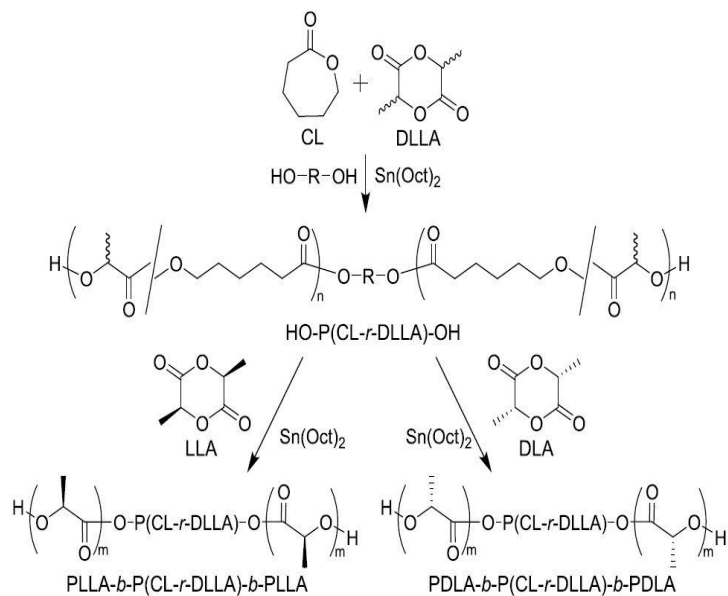


圖 24、三嵌段共聚物之合成步驟^[14]

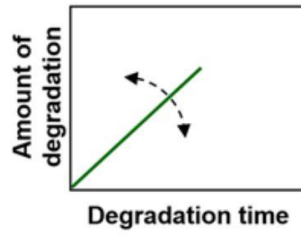
表 1、聚乳酸與三嵌段共聚物之物性分析整理^[14]

| 樣品 | T _g (°C) | T _m (°C) | Tensile Modulus (MPa) | Tensile Strength (MPa) | Elongation at Break (%) |
|--|------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PLLA | 56.3 | 177.6 | 690±20 | 33±2 | ±2 |
| PLLA-b-P(CL-r-DLLA)-b-PLLA | -30.2 | 153.5 | 5±0.3 | 13±1 | 2800±30 |
| PDLA-b-P(CL-r-DLLA)-b-PDLA | -29.7 | 153.2 | 5±0.5 | 9±0.4 | 2500±50 |
| PLLA-b-P(CL-r-DLLA)-b-PLLA 混摻 PDLA-b-P(CL-r-DLLA)-b-PDLA | -31.7 | 198.0 | 32±2 | 15±0.6 | 1300±100 |

2. 生物可分解高分子之酶促降解：控制起始及降解速率^{[16][17]}

生物可分解高分子是一種廣為人知的環境友善材料，而生物分解反應是藉由自然界微生物所分泌之酶來進行。於實際應用的角度來看，控制生物可分解高分子之生物降解是最重要的因子。理想情況下，生物可分解之高分子於使用期間需保有其物理性質，而在其變得不再需要時，生物降解即開始進行。因此，Y. Kikkawa et al. 研究團隊專注於以簡單的方法，控制材料生物降解之起始及降解速率。此研究中以紫外光臭氧處理方法(UV-ozone treatment)將聚乳酸表面進行改質，並以石英晶體微天秤(quartz crystal microbalance)與原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)監測蛋白酶 K 的酶促降解。從結果可知，經過 UV-ozone 處理之聚乳酸薄膜可延遲酶促降解。該團隊亦將偶氮化合物(Azo, 4,4'-didecyloxy-3-methylazobenzene)披覆於聚乳酸薄膜，其可藉由紫外光照射產生固、液相轉換。於 AFM 分析可知，此樣品於紫外光照射前，沒有腐蝕反應；而於紫外光照射後，激發了聚乳酸薄膜之酶促降解反應。綜上所述，酶促反應之起始可以紫外光照射所引起之偶氮化合物相轉換所控制。該團隊相信，若此兩方法互相結合，將有助於未來開發可控制生命週期之生物可分解材料。

(A) Rate control



(B) Initiation control

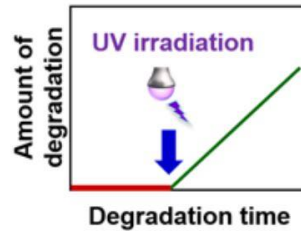


圖 25、控制酶促降解反應速率及起始之概念示意圖^[17]

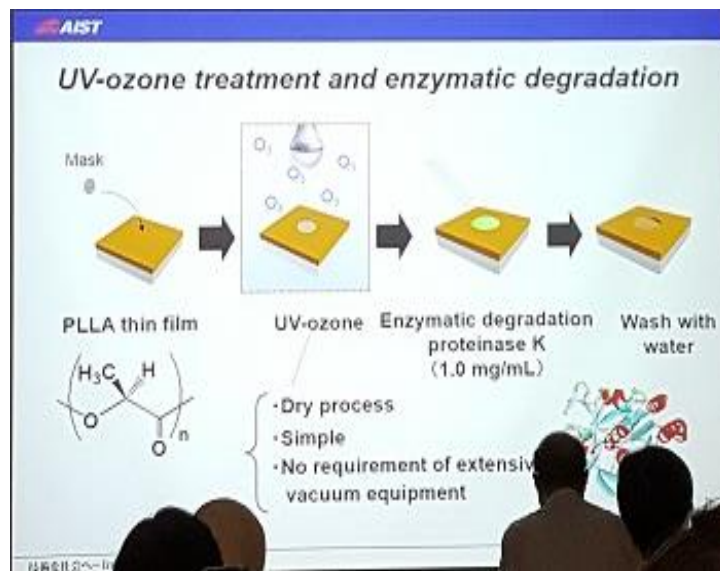


圖 26、以紫外光臭氧處理方法(UV-ozone treatment)將聚乳酸表面進行改質^[17]

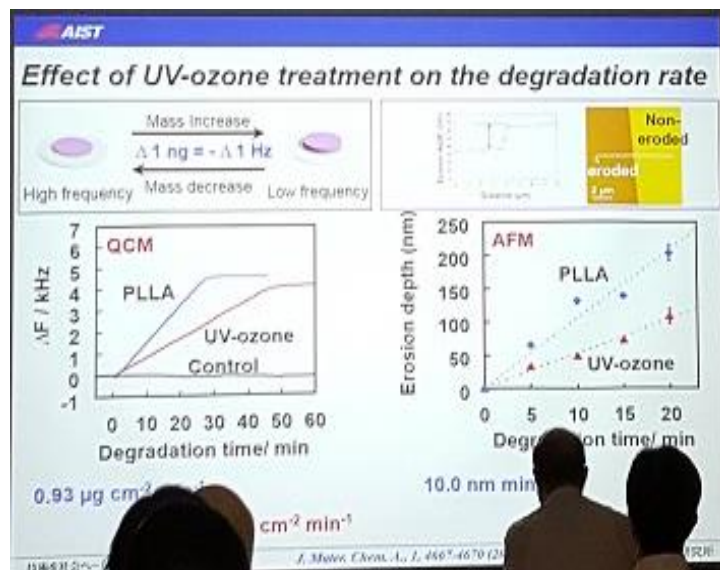


圖 27、UV-ozone 處理可延遲聚乳酸薄膜之降解^[17]

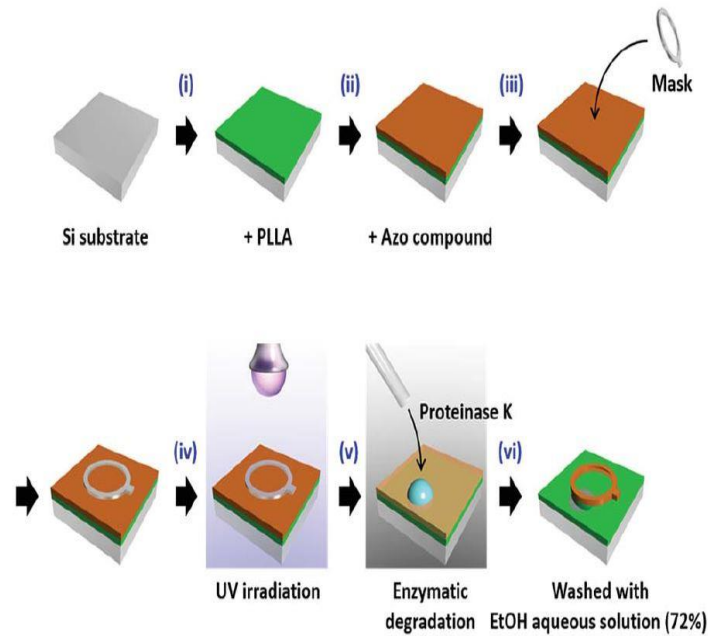


圖 28、偶氮化合物披覆於聚乳酸薄膜再以紫外光激發酶促降解反應^[16]

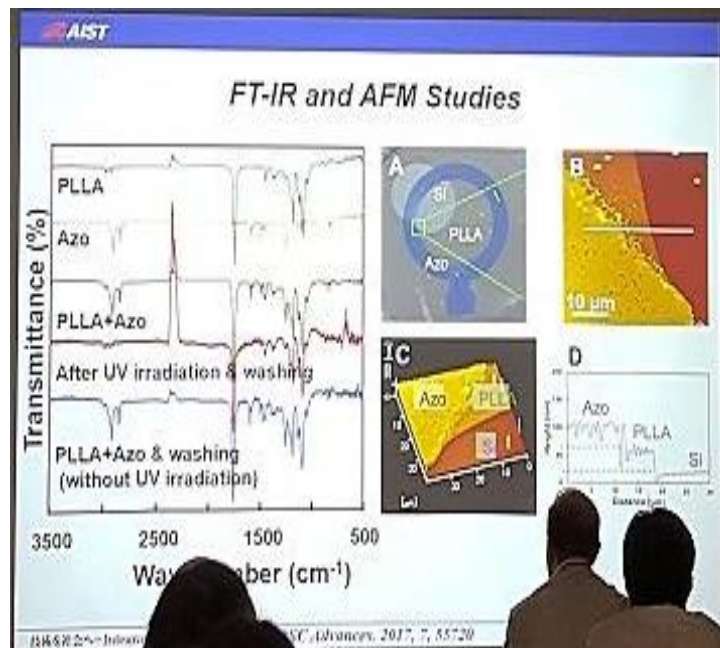


圖 29、紫外光可促進披覆偶氮化合物之聚乳酸薄膜降解^[17]

3.回收塑膠之物理降解理論及新穎再生方法^{[18][19]}

日本目前處理家庭廢棄塑膠類製品的的方法有三：(1)熱處理回收 (2)化學法回收 (3)材料回收；最理想的方法為多次材料回收，僅於再利用困難或者材料回收為不切實際之方法時，再以熱處理進行回收。然而，由於回收塑膠之機械性質較新製品低，使其後續應用受到侷限。回收塑膠之低機械性質普遍被認為是化學降解所造成的現象，其牽涉到分子鏈之斷裂且為不可逆反應，但 S. Yao et al.研究團隊於近期研究中，發現以

材料回收處理塑膠製品之特性可還原至與新製品相同。該團隊以聚丙烯之新製薄膜 (virgin polypropylene, VPP)與消費前回收(pre-consumer recycled polypropylene, Pre-RPP)之薄膜進行測試分析，其中消費前回收是指在將產品交付給消費者之前，於產品製造或交付貨物過程所產生之廢料予以回收。實驗樣品製備是於高溫下將聚丙烯材料壓製成薄膜，並於室溫下緩慢冷卻(cooled slowly at room temperature, SC)或置於冰浴中快速冷卻(quench)，再進行後續物性分析。由實驗結果可知，Pre-RPP 未經過化學降解，但其機械性質仍較 VPP 差，此現象顯示不良之機械性質並非由化學降解所造成，而是咎於物理降解。此外，若延長 Pre-RPP 之薄膜壓制時間，其性質轉為較有韌性；若使其於更高的溫度下進行薄膜壓製，並於冰浴中快速冷卻，其性質亦具有韌性並較 VPP 可承受較高的斷裂應力。因此，該團隊根據上述成果所得到的結論為，回收塑膠之機械性質與成型、冷卻條件息息相關，且若慎選條件，其機械性質可回復至與新製品相同甚至更優。

該團隊亦探討非晶層之厚度與拉伸斷裂伸長率之關係，由結果可知，可拉伸較長之樣品具有較小的非晶層厚度；反之亦然。其中非晶層厚度是結晶層間距離的指標，數值小即層間距離短，而層間距離短即易使分子形成連接。因此，以合適的成型條件或後期加工方法使樣品生成短層間距之晶體結構，可以改善回收塑膠之機械性質。根據上述實驗結果，物理降解的機制可以歸納為以下步驟：(1)原始結晶狀態，此型態下含有許多互相連接的分子，樣品具有絕佳的韌性。(2)熔融狀態，此型態下之層狀結構較薄，且分子間連接力較弱，此時若施予一剪切力使其形變，連接的分子會從層狀結構中分離，形成狀態(3)。(4)成形後之再結晶狀態，此型態下，連接的分子無法再進入原先之層狀結構中，且數量變少，即產生物理降解的現象。因此，若給予樣品適當之成形條件，連接的分子可被還原，其機械性質亦可有所改善。

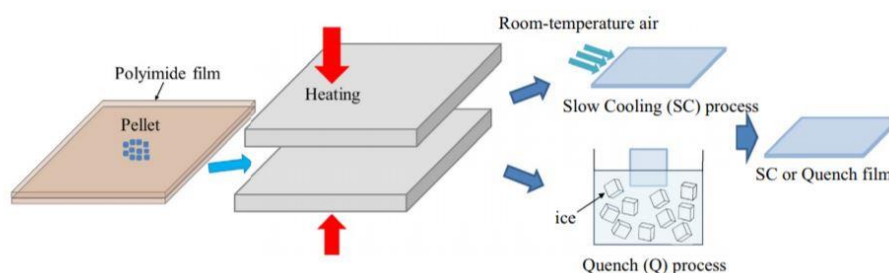


圖 30、聚丙烯薄膜製備流程示意圖^[18]

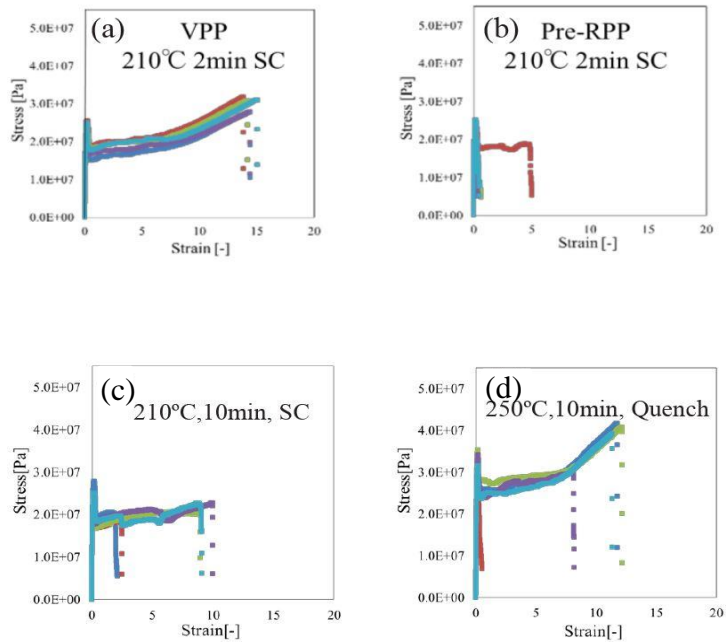


圖 31、VPP 與 Pre-RPP 薄膜支應力-應變測試圖譜(a)~(d)^[19]

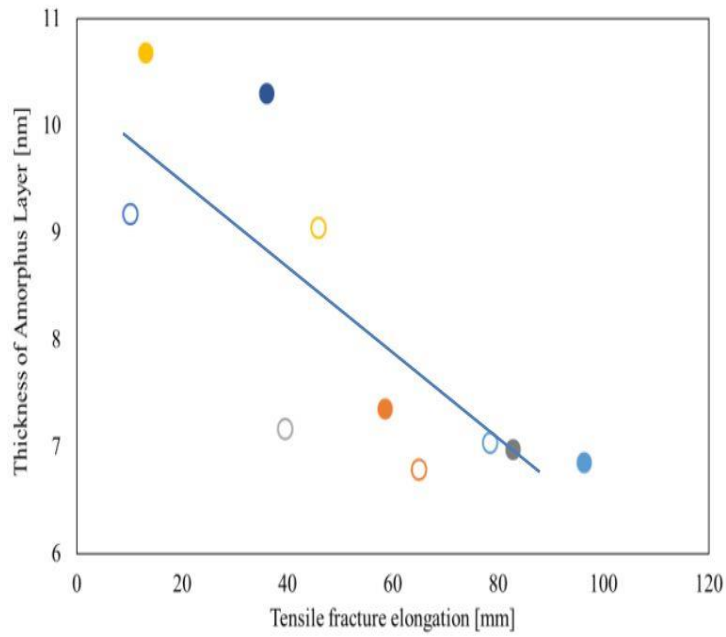


圖 32、非晶層之厚度與拉伸斷裂伸長率之關係^[19]

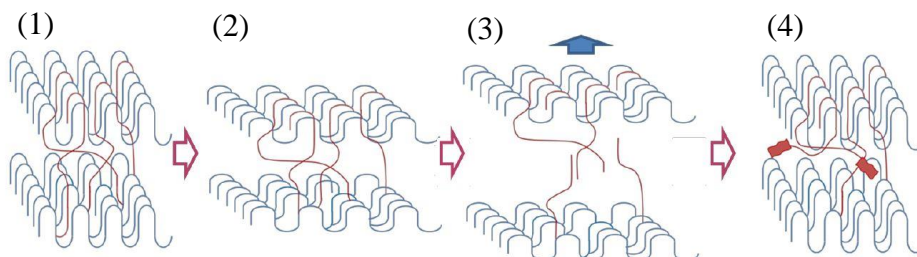


圖 33、物理降解機制示意圖^[19]

4.以相分離技術合成具有獨特形態之聚乳酸塊材^[20]

近年來，具有多孔結構的聚乳酸塊材於生物工程與分離技術領域漸受重視，但其應用受限於孔洞尺寸難以控制、機械強度及親水性不足。因此，T. Kanno et al.研究團隊將其缺陷分成兩個部份來解決。首先，以三元溶劑(1,4-dioxane、2-butanone、水)透過熱誘導相分離法(thermally induced phase separation, TIPS)控制聚乳酸塊材之孔洞尺寸，其孔洞及骨架尺寸隨 2-butanone 的含量越多而越大，且呈現葉狀形態；而 2-butanone 含量越多，會加速聚乳酸於相分離過程的結晶速率，使得聚乳酸可生成微米至奈米級之塊材結構。另一方面，以熱誘導相分離及冷凍乾燥技術將聚乳酸混摻細菌纖維素(bacterial cellulose, BC)膠體，此複合塊材呈現常春藤般的結構形態(由葉狀聚乳酸單體及 BC 網狀纖維所組成)。聚乳酸混摻 BC 塊材之抗壓強度較單純聚乳酸材料高出四倍，其親水性也藉由混摻 BC 調控，其接觸角為 $102.1^{\circ} \pm 1.7^{\circ}$ ，較單純聚乳酸之接觸角 $128.8^{\circ} \pm 1.1^{\circ}$ 來的低，提高其對於水的吸收度。

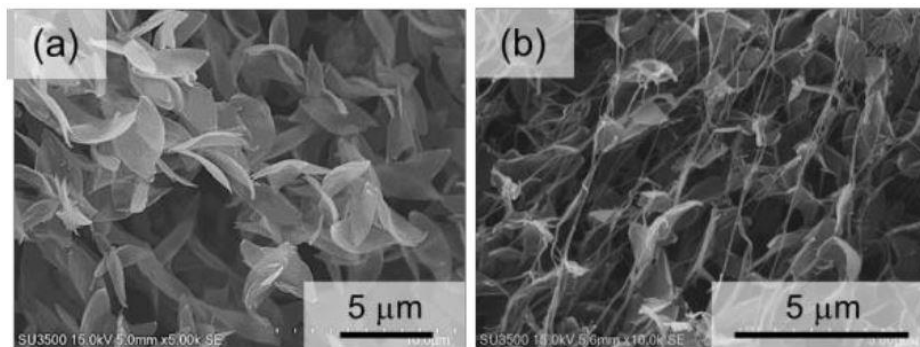


圖 34、SEM 照片：(a)聚乳酸塊材(b)聚乳酸混摻 BC 之塊材^[20]

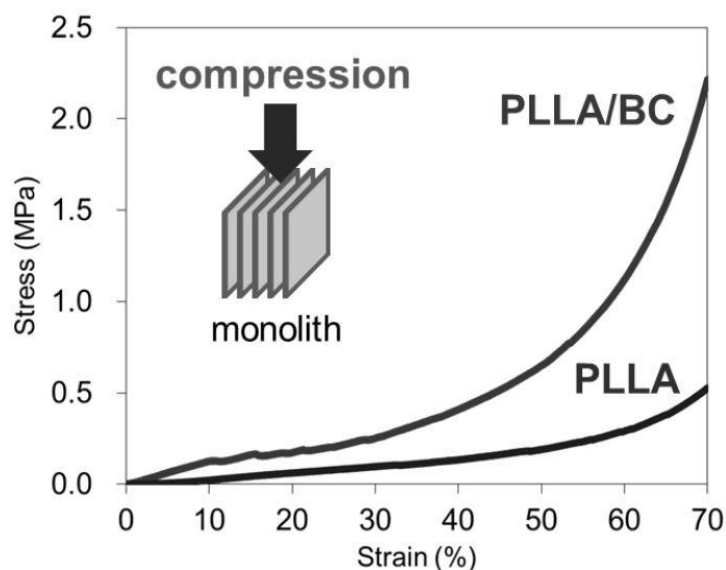


圖 35、聚乳酸與其混摻 BC 塊材之應力-應變圖^[20]

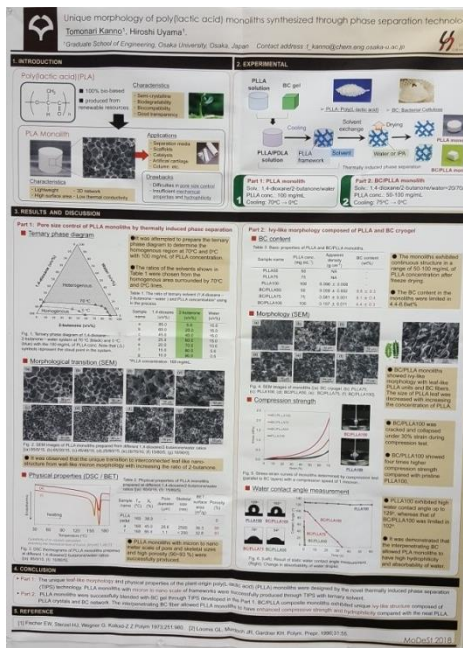


圖 36、以相分離技術合成具有獨特形態之聚乳酸塊材海報^[20]

三、心得

- (一)本次國際研討會主要議程內容著重於高分子改質、生質材料合成與應用、以及生質化學品降解、回收及再利用技術等領域，為一匯集相關領域之學研單位專家且具相當代表性的國際會議，能提供新穎的思維與實質的技術，建議國內相關領域之研發單位可斟酌參加，汲取國際生質高分子材料之關鍵技術研發動態與發展方向。
- (二)隨著工業發展趨於成熟，人們於生活中所需物質舉凡食物包裝容器、服飾、建築材料、交通工具等等，大多來自石化產業之製品，因物質需求量大增亦使石化廢棄物快速增長，並對地球上之生物環境造成嚴重汙染及威脅。近年來，國際間環保意識抬升，如何減少石化製品為首要目標，也因此使生質高分子材料獲得極大重視。生質高分子材料保有石化高分子材料之質輕特性，但多了生物可分解性，於適當的溫度、濕度及微生物存在之環境下，可完全分解為二氧化碳及水，回歸自然並達成零汙染的效益。
- (三)常見的生質高分子材料非聚乳酸莫屬，其為一種環境友好的生質塑膠且生產成本低廉，其具有良好的透明度、生物相容性、熱塑性、抗油性等性能，但其於室溫下之剛硬、易脆、結晶速率慢、疏水等特性，使得終端應用受到限制。因此許多研究團隊利用不同方法改善此缺陷，如：添加具有生物相容性之塑化劑或是混摻具有軟性的高分子，改善其剛硬、易脆等特性；利用 3~4 個碳之烷基取代聚乳酸之甲基團，使其結晶度提高，分子排列緊密整齊，玻璃轉移溫度亦隨之提高，使得聚乳酸之耐熱溫度及阻隔性提升；將聚乳酸於高溫、高壓的條件下壓製成膜狀，再於含有二氧化氯自由基的環境下，以光激發的方式，使聚乳酸表面被含有極性氧原子的官能基團所佔據，形成氧化聚乳酸，即將聚乳酸表面進行改質，其親水性獲得大幅改善，使其與不同屬性之材料能有很好的黏著性；於聚乳酸中導入具有生物可分解性之橡膠鏈段，製備成三嵌段共聚物之熱塑彈性體，增強聚乳酸之機械性質；以熱誘導相分離及冷凍乾燥技術將聚乳酸混摻細菌纖維素，提高聚乳酸之親水性。若聚乳酸性質可獲得提升，其於食品包裝及生醫領域等應用可更為廣泛。
- (四)現今生活中，大量用品皆會使用到染料進行產品顏色之調整，其排放之廢水也造成

許多水源環境受到染料之汙染，有研究團隊於以醋酸纖維素混摻聚乳酸製備出多孔性珠粒，珠粒於表面及內部皆呈現多孔狀，使得吸附效果出色，亦可有效移除粒子上之染料；若珠劑添加量越高，對於吸附量也有所提升。此外，此生質基材及具有生物可分解性之高分子做為染料之吸附劑，是值得關注的議題。

(五)木質素為另一種獲得眾所矚目之生質高分子材料，因其具有可再生性質、可從多元物種中取得、低成本、低密度、高表面功能性、機械性質強、及高反應性等特點，可作為高分子複合材料之絕佳填料。此外，將材料奈米複合化為提升高分子結構及功能性之有效策略，若結合具有生物可吸收、可永續利用之高分子材料及生質奈米結構，可開創自組奈米材料之新視野，此種材料具有可調控機械性質、熱性質、降解性質等特性，將可應用於多元領域。有研究計畫證實以木質素為基材之生質奈米複合材料進行加工及開發的可行性，將木質素與生質高分子結合可有多種工業應用，如：汽車零件、氣體阻隔膜、電子裝置、建築材料、化妝品等等，特別是於食品包裝與生醫領域的部分。亦有研究團隊將纖維素奈米化後，添加進聚乳酸中，改善其熱不穩定性及阻隔效能差等缺點。

(六)除了追求對環境友善之生物可分解材料，其分解機制亦有研究團隊進行探討。生物分解反應是藉由自然界微生物所分泌之酶來進行，若於實際應用的角度來看，如何控制材料之生物降解是最重要的因子。理論上，生物可分解之高分子於使用期間需保有其物理性質，而在其變得不被需要時，生物降解即開始進行，此相關研究將有助於未來開發可控制生命週期之生物可分解材料。

(七)回收塑膠之機械性質較新製品低，而其低劣的機械性質普遍被認為是化學降解所造成，認為其牽涉到分子鏈之斷裂且為不可逆反應，使其後續應用受到侷限。但有研究團隊發現，回收塑膠製品之特性可還原至與新製品相同，並證實不良之機械性質並非由化學降解所造成，而是咎於物理降解。該團隊推論回收塑膠之機械性質與成型、冷卻條件息息相關，且若慎選條件，其機械性質可回復至與新製品相同甚至更優。此概念顛覆一般認知，於回收塑膠再利用方面可有一大進展。

四、建議事項

- (一)本次國際研討會會議總計有 135 場演講、150 張海報發表，集結來自歐洲(如：法國、德國、義大利、波蘭等)、美國、亞洲(如：中國、韓國、日本、台灣、馬來西亞、印度、印尼等)、澳洲等地之高分子領域專業人士，有許多研究致力於減少石化產品對環境之汙染，建議可從中汲取合適技術參考學習。
- (二)會議中有不少研究著重在可生物分解之生質高分子材料，如：聚乳酸、纖維素、木質素等等。此部分與核研所自行開發之非糧料源全組成分離技術，及其後續產製可生物分解之生質聚乳酸有共通點，建議於生質高分子材料特性之改善方面，以後端應用之不同，參考會議中各種改質方式，並加以衍生或精進。
- (三)建議可於生物分解機制上進行更深入的探討，配合材料之應用，如何控制其分解時機或許可成為未來著重的焦點，以利有效降低環境負擔。
- (四)於本次會議中，於廢棄塑膠回收再利用部分得到新穎的概念，回收塑膠之機械性質與物理降解機制有關，且透過適當的加工方式，可使回收塑膠之特性還原至與新製品相同，甚至更加優化。建議可據此觀點，使廢棄塑膠製品可有效再利用。

五、附 錄

第 10 屆高分子改質、降解與安定化國際研討會

(10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers)

詳細議程表

| MoDeSt2018 Time Table (tentative, 18 June 2018) | | | | |
|---|---|--|--|---|
| Sunday, 2 September | | | | |
| 16:00-19:30 | Registration | | | |
| 18:00-19:30 | Welcome Reception | | | |
| Monday, 3 September | | | | |
| 08:30-09:00 | Registration | | | |
| 09:00-09:20 | Opening Remarks | | | |
| 09:20-10:00 | PL-1 Kozo Ito The University of Tokyo, Japan Slide-ring materials: Molecular design strategy for SHINAYAKA polymers (Ichijo-Hall) | | | |
| Chairperson | Tadahisa Iwata (JP) | | | |
| 10:00-10:20 | Coffee Break | | | |
| Parallel Oral Session | | | | |
| | Session-3 (Ichijo-Hall) | Session-1 (Room-A) | Session-2 (Room-B) | Session-5 (Room-C) |
| Chairpersons | Hajime Ohtani (JP) Emmanuel Richaud (FR) | Takeshi Shiono (JP) Stephane Bruzaud (FR) | Yoshikuni Teramoto (JP) Hyun-Joong Kim (KR) | Hiroshi Uyama (JP) Sudesh Kumar (MY) |
| 10:20-10:40 | OC-3-01 Serge Bourbigot University of Lille, France Physics and chemistry of intumescence: Application to the degradation of polyolefins | OC-1-01 Chang-Sik Ha Pusan National University, Korea Toughening poly(lactic acid) through reactive blending | OC-2-01 Haruo Nishida Kyushu Institute of Technology, Japan Oxidative polymerization coating of bamboo-cellulose nanofiber and nanocomposite properties | OC-5-01 Tatsuo Kaneko JAIST, Japan Soluble polyimide design guided by exotic but bio-derived amino acid |
| 10:40-11:00 | OC-3-02 Tohru Kamo AIST, Japan Effect of iron for bromine compounds derived from thermal decomposition of printed circuit board | OC-1-02 Beata Dudzic Mikiewicz University, Poland Application of silsesquioxanes for the preparation of hybrid epoxy materials | OC-2-02 Minna Hakkarainen KTH, Sweden Carbon dot modified nanocomposites and hydrogels | OC-5-02 Magdalena Kwiatkowska West Pomeranian University of Technology, Poland Structure and physical properties of new biobased furan-ester multiblock copolymers |
| 11:00-11:15 | OC-3-03 Aleksandra Sut BAM, Germany Thermoplastic polyurethane - How the specific two-stage decomposition controls its fire behavior | OC-1-03 I Putu Mahendra University of Sumatera Utara, Indonesia Mechanical and wettability properties of polypropylene / resiprene-35 blends in the presence of adhesion promoter | OC-2-03 Zhaobin Qiu Beijing University of Chemical Technology, China Preparation, crystallization behavior and properties of biodegradable polymer nanocomposites | OC-5-03 Yuushou Nakayama Hiroshima University, Japan Synthesis of biodegradable thermoplastic elastomers from epsilon-caprolactone and lactide, and their application to PLLA modification |
| 11:15-11:30 | OC-3-04 Anthony Chapel Universite de Tours, France Polymeric multilayers for flexible microelectronics. Effect of thermomechanical ageing on material and interface properties | OC-1-04 Meng-Heng Wu National Cheng Kung University, Taiwan A research on the chemical modification of atactic polypropylene and application on functional polypropylene | OC-2-04 Hoon Kim Seoul National University, Korea Improving dispersion and mechanical properties of PETG/sepiolite nanofiber composites via covalent functionalization using silane | OC-5-04 Seong Hun Kim Hanyang University, Korea Advanced research in the fully return-to-nature polymer |
| 11:30-11:45 | OC-3-05 Kamila Salasinska Central Institute for Labour Protection National Research Institute, Poland The influence of a novel intumescent flame retardant for polymer materials | OC-1-05 Virendra Kumar Gupta Reliance Industries, India High performance polyolefin materials and its blends using reicattm catalyst technology | OC-2-05 Izumi Okajima Shizuoka University, Japan Recycling of FRP with supercritical fluids | OC-5-05 Ken-ichi Kasuya Gunma University, Japan Difference in environmental degradability between microbially and chemosynthetically biodegradable polyesters |
| 11:45-12:00 | OC-3-06 Alexander Battig BAM, Germany Hyperbranched polymeric flame retardants: the role of chemical composition and complex shape. | OC-1-06 Maxime Lacuve PIMM, France Influence of thermal ageing on water sorption in EPDM rubbers | OC-2-06 Takeishi Sako Shizuoka University, Japan Recycling of polycondensation plastics using supercritical/subcritical fluids | OC-5-06 Yoshihiro Kikkawa AIST, Japan Enzymatic degradation of biodegradable polymers: Control of initiation and degradation rate |
| 12:00-13:00 | Lunch | | | |
| 13:00-14:30 | Poster Session-I | | | |
| 14:30-14:40 | | | | |
| 14:40-15:10 | KL-1 Sahar Al-Malalika Aston University, UK Perspectives on the stabilisation of crosslinked polyethylene in target human contact applications (Ichijo-Hall) | | KL-2 Alfonso Jimenez University of Alicante, Spain Encapsulation strategies in multifunctional biomaterials. An overview (Room-C) | |
| Chairpersons | Jean-Francois Gerard (FR) | | Suwabun Chirachanchai (TH) | |
| 15:10-15:30 | Coffee Break | | | |
| Parallel Oral Session | | | | |
| | Session-3 (Ichijo-Hall) | Session-1 (Room-A) | Session-4 (Room-B) | Session-5 (Room-C) |

| Chairpersons | Tohru Kamo (JP) | Haruyasu Aahara (JP) | Takashi Nishino (JP) | Tatsuo Kaneko (JP) |
|--------------|---|---|--|--|
| | Serge Bourbigot (FR) | Chang-Sik Ha (KR) | Minna Hakkarainen (SE) | Magdalena Kwiatkowska (PL) |
| 15:30-15:50 | OC-3-07 Emmanuel Rihaud Arts et Metiers ParisTech, France Thermal stability of epoxidized linseed oil based matrices | OC-1-07 Stephane Bruzaud University of South Brittany, France Blends based on polyhydroxyalkanoates: from the elaboration to the recycling | OC-4-01 Hyun-Joong Kim Seoul National University, Korea Fabrication and characterization of flame-retardant nano-composites | OC-5-07 Naoko Yoshie The University of Tokyo, Japan Self-healing ability of biobased furan polymers |
| 15:50-16:10 | OC-3-08 Hajime Ohtani NITech, Japan Thermal decomposition reaction of cured phenol resin in hydrogen donor solvent studied by pyrolysis-GC-MS and MALDI-MS | OC-1-08 Hideki Yamane Kyoto Institute of Technology, Japan Stereocomplexation of the melt-spun fibers of segmented PLLA/PDLA blends | OC-4-02 Yoshikuni Teramoto Gifu University, Japan Life scientific applications utilizing features of nano-cellulose and nanochitin | OC-5-08 Kumar Sudeesh Universiti Sains Malaysia, Malaysia Extraction and purification of polyester granules from bacterial cells by using mealworms |
| 16:10-16:25 | OC-3-09 Geraldine Rapp Universite Clermont Auvergne, France Impact of the physical state of crosslinked polyethylene blend on thermal ageing | OC-1-09 Aizezi Malmaiting Shanghai Institute of Applied Physics, China Preparation of transparent, high strength vulcanized elastomers of POE/IPP blends by high energy irradiation | OC-4-03 Marlia Rabyk Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Republic Mannan conjugates for multimodal imaging | OC-5-09 Takeharu Tsuge Tokyo Institute of Technology, Japan Biosynthesis of new bacterial polyesters and characterization of their material properties |
| 16:25-16:40 | OC-3-10 Rie Yamada Tohoku Electronic Industrial, Japan Detection of polymer oxidation by ultra-weak luminescence method | OC-1-10 Boris Gorelik Molichem Scientific Engineering, Israel Photo-curing of polyolefins. physical chemistry of the process and practical implementation | OC-4-04 LI-Jyuan Luo Chang Gung University, Taiwan Development of injectable polymeric drug carriers for glaucoma therapy | OC-5-10 Ken'ichiro Matsumoto Hokkaido University, Japan New insight into synthetic mechanism of bacterial polyhydroxyalkanoate for fine polymer structure control |
| 16:40-16:55 | OC-3-11 Chi Hoong Chan Kyushu Institute of Technology, Japan Superheated steam (SHS) degradation and recycling of polyester thermoset and its fiber reinforced composites | OC-1-11 Chien Ho Huang National Tsing Hua University, Taiwan Modification of maleimide compounds with melidrum's acid groups for preparation of high performance thermosetting resins | OC-4-05 Ji-Won Park Seoul National University, Korea PLGA/HA bio-composites of bio-screw for rotator cuff tear | OC-5-11 Min Fey Chek NAIST, Japan Structural studies of the catalytic domain of pha synthase from Chromobacterium sp. USM2 |
| 16:55-17:10 | OC-3-12 Pedro E. Sánchez Jiménez University of Alicante, Spain Polymer degradation kinetics: errors in lifetime predictions due to incorrect model assumptions | OC-1-12 Chuan Yin Shinshu University, Japan Fabrication and physical analysis of silicone modified polyurethane nanofibers | OC-4-06 Kenjiro Yazawa Shinshu University, Japan Use of silk as structural material | OC-5-12 Toshiaki Fukui Tokyo Institute of Technology, Japan Establishment of artificial pathway for biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) from glucose in Escherichia coli |
| 17:10-17:20 | | | | |
| 17:20-18:00 | MoDeSt Meeting | | | |

| Tuesday, 4 September | | | | |
|----------------------|---|--|---|--|
| 08:30-09:00 | Registration | | | |
| 09:00-09:40 | PL-2 Mathew Calina Sandia National Laboratories, USA Polymer degradation principles - Characterization challenges for sorption and transport phenomena (Ichijo-Hall) | | | |
| Chairperson | Hideki Abe (JP) | | | |
| 09:40-10:10 | Group Photo + Coffee Break | | | |
| 10:10-11:40 | Poster Session-II | | | |
| 11:40-12:40 | Lunch | | | |
| 12:40-14:10 | Poster Session-III | | | |
| 14:10-14:20 | | | | |
| 14:20-15:00 | PL-3 Jose Maria Kenny University of Perugia, Italy Processing and functionalization of lignin nanoparticles for advanced polymeric bionanocomposites (Ichijo-Hall) | | | |
| Chairperson | Masami Kamigaito (JP) | | | |
| 15:00-15:20 | Coffee Break | | | |
| | Parallel Oral Session | | | |
| | Session-3 (Ichijo-Hall) | Session-1 (Room-A) | Session-4 (Room-B) | Session-5 (Room-C) |
| Chairpersons | Ryoma Kitagaki (JP) | Hideki Yamane (JP) | Hirofuka Ejima (JP) | Naoko Yoshie (JP) |
| | Sabine Fuchs (DE) | Chieh-Tsung Lo (TW) | Yi-Ming Sun (TW) | Seong Hun Kim (KR) |
| 15:20-16:40 | OC-3-13 Sandrine Therias ICCF, France Sorption of fluorescent probes in aged polymers | OC-1-13 Takeshi Shiono Hiroshima University, Japan Modification of cycloolefin copolymers via copolymerization of norbornene and functional comonomers | OC-4-07 Kazuo Ueda Unifika, Japan High heat resistant biopolyamide(PA10T) -its features and applications- | OC-5-13 Akio Kamimura Yamaguchi University, Japan Conversion of polyamides into hydroxyesters for chemical recycling of waste polymers |

| | | | | |
|-------------|---|---|--|---|
| 15:40-16:00 | OC-3-14 Nobuhiro Kihara Kanagawa University, Japan Stability and oxidative degradability of polymer modified by diacylhydrazine | OC-1-14 Chieh-Tsung Lo National Cheng Kung University, Taiwan Morphology and crystallization behavior of binary symmetric block copolymer blends with hydrogen-bonding interaction | OC-4-08 Zhihua Gan Beijing University of Chemical Technology, China The role of degradation in regulating biodegradable polymeric materials for biomedical applications | OC-5-14 Zhibo Li Qingdao University of Science and Technology, China Synthesis of sustainable poly(<i>g</i> -butyrolactone) and copolymers by cyclic trimeric phosphazene base catalyzed ROP |
| 16:00-16:20 | OC-3-15 Nadka Tz. Dintcheva University of Palermo, Italy Natural phenolic compounds as anti-pro-oxidants for polymers and biopolymers | OC-1-15 Yasuhiro Kohsaka Shinshu University, Japan Synthesis and degradation of polymers prepared from vinyl monomers bearing cyclic hemiacetal ester moieties | OC-4-09 Guangzhao Zhang South China University of Technology, China Biodegradable polymers for marine antibiofouling | OC-5-15 Yuya Tachibana Gunma University, Japan Synthesis and properties of bio-based copolyesters derived from furfural |
| 16:20-16:35 | OC-3-16 Hayder Zahalka Addvant Global Technology, US Design and development of robust polyolefin stabilization system: kinetic study and in-polymer performance | OC-1-16 Thi Phuong Thu Nguyen Universite Paris Saclay, France Copolymerization of pentafluorophenyl and 4-nitrophenyl methacrylates: a prospective dual responsive template for post-modification | OC-4-10 Katalin Litauzski Budapest University of Technology and Economics, Hungary Characterisation of poly(lactic acid) foam using thermally expandable microspheres as foaming agent | OC-5-16 Siti Fairus M. Yusoff Universiti Kebangsaan, Malaysia Chemical modifications of liquid natural rubber |
| 16:35-16:50 | OC-3-17 Traian T. Zaharescu INCDIE-ICPE CA, Romania Stabilization effects of epdm by doped inorganic filler for space and radiation processing applications | OC-1-17 Naruphom Dararatana VISTEC, Thailand Synthesis and controlled release of anticorrosion agent based polymer conjugates | | OC-5-17 Stico de Vos Corbion Purac Bv, Netherlands |
| 16:50-18:30 | | | | |
| 18:30-20:30 | Gala Dinner (Meiji Kinenkan) | | | |

| | | | | |
|------------------------|---|---|--|--|
| Wednesday, 5 September | | | | |
| 08:30-09:00 | Registration | | | |
| 09:00-09:40 | PL-4 Akira Ieogai The University of Tokyo, Japan Cellulose nanofibers as new bio-based nanomaterials -Fundamentals, applications, and future challenges- (Ichijo-Hall) | | | |
| Chairperson | Jean-Luc Gardette (FR) | | | |
| 09:40-10:00 | Coffee Break | | | |
| 10:00-10:30 | KL-3 Jean-Francois Gerard National Institute of Applied Sciences of Lyon, France High temperature toughened bismaleimide (BMI) composite materials for aeronautics (Ichijo-Hall) | KL-4 Ying-Ling Liu National Tsing Hua University, Taiwan Radical transfer and coupling reactions for polymer modification (Room-C) | | |
| Chairpersons | Mathew Celina (US) | Fang-Chyou Chiu (TW) | | |
| 10:30-10:40 | Parallel Oral Session | | | |
| | Session-3 (Ichijo-Hall) | Session-1 (Room-A) | Session-2 (Room-B) | Session-5 (Room-C) |
| Chairpersons | Nobuhiro Kihara (JP) Nadka Tz. Dintcheva (IT) | Ikuro Taniguchi (JP) James P. Lewicki (US) | Haruo Nishida (JP) Zhihua Gan (CN) | Ken-ichi Kaeyu (JP) Zhibo Li (CN) |
| 10:40-11:00 | OC-3-18 Ildoo Chung Pusan National University, Korea Biodegradable nanoporous microspheres by RAFT polymerization and UV irradiation | OC-1-18 Hiroshi Ito Yamagata University, Japan Replication of porous one-dimensional nanostructures: phase separation of polystyrene/poly(vinyl alcohol) blend | OC-2-07 Takashi Nishino Kobe University, Japan Cellulosic eco-composites with nanofillers | OC-5-18 Motonobu Goto Nagoya University, Japan Supercritical fluid technology for feedstock recycling of waste plastics |
| 11:00-11:20 | OC-3-19 Sabine Fuchs University of Applied Sciences, Germany Comparative investigations on the degradation behavior of polypropylene formulations containing different antioxidants under marine conditions | OC-1-19 Piotr Jankowski Industrial Chemistry Research Institute, Poland Urea-formaldehyde resins and melamine-formaldehyde resins with reduced emission of formaldehyde | OC-2-08 Yi-Ming Sun Yuan Ze University, Taiwan Effects of surface modified nano-silica in poly(3-hydroxybutyrate)/silica nanocomposites | OC-5-19 Alexandra Lamprou BASF, China Biodegradable polyester films: elucidating biodegradation in marine water and soil |
| 11:20-11:40 | OC-3-20 James E. Pickett Consultant, US Accelerated weathering parameters for aromatic polymers | OC-1-20 Hironori Marubayashi Tokyo Institute of Technology, Japan Crystallization of side-chain substituted poly(lactic acid)s | OC-2-09 Jose Lagaron IATA-CSIC, Spain High throughput electrospinning for the design of functional surfaces, nanocomposites and barrier structures made of biopolymers | OC-5-20 Hiroshi Uyama Osaka University, Japan Porous monolithic materials from bio-based polymers and their composites |

| | | | | |
|-------------|---|---|---|---|
| 11:40-11:55 | OC-3-21 Rui Yang Tsinghua University, China The role of interface during aging of multiphase and multicomponent polymer materials | OC-1-21 Hideobu Taneda Kyushu University, Japan A novel strategy to function polymer surfaces based on gentle swelling using its non-solvent | OC-2-10 Anna Marzec Lodz University of Technology, Poland Properties and application of layered double hydroxides based pigments | OC-5-21 Myrtha Karina UPI, Indonesia Effect of various drying process and shape/surface area of growth media reactor on bacterial cellulose characteristics |
| 11:55-12:10 | OC-3-22 Sandrine Therias ICCF, France New Insights into the photodegradation mechanism of chitosan | OC-1-22 Hikmatun Nimah ITS, Indonesia Adsorption study of cellulose acetate/poly(L-lactide) bead for cationic dye removal: effect of blend composition and adsorption condition | OC-2-11 Adrian Cernescu Neaspec GmbH, Germany Nanoscale IR-imaging and spectroscopic characterization of polymers using s-SNOM | OC-5-22 Kazuhiro Shikimaka AIST, Japan Utilization of non-edible plant polymers via non-toxic process |
| 12:10-12:25 | OC-3-23 Andrea Labouriau Los Alamos National Laboratory, US Coupled aging effects in nanofiber-reinforced silicaoxane foams | OC-1-23 Reika Nakayama Kyushu University, Japan Aggregation states of chlorosulfonated polyethylene at alcohol interface | OC-2-12 All DeFrance Malay RIKEN, Japan Design and synthesis of biomimetic spider dragline silk | OC-5-23 Kristina Alekanyan Russian Academy of Sciences, Russia Promising biodegradable materials based on PLA and polysaccharides |
| 12:25-12:40 | OC-3-24 Maren Erdmann BAM, Germany PE-HD as a polymeric fuel storage tank material: photooxidation, fuel sorption and long-term storage | OC-1-24 Camille Decroix University of Lyon, France Development of cellulose acetate-based material by reactive plasticization in extrusion | OC-2-13 Mateusz Barczewski Poznan University of Technology, Poland The influence of different basalt fillers on the thermal and thermomechanical properties of poly(lactic acid)-based composites | OC-5-24 Kousuke Teuchiya RIKEN, Japan Chemoenzymatic synthesis of polypeptides containing aromatic amino acid units |
| 12:40-13:20 | Lunch | | | |
| 13:20-17:20 | Excursion | | | |
| 17:20-18:20 | English Rakugo | | | |
| 18:20-19:20 | Japanese Sake Tasting | | | |

| Thursday, 6 September | | | | |
|--------------------------|---|--|--|--|
| 08:30-09:00 Registration | | | | |
| Parallel Oral Session | | | | |
| | Session-3 (Ichijo-Hall) | Session-1 (Room-A) | Session-4 (Room-B) | Session-5 (Room-C) |
| Chairpersons | Kajiji Tanaka (JP) Sandrine Therias (FR) | Yasuhiro Kohsaka (JP) Piotr Jankowski (PL) | Takeashi Sako (JP) Guangzhao Zhang (CN) | Yuya Tachibana (JP) Myrtha Karina (ID) |
| 9:00-9:20 | OC-3-25 Bruno Fayolle Arts et Metiers Paristech, France Modifications of pekk at the melting state and its consequences on mechanical properties | OC-1-25 Haruyasu Asahara Osaka University, Japan Surface modification of poly(lactic acid) by photochemical oxygenation | OC-4-12 Zi-Chen Li Peking University, China Stimuli-triggered degradation of polyesters via intramolecular cyclization | OC-5-25 Kotaro Satoh Nagoya University, Japan Renewable vinyl monomers for novel bio-based polymer using precision polymerizations |
| 9:20-9:40 | OC-3-26 Gaëlle Fontaine University of Lille, France Improvement of the flame retardancy of polymers using natural products : a case study of lignin | OC-1-26 Fang-Chyong Chiu Chang Gung University, Taiwan Miscible PVDF/PMMA blend- and immiscible PBGA/PEgMA blend-based nanocomposites | OC-4-13 Hirotsuka Ejima The University of Tokyo, Japan Adsorption and adhesion properties of bioinspired phenolic polymers | OC-5-26 Letizia Verdolotti National Research Council, Italy Sustainable polyurethane based on vegetable tannins: thermal and physical properties |
| 9:40-10:00 | OC-3-27 Ryoma Kitagaki Hokkaido University, Japan Apparent viscoelasticity of extruded polystyrene foam(XPS) and defoamed XPS around melting point | OC-1-27 James P. Lewicki Lawrence Livermore National Laboratory, USA Towards additive manufacture of high performance thermoset polymeric composites | OC-4-14 Marco Zanetti University of Torino, Italy Electrospinning of hyperbranched PMDA/beta-cyclodextrin polymers | OC-5-27 Shigeru Yao Fukuoka University, Japan Physical degradation theory and novel regeneration method of recycle plastics |
| 10:00-10:15 | OC-3-28 Yohsei Inagaki ADEKA, Japan Expansion of polyolefin applications via intumescent halogen-free flame retardant technology | OC-1-28 Alina Reich Neaspec GmbH, Germany Nano-FTIR as a tool for polymer chemical identification at 200 ms per spectrum speed. | OC-4-15 Beata Kaczmarek Nicolaus Copernicus University, Poland The biocompatibility of scaffolds with glycosaminoglycans cross-linked by tannic acid | OC-5-28 Itkuo Taniguchi Kyushu University, Japan Low-temperature processable degradable polymers from renewables |
| 10:15-10:30 | OC-3-29 Thomas Mayer-Gall Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West, Germany Halogen free flame retardants for textile finishing | OC-1-29 Shukichi Tanaka NEC, Japan Novel cellulose-based bioplastics featuring elegance of "Urushi black (luxury lacquerware)" | OC-4-16 Sumant Dwivedi JAIST, Japan Biopolyimides and their transparent-conductive nanohybrids with ITO | OC-5-29 Stefan Cichoaz Lodz University of Technology, Poland Cellulose fiber reinforced ethylene-norbornene copolymer composites |
| 10:30-10:45 | OC-3-30 Ryoji Soma Sumitomo Chemical, Japan A high performance stabilizer for advanced polyolefin stabilization technologies | OC-1-30 Anna Viktorovna Budeeva LLC/NIOST, Russia Functionalized monomers for synthesis of styrene-butadiene rubbers | OC-4-17 Pierangiola Braeco University of Torino, Italy Chemically cross-linked UHMWPE in the presence of an unsaturated additive | OC-5-30 Talzo Kabe JASRI, Japan Preparation and crystallization behavior of curdlan propionate fiber |

| | | | | |
|--------------|---|---|---|---|
| 10:45-11:00 | OC-3-31 Alberto Vega RISE, Sweden Degradation mechanisms of pur foam in district heating pipes | OC-1-31 Waiirat Supmak MTEC, Thailand Synthesis and characterization of poly(lactide methacrylate-graft-poly(n-isopropylacrylate) hydrogel | OC-4-18 Eriko Sato Osaka City University, Japan Degradable polymers for dismantlable adhesive materials | OC-5-31 Kei Saito Monash University, Australia Photo-reusable polymers using dynamic bonds |
| 11:00-11:20 | Coffee Break | | | |
| 11:20-11:50 | KL-5 Keiji Tanaka Kyusyu University, Japan Industry-university collaboration by using quantum beams in japan (Ichjo-Hall) | | KL-6 Suwabun Chirachanchai Chulalongkorn University, Thailand Water-based chitosan: a simple system for development of bio-related and medical applications (Room-C) | |
| Chairpersons | Ying-Ling Liu (TW) | | Alfonso Jimenez (SP) | |
| 11:50-12:00 | | | | |
| 12:00-12:40 | PL-5 Jean-Luc Gardette Universite Blaise Pascal, France Four decades of research on photodegradation of polymeric materials (Ichjo-Hall) | | | |
| Chairpersons | Sahar Al-Malalka (UK) | | | |
| 12:40-13:00 | Closing Remarks | | | |
| 13:00-14:00 | Lunch | | | |

- Plenary Lectures
- Keynote Lectures
- 1. Polymer Modification, Blends
- 2. Composites, Nanocomposites, Bionanocomposites
- 3. Polymer Degradation and Stability (Including Fire Retardancy, etc.)
- 4. Polymers for Innovative Technical and Medical Applications
- 5. Polymers and Environment (Biodegradation, Bio-based polymers, etc.)

參考資料

1. C.S. Ha, *Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending*, European Polymer Journal, 2013. **49**:p. 2356-2364.
2. C.S. Ha, *Effects of reactive blending on the properties of poly(lactic acid) (PLA)/liquid polybutadiene rubber (LPB) blends*, Advances in Civil, Environmental, & Materials Research (ACEM18), 2018.
3. C.S. Ha, *Toughening poly(lactic acid) through reactive blending*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
4. H. Marubayashi, *Crystallizability of substituted poly(lactic acid)s: Effects of alkyl sidechain structure*, Polymer Degradation and Stability, 2018. **153**, p 318-324.
5. H. Marubayashi, *Crystallization of side-chain substituted poly(lactic acid)s*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
6. H. Ni'mah, *Adsorption study of cellulose acetate/poly(L-Lactide) bead for cationic dye removal: effect of blend composition and adsorption condition*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
7. H. Asahara, *Surface modification of poly(lactic acid) by photochemical oxygenation*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
8. A. Isogaia, *Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals underaqueous conditions*, Progress in Polymer Science, 2018. **86**, p 122–148.
9. A. Isogaia, *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*, The Royal Society of Chemistry: Nanoscale, 2011. **3**, p 71–85.
10. J. M. Kenny, *Processing and functionalization of lignin nanoparticles for advanced polymeric bionanocomposites*, The 10th International Conference of Modification,

- Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
11. T. Nishino, *Cellulose ecocomposites with nanofillers*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
 12. N. B. Jamaluddin, *Green fibrillation of acetylated cellulose nanofiber for poly(lactic acid) composites*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
 13. Y. Teramoto, *Life scientific applications utilizing features of nano-cellulose and nano-chitin*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
 14. Y. Nakayama, *Synthesis of Biodegradable Thermoplastic Elastomers from ϵ -Caprolactone and Lactide*, Journal of polymer science, part A:polymer chemistry, 2015. **53**, p 489–495.
 15. Y. Nakayama, *Synthesis of biodegradable thermoplastic elastomers from ϵ -caprolactone and lactide, and their application to PLLA modification*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
 16. Y. Kikkawa, *Photo-triggered enzymatic degradation of biodegradable polymers*, The Royal Society of Chemistry, 2017. **7**, p 55720–55724.
 17. Y. Kikkawa, *Enzymatic degradation of biodegradable polymers: control of initiation and degradation rate*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
 18. S. Yao, *Advanced recycling process for waste plastics based on physical degradation theory and its stability*, Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018.
 19. S. Yao, *Physical degradation theory and novel regeneration method of recycle plastics*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.
 20. T. Kanno, *Unique morphology of poly(lactic acid) monoliths synthesized through phase separation technology*, The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers(MoDeSt), 2018.