

綠色化學技術於工研院研發現況

李吉祥 蔡金英 鄭旭軒 許順珠 楊奉儒

工業技術研究院

介紹綠色化學的由來與綠色化學技術在台灣發展案例分析，基於綠色化學原則，整理國際間發展生態材料現況，以及工研院研發生態材料現況包括澱粉改質發泡、澱粉基膠合劑與生態纖維技術等，並提出未來發展遠景。

The origin of green chemistry and the course of development were described in the forepart of this paper. Based on principles of green chemistry, biomaterials were developed internationally. ITRI biomaterials projects were introduced as well as perspectives. The projects include starch-based foams, starch-based adhesives and bio-fibers three technologies research.

一、綠色化學由來

(一)簡介

綠色化學 (green chemistry) 內容是指利用化學的技術和方法去消滅或減少那些對人類健康、社區安全、生態環境有危害的原料、觸媒和溶劑在生產過程中的使用，同時也要儘量不產生有危害的副產物、廢棄物和產品。從科學研發來看，綠色化學是化學科學基礎內容與相關化工技術的更新；從環保觀點來看，它是從源頭上消除污染，徹底解決環保疑慮；從經濟發展來看，它強調合理利用資源和能源，兼顧經濟與環保，符合永續發展的要求。

1990 年美國頒佈了污染預防法案 (Pollution Prevention Act)，確立了環境保護與防止污染的基本國策，所謂預防污染就是使得廢棄物不再產生，不再有廢棄物處理的問題。該法案條文中首度出現了綠色化學一詞，其定義為採用最少的資源和能源消耗，並產生最小污染排放的化學技術，因此推動了綠色化學的興起與發展。1996 年美國設立了總統綠色化學挑戰獎，獎勵在利用化學原理從根本上降低污染方面的成就，實質地鼓勵並帶動綠色化學與相關化工技術的研究發展。

日本政府於 90 年代開始實施新陽光計畫，主要內容為能源和環境技術的研究開發，其中特別指出綠色化學就是化學與永續發展的結合，其方向是化學的發展應符合改善人類健康和保護生態環境的要求。1997 年底德國政府通過了一個為環境而研究的計畫，其中實施永續發展經濟為一重要主題，而其大部分的內容卻與化工產業關係密切。英國政府於 2000 年開始頒發綠色化學獎，獎勵在學術、技術、產品或服務方面有成就的公司與個人。荷蘭政府則利用稅法條款來推動清潔生產技術的開發和應用，使得清潔生產的概念在荷蘭已相當深入且廣泛。

(二)綠色化學的原則

1998 年 Anastas 和 Waner 整理出綠色化學的 12 條原則：

1. 儘量避免廢棄物的生成，從源頭防治污染。
2. 儘量使得製程中所採用的所有原料進入最終產品之中。
3. 儘量使得所使用與產生的物質對人體健康和環境無毒無害。
4. 儘量使得產品具有高效的功能與最低的毒性。
5. 儘量避免使用溶劑、分離試劑等助劑，如不可避免時，也要選用無毒無害的助劑。
6. 儘量降低製程的能耗，最好在溫和的溫度與壓力下進行。
7. 在技術可行和經濟合理的前提下，儘量採用可再生資源代替消耗性資源。
8. 儘量避免使用與產生不必要的衍生物。
9. 儘量採用高選擇性的催化劑，這比使用化學計量助劑更優越。

10. 儘量使產品在其功能終結後不會永存於環境中，要能分解成無害的物質。
11. 儘量在製程中即時線上監控有可能產生的有害物質並儘量避免產生這些有害物質。
12. 儘量使用與生產可降低意外事故如洩漏、爆炸、火災等的化學品。

(三)綠色化學之範圍

綠色化學內容範圍涵蓋了整個生產過程，其中所涉及的所有化學品，包括原料、觸媒、溶劑和產品，都有改良或更新的空間，如圖 1 所示：

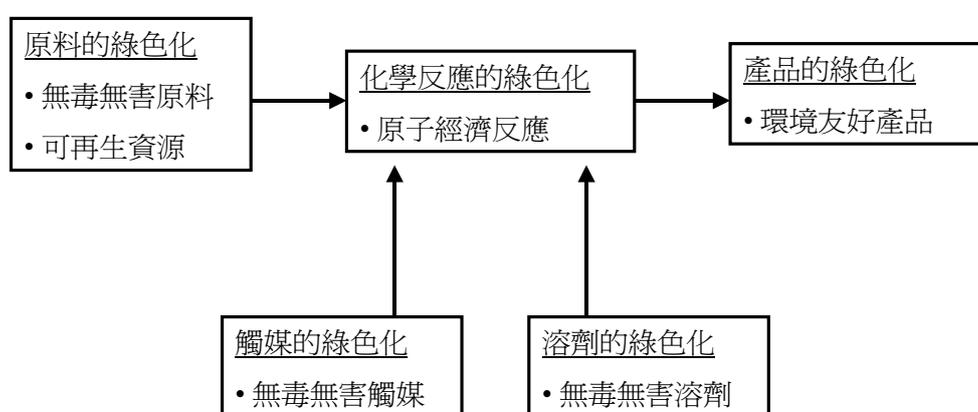


圖 1、綠色化的化工製程

二、綠色化學技術

綠色化學的生物化工技術是把生命科學的知識轉換成商業產品的技術，其應用不僅可發展再生資源與能源、降低生產成本，為石化產品找出另一條具環保性、經濟性的生產途徑，更為化工產業帶來技術突破的希望。此時若能利用生物的創新技術與台灣在化學工業的既有優勢，構成一個全新的生物化工產業，相信能夠帶領台灣化工相關產業，在有限的資源與愈趨嚴格環保規範中有所突破。

目前我國生物化工產業在發展上，面對如石油價格高漲、環保訴求提高、生物化工技術待突破等挑戰，如能利用傳統化工產業上的多年經驗，生物化工材料將能在高油價時代，以其可環保性與經濟性的訴求下，發展為另一具潛力與商機的新興產業。彙整我國綠色化學的生物化工產業之SWOT分析，如表 1 所示。

表 1 台灣綠色化學的生物化工產業之SWOT分析

優勢 (Strengthen)	劣勢 (Weakness)
生物化工技術突破	技術層次相對較低
傳統化工產業之豐富經驗	量產技術尚未突破

台灣產業之創新能力強	不具規模經濟，成本居高不下
機會 (Opportunity)	威脅 (Threaten)
國際原油價格高漲	缺乏相關與支援產業群聚效益
石化材料有耗盡之虞	專利多已掌握在國外廠商手中
國際環保要求提高	先進國家已有相當領先幅度
政府積極扶持生技相關產業	

生態資源在化工產業之應用發展

要推動化工產業的永續發展，具環保、低成本而高效能的精密化工產品將是未來的趨勢，而日益精進的生物技術，明顯提供有效的解決方案。生態資源具有可再生與循環利用的特性，生物細胞本身即是高度有效率的化學工廠，可以在不同條件與環境下，利用各種原料來製造各式各樣物質，先進的遺傳工程技術，使得改造細胞成為量身訂做的特殊工廠，目前以生態資源或生物技術生產的產品如表 2 所列。

表 2 生態資源在化工產業應用

分類	產品例	用途
能源與燃料	生質酒精(Bio-ethanol)	汽油添加物、供應能源燃料
	生質柴油(Bio-diesel)	
	氫氣	
	沼氣	
特用化學品	天然抗氧化劑	食品添加物、藥妝品原料、特用化學原料、醫藥原料
	維生素	
	生物界面活性劑	
	生物色素與香料	
生物高分子	膠原蛋白(Collagen)	織物纖維、環保包裝材料、生醫及組織工程材料、藥妝及食品工業
	聚麩胺酸(γ -PGA)	
	聚乳酸(PLA)	
	聚羥基烷鹽(PHA)	
酵素	醣類分解酵素	食品加工、日常清潔用品、皮革、紡織產業、生技醫藥產業
	蛋白質分解酵素	
	脂肪分解酵素	

三、生態材料

生態材料又名生物高分子，可以生生不息的天然資源，例如微生物、動物或是植物為來源的聚合物。由於其生物相容性高，可以使用於生醫工程、組織工程的材料，或是添加於藥妝產品中，例如膠原蛋白、基丁質或透明質酸等。由於這類天然高分子材料為生物可分解性，可提供對環境友善的塑膠材料，以替代石油

為基質的傳統塑膠。

比較傳統石化塑膠，國外發展具有生物分解性的環保型塑膠(green Plastics)較成熟，已達實用階段，量產規模如表 3 所示，其中生態材料 PHB 來自大自然的微生物生產系，屬於起步階段具前瞻性，目前只有日本三菱瓦斯進入量產階段，化學合成系 PLA 從 20 年前開始研究，目前日漸成熟，美國、日本與德國廠商皆已進入量產階段，天然物系如澱粉與纖維素已有百年使用歷史，最有名者為早期柯達軟片。

表 3 國外環保型塑膠實用發展

分類	商品名	成分	製造企業	規模(公噸/年)
生質高分子系(微生物產生系)	Biogreen	PHB	三菱瓦斯	1,000
化學合成系	EcoPLA	聚乳酸	Cargill-Dow	140,000
	Lacti		島津製作所	300
	Lacia		三井化學	500
	Celgreen P-H	Polycaprolaton	Diacel	5,000
	Tone		UCC	4,500
	Bionelle	Polybutylene Succinate Polybutylene Succinate/Adipate	昭和 高分子/電 工	20,000
	U-pac	Polybutylene Succinate/PC	三菱瓦斯	500
	Biomax	Polybutylene Succinate/Terephalate	DuPont	90,000
	Ecoflex	Polybutylene Adipate/ Terephalate	BASF	8,000
	EastarBio	Polybutylene Succinate/Terephalate	Eastman	15,000
	Poval	Polyvinyl Alcohol	Kuraray	200,000
	Gocenol		日本合成	
	Don VA		Aicelo	
天然物系	Conpol	改質 Starch	日本 CornStarch	

	Celgreen P-CA	醋酸纖維素	Diacel	100,000
	Lunare ZT		Planet Polymer	
	CellulosAcetate		帝人	
	Don CC	Cellulos/Starch/Chitosan	Aicel	
	Mater-Bi	Starch/ 化學合成 Green	Novamont	8,000
	PlaCon	Pastics	日本食品化工	

工研院從 2007 年在生態材料投入研發資源，主要研發範圍有澱粉改質與發泡、澱粉基膠合劑、生態纖維技術與 PLA 改質應用，分別說明如下：

1.澱粉改質與發泡

在大自然中有許多的天然高分子材料可用來作為生物可分解的材料，例如木材中含有大量的纖維素(Cellulose)，馬鈴薯、玉米中含有大量的澱粉(Starch)，而甲殼類動物中如螃蟹或昆蟲的外殼皆含大量的幾丁質。其中澱粉具有良好加工性與生物分解性，使澱粉成為生物分解性材料的最佳原料之一。澱粉為天然合成的可再生資源，具種類繁多及價格便宜之優點。傳統石化塑膠原料-原油日漸枯竭價格居高不下約 19 元/公斤(US80/桶)，反觀天然材料-澱粉平均價格 15 元/公斤已低於原油。植物生長期間吸收二氧化碳排放氧氣，對於地球暖化現象有緩和作用，而廢棄後為生物可分解材料，有效降低對環境之負荷。工研院 2007 年起開發澱粉改質技術，期使澱粉替代傳統塑膠，應用於國內外環保法規管制日漸嚴苛的 EPS(保利龍)包裝緩衝材料。

澱粉是一種親水性天然聚合物，澱粉羥基可與水分子以氫鍵結合(圖 3)，因此，由純澱粉製成之塑料並不適於有水或濕度較大的環境中使用。為克服澱粉高親水性問題，傳統技術主要利用疏水性高分子與澱粉混練以提高複合材料之耐水性。然此類複合材料可能存在澱粉與高分子間混合不均、結合性不強等問題，且廉價且可生物分解之澱粉比例也隨之下降。工研院透過化學性鍵結，有效改質澱粉特性，同時維持複合材料中澱粉比例。澱粉具有兩個以上官能基可參與交聯反應，使不同澱粉羥基間聯結在一起，以降低澱粉羥基與水分子以氫鍵連結機會，進而增進澱粉耐水性。利用不同碳鏈長度醛類(圖 4)及不同碳鏈長度酸酐類交聯劑(圖 5)進行玉米澱粉之改質，利用交聯反應提高澱粉疏水性以增進澱粉耐水性。

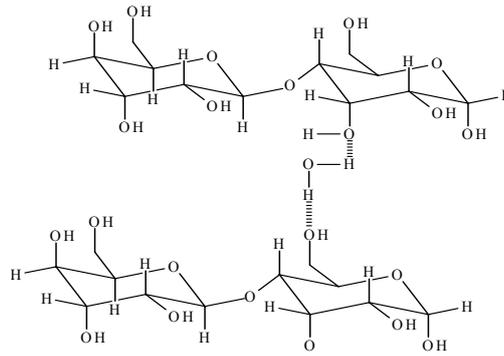


圖 3 澱粉與水鍵結示意圖

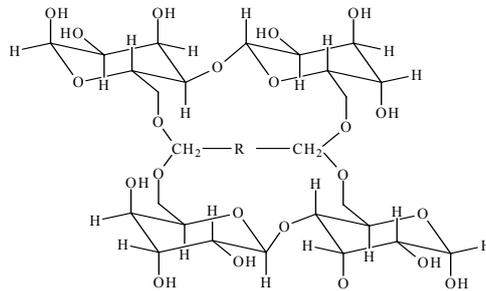


圖 4 不同碳鏈長度醛類與澱粉交聯反應示意圖

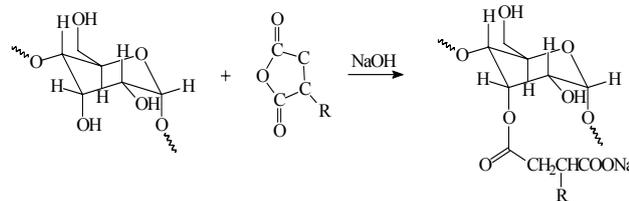


圖 5 不同碳鏈長度酸酐類與澱粉交聯反應示意圖

我國包裝材料產業隨著產品外銷而成長，因為國內石化工業發達，提供物美價廉的塑膠包裝材料，例如發泡聚苯乙烯(又名保麗龍)，目前尚無良好替代技術，但是保麗龍包裝材漸受進口國家環保法規限制如歐盟包裝規定。國內包裝緩衝材料保麗龍每年需求量約 40,000 公噸，在國內不得使用於餐具，在國際上有環保問題，尤其進口至歐盟的產品包裝，一旦受管制不得應用於工業包裝材料，直接影響產值高達 36 億新台幣，包裝相關上下游產業皆受牽連。

從澱粉改質、配料發泡、加工成型、防霉防潮、試作評估替代保麗龍包裝材料，完成包裝材環保化。澱粉主要來自大自然生生不息，植物生長期間吸收二氧化碳排放氧氣，對於地球暖化現象有緩和作用。天然澱粉可以分為地上澱粉與地下澱粉，前者包括小麥澱粉與玉米澱粉，後者包括馬鈴薯澱粉與樹薯澱粉，價格約 15 元/公斤，視種類與來源而定，發泡包裝材廢棄後可掩埋自然分解，甚至可研發飼料肥料用途，自然循環回收再生。

工研院利用改質澱粉進行發泡加工技術開發，其新穎性如下表 4 所示

表 4 工研院發展澱粉改質發泡新穎性

項目	國外	工研院
原料	澱粉和 PE 混練發泡 70%澱粉和 30% PS 擠出 發泡 澱粉混合生物可分解聚 合物發泡	澱粉為主體的發泡技術 澱粉改質技術 發泡成核配料
製程設計	擠壓發泡	押出製粒 壓模架橋發泡成型
產品開發	Loss Fill+塑膠袋 (類似乖乖)	Block Packaging
環保性	生物分解性	循環再生 耐潮防霉 廠內回收利用

2. 天然澱粉基膠合劑與無甲醛板材

自然界的動植物材料常被使用於膠合劑開發，例如從動物的組織蛋白或是天然分泌的樹液均可得到天然膠合劑原料。然而，在某些極端狀態下（譬如高溼高熱）這些典型的天然膠合劑便會出現缺乏耐久性的缺點，特別是應用於木頭對木頭的接合上。為了得到更好的接著性，天然樹脂膠料往往被黏著效果更好且價格低廉的甲醛基熱固性樹脂替換（如尿素甲醛 (UF)、酚甲醛 (PF)、間苯二酚甲醛 (RF)或三聚氰胺甲醛 (MF)等）。甲醛基膠合劑中所使用的甲醛溶劑是一種無色的刺激性化學氣體，可經呼吸道及皮膚接觸被人體吸收，對人體健康有不良的影響，是國際癌症研究署（International Agency for Research on Cancer）評估的疑似致癌物之一。此外，由於甲醛基熱固性樹脂是由日漸匱乏的資源生產（譬如石油和天然氣），有限的天然石油資源和不穩定的價格，造成甲醛基膠合劑的未來性存在不確定性。

澱粉是自然界最豐富的自然生物可分解高分子之一，屬於多醣類，其存量豐富，價格低廉，廣用於食品、農業及生醫產業，由於價錢低廉，當然成為天然膠合劑的首要選擇。由於澱粉屬多羥基 (-OH 基) 化合物，澱粉系膠合劑對於極性物(如纖維素)有極強的親合力，因而澱粉膠主要應用於紙器工業，但由於本身構造含大量羥基，因此其缺點在於耐水性及耐久性較差，且易受微生物侵蝕，如要應用於木材工業上，除了要改善上述缺點外還必須增強其膠合強度。目前對於澱粉膠耐水性的改質可經由熱固性樹脂的添加，如尿素-甲醛、苯二酚-甲醛等，可在降低甲醛使用量下改善其耐水性，但甲醛逸散的問題依然無法克服。

依照國人的生活方式及裝潢習慣，在室內居家環境中甲醛的最大可能性來源仍以裝潢用板材及木製傢具為主，藉由無甲醛膠合劑以及無甲醛板材產品的成功開發，將可以大量減少室內空間的甲醛溢散源，減低甲醛異味所造成的不舒適

感。本研究團隊成功利用澱粉所富含的羥基進行架橋反應，於無毒的環境下開發無甲醛澱粉膠，於反應過程中添加適當的水溶性高分子聚乙烯醇 (PVA) 及交聯劑三聚氰氨 (melamine)，利用氫鍵 (Hydrogen bonding) 與凡得瓦力 (van der Waals force) 的方式增強澱粉膠的膠合能力與接著強度。添加適量的壓克力系乳化劑 (acrylic latex) 及檸檬酸 (citric acid)，可提升澱粉系膠合劑的抗水性質及在不同溫度環境下的耐水黏著力。研究結果顯示利用澱粉膠所製做而成的合板，在一般的環境下其抗拉強度可達約 30 Kgf/cm²，經過溫水 (約 60°C) 浸泡三小時之後測試其抗拉強度亦可達到約 10 Kgf/cm² 以上，符合 CNS 合板規範的 Type II 等級。因此，此種新式環境友善 (Environmentally friendly) 澱粉膠將可以廣泛的應用於合板製造工業，解決長久以來室內居住空間因板材所造成的甲醛逸散問題。

3. 生態纖維技術開發概況

為了因應國際原物料價格飛漲、原木砍伐嚴重以及國際間對全球溫室效應氣體減量、材料與產品低毒或無毒化、製程清潔生產與降低產品生命週期環境衝擊等環保要求的趨勢之下，國內需積極尋找其他替代資源、開發低溫室效應氣體排放之製程技術、並選擇低環境負荷的材料、實施清潔生產製程、產製可循環再利用或生物降解的產品，以降低整體的環境衝擊。有鑑於此，工研院擬自 2008 年投入可再生生態材料之製程與產品研發相關工作。

生態材料包含的範圍很廣，是屬於自然界中無虞匱乏，容易取得的資源，在其使用生命週期中，可以降低對資源之依賴、減少資源消耗、無需開發新種資源之使用，加上能源消耗減少，因此逐漸受到重視。基於上述之觀點，從植物中取得生態材料來加以利用，並將其轉化成新型態的工業產品，已成為重要趨勢，生態纖維為其中相當重要的項目之一。生態纖維主要來自於植物，天然植物纖維過去一直被使用於造紙，在紡織相關工業上應用十分廣泛，早期如棉、麻...等，近年來亦開發了多項商品應用，包括玉米纖維、竹纖維、牛奶纖維...等新纖維的應用。而其他產業，諸如營造、建築、裝潢也都需要大量之纖維，國內應用於建築方面之纖維需求超過 20 萬噸/年，主要以木纖維為主。但如今因原木砍伐以及全球溫室效應氣體減量壓力與時俱增，若將這些植物纖維的需求，轉以國內豐富的植物(竹、稻...)纖維作取代，將可創造更高之效益。

目前世界上取得植物纖維的工業製程，幾乎全部採用化學程序，將植物以酸/鹼蒸煮之方式取得纖維，植物纖維利用率在 50~60%，效率不高，而且過程中產生大量污染物，使得原本屬於“生態材料”的植物纖維變的不太環保。事實上，分析應用於營造、建築、裝潢等產品之植物纖維，並不太需要去除其中的木質素 (lignin)，因此可採更環保之非化學製程技術以取出植物纖維。由於竹/稻等植物纖維具備極佳之 CO₂ 固定能力，且具有調濕/負離子等機能，產業可以應用此可再生之植物資源來生產具機能性的纖維材料與產品。

研發架構如圖 6 所示，從植物到營造/建築/裝潢之技術應用平台，以使本土

植物資源能有效應用、創造產業商機並擴大植物纖維之應用範圍。計畫初期將以本土稻、竹或其他植物資源為研究對象，開發非化學式之高效率解纖技術，將植物纖維製作成具有輕質、高強度之生態纖維骨材產品，估並開發具有高強度之纖維顆粒磚/板之應用技術；未來可朝向纖維塗料、纖維鋪面或附加價值更高之車用材料發展。台灣地區竹的總量達 450 萬噸，若以 10% 用於生產生態纖維，每噸 5000 元的產值計算，預估未來可達 20 億元之產值。

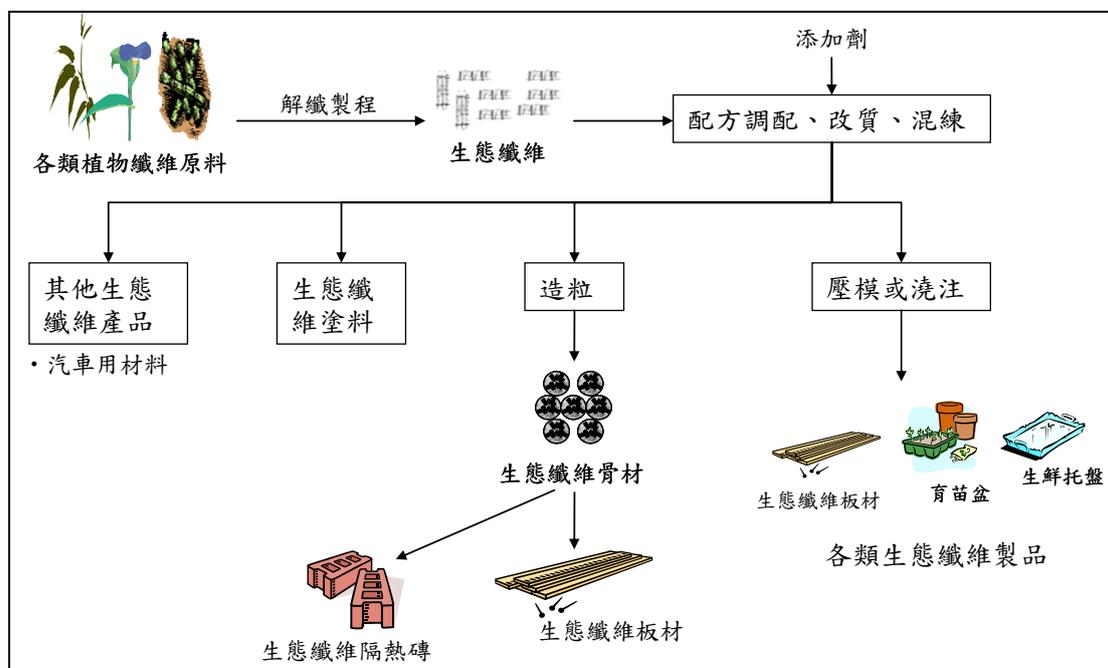


圖 6 生態纖維研發架構

四、討論與建議

1. 綠色化學技術是我國石化產業面臨挑戰之轉型技術選項之一，尤其微生物發酵生產生質能源與生態材料日漸成熟，目前技術突破點在於原料製程量產成本降低，以及如何改良物性，以符合高價產品的應用，汽車業巨人 TOYOTA 預估 2020 年環保型塑膠將佔所有塑膠產量的 20%，其產值達 380 億美元。
2. 我國石化產業中上游工廠等可結合國內技術處或國科會研究題目，投入生態材料開發，取代傳統石化材料，並聯合下游橡塑膠加工產業，開發生態型膠合劑、緩衝包裝材料與生態型複合材料等，期使綠色化學技術落實國內重要產業。

參考文獻

- 丁 傑，「綠色化學與台灣的永續發展」，工業技術研究院，2005。
- P.T. Anastas and J.C. Warner, "Green Chemistry: Theory and Practice", Oxford University Press, 1998.
- 閔恩澤與吳巍編著，綠色化學與化工，化學工業出版社，2000。
- 朱宛 編著，「綠色化學工藝」，化學工業出版社 2001
- 周更生 編著，「二十一世紀新化學工程」，五南圖書出版股份有限公司 2006/05
- 姚東興，「2004年我國石化產業回顧與展望」，工研院 IEK-ITIS 計畫，2004/10
- 林金雀，「台灣石油化學工業發展現況及未來幾年的發展動向」，ChemNet 化工商情網，2006/03
- 尤浚達，「生物化工材料市場現況」，工研院 IEK-IT IS 計畫，2004/11
- 吳慧中，「生物資源在化工產業之應用發展」，化工資訊與商情月刊 33 期，2006/03
- 陳志成，「利用耐鹽菌與廉價原料量產生物高分子 PHA」，化工資訊與商情月刊 33 期，2006/03
- 生物可分解聚羥基烷酯高分子研討會論文集 淡江大學，2006/03
- 生分解性 プラスチック特集 工業材料 2001年10月號 (Vol.49 No.10)
- グリーンプラ分解技術動向と實用展開 工業材料 2005年4月號 (Vol.53 No.4)