

TEMPO催化氧化法降解木麻黃硫酸鹽漿製備纖維素奈米纖維及其物理性質之研究 = Preparation of nano microfibrillated cellulose b

余毓騏、彭元興

E-mail: 354819@mail.dyu.edu.tw

摘要

纖維素為地球上儲存豐富的高分子資源，可迅速再生。本研究利用天然木麻黃自製漂白硫酸鹽漿當材料，以TEMPO催化氧化法的方式降解木麻黃漿，製備纖維素奈米纖維。本研究應用TEMPO催化氧化法製備木麻黃纖維素奈米纖維，藉由24因子設計，探討TEMPO添加量、NaBr添加量、NaClO添加量和反應溫度等4個因子對得率的影響及在氧化過程中的交互影響，找出最適合製備纖維素奈米纖維的反應條件；再以雷射粒徑分析儀與穿透式電子顯微鏡、傅立葉紅外線光譜儀及X光繞射分析儀等儀器加以檢測，分析產物尺寸分布、型態及官能基變化。最佳得率條件為：TEMPO 0.2 mmol/g、NaBr 2.0 mmol/g、NaClO 10.0 mmol/g、反應溫度5 條件下製得纖維素奈米纖維，得率為81.4%。經粒徑分析儀分析實驗結果顯示，可得產物粒徑為320.7 nm，平均尺度為474.04 nm。穿透式電子顯微鏡觀測結果為長纖交織狀纖維素奈米纖維，長度約為500 nm、寬度約為5-10 nm。X光繞射分析儀顯示纖維素奈米纖維呈現纖維素 型狀態。傅立葉紅外線光譜儀指出，3000 ~ 3600 cm⁻¹處羥基數量增加，顯示纖維分子間氫鍵也產生斷鍵，表示可用於改質的官能基與反應性增加。

關鍵詞：木麻黃漿、纖維素奈米纖維、TEMPO催化氧化法

目錄

封面內頁	簽名頁	中文摘要	iii	英文摘要	iv	誌謝	v	目錄	vi	圖目錄	ix	表目錄	x																																																																																																																																																																									
第一章	前言	1.1.1 研究起源	1	1.1.2 研究動機	2	1.3 研究目的	2	表1.1中英文縮寫對照表	3	第二章	背景資料	4	2.1 纖維素的定義與應用領域	4	圖2.1 葡萄糖單體以 -1,4鍵結形成的纖維素長鏈結構圖	5	2.2 奈米材料	5	2.2.1 何謂奈米	5	2.2.2 奈米材料特性	6	表2.1 奈米纖維素與硫酸鹽紙漿纖維物理性質之比較	7	2.3 奈米纖維素	7	表2.2 常見降解纖維素方法的優缺點	8	表2.3 自然界不同來源之奈米纖維素	9	2.4 TEMPO催化氧化法	9	圖2.2 TEMPO : 2,2,6,6-四甲基哢啉氧化自由基	10	圖2.3 TEMPO與纖維上C6羥基的催化氧化反應式	11	圖2.4 TOCN結構模型概圖	11	2.5 雷射粒徑分析儀	12	2.6 穿透式電子顯微鏡	12	圖2.5 TEM電子吸收示意圖	13	2.7 傅立葉轉換紅外線光譜儀	14	第三章	文獻回顧	16	3.1 TEMPO法氧化纖維素	16	圖3.1 目前常用之TEMPO系統氧化劑	17	表3.1 TEMPO法氧化纖維素	19	3.2 纖維素性質分析	21	表3.2纖維素分析	23	第四章	實驗設計與方法	25	4.1 實驗目的	25	4.2 實驗設計與方法	25	圖4.1實驗架構圖	26	4.3 TEMPO催化氧化法氧化木麻黃纖維實驗	26	圖4.2 TEMPO催化氧化法降解木麻黃纖維實驗流程圖	27	圖4.3 4因子以TEMPO催化氧化法降解木麻黃纖維實驗流程圖	28	表4.1 4因子交互作用氧化條件	28	表4.2 24階層設計之試驗矩陣	29	4.3.1 實驗材料	30	4.3.2 實驗設備	30	4.3.3 TEMPO催化氧化法氧化木麻黃纖維實驗步驟	30	4.4 TOCN分析	32	圖4.4 TOCN分析流程圖	32	4.4.1 實驗設備	33	4.4.2 FTIR分析步驟	33	4.4.3 DLS分析步驟	33	4.4.4 TEM分析步驟	33	4.4.5 XRD分析步驟	34	第五章	結果與討論	35	5.1 TOCN實驗結果	35	5.1.1 TEMPO催化氧化法各因子對TOCN產率效應分析	35	表5.1 24階層設計下之TOCN產率	37	表5.2 各因子對產率的效應分析評估表	38	圖5.1 24因子對產率之階層設計圖	39	5.1.2 氧化時間對纖維尺寸變化的影響	39	表5.3 24階層設計下依氧化時間取樣之纖維尺寸	40	5.1.2.1 各因子對氧化10 min之纖維尺寸變化量分析	41	表5.4 各因子對氧化10 min之纖維尺寸變化效應分析評估表	42	5.1.2.2 各因子對氧化20 min之纖維尺寸變化量分析	43	表5.5 各因子對氧化20 min之纖維尺寸變化效應分析評估表	44	5.1.2.3 各因子對氧化30 min之纖維尺寸變化量分析	45	表5.6 各因子對氧化30 min之纖維尺寸變化效應分析評估表	46	5.1.2.4 各因子對氧化40 min之纖維尺寸變化量分析	47	表5.7 各因子對氧化40 min之纖維尺寸變化效應分析評估表	48	5.1.2.5 各因子對氧化50 min之纖維尺寸變化量分析	49	表5.8 各因子對氧化50 min之纖維尺寸變化效應分析評估表	50	5.1.2.6 各因子對氧化60 min之纖維尺寸變化量分析	51	表5.9 各因子對氧化60 min之纖維尺寸變化效應分析評估表	52	5.1.2.7 纖維尺寸隨時間變化趨勢	53	圖5.2 反應時間對TOCN尺寸的影響	54	5.1.3 TOCN粒徑分布及各因子對氧化纖維尺寸分析	54	表5.10 24階層設計下TOCN之纖維尺寸	55	表5.11 各因子對氧化纖維尺寸效應分析評估表	57	圖5.3 TOCN水溶液照片	58	圖5.4 TOCN粒徑分布圖(第13組)	58	圖5.5 TOCN粒徑分布圖(第17組)	59	圖5.6 TOCN粒徑分布圖(第8組)	59	5.1.4 TEM觀測TOCN形態	60	圖5.7 TOCN之TEM圖	61	5.1.5 FTIR分析TOCN官能基鍵結	61	圖5.8 TOCN之FTIR圖	62	表5.12 纖維素之FTIR吸收峰	63	5.1.6 XRD分析奈米纖維素晶型	63	圖5.26 木麻黃纖維與各種氧化產物之XRD繞射光譜	64	第六章	結論與建議	65	6.1 結論	65	6.2 建議	66	參考文獻	67	附錄	73

參考文獻

1.丁彬、楊舒涵、彭樹華、何建平、王軍民、王克、江波(2007)，TEMPO促成的瓜爾膠及羥丙基瓜爾膠的選擇性氧化，高分子材料科學

與工程 23 (4) : 211。 2.于達元(2007), 濃度對介質研磨纖維素流變性質的影響, 碩士論文, 台灣大學食品科技研究所, 台北。 3.王秀華(2002), 木材化學及其應用, 國立編譯館, 台北。 4.王能、丁恩勇(2004), 酸鹼處理後奈米微晶纖維素的熱行為分析, 高分子學報6:925-928。 5.王能、丁恩勇、程鎔時(2006), 奈米微晶表面改性研究, 高分子學報8:982-987。 6.毛連山、馬樸、劉桂南、Daneault C、Francois B (2009), 機械漿長纖維的TEMPO選擇性催化氧化, 中華造紙28(7):7-11。 7.宋杰、侯永發(1995), 微晶纖維素的性質與應用, 纖維科學與技術3(3):1-3。 8.李培耀、宋國君、元峰、王立(2006), 奈米纖維素晶鬚及其在奈米複合材中的應用進展, 現代化工26 :96-99。 9.吳振森(2001), 微晶纖維素的製程因子對其材質與機械性能及應用功能性的影響, 博士論文, 台北醫學大學藥學研究所, 台北。 10.徐世昌(2002), 蓮花的自潔功能與奈米科技的應用, 科學發展35(4): 60-63。 11.師少飛、王兆梅、郭祀遠(2007), 纖維素溶解研究現狀, 纖維科學與技術15(3):74-78。 12.袁毅、張黎明、高文遠(2007), 穿龍薯預微晶纖維素的製備及其理化性質研究, 生物質化學工程41(4):22-26。 13.翁崇堯(2008), 棉漿奈米纖維素製備及其與奈米絹雲母用於改善聚乳酸複合材之物理性質研究, 碩士論文, 大葉大學環境工程研究所, 彰化。 14.陳育如、夏黎明、吳綿斌、岑沛霖(1999), 植物纖維素原料預處理技術的研究進展, 化工進展18(4):24-27。 15.陳時欣(2005), 蔗糖酯對奈米/次微米纖維素懸浮液穩定性之研究, 碩士論文, 國立台灣大學食品科學研究所, 台北。 16.孫賓、顧春菊、馬敬紅、梁伯潤(2004), TEMPO-NaClO-NaBr氧化體系氧化再生纖維素的動力學研究, 東華大學學報30(2):14-19。 17.孫賓、顧春菊、馬敬紅、梁伯潤(2003), 氧化再生纖維素的結構與性能表徵, 東華大學學報29 (1) : 98。 18.孫賓、武利順、梁伯潤(2000), 醫用可吸收氧化纖維素及其氧化體系研究進展, 中國紡織大學學報26(4):113-118。 19.孫逸民、陳玉舜、趙敏勳、謝明學、劉興鑑(2005), 儀器分析, 全威圖書, 台北。 20.郭延柱、傅英娟、秦夢華(2010), TEMPO選擇性催化氧化, 紙和造紙29(4):40-42。 21.馬振基(2003), 奈米材料科技原理與應用, 全華科技圖書, 台灣。 22.章之平(2010), 奈米纖維素製備、分析與其共混奈米絹雲母對聚乳酸薄膜性能改善之研究, 博士論文, 國立中興大學森林研究所, 台中。 23.覃炳達、施灝、宋海農、張棟基、王雙飛(2008), TEMPO及其衍生物在造紙中的應用, 造紙科學與技術27(2):49-52。 24.趙常又、王景昌、李永亮(1996), 微晶纖維素的研製及生產, 河北化工3:18-19。 25.葉代勇(2007), 奈米纖維素的製備, 化工進展19(10):1568-1575。 26.廖盛焜(2004), 棉纖維進行奈米絲光對其機械性質及染色效果之探討, 碩士論文, 逢甲大學紡織工程研究所, 台中。 27.劉剛、韓卿、夏安軍(2008), TEMPO選擇性催化氧化對紙漿成紙性能的影響, 中華紙業7:51-53。 28.盧希鵬、馬振基(2003), 奈米材料技術地圖, 國科會科學技術資料中心。 29.羅素娟(1998), 淺談為經纖維素的生產和製備過程, 廣西化工通訊 1(2):26-28。 30.羅素娟、樊曉丹、韋毅、龍玉豔、王桂英(2005), 以甘蔗渣為原料製備纖維素粉的生產工藝, 化工進展24(11):1306-1309。 31.顧春菊、孫賓、馬敬紅、梁伯潤(2004), TEMPO體系對黏膠纖維的氧化過程研究, 纖維科學與技術12 (1) : 7。 32.Bondeson D, Mathew A, Oksman K. 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 13:171-180。 33.Beck-Candanedo S, Roman M, Gray DG. 2005. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*. 6(2):1048-1054。 34.Choi Y, Simonsen J. 2006. Cellulose nanocrystal-filled carboxy methyl cellulose nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*. 6(3):633-639。 35.Cheng RS, Wang N, Ding EY, Xue F. 2007. Thermal degradation behaviors of cellulose whiskers. *Journal of South China University of Technology*. 35(10):91-98。 36.Dong XM, Revol JF, Gray DG. 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*. 5:19-32。 37.Favier V, Chanzy H, Cavaille JY. 1995. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*. 28:6365。 38.Gindl W, Keckes J. 2005. All-cellulose nanocomposite. *Polymer*. 46:10221-10225。 39.Hubbe MA, Rojas OJ, Lucia LA, Sain M. 2008. Cellulosic nanocomposites: A review. *Bio Res*. 3(3):929-980。 40.Hinterstoisser B, Akerholm M, Salmen L. 2001. Effect of fiber orientation in dynamic FTIR study on native cellulose. *Carbohydrate Research*. 334:27-37。 41.Iwamoto S, Kai W, Isogai T, Saito T, Isogai A, Iwata T. 2010. Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils. *Polymer Degradation and Stability*. 95:1394-1398。 42.Isogai A, Kato U. 1998. Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*. 5:153-164。 43.Isogai A, Saito T, Fukuzumi H, Okita Y, Isogai T. 2010. Development of advanced new bio - nanofibers from wood pulp - Preparation and application of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. 64th Appita Annual Conference and Exhibition. Conference Technical Papers. Melbourne 18-21 April 2010 44.Jean B. 2006. Nanotechnologies and forest sector , www.fpinnovations.ca。 45.Johnson RK, Zink-Sharp A, Rennecker SH, Glasser WG. 2009. A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropyl cellulose matrix. *Cellulose*. 16:227-238。 46.Li L, Chu CC. 2009. Nitroxyl radical Incorporated electrospun biodegradable poly(ester Amide) nanofiber membranes. *Journal of Biomaterials Science*. 20:341-361。 47.Mo?an JI, Alvarez VA, Cyras VP, Vazquez A. 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*. 15:149-159。 48.Odijk T. 1986. Theory of lyotropic liquid crystals. *Macromolecules* 19:2313-2329。 49.Roman M, Winter WT. 2006. Cellulose nanocrystals: from discovery to application. *Proceedings of 2006 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry*. TAPPI technical papers。 50.Saito T, Shibata I, Isogaia A, Suguri N, Sumikawa N. 2005. Distribution of carboxylate groups introduced into cotton linters by the TEMPO-mediated oxidation. *Carbohydrate Polymers*. 61:414-419。 51.Saito T, Isogai A. 2006. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*. 289:219-225。 52.Saito T, Okita Y, Nge TT, Sugiyama J, Isogai A. 2006. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: Microscopic analysis of fibrous fractions in the oxidized products. *Carbohydrate Polymers*. 65:435-440。 53.Saito T, Isogai A. 2005. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*. 61:183-190。 54.Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A. 2007. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules*. 8:2485-2491。 55.Updegraff DM. 1969. Semimicro determination of cellulose in biological materials. *Anal. Biochem*. 32: 420-424。 56.Wu CS. 1995. Handbook of size exclusion chromatography. *Chromatographic Science Series* 69: 331-332。 57.Zhang J, Thomas JE, Pu YQ, Ragauskas AJ. 2007. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 69: 607-611。