

# 棉漿奈米纖維素製備及奈米絹雲母用於改善聚乳酸複合材之物理性質研究

翁崇堯、彭元興

E-mail: 9806243@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。本研究利用天然棉漿當材料，以硫酸酸水解的方式降解棉漿，製備奈米纖維素，及其與奈米絹雲母用於研製聚乳酸奈米複合材料，以提昇纖維素之附加價值。

本研究先利用因子設計，分析硫酸濃度、固液比、溫度和酸水解時間等 4 個因子，在酸水解過程中的交互影響，找出適合大量製備奈米纖維素的反應條件；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、X光繞射分析儀及熱重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。

製備聚乳酸/奈米纖維素/奈米絹雲母之奈米複合材，進行原子力顯微鏡、熱重分析儀與靜態接觸角測量儀等儀器檢測，分析奈米複合材的表面性質。

本實驗使用之硫酸水解棉漿實驗條件為：硫酸濃度 60%、固液比 1:20、溫度 45 °C、反應時間 5 min 條件下製得奈米纖維素，得率為 54.43%，經雷射粒徑分析儀分析實驗結果顯示，可得產物粒徑為 58.77-458.7 nm，平均尺度為 318.99 nm。穿透式電子顯微鏡觀測結果為短棒狀奈米纖維素，長度約為 100 nm、寬度約為 5-10 nm。X光繞射分析儀顯示奈米纖維素呈現纖維素  $\beta$  型與  $\gamma$  型混合的狀態。傅立葉紅外線光譜儀指出，酸水解後纖維素在 892.52  $\text{cm}^{-1}$  位置處新增一個再生纖維波峰；1157  $\text{cm}^{-1}$  位置磺酸酯鍵吸收峰強度增加，3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  處羥基數量亦增加。熱重分析儀分析結果顯示奈米纖維素在 150 °C 開始失重，磺酸基接枝與硫酸根吸附關係，造成提前失重情況。

靜態接觸角測量儀分析結果指出聚乳酸為疏水性材料，添加奈米纖維素與奈米絹雲母，可降低表面疏水性。原子力顯微鏡分析結果顯示，表面粗糙度大幅下降約 84.78%；場發式掃描電子顯微鏡觀測結果顯示，奈米纖維素與奈米絹雲母的添加量僅需 5%，便可顯著提升複合材表面的平滑程度。熱重力分析結果顯示，添加 5% 奈米纖維素與奈米絹雲母可增加約 30 °C 熱裂解溫度。

關鍵詞：棉漿 奈米纖維素 奈米絹雲母 聚乳酸 硫酸酸水解 奈米複合材

## 目錄

|             |      |
|-------------|------|
| 封面內頁        |      |
| 簽名頁         |      |
| 授權書         | iii  |
| 中文摘要        | iv   |
| 英文摘要        | vi   |
| 誌謝          | viii |
| 目錄          | ix   |
| 圖目錄         | xiii |
| 表目錄         | xv   |
|             |      |
| 第一章 前言      |      |
| 1.1 研究起源    | 1    |
| 1.2 研究動機    | 2    |
| 1.3 研究目的    | 2    |
| 第二章 背景資料    |      |
| 2.1 降解纖維素方式 | 4    |
| 2.2 酸水解     | 6    |
| 2.3 纖維素     | 7    |
| 2.4 奈米纖維素   | 9    |
| 2.5 絹雲母     | 10   |
| 2.6 聚乳酸     | 11   |
| 2.7 奈米複合材   | 12   |

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 2.8 透析膜                   | 14 |
| 2.9 雷射粒徑分析儀               | 15 |
| 2.10 穿透式電子顯微鏡             | 16 |
| 2.11 傅立葉轉換紅外線光譜儀          | 17 |
| 2.12 X光繞射分析儀              | 19 |
| 2.13 熱重分析儀                | 20 |
| 2.14 場發式掃描電子顯微鏡           | 20 |
| 2.15 靜態接觸角測量儀             | 21 |
| 第三章 文獻回顧                  |    |
| 3.1 酸水解製備微晶纖維素            | 23 |
| 3.2 酸水解製備奈米纖維素            | 26 |
| 3.3 纖維素XRD分析              | 30 |
| 3.4 聚乳酸複合材                | 32 |
| 第四章 實驗設計與方法               |    |
| 4.1 實驗目的                  | 36 |
| 4.2 實驗設計與方法               | 36 |
| 4.3 硫酸酸水解棉漿實驗             | 39 |
| 4.3.1 實驗材料                | 42 |
| 4.3.2 實驗設備                | 42 |
| 4.3.3 實驗步驟                | 43 |
| 4.4 奈米纖維素分析               | 43 |
| 4.4.1 實驗設備                | 44 |
| 4.4.2 DLS分析步驟             | 45 |
| 4.4.3 TEM分析步驟             | 45 |
| 4.4.4 FTIR分析步驟            | 46 |
| 4.4.5 XRD分析步驟             | 46 |
| 4.4.6 TGA分析步驟             | 46 |
| 4.5 製備奈米複合材               | 47 |
| 4.5.1 實驗材料                | 49 |
| 4.5.2 實驗設備                | 49 |
| 4.5.3 實驗步驟                | 49 |
| 4.5.3.1 絹雲母膨潤             | 50 |
| 4.5.3.2 聚乳酸混合             | 50 |
| 4.5.3.3 聚乳酸/奈米纖維素混合       | 50 |
| 4.5.3.4 聚乳酸/奈米絹雲母混合       | 51 |
| 4.5.3.5 聚乳酸/奈米纖維素/奈米絹雲母混合 | 51 |
| 4.5.4 奈米複合材分析             | 52 |
| 4.5.4.1 FE-SEM分析步驟        | 52 |
| 4.5.4.2 AFM分析步驟           | 52 |
| 4.5.4.3 靜態接觸角測量儀分析步驟      | 53 |
| 4.5.4.4 TGA分析步驟           | 53 |
| 第五章 實驗結果與討論               |    |
| 5.1 奈米纖維素實驗結果             | 54 |
| 5.1.1 奈米纖維素得率統計分析         | 54 |
| 5.1.2 奈米纖維素粒徑分布           | 58 |
| 5.1.3 TEM觀測奈米纖維素形態        | 60 |
| 5.1.4 XRD分析奈米纖維素晶型        | 61 |
| 5.1.5 FTIR分析奈米纖維素官能基鍵結    | 63 |
| 5.1.6 TGA分析奈米纖維素          | 66 |
| 5.2 製備奈米複合材實驗結果           | 67 |
| 5.2.1 靜態接觸角測量儀分析奈米複合材     | 67 |
| 5.2.2 AFM分析奈米複合材表面粗糙度     | 70 |
| 5.2.3 FE-SEM 觀測奈米複合材表面型態  | 78 |

|                  |    |
|------------------|----|
| 5.2.4 TGA分析奈米複合材 | 81 |
| 第六章 結論與建議        |    |
| 6.1 結論           | 83 |
| 6.2 建議           | 84 |
| 參考文獻             | 85 |
| 附錄               | 89 |

## 圖目錄

|  |    |
|--|----|
| 圖 2.1 酸水解過程                                      | 7  |
| 圖 2.2 纖維素分子圖                                     | 8  |
| 圖 2.3 纖維素的結晶區與非結晶區                               | 8  |
| 圖 2.4 複合材組成形態示意圖                                 | 13 |
| 圖 2.5 電子與物質作用產生訊號                                | 17 |
| 圖 2.6 靜態接觸角                                      | 22 |
| 圖 4.1 實驗架構                                       | 38 |
| 圖 4.2 硫酸酸水解棉漿實驗流程                                | 41 |
| 圖 4.3 奈米纖維素分析流程圖                                 | 44 |
| 圖 4.4 奈米複合材實驗流程                                  | 48 |
| 圖 5.1 以 24 因子實驗效應的常態機率圖( $\alpha=0.05$ )         | 58 |
| 圖 5.2 奈米纖維素 1% 及 5% 水溶液照片(60%, 1:20, 45 , 5 min) | 59 |
| 圖 5.3 奈米纖維素粒徑分布圖(60%, 1:20, 45 , 5 min)          | 60 |
| 圖 5.4 奈米纖維素TEM照片(x 100,000倍)                     | 61 |
| 圖 5.5 棉漿與奈米纖維素之XRD                               | 63 |
| 圖 5.6 棉漿與奈米纖維素之FTIR                              | 65 |
| 圖 5.7 棉漿與奈米纖維素之TGA                               | 66 |
| 圖 5.8 各種材料之接觸角                                   | 69 |
| 圖 5.9 聚乳酸添加奈米材料前後之接觸角                            | 69 |
| 圖 5.10 聚乳酸AFM圖                                   | 73 |
| 圖 5.11 聚乳酸/ 5% 奈米纖維素複合材AFM圖                      | 73 |
| 圖 5.12 聚乳酸/ 10% 奈米纖維素複合材AFM圖                     | 74 |
| 圖 5.13 聚乳酸/ 15% 奈米纖維素複合材AFM圖                     | 74 |
| 圖 5.14 聚乳酸/ 5% 奈米絹雲母複合材AFM圖                      | 75 |
| 圖 5.15 聚乳酸/ 10% 奈米絹雲母複合材AFM圖                     | 75 |
| 圖 5.16 聚乳酸/ 15% 奈米絹雲母複合材AFM圖                     | 76 |
| 圖 5.17 聚乳酸/ 5% 奈米纖維素/ 5% 奈米絹雲母複合材AFM             | 76 |
| 圖 5.18 聚乳酸/ 10% 奈米纖維素/ 10% 奈米絹雲母複合材AFM           | 76 |
| 圖 5.19 聚乳酸/ 15% 奈米纖維素/ 15% 奈米絹雲母複合材AFM           | 77 |
| 圖 5.20 聚乳酸FE-SEM照片(x 5,000倍)                     | 79 |
| 圖 5.21 聚乳酸/ 奈米纖維素複合材FE-SEM照片(x 5,000倍)           | 79 |
| 圖 5.22 聚乳酸/ 奈米絹雲母複合材FE-SEM照片(x 5,000倍)           | 80 |
| 圖 5.23 聚乳酸/ 奈米纖維素/ 奈米絹雲母複合材FE-SEM照片(x 5,000倍)    | 80 |
| 圖 5.24 各種材料之TGA                                  | 82 |
| 圖 5.25 聚乳酸添加奈米材料前後之TGA                           | 82 |

## 表目錄

|                    |   |
|--------------------|---|
| 表 2.1 常見纖維素降解方式    | 5 |
| 表 2.2 不同來源之奈米纖維素尺度 | 5 |

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 表 2.3 奈米纖維素物理性質           | 10 |
| 表 3.1 前人研究酸水解製備微晶纖維素之反應條件 | 25 |
| 表 3.2 前人研究酸水解製備奈米纖維素之反應條件 | 28 |
| 表 3.3 前人研究纖維素XRD儀器分析結果    | 31 |
| 表 3.4 聚乳酸混合複合材方式          | 34 |
| 表4.1 以 4 因子中心混層設計條件       | 39 |
| 表 4.2 以 4 因子中心混層設計之試驗矩陣   | 40 |
| 表 5.1 以 24 因子設計的奈米纖維素得率數據 | 56 |
| 表 5.2 酸水解實驗之變異數分析         | 57 |
| 表 5.3 各因子對實驗影響之效應估計值      | 57 |
| 表 5.4 纖維素之FTIR吸收峰         | 65 |
| 表 5.5 奈米複合材之AFM表面粗糙度      | 72 |

## 參考文獻

- 王秀華(2002), 木材化學及其應用, 國立編譯館王能、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
- 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江明峰(2003), 聚乳酸蒙脫土奈米複合材料之製備與物性研究, 碩士論文, 國立中興大學材料工程學研究所宋杰、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余明宏(2005), 含醣胺之聚醚胺衍生物插層黏土與氫鍵作用機制, 碩士論文, 國立中興大學化學工程研究所李培耀、宋國君、元峰、王立(2006), 奈米纖維素晶須及其在奈米複合材中的應用進展, 現代化工, 26 :96-99何宗祐(2007), 向陽絹雲母水熱合成方沸石、氫氧鈣霞石及氫氧方鈉石之研究, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所林銘澤(2007), 生物可分解性聚乳酸之特性、應用及分解, 碩士論文, 私立大同大學生物工程學系研究所吳振森(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, 臺北醫學大學藥學系研究所吳海濱, 劉志華, 武六旺, 張紅梅(2008), 綠色可降解塑料聚乳酸研究進展, 太原科技, 10:12-14洪永章(2008), 聚乳酸二氧化矽奈米複合材料的製備與特性之研究, 碩士論文, 國立成功大學化學系研究所徐世昌(2002), 蓮花的自潔功能與奈米科技的應用, 科學發展, 35(4): 60-63師少飛、王兆梅、郭祁遠(2007), 纖維素溶解研究現狀, 纖維素科學與技術, 15(3):74-78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孫敏桂(2003), PMMA/蒙脫土奈米生醫材料之製備, 碩士論文, 私立淡江大學化學工程學系研究所陳時欣(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孫逸民、陳玉舜、趙敏勳、謝明學、劉興鑑(2005), 儀器分析, 全威圖書黃國晃(2007), 以機械攪磨及化學剝層製備雲母微粒之探討, 碩士論文, 國立成功大學資源工程學系研究所趙常又、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葉代勇(2007), 奈米纖維素的製備, 化工進展, 19(10):1568-1575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, 私立逢甲大學紡織工程研究所鄧遲、陳清宇、魯雄、周紹兵、屈樹新、翁杰(2008), 奈米磷灰石 / D, L 型乳酸生物複合材料製備與力學性能, 醫用生物力學, 23(5):385-388黎國康、丁恩勇、李小芳、姜勇(2002), 奈米晶體纖維素的製備與表徵研究, 纖維素科學與技術, 10(2):12-19謝世璋(2006), 聚乳酸與纖維素醋酸丙酸酯混合系統之研究, 碩士論文, 私立東海大學化學工程學系研究所謝文展(2007), 絹雲母奈米及製程開發, 碩士論文, 私立大葉大學環境工程學系羅素娟(1997), 甘蔗渣微晶纖維素的研製, 廣西化工通訊, 26(3):4-7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業工藝, 化工進展, 24(11):1306-1309中國百科網頁, <http://www.chinabaike.com> 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. Bondeson D, Mathew A, Oksman K. 2006. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 13:171-180. Choi Y, Simonsen J. 2006. Cellulose nanocrystal-filled carboxy methyl cellulose nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology* 6 (3) :633-639. 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. Dong XM, Revol JF, Gray DG. 1998. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* 5:19-32. Favier V, Chanzy H, Cavaille JY. 1995. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* 28:6365. Gindl W, Keckes J. 2005. All-cellulose nanocomposite. *Polymer* 46:10221-10225. Hinterstoisser B, Akerholm M, Salmen L. 2001. Effect of fiber orientation in dynamic FTIR study on native cellulose. *Carbohydrate Research* 334:27-37. Montgomery DC. 2005. The 2k factorial. In: Jennifer W, editor. *Formaldehyde: Design and analysis of experiments*. John Wiley and Sons, 203-254. Mo?an JI, Alvarez VA, Cyras VP. V?zquez A. 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15:149-159. Odijk T. 1986. Theory of lyotropic liquid crystals. *Macromolecules* 19:2313-2329. 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. Wainwright SA, Biggs WD, Currey JD, Gosline JM. 1982. *Mechanical design in organisms*. Princeton University Press. 145-148. Wu CS. 1995. *Handbook of size exclusion chromatography*. Chromatographic Science Series 69: 331-332. Zhang J, Thomas JE, Pu YQ, Ragauskas AJ. 2007. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 69: 607-611. Jean B. 2006. *Nanotechnologies and forest sector*, [www.fpinnovation.ca](http://www.fpinnovation.ca)