

Preparation of Nanocrystalline Cellulose (NCC) from Cotton Pulp and Improving Poly(lactic Acid) Composite Physical Properties

翁崇堯、彭元興

E-mail: 9806243@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

Cellulose is the most abundantly generated natural polymer resources. It is capable of rapid renewal. In this study, cotton pulp was hydrolyzed by sulfuric acid to produce nanocrystalline cellulose (NCC), the nanocrystalline cellulose was incorporated in poly(lactic acid) (PLA) with nano-sericite to produce nano-composite and to enhance value-addition to cellulose.

In the study, a factorial design was used to analyze the effects of sulfuric acid concentration, solid-to-liquor ratio, temperature and hydrolysis time and their interactions in order to find the optimal conditions for sulfuric acid hydrolyzing cotton cellulose to mass produce nanocrystalline celluloses. Then a laser particle sizer, a TEM, a FTIR, an X-ray diffractography and a TGA unit were used to characterize the nanocrystalline cellulose size distribution, morphology and modifications in functionality.

Then a poly(lactic acid)-nanocrystalline cellulose-nanosericite composite was prepared and it was characterized using atomic force microscopy (AFM), TGA, and static contact angle analyzer to determine its surface properties.

The optimal condition for hydrolyzing cotton with sulfuric acid entailed a sulfuric acid concentration of 60%, solid-to-liquor ratio of 1:20, temperature of 45 °C, and reaction time of 5 min. The resulting nanocrystalline celluloses had yield of 54.4%. When analyzed with a laser particle sizer, the nanocrystalline cellulose had particle diameters of 58.8~458.7 nm, and an average diameter of 319.0 nm. TEM observations, however, indicated that the nanocrystalline cellulose were rod-like with length of ca. 100 nm and widths of 5 to 10 nm. The X-ray diffractogram indicated that nanocrystalline celluloses were of cellulose I and II types. The FTIR spectra showed that at wave number 892.5 cm⁻¹, a regenerated cellulose peak appeared; at 1157 cm⁻¹ a strengthening of sulpho-ester bond absorption was discerned; and at 3000 to 3600 cm⁻¹, hydroxyl signals also increased. The TGA analysis indicated that nanocrystalline cellulose started to lose weight at 150 °C, which was deemed to result from the relationship between adsorbed sulfate groups and the grafted sulpho groups leading to advance in weight loss.

Static contact angle analysis results suggested that PLA was hydrophobic, whereas adding nanocrystalline celluloses and nanosericite increased the hygroscopicity of the composite surface. AFM analysis suggested that the surface roughness reduced 84.78%.

According to FE-SEM results, adding only 5% nano crystalline cellulose and 5% nanosericite can highly increase the surface smoothness of composite. TGA analysis indicated that adding 5% nanocrystalline celluloses and 5% nanosericite raised pyrolysis temperature of the composite by ca. 30 °C.

Keywords : cotton pulp, nanocrystalline cellulose, nanosericite, poly(lactic acid), sulfuric acid hydrolysis, nano-composite.

Table of Contents

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	
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

REFERENCES

- 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), 含醯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、郭祀遠(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), 穿龍薯蕷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工藝, 化工進展, 24(11):1306-1309中國百科網頁, <http://www.chinabaik.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, Vázquez A. 2008. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulos* 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