

植物纖維於離子溶液中的溶解探討

參賽組員:劉鴻澤 李長翰 薛稚霖

指導老師:劉仁煥 老師

修平科技大學 化學工程系

1. 前言

地球上的植物每年可藉由光合作用而獲得約 1500 億噸的纖維素且生生不息⁽¹⁾，實有取之不盡、用之不竭的優勢，由於植物中的纖維素是由葡萄糖以 β -1,4 醚類鍵結的方式聚合而成的直鏈天然高分子，每個纖維素分子約含有 3000 個葡萄糖單元，若可將此纖維素分離出來，利用其分子鏈中每個葡萄糖基環上分別位於第 2、第 3、第 6 位碳原子上的 3 個羥基，作為化學反應的官能基，可以進行氧化、酯化、醚化、接枝共聚等反應⁽²⁾，將可製得許許多多的日用化學品，諸如：造紙、再生纖維、紡織、硝化纖維素、醋酸纖維素、羧甲基纖維素(CMC 纖維素醚)、食品添加劑、增粘劑、化妝品、Span 界面活性劑、Tween 界面活性劑等。若設法將纖維素的醚類鍵結水解可以製得纖維寡糖或葡萄糖，若更進一步的將葡萄糖發酵可製造酒精或氫氣以替代即將枯竭的石油能源。

目前國內外的科學家對於纖維素的開發運用均積極投入研究⁽¹⁻²⁾，但是植物纖維的運用一直以來都顯得成效不彰，因為有兩項重要的瓶頸問題：

一.纖維組織中的木質素去除困難

植物的纖維素存在於細胞壁中，且被木質素及半纖維素層層包圍⁽³⁾，需以高溫、高壓、多量藥品的反應條件才能移除木質素，分離的成本頗高且易產生空氣、廢水等污染問題，目前常用的方法有蘇打法(NaOH)、硫酸鹽法(NaOH + Na₂S)、亞硫酸鹽法(NaHSO₃ + H₂SO₃)、氯法(Cl₂, NaOH)、硝酸法 (HNO₃,

NaOH)。這些方法只能在這第一階段去除大部分的木質素而已，需經漂白程序更進一步的去除纖維中殘餘的木質素才能得到潔白的純纖維，若依照去除木質素的程度而言，紙漿的種類可分為化學紙漿、半化學紙漿及機械紙漿，其中只有化學紙漿不含木質素，可作為纖維素開發用途的原料。若能深入的了解木質素的反應性質與妥善運用界面活性劑的滲透功能而開發經濟且高效率的木質素分離方法是成功利用植物纖維素的關鍵技術。

二.緻密的結晶構造，阻礙藥劑作用

纖維素分子內具有強極性的-OH 官能基，導致分子間具有強大的吸引力，使分子排列整齊極易形成結晶⁽¹⁾。在纖維素與藥劑的反應中，藥劑只能作用於纖維素結晶區域的表面，不易滲入內部。在非結晶區域，分子間的排列疏鬆，較易反應，但整體而言，纖維素的結晶性使其反應的效率不彰，其分子鏈中每個葡萄糖基環上的 3 個羥基在進行反應時依-OH 基的顯露情形可以全部參與反應，也可能只是其中的某一個發生反應，因此取代度和取代度的分布情形直接影響產品的品質與用途。

用適當的藥劑將纖維素的結晶排列鬆解或溶解而使其可反應的三個-OH 基及 R-O-R' 的醚基顯露出來，必可使纖維素的反應性大為提升，目前文獻上常用於溶解纖維素的藥劑歸納如下⁽¹⁾：

不含鹽類的系統：

- Anhydrous hydrazine
- NH₃/SO₂/DMSO or formamide

含鹽類的系統：

•N-ethylpyridinium chloride (melt)

•KSCN/DMSO

•Tetraalkylammonium halides/DMSO

由於這些藥劑成本頗高，且常須煮沸以助溶解纖維素，因此效率頗須改善。本實驗將依分子間極性相吸/相斥的原理，調配適當的離子溶液提供外來的陰、陽離子，以替換纖維素分子間的氫鍵吸引力，期望能在室溫的情況下，快速的溶解纖維素分子，以便作為更進一步開發纖維素用途的基礎。

2. 實驗方法及步驟

2.1 器材

器材名稱	數量
粗秤天秤	1 台
加熱器	1 台
200 目篩網	1 個
燒杯(500、250、100、50mL)	各 10 個
果汁機	1 台
微量吸量管	1 支
試管	20 支
試管架	2 個
玻棒	10 支
100mL 量筒	1 個
藥勺	1 支
溫度計(100°C)	2 支

2.2 藥品

NH_2CONH_2 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 NaOH 、 HNO_3 、 ZnCl_2 、 LiCl 、 NaI 以上藥品均為試藥級，由聯工化學廠製造，界面活性劑 (LAUEO₉，Lauryl alcohol based polyethylene glycol $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$)、Z005。

2.3 試驗材料

- 1.影印紙：A4，基重 70 g/m²，中華紙漿公司。
- 2.濾紙：2 號，直徑 90mm，廠商 ADVANTEC。
- 3.竹筴：東政貿易有限公司製造。

4.棉花：東和鑽石醫用棉花，東河衛生材料工業股份有限公司製造。

5.針葉樹木片：檜木邊材。

6.闊葉樹木片：尤加利樹邊材。

7.衛生紙：可立雅，台灣史谷脫紙業股份有限公司製造。

8.稻草：稻草稈。

9.尤加利紙漿：未漂白，卡巴值 24.56。

※註卡巴值:代表紙漿中殘留木質素含量之值

2.4 Z005 離子溶液之配製

促進纖維膨潤及溶液之滲透力，依特定比例複合配方調製而成，對於分子內及分子間之氫鍵有瓦解功能，藥品之主要成分有 N-Methyl morpholine N-Oxide (NMMO)、 NaOH 、 LiCl 、 ZnCl_2 、 NH_2CONH_2 、 H_2O 等，並含界面活性劑等助劑。

2.5 實驗步驟

1.將影印紙、濾紙、衛生紙等材料浸泡於水中使其軟化，再放入果汁機中且加入適量水後打散成紙漿。

2.將紙漿以 200 目之篩網過濾，捏乾後測定水分備用。

3.秤妥適量之試驗材料放入試管內，加入 15mL Z005 離子溶液，量測溫度，以玻棒攪拌至溶解，紀錄所需之時間。

※註：

1.若試驗材料為稻草、木片等未纖維化之植物材料，須經捶打碎解之程序方可使用。

2.若植物原料須經硝酸處理時，均已 5%硝酸煮沸 30 分鐘後備用。

3. 實驗結果與討論

3.1 Z005 溶液濃度對影印紙溶解之影響

影印紙是由高級的化學纖維經漂白打漿帶化後交織而成，纖維素間中層膜的木質素及次生壁間的木質素均已被蒸解藥劑所溶解，再加上打漿處理，潔白純化的纖維素以局部被壓

潰而生成絲狀的帶化現象，雖然纖維素分子間的氫鍵結合及結晶性依舊存在，但結晶性極大的纖維已有經由物理的折離作用而使細胞壁中的大原纖產生局部的剝離現象，表面積增加，因此頗有利於它溶解在 Z005 離子溶液中。圖 1 所顯示的是纖維素分子間因氫鍵的吸引力而形成結晶的示意圖，圖中的-O-H 官能基會於分子間互相吸引（以...表示），纖維素的結晶性使得纖維素不溶於水及普通的有機溶劑，這是纖維素開發應用的最大障礙⁽²⁾，本專題調配之 Z005 離子溶液(A⁺B⁻)可打破纖維素的結晶性，其中的 B⁻會打斷纖維素分子間原本形成的-O-H...O 轉而形成-O-H...B⁻，因此高度結晶的纖維素就可以在常溫、常壓下逐漸的溶解，圖 2 顯示的是纖維素分子間的氫鍵被離子溶液瓦解之示意圖，圖中說明了當藥劑進入結晶區後可置換氫鍵而使結晶格子崩潰之情形。該溶液溶於水但不溶於醇類溶液中，因此使用後可使用醇類溶液沈析再生，而繼續循環使用。

其濃度須達 55% 以上方見較為顯著的作用，推判其原因，可能是濃度高時較多的離子數目才可對纖維素間的【-OH...O】氫鍵產生折離的能力。若經加熱煮沸，較高的溫度有助於降低溶液的表面張力而增加溶液的滲透力，並提供較多的分子活動力而有助於纖維素溶解的行為。

圖 2 所顯示的乃是纖維素分子間的 H 鍵經由 Z005 離子拆解而分離瓦解的示意圖。經由本項實驗可知高濃度的 Z005 離子溶液有助於纖維素分子的溶解，此現象乃證明纖維素間的 H 鍵以遭破壞，而露其親水性的-OH 基，將極有助於其葡萄糖聚合單元上 C-2、C-3 及 C-6 上醇基的反應而製出各種纖維素的產品在這方面的試驗將於未來作更進一步的探討。

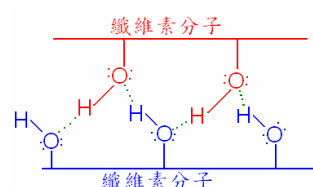


圖 1 纖維素分子間的氫鍵吸引力

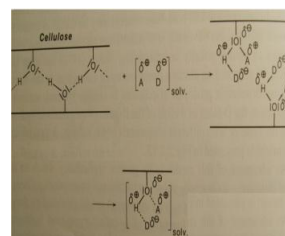


圖 2 纖維素分子間的氫鍵被離子溶液瓦解之示意圖

表 1 Z005 溶液濃度對影印紙溶解之影響

項目 \ 編號	10	11	12	13	14	15
濃度	65%	60%	55%	50%	40%	30%
溶解度(%)	9.08	1.73	1.30	--	--	--
現象	溶解影響但呈糊狀且黏稠	溶解影響但呈糊狀且黏稠	糊狀但可看到一些絲狀纖維	部分溶解，糊狀可看到絲狀纖維	部分溶解，糊狀可看到塊狀纖維	部分溶解，糊狀可見許多塊狀纖維
照片						
溶解度(%, 100℃ 30分鐘後)	9.08	1.73	1.30	--	--	--
現象	完全溶解，呈糊狀且黏稠	完全溶解，呈糊狀且黏稠	糊狀但可看到一些絲狀纖維	部分溶解，糊狀可看到絲狀纖維	部分溶解，糊狀可看到塊狀纖維	部分溶解，糊狀可見許多塊狀纖維
照片						

※註：溫度:28℃，溶解時間:2分鐘。

由表 1 可知，當 Z005 溶液濃度在 50% 時，在 100℃ 加熱 30 分鐘後即可見稍為的膨潤現象，當濃度在 55% 時，在室溫(28℃)的情況下即可在攪拌 2 分鐘後得到 1.30% 的溶解度，若濃度達 65% 時，其溶解度更可達到 24% 若經煮沸 30 分鐘，其溶解度更可高達 9.08%。本實驗之 Z005 離子溶液具有較強的溶解能力，但

3.2 Z005 溶液對纖維原料溶解之影響

表 2 纖維原料之溶解現象

項目 \ 編號	1	2	3	4	5
原料	影印紙	濾紙	棉花	未漂白纖維	衛生紙
纖維溶解量(%)	9.08	6.06	--	--	4.75
現象	完全溶解、糊狀且黏稠	完全溶解、糊狀稠	無溶解，但可變稠	含有木質素，稍溶解，呈褐色	稍溶解，但看得到纖維絲狀
照片					





※註：溫度:28℃，溶解時間:2分鐘，Z005 濃度:65%。

由表 2 可知影印紙由於經由打漿帶化之故，其纖維在較高濃度的 Z005 溶液中具有頗為明顯的溶解能力。表 3 所呈現的是不同的纖維素種類在 Z005 溶液的溶解比較，結果發現在 65% 的 Z005 溶液中，在室溫下經由 2 分鐘的攪拌下，濾紙及衛生紙的纖維也具有明顯的溶解現象，但棉花纖維及尤加利闊葉樹未漂纖維之溶解現象則較差，推究其原因，或許是因為濾紙及衛生紙纖維中的木質素均已去除，且經打漿處理因此和影印紙一樣較易溶解，但濾紙纖維的打漿帶化程度較衛生紙纖維低，因此其溶解現象較遜於衛生紙纖維。

另外，尤加利闊葉樹未漂纖維溶解現象較差之原因應是，其木質素未完全分離所致，木質素的分子榮仍然殘留在纖維素的外層及次生壁的中間包覆著大原纖，因此使 Z005 離子無法順利的與纖維素分子接觸所致。棉花纖維是自然界中最純的纖維，其中不含木質素，其纖維上只有油脂，只須以 NaOH 蒸煮將油脂皂化溶解，即可得到潔白起純度極高的纖維，但其纖維素的分子量很大，且結晶度極高，又未經打漿帶化處理，因此在 Z005 溶液中的溶解現象並不明顯。

3.3 Z005 溶液對植物原料溶解之影響

表 3 植物原料之溶解現象





項目 \ 編號	6A	7A	8A	9A
原料	竹片	稻草稈	闊葉木片	針葉木片
纖維溶解量(%)	--	--	--	--
現象	溶液呈現微黃褐色	溶液呈現淡黃褐色，	溶液呈現微黃褐色，	溶液呈現微黃褐色，
照片				

※註：溫度：28℃，溶解時間：10 分鐘，Z005 濃度：65%。

由表 2 及表 3 的試驗證明了 Z005 離子溶液對纖維素分子具有溶解的能力，因此乃更進一步的探討其對植物原料的作用情形，植物中的纖維素是世界上含量最多的有機化合物，經

由光合作用每年約可得到 1500 億噸，實具有取之不盡用之不竭的優勢，但如前所述植物中的纖維是被木質素及半纖維素層層包圍，而無法順利的取出加以利用，雖然目前已發展出許多溶解木質素的方法而取出纖維素，但須要高溫高壓多藥劑且長時間的反應，其生產成本頗高，因此本試驗乃期望於室溫下藉由 Z005 溶液的滲透作用經由植物細胞內的紋孔而進入纖維的內部，進而溶解纖維素使其與木質素分離。表 2 是各種植物原料的試驗情形，在編號 6A、7A、8A 及 9A 之試驗結果發現無論在室溫下或是煮沸下，均無明顯的纖維素溶出現象，只見溶液呈現淡淡的褐色，或許需要更多的時間以待觀察，足見木質素對纖維素的包圍是影響纖維素溶解的重要因素。

表 4 植物纖維經硝酸處理後之溶解現象

項目 \ 編號	6B	7B	8B	9B
物料	竹片	稻草稈	闊葉木片	針葉木片
纖維溶解量(%)	--	--	--	--
現象	溶液呈現深黃褐色，且竹片呈黑褐色浮於上層	溶液呈現深黃色，且稻草稈呈深褐色	溶液呈現淡黃色，且碎木片浮於上層	溶液呈現淡黃色，且碎木片呈黑褐色浮於上層
照片				

※註：溫度：28℃，溶解時間：10 分鐘，Z005 濃度：65%。

由於植物的天然纖維素分子較大不易溶解，因此表 4 中相對的以 5% HNO₃ 溶液煮沸過，擬藉由 HNO₃ 局部的切斷纖維素的醚鍵使其分子量降低，其試驗的結果以 6B、7B、8B 及 9B 表示，結果發現溶液的色澤明顯變深，但溶解效果仍遠不及纖維類的紙張材質，據推論應是 HNO₃ 切斷了纖維素的分子長鏈而稍助溶解，但木質素仍在對於纖維素的阻擋仍然甚具功效。

4. 結論

纖維素分子間的氫鍵使其產生高度的結晶現象而影響化學反應，降低其轉化成各種產品的品質及效率，本試驗以分子間極性相吸/相斥的原理自行調配 Z005 離子溶液，對於纖

維素分子間的氫鍵具有明顯的作用，茲將其試驗結果歸納如下：

1. 影印紙、濾紙、衛生紙等已漂且打漿帚化之纖維，可於室溫下 2 分鐘內溶解於 65% 的 Z005 溶液中。但溶解的量不多，分別為 9.08%、6.06% 及 4.75%，其溶解溶液為黏稠的糊狀液。
2. 稻草、竹子、尤加利闊葉木片、針葉木片等植物原料因木質素未分離，組織緊密，在室溫下作用不明顯，但經煮沸 30 分鐘後溶液的色澤變深，稍有黏稠狀的纖維素溶出現象。
3. 影印紙纖維在 Z005 40% 以上時對纖維素的溶解具有功效，Z005 的濃度對於纖維素的溶解影響頗大，在 40% 以上時離子濃度較高，具有較明顯的溶脹作用，但須達 55% 時才能得到 1.30% 的纖維溶解量，在 65% 時可得到 9.08%，但溶液是糊狀的高黏稠物。

以上 Z005 離子溶液對於纖維素結晶分子的溶解探討可作為開發纖維素衍生物的參考。

參考文獻

1. B.L. Browning, "The Chemistry of Wood", John & Wiley, (1963)
2. 葉代勇, 纖維素化學研究進展, 化工學報, 57 卷, 8 期, p1782~1791, (2006)
3. 丁昭義 著, 木材化學, 國立編譯館, 華香園出版社 (1981)
4. 張豐吉 著, 木材化學講義, 中興大學森林

- 系, 1982)
5. B.G. Butterfield & Meylan, Three-dimensional structure of wood; London, New York: Chapman and Hall, (1980).
6. R.G. Macdonald, Pulp and paper manufacture, vol. The pulping of wood, (1969)
7. 中野準三, 木質素的化學, 東京大學 Prentice-Hall Inc. (1983)
8. Osullivan A C, Cellulose: the structure slowly unravels. Cellulose, 1997, 4:173-207
9. 王秀華, 木材化學及其應用, 國立編譯館 (2002)。
10. Ye Daiyoung, Farriol X, Improving accessibility and reactivity of celluloses of annual pulps for synthesis of methylcellulose. Cellulose, 2005, 12(5):507-512
11. 任天瑞, 纖維素的均相化學反應, 化學進展, 16 卷, 6 期, p948~953, (2004)
12. Xu Dongsheng, Cellulose Derivatives. Beijing: Chemical Industry Press, 2001
13. Yang Zhili, et al. Cellulose and Viscose Fibers. Beijing: Textile Industry press, 1981
14. Zhong Aanhua, Lin Ziwu. Developing condition and property of new reproduced fibers. Wool Spinning Science & Technology, 2004, 8:57-59
15. Zugenmaier P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fiber. Prog. Polym. Sci., 2001, 26:1341-1417
16. de Souza Lima M M, Borsali R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. Macromol. Rapid Commun., 2004, 25:771-787
17. Xiong Jian, Ye Jun, Liang Wen zhi, Peng Jinan. Stratagem status of cellulose science in green revolution. Exploration of Nature, 1998, 17(64): 14-17