

非木纖維漿料應用於聚乳酸製備之研究

何振隆*、徐光平**、蘇裕昌***

Research on Preparation of Polylactic Acid from Non-wood Pulp

Chen-Lung Ho*、Kuang-Ping Hsu**、Yu-Chang Su***

Summary

The tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) pulped agricultural and forest wastes, such as rice straw, corn, and bamboo THFA pulp, were saccharified, and then fermented using microorganism to produce lactic acid, and evaluation of the fermentation conditions and lactic acid production rates also conducted, respectively. The results showed that the yield of rice straw pulp, the amount of sugar contents and lactic acid production were the most. As for the synthesis of polylactic acid, the synthetic conditions entailed a reaction temperature of 140°C, and a catalyst stannous octanoate (Sn(Oct)₂) concentration of 0.3 wt%.

Keywords: Non-wood pulp, Tetrahydrofurfuryl alcohol, Polylactic acid

一、緒言

近來木質資源的短缺，世界性的纖維材料的短缺及價格高騰，農林廢棄物的有效利用又被重覆提出檢討，如：稻草 (*Oryza sativa*)、麥稈、玉米稈等禾本科植物作為製漿之材料研究其原因主要為農林廢棄物纖維於製漿早就被證實為一可代替為木纖維之應用潛力。然而，上述材料以化學法製漿，製程中易造成廢液回收之問題、且收率低 (Kulkarni et al., 1989)，因此必須開發新型且較低污染製漿方法，以實現非木資源完全利用為在材料應用及環保上具重要意義。現今，已發展出的有機溶劑製漿法，為了提取木材中之木質素及其他各組成化學成分之充分利用為目的，利用有機溶劑分離之有機溶劑製漿法其目的大多應用於生質材料及生質能源之生產 (Yaser et al., 2007)。其中有機溶劑製漿法中，四氫呋喃醇製漿法 (Tetrahydrofurfuryl alcohol, THFA)，可以在常壓下進行製漿，於製漿上更為節能及具低投資成本之優點。四氫呋喃醇，沸點 176°C，為一低揮發性、低毒性、具生物分解性及易與水混合之溶液，其於製漿過程中，所使用之 THFA 溶劑，可經由溶在蒸煮液中之五碳醣轉變成為呋喃甲醛，再行加氫反應而達到補充 (Erzhanova et al., 1977)，且本製漿法不會像甲醇或乙醇之有機溶劑易燃及無惡臭產生 (Johnsson et al., 1987)。Bogomolov 等人 (1979a, 1979b, 1979c)、Johnsson 等人 (1987) 及 Aaltonen 等人 (1990)均

曾發表過以 THFA 溶液，進行樺木、松木之脫木質素反應及樺木、雲杉及桉樹之製漿，此等均為針葉樹材及闊葉樹材之製漿，然而對於農業廢棄物稻草等，迄今無任何文獻發表。因此，我們先以稻草的 THFA 製漿及紙漿性質評估 (Ho et al., 2009)。再以稻草等進行有機溶劑 THFA/HCl 漿所得紙漿經酸水解醱化後，所得醱類以乳酸菌醱酵使其生成乳酸，並評估醱酵條件及乳酸生成量等 (Ho et al., 2017)。因此，本篇報導即將接續探討評估其他非木纖維材料，如玉米稈、孟宗竹及稻草等，以上法所製漿料，經醱化醱類為原料醱酵成乳酸評估利用的可行性及聚乳酸的合成。

二、材料與方法

(一)材料

1. 非木纖維：

- (1) 稻草 (*Oryza sativa*)，取自台灣市售稻草繩，經預切為 3 cm 左右，並經陰乾後備用。
- (2) 玉米稈，為預切為 3 cm 左右，並經陰乾後備用。
- (3) 孟宗竹，取孟宗竹，預切為 3 cm 左右，並經陰乾後備用。

2. 菌種

乳酸菌分別有 *Lactobacillus paracasei* subsp.

paracasei、*L. rhamnosus*、*L. delbrueckii*、*L. vaccinosteraus* 等 4 株菌株，分別購自新竹食品營養科學研究中心。其培養基均為 MRS 培養基。

3. 醱酵基質

所使用的醱酵基質有二種樣品：

- (1) 稻草經有機溶劑 THFA 製漿後之漿料，再以酸水解各步驟後所得水解產物，經去酸處理、調 pH 值、過濾膜過濾、過濾後再予以冷凍乾燥，所得即可得到水解醱類產物。
- (2) 葡萄糖(glucose)，購自 Sigma 公司。藥品：MRS broth 等購自 Difco 公司。(3) 乳酸 (lactic acid) 標準品購自 Sigma 公司。

(二)方法

1. 玉米稈、孟宗竹及稻草等非木纖維以常壓四氫呋喃醇製漿法

(1)收率：

玉米稈、孟宗竹及稻草均為預切為 3 cm 長，分別以 100 g (o.d.)放入圓底燒瓶內，加入不同含量的催化劑(HCl 0.020 mol L⁻¹)的 THFA 水溶液 9.7 mol L⁻¹，調整到以液比 10 (kg L⁻¹)，進行 120°C 常壓蒸煮 240 min，所得樣品以水及 2% NaOH 溶液在 70°C 充分洗滌後取得漿料，以備後續漿料性質評估。

(2)漿料性質評估：

製漿後，並予以完成洗滌後之漿料，進行後續之化學成分之分析，包括：紙漿之卡巴值(Tappi T 236 om-85)、灰分(ash) (Tappi T 211 om-93)、醇萃萃出物 (alcohol-benzene extractives)(Tappi T204 os-76)、全纖維素 (holocellulose) (以 wise 法進行全纖維素之定量, Japan Wood Association, 1985)、纖維素及半纖維素含量 (JIS P9001)、木質素 (Tappi T222 om-88)。

2. 不同種類漿料醱類組成分析

(1)不同種類漿料的紙漿製備

包括玉米稈、孟宗竹及稻草為以液比 10，HCl 0.5%、THFA 95%，蒸煮溫度 120°C，蒸煮時間 240 min 之漿料，收率分別為 56.0 ± 0.23%、55.9 ± 0.25%及 59.2 ± 0.18%。再者，將所得漿料，經酸水解各步驟後，所得水

解產物、去酸、調 pH 值、以過濾膜以過濾，過濾後再予以冷凍乾燥，所得即可得到水解醱產物。

(2)漿料水解醱組成分析：

依據 Borchardt and Piper (1970)之木材糖類分析法，以 inositol 為內部標準品，並製備乙醱衍生物後，以進行氣相層析儀分析。其分析條件為採用 HP 6890N 氣相層析儀及 5973N MSD 質譜儀，分離管柱為 DB-5 capillary column (30 M × 250 μm × 0.30 μm)，遞載氣體為氮氣，流速為 1.0 ml/min，分流比為 1:10，注射孔溫度為 270 °C，離子化電壓為 70 eV，質譜範圍 (mass range) m/z 為 41–400 a.m.u.，分析條件與起始溫度 50°C，恆溫 2 min，升溫速率為每分鐘 5°C，升至 230°C。成分鑑定上使用 Mass-spectra 比對，採用之 Library 為 National Institute of Standards and Technology (NIST)及 Wiley 等，並使用標準品予以比對。

3. 乳酸的醱酵

(1)乳酸菌醱酵：

所有乳酸菌菌株先予以活化，以活化之 5 菌株為接種菌株。再經滅菌之 MRS 培養基 (包括醱酵基質，其葡萄糖濃度為 20、60 及 100 g/l) 分別轉接入經活化之乳酸菌菌株 (10%)，置於 37°C 恆溫培養箱，振盪 250 rpm，每 8 小時取其醱酵基質，並予以離心(5000 g x 10 min)，取上清液，以檢測乳酸及葡萄糖量之變化。

4. 醱類及乳酸總量分析

(1)醱類總量分析

經離心所得之上清液予以 TMS 衍生化後分析醱類，其成分分析為以 GC 及 GC-MS 進行之，其條件如下。GC 為 Hewlett-Packard HP6890，管柱為 DB-Wax (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness, J&W Scientific)。條件設定：Oven 為 50°C 恆溫 2 分鐘，每分鐘升 5°C，至 220°C，注射孔溫度為 270 °C，FID 溫度為 250 °C，分流比為 1:10，注射量為 1 μl。

(2) 乳酸的分析

經離心所得之上清液予以甲基衍生化後予以分析，其成分分析為以 GC 及 GC-MS 進行之，乳酸的定量以檢量線法進行之。GC-MS 分析以 Hewlett-Packard HP6890/HP5973，管柱為 DB-Wax (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness, J&W Scientific)。GC 條件與上述相

同。MS 為全掃描模式，EI 值為 70 EV。化合物鑑定為利用標準品及 NIST、Wiley 等二質譜資料庫予以比對。

(3) 乳酸光學異構物分析

經離心所得之上清液予以甲基衍生化後予以分析，其光學異構物分析為以 GC 及 GC-MS 進行之。GC-MS 分析以 Hewlett-Packard HP6890/HP5973，管柱為 Chirasil-DEX capillary columns (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m film thickness, Chrompack)。GC 條件為：Oven 為 60 $^{\circ}$ C 恆溫 3 分鐘，每分鐘升 10 $^{\circ}$ C，至 180 $^{\circ}$ C，注射孔溫度為 270 $^{\circ}$ C，FID 溫度為 250 $^{\circ}$ C，分流比為 1:10，注射量為 1 μ l。MS 為全掃描模式，EI 值為 70 EV。化合物鑑定為利用標準品及 NIST、Wiley 等二質譜資料庫予以比對。

5. 聚乳酸之合成

合成聚乳酸的方法，主要是將乳酸進行縮聚反應，而在縮聚反應之前，因反應體系中含有大量的羧基及羥基，以及原本存在於乳酸原液中的自由水分子，導致在反應初期會有大量水分子產出，此一結果可能會影響到所添加催化劑的活性，使其活性降低甚至失效，因此在進行聚乳酸合成前需先進行寡聚合體合成的階段，之後再依照合成方式的不同來考量是否進行中間產物的合成，最後在一定的溫度與壓力下進行最後的縮聚反應，得最終產物。

(1) 寡聚合體合成

將 200 g 乳酸溶液倒入四口反應瓶，分別裝置溫度計、氮氣通入口及一彎管連接冷凝管與收集瓶，在常壓下以溫度 150 $^{\circ}$ C 進行脫水反應，在反應進行中乳酸需隨時保持乾燥氮氣通入的狀態，確保反應中所產生的水分子能被迅速帶出，反應持續 5 小時，反應瓶內由無色乳酸溶液，變為金黃色且黏度較高之乳酸寡聚合體。

(2) 丙交酯的合成

將反應所得之乳酸寡聚合體添加重量百分比 0.1% 的三氧化二銻(Sb_2O_3)作為產丙交酯之催化劑，加入四口反應瓶充分混合後，裝置攪拌器、溫度計及一連接冷凝裝置之彎管，冷凝管末端再連收集瓶及抽氣馬達，反應溫度在 2 mmHg 之負壓下開始上升，初期仍會有部份水分子被抽至收集瓶，故需注意觀察並更換新的乾燥收集瓶以收集丙交酯，反應溫度至 180 $^{\circ}$ C 時開始有少量白色粉末狀的丙交酯產出，將溫度控制於 220 $^{\circ}$ C 並反應 12 個小時，得丙交酯粗產物。此粗產物中可能含有少量的水分或其他雜質而

影響到聚乳酸的合成，因此以經乾燥的乙酸乙酯對丙交酯進行四次再結晶，所得精製產物再利用 50 $^{\circ}$ C 真空乾燥 24 小時後做為高分子聚乳酸之合成之原料使用。

(3) 高分子聚乳酸之合成

將催化劑辛酸亞錫($SnOct_2$)以甲苯稀釋後，與精製後之丙交酯混合，先在氮氣保護下以一定溫度使兩者充分混合後開始進行反應。在設定的溫度(120 $^{\circ}$ C，150 $^{\circ}$ C，180 $^{\circ}$ C)條件下反應一定時間(0~12 小時)後降溫以中止反應，加入二氯甲烷(CH_2Cl_2)溶解產物後，再將其逐滴加入過量無水甲醇以沈澱出聚乳酸產物。將高分子離心取出後，放入真空烘箱乾燥 24 hr 以上乾燥之 (Moon et al., 2000)。

(4) 聚乳酸產率計算

聚乳酸產率根據 Achmad 等人(2009)之方法計算。

6. 聚乳酸性質的測定

(1) 聚乳酸分子量測定

使用膠凝層析管柱 GPC 配合 RI 偵測器進行聚乳酸分子量測定，寡聚體分子量的測定以 TSKgel G1000HXL 進行，四氫呋喃為沖提溶劑。高分子聚乳酸則使用 TSKgel G4000HXL，使用氯仿為沖提溶劑，偵測溫度控制於 40 $^{\circ}$ C，沖提流速 1 ml/min。計算樣品的重量分子量 (Mw) 及數量分子量 (Mn) 的比值。

(2) 聚乳酸熔點測定

使用熱示差掃描分析儀 DSC 進行聚乳酸熔點分析，秤取約 5~10 毫克之聚乳酸於特製旅盤內後壓蓋，與標準空盤分別放入 DSC 樣品槽中，起始溫度 30 $^{\circ}$ C，以 10 $^{\circ}$ C/min 之速率升溫至 250 $^{\circ}$ C，紀錄熔融曲線並觀察其熔點。

三、結果與討論

(一) 非木纖維材料做為糖化材料的評估

1. 玉米稈、孟宗竹及稻草的 THFA/HCl 紙漿的醱化

不同種類漿料 (包括玉米稈、孟宗竹及稻草)，於玉米稈、孟宗竹及稻草為以液比 10，HCl 0.5%、THFA 95%，蒸煮溫度 120 $^{\circ}$ C，蒸煮時間 240 min 之漿料，收率分別為 56.0 \pm 0.23%、55.9 \pm 0.25% 及 59.2 \pm 0.18%。由將不同材料 (包括玉米稈、孟宗竹及稻草)製漿所得之漿料，先予以組成分析，其成分如 Table 1 所示。再者將漿料依序進行酸加水分解、脫酸、及冷凍乾燥等步驟，即可得醱類。以不同

材料之漿料 100 g，經上述酸水解程序，於所得之醣類分別為： 86.9 ± 0.21 g、 83.0 ± 0.30 g 及 87.5 ± 0.18 g。

將不同材料之水解醣類經三甲基矽烷化(TMS)衍生化處理後，以氣相層析質譜儀(GC-MS)分析其漿料之醣類成分，其水解醣類成分如 Table 2 所示。於水解醣類產物中，共有 glucose、xylose、arabinose、mannose 及 galactose 等

五種醣類，其中，於六碳醣方面，以稻草漿料水解醣為最多(0.2582 mol)。水解醣產乳酸情形，以六碳醣予以發酵成乳酸為可得最佳之產酸量，而五碳醣則較差。因此本結果顯示所有材料均可醣化，其中以稻草漿料為最佳，故為最適用於發酵為乳酸，做為聚乳酸的原料，六碳醣含量高者做為發酵成乳酸可得較佳之產酸量，而五碳醣則否。

表 1. 玉米稈、孟宗竹及稻草漿料組成分析一覽表

Sample	Composition (% on o.d. material)				
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Ash	Extractive
<i>Zea mays</i>	69.17	23.65	5.24	3.05	1.88
<i>Phyllostachys pubescens</i>	75.48	19.04	5.18	0.18	0.54
<i>Oryza sativa</i>	79.98	8.54	2.60	13.82	0.11

表 2. 玉米稈、孟宗竹及稻草漿料水解醣組成分析

Sample	Sugar composition (mol)				
	Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose
<i>Zea mays</i>	0.0288	0.0257	0.0067	0.1175	0.1124
<i>Phyllostachys pubescens</i>	0.0221	0.0212	0.0009	0.1114	0.0989
<i>Oryza sativa</i>	0.0309	0.0265	0.0038	0.1319	0.1225

(二) 自稻草漿料之水解醣的產製乳酸及其光學異構物分析

將稻草漿料所收集之醣類，予以發酵成乳酸，菌種為使用 *L. paracasei* subsp. *paracasei*、*L. rhamnosus*、*L. delbrueckii*、*L. vaccinosteraus* 等 4 株菌株，其中以 *L. paracasei* subsp. *paracasei* 之乳酸產量最高及其光學異構物型態以 *l*-lactic acid 為佔最多比例。

(三) 聚乳酸合成

在聚乳酸合成上，於反應溫度、催化劑濃度與反應時間皆會對聚乳酸合成之產率、與分子量造成影響。因此首先探討以不同反應溫度下，對產生合成聚乳酸之效率。於圖 1 結果顯示，當反應溫度為 140°C 時，反應時間為 0.5 hr，產率可達 28%。於反應時間 3 hr 時，產率最高值可達 80%。然而，在之後可能因解聚合反應加速，使得於 4 hr 時降低至 61%，此趨勢與 Dong 等人(2005, 2006) 的結果一致。然而，當反應溫度為 110°C 時，反應時間從 0.5 到 25 hr，產率由 9% 逐漸上升到 65%，此情形可能尚未達到產率之最高點，故於反應溫度及時間的選擇上，以反應溫度為 140

°C、3 hr 較為適宜。再者，由以上結果可知，反應溫度以 140°C 為最適宜，故以 140°C，變化催化劑(SnOct₂)濃度，分別在 0.1-0.3% 之添加量下，評估其影響合成聚乳酸效率的情形。於圖 2 可知，隨催化劑濃度之增加，初期反應速率愈快，如：於濃度 0.1% 時 5 hr 可達產最大聚乳酸率 76%。於濃度 0.2% 時 4 hr 可達產最大聚乳酸率 78%。而於濃度 0.3% 時，3 hr 可達產最大聚乳酸率 80%。因而判定以反應溫度 140°C、催化劑濃度 0.3%、反應時間為 3-5 hr，可產最大聚乳酸產率。

所聚合之聚乳酸重量平均分子量，以 GPC 檢測結果如圖 3 所示。於圖 3 中，當反應溫度為 140°C 時，反應時間從 0.5 到 5 hr，重量平均分子量由 18,600 上升到 50,300，而於反應在一開始時(1 hr 內)，重量平均分子量增加迅速，但漸漸的聚合速率趨緩。當反應溫度為 110°C 時，反應時間從 0.5 到 5 hr，重量平均分子量變化不大，約在 12,300 左右。

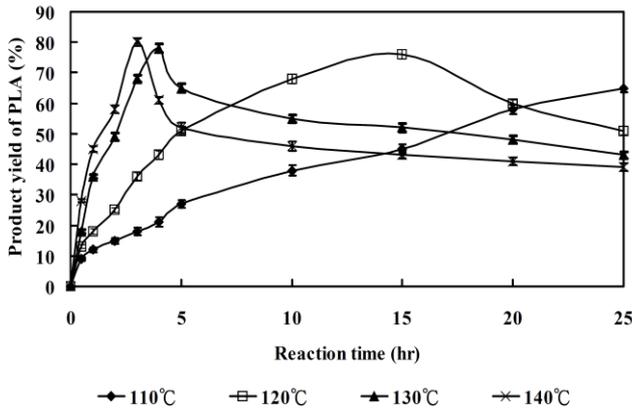


圖 1. 不同反應溫度下，乳酸合成產製聚乳酸效率比較圖

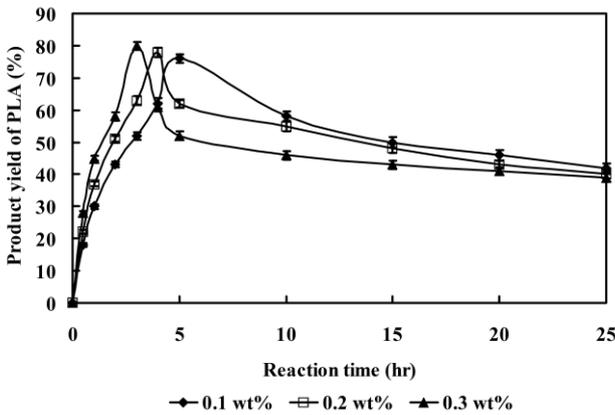


圖 2. 不同催化劑濃度下，乳酸合成產製聚乳酸效率比較圖

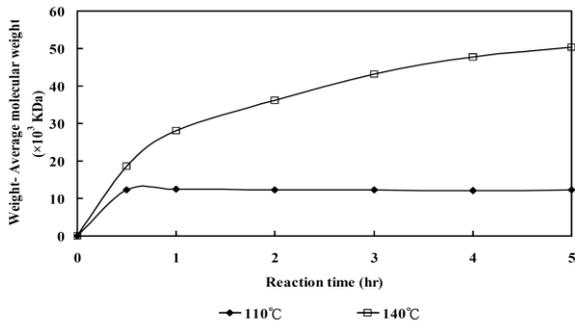


圖 3. 不同反應時間下，生成聚乳酸重量平均分子量比較圖 (Reaction temp. 110、140°C, Catalyst dosage of SnOct₂: 0.3 wt%)

四、結論

將農林廢棄物如：玉米稈、孟宗竹及稻草等，利用有機溶劑 THFA 製漿所得漿料予以醱化後，再利用乳酸菌醱酵成乳酸，以評估微生物醱酵條件及乳酸生成量等。故結

果顯示，以稻草漿料收率及經醱化後所產生之醱類及六碳醱類含量為最多。因此，使用稻草漿料醱酵成乳酸之最佳條件，菌株以 *L. paracasei* subsp. *paracasei* 醱酵 72 小時，其 *l*-lactic acid 產量可達最大量。故此菌株於此水解醱轉換成為乳酸產量高，表示此菌株於醱酵系統中將會使產生乳酸予以純化之成本將可降低許多。再者，將醱酵所產之乳酸進行合成，其合成之條件以反應溫度 140°C，催化劑(SnOct₂)添加量 0.3 wt%為最佳，其重量平均分子量可由 18,600 上升到 50,300。

五、參考文獻

1. Aaltonen, O., A. Johansson and P. Ylinen (1990) Organosolv pulping: softwood delignification kinetics and selectivity in THFA HCl-pulping. Wood Processing and Utilisation. Kennedy, Phillips and Williams (eds.). 68pp.
2. Achmad, F., K. Yamane, and S. Quan (2009) Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. Chemi. Engine. J. 151: 342-350.
3. Bogomolov, B.D., A.S. Groshev, G.I. Popova and A.P. Vishnyakova (1979a) Wood delignification with tetrahydrofurfuryl alcohol. (1). Comparison of delignification capacity of tetrahydrofurfuryl alcohol and other organic solvents. Khim. Drev. (Riga). 4: 21-24.
4. Bogomolov, B.D., A.S. Groshev, G.I. Popova and A.P. Vishnyakova (1979b) Wood delignification with tetrahydrofurfuryl alcohol. (2). Delignification of birchwood. Khim. Drev. (Riga). 6: 43-46.
5. Bogomolov, B.D., A.S. Groshev, G.I. Popova and A.P. Vishnyakova (1979c) Method of delignifying lignocellulosic materials, USSR pat. 672, 260 (5. 7. 1979).
6. Borchardt, L.G. and C.V. Piper (1970) A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetates. Tappi 53: 257-260.
7. Ho, C.L., E.I.C. Wang, and Y.C. Su (2009) Tetrahydrofurfuryl Alcohol (THFA) Pulping of Rice Straw. J. Wood Chemi. Techno. 29:101-118.
8. Ho, C.L., K.P. Hsu, and Y.C. Su (2017) Development of applying tetrahydrofurfuryl alcohol pulp to preparation of lactic acid. Taiwan Tappi J. 21(3):18-39.
9. Dong K.Y., D. Kim and D.S. Lee (2005) Reaction

- Kinetics for the Synthesis of Oligomeric Poly(lactic acid).
Macro. Res. 13: 68-72.
10. Dong K.Y., D. Kim and D.S. Lee (2006) Synthesis of Lactide from Oligomeric PLA: Effects of Temperature, Pressure, and Catalyst. Macro. Res. 14: 510-516.
11. Erzhanova, M.S., B.D. Daurenbekov, and D.V. Sokolskii (1977) Hydrogenation of furfuryl condensate in tetrahydrofuryl alcohol by a multi component fixed catalyst. *Gidroliznaya: Lesokhim. Porm.* 3: 12-13.
12. Johansson, A., K. Ebeling, O. Aaltonen, P. Aaltonen and P. Ylinen (1987) Wood pulping with aqueous tetrahydrofurfuryl alcohol. *Paperi ja Puu.* 69(6): 500-504.
13. Kulkarni, A.G., R.M. Mathur and A. Panda (1989) Nature of spent liquors from pulping of non-wood fibrous raw material. *TAPPI Proc. Conf. Inter. Symp. on Wood and Pulp. Chem, Raleigh (USA).* 492pp.
14. Yaser, Z.S., M.R. Jamshid, R.C. Pejman, M.B. Khajeheian. (2007) Study on cellulose degradation during organosolv delignification of wheat straw and evaluation of pulp properties. *Iran. Polym. J.* 16: 83-96.
-
- * 何振隆，行政院農委會林業試驗所木材纖維組副研究員
* Chen-Lung Ho, Associate Scientist of Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute, Council of Agriculture
** 徐光平，行政院農委會林業試驗所木材纖維組助理研究員
** Kuang-Ping Hsu, Assistant Researcher of Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute, Council of Agriculture
*** 蘇裕昌，國立中興大學森林學系教授、通訊作者
*** Yu-Chang Su, Professor of Division of Forestry, National Chung Hsing University. Corresponding Author