

【CNF 的分析系列之一】

纖維素奈米纖維性質的綜合性解析  
—自原料到成品為止—

蘇裕昌\*

A Comprehensive Analysis of CNF's Properties:  
from Raw Material to End Product

Yu-Chang Su\*

一、緒言

日本東麗研究中心 (東レリサーチセンタ)作為私設之分析研究公司長年接受委託進行各種尖端領域材料的分析，並有很多機會接觸到最尖端材料。近年來有很多機會接受有關纖維素奈米纖維(CNF)的詢問及委託逐漸增多，覺得各界對 CNF 的期望很高。在多數的委託案中，很多需求是針對在分散狀態下的觀察，由此可以看出，分散狀態的控制是 CNF 尚利用分散與否是重要課題之一。今後，隨著 CNF 使用量的全面擴大，從 CNF 原材料到產為止各階段，配合各研發面相、及使用目的控制的綜合性分析會越呈重要。表 1 顯示該公司考量的分析項目和所採用的分析方法，如使用 TEM 的觀察是觀察 CNF 在分散狀態的觀察實例，此外，也介紹幾種可以做為 CNF 本身的品質評估指標的分析案例。

表 1. CNF 的分析項目與方法 (東レリサーチセンタ, 2018)

項目	方法
形態觀察	TEM、AFM
化學構造或組成	FT-IR、構成糖分析(HPLC)
材料物性	分子量分布(GPC)、粘度(流變儀分析)
結晶狀態	固體 NMR (結晶度)、X 線繞射折(結晶構造)
不純物分析	有機(LC, LC/MS, NMR 等)、無機(ICP-AES, ICP-MS)

二、CNF 分散狀態的 TEM 觀察

CNF 是自紙漿分離出的微細物體，在濕潤的狀環境下可得微細分散的奈米纖維。在 CNF 與橡膠、塑膠等複合時，在乾燥狀態下所獲得的粉碎材料會產生纖維尺寸過大的問題。由於具有為微細尺寸的 CNF 為濕潤態且具親水性，與疏水性樹脂均勻混鍊有其難度。在開發 CNF 複合過程中進行 CNF 分散狀態的形態分析是不可缺少的，因此，各研究單位進行各種探討以改善 CNF 的分散性，雖然可使用 X 射線斷層掃描(X-ray Computed Tomography)可以觀察到 CNF 的聚集體，但隨著聚集體變小，分解能呈不足而導致觀察變得困難。而使用 TEM 進行觀察 CNF 分散液與高分子聚合物的分散狀態以下為觀察實例。

(一)、EVA/天然橡膠/CNF

使用機械解纖分離的 CNF，俟 CNF 分散體、天然橡膠乳液混合，再經乾燥後與 EVA 混鍊後得到 EVA/天然橡膠/CNF 複合體。圖 1 顯示作為原料的 CNF 水分散體的低倍 TEM 照片，水分散體呈白濁狀，並且從 TEM 照片中可觀察到寬度為數微米至超過 20 μm 的聚集體與纖毛。當進一步放大時，如圖 2 所示，在聚集體內部觀察到 CNF 形成寬度為約 10-20 nm 的纖維束，並且觀察到在纖毛內部呈現出大的纖維束。分散在聚合物中的 CNF 的 TEM 照片顯示如圖 3。可以藉由電子染色加大與 EVA 間的對比，並且可以觀察到 EVA 和天然橡膠間的相分離的現象。進一步，從圖 4 的高倍 TEM 影像中可以確認分散在天然橡膠中的

CNF 形成聚集體，並且還可觀察到一部分的 CNF 呈單分散狀。由於單分散 CNF 的寬度為約 10 nm，且 CNF 的最小單位約為 3-5 nm，因此可以推斷約 2-3 枝 CNF 結合成束，而 CNF 凝集體的內部如圖 5 所示，有許多情況下對比度是白色且不清楚，可以通過進行新開發的特殊染色方法，以使 CNF 凝集體內部更為清楚。如圖 6 所示，可以藉由利用各種染色方法來闡明聚合物合金(Polymer alloy)的相分離狀態。

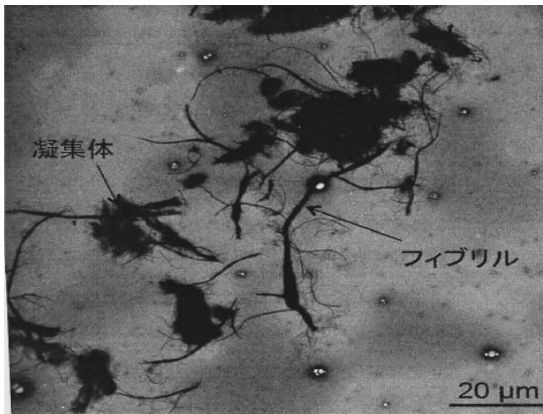


圖 1. 機械解纖法 CNF 的低倍 TEM 影像 (東レリサーチセンター, 2018)

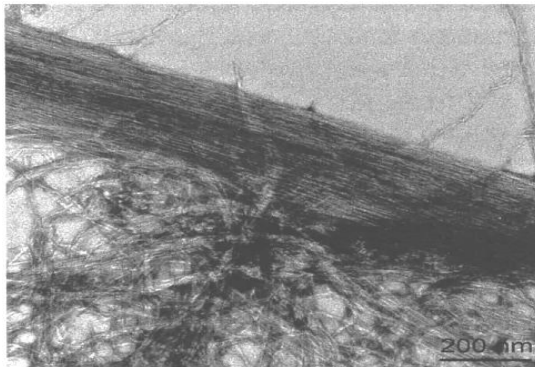


圖 2. 機械解纖法 CNF 的高倍 TEM 影像 (東レリサーチセンター, 2018)

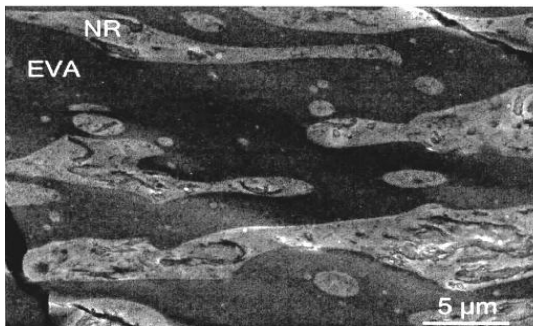


圖 3 EVA /天然橡膠/CNF 的低倍 TEM 影像 (東レリサーチセンター, 2018)

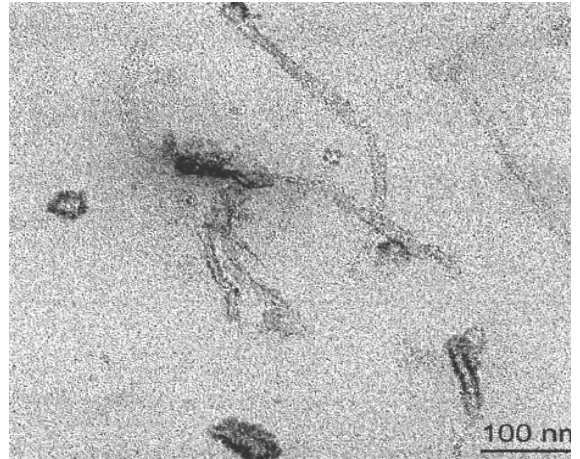


圖 4. 天然橡膠部分的高倍 TEM 影像 (東レリサーチセンター, 2018)

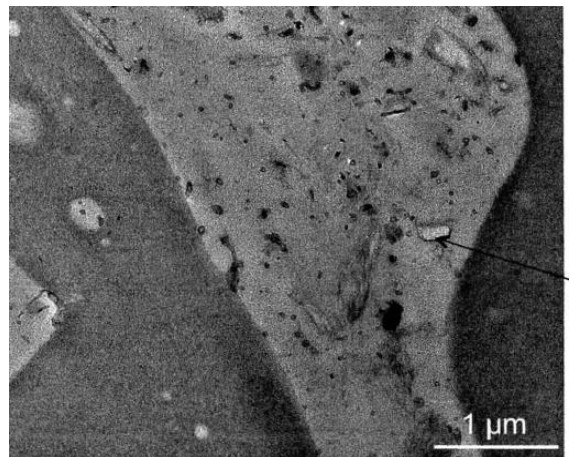


圖 5. 天然橡膠部分中倍 TEM 影像 (東レリサーチセンター, 2018)

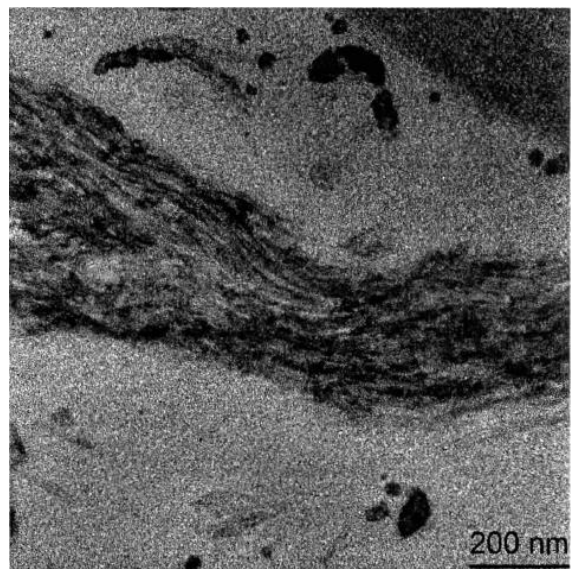


圖 6. CNF 凝集體內部的高倍 TEM 影像 (東レリサーチセンター, 2018)

### 三、CNF 的結晶度評估

CNF 的結晶度評估可採用固態  $^{13}\text{C}$ -NMR 法進行。為了取得定量的固態  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜，通常採用 DD/MAS 法。以此法與魔角旋轉 (Magic Angle Spinning) 和廣域偶極解耦 (Dipolar Decoupling) 併用的測定，消去化學位移的異方性及  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -之間和偶極子間的相互作用，而可得銳化信號的圖譜。但是，這種方法靈敏度差，需要很長的測量時間之故，一般採用 CP/MAS 法進行測定。 $^{13}\text{C}$  CP/MAS 方法是藉由交叉極 (Cross Polarization) 將  $^1\text{H}$  核磁轉移到  $^{13}\text{C}$  核磁的方法測定之，更由於與 MAS 及 DD 的併用可在較短的時間完成測定，且可得到具優良 S/N 比、信號尖銳的  $^{13}\text{C}$ -NMR 圖譜。但是，由於圖譜會依測定條件等如重複時間和接觸時間等的不同而有所變化，因此在進行樣本比較時必需注意。

CNF  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS 圖譜如圖 7。從圖中 80 ppm 到 93 ppm 位置，可觀察到來自 C4 結晶部分和的非結晶部分的信號，藉由波形分離可由信號的強度評估 CNF 結晶度。此外，固態 NMR 不僅是有效的 CNF 結晶度評估方法，而且是進行修飾 CNF 的構造解析時也是極有效方法。

### 四、CNF 構成糖分析 (HPLC-螢光檢出法)

進行 CNF 構組成糖的組成分析的目的，是探討纖維等樣品中含有的單糖的組成含量。生產生物性基材材料 (Bio-base materials) 時必須探討生產過程中藉由實施構組成糖組成分析，了解在原料、中間體 (紙漿等)、製品 (CNF 等) 等間的在製造、精製、純化等工程間的成分變動的情形。在構組成糖分析中，首先必須進行分解樣品中的多醣後，再進行所產出單糖的定量。已經被報告的加水分解的方法有各種如酶加水分解法、和使用三氟醋酸 (Trifluoroacetic acid) 的酸水解方法及各種解條件下等進行水解。

東レリサーチセンタ採用了美國國立再生能源研究所 (NREL) 所提案的硫酸加水分解方法 (Sluiter et al., 2008)，硫酸加水分解法具有能所有來自纖維素及半纖維素多醣完全水解優點，但是如過度水解，可能導致單糖回收率數值偏低，因此在每個批次測試均需要使用單糖標準物質進行回收率的校正。在單糖定量時為了因應多種試料性質、不易受夾雜成分影響，採用可對單糖具高感度分析高速液體層析-螢光衍生物法進行 (詳細資訊請參照東レテクノ網址 <http://www.toraytechno.co.jp>) (東レテクノ(株)，2018)。

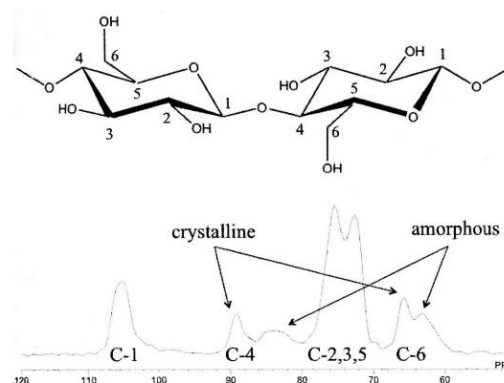


圖 7. CNF 的  $^{13}\text{C}$  CP/MAS 圖譜 (東レリサーチセンタ，2018)

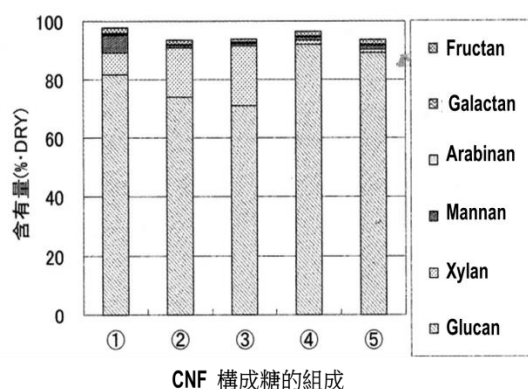


圖 8. CNF 構組成糖的組成分析結果例 (東レリサーチセンタ，2018)

圖 8 為構組成糖組成分析之一例，圖中為幾個以機械性解纖法製造的 CNF 的構組成糖分析的結果。此外，組成分析所得之單糖含量乘以校正係數 (例如葡萄糖為 0.9)，換算為多糖值做圖而得。在本分析中供測試 ① ~ ③ 的 CNF 的試樣中除葡聚醣之外的多醣的量不少。推論是因為原料纖維中半纖維素的含量高之故。此外，CNF 的總構組成糖組成的多醣含量均小於 100%，其原因為來自酸性糖、乙醯基等半纖維素的側鏈成分、或來自木質素衍生物、及無機性物質等。如上述，為了明確確認 CNF 中的糖質組成及纖維的純度等構組成糖分析的手法為有效的的方法。

### 五、結論

CNF 具質輕、高強度，即使在加熱時也不易膨脹，分散在溶液具粘度等特性，目前在各研究領域中探討其活用的方法，為了實現更好的製造品質及應用，了解如何分析評估為一重要的因子，本文介紹 CNF 相關分析評估方法。

東レリサーチセンタ於 1978 年自東レ實業有限公司研發部門獨立成立，以「以尖端技術貢獻社會」為基本理念，根據理念在並對研究開發及生產技術方面提供「原因分析」及「解決問題」等服務，進行各種分析技術、物性解析等進行了多數的原料及產品的技術評估支援，不僅提供物理性質數據值、和含有量、等分析值內容外，還以職業分析者的立場替客戶進行綜合性的解析及評估，甚至提出到產品開發的各種各題的解決方案，到現在為止已有相當的業績。相信 CNF 在未來會引起越來越多的關注，可以藉由分析技術的提升得到相當的技術突破，以實現更具高機能性的產品的製造及更合理的製程。

## 六、參考文獻

1. Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. "Determination of StruCTural carbohydrates and lignin in biomass". Laboratory Analytical Procedure (LAP) National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA, 2008 (Revised August 2012).
2. 東レテクノ（株）2018 バイオマスの構成糖分析。TORAY TECHNO 技術資料No.1302 [http://www.toraytechno.co.jp/technical\\_information/pdf/1302.pdf](http://www.toraytechno.co.jp/technical_information/pdf/1302.pdf)
3. 東レリサーチセンタ 2018 セルロースナノファイバーの総合解析-原料から製品まで。紙パルプ技術タイムス（8）：41-43

---

\*蘇裕昌 國立中興大學森林系教授

\*Dr. Yu -Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.