

國立臺灣大學生物資源暨農學院食品科技研究所

碩士論文

Graduate Institute of Food Science and Technology

College of Bio-resources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

介質研磨及超細纖維素對澱粉薄膜機械性質之影響

Influence of media milling and addition of ultrafine
cellulose on the mechanical properties of starch-base film

沈育致

Yu-Chin Shen

指導教授：葉安義 博士

Advisor: An-I Yeh, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008

摘要

塑膠是最常使用於食品包裝上的一種材料，塑膠廢棄物的與日俱增，對環境是一沉重負擔。以生物性材料製造環保及特殊用途的包裝或隔絕性薄膜是目前科技發展的重點。生物性材料必須具備生物可降解、生物相容性或可食性等優點。澱粉為可製成薄膜之可食性材料，但無韌性且脆，不利於應用。由於纖維素結構排列緊密，添加纖維素可用來增強澱粉薄膜的機械強度。本研究目的在探討介質研磨及超細纖維素的添加對澱粉薄膜機械性質的影響。以玉米澱粉及棉花纖維素為材料，經介質研磨後利用靜態雷射粒徑分析儀確認懸浮液之顆粒組成大小為奈米/次微米等級。藉由電子顯微鏡觀察奈米/次微米懸浮液顆粒表面樣貌，確定奈米/次微米粒子的存在。

將研磨後澱粉與纖維素懸浮液以不同比例混合，利用動態流變儀進行流動測試，發現研磨會造成澱粉與纖維素的黏度上升。天然玉米澱粉糊化後黏度隨著纖維素的添加而下降，但是研磨後澱粉之糊化後黏度隨著纖維素的添加而上升，兩者變化量呈現線關係。由流動測試結果得知，所有實驗流體隨剪切速率增加而下降，屬切變致稀性流體，其流體行為可用 Herschel-Bulkley 模型描述。將澱粉與超細纖維素依不同比例混合成膜，使用質地分析儀測定薄膜機械強度，澱粉經研磨後

之薄膜機械強度增加，楊氏模數(Young's Modulus)由 743 增加至 1505 MPa；添加 11%的超細纖維素，澱粉膜由 743 MPa 提高到 1075 MPa，顯示介質研磨及超細纖維素皆能改善澱粉薄膜機械強度。

關鍵字：澱粉、纖維素、介質研磨、薄膜、生物可分解



Abstract

Plastic materials are generally applied matters in food packaging; however, it resulted in an environmental impact or pollution. Recently, environment friend materials from natural and renewable resources, which are biodegradable and biocompatible, have received great attention. Starch, an edible material with thermoplastic characteristics, is suitable for film formation; however, the starch-based film is too brittle to processing. Cellulose is an abundant polysaccharide in nature with high crystallinity, which has the potential to enhance the mechanical properties of starch-based film. In the present study, the influence of addition of ultrafine cellulose in starch-based film was studied by the application of media milling technique. Corn starch and cotton cellulose were fractured by media milling, and the static-light-scattering particle analyzer was applied to check the nano/submicron particles. Also, the scanning and transmission electron microscopes were used to observe the image of particles in nano/submicron scales.

The rheological properties of milled starch and cellulose suspension were evaluated by dynamic rheometer. The apparent viscosity of starch and cellulose suspension was increased after media milling. Addition of

ultrafine cellulose drove the decrease of apparent viscosity of native gelatinized corn starch. But, the apparent viscosity of gelatinized milled starch increased with ultrafine cellulose addition. The suspensions appeared to be a shear-thinning fluid and can be described by Herschel–Bulkley model. The suspensions were used to prepared starch-based film using casting method. The mechanical properties of films were studies by texture analyzer with tensile test. The Young's modulus increased from 743 MPa for the native starch film to 1505 MPa for the milled starch film. The Young's modulus increased from 743 to 1075 MPa as the addition of ultrafine cellulose. increased from 0 to 11% (w/w, base on the weight of starch). Media milling as well as the addition of ultrafine cellulose can enhanced mechanical properties of starch based film.

Key words: Starch, Cellulose, media milling, Film, Biodegradable

目錄

壹、前言.....	1
貳、文獻回顧.....	3
2.1 奈米科技.....	3
2.2 奈米材料的製備.....	4
2.3 奈米科技於食品之應用.....	9
2.4 生物可分解材料.....	13
2.4.1. 生物可分解材料之簡介.....	14
2.4.2. 生物塑膠其製造方法分類與相關產品.....	15
2.5 材料與特性.....	19
2.5.1. 澱粉.....	19
2.5.2. 纖維素.....	22
2.6. 粒徑量測.....	25
2.6.1. 靜態光散射.....	27
2.6.2. 粒徑分佈.....	27
2.7. 顯微結構觀察.....	30
2.7.1. 穿透式電子顯微鏡.....	30
2.7.2. 掃描式電子顯微鏡.....	30
2.8. 流變學.....	31

2.8-1 流體的分類.....	31
2.8-2 靜態測試.....	35
2.9. 薄膜機械性質及測定.....	37
參、材料與方法.....	38
3.1. 材料.....	38
3.2. 設備.....	38
3.3. 實驗流程及步驟.....	42
3.3.1. 原料濃度.....	33
3.3.2. 介質研磨.....	43
3.3.3. 澱粉薄膜之製作.....	45
3.3.4. 粒徑量測.....	48
3.3.5. 流變性質量測.....	48
3.3.6. 顯微觀察.....	49
3.3.7. 厚度分析.....	49
3.3.8. 機械性質分析.....	50
肆、結果與討論.....	51
4.1. 原料性質.....	51
4.2. 介質研磨對物料粒徑的影響.....	54
4.2.1. 介質研磨對澱粉粒徑的影響.....	54

4.2.2. 介質研磨對纖維素粒徑的影響.....	58
4.3. 澱粉與纖維素經介質研磨後之形態.....	64
4.4. 流變性質分析.....	70
4.5. 薄膜厚度.....	78
4.6. 顯微結構.....	80
4.7. 機械性質.....	84
伍、結論.....	87
陸、參考文獻.....	88
柒、附錄.....	96



圖目錄

圖 2.1 奈米級介質研磨機設備示意圖.....	5
圖 2.2 研磨作用模式.....	7
圖 2-3 奈米科技在食品科技上之應用.....	12
圖 2-4 澱粉粒結構.....	21
圖 2-5 纖維素結構及其來源.....	23
圖 2-6 纖維素單體的結構.....	23
圖 2-7 纖維素的結晶與非結晶區.....	24
圖 2-8 粒數與體積間之關係.....	29
圖 2-9 流體的分類.....	34
圖 2-10 流體的行為.....	34
圖 2-11 流體的靜態測試.....	36
圖 3-1a 奈米級介質研磨機.....	40
圖 3-1b 奈米級介質研磨機設備示意圖.....	41
圖 3-2 薄膜製備流程圖.....	46
圖 4-1a 玉米澱粉之體積粒徑分布圖.....	52
圖 4-1b 玉米澱粉之粒數粒徑分布圖.....	52
圖 4-2a 棉花纖維素之體積粒徑分布圖.....	53
圖 4-2b 纖維素原料之粒數粒徑分布圖.....	53

圖 4-3a 澱粉體積平均粒徑變化.....	55
圖 4-3a 澱粉粒數平均粒徑變化.....	55
圖 4-4a 澱粉經不同研磨時間之體積粒徑分佈圖.....	56
圖 4-4b 澱粉經不同研磨時間之粒數粒徑分佈圖.....	56
圖 4-5a 纖維素體積平均粒徑變化.....	60
圖 4-5b 纖維素粒數平均粒徑變化.....	60
圖 4-6a 纖維素經不同研磨時間之體積粒徑分佈圖.....	61
圖 4-6b 纖維素經不同研磨時間之粒數粒徑分佈圖.....	61
圖 4-7 天然玉米澱粉掃描式電子顯微影像.....	64
圖 4-8 玉米澱粉研磨 120 分鐘後掃描式電子顯微影像.....	65
圖 4-9 玉米澱粉研磨 120 分鐘後穿透式電子顯微影像.....	66
圖 4-10 纖維素原料掃描式電子顯微影像.....	67
圖 4-11. 纖維素研磨 60 分鐘後掃描式電子顯微影像.....	68
圖 4-12. 纖維素研磨 60 分鐘後穿透式電子顯微影像.....	69
圖 4-13 澱粉與纖維素懸浮液經介質研磨後的流動曲線與黏度.....	71
圖 4-14 澱粉與奈米/次微米澱粉糊化後黏度與流動曲線.....	72
圖 4-15 不同纖維素含量澱粉糊之黏度與流動曲線.....	73
圖 4-16 不同纖維素添加量對澱粉糊黏度變化.....	77
圖 4-17 澱粉薄膜表面掃描式電子顯微影像.....	82

圖 4-18 添加 10% (d.b.)甘油之澱粉薄膜表面掃描式電子顯微影像..83



表目錄

表 2-1 各種常用研磨介質之種類與物性.....	8
表 2-2 應用奈米技術之食品與相關產業.....	11
表 2-3 植物中纖維素的含量.....	24
表 2-4 量測奈米/次微米粒子粒徑的技術.....	26
表 3-1 澱粉懸浮液組成與代號.....	47
表 4-1 不同研磨時間下澱粉奈米/次微米粒子之體積與粒數 百分率.....	57
表 4-2.纖維素不同研磨時間之體積平均粒徑.....	62
表 4-3 不同研磨時間下纖維素奈米/次微米粒子之體積與粒數 百分率.....	62
表 4-4 非線性回歸後 Herschel-Bulkley 模型的相關係數與參數.....	74
表 4-5 薄膜厚度.....	79
表 4-6 不同組成之澱粉膜機械強度.....	86

壹、前言

奈米科技(nanotechnology)於二十世紀中期開始發展，材料奈米化後，比表面積的大幅提高，表面能也隨之提高，常伴隨著一些特殊的物理化學行為，使材料具有新的應用。製備奈米等級(nanoscale)材料的方法有二：一是以合成的方式由原子或分子逐步合成而到達奈米等級，稱為「由下而上(bottom up)」；二是將巨觀材料由大到小，降解(degradation)到奈米等級，稱為「由上而下(top down)」。在多種物理降解法中，針對固體物質以介質研磨較具商業化潛力。

石油化學工業提供許多的高分子材料，可以生產各式各樣的塑膠製品，帶給我們日常生活上許多便利，但是生物材料具有可生物降解、對環境友善、生物相容性等優點，受到全球的重視。綠色化學(Green chemistry) 這個名詞始於 90 年代初期，概念是利用新的技術方法及替代材料減少石化製品的使用，降低對於人類健康及自然環境所造成之傷害 (Poliakoff and others, 2002)。

澱粉(starch)主要來自大宗穀物，價格便宜、產量豐富，且具有成膜特性，適合薄膜製造；纖維素(cellulose)為自然界中為數最豐富的碳水化合物(Carbohydrate)，結晶度高，在植物及細菌細胞壁的結構支撐上扮演重要的角色。若能夠將澱粉與纖維素應用於包裝材料，不僅可降低原料成本且能發展生物可降解材料，降低環境的污染。

本研究以玉米澱粉及棉花纖維素為原料，探討介質研磨與超細纖維素添加對澱粉薄膜之機械特性的影響。



貳、文獻回顧

2.1. 奈米科技

奈米科技是 21 世紀的新興產業，利用物質在極微小尺寸下表現出有別於常態下的特性，使其可用於生產多元化的產品。美國的國家奈米科技創新計劃(National Nanotechnology Initiative, NNI)將”奈米科技”定義為「Nanotechnology is the understanding and control of matter at dimensions of 1 to 100 nanometers, where unique phenomena enable novel applications. Encompassing nanoscale science, engineering and technology involves imaging, measuring, modeling, and manipulating matter at this length scale. 」。只要尺寸在 1 至 100 奈米之間的材料，其製造、操作，以及相關量測技術、儀器研發與物化性質之研究，稱之為奈米科學和技術。奈米(nm, nanometer)是十億分之一公尺(10^{-9} m)，物質或材料的三維尺寸中有任一者小於 100 nm 以下，該物質或材料即稱為奈米級，這些超細微粒通稱為奈米顆粒。

奈米科技已應用於許多產業，包括電子、光學、觸媒、陶瓷、公共衛生與安全、藥物傳送系統等領域，有鑑於奈米科技的重要性及市場潛力，很多國家已將奈米科技之相關研究列為優先考量。奈米科技已存在於自然界中，例如壁虎腳上的奈米纖毛，使其輕易游走於牆壁(Autumn and others, 2000; Geim and others, 2003)；蓮花表面的奈米結構

具有超疏水性(superhydrophobicity) 以及自潔(self-cleaning)的特性，具有抗水防塵的功能(Neinhuis and Barthlott, 1997)，稱之為蓮花效應，現已運用於生產奈米玻璃及奈米馬桶等民生用品，增進人類的生活品質。

2.2. 奈米材料的製備

製備奈米材料的方法可分為兩大類：一種是(由下而上)的方法，另一種是(由上而下)的方法(Sanguansri and Augustin, 2006)。「由下而上」是藉由操控原子、分子以化學合成或鍵結的方式使物質由原子或分子等級逐漸自我結合成奈米級顆粒，優點是奈米微粒的粒徑分佈較為集中，缺點是濃度較低。「由上而下」是將微米以上的材料藉由切割(sculpt)、分解(cleavage)或降解等方式，將材料微小化至奈米等級。本技術的優點是濃度較高，缺點則是粒徑分布較廣。於多種方法中，介質研磨最為被廣泛應用(Frances, 2004)，利用研磨介質之剪切力(Shear Force)、衝擊力(Impact Force)將物料經由微米及次微米粉體逐步研磨成奈米等級。介質研磨分為乾式研磨與濕式研磨，乾磨時物料經由撞擊後形成微細化粒子後會有塵爆的問題，且對實驗或人員有潛在性的危險，故有其安全上的考量，而濕磨則較無此方面的問題(Merisko-Liversidge and others, 2003)。圖 2-1 為溼式研磨設備示意圖。

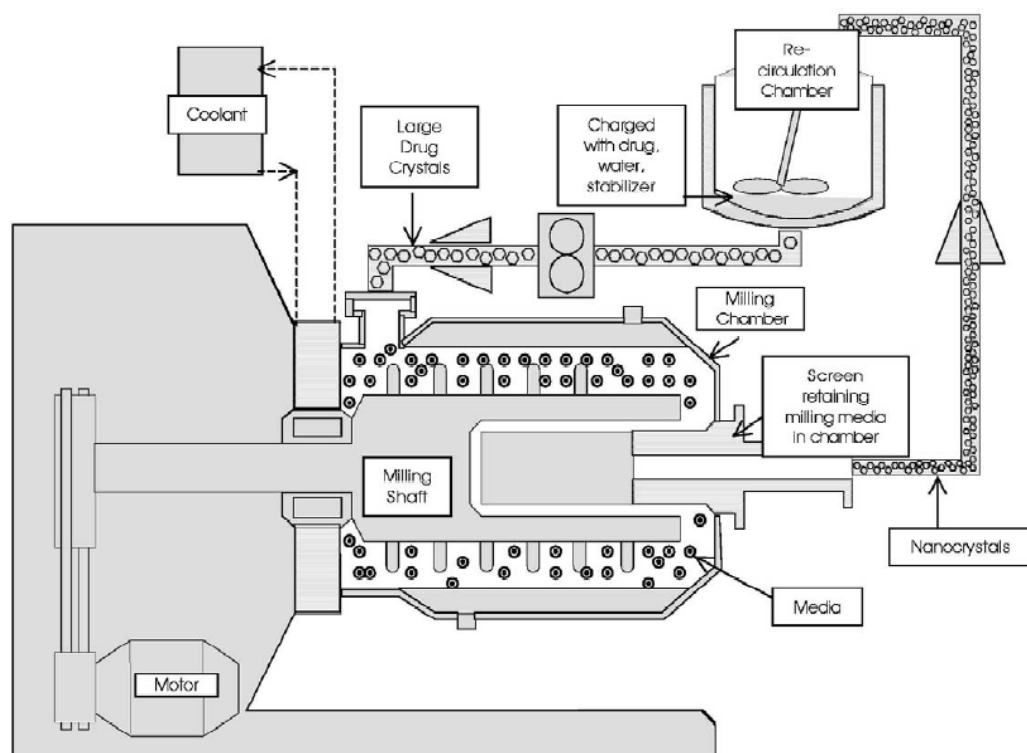


圖 2.1 奈米級介質研磨機設備示意圖

Fig. 2.1. Schematic diagram of a batch wet milling machine.

(Merisko-Liversidge and others, 2003)

濕式研磨乃是利用機械能量、研磨介質間的碰撞作用與漿料流體-流體與流體-研磨介質間的剪切力，將大粒子的粉體加以破碎與分散，常用於塗料或粉體製備（徐，2001），研磨介質間的碰撞作用模式可分為五種，(圖 2.2)：(1) 因研磨珠子間上下作用力，造成對漿料的擠壓作用。(2) 兩等向運動的研磨珠子，因移動速度的不同，造成的碰撞作用。(3) 與 (4) 為兩平行且等向運動的研磨珠子，因彼此移動速度的差別，所造成的剪切的作用力。(5) 隨機運動的兩個研磨珠子，因彼此不同的移動速度，所造成的擠壓與剪切的作用力。研磨珠通常使用密度大、硬度高、耐磨、球形度高與粒徑均一之材質，一般常用研磨珠的硬度與密度如表 2-1。過去由於技術的限制，介質研磨只能將物料降解至微米/次微米等級，但隨著技術的進步，目前已經有可將物料降解至奈米等級的商業化機器。

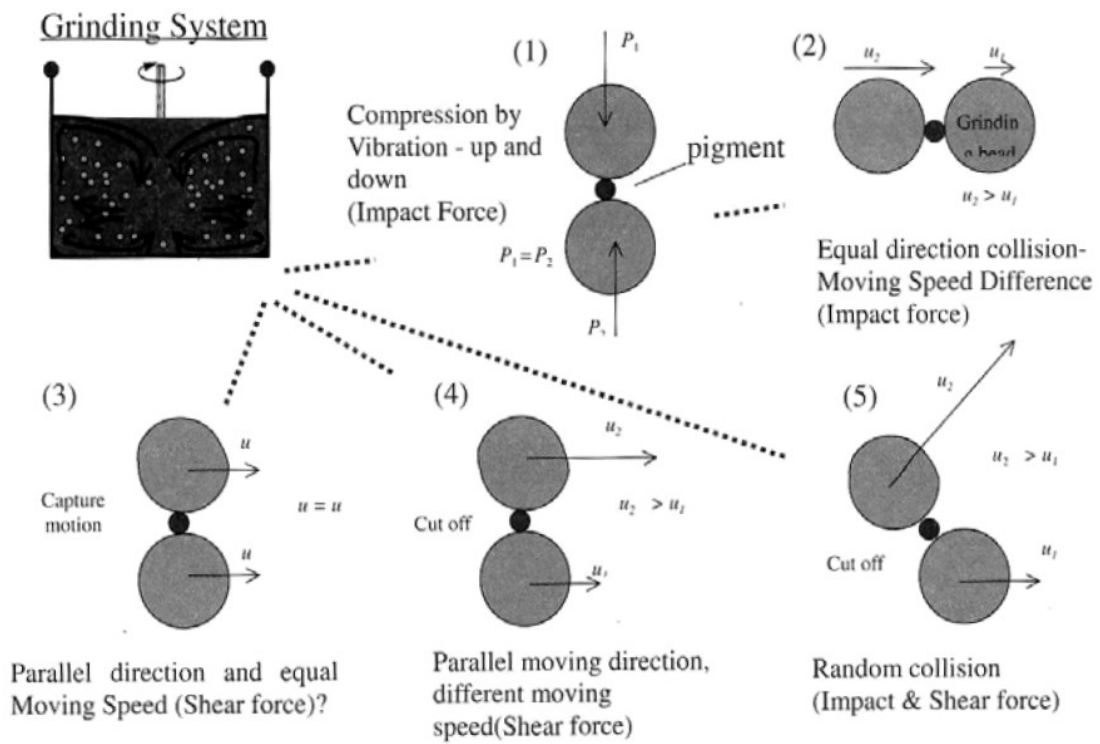


圖2.2 研磨作用模式。

Fig.2.2 The modes of milling.

(徐，2001)

表2-1 各種常用研磨介質之種類與物性。

Table 2-1. The physical properties of commonly used grinding media.

Media	Density (gm/cc)	Bulk density (Kg/L)	Hardness (Mohs)
Polystyrene sphere	1.05	0.63	NA
Polyamide cubes	1.13	0.68	NA
Polycarbonate CYL	1.20	0.72	NA
Sand	2.5	1.5	5.5
Glass-unlead	2.5	1.5	5.5
Steatite	2.6	1.6	7
Flint Pebble	2.6	1.6	7
Basalt	2.9	1.7	6
Glass-Leaded	3.6	2.0	5
ALUMINA	3.6	2.2	8-9
Zircon/silica	3.8	2.4	7
Titan. Oxide	3.9	2.4	6
Steel	7.6	4.5	6-7
Tungsten Carbide	15.0	8.2	9+

(徐，2001)

2.3. 奈米科技於食品之應用

食品多為來自自然界生物的產物，亦是天然奈米材料的組合，然而，目前奈米科技之發展，多集中於電子、半導體、材料與生醫製藥等，對於人類飲食營養與健康的食品領域，相關研究較少。食品系統配合奈米科技之發展，同樣具顛覆性、極大變革與創新之潛力。美國農業部於 2002 年舉辦奈米技術於農業與食品系統之應用說明會，明確列出致病菌與污染物的偵測、農產品身份建立與監控、智慧輸送系統、農業與食品整合系統、分子與細胞生物的奈米設計、奈米生物製程、生物分析奈米偵測器(bioanalytical nanosensor)、奈米材料(nano-material)與生物選擇性表面(bioselective surface)、環保議題與農業廢棄物之利用以及教育為重點發展方向，是食品與奈米技術結合的開始。奈米技術在食品方面之可能應用範圍如表 2-2 所示。2006 IFT 會議期間中也舉行國際食品奈米研討會，並以改善食品安全、較佳營養輸送、推廣奈米教育、增進包材效能與改進食品加工為議題。同年在美國舉辦 Nano Food 研討會也以製備、安全、品質、健康與疾病預防為議題，在荷蘭 Nano and Microtechnologies in the Food and Healthfood Industries 則以針對安全偵測、健康與疾病預防為議題(陳，2007)，可見奈米技術在食品工業之應用逐漸受學界所重視。就食品業而言，奈米技術是一個嶄新的領域，探索物質在奈米尺寸之特殊性質，進一步了解生物材料巨觀

性質與分子結構、分子間作用之關連性，有助於設計更新、更健康、更美味及更安全的食品(Carmen and others, 2003)，進而發展新的生物材料，作為改善藥物傳輸效能、進行微生物快速檢測與生產生物可分解物質之原料，與食品市場息息相關，可應用於健康食品、藥用食品、衛生安全檢測、廢棄物再利用等領域(圖 2-3)(葉，2004)。據調查指出奈米科技在全球食品市場的產值在 2004 年為 26 億美元，估計於 2010 年將攀升至 204 億美元 (Joseph and others, 2006)。



表2-2 應用奈米技術之食品與相關產業。

Table2-2. Nanotechnology in the food and related industries.

Product	Details
Functional beverage	Fortified flavoured waters and milk with vitamin, mineral and other functional ingredients using nanoemulsion technology for incorporation and controlled release of bioactives.
Personalised beverages and foods	Nanoemulsions that releases different flavours through activation with heat, ultrasonic frequency, pH or other triggers. Food that can adjust its colour, flavour or nutrient content to accommodate a person's taste or health condition.
Smart filters	Selective nanofilters that can distinguish molecules based on shape as well as size enabling the removal of toxins or adjustment of flavour.
Smart sensors	Packaging with nanosensors that indicate when a product is compromised and not safe for consumption.
Sanitiser	Nanoemulsion of vegetable oil, surfactant surrounded by trace amounts of alcohol suspended in water with properties to kill bacteria.
Novel encapsulation system	Solid hydrophobic nanospheres composed of a blend of food-approved hydrophobic materials encapsulated in moisture-sensitive or pH-sensitive bioadhesive microspheres to enable controlled release of active ingredients.
Drug delivery	Complex coacervates of DNA and chitosan used as delivery vehicle for gene therapy e.g. treatments of food allergies such as peanuts.

(Sanguansri and Augustin, 2006)

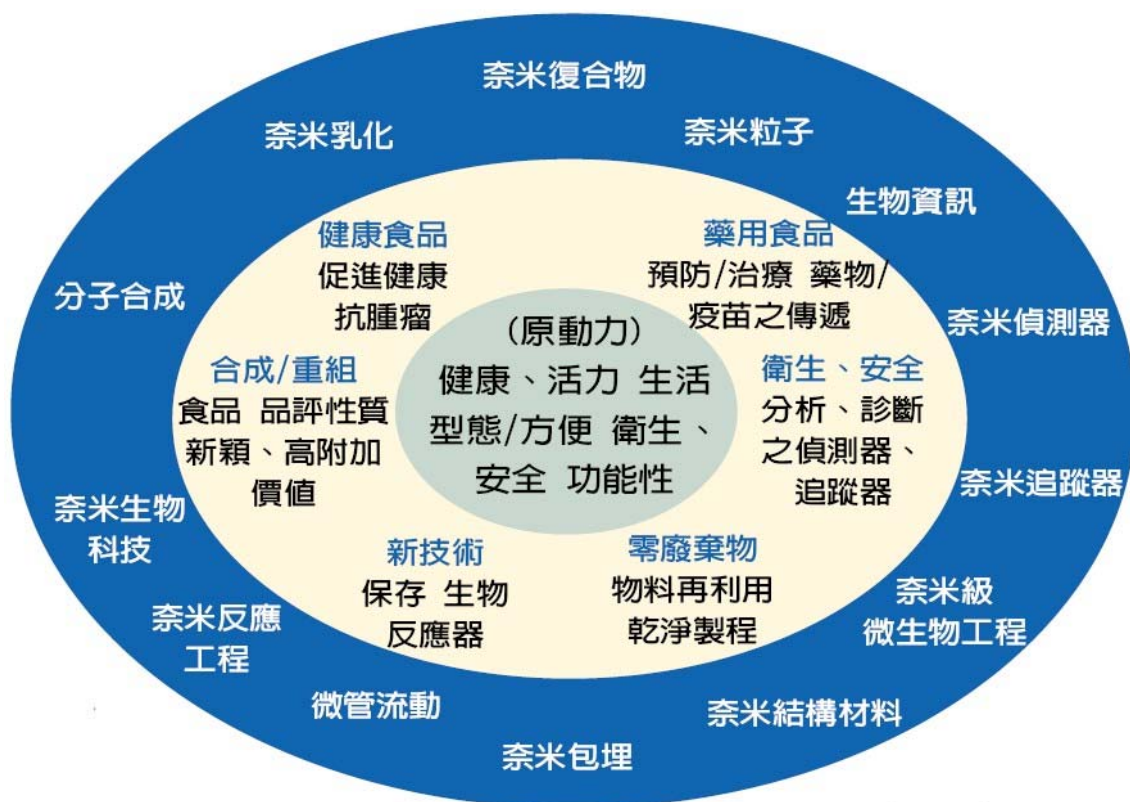


圖2-3 奈米科技在食品科技上之應用

Fig.2-3. Application matrix of nanotechnology in food science and technology.

(葉，2004)

2.4. 生物可分解材料

自西元1869 年第一片人造塑膠賽璐珞問世後，全世界就掀起了材料革命(周，2002)。並隨著石油世紀的到來，塑膠製品可以說是20世紀石化工業最大的成就之一，各式各樣的塑膠製品陸續被研發出來且推向市場，並藉由工業化大量生產使成本大幅降低，塑膠相關用品讓人類的日常生活更加便利。塑膠製品以石油為基質，其優點為便宜、重量輕、且加工方便，更重要的是機械性質很好，具有很強的防護性與延展性，對於空氣、水氣有良好的隔絕性，但隨著塑膠用途的不斷擴大和消費量的日益增長，塑膠廢棄物也與日俱增，這對環境生態而言，是一沉重負擔。目前塑膠廢棄物主要以焚化、掩埋的方式處理。因為石油化學原料經加工製成的材料，分子穩定不易破壞，即使掩埋了數千年仍然不會分解；若使用焚燒的方式，亦會造成空氣汙染。塑膠廢棄物燃燒所產生的二氧化碳和相關有毒氣體（酸氣和戴奧辛）造成焚化爐腐蝕，亦是造成溫室效應的元兇(周，2002)，對動植物也會造成傷害。近年來由於環保意識的抬頭，使各國政府逐漸重視環境汙染所造成的嚴重問題，並意識到環境永續發展的重要性，加上石油價格不斷飆漲，發展生物可分解材料替代石化材料的產品是必定的趨勢。生物分解性塑膠於使用後，在足夠溼度、氧氣與適當微生物存在的自然掩埋或堆肥環境中，可被微生物分解成水及二氧化碳，可以用來取代傳

統塑膠材料，解決日趨嚴重的廢棄物處理問題。

2.4.1 生物可分解性塑膠之簡介

生物塑膠(bio-plastic)又稱為生物可分解塑膠或綠色塑膠，具有天然、無毒和快速分解的特性，符合低污染、可回收、省能源的目標(楊，2003)。其成分是以天然的高分子、脂肪族之聚脂類或生物材料為基質，如：澱粉、蛋白質、聚乳酸、微生物等，製造出完全可被生物分解之塑膠材質(Petersen and others, 1999)。生物可分解材料於使用後，藉由環境中普遍存在之微生物吞噬、消化等作用，將其完全分解成二氧化碳和水，可用來滋養微生物、植物與動物，原料來源可不斷重複取得(Tharanathan, 2003)。

而生物塑膠依產品分解率多寡而區分為部分生物分解及完全生物分解。(楊，2003)

a. 部分生物可分解塑膠

早期的生物塑膠是於傳統塑膠中添加澱粉、纖維素及碳水化合物等天然高分子成分，這些天然高分子在環境中會受到微生物吞噬、崩解，導致塑膠形成多孔性結構已達到分解之目的，但殘留的塑膠碎片則無法分解，依然有塑膠碎片殘留的問題。

b. 完全生物分解塑膠

完全生物分解塑膠是目前發展重點，是由微生物所形成的生物高分子

或天然資源組成，於使用後，在足夠的溼度、氧氣與適當微生物存在的自然掩埋或堆肥環境中，可被完全分解成二氧化碳和水，不會造成環境的負擔。

2.4.2 生物塑膠其製造方法分類與相關產品

生物可分解高塑膠製造上也可被區分成三大類(楊, 2003; Petersen and others, 1999; Sorrentino and others, 2007)，每一類方法之特性敘述如下：

a. 微生物合成型

自然界中許多微生物會在體內形成聚酯或聚氨基酸以作為儲存能量之物質，利用生物合成之方法，使這些微生物在最佳條件下有效的發酵形成聚酯，如聚羥基烷酯 (Polyhydroxyalkanoate; PHA)，在自然界中有微生物會分解此種聚酯作為營養來源，符合生物可分解性

b. 化學合成型

化學合成主要使用的原料是脂肪族聚酯及水溶性高分子材料，這兩種高分子材料在水分保持力、機械強度、加工性、熱塑性及其他物性上與傳統塑膠類似，且可以被微生物分解。如聚乳酸(Polylactic Acid; PLA)、聚己內酯 (Polycaprolactone; PCL) 等。

c. 天然高分子型

利用自然界生物體中存在的天然高分子材料製造成，如澱粉、纖維素、甲殼素等，其具有微生物可利用之碳源，所以生物分解性高，且天然物質來源廣泛，成本較低，但此類物質分子間鍵結強度較弱，須透過化學修飾來改變分子結構，改善機械強度。

PHA是利用糖或油質以微生物菌發酵後再聚合而成的一種線性聚酯，在這個族群中超過百種以上的單體可以相聯結而呈現各種不同材料的特性，可以形成熱可塑性塑膠或彈性體，熔點在40~180°C之間。PHA 當中又以聚羥基丁酯 (Poly(hydroxybutyrate); PHB)為主。PHB 是高結晶性材料且具有熱塑性，特性與PP很類似，但較堅硬易碎，延展性較差 (莊，2003；Potter and Steinbuchel, 2005)。PLA是將玉米、小麥、大麥、甘薯等物質中澱粉發酵，在發酵過程中澱粉轉化成醣類時會產生乳酸，將乳酸經聚合作用即可得聚乳酸，其機械強度可與PP、PET比擬，但延展性較差，且製程複雜，原料需經過發酵、酸化、分離純化、聚合等步驟，成本較高。(Bastiolo, 2001; Halley and others, 2001)，此外製造過程中所產生的廢水問題消耗之能源亦可能衍生環保問題。PCL是一種以石油為原料化學合成的一種熱塑性結晶型聚酯，雖然不是取材於可重複取得的天然原物料，但卻是一種可完全生物可分解的聚合物。利用 ϵ -己內酯經開環聚合，即可生

成聚己內酯，機械特性佳但熔點低(約58~60°C)，常與其他材料混合使用(戈，2003；Avella and others, 2000; Cabedo and others, 2006)。目前在市場上已可見到以上生物塑膠相關產品，但這些產品仍無法普及，其原因在於面臨的成本過高的問題。

澱粉是目前最被看好的生物可分解材料，普遍存在於自然界中，年產量大且價格較低(Gonera and Cornillon, 2002; Smits and others, 1998)，製程簡單不會產生環保問題，目前最大的缺點是機械性質不佳，無法與塑膠製品相比。生物可分解材料發展初期將澱粉加入傳統塑膠材料中，成為部份可分解塑膠，該類材料存在著生物材料與傳統塑膠相容性的問題(Kim, 2003; Ratto and others, 1999)，使產品機械性質變差，且環保問題仍然存在，導致該產品的應用有限。最近幾年的發展是將澱粉(有機)與粘土(無機)混合形成複合材料(Avella and others, 2005; Wilhelm and others, 2003; Zhang and others, 2007)，然有機材料與無機材料普遍存在著相容性的問題(Chen and Evans, 2005; Avella and others, 2005)，由於材料的性質不相同，因此材料之間會有相分離(phase separation)的現象，造成交聯性降低，機械性質差。

澱粉與纖維素皆為生物可分解之天然高分子，兩者分子結構相似，單

體皆為葡萄糖，只是鍵結方式不同(Tharathan, 2003)，纖維素為世上含量最豐富的天然高分子，普遍存於植物的細胞壁，具有保護及支持作用(Saha, 2004)，若將澱粉與纖維素混合形成複合材料，應可改善其機械強度，且無相容性的問題。複合材料不僅結合了個別材料的性質特徵，也同時受到此複合材料的相形態(Phase Morphology)、界面性質(Interfacial Properties)及微粒尺寸大小(Particle Size)所影響。而分散相的粒徑尺寸遞減，混合效果越好，界面的作用力也會增加，進而力學上補強的效果會更好，複合材料的機械強度及機械性質也更為優異(Sorrentino and others, 2007)。將澱粉與纖維素奈米化後，增加其總表面積與粒子數，增加表面官能基(氫氧根基團)的暴露，提高單體間之交聯程度，加強材料的網狀結構，為生物塑膠帶來一些新的發展。

2.5. 材料與特性

2.5.1. 澱粉

澱粉是許多食品中的主要成分，也是人體熱量的來源，廣泛地存在於植物體中，為植物儲存能量的形式，目前市售的澱粉主要由玉米、小麥、馬鈴薯或樹薯分離而得。玉米的生產供應量穩定及多種，且具備多樣理化特性的基因變異株，所以玉米澱粉是目前最常被使用於食品加工與工業製造的生物性原料。澱粉是由直鏈澱粉（以 D-glucopyranose $\alpha 1 \rightarrow 4$ 鍵結而成）與支鏈澱粉（以 D-glucopyranose $\alpha 1 \rightarrow 6$ 鍵結而成）所組成的部份結晶物質。Gallant and others (1997)指出澱粉顆粒(圖 2-5)為半結晶結構 (semi-crystalline)，含有結晶區 (crystalline region) 和不定型區 (amorphous region)，半結晶結構先聚集成 blocklet 的結構，較小的 blocklet 組成半結晶鬆散區域 (semi-crystalline soft region)，較大的 blocklet 組成結晶緊密區域 (crystalline hard region)。而不定型區則由部分直鏈澱粉 (amylose) 與脂質 (lipid) 及支鏈澱粉 (amylopectin) 部分分支所組成。澱粉顆粒結晶結構是由支鏈澱粉以非結晶區 (amorphous region) 與及結晶區以環狀交錯組成，其中夾雜螺旋狀存在的直鏈澱粉在非定晶通道 (amorphous channel) 以及一些微小的孔洞 (pore)。結晶薄層與非定晶薄層所組成的 blocklet 大約為 20-500 nm，整個澱粉顆粒大約為 2-100 μm (Gallant and others, 1997)。依

據 X-ray 繞射圖譜的差異，澱粉顆粒的結晶結構被區分為 A、B、C 三種型式 (Belitz and Grosch, 1999)。穀粒來源的澱粉顆粒大多屬於 A 型，馬鈴薯、某些熱帶植物根部的澱粉和直鏈澱粉含量較高的澱粉屬於 B 型，部分熱帶植物根部或種子和豆類澱粉屬於 C 型，澱粉顆粒的結晶度大約為 15-45% (Zobel, 1988)。

澱粉粒在充足的水分環境下受熱，隨著溫度的提高，澱粉內部分子運動加劇，較高的能量破壞澱粉分子內氫鍵，本身澱粉粒結構越來越鬆散，溶液中的水分子漸漸進入澱粉粒結構中，澱粉粒吸水膨潤，最後崩解，直、支鏈澱粉相繼流出形成澱粉糊液，即為所謂澱粉糊化(gelatinization)。一般認為，直鏈澱粉具有良好的成膜特性(Wolff and others, 1951)，且直鏈澱粉膜較支鏈澱粉膜具有較佳的機械強度(Rindlav-Westling and others, 1998)。

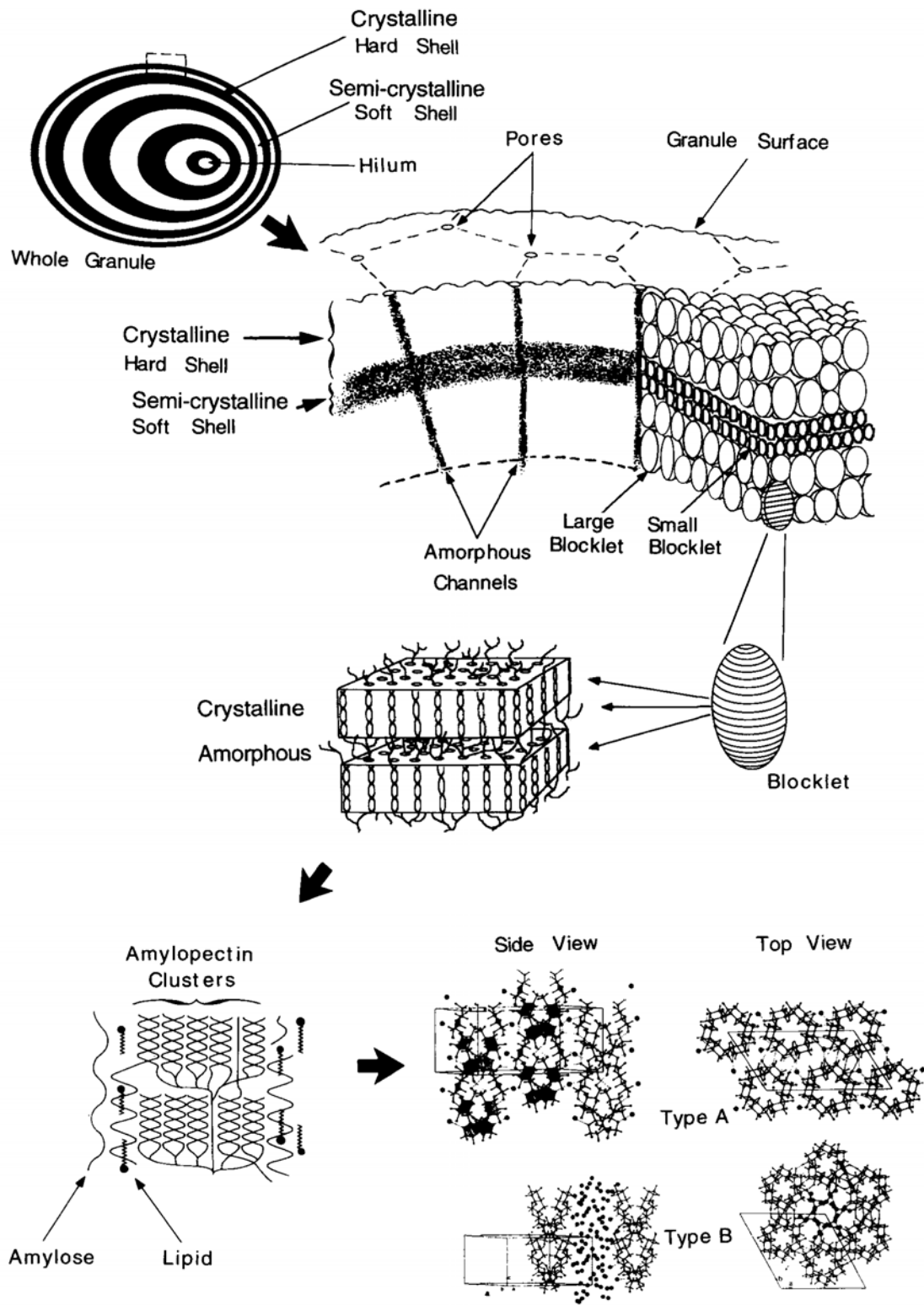


圖2-4、澱粉粒結構

Fig.2.-4. Overview of starch granule structure. (Gallant and others, 1997)

2.5.2. 纖維素

纖維素為世上含量最豐富的天然高分子，自然界每年產量約為四千萬公噸，一般存於細菌、藻類、植物的細胞壁，占細胞壁組成約 50%以上，具有保護及支持作用(圖 2-5)。商用的纖維素來源主要為木頭、竹子、和棉花(表 2-3)，其中棉花的纖維素含量最高，約佔 94 %。纖維素是由 D-glucopyranose 以 $\beta 1 \rightarrow 4$ 鍵結而成的聚合物 (圖 2-6)，平均聚合度約 10,000 左右(Fan and others, 1987)。纖維素分子鏈上為數眾多的 OH 基，在一定條件下形成大量氫鍵，對纖維素的物理、化學特性有重大影響 (陳與鄔，1980)。纖維素內部的直線結構，使分子間易於平型排列，也由於外在和內部分子的氫鍵作用而形成堅硬、不易溶解的結晶性質，於氫鍵較弱，因排列較無序形成非結晶區(圖 2-7)，有研究指出粗麻纖維經球磨 300 分鐘後結晶度指數下降 15 % (Ouajai and Shanks, 2006)。

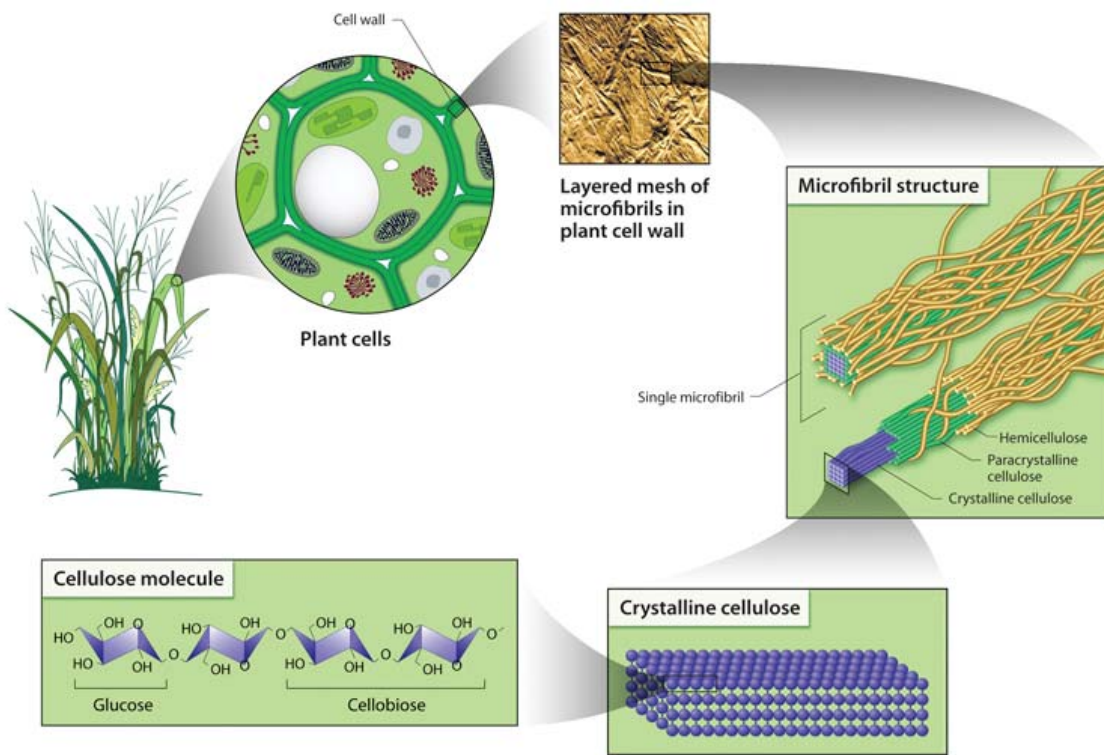


圖 2-5 纖維素結構及其來源

Fig. 2-5. Cellulose structure and its source.

(Saha, 2004)

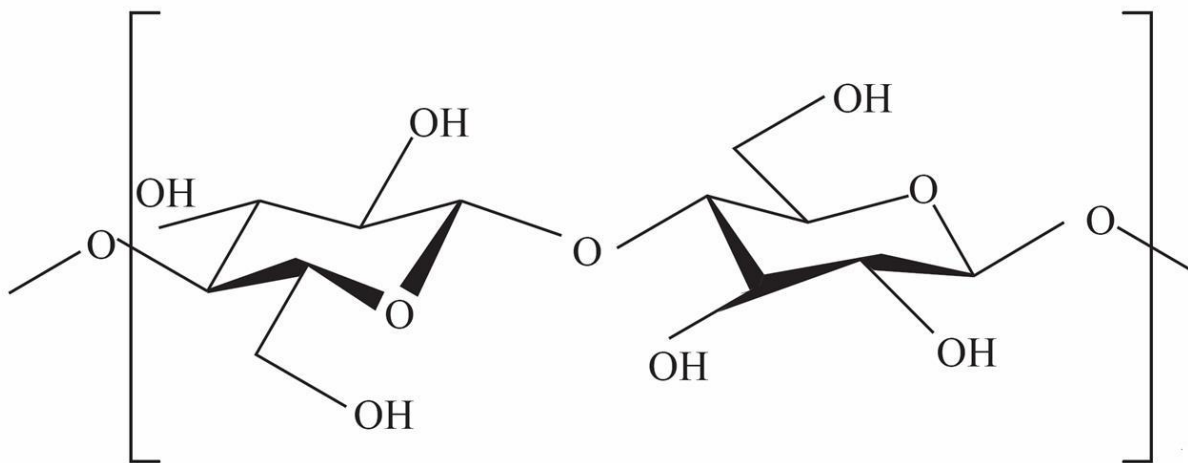


圖2-6 纖維素單體的結構

Fig. 2-6. The structure of cellobiose.

(BeMiller and Whistler, 1996)

表 2-3 植物中纖維素的含量。

Table 2-3. The content of cellulose in plants.

Source	Cellulose (%)
Cotton	94
Hemp	77
Flax	75
Kapok	75
Sisal	75
Ramie	73
Jute	63
Wood (coniferous or deciduous)	50
Bamboo	40-50
Straw	40-50



(Mark, 1999)

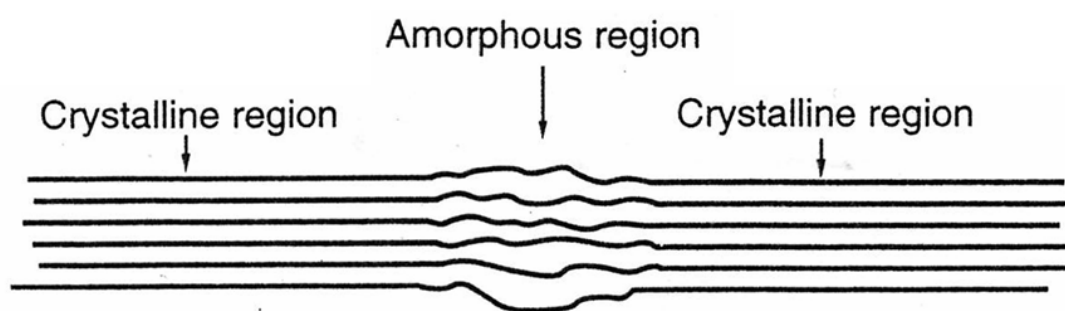


圖 2-7 纖維素的結晶與非結晶區。

Fig. 2-7 Crystalline and amorphous area of cellulose.

(Beguin and Aubert, 1994)

2.6. 粒徑量測

粒徑量測原理是利用電子束、離子束、X-ray 與探針等，與樣品表面或內部作用後，偵測其作用後產生之訊號，依其訊號種類，處理後可形成影像、訊號圖、圖譜等，可得知樣品表面或內部之微結構影像、元素成分、結晶構造等訊息。奈米科技是科學發展的新領域，很多結構與特性並不為人所了解，因此，藉由量測技術，對結構與表徵的量測與分析，物理化學性能量測，乃至於對於奈米結構在原子、分子尺度下的操縱、控制與建構等，在此扮演著舉足輕重的角色。奈米粒子具有相當高的比表面積與表面能量表現出不同於大顆粒時的性質，但因凡得瓦力(van der Waals force)的作用與高表面積的關係，粒子間很容易再聚集成大分子，造成奈米粒子的不穩定，引發粒徑量測時的困難度。表 2-4 列舉 13 種用於奈米粒徑量測的技術、量測範圍、優缺點與各自適用的樣品(Powers and others, 2006)。由於本實驗採用的溼式研磨，粒徑分佈較廣，故採用的量測技術為靜態光散射。

表2-4 量測奈米/次微米粒子粒徑的技術。

Table 2-4. Ensemble particle sizing techniques applicable to nano/submicron particle.

Sizing technique	Nominal size range	Advantages	Disadvantages	As-dosed	
				Suspension in biological fluid	Aerosol
Dynamic light scattering ^{a,b}	4 nm–6 µm	Ensemble method, can also be used for zeta potential	Less reliable as size distribution broadens	Yes	Maybe
Centrifugal sedimentation ^{a,b}	5 nm–10 µm	Good for broad size distributions	Cumbersome	Yes	No
Laser diffraction/Static light scattering ^b	40 nm–3 mm	Broad dynamic range—wet or dry measurements	Assumes spherical particles; shape effects unknown	Yes	Yes
Low pressure impactor and electrical low Pressure Impactor (ELPI) ^f	20 nm – 10 µm	Measures aerodynamic diameter	Dry low pressure technique, small sample sizes	No	Yes
Scanning/differential mobility analysis ^b	2 nm–2 µm	Good for size distributions	Dry low pressure technique, small sample sizes	No	Yes
Field flow fractionation ^b	2 nm–200 µm	Good resolution of size distributions	Must be used in conjunction with other techniques (e.g., light scattering)	Yes	No
Size exclusion chromatography ^{c,d}	1 nm–2 µm	Good resolution, small sample volume	Slow; requires good calibration	Yes	No
Acoustic Techniques ^e	20 nm–10 µm	Good for concentrated systems	High concentration required (>1wt%), poor resolution	Yes	No
Electron microscopy ^{a,f}	0.3 nm– several microns	Good resolution and imaging	Artifacts from sample preparation and vacuum	Possible with cryo-techniques	No
Time of flight Mass spectroscopy ^g	1 nm–3 µm (100 to >100MDa)	Can be used with laser ablation for particle chemical composition analysis	Expensive; sampling difficult; multiple detectors required for full range	No	Yes
Atomic force microscopy ^b	5 nm–several microns	Good resolution and 3-D imaging (wet or dry)	Can only see surface; prone to tip-induced artifacts; tedious	Maybe	No
Specific surface area ^h (BET, titration, diffusion charging)	5 nm–several microns	Straightforward and applicable to most systems.	Particle size is estimated based on monodisperse spherical assumption with no porosity	Titration techniques only	Yes (diffusion charging)

^aBootz *et al.* (2004); ^bJillavenkatesa and Kelly (2002); ^cFritz *et al.* (1997); ^dBootz *et al.* (2005); ^eDukhin *et al.* (1999); ^fSjostrom *et al.* (1995); ^gBorchert *et al.* (2005); ^hLowell *et al.* (2004); Burtscher (2005).

(Powers and others, 2006)

2.6.1. 靜態光散射

靜態光散射原理是利用不同粒徑的粉體對入射光源有不同散射角度的特性進行偵測，當試樣粒徑較小時，雷射光繞射圖形較為明顯。內部設計的原理主要是利用白光光源經濾光後，選定特定波長以用來判定各種特定粒子的數目，最後再經由一道藍光雷射進行小粒徑量測，以完成粒徑分布量測。其應用不限於濕式樣品，亦可用於乾式樣品或試噴霧型態測量(蘇，2004)。配合Mie理論散射的條件及多角度偵檢器配合，使偵測範圍擴大到約50 nm 到數千微米。優點為：量測快、再現性佳、偵測範圍廣(目前市售儀器量測範圍可達20 nm~2000 μm)，並以循環方式通過光源來完成測量。缺點:Mie 理論需要懸浮液的折射率、吸光值等參數，若參數不易取得，會有分析上的困難。另外，此分析原理是假設粒子為球形的狀態，所以會忽略粒子為非球形時對散射光之影響(Bootza and others, 2004；Jillavenkatesa and Kelly, 2002)。

2.6.2. 粒徑分佈

粒徑分布是指不同粒徑之粉末顆粒在總量所佔之百分比，常用的計量方法是粒數平均粒徑(number mean diameter)與體積平均粒徑(volume mean diameter)。

粒數平均粒徑：所有粒徑的總和除以粒子總數。(呂與戴，1998)

$$d_{nm} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \dots\dots\dots(1)$$

體積平均粒徑：並無特殊的物理意義，是著重於體積上的加權，加強大體積粒子對平均粒徑造成之影響。

$$d_{nm} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \dots\dots\dots(2)$$

由圖2-8所示(于，2008)，若懸浮液中總共含有1,000,001 顆粒子，其中1 顆粒徑為1000 nm，其餘1,000,000 顆粒徑皆為10 nm，其小顆粒總體積會與1顆大顆粒體積會相等，以方程式(1)計算整體的粒數平均粒徑為11 nm，但體積平均粒徑則為500 nm，兩者在不同的平均粒徑上相差甚大。由此例可知，雖同為平均粒徑，但由於兩者計算方法不同所以存在差異，因此在提及懸浮液的平均粒徑或粒徑分佈時，須明確指出是以何種方式表達，或將兩者之數據一併呈現比較。

The Number/Volume relationship

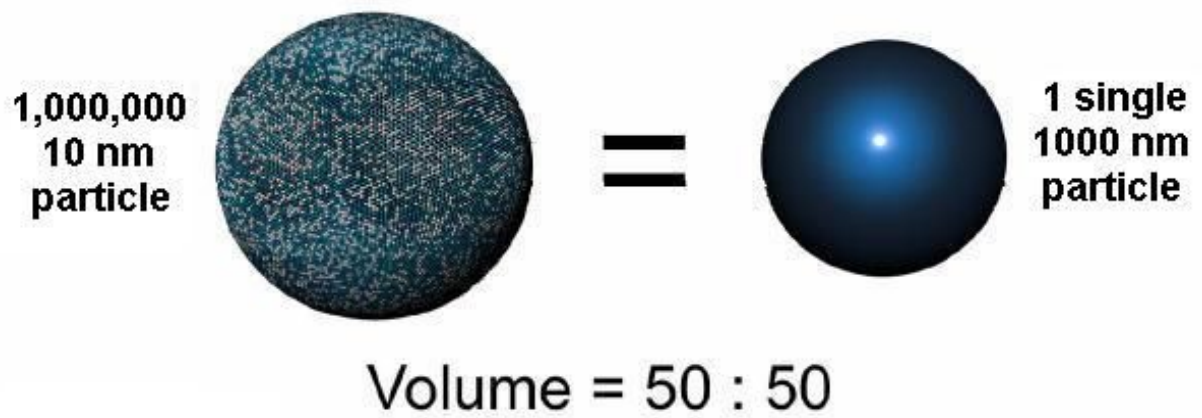


圖2-8 粒數與體積間之關係

Fig. 2-8. Relationship between number and volume.



2.7. 顯微結構觀察

一般人類裸視所能看到的極限約為 $200\text{ }\mu\text{m}$ ，藉由光學顯微鏡能觀察的極限約為 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ，電子顯微鏡可觀察到 10 nm 的粒子，可以幫助我們了解研磨過後的型態。

2.7.1. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡其原理利用一電子槍產生電子後，經一序列上部電磁透鏡將電子束加速、聚焦於樣品上，與物質作用產生穿透電子後，經電磁透鏡聚焦於螢光版成像，並配合繞射電子所成的繞射圖形比對觀察樣品。因此其優點主要不僅可量測粉體粒徑大小，主要針對材料的微結構分析、結構缺陷觀察及材料元素分析等多項功能。其缺點是該項儀器相當昂貴，另外因為電子束的產生需要一定真空度的環境要求，所以樣品準備相當麻煩，同時樣品的厚度（約 $500\sim 1000\text{ nm}$ ）及樣品大小亦是相當要求，需考慮取樣上問題。(Bootz and others, 2004; Park and others, 2005; Vogel and others, 2003；蘇，2004)

2.7.2. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

SEM 基本原理與TEM 相似，均以電子槍產生電子經加速，再由磁透鏡聚焦，並通過一組控制電子束的掃描線圈，最後撞擊樣品接收所產生訊號。而SEM 與TEM 最大區別在於接收訊號不同，SEM 所接收訊號為經電子碰撞樣品表面所產生的二次電子(secondary electron)。

這是一種低能電子，其產生數量對試樣表面形貌有極大敏感性。SEM的優點是可觀察粒徑大小、粒徑分佈、粒子形狀、表面型態。掃描式電子顯微鏡是奈米材料顯微形貌觀察方面使用最廣泛的分析儀器。其影像解析度極高，目前最佳解析度達0.6nm；並具有景深的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的樣品，其缺點則是取樣不均勻時，其粒子大小會有誤差，使得所觀察到的影像全部都是大顆粒或小顆粒 (Bootz and others, 2004；蘇，2004)。

2.8 流變學



流變學是一門探討物質的流動(flow)與形變(deformation)的科學，一般物質的形變分成兩類，分別是固體的彈性形變及液體的流動形變。對固體而言，流變學主要探討應力(stress)及應變(strain)之間的關係。對液體而言，流變學主要探討剪切應力(shear stress)、剪切應變(shear strain or shear rate)及黏度(viscosity)之間的關係。

2.8-1 流體的分類

物質的流動是受到正切方向的力所造成，而流體在流動時，其剪切應力(shear stress)、剪切應變或剪切速率(shear strain or shear rate)及黏度(viscosity)之間的關係，即為流體流變學所探討的範疇。牛頓流體只佔

所有流體中極小部份，自然界中具非牛頓特性的流體 (non-Newtonian fluid) 極為普遍，尤以材料加工時所處理的對象。根據流體是否遵守牛頓定律，可將流體粗分為牛頓流體及非牛頓流體(圖 2-9)。依照流體剪切應力對剪切速率變化的關係對流體做分類，如牛頓流體(Newtonian fluid)、賓漢流體(Bingham fluid)、假塑性流體(Pseudoplastic fluid)等如圖 2-10 所示。

牛頓流體： $\tau = \mu \dot{\gamma}$

τ 為剪切應力、 $\dot{\gamma}$ 為剪切應變、 μ 為黏度，牛頓流體的黏度不隨剪切應變而變，定溫定壓下 μ 為常數，與時間或剪切應變均無關。所有的氣體，以及低分子量液體，如水、酒精、甲醇、苯等，因分子間作用力較小，故可其流變性可遵守牛頓黏度定律。

而非牛頓流體依照流體剪切應力對剪切速率變化的關係又可分為 shear-dependant(黏度隨剪切應變而變)與 Time- dependant(黏度隨著剪切應變時間增加而改變)。shear-dependant 又分為 shear thinning fluid(剪切應變增加時,流體的黏度會降低)與 shear thickening fluid (剪切應變增加時,流體的黏度會升高)。Shear thinning fluid(剪切致稀性流體)分為擬塑性流體(Pseudoplastic fluid)與賓漢流體(Bingham fluid)。擬塑性流體是很常見的非牛頓流體，當流體所受剪切應變增加時，其所反應的剪切應力增加幅度持續減小，稱為剪切致稀性(shear-thinning)，許多高分子

溶液、油漆、洗碗精等居具有此依特性。賓漢流體可視為擬塑性流體的一種，當 τ (剪切應力)小於某一特定值 τ_0 時幾乎是不流動的，其行為幾乎可視為固體；而當 τ 大於 τ_0 後，則開始流動，流變行為接近牛頓流體。包括牙膏、巧克力漿、污泥、疏浚污泥；如牙膏在未經擠壓前具有固體之特性，而可堆放陳列出售，但使用時，其受一定程度剪力擠壓後即可順利流出(劉，2005)。可用如下一般性方程式(Herschel-Bulkley equation)綜合擬塑性流體與賓漢塑膠之行為，Herschel-Bulkley流體具有降伏應力，是賓漢及擬塑性流體的推廣。

Herschel-Bulkley equation：

$$\tau = \tau_0 + k \left(\dot{\gamma} \right)^n$$

式中有三個參數來描述其流動行為，分別是降伏應力(τ_0)、黏滯係數(k)及流動指標(n)。此種流體的黏度隨剪切應變增加而變小，亦為切變致稀性流體。(Herschel and Bulkley, 1926)



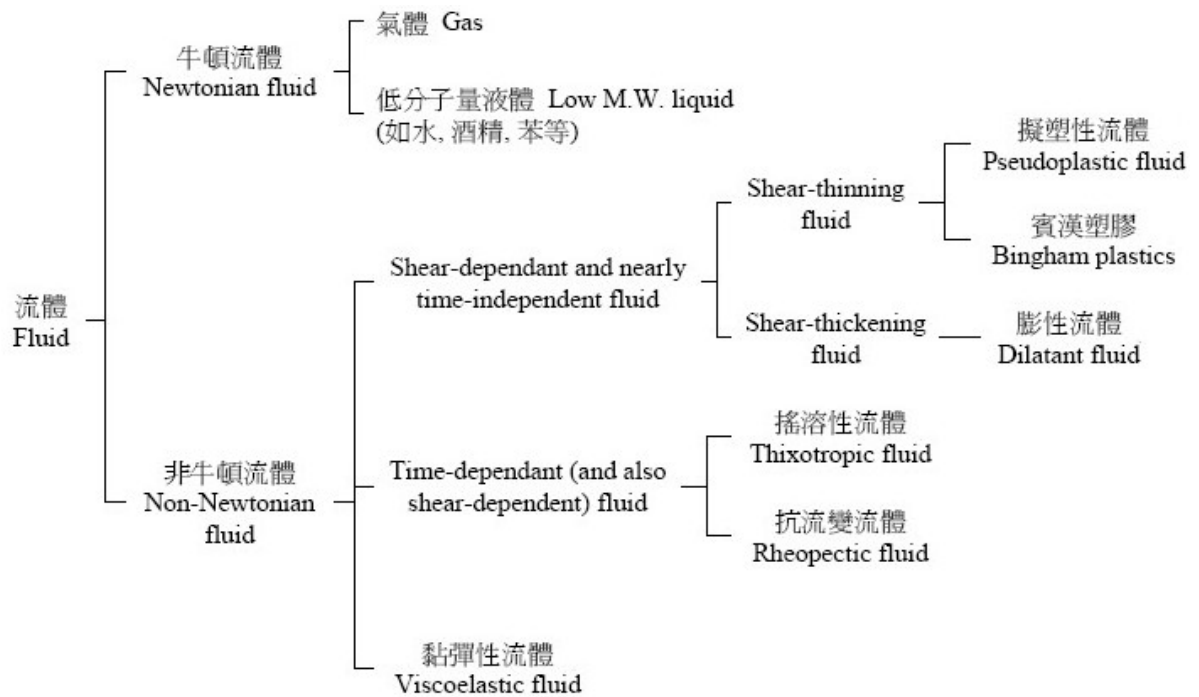


圖 2-9 流體的分類

Fig. 2-9 Classification of fluid.

(劉 2005)

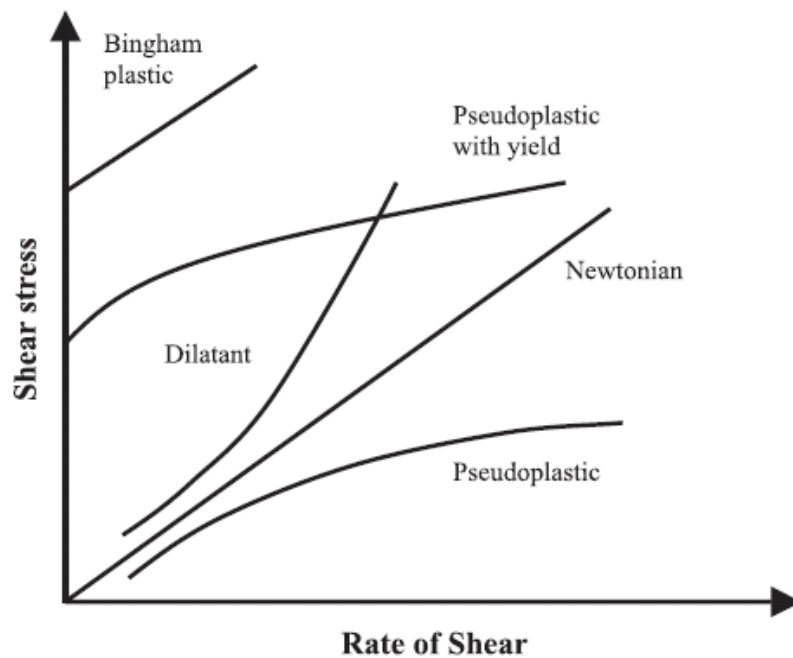


圖 2-10 流體的行為

Fig. 2-10. Behavior of fluid.(Shear stress versus shear rate curves for time-independent non-Newtonian slurries) (He and others 2004)

2.8-2. 靜態測試

物質的流動是受到正切方向的力所造成，流體在流動時，其剪切應力(shear stress)、剪切速率(shear rate)及黏度(viscosity)之間的關係，為流體流變學所探討的範疇。圖2-11 說明經由靜態測試(Stationary tests)來求得流體的黏度、剪切應力和剪切速率間的變化、降伏應力(yield stress)、搖變性(thixotropy)、正向力(normal force)等參數，並探討各參數間的關係，進而控制加工程序及後續應用與發展。



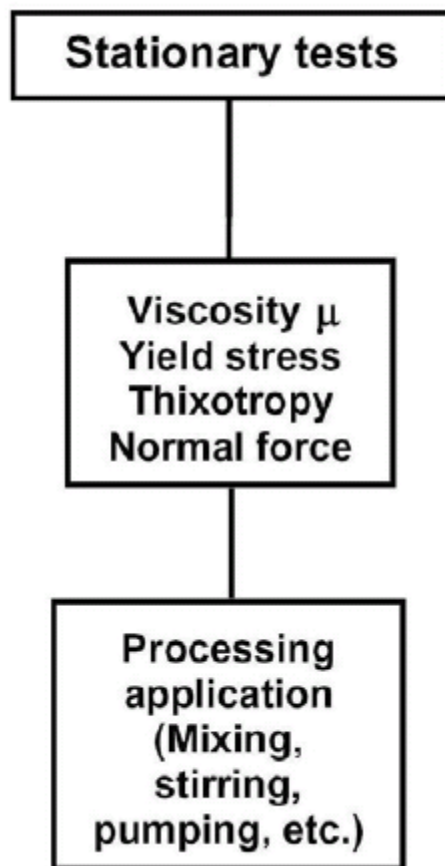


圖 2-11 流體的靜態測試。

Fig. 2-11. Stationary test of liquid.

(Tabilo-Munizaga and Barbosa-Canovas, 2005)

2.9. 薄膜機械性質及測定

在實際應用的環境中，生物性膜能夠承載多少外力衝擊下仍能維持其結構等機械性質都會影響到膜的應用極限與方向。薄膜的機械性質測定是將膜的兩端以夾具固定，以一定的速度與力量將膜拉長，膜斷裂時的拉伸長度及所施予的外力，即代表膜之柔軟性與強度。生物性膜的機械性質與所選用的生物材料結構黏著性及製作方法有密切的關係 (Guilbert and others, 1996)。一般而言，高分子鏈間以越強或越多的分子作用力纏繞交結者，膜越不易被拉斷。膜製作過程中因成膜溶液中之高分子原料種類濃度、使用之溶劑與塑化劑之種類與濃度、乾燥溫度等均有可能導致薄膜中巨分子的空間構型巨分子鏈的交纏情形變化，進而造成對膜機械性質的影響。

參、材料與方法

3.1. 材料

1. 玉米澱粉：Starch from corn, SIGMA-ALDRICH, Inc. (St. Louis, MO, USA)生產。約27% 直鏈澱粉含量。
2. 棉花纖維素：Sigmacell Cellulose, Type 20. SIGMA-ALDRICH, Inc. (St. Louis, MO, USA)生產。原廠提供之比重1.607、折射率1.54。
3. 甘油：Glycerol, Nacalai Tesque Inc. (Kyoto, Japan)生產

3.2. 設備

1. 奈米級介質研磨機：Netzsch-Feinmahltechnik GmbH (Staufen, Germany)生產，型號Minipur，其外觀如圖3-1a所示，研磨室之結構如圖3-1b所示。



2. 雷射粒徑分析儀(laser diffraction particle size analyzer)：

Beckman Coulter(CA, USA)生產，型號LS 230

- i. 粒徑量測範圍0.4 ~ 2000 μm ；
- ii. 分析所採用的數學模式為 Fraunhofer laser diffraction, Mie scattering和PIDS (polarization intensity differential scattering)。

3. 超音波(震盪、除氣)機：Branson Ultrasonics Corporation (CT, USA)

生產，型號Models 3510R-DTH。頻率40 kHz。

4. 震盪器：Scientific Industries, Inc. (NY, USA)生產，型號G-560 (Votex- Genie 2)。

5. 動態流變儀(應力控制型)：TA Instrument (New Castle, DE, USA) 生產，型號 AR-2000ex。

6. 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)：Hitachi (Japan)，型號 S-800。

7. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)：Hitachi (Japan)，型號 H-7100。

8. 質地測定儀(Texture analyzer)：Stable Micro System(Godalming, England) 生產，型號 TA-XT2i。

9. 測微器 (micrometer)：mitutoyo (Japan)生產



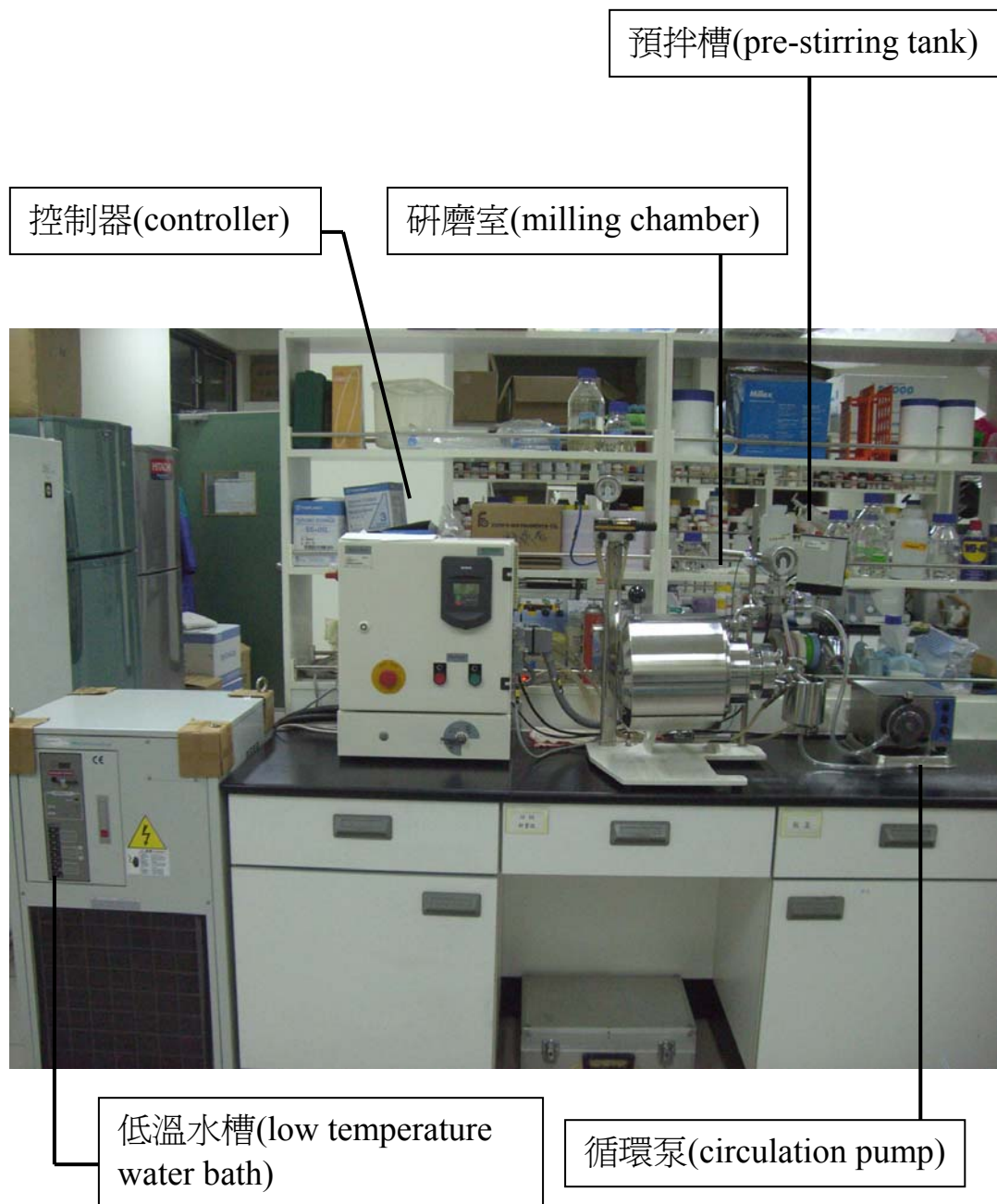


圖3-1a 奈米級介質研磨機。

Figure 3-1a. Nanoscale media milling apparatus.

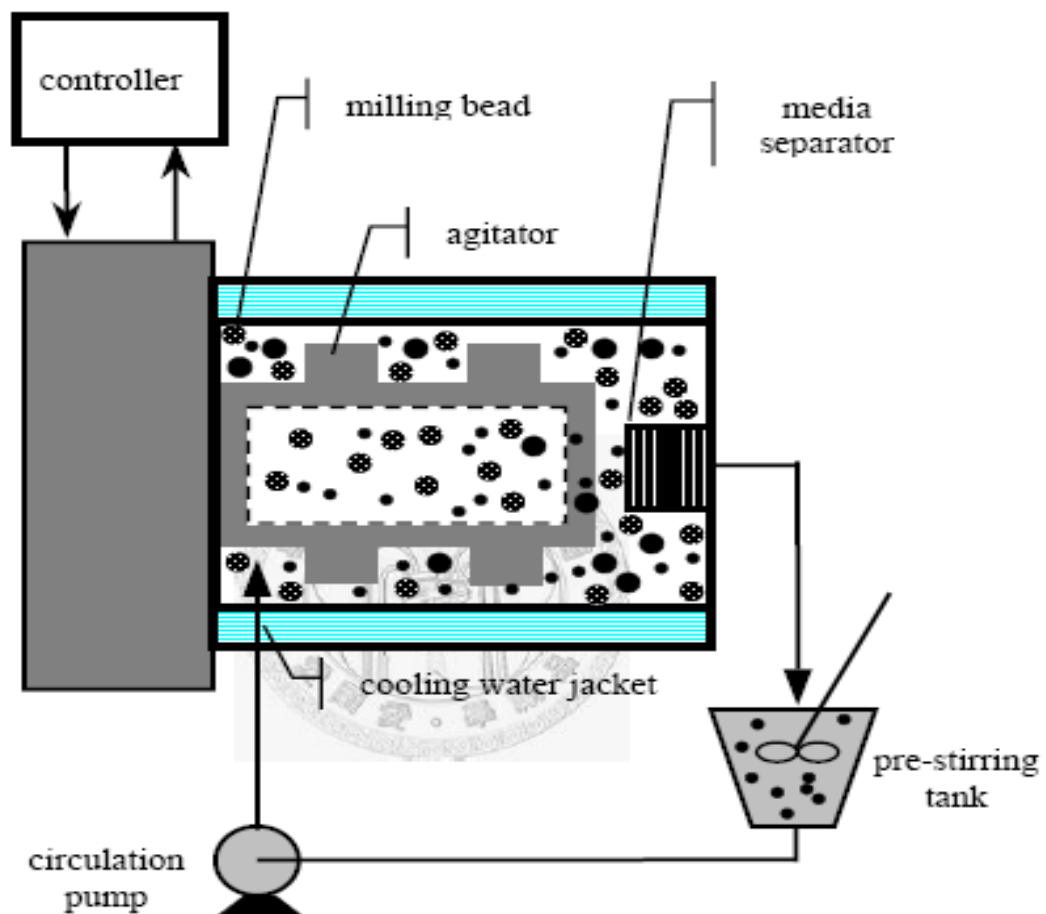
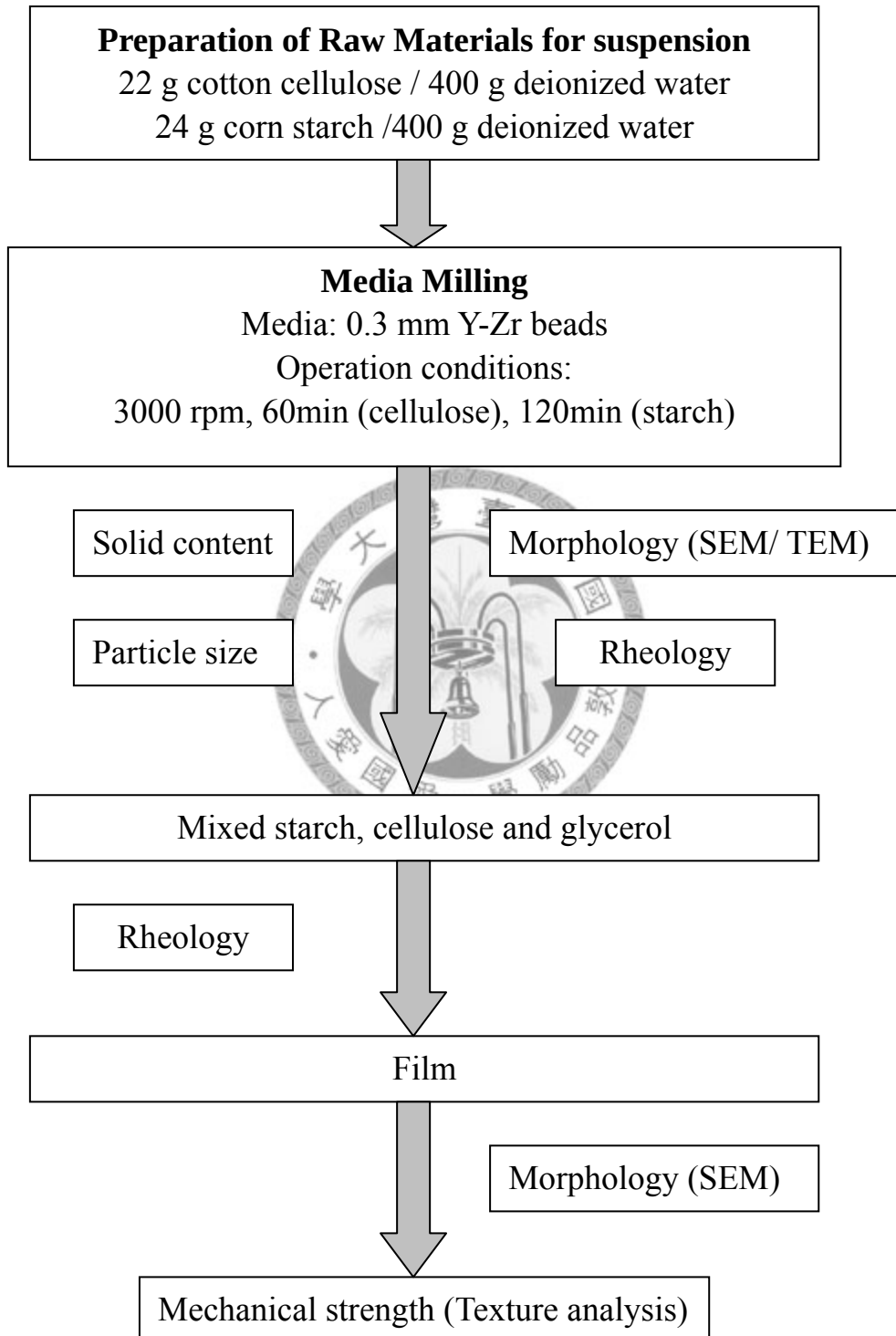


圖3-1b 奈米級介質研磨機設備示意圖。

Figure 3-1b. A sketch of nanoscale medium grinding apparatus.

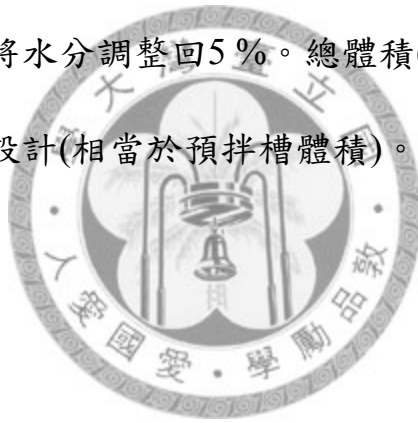
(陳，2006)

3.3. 實驗流程及步驟



3.3.1. 原料濃度

進料濃度為24 g澱粉加400 g之去離子水(重量百分濃度約6%)與22 g纖維素加400 g之去離子水(重量百分濃度約5.5%)。由於Minipur奈米級介質研磨機中的產品回收率與固形物含量隨著濃度愈高造成懸浮液之黏度提高而使回收率及固形量下降，造成研磨後的出料濃度小於進料濃度。後續實驗中澱粉及纖維素會將會以不同比例混合成膜並測定流變性質，濃度不同將會造成實驗變異。故進料濃度將高於5%，並測定產物固形物含量，將水分調整回5%。總體積(約400 mL)的選擇係依據介質研磨機之容量設計(相當於預拌槽體積)。



3.3.2. 介質研磨

研磨機操作參數如下：

- i. 研磨介質：粒徑0.3 mm 之球形鈮鋯珠，比重約6~7。
- ii. 研磨介質填充體積：140 mL (約575 g)。
- iii. 研磨轉子轉速：3000 rpm。
- iv. 研磨室體積：200 mL。
- v. 預拌槽體積：400 mL。
- vi. 循環泵體積流量：600 mL/min

研磨介質採用粒徑0.3 mm之鈮銼珠，實驗採用0.3 mm之鈮銼珠，原因有二。其一，鈮銼珠之硬度高，耐磨性佳，在高轉速、長時間的研磨下，對試樣的污染最低。其二，要將纖維素材料研磨至奈米等級，研磨介質的大小必須0.3 mm以下；0.8 mm之研磨介質在極限的比能下，仍無法將產品達到奈米級之要求。(趙，2004)。介質分離元件的尺寸為0.15 mm，當研磨材料之尺寸大於0.15 mm時，該材料會滯留於研磨室內直到粒徑下降至0.15 mm以下方可隨溶劑流出經循環泵再送回研磨室內。

研磨之詳細步驟如下：

1. 加入140 mL研磨介質鈮銼珠至研磨室中。
2. 加入200 mL去離子水於預拌槽中。
3. 將研磨轉子轉速設定為3000 rpm，循環泵流速設為600 mL/min。
4. 將24 g玉米澱粉或22 g棉花纖維懸浮於150 mL去離子水中再緩慢加入預拌槽。
5. 用50mL之去離子水將殘餘物料加入預拌槽中，開始計時。
6. 每隔30分鐘從預拌槽中取樣。

3.3.3. 澱粉薄膜之製作

澱粉薄膜製備之流程，如圖3-2所示。將澱粉及研磨後澱粉懸浮液與研磨後纖維素懸浮液以不同比例 (10/0、9/1、7/3、5/5, w/w)混合配製成總重為40 g 之懸浮液，總固形物含量為5%。表3-1為各樣品澱粉與纖維素含量與其代號。甘油的添加量為總固形物含量10% (0.2 g)。將澱粉懸浮液置於水浴鍋加熱，溫度達85°C 以上，持續加熱10分鐘，最後將10 g 澱粉糊溶液倒入塑膠培養皿 (內徑為9 mm) 中，於25°C/ 80% RH烘箱烘乾。



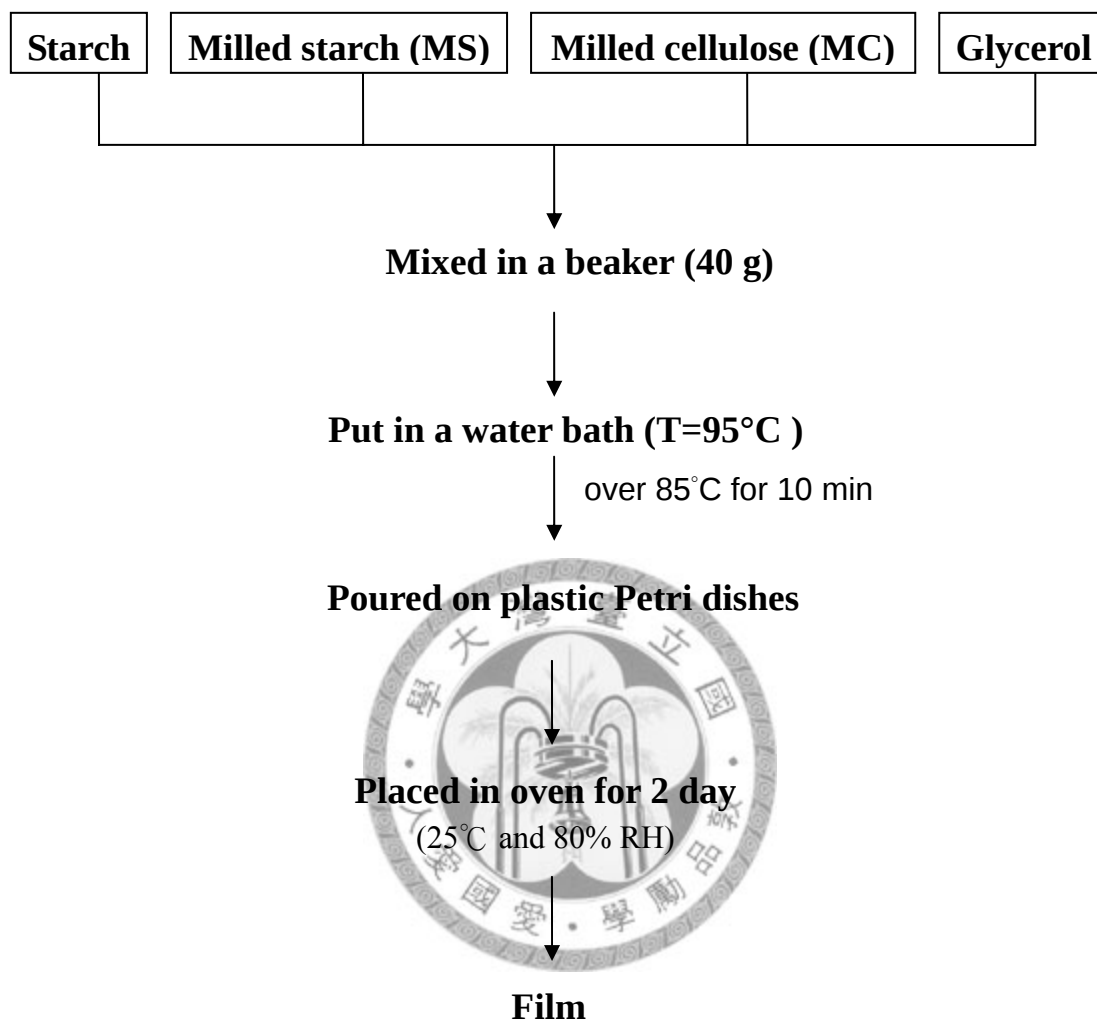


圖3-2 薄膜製備流程圖

Fig 3-2.The flow chart of preparation of film.

表3-1 澱粉懸浮液組成及代號

Table 3-1. Description of starch suspension composition and relative codes.

Native starch	Milled starch	Milled cellulose	glycerol	Sample codes
40	0	0	0	S
36	0	4	0	S-1MC
28	0	12	0	S-3MC
20	0	20	0	S-5MC
0	40	0	0	MS
0	36	4	0	MS-1MC
0	28	12	0	MS-3MC
0	20	20	0	MS-5MC
40	0	0	0.2	S-G
36	0	4	0.2	S-1MC-G
28	0	12	0.2	S-3MC-G
20	0	20	0.2	S-5MC-G
0	40	0	0.2	MS-G
0	36	4	0.2	MS-1MC-G
0	28	12	0.2	MS-3MC-G
0	20	20	0.2	MS-5MC-G

3.3.4. 粒徑量測

粒徑量測儀器為Beckman Coulter (CA, USA)生產之LS 230，粒徑量測範圍0.4 ~ 2000 μm ，光源經濾光處理後，偵測下限可達40 nm。於25°C下，以去離子水在進行儀器背景值較正，所有研磨後之試樣皆在取樣後隨即以去離子水稀釋成100 ppm，試樣於量測期間採流動方式，可避免試樣中粒子因物理聚集或重力堆疊所造成的量測誤差。利用分析軟體(FLEX Software, Microtrac Inc., USA)分析散射訊號，計算粒子之Doppler shifts 以求得粒徑分佈百分比、平均粒徑 (mean particle size) 等粒徑分佈參數。



3.3.5. 流變性質量測

以應力控制型動態流變儀量測懸浮液流動曲線(flow curve)，探討剪切速率、剪切應力、及黏度間的關係，並輔以流體經驗式評估其流動行為。將澱粉與澱粉纖維素懸浮液置於樣品載台(peltier plate)上，以4公分2°角的椎板(cone and plate)在25 °C下預轉(pre-shear) 1 min 後立即進行量測。控制剪切速率先由0 升至500 s^{-1} ，可得懸浮液的上升曲線(up curve)圖。選擇Herschel and Bulkley model來說明流體的性質，並討論剪切應變(shear rate)在100 s^{-1} 的視黏度($\eta_{a, 100}$)。

3.3.6. 顯微觀察

觀察研磨所得奈米粒子之顯微結構，確認粒子粒徑分佈。

- i. 掃描式電子顯微鏡：將研磨後之試樣稀釋10倍後滴於載台上，使用離子覆膜器（Hitachi E101 Ion Sputter）在真空狀態下將溶劑快速抽乾並在樣品表面鍍上金膜。澱粉及纖維素原料則直接取其粉末，塗抹於載台；薄膜取自自然斷裂面或使用液態氮使其脆斷再將黏貼於載台上，於真空狀態下以離子覆膜器將樣品表面鍍上金膜後。以SEM（Hitachi S-800 Field Emmission SEM）於電壓20KV下觀察樣品之表面顯微結構。
- ii. 穿透式電子顯微鏡：將研磨後之試樣稀釋10倍後滴於TEM專用之200 mesh鍍碳銅網 (01800-F, Ted Pella, Inc., U.S.A.)，使其自然乾燥，乾燥後樣品直接以TEM觀察，利用CCD照相系統擷取所需影像。TEM所用之電子源為熱陰極電子槍(LaB₆燈絲)，最大加速電壓為120kV。

3.3.7. 厚度分析

澱粉膜在25℃、50%RH 下平衡一天後，以測微器（micrometer）進行量測。測量十個不同位置薄膜的厚度，計算其平均值，紀錄為澱粉薄膜厚度。

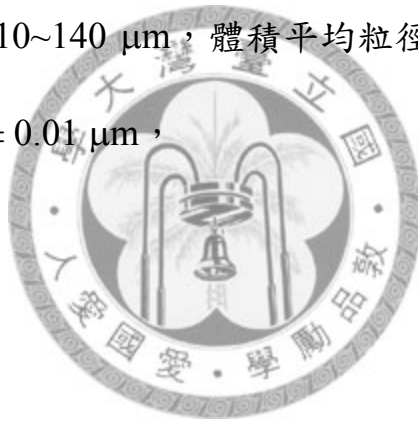
3.3.8. 機械性質分析

薄膜機械性質測定依照部分修改之ASTM Method D882-02 (ASTM, 2002)之方法，以質地測定儀進行測試，將樣品固定於測定探頭 (A/TG) 之夾具上進行膜之延展性 (elongation at break) 與抗張強度 (tensile strength) 測定。首先先將膜裁切為 60×30 mm 啞鈴型大小(上下寬度為30mm，中間則為20mm)，置於 $25^{\circ}\text{C}/50\% \text{ RH}$ 的密閉空間中平衡一天後進行實驗。質地測定儀以5 kg 砝碼進行校正，夾具間距及拉伸速率分別為20 mm 與1.0 mm/sec。 $\text{Elongation at break (\%)} = (\text{DL} \times 100)/\text{L}$ ，其中DL 為膜被拉裂時的伸長量，而L 為膜之原始長度 (20 mm)。 $\text{Tensile strength (kPa)} = \text{F}/\text{A}$ ，其中F 為拉裂膜所需的最大力 (mN)，而A為膜之截面積。最後計算其楊氏模數(Young's modulus)，楊氏模數為材料科學上的名詞，彈性材料承受正向應力 時會產生正向應變。楊氏模數=應力(tensile strength)/應變(elongation at break)，越大表示物體越不容易變形。

肆、結果與討論

4.1. 原料性質

原廠提供之纖維素平均粒徑(未說明為何種平均)為 $20\ \mu\text{m}$ ，澱粉則未提供粒徑資訊。經以靜態光散射粒徑分析儀(Beckman Coulter LS 230)檢測，澱粉粒徑分布如圖 4-1a 與圖 4-1b 所示，非單峰分布，粒徑分佈在 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 之間。體積平均粒徑為 $16.50\pm 0.99\ \mu\text{m}$ ，粒數平均粒徑則為 $9.43\pm 0.22\ \mu\text{m}$ 。纖維素粒徑分布如圖 4-2a 與圖 4-2b 所示，為一單峰分布，粒徑分佈在 $10\sim 140\ \mu\text{m}$ ，體積平均粒徑為 $36.5\pm 0.38\ \mu\text{m}$ ，粒數平均粒徑則為 $5.53\pm 0.01\ \mu\text{m}$ ，



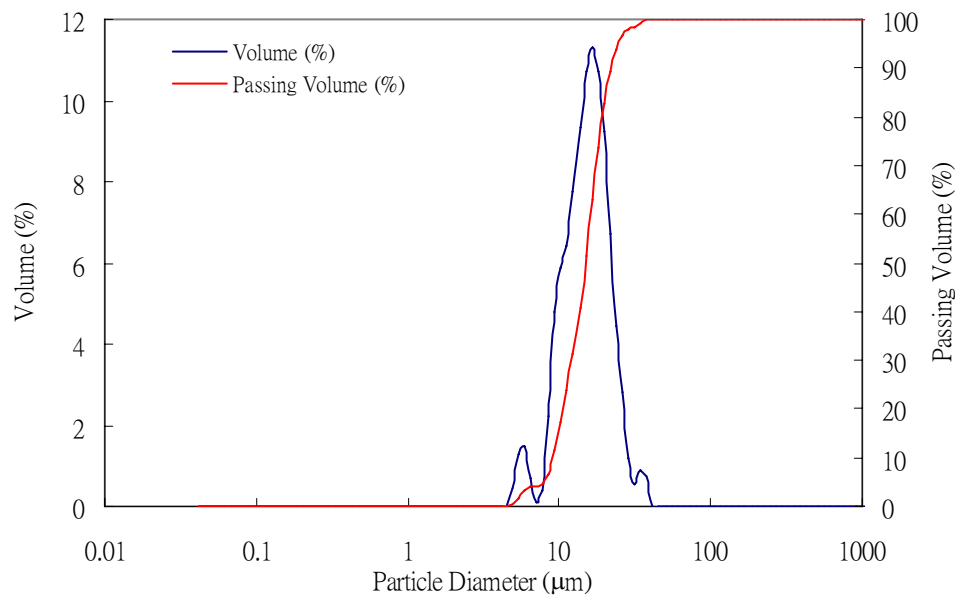


圖4-1a 玉米澱粉之體積粒徑分布圖。

Fig.4-1a. Particle size distribution of native corn starch by volume.

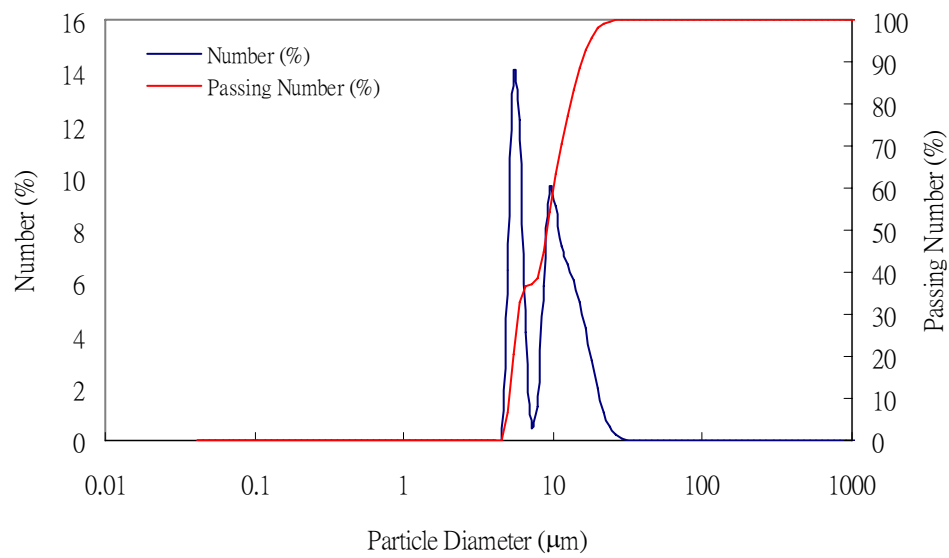


圖4-1b 玉米澱粉粒數粒徑分布圖。

Fig.4-1b. Particle size distribution of native corn starch by number.

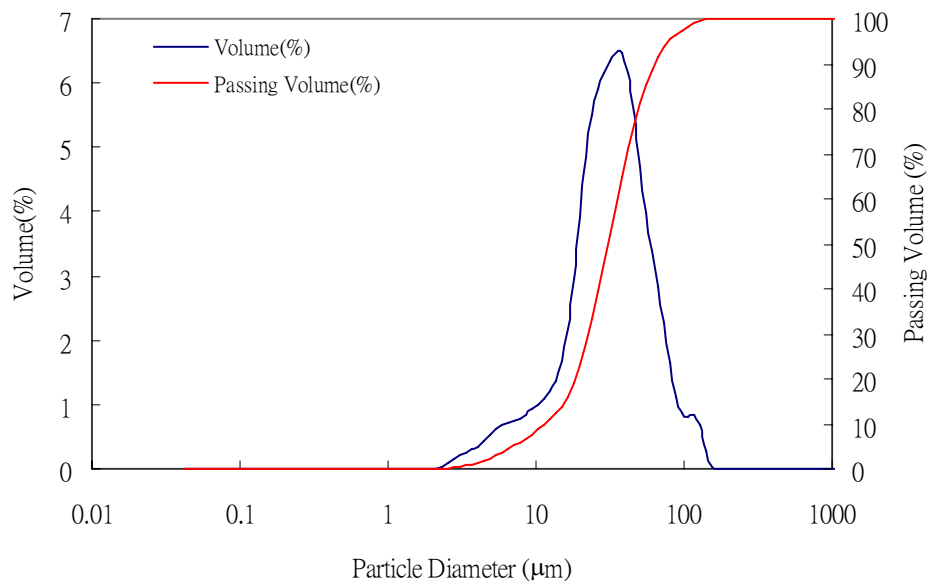


圖4-2a 棉花纖維素之體積粒徑分布圖。

Fig.4-2a. Particle size distribution of cotton cellulose by volume.

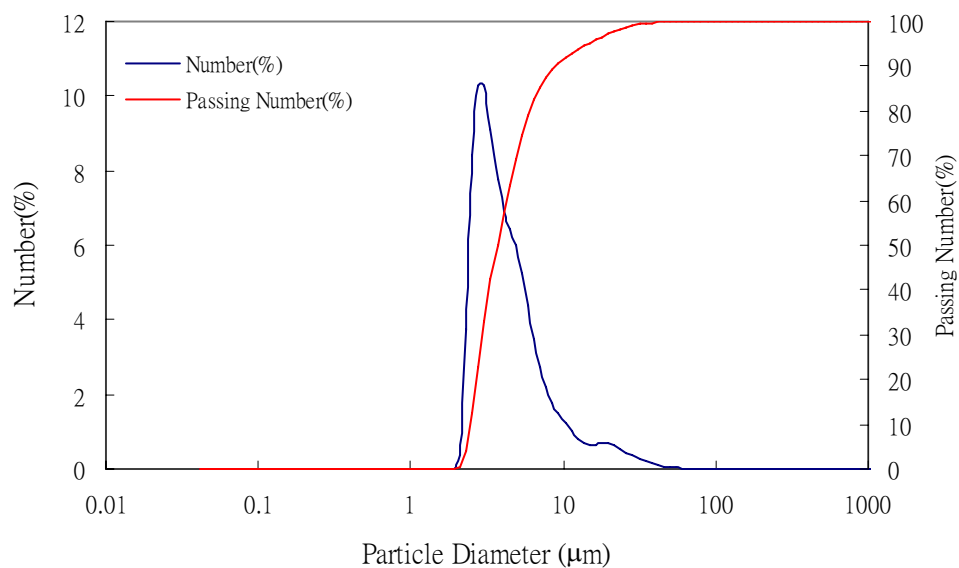


圖4-2b 纖維素原料之粒數粒徑分布圖。

Fig.4-2b. Particle size distribution of cotton cellulose by number.

4.2. 介質研磨對物料粒徑的影響

4.2.1. 介質研磨對澱粉粒徑的影響

介質研磨後之澱粉的平均粒徑，隨著研磨時間增加而變化(圖 4-3a 與 4-3b)。體積平均粒徑隨著研磨時間的增加而下降，研磨 180 分鐘的後，體積平均粒徑為 $9.1 \pm 0.49 \mu\text{m}$ 。從體積粒徑分佈圖(圖 4-4a)也顯示出隨著研磨時間增加，粒徑分佈圖由右(大粒子)往左(小粒子)移動，小粒子逐漸增加，在 120 分鐘之後粒徑分佈始為雙峰分佈(bimodal distribution)，表示此後才開始出現奈米/次微米顆粒。粒數平均粒徑一開始也會緩慢下降，但在 90 到 120 分鐘間劇烈的下降，研磨 180 分鐘後，粒數平均粒徑為 $0.12 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 。粒數粒徑分佈圖皆為單峰分佈(圖 4-4b)，於 90 至 120 分鐘之後研磨，粒數粒徑分佈圖有一個大的轉變，在研磨 90 分鐘粒數平均粒徑為 $3.52 \pm 0.08 \mu\text{m}$ ，在 120 分鐘奈米/次微米粒子急速增加，平均粒徑降為 $0.1 \pm 0.01 \mu\text{m}$ ，粒徑從微米進入奈米尺度。從體積與粒數平均粒徑變化趨勢來看，推測介質研磨對於澱粉顆粒的破壞是屬於表面侵蝕(abrasion)，研磨介質不斷對澱粉顆粒表面進行破壞，在 120 分鐘之前澱粉顆粒本身結構並未被破壞，經由 120 分鐘的研磨，澱粉顆粒表面結構已被破壞無法繼續承受外力而崩解破裂。而表 4-1 為不同研磨時間下澱粉奈米/次微米粒子之體積與粒數百分率(小於 $1 \mu\text{m}$ 以下粒子所佔整體百分比)，未研磨澱粉並無小於 $1 \mu\text{m}$

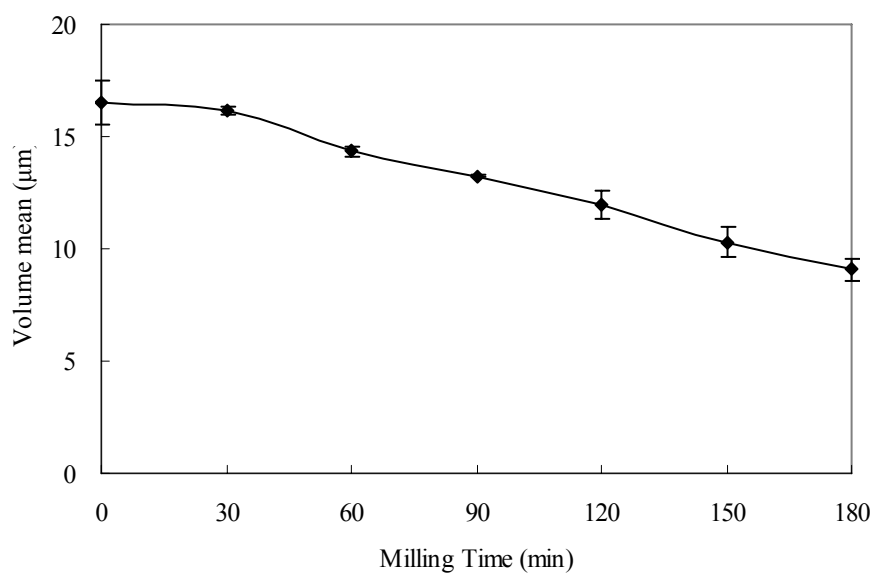


圖 4-3a 澱粉體積平均粒徑變化。

Fig. 4-3a. Volume mean particle size of reduction for starch.

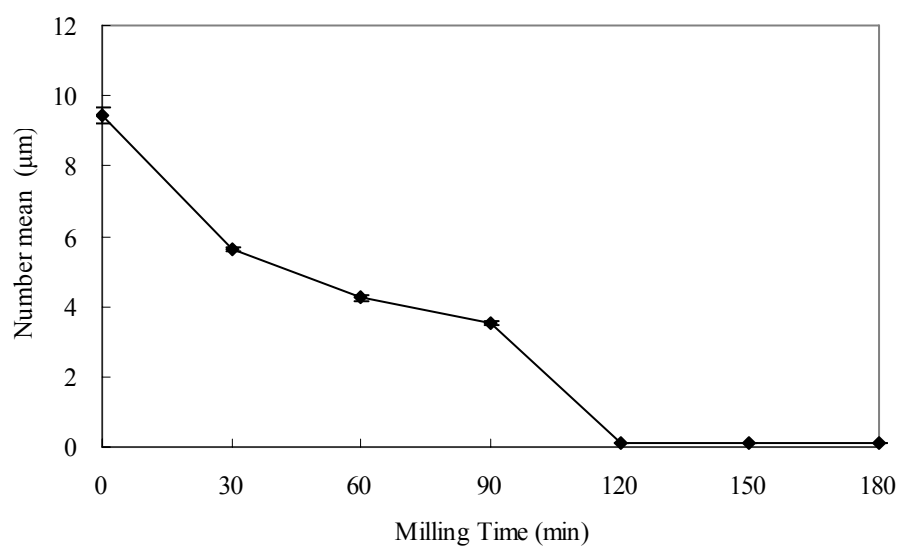


圖 4-3a 澱粉粒數平均粒徑變化。

Fig. 4-3a. Number mean particle size of reduction for starch.

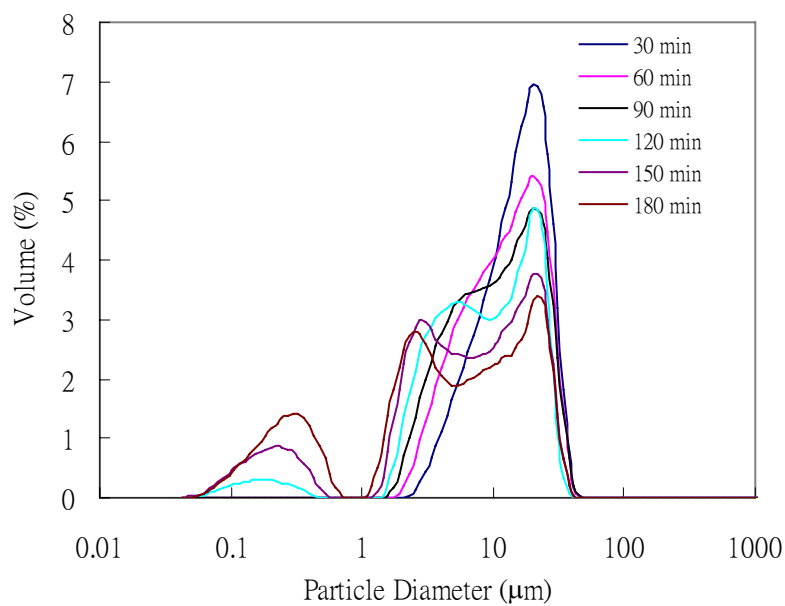


圖 4-4a 澱粉經不同研磨時間之體積粒徑分佈圖。

Fig. 4-4a. Volume particle size distribution of starch suspension after being milled different time.

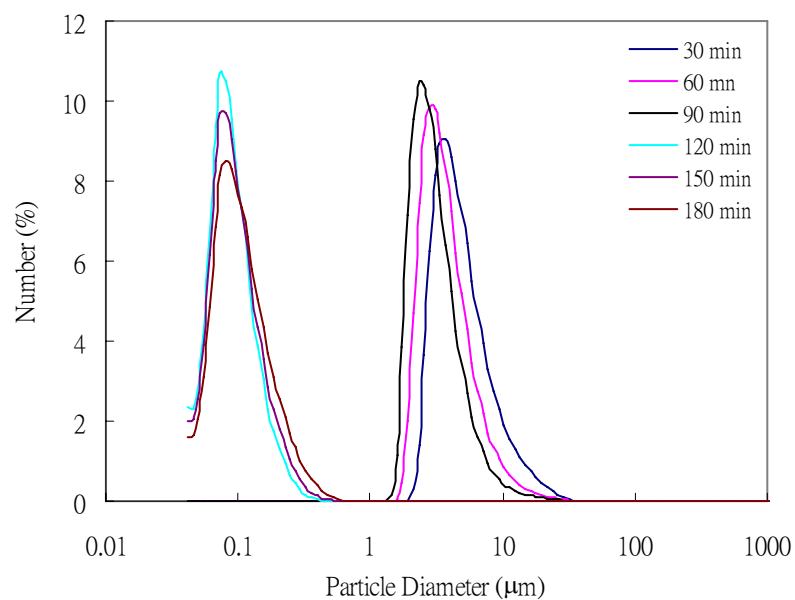


圖 4-4b 澱粉經不同研磨時間之粒數粒徑分佈圖。

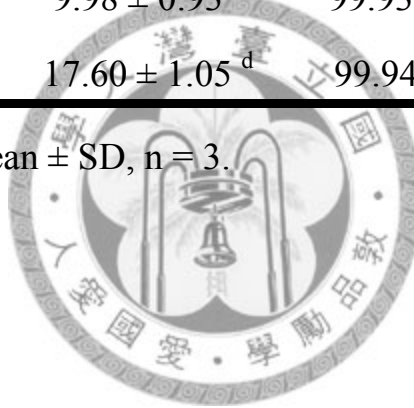
Fig. 4-4b. Number particle size distribution of starch suspension after being milled different time.

表 4-1 不同研磨時間下澱粉奈米/次微米粒子之體積與粒數百分率。

Table 4-1. Volume and number percentage of nano/submicron particle of starch at different milling time.

Milling Time (min)	Volume (%)	Number (%)
0	0 ^a	0 ^A
30	0 ^a	0 ^A
60	0 ^a	0 ^A
90	0 ^a	0 ^A
120	1.30 ± 0.08 ^b	99.86 ± 0.06 ^B
150	9.98 ± 0.93 ^c	99.93 ± 0.03 ^B
180	17.60 ± 1.05 ^d	99.94 ± 0.01 ^B

Each value presents Mean ± SD, n = 3.



以下的粒子，研磨 90 分鐘後亦無小於 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下的粒子產生，直到研磨 120 分鐘後才出現小於 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子，雖然體積百分率僅有 1.3% 屬於奈米/次微米粒子，但若以粒數百分率來看，奈米/次微米粒子已達 99% 以上，顯示在數量上超過 9 成為奈米/次微米粒子。研磨時間的增加對奈米/次微米粒子數並無顯著性的影響。

4.2.2. 介質研磨對纖維素粒徑的影響

介質研磨後之纖維素的粒徑，依照研磨時間之不同而變化(圖4-5a與4-5b)。研磨過的纖維素粒徑分佈，從30 分鐘之後體積粒徑分佈圖以雙峰分佈為主(圖4-6a)，雙峰的分隔點皆在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。粒數粒徑分佈圖為單峰分佈(圖4-6b)，且粒數平均粒徑在30分鐘之後就已經達到奈米尺度(表4-2)，30分鐘粒數平均粒徑為 $0.12\pm 0.02\text{ }\mu\text{m}$ 。顯示纖維素在研磨初期(30分鐘內)粒徑大幅下降，在60分鐘後粒徑已經趨於定值，平均粒徑沒有顯著性的下降。推測纖維素破裂機制為表面侵蝕，本研究團隊黃(2007)有相同結論。表4-3為不同研磨時間下纖維素奈米/次微米粒子之體積與粒數百分率，可看出粒數百分率在30分鐘後已無顯著性增加，而體積百分率在60分鐘後亦無顯著性增加，表示即使再增加研磨時間對纖維素粒徑並無顯著性影響，此結果與黃(2007)有所差異，黃(2007)結果顯示需要研磨至300分鐘其體積百分率的增加才趨於平緩，這能是因為濃度(黃(2007)纖維素濃度為0.5%)所造成的差異。文獻指出

(Fadhel and France, 2001; He and Forssberg, 2006)，在低濃度時，因粒子數目少，故粒子和研磨介質進行有效的碰撞機率小；高濃度雖粒子數目較多，可提高介質與粒子的碰撞機率。



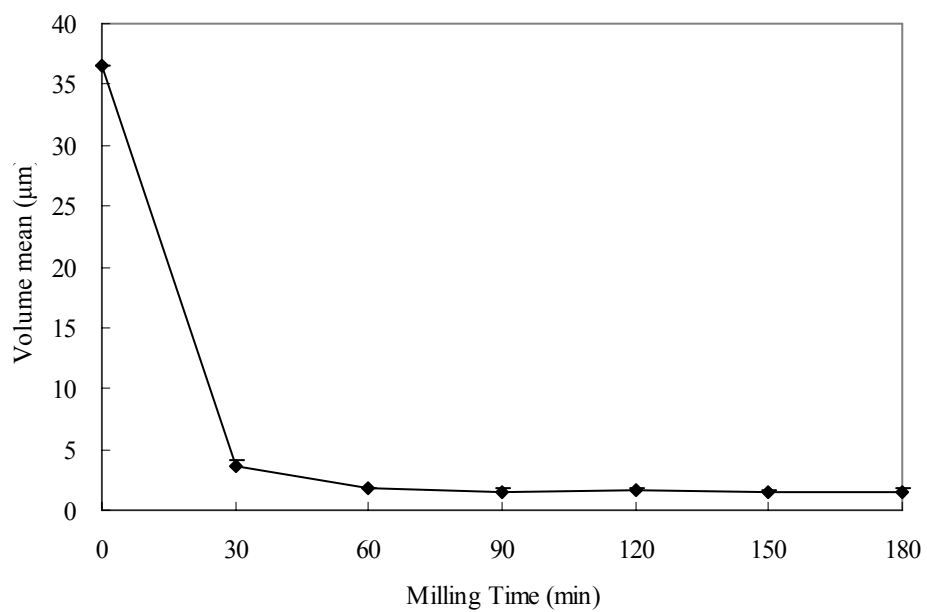


圖 4-5a 纖維素體積平均粒徑變化。

Fig. 4-5a. Volume mean particle size of reduction for cellulose.

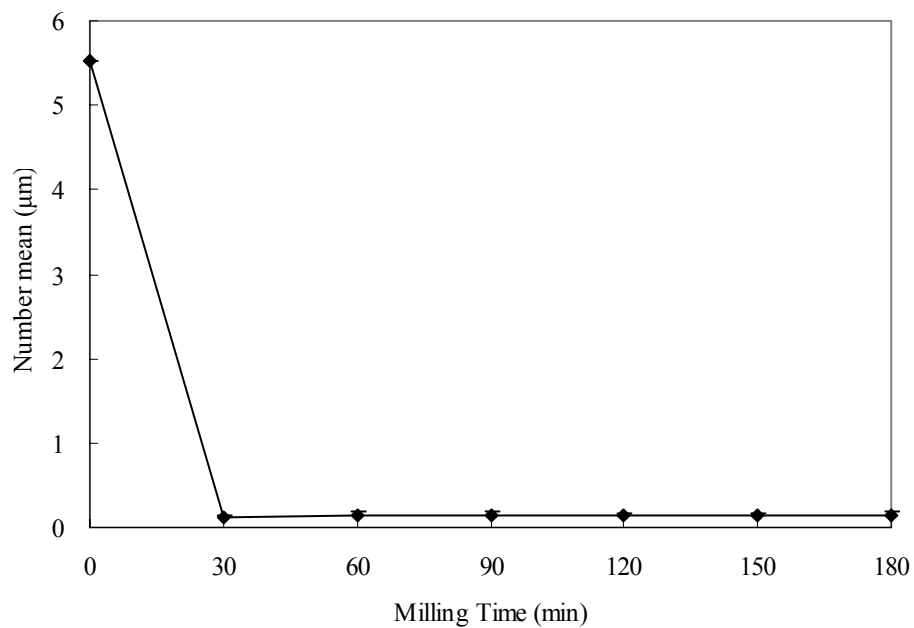


圖 4-5b 纖維素粒數平均粒徑變化。

Fig. 4-5b. Number mean particle size of reduction for cellulose.

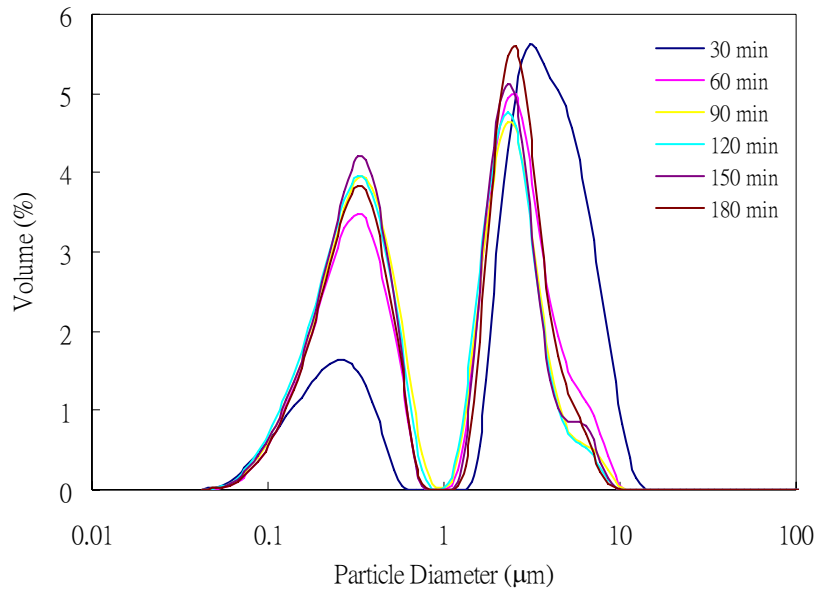


圖 4-6a 纖維素經不同研磨時間之體積粒徑分佈圖。

Fig. 4-6a. Volume particle size distribution of cellulose suspension after being milled different time.

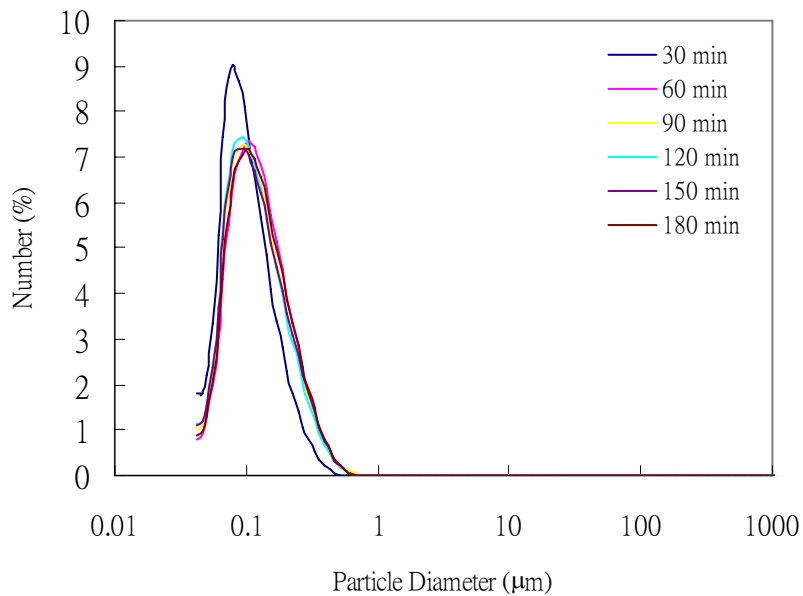


圖 4-6b 纖維素經不同研磨時間之粒數粒徑分佈圖。

Fig. 4-6b. Number particle size distribution of cellulose suspension after being milled different time.

表4-2.纖維素不同研磨時間之體積平均粒徑。

Table 4-2. Volume mean diameter of cellulose at different milled time.

Milling Time (min)	Volume mean (μm)	Number mean (μm)
0	36.5 ± 0.38^a	5.53 ± 0.01^A
30	3.66 ± 0.45^b	0.12 ± 0.02^B
60	1.80 ± 0.05^c	0.14 ± 0.04^C
90	1.46 ± 0.33^c	0.15 ± 0.04^C
120	1.60 ± 0.13^c	0.14 ± 0.03^C
150	1.53 ± 0.19^c	0.14 ± 0.03^C
180	1.53 ± 0.30^c	0.15 ± 0.03^C

Each value presents Mean $\pm$ SD, n=3.

表 4-3 不同研磨時間下纖維素奈米/次微米粒子之體積與粒數百分率。

Table 4-3. Volume and number percentage of nano/submicron particle of cellulose at different milling time.

Milling Time (min)	Volume (%)	Number (%)
0	0^a	0^A
30	23.86 ± 0.62^b	99.93 ± 0.04^B
60	48.85 ± 0.76^c	99.88 ± 0.08^B
90	55.24 ± 1.71^c	99.89 ± 0.08^B
120	50.36 ± 4.88^c	99.91 ± 0.04^B
150	51.62 ± 5.51^c	99.92 ± 0.05^B
180	50.61 ± 4.80^c	99.90 ± 0.06^B

Each value presents Mean $\pm$ SD, n=3.

所設定之參數在研磨時間的選定上，由粒徑的結果得知，澱粉的平均粒徑會隨著研磨時間的增加而逐漸下降，當研磨時間達120分鐘，數目平均粒徑劇烈的下降，且120分鐘之後粒數平均粒徑下降趨勢減緩，以無明顯下降，故將澱粉研磨時間選定120分鐘；纖維素的平均粒徑會隨著研磨時間的增加而逐漸下降，當研磨時間達60分鐘時，體積與粒數平均粒徑下降趨勢皆減緩，故纖維素研磨時間選定60分鐘。當研磨時間的增加對粒徑的下降影響甚小，換言之，此時粒徑已達一穩定值，除非作其他物理參數的調整(例如更改研磨介質—鈮鉬珠—的尺寸)，否則粒徑無法繼續下降(趙，2004)。



4.3 澱粉與纖維素經介質研磨後之形態

圖4-7為澱粉原料的掃描式電子顯微影像，玉米澱粉顆粒為多角型結構，並非一個完整球狀，粒徑分布在10~30 μm 之間。研磨120分鐘(圖4-8)有小粒子，不過仍然有較大碎片的存在，這與粒徑測量的結果相符，有許多的小粒子因為澱粉顆粒破裂而釋放出來，造成粒數平均粒徑下降，此時仍有許多片狀大顆粒存在使體積平均粒徑依然在1 μm 以上，以偏光鏡觀察，已看不到偏十字光，確定澱粉結構在120分鐘已經被破壞，造成粒徑的下降。圖4-9為澱粉研磨120分鐘的穿透式電子顯微影像，許多小於200 nm粒子存在，但有聚集，證明澱粉經120分鐘研磨後的確有許多奈米/次微米粒子出現。

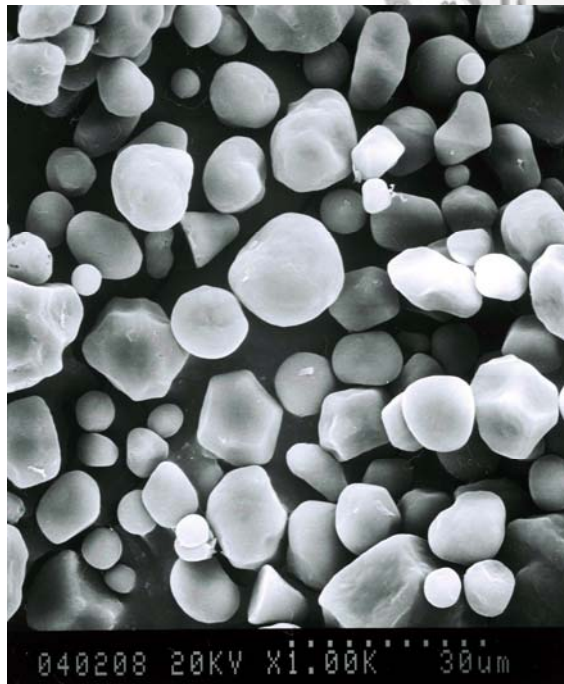


圖4-7. 天然玉米澱粉掃描式電子顯微影像。

Fig.4-7. Scanning electron microscopic photographs of native starch

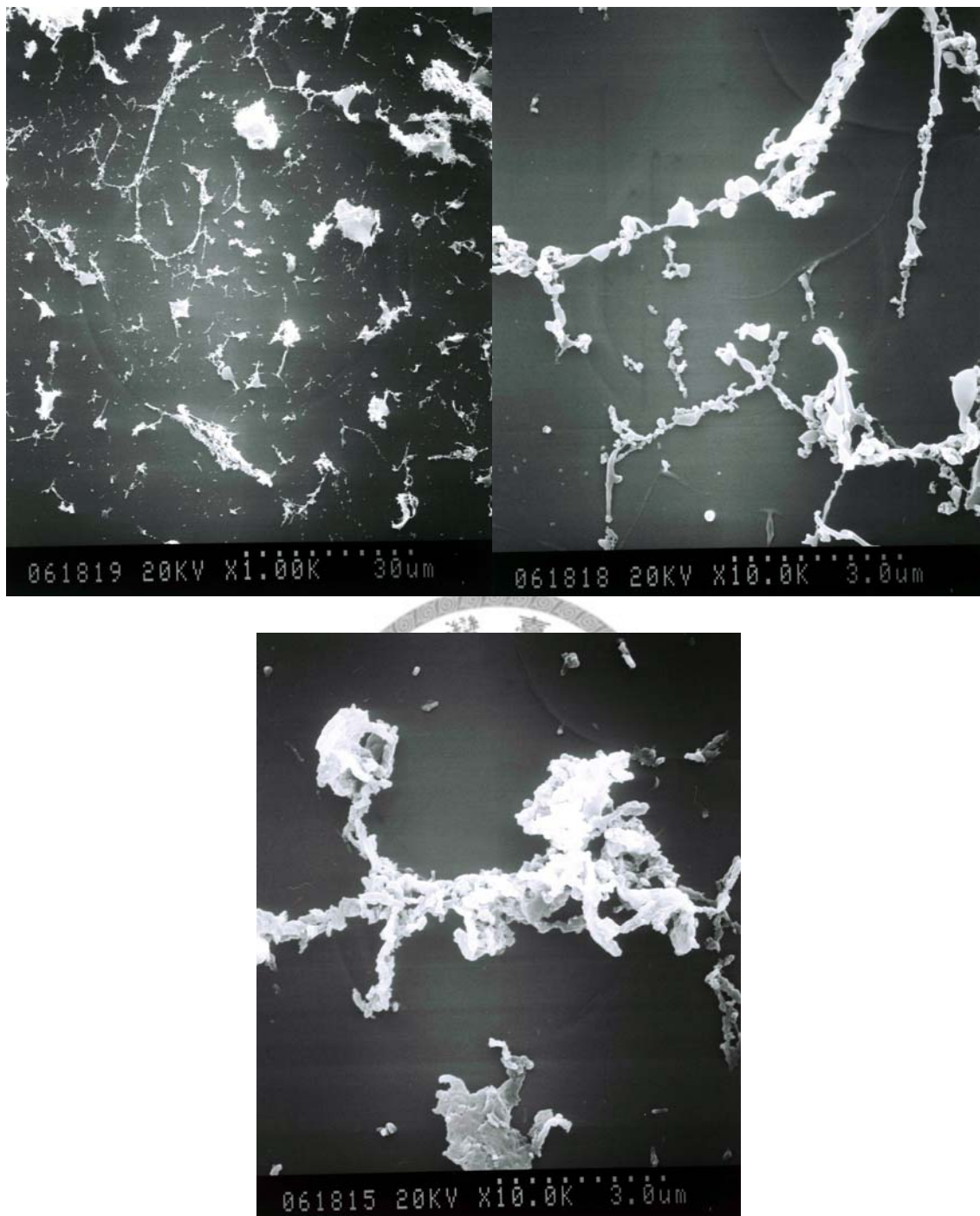


圖4-8. 玉米澱粉研磨120分鐘後掃描式電子顯微影像。

Fig.4-8. Scanning electron microscopic photographs of starch after milled for 120 min.

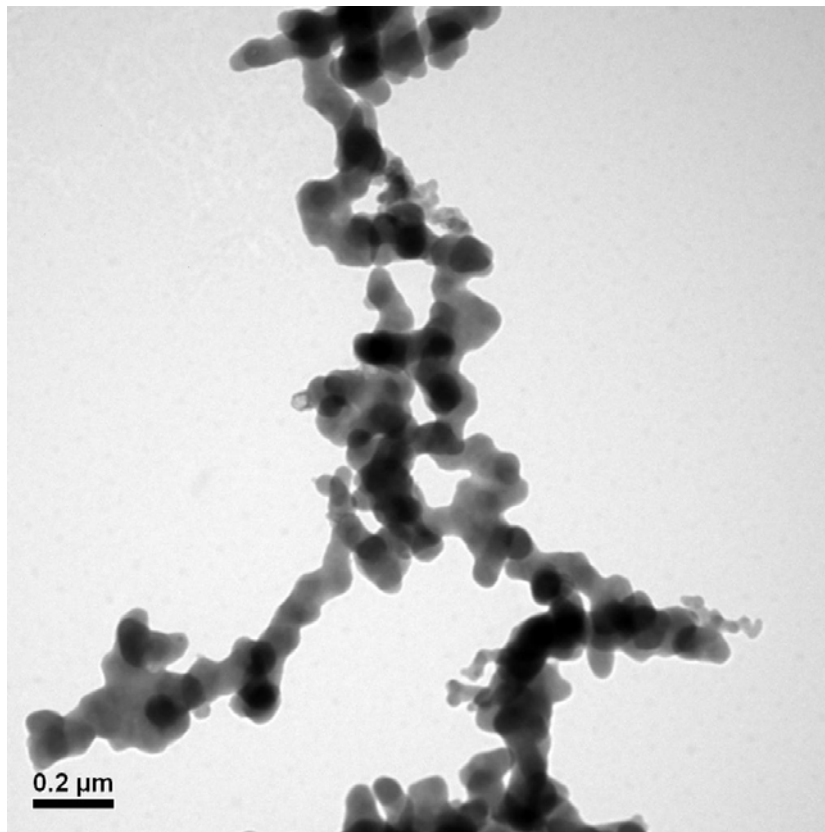


圖4-9. 玉米澱粉研磨120分鐘後穿透式電子顯微影像。

Fig.4-9. Transmission electron microscopic photographs of starch after milled for 120 min.

圖4-10 為纖維素原料的掃描式電子顯微影像，可得知纖維素其表面為一層狀結構。當大粒子受到介質所施與之應力後，此種結構可能較容易由表面剝落，隨著研磨時間的增加，大粒子逐漸降解，在周圍開始產生許多粒徑小於1 μm 的小粒子，其所佔的總體積也隨著時間持續增加。圖4-11為纖維素研磨60分鐘後掃描式電子顯微影像，可以看出有許多在100 nm的小粒子，但也有聚集的現象，從1 μm 到30 μm 都有，可能是因為在配置樣品時，所採用的方式是將纖維素懸浮液滴於載台上，抽真空鍍金的過程中溶劑被抽乾使得纖維素粒子被牽引而聚集，亦有可能粒子本身凡得瓦力相互吸引所造成。圖4-12則為纖維素研磨60分鐘後穿透式電子顯微影像，有許多小於100 nm的粒子，外觀為短纖維狀。這與粒數平均粒徑(大小)與掃描式電子顯微影像(形狀)結果相符。

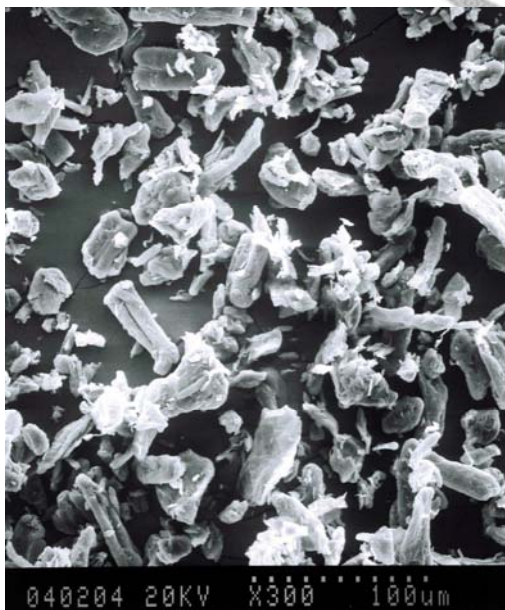


圖4-10. 纖維素原料掃描式電子顯微影像。

Fig.4-10. Scanning electron microscopic photographs of raw cellulose.

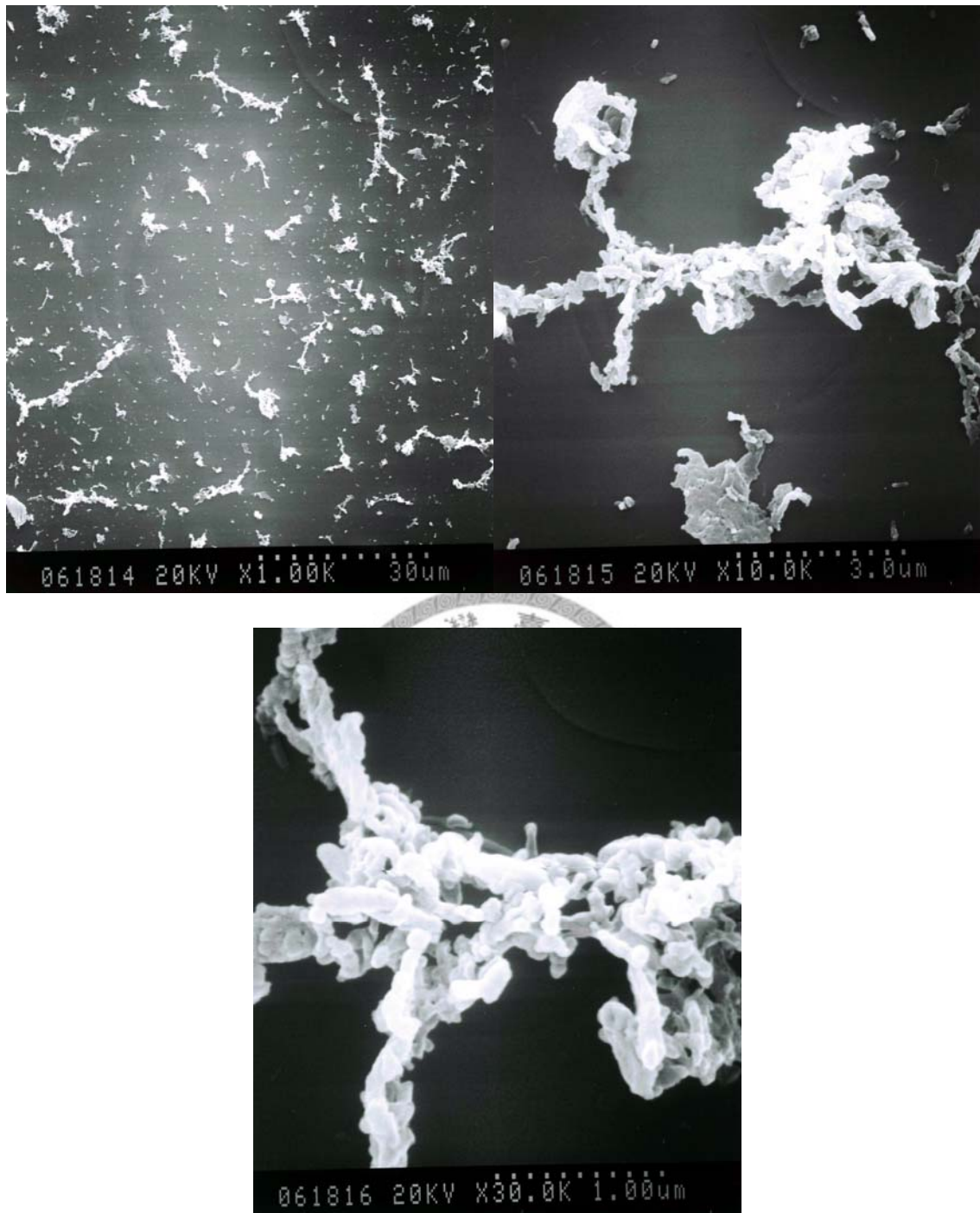


圖4-11. 纖維素研磨60分鐘後掃描式電子顯微影像。

Fig.4-11. Scanning electron microscopic photographs of cellulose after milled for 60 min.

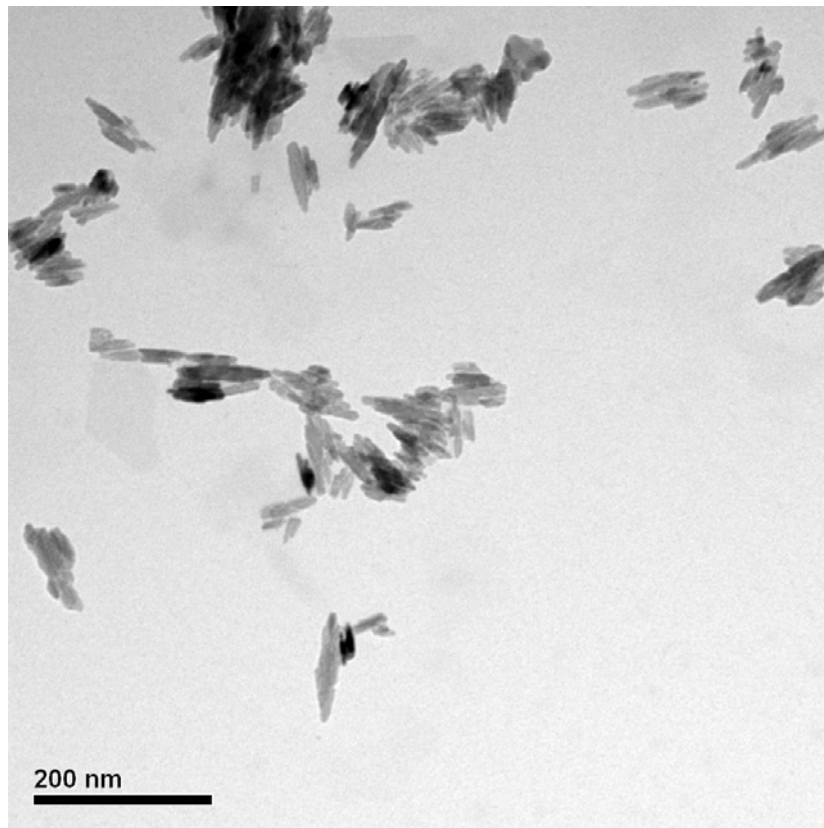


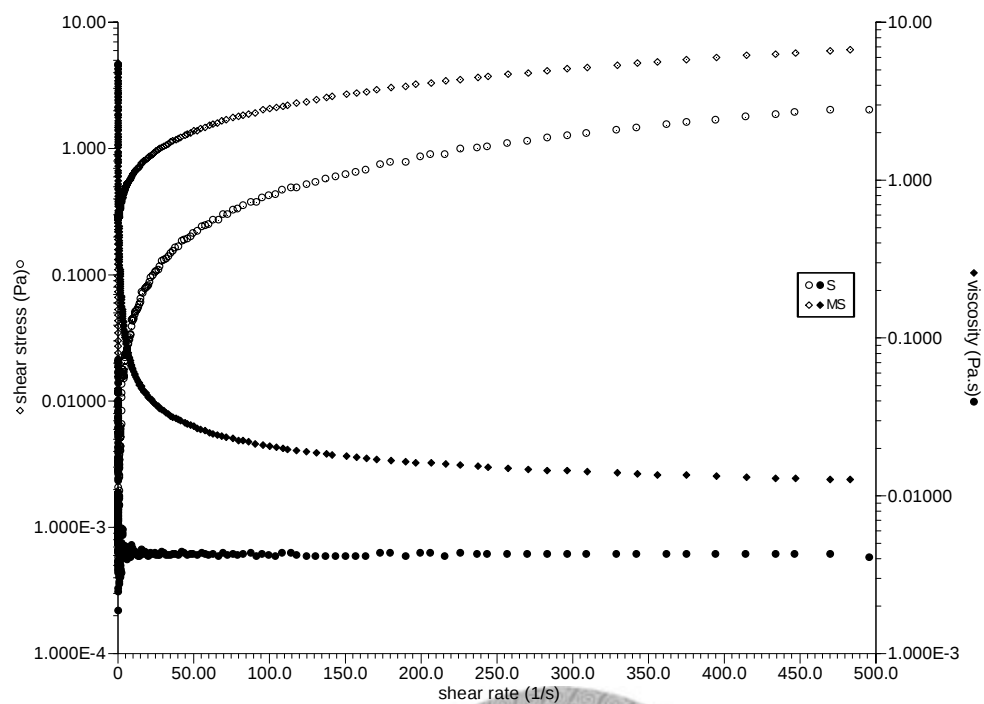
圖4-12. 纖維素研磨60分鐘後穿透式電子顯微影像。

Fig.4-12. Transmission electron microscopic photographs of cellulose after milled for 120 min.

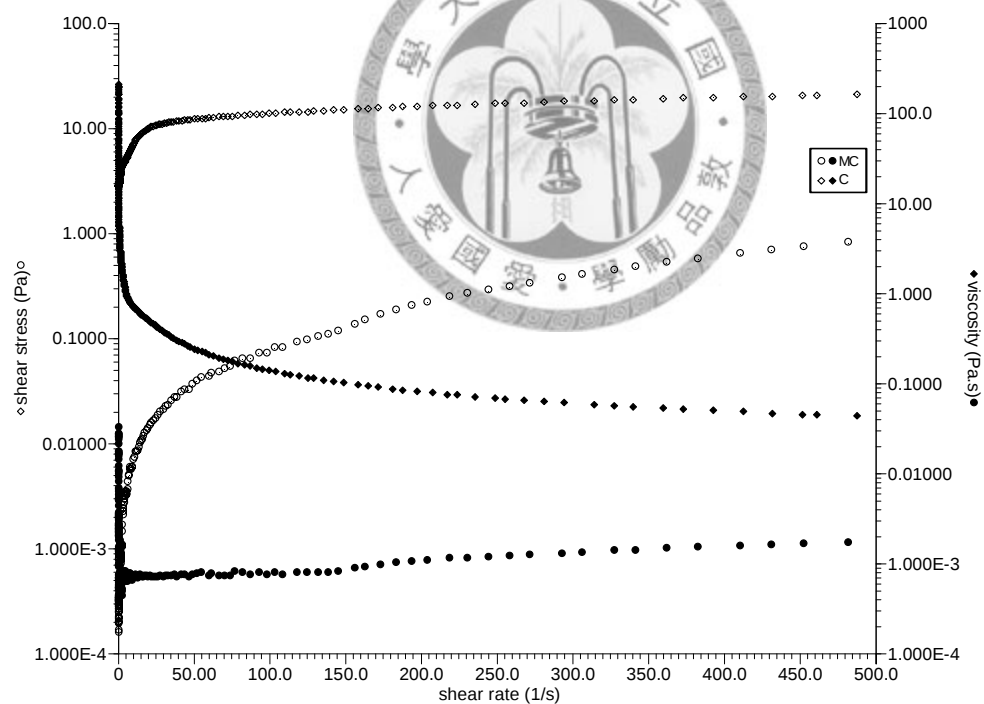
4.4. 流變性質分析

圖 4-13 為玉米澱粉與棉花纖維素與研磨後產物在不同剪切速率下的黏度與流動曲線圖；圖 4-14 為澱粉、研磨後澱粉及兩者加熱成糊後不同剪切速率下的黏度與流動曲線圖；圖 4-15 為澱粉與纖維素在不同比例混合下，在不同剪切速率下的黏度與流動曲線圖。可以發現圖 4-13 到 圖 4-15 全為非牛頓流體，黏度和剪切速率成反比，屬於剪切致稀性流體(shear thinning fluid)。利用動態流變儀(AR-ex 2000)之軟體「TA Advantage (thermal/ Rheology)」回歸流體模型(fluid model)，Herschel-Bulkley model 相關性最高，可用來描述圖 4-13~圖 4-15 中的流體。





(a)

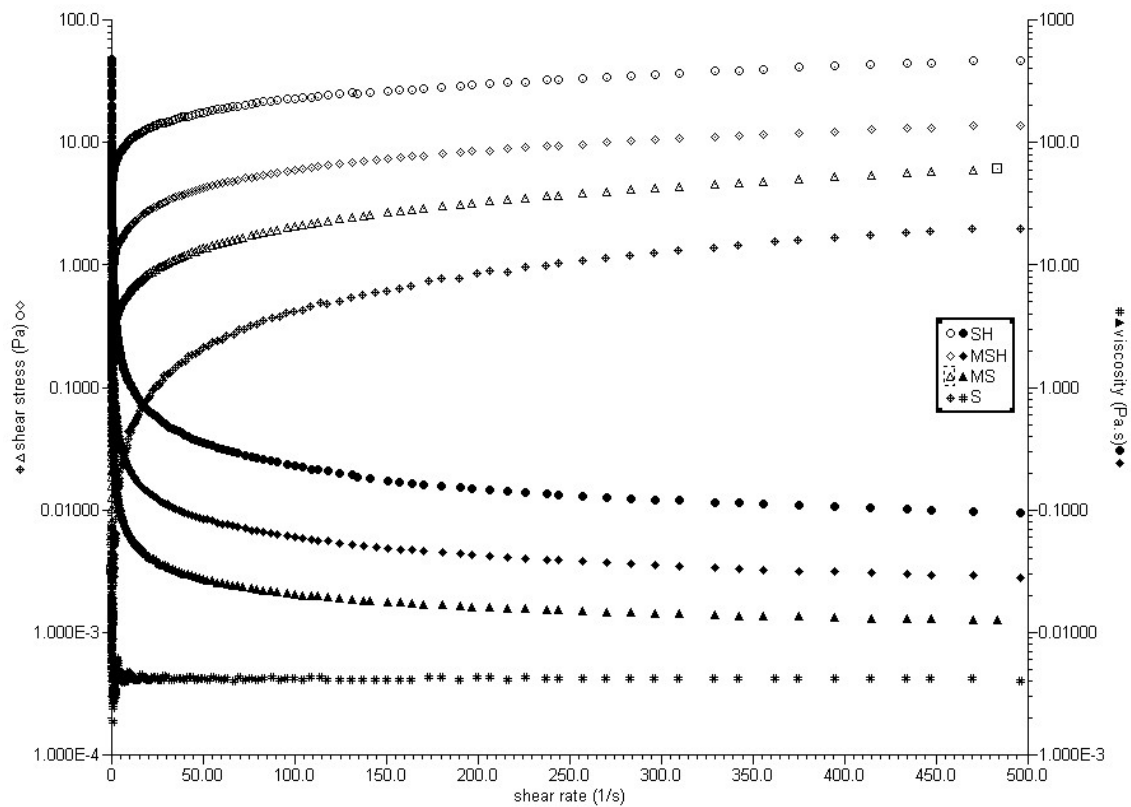


(b)

S: Native corn starch, C: Raw cotton cellulose, MS: Starch after milled for 120 min, MC: Cellulose after milled for 120 min.

圖4-13 澱粉(a)與纖維素(b)懸浮液經介質研磨後的流動曲線與黏度。

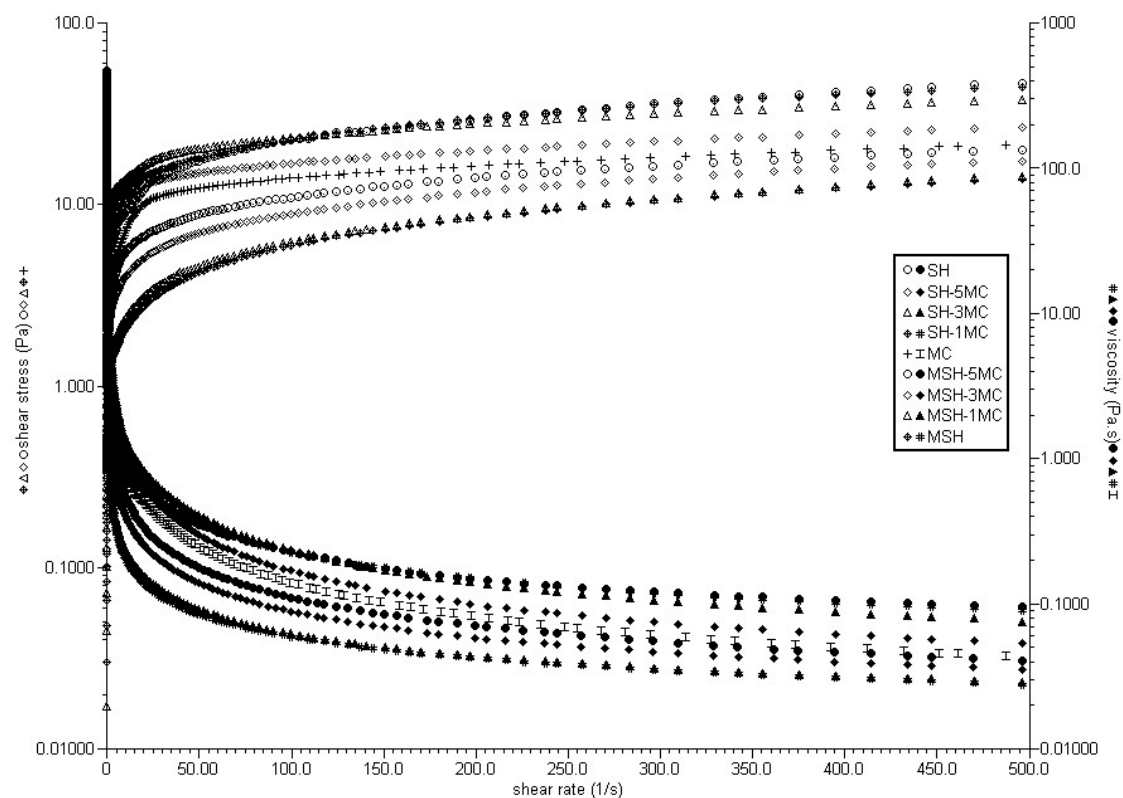
Fig.4-13. Flow curve and viscosity of (a)starch and (b)cellulose suspension after media milling.



S: Native corn starch, MS: Milled starch, SH: Starch by cooking, MSH: Milled starch by cooking

圖4-14 澱粉與奈米/次微米澱粉糊化後黏度與流動曲線。

Fig.4-14. Flow curve and viscosity of gelatinized starch and nano/submicron starch.



SH: Starch by cooking, MSH: Milled starch by cooking, MC: milled cellulose
 SH-(1MC, 3MC, 5MC): Starch with (11, 43, 100%) milled cellulose(g /100g starch) by cooking

圖4-15 不同纖維素含量澱粉糊之黏度與流動曲線。

Fig.4-15. Flow curve and viscosity of gelatinized starch with different nano/submicron cellulose ratio.

利用軟體(*STATISTICA 6.0*)計算出 Herschel-Bulkley equation 的相關係素及其參數(表 4-4)，可以發現相關係數都高達 99%，顯示所有實驗流體其流動行為可用 Herschel-Bulkley model 來表示。

表 4-4 非線性回歸後Herschel-Bulkley模型的相關係數與參數。

Table 4-4. Correlation coefficients and parameters of nonlinear regression for Herschel-Bulkley model.

Treatment	Apparent viscosity ($\eta_{a,r=100}$) (cP)	Yield stress (Pa)	Consistency index, k (Pa · s ⁿ)	Flow behavior index, n	R ²
S	4.2	0.000	0.004	0.999	0.999
SH	224.4	4.214	1.811	0.500	0.9978
SH-1MC	216.4	7.993	1.108	0.563	0.988
SH-3MC	194.7	7.649	2.277	0.380	0.999
SH-5MC	155.8	4.312	2.148	0.378	0.986
MS	20.7	0.221	0.071	0.712	0.999
MSH	59.8	0.414	0.477	0.537	0.999
MSH-1MC	62.2	0.542	0.520	0.524	0.993
MSH-3MC	88.9	0.732	1.239	0.415	0.999
MSH-5MC	105.5	1.018	1.719	0.382	0.999
MC	140.6	1.191	3.038	0.308	0.991
C	2.69	0.006	0.001	0.955	0.999

分成 4 個部分來討論：(1)研磨對澱粉及纖維素的影響；(2)糊化對天然澱粉及研磨之澱粉的影響；(3)添加研磨後纖維素對糊化過澱粉之影響；(4)添加研磨後纖維素對研磨後澱粉之影響。

(1)

不論澱粉或纖維素，經過研磨後都是剪稀性流體，黏度皆有上升現象。起初澱粉與纖維素不溶於水而懸浮在水中，由於機械降解作用造成粒徑結構破壞伴隨分子量下降，水溶性物質增加與粒徑的下降產生許多小顆粒碎片懸浮在溶液中，造成懸浮在溶液中的粒子數增加。溶液的粒子數越多，粒子與粒子碰撞機會增加，粒子與粒子間磨擦力也隨之增加，造成黏度與降服應力上升，于(2008)曾報告相同的現象。

(2)

研磨過澱粉與天然玉米澱粉在相同條件下加熱糊化，兩者黏度與降服應力皆增加。這是由於澱粉顆粒於水溶液中加熱，會產生膨潤

(swelling) 現象使鄰近的結晶部份產生壓迫導致變形，造成支鏈澱粉的結晶構造破壞，其側鏈成為水合狀態並產生膨潤現象，產生黏度澱粉顆粒持續加熱、吸水，使直鏈澱粉開始往澱粉顆粒外擴散，澱粉顆粒會瓦解，並且被釋出的直鏈澱粉包圍束縛住而形成膠體，此現象稱為澱粉的糊化(Szejtli, 1991)。研磨會破壞整個澱粉顆粒，造成澱粉顆粒破碎，由 SEM(圖 4-8)可以看出經由 120 分鐘研磨後的澱粉，幾乎沒有顆粒的存在，由於顆粒完整性受到破壞及顆粒粒徑下降作用使其膨潤

力不如天然玉米澱粉，導致研磨澱粉加熱糊化後黏度低於天然玉米澱粉的原因。也有文獻(Morrison and other, 1994)指出，經由機械力的破壞將會造成澱粉糊化能力(gelatinization)的降低。

加熱後，兩者黏度與降服應力上升，但是研磨過的澱粉，黏度上升程度遠小於天然的澱粉。

(3)

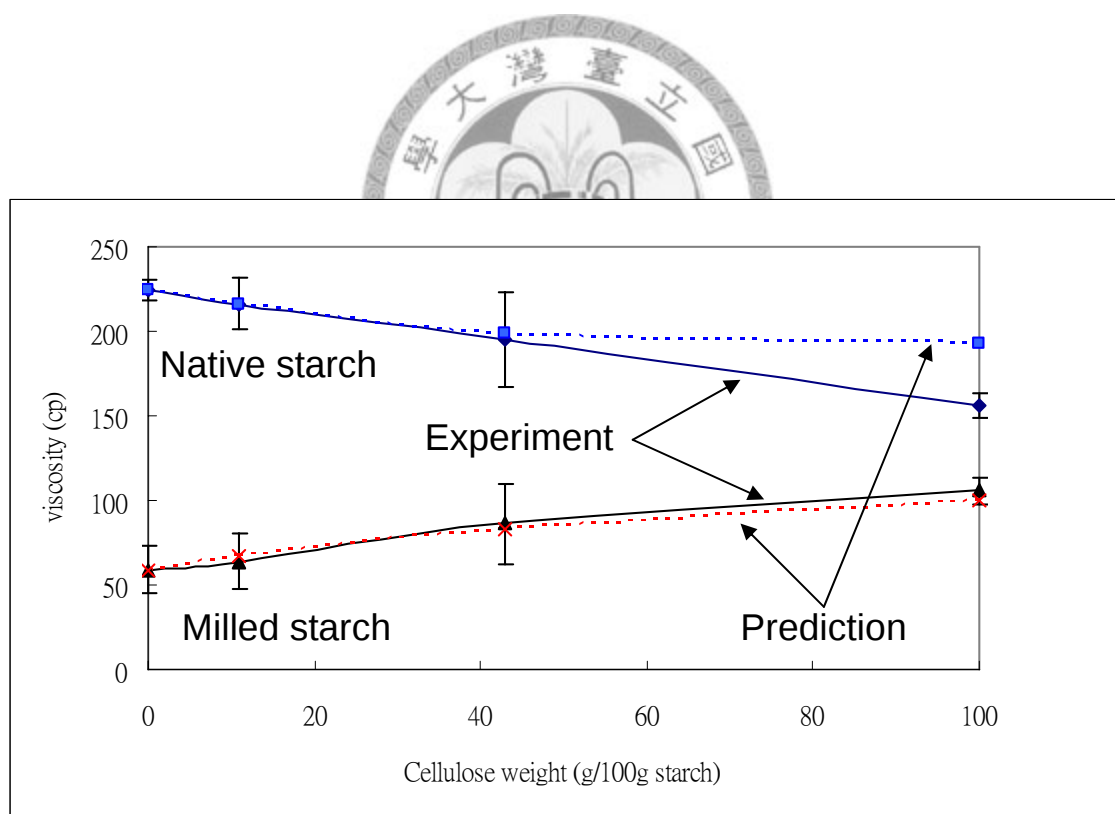
天然玉米澱粉為基質，添加不同比例的纖維素，由於纖維素的黏度低於澱粉(MC: SH)，因此添加纖維素將造成黏度與降服應力下降。圖4-16 為澱粉與奈米/次微米澱粉與在不同奈米/次微米纖維素含量(0、11、43 及 100 cellulose g/100 g starch)加熱後視黏度黏度(剪切應變為 100 s^{-1})關係圖，當添加量達到 100 % (SH: MC = 1: 1)時，實驗值與預測值(假設澱粉與纖維素兩者間具有線性加成關係)並不重疊，實驗黏度值比預測值小，顯示兩者間有交互作用產生，不具線性加成性。可能是由於纖維素經由研磨後，其保水力上升(劉，2007)，在糊化過程中與澱粉顆粒相互競爭水分，造成澱粉顆粒膨潤力降低，造成糊化程度下降而黏度下降。

(4)

已研磨過的澱粉為基質，添加不同比例的纖維素，由於纖維素的黏度遠高於澱粉(MC: MSH)，因此添加纖維素將會使黏度與降服應力上升，從圖4-16可以看出，纖維素的添加對視黏度(在剪切應變為 100 s^{-1})，

預測線趨勢與實驗趨勢吻合，顯示超細纖維素與研磨後澱粉無交互作用，顯示兩者具有加成性。

未研磨澱粉糊加入纖維素可以有效的降低其本身的黏度，這對於澱粉工業加工程序是有幫助的，可以降低輸送時的所需能量，減少能源的損耗；研磨後的澱粉添加纖維素會造成黏度上升，最大為105.5 cp，只有未研磨澱粉糊的1/2，在加工程序上依然是有益處。



*1 Pa.s = 1000 cP

圖4-16 不同纖維素添加量對澱粉糊黏度($\eta_{a, 100}$)變化。

Fig.4-16. Viscosity($\eta_{a, 100}$) of gelatinized starch at different milled cellulose ratio.

4.5. 薄膜厚度

表4-5為不同組成薄膜厚度，膜厚分布在65~80 μm 之間，原因可能為所使用製膜方法為注漿成型(slip casting)，將澱粉糊(pasting)傾倒於培養皿上，在澆注的過程中可能有塗佈不均現象，造成乾燥後薄膜厚度不同，且每種組成澱粉糊溶液黏度不同，也會造成塗佈上的困難。商業應用上則可使用有專門的塗佈器，可以利用電腦軟體控制在一定厚度，可避免此情況產生。雖然薄膜厚度有所差異，使用統計軟體SAS計算其差異性，結果顯示整體膜厚在統計學上無顯著性差異($p > 0.05$)，表示組內差異性未明顯高於組間差異性。可以透過控制澱粉糊重量來操控薄膜厚度，雖然澱粉糊組成有所不同，由於總固形物含量相同，亦可得到相同厚度的薄膜。

表 4-5 薄膜厚度 (單位： 10^{-5} m) 。

Table4.5 The thickness of films (unit: 10^{-5} m) .

	Milled cellulose (g/100g starch)		
	0	11	43
S	6.8 ± 0.9	6.8 ± 0.8	7.2 ± 1.2
S-G	7.2 ± 1.1	7.0 ± 0.5	7.3 ± 1.1
MS	7.7 ± 1.6	7.0 ± 1.3	8.0 ± 0.5
MS-G	7.1 ± 1.4	6.9 ± 0.8	7.1 ± 1.0
N-MS	6.5 ± 0.5	6.7 ± 1.0	6.8 ± 0.4
N-MS-G	6.9 ± 0.5	6.8 ± 0.6	6.9 ± 0.7

S: starch; MS: milled starch; MC: milled cellulose.

G: 10% glycerol (glycerol mass/ total dry mass).

N: No gelatinization.

*There is no significant difference. ($P > 0.05$)

4.6 顯微結構

圖4-17與4-18為薄膜表面掃描式電子顯微影像，圖4-17未添加塑化劑(甘油)薄膜，a ~c為澱粉分別添加0、11與43%研磨後纖維素(g/100 g starch)，經由加熱糊化之薄膜；d ~f則為研磨後之澱粉添加分別添加0、11與43%研磨後纖維素加熱糊化之薄膜；g ~i為研磨後澱粉與研磨後纖維素混和後直接乾燥之薄膜。圖4-18與圖4-17不同於圖4-18添加10%甘油(mass/ total dry mass)，研磨後纖維素添加量與加熱條件與相同。

比較圖4-17與圖4-18不同，發現添加甘油(塑化劑)的薄膜表面較平滑，由於甘油具有3個OH鍵，藉由甘油與澱粉分子交互作用，形成分子內氫鍵的幫助澱粉分子-澱粉分子之間的結合，可以幫助形成薄膜結構與增加柔軟度，故添加甘油之澱粉薄膜其表面結構較為緊密而平滑。

圖4-17(a~ c)與4-18(a~ c)在顯微結構下有類似顆粒狀大碎片存在，經由示差掃描熱量分析儀DSC(Differential Scanning Calorimetry)測定，確定加熱條件已足夠將澱粉糊化。由圖4-17(a)與圖4-18(a)可以發現顆粒碎片大小約在10~20 μm ，這可能是由於澱粉顆粒雖然在糊化過程中膨潤破裂，但是其澱粉顆粒碎片可能依然存在，在一個高溫環境中繼續吸水膨潤，造成一些大顆粒的產生。澱粉經由研磨後所形成之薄膜表面平整無大顆粒的存在(圖4-17d與圖4-18d)，表示研磨的確可以將澱粉顆粒完整破壞。

比較圖4-17(d~f)與4-18(d~f)及4-17(g~i)與圖4-18(g~i)，研磨後澱粉不經加熱糊化之薄膜表面排列較為緊密光滑，這有可能是因為當澱粉研磨後，有許多奈米/次微米的粒子的存在，加熱過程中造成許多小粒子因為溫度升高，動能越大，造成粒子與粒子間碰撞機會升高，小粒子漸漸聚集形成一些較大的顆粒，在乾燥成膜過程中，由於顆粒大小不同將會形成有高低起伏的結構，表面粗糙度較高。

添加11%的奈米/次微米纖維素會使薄膜表面較為粗糙(圖4-17 (b, e, h), 圖4-18 (b, e, h)，研磨後的纖維素粒數平均粒徑約在100 nm，由穿透式電子顯微鏡(圖4-12)其結構為長條狀，可以穿插在澱粉與澱粉間，形成一些網狀結構，讓澱粉分子與澱粉分子排列更加緊密加強膜本身結構；當奈米/次微米纖維素添加量達43%，薄膜表面似乎有一些孔洞出現(圖4-17 (c, f, i), 圖4-18 (c, f, i)，薄膜表面結構被破壞。由於纖維素本身不具成膜性，所以當纖維素含量過高時，反而組斷了澱粉分子與澱粉分子間的結合，造成薄膜結構上的缺陷。

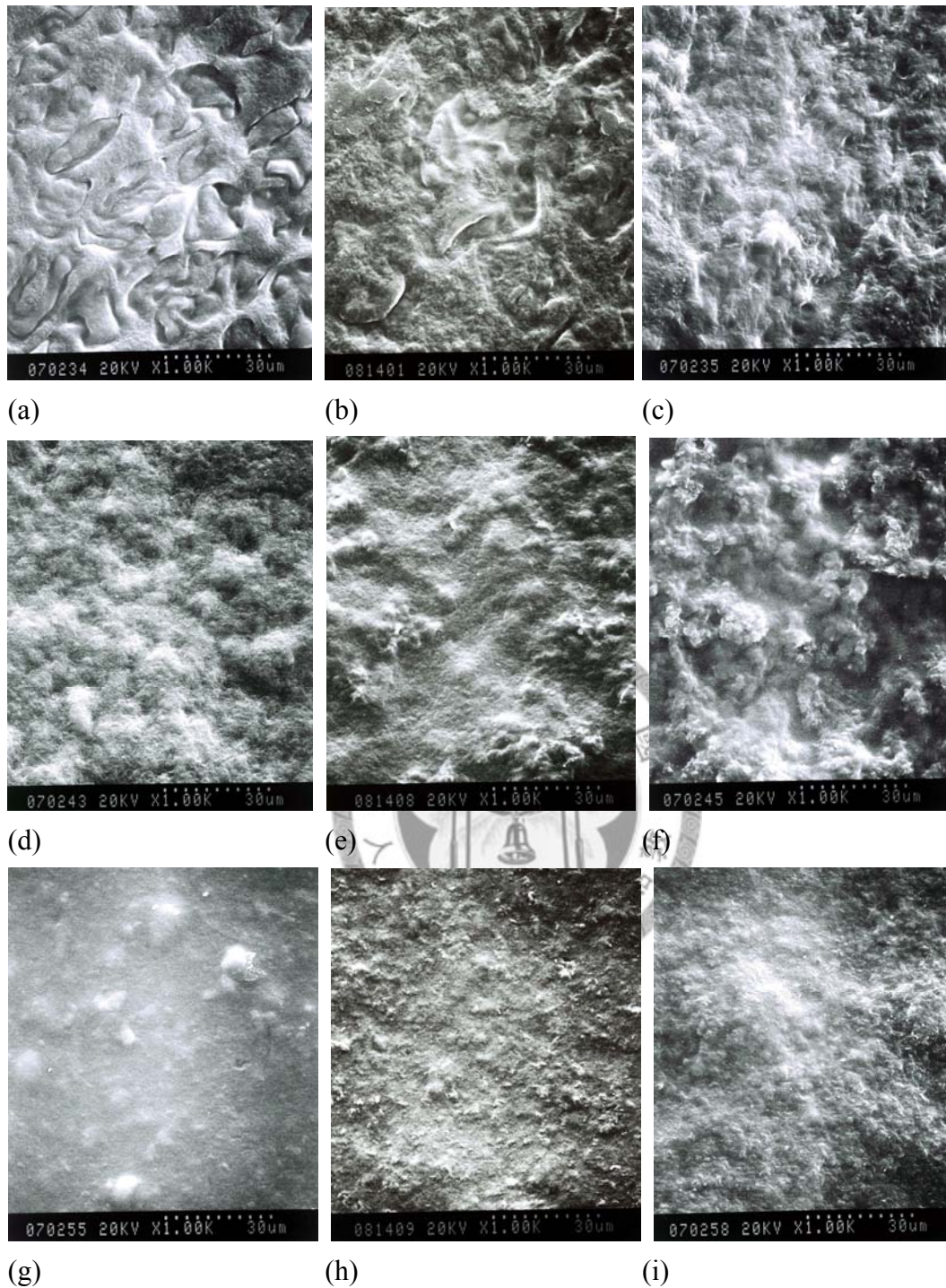


圖 4-17. 澱粉薄膜表面掃描式電子顯微影像；(a~ c)：澱粉薄膜；(d~ f)：研磨澱粉薄膜；(g~ i)：研磨澱粉薄膜(無加熱糊化)；(a, d, g)：無添加研磨纖維素；(b, e, h)：添加 11% 研磨纖維素；(c, f, i)：添加 43% 研磨纖維素。

Fig.4-17. Scanning electron microscopic photographs of film. (a~ c): Starch ; (d~ f): Milled starch; (g~ i): Milled starch (no gelatinization); (a, d, g): without MC (Milled cellulose); (b, e, h): with 11% MC; (c, f, i): With 43%MC.

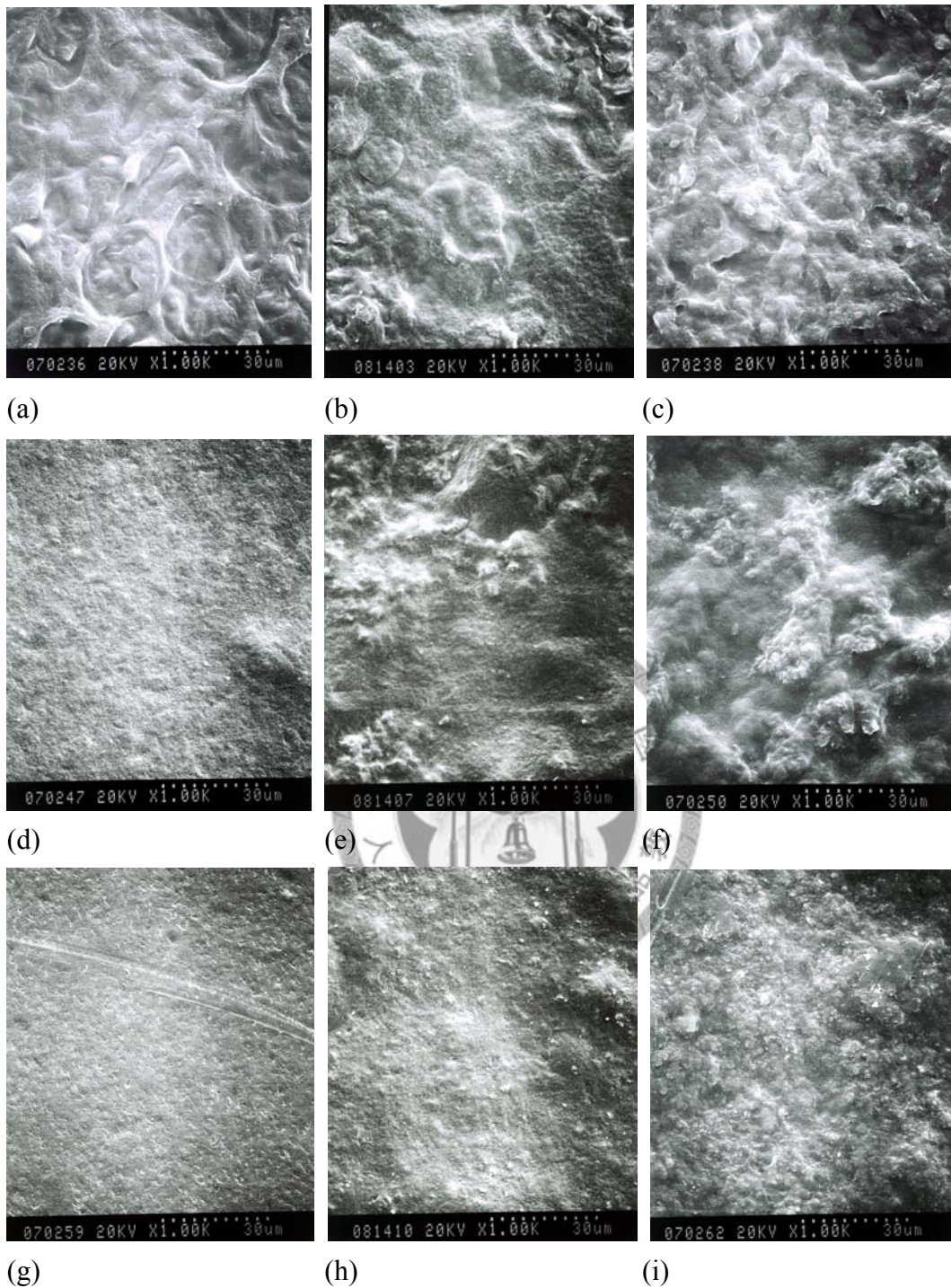


圖 4-18. 添加 10%(d.b.)甘油之澱粉薄膜表面掃描式電子顯微影像；(a~ c)：澱粉薄膜；(d~ f)：研磨澱粉薄膜；(g~ i)：研磨澱粉薄膜(無加熱糊化)；(a, d, g)：無添加研磨纖維素；(b, e, h)：添加 11%研磨纖維素；(c, f, i)：添加 43%研磨纖維素。

Fig.4-18. Scanning electron microscopic photographs of surface of starch with 10%(d.b.) glycerol film. (a~ c): Starch ; (d~ f): Milled starch; (g~ i): Milled starch (no gelatinization); (a, d, g): without MC (Milled cellulose); (b, e, h): with 11% MC; (c, f, i): With 43%MC.

4.7. 機械性質

表4-6為不同組成澱粉膜之楊氏模數(E)、抗張強度(σ)與延展性(ϵ)。S為澱粉加熱糊化所形成之薄膜；MS為研磨後澱粉加熱糊化形成薄膜，G則是添加10%甘油，N表示沒有經過加熱糊化直接成膜。

比較未添加研磨纖維素之薄膜，楊氏模數(E)： $MS > MS-N > MSG > SG > S$ ，而抗張強度(σ)： $MS = MS-N = MSG = SG > S$ ，S為機械強度最差的，表示澱粉經由研磨後，不論是否有經過加熱程序，對於機械強度上是有幫助的。另外MS-N(經過研磨後的澱粉，無加熱糊化)其機械強度與MS幾乎相同，表示經由研磨可以代替加熱糊化程序，且研磨過的澱粉懸浮液乾燥後即可成膜。由表4-6，也可以發現添加甘油可以提高S的延展性，但是對MS卻沒有明顯的提升，可能是由於澱粉經由研磨後，粒徑降解，產生許多的小分子，造成更多的OH鍵暴露出來，澱粉分子與分子間形成更多的分子內氫鍵而結合，已不需要塑化劑幫助分子間的結合，所以添加甘油對研磨過的澱粉薄膜並沒有明顯的影響。

添加11%研磨纖維素，所有薄膜延展性皆輕微下降，在楊氏模數與抗張強度除了MS之外，其餘樣品皆上升，可能是由於11%纖維素添加量對MS已經過多，纖維素反而阻礙了澱粉分子間的結合，造成MS薄膜抗張強度的下降。透過顯微影像圖4-17與圖4-18，添加11%研磨纖維素之薄膜結構相對未添加之薄膜較緊密，超細纖維素的確可以增加澱

粉薄膜的機械強度，但添加量超過11%可能反造成機械強度的降低。

隨著奈米/次微米纖維素添加暫增加楊氏模數有明顯上升，可是抗張強度降低，推測可能是纖維素含量過高，纖維素與澱粉分子結合阻礙澱粉分子與澱粉分子間結合，而形成不穩定的結構。由於薄膜總固形物含量不變，當纖維素的含量過高，造成澱粉含量相對減少，薄膜延展性下降，脆度增加，薄膜尚未達到最大斷裂強度時，就已脆斷，造成機械強度喪失。表4-6可以看出纖維素添加量大於11%之後延展性呈現劇烈的下降，當超細纖維素添加量達到100%，延展性只有未添加的1/10。Mondragon等人(2008)研究指出，纖維素結構具彈性可增加澱粉薄膜的延展性，但是添加量過高纖維素形成網狀結構造成延展性的降低。由薄膜表面顯微影像圖4-17 (c, f, i)與圖4-18 (c, f, i)也可以證明當纖維素含量過高時，薄膜表面會出現由纖維素組成網狀結構，造成結構缺陷，進而喪失機械強度。

表4-6 不同組成之澱粉膜機械強度

Table.4-6. Mechanical properties of starch base films at different component.

		Milled cellulose (g/100g starch)			
		0	11	43	100
S	<i>E (MPa)</i>	743 ± 265 ^{aC}	1075 ± 140 ^{aD}	2789 ± 250 ^{bB}	5092 ± 1443 ^{cA}
	<i>σ(MPa)</i>	31.8 ± 4.1 ^{abA}	40.0 ± 4.7 ^{aA}	29.7 ± 7.3 ^{bcA}	20.43 ± 3.5 ^{cAB}
	<i>ε(%)</i>	4.6 ± 1.7 ^{aA}	3.7 ± 0.3 ^{aAB}	1.1 ± 0.2 ^{bB}	0.4 ± 0.01 ^{bA}
MS	<i>E</i>	1505 ± 434 ^{aA}	1433 ± 90 ^{aBC}	3686 ± 550 ^{bA}	9744 ± 460 ^{cA}
	<i>σ</i>	53.4 ± 5.2 ^{aB}	49.7 ± 6.6 ^{aAB}	39.6 ± 0.7 ^{bAB}	14.5 ± 1.7 ^{cB}
	<i>ε</i>	3.7 ± 0.9 ^{aA}	3.5 ± 0.6 ^{aAB}	1.1 ± 0.1 ^{bB}	0.2 ± 0.01 ^{bA}
SG	<i>E</i>	945 ± 105 ^{aBC}	1316 ± 59 ^{aC}	2507 ± 46 ^{aB}	5125 ± 1650 ^{bA}
	<i>σ</i>	48.7 ± 4.7 ^{aB}	50.9 ± 7.9 ^{aB}	29.5 ± 3.9 ^{bA}	21.1 ± 4.4 ^{bAB}
	<i>ε</i>	5.2 ± 0.8 ^{aA}	3.9 ± 0.5 ^{aA}	1.2 ± 0.2 ^{cB}	0.5 ± 0.2 ^{cA}
MSG	<i>E</i>	1331 ± 192 ^{aAB}	1689 ± 158 ^{aA}	4079 ± 889 ^{aA}	18153 ± 5278 ^{bB}
	<i>σ</i>	47.8 ± 5.3 ^{aB}	49.4 ± 2.5 ^{aAB}	38.0 ± 13.4 ^{aAB}	15.5 ± 1.7 ^{bB}
	<i>ε</i>	3.7 ± 0.8 ^{aA}	3.0 ± 0.4 ^{aB}	1.0 ± 0.4 ^{bB}	0.1 ± 0.01 ^{bA}
MS-N	<i>E</i>	1421 ± 324 ^{aAB}	1608 ± 149 ^{aAB}	2723 ± 217 ^{abB}	8698 ± 6618 ^{bA}
	<i>σ</i>	48.9 ± 1.3 ^{aB}	55.4 ± 2.0 ^{aB}	45.4 ± 7.1 ^{aB}	23.9 ± 7.2 ^{bA}
	<i>ε</i>	3.6 ± 0.9 ^{aA}	3.5 ± 0.2 ^{aAB}	1.7 ± 0.3 ^{bA}	0.5 ± 0.4 ^{cA}

S: Starch by cooking,

MS: Milled starch by cooking,

SG: Starch with glycerol by cooking,

MSG: Milled starch with glycerol by cooking

MS-N: Milled starch uncooking

G: 10%glycerol (glycerol mass/ total dry mass)

*abcd: row within the same parameter; ABCD: column within the same parameter.

Each value presents Mean ± SD, n = 3.

伍. 結論

1. 澱粉經由介質研磨 120 分鐘後，開始有小於 $1\ \mu\text{m}$ 粒子產生 (99.86%)，粒數平均粒徑也從 $3.5\ \mu\text{m}$ (90 分鐘) 降至 $0.1\ \mu\text{m}$ (120 分鐘)，此時澱粉顆粒被破壞，小粒子懸浮於溶液中，造成粒徑劇烈變化。
2. 纖維素研磨 30 分鐘之後，已經有小於 $1\ \mu\text{m}$ 粒子產生，其粒徑變化已趨於穩定，研磨 60 分鐘後不論是體積或是粒數平均粒徑也都無顯著的變化。
3. 由掃描式電子顯微鏡 SEM 與穿透式電子顯微鏡 TEM 的顯微影像可以觀察到澱粉與纖維素奈米微粒的存在，這可印證粒徑分析的結果，證明經由研磨程序澱粉與纖維素都可降解奈米尺寸。
4. 澱粉與纖維素經由介質研磨後黏度上升，在相同加熱條件(糊化)下，未經研磨的澱粉黏度($224.4\ \text{cP}$)遠大於研磨後澱粉($59.8\ \text{cP}$)，表示介質研磨將降低澱粉的糊化度。其流體行為可用 Herschel - Bulkley 經驗式描述。
5. 經由介質研磨，澱粉薄膜機械強度提高，且不需要經過加熱糊化程序，這有助於生物性薄膜的應用。添加超細纖維素，機械強度亦有改善，不過濃度若是超過 11%，反而會降低其機械強度。

陸、參考文獻

于達元。2008。濃度對介質研磨纖維素流變性質的影響。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。

戈進杰。2003生物降解高分子材料及其應用。化學工業出版社。

呂維明、戴怡德。1998。粉體粒徑量測技術。高立圖書有限公司。台北市。

周裕臨。2002。生物完全可分解材料的種類分析與應用。塑膠資訊 73：12-17。

徐敬添。2001。濕式珠磨分散技術在奈米機能性產品之應用。產業奈米技術應用資訊園地-奈米粉體專刊。1：86-99。

陳仲仁。2007。微奈米技術在食品工業之應用序論。食品工業。

陳時欣。2006。蔗糖酯對奈米/次微米纖維素懸浮液穩定性之研究。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。

陳國符、鄔義明。1980。植物纖維化學。輕工業出版社。北京。

莊仲揚。2003。聚羥基烷酯 (PHA)發展現況。化工資訊與商情 1：36-44

黃仁毅。2007。纖維素於介質研磨下之破碎模式。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。

葉安義，2004。奈米科技於食品的應用。科學發展，384: 44-49

楊承哲。2003。生物可分解高分子的發展。化工資訊與商情1：45-52。

趙明煜。2004。奈米纖維製備方法之研究。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。

劉士榮 (2005) 「高分子流變學」，滄海書局。台北市。

劉吟盈。2007。奈米-次微米化纖維素之特性及安全性。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。

蘇志杰。2004。奈米粉體粒徑檢測方法簡介。機械工業雜誌，255 期。

ASTM. 2002. Standard test methods for water vapor transmission of materials. American society for testing and materials D882-02.

Autumn K, Liang YA, Hsieh ST, Zesch W, Chan WP, Kenny TW, Fearing R, Full RJ. 2000. Adhesive force of a single gecko foot-hair. *Nature* **405**:681-685.

Avella M, De Vliege J.J, Errico M.E, Fischer S, Vacca P, Volpe M.G. 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry* **93**: 467-474.

Avella M, Errico M.E, Laurienzo P, Martuscelli E, Raimo M, Rimedio R. 2000. Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymes* **41**: 3875-3881.

Beguin P, Aubert JP. 1994. The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology Review* **13**: 25-58.

Belitz HD, Grosch W. 1999. Food Chemistry. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, New York, USA.

BeMiller JN, Whistler RL. 1996. Ch4. Carbohydrates. Food Chemistry 3 rd ed. Fennema QR. Marcel Dekker, New York, USA.

- Bootza A, Vogelb V, Schubertb D, Kreutera J. 2004. Comparison of scanning electron microscopy, dynamic light scattering and analytical ultracentrifugation for the sizing of poly(butylcyanoacrylate) nanoparticles. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **57**: 369–375.
- Cabedo L, Feijoo J.L, Villanueva M.P, Lagaron J.M, Gimenez E. 2006. Optimization of biodegradable nanocomposites based on a PLA/PCL blends for food packaging applications. *Macromolecular Symposia* **233**: 191-197
- Carmen I, Moraru, Chithra P, Panchapakesan, Qingrong Huang, Paul Takhistov, Sean Liu, Jozef L, Kokini. 2003. Nanotechnology : A new frontier in food science. *Food technology* **57**(12): 24-29.
- Case SE, Capitani T, Whaley JK, Ahi YC, Trzasko R, Jeffcoat R, Goldfarb HB. 1998. Physical properties and gelatin behavior of a low-amylopectin maize starch and other high amylose maize starches. *Journal of Cereal Science* **27**:301-314.
- Cheetham, NWH. and L. Tao 1998. "Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers* **36**(4): 277-284.
- Chen B, Evans J.R.G. 2005. Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers* **61**: 455-463
- Fadhel HB, Frances C. 2001. Wet batch grinding of alumina hydrate in a stirred bead mill. *Powder Technology*. **119**: 257-268.
- Fan LT, Gharpuray MM, Lee YH. 1987. Cellulose Hydrolysis: Abstracts of papers of the American Chemical Society. Springer-Verlag, Berlin,

New York, USA.

- Frances, C. 2004. On modelling of submicronic wet milling processes in bead mills. *Powder Technology* **143-144**: 253-263.
- Gallant, DJ, Bouchet B, Baldwin, PM. 1997. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers* **32**: 177-191
- Geim AK, Dubonos SV, Grigorieva IV, Novoselov KS, Zhukov AA, Shapovalsy SY. 2003. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair. *Nature materials* **2**: 461-463.
- Gonera, A., & Cornillon, P. (2002). Gelatinization of starch/gum/sugar system studied by using DSC, NMR and CSLM. *Starch/Starke* **54**: 508-516.
- Guilbert S, Gontard N, Gorris LGM. 1996. Prolongation of the shelf- life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *LWT - Food Science and Technology* **29**:10-17.
- He M, Wang Y, Forssberg E. 2006. Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill. *Powder Technology* **161**: 10-21.
- He M, Wang Y, Forssberg E. 2004. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. *Powder Technology* **147**: 94-112.
- Herschel WH, Bulkley R. 1926. Measurement of consistency as applied to rubber-benzene solutions. *Proceedings of the American Society for Testing Materials* **26**: 621-633.
- Jillavenkatesa A, Kelly JF. 2002. Nanopowder characterization: challenges

- and future directions. *Journal of Nanoparticle Research* **4**: 463-468.
- Joseph T, Morrison M. 2006. *Nanotechnology in Agriculture and Food*. Institute of Nanotechnology Nanoform Report. Nanoforum, Düsseldorf, Germany. This report is available at <http://www.nanoforum.org>.
- Kim, M. 2003. "Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch/polyethylene blend films. *Carbohydrate Polymers* **54**(2): 173-181.
- Mark J.E. 1999. *Polymer Data Handbook*, p. 39. Oxford University Press, New York, USA.
- Merisko-Liversidge E, Liversidge GG, Cooper ER. 2003. Nanosizing: a formulation approach for poorly-water-soluble compounds. *European journal of pharmaceutical sciences* **18**(2): 113-20.
- Mondragon M, Arroyo K, Romero-Garcia J. 2008. Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant. *Carbohydrate Polymers* **74**(2): 201-208.
- Morrison, WR and Tester, RF. 1994. Properties of damaged starch granules. IV. composition of ball-milled wheat starches and of fraction obtained on htdration. *Journal of Cereal Science* **20**: 69-77.
- Neinhuis C, Barthlott W. 1997. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. *Annals of Botany* **79**: 667-677.
- Ouajai S, Shanks RA. 2006. Solvent and enzyme induced recrystallization of mechanically degraded hemp Cellulose. *Cellulose* **13**: 31-44.
- Park SH, Oha SG, Munb JY, Hanb SS. 2005. Effects of silver nanoparticles

- on the fluidity of bilayer in phospholipid liposome. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **44**: 117-122.
- Petersen K, Nielsen PV, Bertelsen G, Lawther M, Olsen MB, Nilsson NH, Mortensen G. 1999. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science and Technology* **10**(2): 52-68.
- Poliakoff M, Fitzpatrick JM, Farren TR, Anastas PT. 2002. Green chemistry: science and politics of change. *Science* **297**: 807-810.
- Potter M, Steinbuchel A. 2005. Physical Properties of Microbial Polythioesters: Poly(3-hydroxybutyrate) Granule-Associated Proteins: Impacts on Poly(3-hydroxybutyrate) Synthesis and Degradation, *Biomacromolecules* **6**: 552-560.
- Powers KW, Brown SC, Krishna VB, Wasdo SC, Moudgil BM, Roberts SM. 2006. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials. Part VI. Characterization of Nanoscale Particles for Toxicological Evaluation. *Toxicological Sciences* **90**(2): 296-303.
- Ratoo JA, Stenhouse PJ, Auerbach M, Mitchell J, Farrell R. 1999. Processing performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. *Polymer* **40**: 6777-6788.
- Rindlav-Westling A, Stading M, Hermansson AM, Gatenholm P. 1998. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers* **36**:217-224.
- Saha BC. 2004. Lignocellulose Biodegradation and Applications in Biotechnology. American Chemical Society, Washington, D.C, USA.
- Sanguansri, P. and M. A. Augustin (2006). Nanoscale materials development- a food industry perspective. *Trends in Food Science and*

- Technology* **17**(10): 547-556.
- Szejtli J. 1991. Helical and cyclic structures in starch chemistry. *ACS Symposium Series* **458**: 2-10.
- Smits ALM, Ruhnau FC, Vliegthart, JFG. 1998. Ageing of starch based systems as observed by FT-IR and solid state NMR spectroscopy. *Starch/Starke* **50**(11-12): 478-483.
- Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology* **18**(2):84-95
- Tabilo-Munizaga G, Barbosa-Canovas GV. 2005. Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering* **67**: 147-156.
- Tharanathan R.N. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past present and future. *Trends in Food Science and Technology* **14**:71-78.
- Vogel V, Gohy JF, Lohmeijer BGG, Broke JAVD, Haase W, Schubert US, Schubert D. 2003. Metallo-supramolecular micelles: studies by analytical ultracentrifugation and electron microscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **41**: 3159-3168.
- Wilhelma HM, Sierakowskia MR, Souza GP, Wypych F. 2003. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers* **52**: 101–110.
- Wolff IA, Cluskey D.J.E, Gundrum LJ, Rist CE. 1951. Preparation of films from amylose. *Industrial and Engineering Chemistry* **43**: 915-919.
- Zhang QX, Yu ZZ, Xie XL, Naito K, Kagawa Y. 2007. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polyme.* **48**: 7193-7200.

Zobel H. F. 1988 . Starch Crystal transformation and their industrial importance. *Starch/Starke* **40**: 1-7.



介質研磨及超細纖維素對澱粉薄膜機械性質之影響

沈育致 葉安義

台灣大學食品科技研究所

摘要

塑膠是最常使用食品包裝上的一種材料，塑膠廢棄物的與日俱增，對環境是一沉重負擔。以生物性材料製造環保及特殊用途的包裝或隔絕性薄膜是目前科技發展的重點。生物性材料必須具備生物可降解、生物相容性或可食性等優點。澱粉為可製成薄膜之可食性材料，但無韌性且脆，不利於應用。由於纖維素結構排列緊密，添加纖維素可用來增強澱粉薄膜的機械強度。本研究主要目的在探討介質研磨及超細纖維素的添加對澱粉薄膜機械性質的影響。以玉米澱粉及棉花纖維素為材料，經介質研磨後利用靜態雷射粒徑分析儀確認懸浮液之顆粒組成大小為奈米/次微米等級。藉由電子顯微鏡觀察奈米/次微米懸浮液顆粒表面樣貌，確定奈米/次微米粒子的存在。

將研磨後澱粉與纖維素懸浮液以不同比例混合，利用動態流變儀進行流動測試，發現研磨會造成澱粉與纖維素的黏度上升。天然玉米澱粉糊化後黏度隨著纖維素的添加而下降，但是研磨後澱粉糊化後黏度隨著纖維素的添加而上升，兩者變化量呈現線關係。由流動測試結果得知，所有實驗流體隨剪切速率增加而下降，屬切變致稀性流體，其流體行為可用Herschel-Bulkley模型描述。將澱粉與超細纖維素依不同比例混合成膜，使用質地分析儀測定薄膜機械強度，澱粉經研磨後之薄膜機械強度增加，楊氏模數(Young's Modulus)由743增加至1505 MPa；添加11%的超細纖維素，澱粉膜由743 MPa 提高到1075 MPa，顯示介質研磨及超細纖維素皆能改善澱粉薄膜機械強度。

關鍵字：澱粉、纖維素、介質研磨、薄膜、生物可分解

Influence of media milling and addition of ultrafine cellulose on the mechanical properties of starch-base film

Yu-Chin Shen, An-I Yeh

Institute of Food Science and Technology, National Taiwan University.

Abstract

Plastic materials are generally applied matters in food packaging; however, it resulted in an environmental impact or pollution. Recently, environment friend materials from natural and renewable resources, which are biodegradable and biocompatible, have received great attention. Starch, an edible material with thermoplastic characteristics, is suitable for film formation; however, the starch-based film is too brittle to processing. Cellulose is an abundant polysaccharide in nature with high crystallinity, which has the potential to enhance the mechanical properties of starch-based film. In the present study, the influence of addition of ultrafine cellulose in starch-based film was studied by the application of media milling technique. Corn starch and cotton cellulose were fractured by media milling, and the static-light-scattering particle analyzer was applied to check the nano/submicron particles. Also, the scanning and transmission electron microscopes were used to observe the image of particles in nano/submicron scales.

The rheological properties of milled starch and cellulose suspension were evaluated by dynamic rheometer. The apparent viscosity of starch and cellulose suspension was increased after media milling. Addition of ultrafine cellulose drove the decrease of apparent viscosity of native gelatinized corn starch. But, the apparent viscosity of gelatinized milled starch increased with ultrafine cellulose addition. The suspensions appeared to be a shear-thinning fluid and can be described by Herschel–Bulkley model. The suspensions were used to prepared starch-based film using casting method. The mechanical properties of films were studies by texture analyzer with tensile test. The Young's modulus increased from 743 MPa for the native starch film to 1505 MPa for the milled starch film. The Young's modulus increased from 743 to 1075 MPa as the addition of ultrafine cellulose. increased from 0 to 11% (w/w, base on the weight of starch). Media milling as well as the addition of ultrafine cellulose can enhanced mechanical properties of starch based film.

key words: Starch, Cellulose, media milling, Film, Biodegradable

前言

奈米科技(nanotechnology)於二十世紀中期開始發展，材料奈米化後，比表面積的大幅提高，表面能也隨之提高，常伴隨著一些特殊的物理化學行為，使材料具有新的應用。製備奈米等級(nanoscale)材料的方法有二：一是以合成的方式由原子或分子逐步合成而到達奈米等級，稱為「由下而上(bottom up)」；二是將巨觀材料由大到小，降解(degradation)到奈米等級，稱為「由上而下(top down)」。在多種物理降解法中，針對固體物質以介質研磨較具商業化潛力。

石油化學工業提供許多的高分子材料，可以生產各式各樣的塑膠製品，帶給我們日常生活上許多便利，但是生物材料具有可生物降解、對環境友善、生物相容性等優點，受到全球的重視。綠色化學(Green chemistry) 這個名詞始於90年代初期，概念是利用新的技術方法及替代材料減少石化製品的使用，降低對於人類健康及自然環境所造成之傷害 (Poliakoff and others, 2002)。

澱粉(starch)主要來自大宗穀物，價格便宜、產量豐富，且具有成膜特性，適合薄膜製造；纖維素(cellulose)為自然界中為數最豐富的碳水化合物(Carbohydrate)，結晶度高，在植物及細菌細胞壁的結構支撐上扮演重要的角色。若能夠將澱粉與纖維素應用於包裝材料，不僅可降低原料成本且能發展生物可降解材料，降低環境的污染。

本研究以玉米澱粉及棉花纖維素為原料，探討介質研磨與超細纖維素添加對澱粉薄膜之機械特性的影響。



材料與方法

一、材料

玉米澱粉：Starch from corn, SIGMA-ALDRICH, Inc. (St. Louis, MO, USA) 生產。約 27% 直鏈澱粉含量。棉花纖維素：Sigmacell Cellulose, Type 20. SIGMA-ALDRICH, Inc. (St. Louis, MO, USA) 生產。原廠提供之比重 1.607、折射率 1.54。甘油：Glycerol, Nacalai Tesque Inc. (Kyoto, Japan) 生產。

二、方法

1. 介質研磨：

進料濃度為 24 g 澱粉加 400 g 之去離子水(重量百分濃度約 6 %)與 22 g 纖維素加 400 g 之去離子水(重量百分濃度約 5.5 %)。研磨介質採用粒徑 0.3 mm 之鈮鋁珠，研磨轉子轉速設定為 3000 rpm，循環泵流速設為 600 mL/min。每隔 30 分鐘從預拌槽中取樣。

2. 澱粉薄膜之製作

澱粉薄膜製備之流程。將澱粉及研磨後澱粉懸浮液與研磨後纖維素懸浮液以不同比例 (10/0、9/1、7/3、5/5, w/w) 混合配製成總重為 40 g 之懸浮液，總固形物含量為 5%。表一為各樣品澱粉與纖維素含量與其代號。甘油的添加量為總固形物含量 10% (0.2 g)。將澱粉懸浮液置於水浴鍋加熱，溫度達 85°C 以上，持續加熱 10 分鐘，最後將 10 g 澱粉糊溶液倒入塑膠培養皿 (內徑為 9 mm) 中，於 25°C / 80% RH 烘箱烘乾。

3. 粒徑量測

粒徑量測儀器為 Beckman Coulter (CA, USA) 生產之 LS 230，粒徑量測範圍 0.4 ~ 2000 μm ，光源經濾光處理後，偵測下限可達 40 nm。於 25°C 下，以去離子水在進行儀器背景值校正，所有研磨後之試樣皆在取樣後隨即以去離子水稀釋成 100 ppm，試樣於量測期間採流動方式，可避免試樣中粒子因物理聚集或重力堆疊所造成的量測誤差。利用分析軟體(FLEX Software, Microtrac Inc., USA)分析散射訊號，計算粒子之 Doppler shifts 以求得粒徑分佈百分比、平均粒徑 (mean particle size) 等粒徑分佈參數。

4. 流變性質量測

以應力控制型動態流變儀量測懸浮液流動曲線(flow curve)，探討剪切速率、剪切應力、及黏度間的關係，並輔以流體經驗式評估其流動行為。將澱粉與澱粉纖維素懸浮液置於樣品載台(peltier plate)上，以 4 公分 2° 角的椎板(cone and plate) 在 25 °C 下預轉(pre-shear) 1 min 後立即進行量測。控制剪切速率先由 0 升至 500 s^{-1} ，可得懸浮液的上升曲線(up curve)圖。選擇 Herschel and Bulkley model 來說明流體的性質，並討論剪切應變(shear rate)在 100 s^{-1} 的視黏度($\eta_{a, 100}$)。

5. 顯微觀察

將研磨後之試樣稀釋 10 倍後滴於於載台上，使用離子覆膜器 (Hitachi E101 Ion Sputter) 在真空狀態下將溶劑快速抽乾並在樣品表面鍍上金膜。澱粉及纖維素原料

則直接取其粉末，塗抹於載台；薄膜取自然斷裂面或使用液態氮使其脆斷再將黏貼於載台上，於真空狀態下以離子覆膜器將樣品表面鍍上金膜後。以掃描式電子顯微鏡(SEM)於電壓20KV下觀察樣品之表面顯微結構。將研磨後之試樣稀釋10倍後滴於於TEM專用之200 mesh鍍碳銅網，使其自然乾燥，乾燥後樣品直接以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察，利用CCD照相系統擷取所需影像。TEM所用之電子源為熱陰極電子槍(LaB6燈絲)，最大加速電壓為120kV。

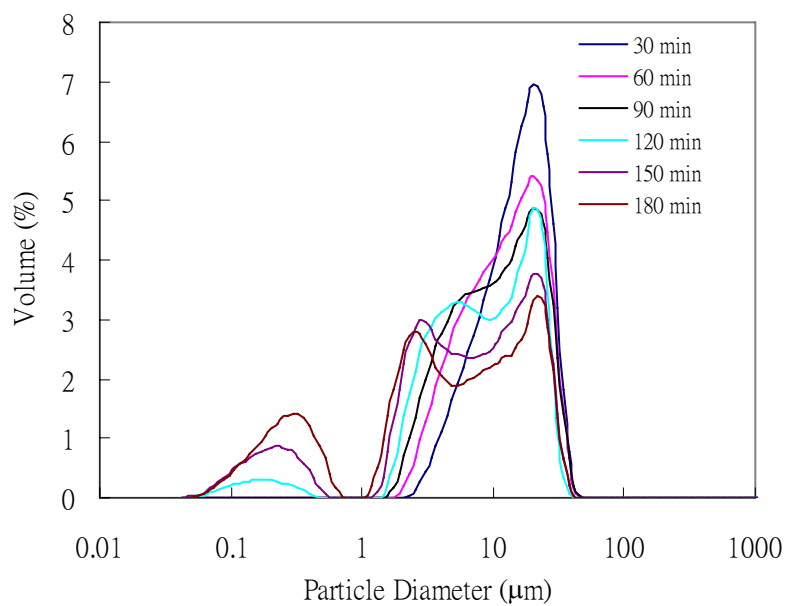
6. 薄膜機械性質分析

薄膜機械性質測定依照部分修改之ASTM Method D882-02 (ASTM, 2002)之方法，以質地測定儀進行測試，將樣品固定於測定探頭 (A/TG) 之夾具上進行膜之延展性 (elongation at break) 與抗張強度 (tensile strength) 測定。首先先將膜裁切為60 × 30 mm 啞鈴型大小(上下寬度為30mm，中間則為20mm)，置於25°C/50% RH 的密閉空間中平衡一天後進行實驗。質地測定儀以5 kg 砝碼進行校正，夾具間距及拉伸速率分別為20 mm 與1.0 mm/sec。Elongation at break (%) = $(DL \times 100)/L$ ，其中DL 為膜被拉裂時的伸長量，而L 為膜之原始長度 (20 mm)。Tensile strength (kPa) = F/A ，其中F 為拉裂膜所需的最大力 (mN)，而A為膜之截面積。最後計算其楊氏模數(Young's modulus)，楊氏模數為材料粒學上的名詞，彈性材料承受正向應力 時會產生正向應變。楊氏模數=應力(tensile strength)/應變(elongation at break)，越大表示物體越不容易變形。

結果與討論

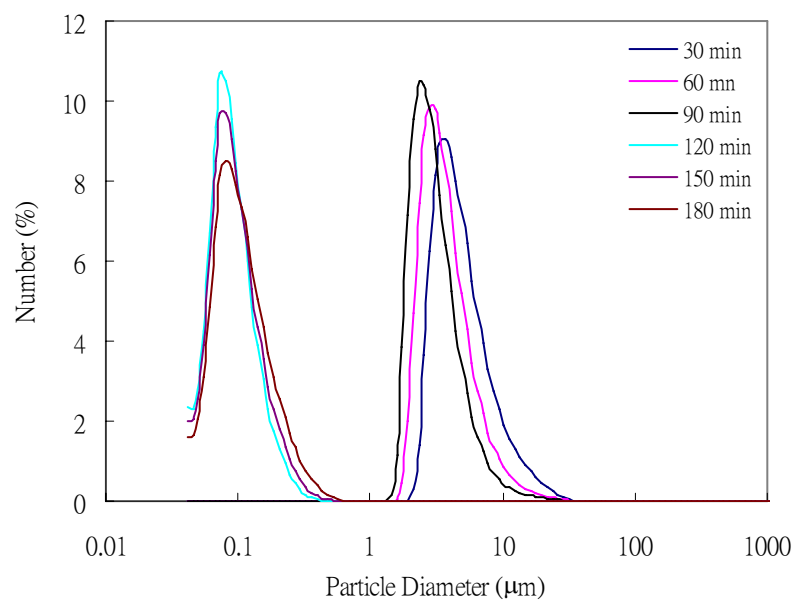
一、介質研磨對物料粒徑的影響

介質研磨後之澱粉的體積平均粒徑隨著研磨時間的增加而下降，從體積粒徑分佈圖(圖一)也顯示出隨著研磨時間增加，粒徑分佈圖由右(大粒子)往左(小粒子)移動，小粒子逐漸增加，在 120 分鐘之後粒徑分佈始為雙峰分佈(bimodal distribution)，表示此後才開始出現奈米/次微米顆粒。粒數平均粒徑一開始也會緩慢下降，於 90 至 120 分鐘之後研磨，粒數粒徑分佈圖有一個大的轉變(圖二)，研磨 90 分鐘粒數平均粒徑為 $3.52 \pm 0.08 \mu\text{m}$ ，在 120 分鐘奈米/次微米粒子急速增加，平均粒徑降為 $0.1 \pm 0.01 \mu\text{m}$ ，粒徑從微米進入奈米尺度。從體積與粒數平均粒徑變化趨勢來看，推測介質研磨對於澱粉顆粒的破壞是屬於表面侵蝕(abrasion)，研磨介質不斷對澱粉顆粒表面進行破壞，在 120 分鐘之前澱粉顆粒本身結構並未被破壞，經由 120 分鐘的研磨，澱粉顆粒表面結構已被破壞無法繼續承受外力而崩解破裂。而表一為不同研磨時間下澱粉奈米/次微米粒子之體積與粒數百分率(小於 $1 \mu\text{m}$ 以下粒子所佔整體百分比)，研磨 120 分鐘後才出現小於 $1 \mu\text{m}$ 的粒子，雖然體積百分率僅有 1.3%屬於奈米/次微米粒子，但若以粒數百分率來看，奈米/次微米粒子已達 99%以上，顯示在數量上超過 9 成為奈米/次微米粒子。研磨時間的增加對奈米/次微米粒子數並無顯著性的影響。



圖一 澱粉經不同研磨時間之體積粒徑分佈圖。

Fig.1. Volume particle size distribution of starch suspension after being milled different time.



圖二 澱粉經不同研磨時間之粒數粒徑分佈圖。

Fig.2. Number particle size distribution of starch suspension after being milled different time.

表一 不同研磨時間下澱粉奈米/次微米粒子之體積與粒數百分率。

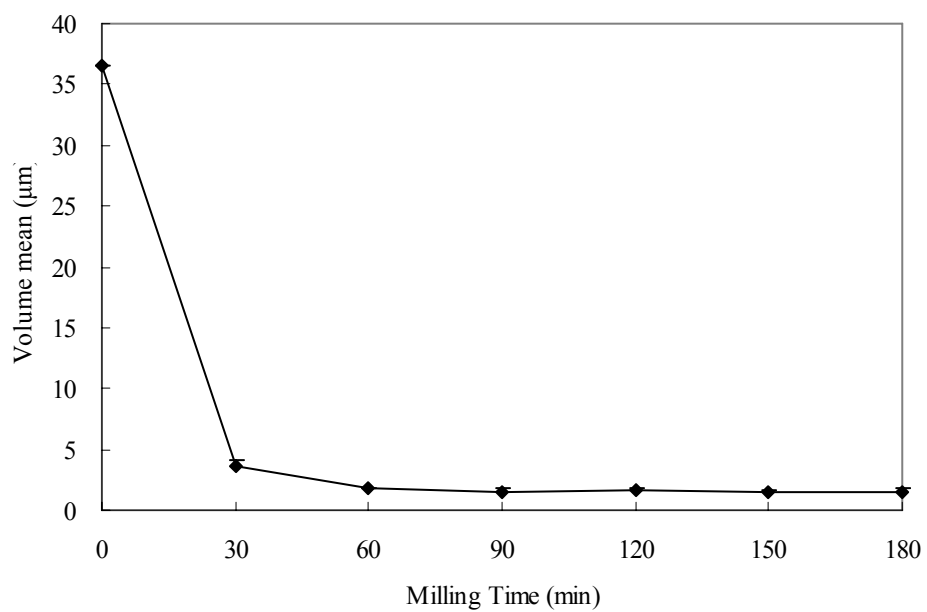
Table 1. Volume and number percentage of nano/submicron particle of starch at different milling time.

Milling Time (min)	Volume (%)	Number (%)
0	0 ^a	0 ^A
30	0 ^a	0 ^A
60	0 ^a	0 ^A
90	0 ^a	0 ^A
120	1.30 ± 0.08 ^b	99.86 ± 0.06 ^B
150	9.98 ± 0.93 ^c	99.93 ± 0.03 ^B
180	17.60 ± 1.05 ^d	99.94 ± 0.01 ^B

Each value presents Mean ± SD, n = 3.

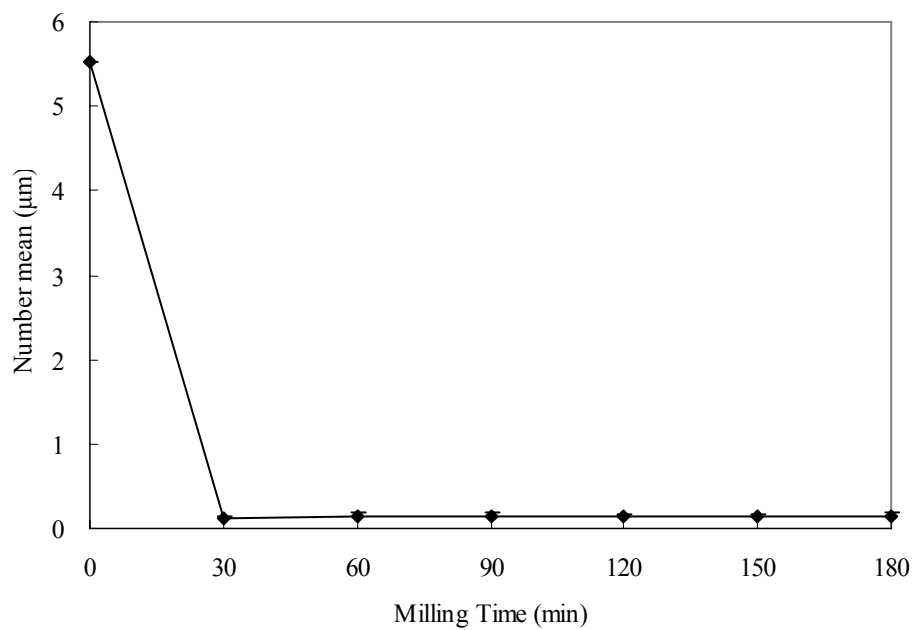
介質研磨後之纖維素的粒徑，依照研磨時間之不同而變化(圖三與圖四)。粒數平均粒徑在30分鐘之後就已經達到奈米尺度(表二)，30分鐘粒數平均粒徑為 $0.12 \pm 0.02 \mu\text{m}$ 。顯示纖維素在研磨初期(30分鐘內)粒徑大幅下降，在60分鐘後粒徑已經趨於定值，平均粒徑沒有顯著性的下降。推測纖維素破裂機制為表面侵蝕，本研究團隊黃(2007)有相同結論。表三為不同研磨時間下纖維素奈米/次微米粒子之體積與粒數百分率，可看出粒數百分率在30分鐘後已無顯著性增加，而體積百分率在60分鐘後無顯著性增加，表示即使再增加研磨時間對纖維素粒徑並無顯著性影響，此結果與黃(2007)有所差異，黃(2007)結果顯示需要研磨至300分鐘其體積百分率的增加才趨於平緩，這能是因為濃度(黃(2007)纖維素濃度為0.5%)所造成的差異。文獻指出(Fadhel and France, 2001; He and Forssberg, 2006)，在低濃度時，因粒子數目少，故粒子和研磨介質進行有效的碰撞機率小；高濃度雖粒子數目較多，可提高介質與粒子的碰撞機率。

所設定之參數在研磨時間的選定上，由粒徑的結果得知，澱粉的平均粒徑會隨著研磨時間的增加而逐漸下降，當研磨時間達120分鐘，數目平均粒徑劇烈的下降，且120分鐘之後粒數平均粒徑下降趨勢減緩，以無明顯下降，故將澱粉研磨時間選定120分鐘；纖維素的平均粒徑會隨著研磨時間的增加而逐漸下降，當研磨時間達60分鐘時，體積與粒數平均粒徑下降趨勢皆減緩，故纖維素研磨時間選定60分鐘。當研磨時間的增加對粒徑的下降影響甚小，換言之，此時粒徑已達一穩定值，除非作其他物理參數的調整(例如更改研磨介質—鈦銼珠—的尺寸)，否則粒徑無法繼續下降(趙，2004)。



圖三 纖維素體積平均粒徑變化。

Fig. 3. Volume mean particle size of reduction for cellulose.



圖四 纖維素粒數平均粒徑變化。

Fig. 4. Number mean particle size of reduction for cellulose.

表二 纖維素不同研磨時間之體積平均粒徑。

Table 2. Volume mean diameter of cellulose at different milled time.

Milling Time (min)	Volume mean (μm)	Number mean (μm)
0	36.5 ± 0.38^a	5.53 ± 0.01^A
30	3.66 ± 0.45^b	0.12 ± 0.02^B
60	1.80 ± 0.05^c	0.14 ± 0.04^C
90	1.46 ± 0.33^c	0.15 ± 0.04^C
120	1.60 ± 0.13^c	0.14 ± 0.03^C
150	1.53 ± 0.19^c	0.14 ± 0.03^C
180	1.53 ± 0.30^c	0.15 ± 0.03^C

Each value presents Mean $\pm$ SD, n=3.

表三 不同研磨時間下纖維素奈米/次微米粒子之體積與粒數百分率。

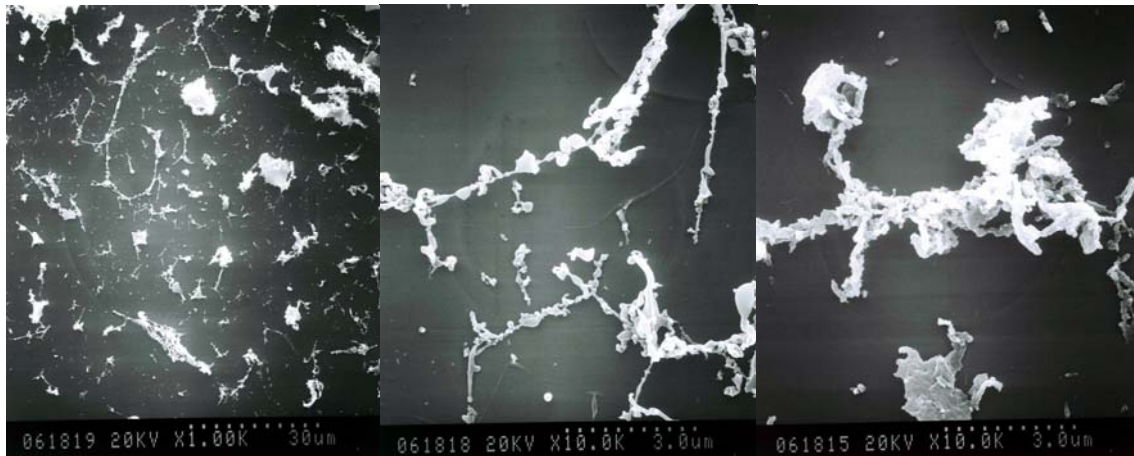
Table 3. Volume and number percentage of nano/submicron particle of cellulose at different milling time.

Milling Time (min)	Volume (%)	Number (%)
0	0 ^a	0 ^A
30	23.86 ± 0.62^b	99.93 ± 0.04^B
60	48.85 ± 0.76^c	99.88 ± 0.08^B
90	55.24 ± 1.71^c	99.89 ± 0.08^B
120	50.36 ± 4.88^c	99.91 ± 0.04^B
150	51.62 ± 5.51^c	99.92 ± 0.05^B
180	50.61 ± 4.80^c	99.90 ± 0.06^B

Each value presents Mean $\pm$ SD, n=3.

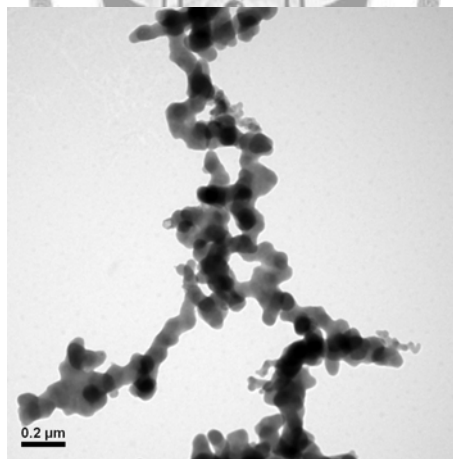
二、我澱粉纖維素經介質研磨後之形態

澱粉研磨120分鐘(圖五)有小粒子，不過仍然有較大碎片的存在，這與粒徑測量的結果相符，有許多的小粒子因為澱粉顆粒破裂而釋放出來，造成粒數平均粒徑下降，以偏光鏡觀察，已看不到偏十字光，確定澱粉結構在120分鐘已經被破壞。圖六為澱粉研磨120分鐘的穿透式電子顯微影像，許多小於200 nm粒子存在，但有聚集，證明澱粉經120分鐘研磨後確有許多奈米/次微米粒子出現。



圖五. 玉米澱粉研磨120分鐘後掃描式電子顯微影像。

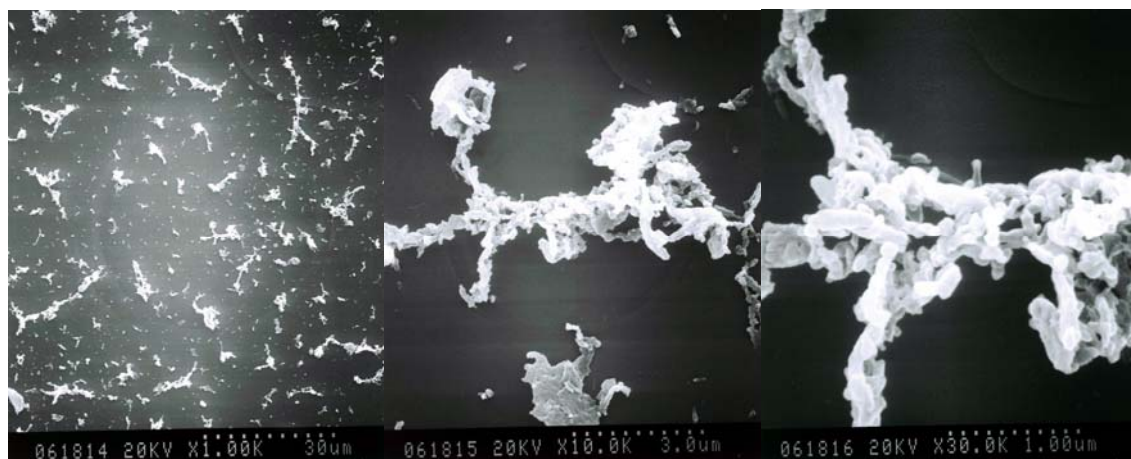
Fig. 5. Scanning electron microscopic photographs of starch after milled for 120 min.



圖六 玉米澱粉研磨120分鐘後穿透式電子顯微影像。

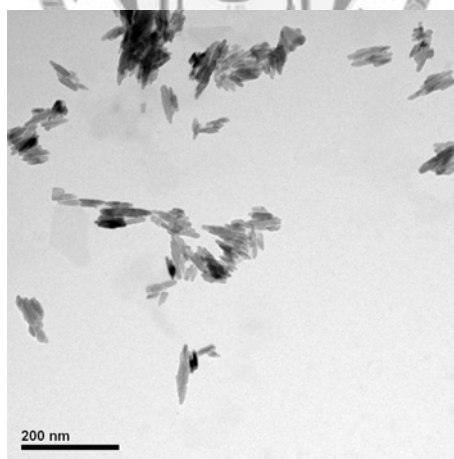
Fig. 6. Transmission electron microscopic photographs of starch after milled for 120 min.

圖七為纖維素研磨60分鐘後掃描式電子顯微影像，可以看出有許多在100 nm的小粒子，但也有聚集的現象，從1 μm 到30 μm 都有，可能是因為在配置樣品時，所採用的方式是將纖維素懸浮液滴於載台上，抽真空鍍金的過程中溶劑被抽乾使得纖維素粒子被牽引而聚集，亦有可能粒子本身凡得瓦力相互吸引所造成。圖八則為纖維素研磨60分鐘後穿透式電子顯微影像，有許多小於100 nm的粒子，外觀為短纖維狀。這與粒數平均粒徑(大小)與掃描式電子顯微影像(形狀)結果相符。



圖七. 纖維素研磨60分鐘後掃描式電子顯微影像。

Fig. 7. Scanning electron microscopic photographs of cellulose after milled for 60 min.



圖八. 纖維素研磨60分鐘後穿透式電子顯微影像。

Fig. 8. Transmission electron microscopic photographs of cellulose after milled for 120 min.

三、流變性質

將所得懸浮液流動曲線利用動態流變儀(AR-ex 2000)之軟體「TA Advantage (thermal/ Rheology)」回歸流體模型(fluid model)，Herschel-Bulkley model 相關性最高，利用軟體(STATISTICA 6.0)計算出相關係素及其參數(表四)。

分成 4 個部分來討論：(1)研磨對澱粉及纖維素的影響；(2)糊化對天然澱粉及研磨之澱粉的影響；(3)添加研磨後纖維素對糊化過澱粉之影響；(4)添加研磨後纖維素對研磨後澱粉之影響。

1.不論澱粉或纖維素，經過研磨後都是剪稀性流體，黏度皆有上升現象。起初澱粉與纖維素不溶於水而懸浮在水中，由於機械降解作用造成粒徑結構破壞伴隨分子量下降，水溶性物質增加與粒徑的下降產生許多小顆粒碎片懸浮在溶液中，造成懸浮在溶液中的粒子數增加。溶液的粒子數越多，粒子與粒子碰撞機會增加，粒子與粒子間磨擦力也隨之增加，造成黏度與降服應力上升，于(2008)曾報告相同的現象。

2.研磨過澱粉與天然玉米澱粉在相同條件下加熱糊化，兩者黏度與降服應力皆增加。這是由於澱粉顆粒於水溶液中加熱，會產生膨潤 (swelling) 現象使鄰近的結晶部份產生壓迫導致變形，造成支鏈澱粉的結晶構造破壞，其側鏈成為水合狀態並產生膨潤現象，產生黏度澱粉顆粒持續加熱、吸水，使直鏈澱粉開始往澱粉顆粒外擴散，澱粉顆粒會瓦解，並且被釋出的直鏈澱粉包圍束縛住而形成膠體，此現象稱為澱粉的糊化(Szejtli, 1991)。研磨會破壞整個澱粉顆粒，由於顆粒完整性受到破壞及顆粒粒徑下降作用使其膨潤力不如天然玉米澱粉，導致研磨澱粉加熱糊化後黏度低於天然玉米澱粉的原因。也有文獻(Morrison and other, 1994)指出，經由機械力的破壞將會造成澱粉糊化能力(gelatinization)的降低。加熱後，兩者黏度與降服應力上升，但是研磨過的澱粉，黏度上升程度遠小於天然的澱粉。

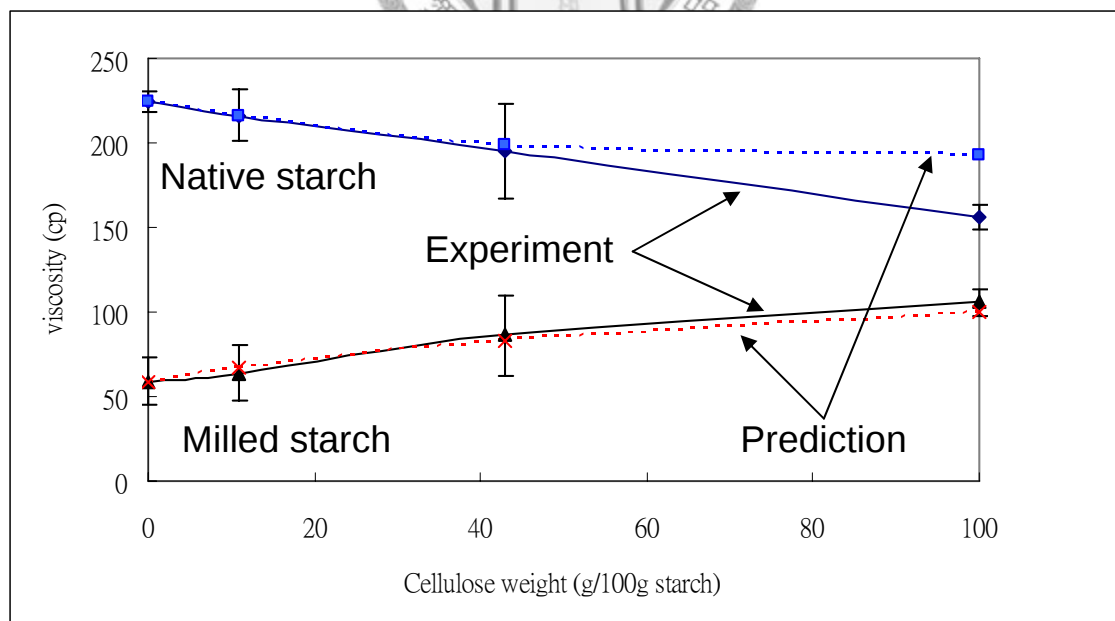
3.天然玉米澱粉為基質，添加不同比例的纖維素，由於纖維素的黏度低於澱粉(MC: SH)，因此添加纖維素將造成黏度與降服應力下降。圖九為澱粉與奈米/次微米澱粉與在不同奈米/次微米纖維素含量(0、11、43 及 100 cellulose g/100 g starch)加熱後視黏度黏度(剪切應變為 100 s^{-1})關係圖，當添加量達到 100 % (SH: MC = 1: 1)時，實驗值與預測值(假設澱粉與纖維素兩者間具有線性加成關係)並不重疊，實驗黏度值比預測值小，顯示兩者間有交互作用產生，不具線性加成性。可能是由於纖維素經由研磨後，其保水力上升(劉，2007)，在糊化過程中與澱粉顆粒相互競爭水分，造成澱粉顆粒膨潤力降低，造成糊化程度下降而粘度下降。

4.研磨過的澱粉為基質，添加不同比例的纖維素，由於纖維素的黏度遠高於澱粉(MC: MSH)，因此添加纖維素將會使黏度與降服應力上升，從圖九可以看出，纖維素的添加對視黏度(在剪切應變為 100 s^{-1})，預測線趨勢與實驗趨勢吻合，顯示超細纖維素與研磨後澱粉無交互作用，顯示兩者具有加成性。

表 四 非線性回歸後Herschel-Bulkley模型的相關係數與參數。

Table 4. Correlation coefficients and parameters of nonlinear regression for Herschel-Bulkley model.

Treatment	Apparent viscosity ($\eta_{a,r=100}$) (cP)	Yield stress (Pa)	Consistency index, k (Pa · s ⁿ)	Flow behavior index, n	R ²
S	4.2	0.000	0.004	0.999	0.999
SH	224.4	4.214	1.811	0.500	0.9978
SH-1MC	216.4	7.993	1.108	0.563	0.988
SH-3MC	194.7	7.649	2.277	0.380	0.999
SH-5MC	155.8	4.312	2.148	0.378	0.986
MS	20.7	0.221	0.071	0.712	0.999
MSH	59.8	0.414	0.477	0.537	0.999
MSH-1MC	62.2	0.542	0.520	0.524	0.993
MSH-3MC	88.9	0.732	1.239	0.415	0.999
MSH-5MC	105.5	1.018	1.719	0.382	0.999
MC	140.6	1.191	3.038	0.308	0.991
C	2.69	0.006	0.001	0.955	0.999



*1 Pa.s = 1000 cP

圖 九 不同纖維素添加量對澱粉糊黏度($\eta_{a,100}$)變化。

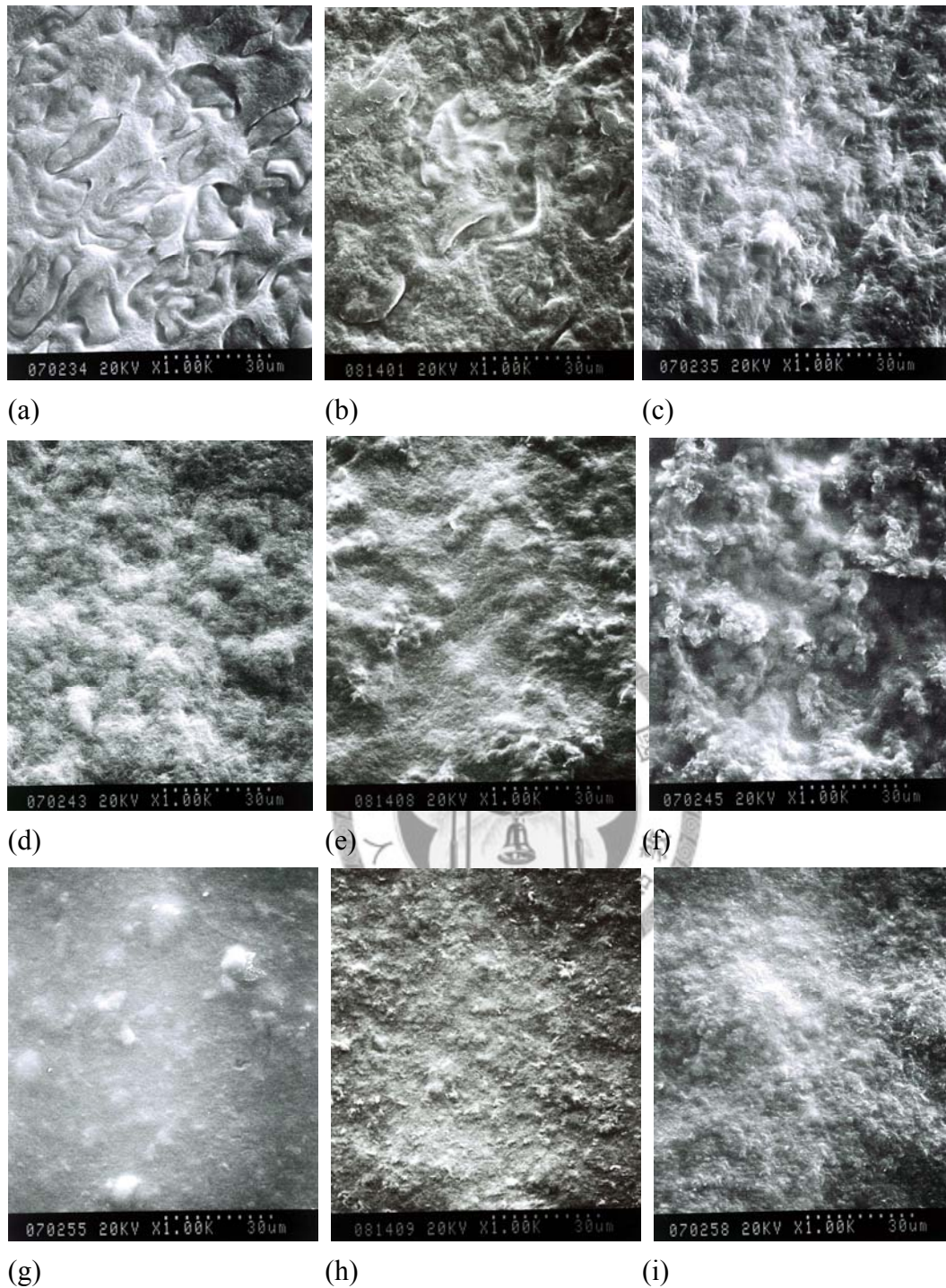
Fig.9. Viscosity($\eta_{a,100}$) of gelatinized starch at different milled cellulose ratio.

四、顯微結構

圖十為薄膜表面掃描式電子顯微影像，a ~c為澱粉分別添加0、11與43%研磨後纖維素(g/100 g starch)，經由加熱糊化之薄膜；d ~f則為研磨後之澱粉添加分別添加0、11與43%研磨後纖維素加熱糊化之薄膜；g ~i為研磨後澱粉與研磨後纖維素混和後直接乾燥之薄膜。圖4-17(a~ c)在顯微結構下有類似顆粒狀大碎片存在，經由示差掃描熱量分析儀DSC(Differential Scanning Calorimetry)測定，確定加熱條件已足夠將澱粉糊化。由圖十(a)可以發現顆粒碎片大小約在10~20 μm ，這可能是由於澱粉顆粒雖然在糊化過程中膨潤破裂，但是其澱粉顆粒碎片可能依然存在，在一個高溫環境中繼續吸水膨潤，造成一些大顆粒的產生。澱粉經由研磨後所形成之薄膜表面平整無大顆粒的存在(圖十(d))，表示研磨的確可以將澱粉顆粒完整破壞。

比較圖十(d~ f)及(g~ i)，研磨後澱粉不經加熱糊化之薄膜表面排列較為緊密光滑，這有可能是因為當澱粉研磨後，有許多奈米/次微米的粒子的存在，加熱過程中造成許多小粒子因為溫度升高，動能越大，造成粒子與粒子間碰撞機會升高，小粒子漸漸聚集形成一些較大的顆粒，在乾燥成膜過程中，由於顆粒大小不同將會形成有高低起伏的結構，表面粗糙度較高。

添加11%的奈米/次微米纖維素會使薄膜表面較為粗糙(圖十 (b, e, h))，研磨後的纖維素粒數平均粒徑約在100 nm，由穿透式電子顯微鏡(圖八)其結構為長條狀，可以穿插在澱粉與澱粉間，形成一些網狀結構，讓澱粉分子與澱粉分子排列更加緊密加強膜本身結構；當奈米/次微米纖維素添加量達43%，薄膜表面似乎有一些孔洞出現(圖十 (c, f, i))，薄膜表面結構被破壞。由於纖維素本身不具成膜性，所以當纖維素含量過高時，反而組斷了澱粉分子與澱粉分子間的結合，造成薄膜結構上的缺陷。



圖十. 澱粉薄膜表面掃描式電子顯微影像；(a~ c)：澱粉薄膜；(d~ f)：研磨澱粉薄膜；(g~ i)：研磨澱粉薄膜(無加熱糊化)；(a, d, g)：無添加研磨纖維素；(b, e, h)：添加 11% 研磨纖維素；(c, f, i)：添加 43% 研磨纖維素。

Fig.10. Scanning electron microscopic photographs of film. (a~ c): Starch ; (d~ f): Milled starch; (g~ i): Milled starch (no gelatinization); (a, d, g): without MC (Milled cellulose); (b, e, h): with 11% MC; (c, f, i): With 43%MC.

五、機械性質

表五為不同組成澱粉膜之楊氏模數(E)、抗張強度(σ)與延展性(ϵ)。比較未添加研磨纖維素之薄膜，楊氏模數(E)： $MS > MS-N > MSG > SG > S$ ，而抗張強度(σ)： $MS = MS-N = MSG = SG > S$ ， S 為機械強度最差的，表示澱粉經由研磨後，不論是否有經過加熱程序，對於機械強度上是有幫助的。另外 $MS-N$ (經過研磨後的澱粉，無加熱糊化)其機械強度與 MS 幾乎相同，表示經由研磨可以代替加熱糊化程序，且研磨過的澱粉懸浮液乾燥後即可成膜。亦可以發現添加甘油可以提高 S 的延展性，但是對 MS 卻沒有明顯的提升，可能是由於澱粉經由研磨後，粒徑降解，產生許多的小分子，造成更多的 OH 鍵暴露出來，澱粉分子與分子間形成更多的分子內氫鍵而結合，已不需要塑化劑幫助分子間的結合，所以添加甘油對研磨過的澱粉薄膜並沒有明顯的影響。

添加11%研磨纖維素，所有薄膜延展性皆輕微下降，在楊氏模數與抗張強度除了 MS 之外，其餘樣品皆上升，可能是由於11%纖維素添加量對 MS 已經過多，纖維素反而阻礙了澱粉分子間的結合，造成 MS 薄膜抗張強度的下降。透過顯微影像圖4-17與圖4-18，添加11%研磨纖維素之薄膜結構相對未添加之薄膜較緊密，超細纖維素的確可以增加澱粉薄膜的機械強度，但添加量超過11%可能反造成機械強度的降低。

隨著奈米/次微米纖維素添加暫增加楊氏模數有明顯上升，可是抗張強度降低，推測可能是纖維素含量過高，纖維素與澱粉分子結合阻礙澱粉分子與澱粉分子間結合，而形成不穩定的結構。由於薄膜總固形物含量不變，當纖維素的含量過高，造成澱粉含量相對減少，薄膜延展性下降，脆度增加，薄膜尚未達到最大斷裂強度時，就已脆斷，造成機械強度喪失。表4-6可以看出纖維素添加量大於11%之後延展性呈現劇烈的下降，當超細纖維素添加量達到100%，延展性只有未添加的1/10。Mondragon等人(2008)研究指出，纖維素結構具彈性可增加澱粉薄膜的延展性，但是添加量過高纖維素形成網狀結構造成延展性的降低。造成結構缺陷，進而喪失機械強度。

表五 不同組成之澱粉膜機械強度

Table 5. Mechanical properties of starch base films at different component.

		Milled cellulose (g/100g starch)			
		0	11	43	100
S	<i>E (MPa)</i>	743 ± 265 ^{aC}	1075 ± 140 ^{aD}	2789 ± 250 ^{bB}	5092 ± 1443 ^{cA}
	<i>σ(MPa)</i>	31.8 ± 4.1 ^{abA}	40.0 ± 4.7 ^{aA}	29.7 ± 7.3 ^{bcA}	20.43 ± 3.5 ^{cAB}
	<i>ε(%)</i>	4.6 ± 1.7 ^{aA}	3.7 ± 0.3 ^{aAB}	1.1 ± 0.2 ^{bB}	0.4 ± 0.01 ^{bA}
MS	<i>E</i>	1505 ± 434 ^{aA}	1433 ± 90 ^{aBC}	3686 ± 550 ^{bA}	9744 ± 460 ^{cA}
	<i>σ</i>	53.4 ± 5.2 ^{aB}	49.7 ± 6.6 ^{aAB}	39.6 ± 0.7 ^{bAB}	14.5 ± 1.7 ^{cB}
	<i>ε</i>	3.7 ± 0.9 ^{aA}	3.5 ± 0.6 ^{aAB}	1.1 ± 0.1 ^{bB}	0.2 ± 0.01 ^{bA}
SG	<i>E</i>	945 ± 105 ^{aBC}	1316 ± 59 ^{aC}	2507 ± 46 ^{aB}	5125 ± 1650 ^{bA}
	<i>σ</i>	48.7 ± 4.7 ^{aB}	50.9 ± 7.9 ^{aB}	29.5 ± 3.9 ^{bA}	21.1 ± 4.4 ^{bAB}
	<i>ε</i>	5.2 ± 0.8 ^{aA}	3.9 ± 0.5 ^{aA}	1.2 ± 0.2 ^{cB}	0.5 ± 0.2 ^{cA}
MSG	<i>E</i>	1331 ± 192 ^{aAB}	1689 ± 158 ^{aA}	4079 ± 889 ^{aA}	18153 ± 5278 ^{bB}
	<i>σ</i>	47.8 ± 5.3 ^{aB}	49.4 ± 2.5 ^{aAB}	38.0 ± 13.4 ^{aAB}	15.5 ± 1.7 ^{bB}
	<i>ε</i>	3.7 ± 0.8 ^{aA}	3.0 ± 0.4 ^{aB}	1.0 ± 0.4 ^{bB}	0.1 ± 0.01 ^{bA}
MS-N	<i>E</i>	1421 ± 324 ^{aAB}	1608 ± 149 ^{aAB}	2723 ± 217 ^{abB}	8698 ± 6618 ^{bA}
	<i>σ</i>	48.9 ± 1.3 ^{aB}	55.4 ± 2.0 ^{aB}	45.4 ± 7.1 ^{aB}	23.9 ± 7.2 ^{bA}
	<i>ε</i>	3.6 ± 0.9 ^{aA}	3.5 ± 0.2 ^{aAB}	1.7 ± 0.3 ^{bA}	0.5 ± 0.4 ^{cA}

S: Starch by cooking,

MS: Milled starch by cooking,

SG: Starch with glycerol by cooking,

MSG: Milled starch with glycerol by cooking

MS-N: Milled starch uncooking

G: 10%glycerol (glycerol mass/ total dry mass)

*abcd: row within the same parameter; ABCD: column within the same parameter.

Each value presents Mean ± SD, n = 3.

結論

澱粉經由介質研磨 120 分鐘後，開始有小於 1 μm 粒子產生(99.86%)，粒數平均粒徑也從 3.5 μm (90 分鐘)降至 0.1 μm (120 分鐘)，此時澱粉顆粒被破壞，小粒子懸浮於溶液中，造成粒徑劇烈變化。纖維素研磨 30 分鐘之後，已經有小於 1 μm 粒子產生，其粒徑變化已趨於穩定，研磨 60 分鐘後不論是體積或是粒數平均粒徑也都無顯著的變化。由掃描式電子顯微鏡 SEM 與穿透式電子顯微鏡 TEM 的顯微影像可以觀察到澱粉與纖維素奈米微粒的存在，這可印證粒徑分析的結果，證明經由研磨程序澱粉與纖維素都可降解奈米尺寸。澱粉與纖維素經由介質研磨後黏度上升，在相同加熱條件(糊化)下，未經研磨的澱粉黏度(224.4 cP)遠大於研磨後澱粉(59.8 cP)，表示介質研磨將降低澱粉的糊化度。其流體行為可用 Herschel - Bulkley 經驗式描述。經由介質研磨，澱粉薄膜機械強度提高，且不需要經過加熱糊化程序，這有助於生物性薄膜的應用。添加超細纖維素，機械強度亦有改善，不過濃度若是超過 11%，反而會降低其機械強度。



參考文獻

- (1) M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T.R. Farren and P. T. Anastas: Green chemistry: science and politics of change. *Sci.*, **297**: 807-810 (2002).
- (2) 黃仁毅：纖維素於介質研磨下之破碎模式。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文 (2007)。
- (3) H.B. Fadhel and C. Frances: Wet batch grinding of alumina hydrate in a stirred bead mill. *Powder Technol.*, **119**: 257-268 (2001).
- (4) M. He, Y. Wang and E. Forssberg: Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill. *Powder Technol.*, **161**: 10-21 (2006).
- (5) 趙明煜：奈米纖維製備方法之研究。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文 (2004)。
- (6) 于達元：濃度對介質研磨纖維素流變性質的影響。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文 (2008)。
- (7) J. Szejtli: Helical and cyclic structures in starch chemistry. *ACS Symp. Ser.*, **458**: 2-10 (1991).
- (8) W. R. Morrison and R. F. Tester: Properties of damaged starch granules. IV. composition of ball-milled wheat starches and of fraction obtained on hydration. *J. Cereal Sci.*, **20**: 69-77 (1994).
- (9) 劉吟盈：奈米-次微米化纖維素之特性及安全性。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文 (2007)。
- (10) M. Mondragon, K. Arroyo and J. Romero-Garcia: Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant. *Carbohydr. Polym.*, **74**(2): 201-208 (2008).