

國立臺灣大學生物資源暨農學院森林環境暨資源學系

碩士論文

School of Forestry & Resource Conservation

College of Bio-Resources & Agriculture

National Taiwan University

Master's Thesis



含木質素之竹纖維素奈米微晶製程及性質探討

Study on the Production and Properties of Lignin-
containing Bamboo Cellulose Nanocrystals

梁容瑜

Jung-Yu Liang

指導教授：張豐丞 博士

Advisor: Feng-Cheng Chang, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July 2024

誌謝



謹謝指導老師張豐丞教授，感謝老師這幾年的耐心，讓我在碩士期間亦可完成教育課程取得教師證，並於學術與經濟方面之鼎力支持，使我得以安心治學，以完成碩士學業。亦感謝口試委員張資正教授及何振隆教授之指導，惠予諸多建言，引導思路，使論文討論更臻完善。尤感資正教授詳閱拙文，賜予寶貴意見，學生受益匪淺。

感謝我的同學嘉芸、怡婷，因為有你們，在課堂及實驗室裡的時光中多了許多歡樂，也是我堅持下去的理由。感謝我的學長姊鈞瑋、宜軒、嵐婷、欣辰，是你們引領著我進入臺大這學術的殿堂。感謝實驗室的所有人，特別是亞諭、顥瑋、昱凱、祐任、昱佑、馨云、學承，你們總是協助我許多事情，無論是實驗或是心靈。感謝高分所及化工系的同學們，謝謝你們願意指導及出借實驗儀器及場地，讓我的實驗能更好、更順利地進行。感謝我的朋友立涵、亞頌以及季廷，因為你們的陪伴，我的碩士生活過得格外精彩。

感謝我的父母謝謝你們願意支持著我走完整個碩士生涯，謝謝我的妹妹在我最沮喪的時候總是能安慰我，雖然做法僅僅是獻祭我的貓照片。謝謝我的外婆在我想放棄時，總是鼓勵我繼續。最後，給我一不小心走太快的阿嬤，你的孫女畢業了！雖然所處的世界不同，但我們依然能一起往下一個階段邁進。

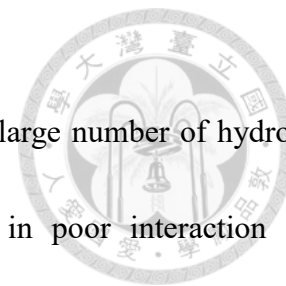


摘要

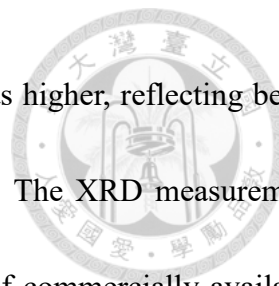
使用酸水解生產的棒狀纖維素奈米微晶 (Cellulose nanocrystals, CNCs) 表面具有大量羥基，為高親水性材料，導致 CNCs 與疏水性聚合物基質間的相互作用及相容性較差，同時也使乾燥 CNCs 粉末難以均勻分布於基質中。然而，前人研究指出，在木質素存在的情況下，CNCs 對基質將會有更好的分散性和相容性；對基質而言，含木質素之 CNCs 亦將有更高的結晶速率和結晶度。因此，本研究將在不同前處理條件下，探究以孟宗竹 (*Phyllostachys pubescens* Mazel ex H. de Lehaie) 為原料製造含木質素竹纖維素奈米微晶 (Lignin-contained bamboo cellulose nanocrystals, L-BCNCs) 之製程，並將進一步探討各組最終產物物理形態及化學性質，以確立可製造 L-BCNCs 的最佳製程。研究結果顯示，經不同前處理條件調控者，會因木質素留存量不同而呈現不同深淺黃褐色之顏色變化，顯示 L-BCNCs 中保留了相當程度的原有木質素。再進一步以 FTIR 圖譜確認，當中可發現自製 L-BCNCs 中皆有芳香環相關訊號，表示所製之 L-BCNCs 確實含有木質素存在。有鑑於木質素具有較高熱降解溫度，故以 TGA 觀察，可發現所製 L-BCNCs 之熱降解溫度皆高於竹纖維素奈米微晶 (Bamboo cellulose nanocrystals, BCNCs) 之熱降解溫度，顯示當中有木質素留存。其中，又以受熱處理及鹼處理後的 L-BCNCs 之熱降解溫度較高，反映較佳的熱穩定性。又熱穩定性益與結晶度有所關聯，以 XRD 進行測定，可發現 BCNCs 的結晶指數略低於市售 CNCs，但仍屬於高結晶產物。因受木質素留存之影響，以亞氯酸鈉 (Sodium chlorite, NaClO_2) 處理之 L-BCNCs 結晶度最低，而經熱處理之 L-BCNCs 組別皆高於市售 CNCs，與熱性質的結論具有相似性。最後，由 TEM 圖則可觀察到竹 CNCs 產物同樣為細長棒狀纖維，長度範圍約為 200-400 nm，寬度約為 20 nm，與市售 CNCs 商品相似，顯示酸水解處理條件為可行之條件。綜上述可知，經熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 具有更多的發展潛能，其奈米尺度與結晶剛性預期將可有效提升複合材料之機械性質，拓展其應用範疇。

關鍵字: 竹材；孟宗竹；奈米纖維素；纖維素奈米微晶；生物複合材料

Abstract



Cellulose nanocrystals (CNCs) produced by acid hydrolysis have a large number of hydroxyl groups on their surfaces and are highly hydrophilic, which results in poor interaction and compatibility between CNCs and hydrophobic polymer matrices, as well as difficulties in the uniform distribution of dried CNCs powders in the matrix. However, previous studies have shown that in the presence of lignin, CNCs will have better dispersion and compatibility with the substrate, and CNCs with lignin will also have higher crystallisation rate and crystallinity for the substrate. Therefore, in this study, we will investigate the process of producing lignin-contained bamboo cellulose nanocrystals (L-BCNCs) from *Phyllostachys pubescens* under different pretreatment conditions, and further investigate the physical morphology and crystallisation of each group. The physical morphology and chemical properties of the final products will be further investigated to determine the optimal process for the production of L-BCNCs. The results of the study showed that the different pretreatment conditions resulted in different shades of yellow-brown colour variations depending on the amount of wood quality retained, indicating that a considerable amount of the original wood quality was retained in the L-BCNCs. Further confirmation by FTIR spectroscopy showed that all the homemade L-BCNCs had aromatic ring correlation signals, which indicated that the manufactured L-BCNCs did contain lignin. In view of the higher thermal degradation temperature of lignin, the thermal degradation temperature of the L-BCNCs was higher than that of the bamboo cellulose nanocrystals (BCNCs), indicating that lignin was present in the L-BCNCs. Among them, the thermal

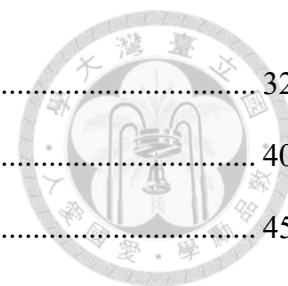


degradation temperature of heat-treated and alkaline-treated L-BCNCs was higher, reflecting better thermal stability. The thermal stability is also related to the crystallinity. The XRD measurement shows that the crystallinity index of BCNCs is slightly lower than that of commercially available CNCs, but it is still a high crystalline product. L-BCNCs treated with sodium chlorite (NaClO_2) had the lowest crystallinity due to the effect of lignin retention, and the group of thermally treated L-BCNCs were all higher than that of the commercially available CNCs, which is similar to the conclusion of thermal properties. Finally, the TEM images showed that the products of bamboo CNCs were also long and thin rod-shaped fibres with a length range of about 200-400 nm and a width of about 20 nm, which were similar to those of commercially available CNCs, indicating that the acid hydrolysis treatment condition was a feasible condition. From the above, it can be seen that thermally treated and alkali treated L-BCNCs have more development potential, and their nanoscale and crystalline rigidity are expected to effectively improve the mechanical properties of the composite materials and expand their application scope.

目次



誌謝.....	I
摘要.....	II
Abstract	III
圖次.....	V
表次.....	VII
第一章 前言.....	1
第二章 文獻探討.....	6
2.1 竹子的特性.....	6
2.2 纖維素奈米微晶 (Cellulose Nanocrystals, CNCs)	11
2.3 奈米複合材料.....	18
2.4 含木質素纖維素奈米微晶 (Lignin-contained cellulose nanocrystals, L-CNCs)	21
第三章 材料與方法.....	24
3.1 原料.....	24
3.2 試驗藥品.....	25
3.3 竹纖維前處理.....	25
3.3.1 不同時間之亞氯酸鈉 (Sodium chlorite, NaClO ₂) 處理	25
3.3.2 不同時間之熱處理.....	25
3.3.3 不同時間之熱處理與鹼處理.....	26
3.4 L-BCNCs 製備方法	27
3.5 纖維性質評估.....	29
3.5.1 纖維型態.....	29
3.5.2 界面電位.....	29
3.5.3 傅立葉紅外線光譜 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)	29
3.5.4 X 光繞射 (X-Ray Diffraction, XRD)	29
3.5.5 纖維熱性質.....	30
第四章 結果與討論.....	32



4.1 傅立葉紅外線光譜.....	32
4.2 纖維熱性質.....	40
4.3 X 光繞射.....	45
4.4 纖維型態.....	48
4.5 外觀.....	51
4.6 粒徑分析.....	56
4.7 界面電位.....	58
第五章 結論.....	61
參考文獻.....	63
附 錄.....	74

圖次

圖 2-1 世界竹子分佈地區 (Chaowana and Barbu, 2017)	6
圖 2-2 全臺竹林分布區域圖 (行政院農業委員會林務局 (現為林業及自然保育署), 2015)	8
圖 2-3 竹材酸水解製備 CNCs 流程 (Liu et al. 2019)	18
圖 3-1 (a) 經打粉機磨碎之去皮竹粒片 ; (b) 球磨後之竹粉	24
圖 3-2 L-BCNCs 製作流程簡圖	28
圖 3-3 XRD 圖 (a) 竹螟粉 (borer powder)、(b) 萃取纖維素、(c) 羧甲基纖維素奈米 微晶 (carboxylated cellulose nanocrystals, CCN) 和 (d) CNC (Hu et al., 2014)	30
圖 3-4 TGA 升溫條件。	31
圖 4-1 孟宗竹粉、BCNCs 以及市售 CNCs 之 FTIR 圖	36
圖 4-2 受亞氯酸鈉處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖	36
圖 4-3 受熱處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖	37
圖 4-4 受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖	37
圖 4-5 孟宗竹粉、BCNCs 以及市售 CNCs 之 FTIR (局部放大圖)	38
圖 4-6 受亞氯酸鈉處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖 (局部放大圖)	38
圖 4-7 受熱處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖 (局部放大圖)	39
圖 4-8 受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖 (局部放大圖)	39
圖 4-9 市售 CNCs 及受亞氯酸鈉處理之 L-BCNCs 之 TGA 圖	42
圖 4-10 受熱處理之 L-BCNCs 之 TGA 圖	42
圖 4-11 熱處理跟鹼處理之 L-BCNCs 之 TGA 圖	43
圖 4-12 (a) BCNCs、(b) 市售 CNCs 以及 (c) 0h-L-BCNCs 之 TEM 圖	49
圖 4-13 (a) 160/30-L-BCNCs、(b) 200/60-L-BCNCs、(c) 160/30 NaOH -L-BCNCs 以 及 (d) 160/30 NaOH -L-BCNCs 之 TEM 圖	50
圖 4-14 L-BCNCs、BCNCs 以及市售 CNCs 懸浮液	52

圖 4-15 L-BCNCs、BCNC 以及市售 CNCs 粉末	53
圖 4-16 受熱處理之 L-BCNCs 懸浮液	53
圖 4-17 受熱處理之 L-BCNCs 粉末	54
圖 4-18 受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 懸浮液	54
圖 4-19 受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 粉末	55



表次



表 2-1 不同纖維素來源的幾何特性比較	11
表 2-2 纖維素奈米微晶 (CNCs) 之原料及製程。	14
表 3-1 不同前處理方式試驗組別條件及代號	26
表 4-1 FTIR 吸收峰對應的結構特徵.....	33
續表 4-1 FTIR 吸收峰對應的結構特徵.....	34
表 4-2 不同前處理 L-BCNCs 之熱性質	44
表 4-3 不同前處理 L-BCNCs 之結晶指數	47
表 4-4 不同前處理條件之 L-BCNCs 的粒徑分析	57
表 4-5 不同前處理條件之 L-BCNCs 的界面電位	60

第一章 前言



隨著 ESG (Environmental、Social and Governance；環境保護、社會責任以及公司治理) 和 SDGs (Sustainable Development Goals；聯合國永續發展目標) 的推動，企業越來越重視經營活動對環境及社會的影響。許多企業開始放棄過往以石化資源為主導之生產模式，轉而以可永續生產之綠色材料作為原料來源，而自古就常被利用的木材資源，便是諸多企業的首選，以期實現環境友好及可持續發展之目標。然而由於現今森林保育意識的抬頭，部分國家政府開始限制林木的砍伐，使得木材資源日益稀缺，其數量及品質遠供不上目前工業所需，因此拓展除木材外之天然生物性材料成為業界當務之急。除木材外之綠色材料亦有藤黃、亞麻、棉花、甘蔗渣、稻殼以及竹子。其中，竹子尤其引人注目，其堅韌的物理性質與木材相似，又因生長迅速，成熟期短，短時便可伐材利用，被認為是一種絕佳的材料來源。竹子固碳之性能亦可協助企業達成 ESG 中的環境責任目標，而竹產業發達之國家多為開發中國家，在推動竹產業的同時亦落實 SDGs 中的多項目標，如在全世界消除一切形式的貧困、促進持久、包容和永續經濟增長、促進充分的生產性就業和人人獲得適當工作、確保永續的消費和生產模式等。

竹子是世界上重要之自然資源，約佔全球森林面積 3.2%，全世界竹類植物超過 1500 種，而亞洲竹種類約佔全球 65% (Loboviko et al., 2017)。由林務局主持的第四次全國森林資源調查報告 (2014) 中指出，臺灣全島竹林 (竹類佔林分 50% 以上者) 面積計有 183,330 公頃，其中叢生狀竹類，如刺竹 (*Bambusa stenostachya* Hackel)、長枝竹 (*B. dolichoclada* Hayata)、麻竹 (*Dendrocalamus latiflorus* Munro)、綠竹 (*B. oldhamii* Munro) 等，占地面積約 120,130 公頃；單桿狀竹類，如桂竹 (*Phyllostachys makinoi* Hayata) 及孟宗竹 (*P. pubescens*)，面積則約 63,200 公頃。由此調查結果亦可知臺灣竹林 (竹子佔 80% 以上) 面積約佔森林總面積 5%；竹木混林面積亦佔有 5% (竹子佔 20% 以上)，顯示臺灣竹類資源豐饒，並具有一定規模。且竹子生長周期短，大部分竹種在發筍後 3 個月內就可完成生長，一般數月內即可成材。可採伐週期亦較人工林更短，約 3-5 年即可採收，這些優點使竹子成為當今最有發展潛力的原料



之一（汪大雄，2011；Lobovikov et al., 2007）。綜上所述，竹子不僅具有出色的物理性能和快速的生長特性，還能夠為企業提供符合 ESG 和 SDGs 目標的可持續材料選擇。這些特點使得竹子在未來的材料科學和工業應用中具有極大的發展潛力。

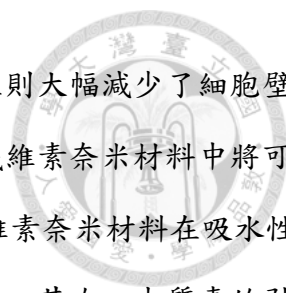
臺灣因處於竹類生長發達區域，自古便發展出不同面向之竹產業，凡舉竹椅、竹筷、傘骨、竹劍、鷹架等，早期許多日常用品皆可見其蹤跡。但隨著時代變遷，竹產業與竹加工工藝技術在過去幾十年間逐漸沒落，轉而被大量人造材料取代。同時，受產業外移影響，國內竹產業也陸續出走他鄉，現存部分產業之相關應用多以經濟附加價值較低的產品為大宗，這使得相關的研究較為稀少，也更加受到侷限。然而，受民眾對環境意識提升的影響，對於環境友善材料相關的研究亦有越來越蓬勃的趨勢，將竹產業高值化亦為現今趨勢之一。隨著竹纖維萃取技術的發展，開始有人嘗試將其用於製造高性能複合材料及高級碳材料。然目前多以將竹加工為竹炭為大宗，拓展竹材利用的新方向成了當務之急。

而近年來，以纖維素為原料的纖維素奈米材料（Cellulose nanomaterials, CNM）由於具有天然、固碳、可再生等綠色特性，再加上基礎性質可與其他高分子材料媲美，於物理與機械性質研究領域皆有極大潛力。目前，有許多研究致力於將纖維素以化學或物理方法由植物纖維中分離，以利後續加工利用。其方式泰半為去除纖維中的非結晶結構與纖維素的非結晶部分，而被分離出的纖維素在某一維尺度中為奈米等級則被稱為纖維素奈米材料。而以纖維素為基礎研發的各種型態纖維素材料如：奈米微晶（Nanocrystals）、晶鬚（Whiskers）、奈米纖維絲（Nanofibrils）、奈米纖維（Nanofibers）等，在過去數年間逐漸發展成一門顯學。纖維素奈米材料的原料為纖維素，纖維素為所有植物中的主要成分，亦是地球上最豐富的可再生、永續自然資源，故十分廣泛且易取得，而竹子同樣也富含纖維素。由組織結構上來看，竹材是由木質素為基質包覆纖維素所形成的天然複合材料；其中纖維素即為竹材主要機械性能來源，在利用上具有潛力，是相當值得積極規劃利用與開發的生物資材。竹纖維的特點是纖維細長，在內竹桿中發現的主要化學成分是纖維素、半纖維素以及木質素，佔總生物量的 90% 以上（Chaowana and Barbu, 2017）。若是以纖維素原料的提供者而言，竹材將是個極佳的選項。是

故各種類型的奈米纖維素製造技術開始拓展以竹纖維作為原料的製程條件。CNCs 的製造方式非常廣泛，要從中找出最具環保性、高收率以及產出 CNCs 之性能優良，並可產業化是許多研究人員的夙願。而在了解 CNCs 製造條件後，亦可發現在不同製程條件下，產出之竹 CNCs 的性質略有不同，若能掌握其調控要件，對 CNCs 後續利用方向將能有更好的研究及規劃。

纖維素奈米材料的特點為親水性強、比表面積大、有多樣半結晶纖維型態，且具有化學改質之潛力，預期可應用範圍極廣，如：塗裝、薄膜、複合材料、建材、醫藥等領域。其中，纖維素為原料製成之纖維素奈米微晶 (Cellulose nanocrystals, CNCs)，纖維尺度最小，故其在機械性質、光學性質以及生物合適性等，又與常見之晶鬚、奈米纖維以及奈米纖維有著許多不同，在許多項領域中皆有受矚目之發展潛能，亦是本研究主要試驗與討論的對象。CNCs 具有高比強度與楊氏模數等機械特性，且比表面積大，常用來改善聚合物基質的機械性能。然而，因 CNCs 表面具有大量羥基，為高親水性材料，這將導致 CNCs 與疏水性聚合物基質間的相互作用和相容性較差，亦使乾燥 CNCs 粉末難以均勻分布於非極性聚合物基質中，以得 CNCs 的添加無法達到預期的機械增強效果。目前竹纖維與其他纖維所製成的生物複合材料，普遍因纖維與基質相容性不佳且不易均勻分散，而使最終產品性能不如預期，雖可透過添加劑改善，但改善程度仍有侷限性。但部分研究中指出在存在木質素的情況下，CNCs 將可以更好的分散於疏水性聚合物中，並增加與基質的相容性；同時，對基質而言添加木質素將可獲得更高的結晶速率和結晶度，也是個更為良好的成核劑選擇 (Mathew and Dufresne 2002; Wang et al. 2006)。

木質素是一種組成複雜且含有苯環的天然聚合物，廣泛存在於植物的細胞壁中。作為三大植物細胞壁主要成分之一，木質素與纖維素和半纖維素共同構成了植物細胞壁的基本結構。其主要作用是賦予植物細胞壁強大的機械強度、疏水性和尺寸穩定性。木質素的存在顯著增加了植物細胞壁的機械強度。木質素的苯環結構使其具有較高的剛性和強度，這將有助於植物在面對外部壓力時保持結構穩定。而木質素的網絡結構則使得植物細胞壁在乾燥和濕潤環境中的變形減少，保持較高的尺寸穩定性。木質素的另一個重要特性是其疏水性。植物細胞



壁中纖維素和半纖維素具有親水性，容易吸收水分，有木質素的存在則大幅減少了細胞壁的吸水能力，從而提高了植物的抗水性和防腐能力。將木質素包含在纖維素奈米材料中將可提高材料的性能。首先，木質素能夠調節纖維素的極性和親水性，使纖維素奈米材料在吸水性、溶解性和分散性方面得到改善，從而在各種應用中表現出更佳的性能。其次，木質素的引入可以提高纖維素奈米材料的熱穩定性，使其在高溫下仍能保持優異的性能。總結而言，木質素作為一種天然的高分子材料，具有多方面的優越特性，包括機械強度、疏水性、尺寸穩定性以及工業應用中的粘合性能。隨著技術的不斷進步和研究的深入，木質素在各領域的應用前景將更加廣闊。故本研究將研究含木質素竹纖維素奈米微晶 (Lignin-contained bamboo cellulose nanocrystals, L-BCNCs) 的製作方式，目的為減少製造時使用的化學原料與時間成本，以保留部分木質素的方式，以期後續運用上能具有更多的空間。

目前，市面上為增強複合材料之機械強度，會以另外添加木質素的方法製造，但若從一開始即保留木質素，將可省下後續添加步驟，且在製造時，亦可減少部分化學藥品用量，以降低成本。預期後續應用可搭配廢棄回收之塑料基材或可降解之高分子基質使用。同時，若能以竹纖維開發奈米材料並可調控其產出物之性能，將可提升竹材利用領域，並帶動相關產業發展亦提高竹業產值。此研究成果除可獲得高性能生物材料外，亦可大幅提高其附加價值，並兼顧實用與環保效益，同時吸引竹材相關產業投入更多元之研究並從中尋找高附加價值之應用。本研究將以臺灣常見竹種孟宗竹 (*P. pubescens*) 為原料，尤其將重點放於製程調控，以研製與非極性基質相容性較佳的含木質素竹纖維素奈米微晶 (Lignin-contained bamboo cellulose nanocrystals, L-BCNCs)，主要將探討不同前處理與酸水解條件對 L-BCNC 產物之影響，並找出最適製程條件。目的是希望利用木質纖維中原本所具有的主要化學成分—木質素增加 CNCs 與疏水基質間的親和性，以提高纖維與基質相容性，也使得應力傳遞上更為連續，在力學性能方面能更具優勢。同時，對 L-BCNCs 成品基本性質加以測定，以確保其產物仍屬 CNCs 大小範疇，並比較自製之 L-BCNCs 與市售 CNCs 的差異。主要試驗項目為穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM)、X 光繞射儀 (X-ray diffraction)、傅立葉轉

換紅外光譜儀（Fourier-transform infrared spectroscopy，FTIR）、熱重分析（Thermogravimetric analysis，TGA）等。研究成果後續可發展為以其為添加劑製成的奈米纖維複合材料，此研究成果將有助於大幅提高竹材的附加價值，為竹產業及製漿業提供新的發展道路。



2.1 竹子的特性

竹子是世界上重要之自然資源，約佔全球森林面積之 3.2%。竹 (Bamboo) 在植物分類學上屬禾本科 (Gramineae) 之竹亞科 (Bambusoideae)，為多年生之單子葉植物，是一種具有高度多樣型態之植物，大小可從數十公分高之侏儒竹、數公尺高之中型竹到胸徑 30 cm，竹高可到 30 m 之巨型竹，依其功能可分為鬚根、地下莖、稈、葉等部分。全世界竹類植物超過 1500 種，而亞洲竹種類約佔全球 65% (Loboviko et al., 2017; Food and Agriculture organization of the United Nations (FAO), 2014)。此外，世界竹林面積約 2,200 萬公頃，主要分佈在溫暖潮濕、雨量豐富之氣候環境，如：熱帶、亞熱帶，如圖 2-1 所示。其中，約有 85% 竹林分佈在亞洲 (汪大雄，2011; Lobovikov et al., 2007; Muhammad et al., 2019; Zhou et al., 2011)；王瀛生與吳孟玲 (2010) 則指出約 200 種左右之竹材分佈於包含臺灣在內的東南亞地區。

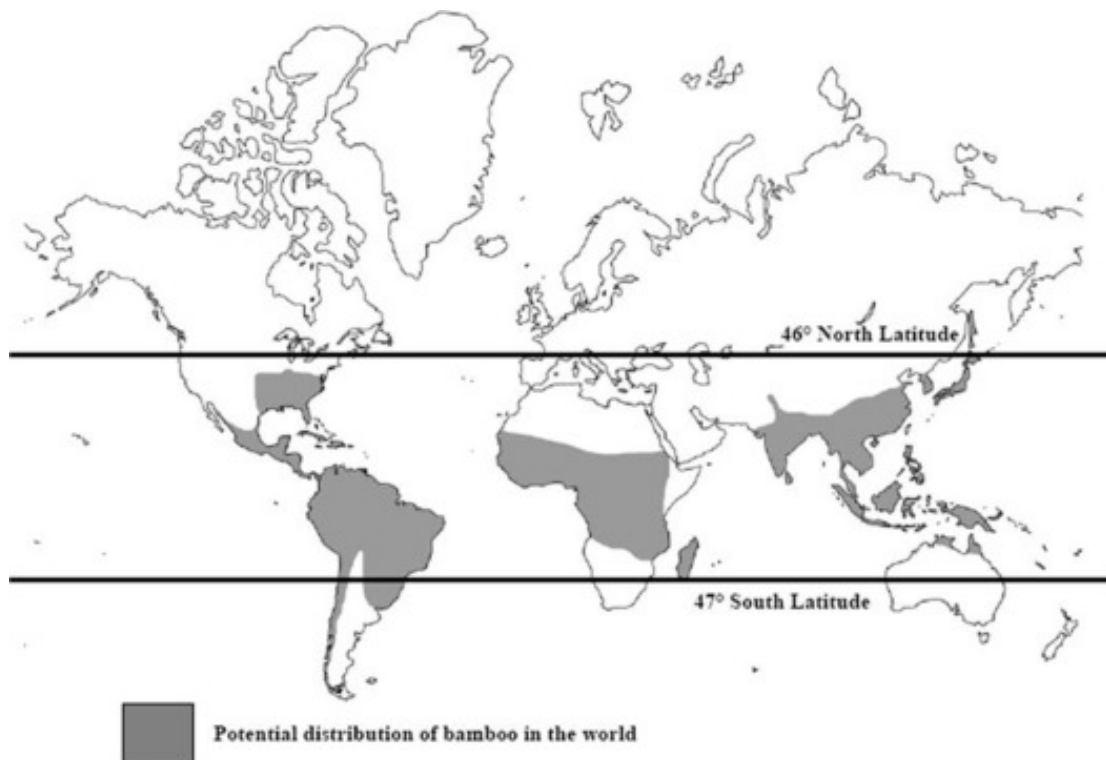


圖 2-1 世界竹子分佈地區 (Chaowana and Barbu, 2017)

Figure 2-1 Bamboo Distribution Areas in the World (Chaowana and Barbu, 2017)

臺灣位於亞熱帶地區，擁有的竹林種類多且蓄積量豐富，多分布於中低海拔地區（圖 2-2），根據第四次森林資源調查，臺灣具有豐富竹林資源，共 112,549 公頃純竹林地與 114,900 公頃木竹林混合地（邱立文等，2015）；竹林又可分為叢生狀竹及單桿狀竹兩大類，前者以刺竹（*B. stenostachya*）、長枝竹（*B. dolichoclada*）、麻竹（*D. latiflorus*）、綠竹（*B. oldhamii*）為主，面積約 120,130 公頃，後者以桂竹（*P. makinoi*）及孟宗竹為主（*P. pubescens*），面積約 63,200 公頃。主要 6 大竹種分別為：麻竹（*D. latiflorus*）、桂竹（*P. makinoi*）、綠竹（*B. oldhamii*）、孟宗竹（*P. pubescens*）、刺竹（*B. stenostachya*）及長枝竹（*B. dolichoclada*），其中除了桂竹（*P. makinoi*）為臺灣原生種之外，其餘皆為引進種（呂錦明，2010）。

在竹類生長旺盛的時節，大部分竹種在發筍後 3 個月內就可完成生長，一般數月內即可成材，3 年生的竹齡已可算是成熟狀態。竹材之抗彎與抗壓性能約會在生長 3-5 年間達到最大，與同密度木材相比，竹材相對具有較佳之抗壓與抗彎強度。若論生長的速度也竹材較木材亦快上許多，且整體來說竹林更新所需時間也遠比森林短，加上適應的土壤類型多元，海拔分布也較不受限，使竹材的利用在近年越發增長（Farrelly, 1996；Janssen, 2000；Oteng-Amoako et al., 2004；2005；Zhou et al., 2011）。此外，竹桿主幹明顯，幹體通直且多為中空，材質與部分機械性質較木材更為優異（Abdul Khalil et al., 2012；Jindal, 1986；Li et al., 1995）。而在組織結構上，竹材同樣是由木質素為基材包覆纖維素所形成的天然複合材料，其結構由約 50%的薄壁細胞、40%的纖維束以及 10%的維管束構成，桿壁的厚度從桿的基部向頂部漸變，可再生且永續取得。

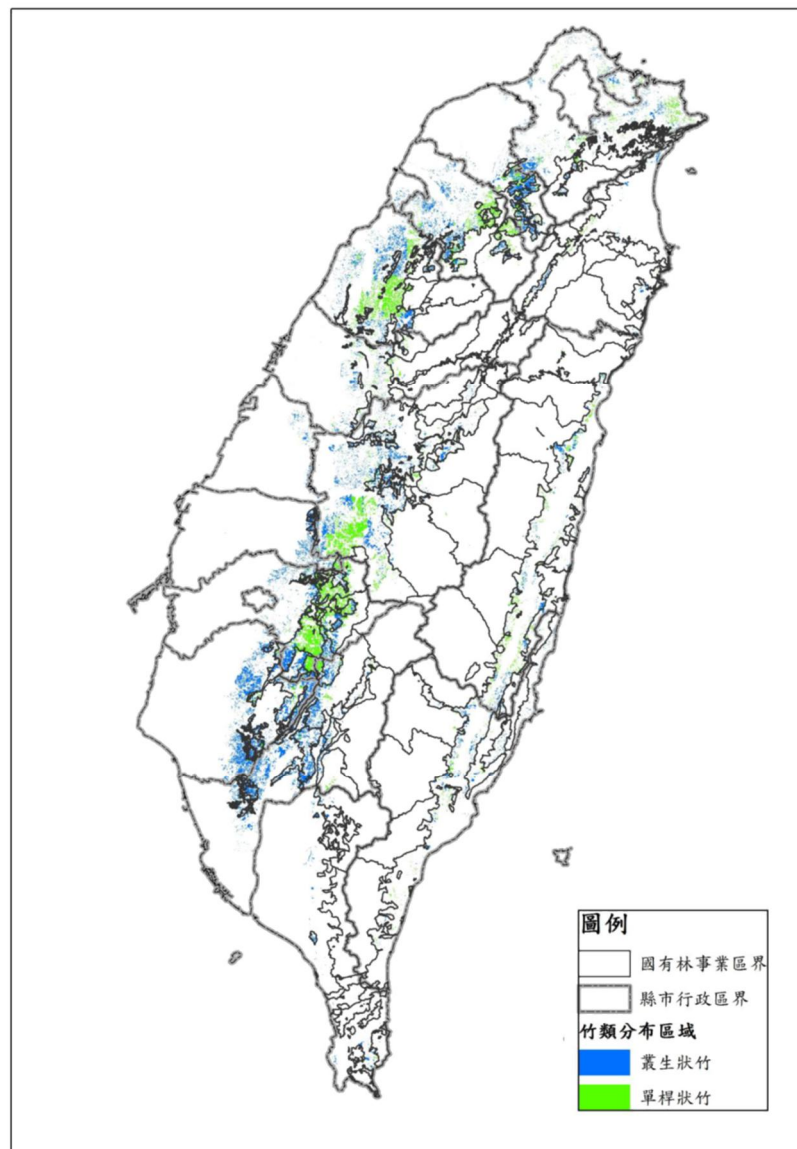
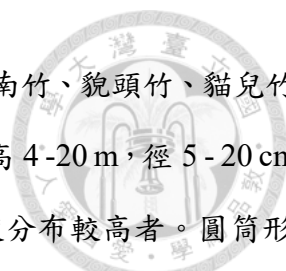


圖 2-2 全臺竹林分布區域圖（行政院農業委員會林務局（現為林業及自然保育署），
2015）

Figure 2-2 Regional map of bamboo forest distribution in Taiwan (Bureau of Forestry, Council of Agriculture, Executive Yuan, (Now is Forestry and Nature Conservation Agency, Ministry of Agriculture, Executive Yuan,), 2015)



本次研究選用孟宗竹為臺灣六大經濟竹種之一，別名有毛竹、江南竹、貌頭竹、貓兒竹、茅茹竹等，屬於禾本科孟宗竹屬 (*Phyllostachys*) 多年生常綠植物。秆高 4-20 m，徑 5-20 cm。臺灣廣植於全島低至中海拔 500 - 1,600 公尺地區，為六大竹種中海拔分布較高者。圓筒形秆散生高大，秆環不隆起，秆上部每節有二分枝；葉披針形，葉鞘上部略有細毛。根系集中稠密，竹秆生長快，生長量大。孟宗竹竹節長，結構堅韌，生長期短，經濟價值高，可兼具竹材及竹筍之生產。早期多用於建築鷹架、竹材雕刻、廣告招牌支架、膠合地板、球棒、其他裝飾及工藝品；近來多用於竹層積材及竹炭等高附加價值製品開發 (劉業經等, 1994)。而由竹子中萃取竹纖維 (Bamboo fiber, BF) 的技術在近年中有了大幅的進步，竹纖維的特點是纖維細長，兩端呈帶狀、部分分叉，在秆壁內的密度從外壁到內壁逐漸減小；其中，密度受到纖維孔壁厚度的影響，故在生產時，會影響產品之最終形態。具有較低密度的竹種，其纖維壁較薄，在紙和面板等產品的生產過程中會被壓平，進而使纖維之間的粘合力更大。因此，不同竹種間會呈現出不同之纖維特性及結構功能，使其擁有不同的機械性質，而使竹種能有更多樣化之用途。在內竹秆中發現的主要化學成分是纖維素、半纖維素以及木質素，佔總生物量的 90% 以上。竹纖維中纖維素的含量為 40 - 60%，與傳統木材的纖維素含量相似。竹類的全纖維素含量為 60 - 70%，木質素為 20 - 30%，然而，其組成可能會因竹種、生長條件、年齡以及不同部分的竹秆而有所變化 (Farrelly, 1996; Huang et al., 2019; Liu et al., 2012; Muhammad et al., 2019; Rusch et al., 2019)。透過不同的加工方法，竹纖維可被加工成不同的工業原料，大部分的時候是以去除竹節及竹青之竹秆中空部分做後續利用，再者，以竹條或竹粉之形式，作為生物複合材料使用。另一使用方式係將 BF 去纖維化，去除木質素和其它多醣，以獲得純 BF 或純纖維素纖維，而脫木質化的天然 BF 可分為微纖維、奈米纖維以及奈米微晶等 (Liu et al., 2012; Muhammad et al., 2019)。

作為組成竹纖維的成分之一，纖維素是一種天然生物聚合物，係自然界中分布最廣、含量最多的一種多醣，為右旋葡萄糖 (D-glucose) 以糖苷鍵 (β -1,4 Glycosidic bonds) 聚合而成，其重複單元 (Repeat unit) 為 Cellobiose。由於每 1 個 Cellobiose 表面帶有 12 個氫基 (Hydroxyl



groups)，容易形成分子間氫鍵 (Intermolecular hydrogen bonds)，不僅使纖維素分子可形成安定之結晶體，而且可使纖維間產生了高度的結合力 (Liang and Marchessault, 1959)。纖維素的性質受到許多因素影響，例如，化學組成、內部纖維構造、微纖維角度、細胞尺寸和缺陷，不只是不同植物間具明顯差異，相同植物不同部位也有所差異，如表 2-1 所示。天然纖維素的機械性能更是取決於纖維素類型，因不同類型具有獨特的晶體結構 (Börjesson and Westman, 2015)。而纖維素存在於植物體中作為主要強度來源，其中含有大約 40-50 wt% 的結晶區，其餘則為非結晶區，整體由其他非結晶基材（由半纖維素、木質素、抽出物等組成）包覆而形成天然的生物複合材料。由於其天然形成的組織排列特性，使得木質生物材料具有顯著異方性、比強度大，尺寸不安定等特點。使現今應用纖維素的思維與關注的焦點已經由原本的完整木質材料轉為單純且微小尺度型態的纖維素來思考利用。已有許多研究致力於將纖維素用化學或物理方法由植物體中分離出來，多半是去除其中的非結晶基材與纖維素非結晶部分。被分離出的纖維素於某一維尺度下為奈米等級，即可被稱為纖維素奈米材料 (Cellulose nanomaterials, CNM)。而以纖維素為基礎研發的各種型態纖維素材料如：微晶 (Crystallites)、奈米微晶 (Nanocrystals)、晶須 (Whiskers)、奈米纖維絲 (Nanofibrils)、奈米纖維 (Nanofibers) 等，在近年來發展快速。其材料特點為親水性強、表面積大、有多樣半結晶纖維型態，同時具有化學改質之潛力，預期可應用於如：塗裝、薄膜、複合材料、建材、醫藥等領域。而本研究主要試驗與討論的對象為纖維素奈米微晶 (Cellulose nanocrystals, CNCs)。

表 2-1 不同纖維素來源的幾何特性比較

Table 2-1 Comparison of geometric properties of different cellulose sources.

Cellulose source	Length, L (nm)	Cross section, D (nm)	Aspect ratio, L/D	References
Wood	100-300	3-5	30-70	Araki et al., 1998 ; Beck-Candanedo et al., 2005
Cotton	100-400	7-15	10-20	Dong et al., 1996 ; Dong et al., 1998
Algae	100 nm to μm	10-20	N/A	Imai et al., 1998 ; Stromma et al., 2002
Bacterial cellulose	100 nm to μm	5-10	N/A	Roman et al., 2004
Tunicate cellulose	100 nm to μm	10-20	67	Dufresne et al., 2006 ; Favier et al., 1995a ; 1995b
Sugar beet pulp	210	5	40	Dufresne et al., 2006
Wheat straw	220	5	45	Dufresne et al., 2006

2.2 纖維素奈米微晶 (Cellulose Nanocrystals, CNCs)

根據 TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) 的標準，纖維素奈米纖維 (Cellulose Nanofibers, CNFs) 的定義為植物纖維素經機械、化學或酶處理後得到的纖維狀奈米材料。纖維直徑通常介在數十奈米間，而長度則可達到幾微米、甚至更長。CNFs 具有高強度、高楊氏模數和良好的生物相容性，常用於增強複合材料、製作功能性塗料以及膠合等領域。而 CNCs 的定義則為纖維素透過酸水解得到的具有高度結晶性的奈米結構。CNCs 的尺寸通常在幾十奈米到幾百奈米之間，形狀呈棒狀或針狀。具有高結晶度和優異的機械性能，因此被廣泛應用於複合材料、生物醫藥、電子器件等高技術領域。

纖維素奈米微晶可由許多不同來源分離取得，如：植物體 (Chen et al., 2009)、微晶纖維素 (Araki et al., 1999)、動物體 (Favier et al., 1995a)、細菌和藻類 (Grunert and Winter, 2002)，而 CNCs 的製備多是利用無機酸將非結晶區水解去除而得。此程序起先去除纖維素原纖 (Fibril) 上糖類的鍵結 (糖苷鍵, Glycosidic bond)，接著再破壞非結晶區以分離出短棒狀的 CNCs。當



葡萄糖鏈解聚達到一定程度後，酸性混合物會被稀釋，且殘留的酸與雜質可經由大量重複的離心與透析程序去除 (Hong et al., 2020; Ling et al., 2019; Zhang et al., 2016)。其他相關前人研究中以竹材為原料製備 CNCs 者，主要可分為利用酸水解、酵素水解、氧化法、高壓均質法、蒸氣裂解法等 (Zhang et al., 2014)，在表 2-2 中呈列 CNCs 原料來源及所使用之製程方式。其中，酸水解法又可分為利用硫酸，鹽酸、磷酸，和乙酸和硝酸的混合物等 (Zhang et al., 2014)。在使用硫酸製造 CNCs 時，纖維素聚合度減少及纖維素的硫酸化會同時進行，這使得製程控制和優化相對困難。

在纖維素奈米微晶 (CNCs) 製備的研究中，酸水解法是常用的方法之一，尤其是使用 64 wt% 硫酸進行水解。這種方法可以生產出具有良好分散性能的 CNCs，但同時也存在產率不佳的問題 (Zhang et al., 2014)。為了解決這一問題，研究人員提出了調整酸水解時間、酸水解處理溫度以及硫酸濃度這三種變因，以期在使用硫酸水解的前提下，優化 CNCs 的產率和性質。在這些變因中，酸水解處理溫度和酸水解時間雖對 CNCs 的寬度和長度都有影響，但對於產率的影響卻不大。研究表明，在 45°C 下使用 65 wt% 硫酸進行水解製備 CNCs 時，CNCs 的寬度會略有減小，但隨著水解時間的增加，CNCs 的長度並沒有顯著變化，其係因在初期水解階段，大部分的無定形區域已經被溶解，隨後的水解主要影響剩餘的結晶區域，導致寬度的減小而非長度的顯著變化 (Chen et al., 2015; Wang et al., 2014)。此外，酸水解處理溫度對 CNCs 的產率和性質也有影響。研究表明，較高的水解溫度可以加速水解過程，但過高的溫度可能導致纖維素的過度水解，反而降低 CNCs 的產率。同時，較高的水解溫度可能會導致 CNCs 表面更加粗糙，影響其分散性能。因此，在選擇水解溫度時，需要在提高反應速率和保持 CNCs 產率之間尋找平衡點。在不同溫度和時間條件下對 CNCs 的產率進行了詳細分析，發現酸水解時間和處理溫度在某些範圍內對 CNCs 的產率無顯著影響。例如，一項研究在 40°C 至 50°C 範圍內變化水解溫度，發現 CNCs 的長度和產率在這個溫度範圍內變化不大。另一項研究在不同水解時間 (30 min - 180 min) 下製備 CNCs，結果顯示在這一時間範圍內，CNCs 的長度和產率無顯著變化 (Bondeson et al., 2006; Chen et al., 2015; Wang et al., 2014)。

綜上所述，雖然酸水解時間和酸水解處理溫度對 CNCs 的寬度有一定影響，但在特定範圍內，這兩個變因對 CNCs 的長度和產率影響不大，這一發現為優化 CNCs 的製備工藝提供了基礎依據，在應用方面上具有重要意義。



最終，Chen 等人（2015）證明了使用較低硫酸濃度（58 wt%）將可能大幅提高 CNCs 產量；並為此進行了動力學研究，以驗證酸濃度在 56–58 wt%之間時，所產生之 CNCs 量係有所差異，故發現酸濃度是控制 CNCs 產率的關鍵參數。當硫酸濃度低於 58 wt%，由於纖維素聚合度降解不足，亦使收率降低；高於 62 wt%，纖維素會迅速水解為葡萄糖，亦會使 CNCs 收率降低。然而，若是將硫酸濃度定為 64 wt%，改變其他水解條件對由木材所取得之 CNCs 的性能影響並不大（Beck-Candanedo et al., 2005）。綜合上述，可推測硫酸濃度實是控制 CNCs 產量的主要影響因子，除非是在高硫酸濃度下，水解時間的長短才會較硫酸濃度影響更為顯著（Chen et al., 2015；Wang et al., 2014）。

表 2-2 纖維素奈米微晶 (CNCs) 之原料及製程。

Table 2-2 Raw materials and processes of cellulose nanocrystals (CNCs).

原料來源	製程方式	文獻
鳳梨葉	爆破水解	Cherian <i>et al.</i> , 2010
竹葉	酸水解	Singla <i>et al.</i> , 2017
稻殼	硫酸水解	Johar <i>et al.</i> , 2012
針葉牛皮紙漿	硫酸水解	Beck-Candanedo <i>et al.</i> , 2005; An <i>et al.</i> , 2016
BEP	硫酸水解	Chen <i>et al.</i> , 2015
柚子皮	硫酸水解	Yongvanich, 2015
MCC	鹽酸水解	Cheng <i>et al.</i> , 2017; Yu <i>et al.</i> , 2013
WhatmanNo.1 濾紙	磷酸水解	Camarero Espinosa <i>et al.</i> , 2013
BEP	草酸水解	Chen <i>et al.</i> , 2016
香蕉葉軸	草酸水解	Deepa <i>et al.</i> , 2015
劍麻	草酸水解	Deepa <i>et al.</i> , 2015
木棉	草酸水解	Deepa <i>et al.</i> , 2015
鳳梨葉	草酸水解	Deepa <i>et al.</i> , 2015
椰子殼	草酸水解	Deepa <i>et al.</i> , 2015
BEP	馬來酸	Wang <i>et al.</i> , 2017
漂白蔗渣紙漿	檸檬酸	Ji <i>et al.</i> , 2019
MCC	離子液體	Man <i>et al.</i> , 2011
甘蔗渣	離子液體	Chen <i>et al.</i> , 2017
棉纖維	深共溶溶劑	Ling <i>et al.</i> , 2019
絲瓜	深共溶溶劑	Hong <i>et al.</i> , 2020
玉米芯	深共溶溶劑 及酶催化	Zhang <i>et al.</i> , 2016
甘蔗渣	酶催化	de Oliveira <i>et al.</i> 2020
BEP	酶催化	Tong <i>et al.</i> , 2020
MCC	酶催化	Yang <i>et al.</i> , 2020
柑橘廢料	酶催化	Marino <i>et al.</i> , 2015



除常見之硫酸水解外，亦會使用不同的酸來進行水解，以製造符合需求之 CNCs。在利用不同的酸水解產出之 CNCs，其粒徑大小不同，根據 Zhang 等人 (2014) 研究顯示，磷酸製作出來的 CNCs 平均長度較短，約在 20-85 nm；硫酸製作長度較磷酸製作長，約在 100-300 nm，然而水解率低；鹽酸所製作的 CNCs 平均長度又比磷酸所製造出的 CNCs 短，約在 20-40 nm；若使用醋酸與硝酸混合製造之 CNCs 則變為顆粒狀，其平均粒徑只有 6.5-20 nm。而 CNCs 的結晶度與熱穩定性亦會因酸溶液中的陰離子影響而有所不同。然而，水解雖然對環境較為友好，但工序較複雜，且反應時間漫長，較無法將其工業化。為了克服此缺點，Lu 等人 (2015) 利用超聲波輔助三氯化鐵催化的水解並嘗試一種新的高效纖維素奈米晶體的分離法，其主要製作是利用竹散漿混合三氯化鐵及甘油於 110°C 中反應 30 min 後，接著進行酸水解反應，最後再以大量清水洗滌至中性，便可得中性凝膠狀纖維，其產出之竹基纖維素奈米微晶 (Bamboo-based cellulose nanocrystals, BCNCs) 尺寸約為長 100-200 nm，寬 10-20 nm。

使用鹽酸水解獲得 CNCs 的方式，基本與硫酸相同，以除去纖維素中的非結晶區，保留結晶區域為主要方式。但由於強硫酸對非結晶區的選擇性較差，會使部分結晶區也跟著降解，同時，降低 CNCs 的性能及產率。而通過硫酸水解萃取的 CNCs 會擁有少量的硫酸鹽基團，這些硫酸鹽基團將持續催化纖維素的降解，對複合材料之最高加工溫度和熱穩定性形成限制。與硫酸相比，鹽酸作為一種弱酸，亦可用於在超音波、微波或水熱條件下來生產 CNCs，且能避免硫酸根存在於 CNCs 的表面之問題 (Camarero Espinosa et al., 2013; Cheng et al., 2017)。而 Yu 等人 (2013) 的研究則清楚地表明，在水熱條件下通過鹽酸水解之 CNCs 可以達到 90% 的收率，明顯高於硫酸水解的 30.2%，推測此結果係因使用弱酸及較短之加工時間。而在水熱條件下，酸會迅速滲透至纖維素的內層並水解纖維素非結晶區，同時，與不那麼緊密的非結晶區相比，由於相鄰纖維素分子之間的強氫鍵作用，纖維素的結晶區域更耐輕度酸水解。因此，酸水解反應被限制在相對小的反應區域內，只能降解纖維素中的非結晶區，留下結晶區域。故反應時間亦是鹽酸水解要考慮的最重要的參數之一。若是拉長反應時間會削弱緊密的結晶區，導致完全纖維素分解，甚至導致 CNCs 碳化。而在 3 h、110°C 處理條件下，以 60



mL 鹽酸處理 1 g 微晶纖維素 (Microcrystalline cellulose, MCC)，可以獲得相對較高的收率、較小直徑且無碳化物之 CNCs。

纖維素被鹽酸水解後產生之未改質 CNCs 容易聚集，且難以分散在溶劑或聚合物中，故引入高電荷基團，將可在 CNCs 間提供靜電排斥力。然而使用磷酸製造 CNCs 的文獻相對較少，但將纖維素經磷酸改質處理後，使纖維素具有磷酸酯基團可提高纖維素材料的生物相容性及熱穩定性。因此，Camarero Espinosa 等人 (2013) 研究對棉花進行可控磷酸水解來分離 CNCs 之製程方式，並將其性質與常用的硫酸水解 CNCs 及鹽酸水解產出 CNCs 之性質進行比較。在 50°C 之反應溫度下，無論反應時間及磷酸濃度在 6.2–9 M (48.5–65.4 wt%) 間如何變化，反應混合物都保持漿狀。然而，當反應溫度升至 100°C，幾乎均可觀察到一定程度之水解。但是，透過觀察發現在低磷酸濃度 (7.8 M) 下，無論反應時間長短，水解均不完全且不均勻；若濃度增加到 9 M，則發現水解會更快進行，但水解不完全且不均勻之現象並未改善。最終發現在磷酸濃度為 10.7 M 時，水解能均勻且迅速發生。以磷酸濃度為 10.7 M，在 100°C 下水解 30 min 後，可以發現長 CNCs 及少量纖維，反應時間達到 90 min 時，可獲得均勻的 CNCs。同鹽酸及硫酸，較長的水解時間將會導致過度水解，形成較小尺寸之 CNCs。在最佳條件 (磷酸濃度為 10.7 M，以 100°C 水解 90 min) 下製備之 CNCs 具有非常低的電荷密度，雖然表面帶電基團數量不多，但仍使 CNCs 易於分散，並在極性溶劑中形成穩定的分散體；且具有比硫酸水解 CNC 高的熱穩定性。

此外，纖維素因富含 β -1,4 glycosidic bond，且亦會於 C3-OH 及 O5 位置產生分子內氫鍵，再加上糖苷鍵及結晶區的影響，使得纖維素於極性與非極性溶劑中的分散性不佳 (Iguchi et al., 2013)，降低纖維素加工之便利性。CNCs 雖因聚合度較纖維素低、單一分子鏈的 glycosidic bond 的數量較纖維素少，使得其在水中的溶解度能稍微提升，但其分子間作用力之影響甚大，溶於水中之濃度達 2 wt% 時便會成為凝膠狀態，不利使用 (Missoum et al., 2012)。CNCs 在水性混合物或是有高介電常數的有機溶劑 (如 Dimethyl sulfoxide, DMSO 和 Ethylene glycol 乙二醇) 中可有一定的分散性 (Heux et al., 2000)，但在高疏水性的溶液中則會呈現結團狀 (Wei

et al., 2017; Wei et al., 2018)。Azizi Samir 等人 (2004) 將冷凍乾燥後的 CNCs 樣品在 N,N-二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide, DMF) 中超音波震盪分散，添加少量的 DMF 可使結晶體重新懸浮。而根據 Zhang 等人 (2012) 及 Ma 等人 (2013) 所述，由硫酸水解製成 BCNCs 帶有硫酸酯基，便於溶劑中分散，較適合用於發展複合材料。

前人研究曾利用闊葉樹紙漿與臺灣常見主要竹種如麻竹、桂竹、孟宗竹等為主要原料，探討纖維素奈米微晶之製程，並應用於複合材料與噴墨印刷等。故在製造以竹製 CNCs 方面已掌握純 CNCs 製程條件，並對產物之各項性質有充分了解。相關研究論文內容業已發表於數篇 SCI 期刊 (Liu et al. 2019, Lin et al. 2019a; Lin et al. 2019b) 與學術研討會 (張嵐婷等, 2014; Lin et al., 2016; 劉佳旻等, 2016; Lin et al., 2017; Lin et al., 2018; Chen and Chang, 2018)。其中關於竹基纖維素奈米微晶 (bamboo-based cellulose crystals, BCNCs) 之酸水解製程可由圖 2-3 表示。



圖 2-3 竹材酸水解製備 CNCs 流程 (Liu et al. 2019)

Figure 2-3 Flow of bamboo acid hydrolysis to prepare CNCs (Liu et al., 2019)

2.3 奈米複合材料

複合材料至少由兩種成分組成，包括連續基質和不連續的增強材料，以不同的材料組合中獲取所需之最佳特性。其中，奈米複合材料的定義係以至少一維尺寸低於 100 nm 之增強材料製備而成之複合材料。奈米複合材料因具高表面積與體積比，基質和增強材料之間相互作用高，其優越的性能可用於多領域，雖然發展史短，但使用量在近年快速增長。然而，奈米

複合材料的難分解性亦產生諸多環境問題，解決這些問題的方案之一就是考慮從生物性資源中製備奈米複合材料；分為增強材料來源為生物可再生資源、基質源於生物可再生資源，以及同時從生物可再生資源獲得增強材料和基質成分的複合材料 (Ates et al., 2020)。

複合材料的性質主要端看所選用的基材與強化材料之性質以及兩者界面交互性質而定，另外生產技術亦會對產品有所影響。將纖維素應用於複合材料在過去已經有廣大研究，但纖維素在常見非極性高分子基材中分散性不佳、容易纏繞結團、易吸濕、發生熱降解溫度低、與疏水性材料無法相容等問題，降低了其用於複合材料增強的成效。理論上長寬比較高的增強材料有較好的應力轉移效率，故可產生較佳的增強效果，但此型態的材料也較不易分散。以軸向長度較短的纖維素材料(如：CNCs)取代原本的較長纖維素纖維，可有較好的分散性，且可降低含水率，且具有高楊氏係數與表面積大的優點，故可作為良好的複合材料填料。前人研究中使用 CNCs 於聚丙烯酸薄膜，發現良好增強效果 (Pu et al., 2007)，然其含量需超過一定值才能建立足夠之連接性。但是當填料含量過高時，可能造成分散性不佳與結團之效應，尤其當填料與基材間親和性不佳時更為明顯 (Habibi et al., 2008)。此外，填料含量較高可能增加基材的結晶度 (Mathew and Dufresne, 2002) 與降低吸水量 (Wang et al., 2006)。

在前人研究中探討了許多天然與合成聚合物做為纖維素複合材料基材的可行性，竹纖維與基質樹脂之間的結合主要是依賴氫鍵達成 (Das and Chakraborty, 2009)。竹纖維與基質樹脂之間的結合主要是依賴氫鍵達成 (Das and Chakraborty, 2009)，其中天然聚合物包括：Cellulose acetate butyrate (CAB) (Petersson et al., 2009)、澱粉 (Chen et al., 2009)、聚乳酸 (Kvien et al., 2005)、PHA (Dufresne et al., 1999)、大豆蛋白 (Wang et al., 2006)、殼聚糖 (Li et al., 2009)、再生纖維素和絲纖蛋白等；而合成聚合物基材則包括：PBA (Qi et al., 2009)、聚乙二醇 (Gopalan Nair et al., 2003)、PCL-based water-borne polyurethane (WPU) (Cao et al., 2007)、聚丙烯 (Ljungberg et al., 2005)、聚乙烯醇 (Polyvinyl)、聚氯乙烯 (Chazeau et al., 1999)、聚苯乙烯 (Polystyrene) 和 PVOH (Paralikar et al. 2008) 等；另有多元醇基樹脂 (Polyester based)、環氧基樹脂 (Epoxy based)、多酚類樹脂 (Phenolic resin) 等，當中也有利用馬來酸酐 (Maleic



anhydride) 或其他衍生物、硬化劑交互搭配所成的樹脂基質 (Deshpand et al., 2000 ; Das and Chakraborty, 2009 ; Rao et al., 2010 ; Singh et al., 2008 ; Mandal et al., 2010)。

雖然奈米纖維素有諸多優點，但目前其在複合材料利用上所遭遇最大挑戰為分散性問題。由於其表面 OH 官能基有強結合性，若能均勻分散則可對聚合物基材之力學性能有大幅增強作用，然而也因此特性，奈米纖維素在複合材料製作過程中容易結團，除降低其原有增強之效率，甚至變成內部結構的缺點，反而降低材料整體強度。

CNCs 複合材料生產製程方面，據前人研究指出以溶劑揮發法為最有效率，其次為熱壓法與押出成型 (extrusion) (Hajji et al., 1996)。在分散介質蒸散期間，填料有足夠時間可以形成 3D 立體氫鍵鍵結結構，即可增強基材之性質 (Klemm et al., 2011)。此外，亦有前人研究顯示 CNCs 表面之 OH 基與其他非極性物質的反應可提高有機聚合物基材之性質 (Habibi et al., 2008; Siqueira et al., 2009)。然而，纖維素表面的水分不易移走，會導致纖維素與基材間結合較差，且纖維素複合材料產品對濕度與水分也較為敏感 (Klemm et al., 2011 ; Wei et al., 2017 ; Wei et al., 2018)。

另一方面，複合材料為異種材料之結合，不同材料間的界面 (Interface) 主要為纖維與基質間的結合區域，不只是複材受力時為不同材料力學表現的交界，更是不同性質化學官能基彼此發生反應產生鍵結的區域。微觀上基質與纖維間的相容性直接影響材料成品的性能，在一般生物材料的纖維表面多屬親水性 (Hydrophilic)，但常使用的高分子聚合物如多屬疏水性材料 (Hydrophobic)，往往在固化時沒有足夠的鍵結發生，只單純依賴基質對纖維的「包覆」而無法達到所需要的機械性能 (Igor et al., 2010)。由於 CNCs 的親水性，水溶性的聚合物基材是相對較佳的選擇，若是選用有機基材則需要針對 CNCs 的表面進行改質以增加相容性。

然而化學改質主要困難來自於尋找合適的溶劑與反應介質，必須使 CNCs 表面可與其反應又不會溶解於介質中或有較大的性質改變。針對 CNCs 的表面改質使其相容於疏水性熱塑形聚合物中，以有以甲矽烷基化或醯化的方式使其疏水化 (Grunert and Winter, 2002)，羧化

(Habibi et al. 2006)，酯化 (Braun and Dorgan, 2009)，聚合物接枝 (如：聚己內酯、PEG 與聚苯乙烯)，還有陽離子表面官能化 (Araki et al., 2001；Morandi et al., 2009) 等方法。另外像是添加表面活性劑 (如：聚氧乙烯磷酸酯) 於膠體表面使 CNCs 在有機溶劑 (甲苯，環己烷) 中能穩定 (Heux et al., 2000，Bonini, 2002)。但化學改質可能會造成 CNCs 部分性質的損失 (Gopalan Nair, 2003)，並且有成本高昂並且涉及有毒化物等問題，這可能會阻礙 CNCs 實際應用於複合材料的發展 (Wei et al., 2017；Wei et al., 2018)。

2.4 含木質素纖維素奈米微晶 (Lignin-contained cellulose nanocrystals, L-CNCs)

本研究則是提出另外一種思考，是否可直接由製程中調控，利用木質纖維中原本所具有的主要化學成分—木質素，以增加 CNCs 與疏水基質之親和性。木質素是一種複雜的聚合物，可以用作粘合劑，添加劑，將其包含在纖維素奈米材料中可提高熱穩定性，調節纖維素的極性和親水性。木質素分子可以嵌入纖維素鏈之間以干擾氫鍵，因此與不含木質素的奈米纖維素相比，團聚程度較小 (Wei et al., 2017；Wei et al., 2018)。

再者，在常規的 CNCs 生產過程中，大多是使用完全漂白後的化學紙漿纖維來生產。因此，為了改善 CNCs 作為複合材料面臨的缺點，改由製程著手，保留多數木質素於 CNCs 產物中，或可提高其疏水性與非極性高分子基質之相容性。相關研究指出，經水熱處理木纖維搭配硫酸水解製作高木質素含量的 CNCs，其表面電荷密度較高，團聚程度較低，分散性較好 (Agarwal et al., 2018)

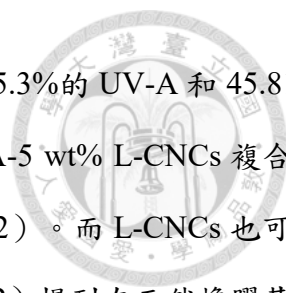
當 CNCs 與木質素結合，形成的複合材料在強度、韌性以及穩定性方面皆展現出顯著優勢，被廣泛應用於高分子、橡膠、塗料等領域。含木質素的纖維素奈米微晶 (Lignin-contained cellulose nanocrystals, L-CNCs) 具有較高的機械性能，在 Wei 等人 (2018) 的研究中，可發現 L-CNCs 的強度和楊氏模數明顯高於純 CNC，這主要係因木質素的增強效應。同時，在此篇研究中亦提到，添加 L-CNCs 可以顯著提高聚乳酸 (Poly lactic acid, PLA) 基質的機械性能，在添加了 2% HLCNCs (High lignin content cellulose nanocrystals) 的 PLA 複合材料中，楊氏

模數、斷裂伸長率和韌性分別提高了 14%、77%以及 30%。木質素的存在使 CNCs 與聚合物基體之間的界面相容性有了顯著的改善，這不僅提高了複合材料的力學性能，還改善了其熱性能和穩定性。能改善熱穩定性，其主要係因木質素在 CNCs 表面形成保護層，能夠防止高溫下的降解（Agarwal et al., 2018；Wang et al., 2020）。

與普通 CNCs 相比，L-CNCs 具有更高的結晶度，使其在加工過程中有更好的加工穩定性和機械性能。且因 L-CNCs 具有更高的結晶度和表面積，同時使表面更具疏水性，這讓 L-CNCs 在基質中的分散性更佳，並能夠與聚合物形成良好的界面。因此，L-CNCs 被視作良好的增強劑、成核劑以及填料，廣泛應用於各類聚合物中（Shojaeiarani et al., 2022；Thipchai et al., 2023；Wei et al., 2018；2016）。

在 Gupta 等人（2016）及 An 等人（2021）的研究中則表明木質素的疏水性使得 L-CNCs 具有耐水性。此外，木質素還具有良好的抗紫外線性能，這使得 L-CNCs 複合材料在戶外應用中具有更長的使用壽命。再者，木質素作為一種天然的紫外線吸收劑，能吸收 250-400 nm 範圍內的紫外線。因此，L-CNCs 優異的紫外線吸收能力使其成為需長期暴露於陽光下產品製造材料的理想選擇之一。可應用於戶外建築材料及農業薄膜，或是用來製造高性能的塗料和塗層，以製備具有優異抗紫外線性和耐水性的材料，使其可用於戶外保護塗層（Agarwal et al., 2018；An et al., 2021；Wei et al., 2018）。且因 L-CNCs 能夠提供優異的紫外線吸收效果，亦可防止紫外線對包裝食品的氧化降解，故現在也有針對 L-CNCs 作為食品包裝材料的研究（Agarwal et al., 2018；Kazemi et al., 2022）。而 L-CNCs 的抗菌性，則使其在食品包裝及醫療器械領域皆有相當大的潛在應用市場（Halloub et al., 2022）。同時，L-CNCs 的生物相容性和生物降解性，使其在生物醫學領域也有相當重要的應用，如：製造生物可降解的醫學植入物及藥物載體（An et al., 2021）。

聚乳酸（PLA）是一種廣泛應用於食品包裝、紡織品和工程塑料中的生物降解聚合物。然而，PLA 具有脆性、高氣體滲透性和慢速結晶速率的缺點。透過添加 L-CNCs，可以顯著改善



PLA 的缺點。研究顯示，含 3% L-CNCs 的 PLA 複合材料可以阻擋 75.3% 的 UV-A 和 45.81% 的 UV-B，並且提高了 PLA 的降解速度，從純 PLA 的 8% 增加到 PLA-5 wt% L-CNCs 複合材料的 14% (An et al., 2021; Kazemi et al., 2022; Shojaeiarani et al., 2022)。而 L-CNCs 也可用作橡膠的增強劑，顯著提高橡膠的強度和耐磨性。Kazemi 等人 (2022) 提到在天然橡膠基質中，L-CNCs 的添加可以顯著提高其機械和動態機械性能，並保持良好的彈性和耐磨性。

L-CNCs 除應用範圍廣泛，還包含環境友好、可再生性、成本效益高、加工便利性高等優勢。L-CNCs 多是從可再生植物資源中提取，符合永續發展概念，又具有良好的生物降解性和環境相容性。與傳統的增強劑相比，L-CNCs 的原料取得及生產過程對環境影響較小，是一種可持續發展的綠色材料 (Wang et al., 2020; Wei et al., 2018)。同時，由於木質素是造紙工業的副產品，其成本相對較低。若以木質素取代部分 CNCs，除了可以提高性能外，還可降低總體成本。更重要的是 L-CNCs 在加工過程中具有優異的穩定性，使其可在現有加工設備上進行生產，無需進行設備改造 (An et al., 2021; Gupta et al., 2016)。

含木質素的纖維素奈米微晶 (L-CNCs) 是一種具有優勢、永續發展的奈米材料。不僅在機械性能、熱穩定性以及耐候性都有極佳的表現，還具有良好的環境相容性和成本效益。相信隨著技術的不斷進步和市場需求，可以期待 L-CNCs 未來在複合材料中將占領一席之地，為材料的永續發展做出重要貢獻。因此，本研究將以相同概念繼續深入發展，並應用臺灣常見生質材料如竹纖維等，搭配精確製程調控，製作為含木質素之竹基 CNCs (Lignin-contained bamboo cellulose nanocrystals, L-BCNCs)。

第三章 材料與方法



本研究將產出以國產孟宗竹材為原料之含木質素之竹基纖維素奈米微晶 (Lignin-contained bamboo cellulose nanocrystals, L-BCNCs)，主要調控前處理製程條件使其表面性質改變，不同程度保留木質素，提升其疏水性與非極性基質之相容性。探討以不同前處理條件處理後對其原料木質素含量之影響，再搭配酸水解製程製作 L-BCNCs，並對成品基本性質加以探討。本研究重點著重於 L-BCNCs 纖維製作及其各項性質評估，並與市售之常見純纖維素奈米微晶做比較，探討不同前處理後改質 L-BCNCs 產物之差異。困難處為竹原料前處理，為保留木質素於 L-BCNCs 表面，過度去除將失去原有效果，因此各項製程條件需要較長時間試誤與精準調控。研究方法與試驗過程紀錄如下。

3.1 原料

以 3–5 年生孟宗竹為主要對象，取自臺灣大學實驗林水里營林區，將竹稈預先處理為 $2 \times 4 \times 1$ mm 去皮竹粒片，經打粉機磨碎並過篩 (40–60 mesh)，得長約 $300 \mu\text{m}$ 、直徑約 $20 \mu\text{m}$ 的纖維，再以微量垂直震動式球磨機 (FRITSCH P23，德國製造)，以頻率每秒 50 次 (即每分鐘 3000 次)，球磨 10 min 取得竹粉作為起始原料。球磨機之優點為體積小巧且快速粉碎，可在短時間內即可完成樣品前處理的破碎，樣品型態如圖 3-1。



圖 3-1 (a) 經打粉機磨碎之去皮竹粒片；(b) 球磨後之竹粉

Figure 3-1 (a) Peeled bamboo flakes ground by pulveriser ; (b) Bamboo powder after ball milling



3.2 試驗藥品

1. 亞氯酸鈉 (Sodium chlorite, NaClO_2)

昭和化學株式會社生產 (Japan)，含有量為 80.0%。

2. 冰醋酸 (Acetic acid, CH_3COOH)

由景明化工提供 (Taiwan)。

3. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide, NaOH)

昭和化學株式會社生產 (Japan)，含有量為 97.0000%。

4. 硫酸 (Sulphuric acid, H_2SO_4)

昭和化學株式會社生產 (Japan)，含有量為 97.0000%。

3.3 竹纖維前處理

試驗設計共分為三個不同部分之前處理方式，如表 3-1 呈現：

3.3.1 不同時間之亞氯酸鈉 (Sodium chlorite, NaClO_2) 處理

分別為 0、6、9、12、18、24 h (不含木質素)，共 6 組前處理條件。取 100 mg (絕乾重) 之樣品，依序加入 8 mL 去離子水 (Deionized water, H_2O)、200 mg 亞氯酸鈉 (80%) 及 1.6 mL 冰醋酸，以 90°C 反應，反應時間為 0、6、9、12、18、24 h，共 6 組反應條件，並於每小時重新添加 200 mg 亞氯酸鈉 (80%) 及 1.6 mL 冰醋酸。反應完畢後，以 1 g 纖維比 100 mL 3 wt% 氫氧化鈉於 50°C 下攪拌 2 h 去除雜質，並膨潤纖維。反應結束後以 1G3 抽氣過濾，得前處理後的纖維原料。此組別後續將以 0h、6h、9h、12h、18h 以及 BCNCs 為代號。

根據先前試驗 (Liu et al., 2019) 可知道在經 24 h 亞氯酸鈉處理後所產生之 CNCs 當中，不會含有木質素的存在，故將其當作對照組。

3.3.2 不同時間之熱處理

竹纖維在高溫爐中分別以 160°C 反應 30 min、 160°C 反應 60 min、 180°C 反應 30 min、



180°C 反應 60 min、200°C 反應 30 min 以及 200°C 反應 60 min 等，共 6 組條件進行熱處理，以此前處理後所得的纖維原料。其組別後續將以 160/30、160/60、180/30、180/60、200/30 以及 200/60 為代號。

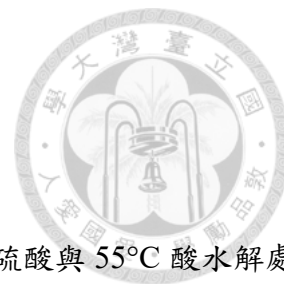
3.3.3 不同時間之熱處理與鹼處理

竹纖維在高溫爐中分別以 160°C 反應 30 min、160°C 反應 60 min、180°C 反應 30 min、180°C 反應 60 min、200°C 反應 30 min 以及 200°C 反應 60 min 等，共 6 組條件進行熱處理。之後，以 1 g 纖維比 100 mL 3 wt% 氫氧化鈉 (NaOH) 於 50°C 下攪拌 2 h 去除雜質，並膨潤纖維。反應結束後以 1G3 抽氣過濾，得前處理後的纖維原料。此組別後續將以 160/30 NaOH、160/60NaOH、180/30NaOH、180/60NaOH、200/30NaOH 以及 200/60NaOH 為代號。

表 3-1 不同前處理方式試驗組別條件及代號

Table 3-1 Conditions and codes of test groups for different pre-treatment methods.

	前處理條件		
	NaClO ₂ 處理 (處理時間)	熱處理 (處理溫度/處理時間)	熱處理與鹼處理 (處理溫度/處理時間)
鹼處理 (3 wt% NaOH)	○	×	○
代號	0h	160/30	160/30 NaOH
	6h	160/60	160/60 NaOH
	9h	180/30	180/30 NaOH
	12h	180/60	180/60 NaOH
	18h	200/30	200/30 NaOH
	BCNCs	200/60	200/60 NaOH



3.4 L-BCNCs 製備方法

照先前試驗 (Liu et al., 2019)，將前處理過後之竹纖維以 46 wt% 硫酸與 55°C 酸水解處理溫度之試驗組合進行實驗，製備不同前處理條件的產品，製程條件如圖 3-2。

以 1 g 竹纖維比 100 mL 硫酸水溶液處理 2 h，過程中以加熱板控制溫度，並以攪拌子攪拌均勻。2h 後停止加熱，並加入去離子水中止反應。其後，靜置使之沉澱，去除上層液。將沉澱移至 50 mL 離心管內，以離心分離機 (Hettich® Universal 320R, U.S.A) 在 4°C、5000 rpm 之條件下，離心 10 min，去除上清液並以去離子水平衡重量。重複三次後，加入少許去離子水將沉澱物覆蓋，可得 L-BCNCs 懸浮液。將離心完的產物移入乾式透析膜 (CelluSep MWCO12-14K, U.S.A.)，輔以透析夾 (CelluSep 型號 CB-1050, U.S.A.) 使用，使多餘的硫酸根滲透至膜外，直至燒杯內 pH 值趨穩定。於透析結束後以去離子水盡量將產品潤洗至先前的 50 mL 離心管內，再進行超音波振盪。超音波振盪以超音波破碎機 (Connecticut Qsonica Q700, U.S.A.) 振盪 20 min，使之均勻懸浮，並幫助溶液內的纖維斷裂，縮小尺寸。震盪結束後置入冰箱冷凍。將 L-BCNCs 溶液冷凍後，置入棚板式冷凍乾燥機 (Uniss, Taiwan) 進行冷凍乾燥 26 h，可收成乾燥的 L-BCNCs 產物。

相同酸水解製程條件也應用於另一組去除木質素之前處理竹纖維原料，製作不含木質素之 BCNCs 做為對照。此外，也將購入市售之純 CNCs (CelluForce, Canada) 做為參考比較對象。

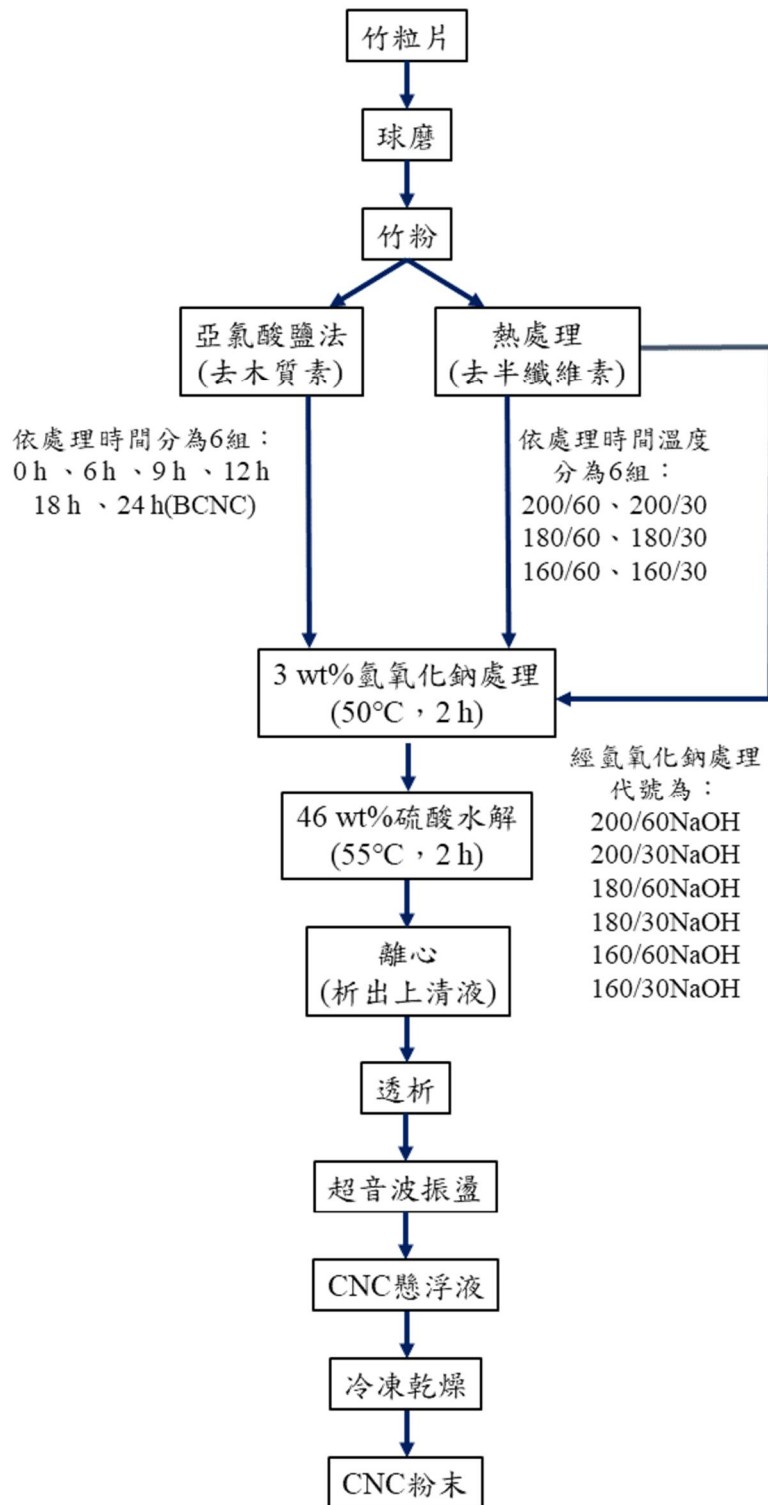


圖 3-2 L-BCNCs 製作流程簡圖

Figure 3-2 Simplified flow chart of L-BCNCs production process



3.5 纖維性質評估

3.5.1 纖維型態

此項試驗係評估產物是否符合 CNCs 之標準。根據 TAPPI 標準 WI 3021 定義，CNCs 為具有純晶體結構之纖維素奈米纖維，其寬度尺寸為 3-10 nm，長徑比需大於 5，但通常小於 50。將製備完成的 L-BCNC 與 BCNCs 懸浮液以銅網滴定，在經負染後製成試樣以穿透式電子顯微鏡 (Hitachi HT7700 100kV, Japan) 觀察，並觀測其結構型態與量測產物尺寸。另以 Zetasizer (Malvern Instruments Ltd Ver. 6.00, U.S.A.) 測量各組 CNCs 產物粒徑尺寸。

3.5.2 界面電位

以界面電位分析儀 (Malvern Zetasizer Nano ZS, 英國) 測定 L-BCNCs 的分散性以及表面電荷。取 0.005% 的 L-BCNCs 水溶液樣品，注入 cell 中，放進 Nano ZS 分析。界面電位的絕對值 > 30 mV 表示粒子穩定分散；< 30 mV 表示系統不穩定，粒子容易聚集；界面電位 = 0 下的 pH 值，為樣品的等電位點 (Isoelectric Point, IEP)。

3.5.3 傅立葉紅外線光譜 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

將竹原料，前處理後竹材，酸水解後 L-BCNCs 與 BCNCs 樣品以傅立葉紅外線光譜儀 (PerkinElmer Spectrum Two FT-IR L160000F, U.S.A.) 進行全反射式掃描，掃描範圍為 650 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ，掃描 8 次，解析度設定 4 cm^{-1} ，觀察 L-BCNCs 材料表面官能基是否因不同前處理而有所改變，並檢視其是否保有木質素。

3.5.4 X 光繞射 (X-Ray Diffraction, XRD)

使用配備 $\text{CuK}\alpha$ 輻射 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 的 X 光繞射儀 (D8 Discover, Bruker)，在 $2\theta = 10\text{--}50^\circ$ 範圍內，測量不同改質前處理後之 L-BCNCs 與 BCNCs 產物之結晶結構、結晶性等，工作電壓為 40 kV，電流為 40 mA。

結晶度指數 (CrI) 採用如下所述的方法測定 (Segal et al., 1959)

$$\text{Cr.I. (\%)} = ((I_{002} - I_{\text{bkg}}) / I_{002}) \times 100$$

其中 I_{002} 代表 CNCs 纖維 (002) 面的 X-ray 繞射強度, $2\theta = 22.5^\circ$, 而 I_{bkg} 代表背景值之強度, $2\theta = 18^\circ$ 。結晶指數為增強材料的重要指標之一, 其關乎此材料對高分子基材的增強效益, 而結晶峰的選擇參考圖 3-3。

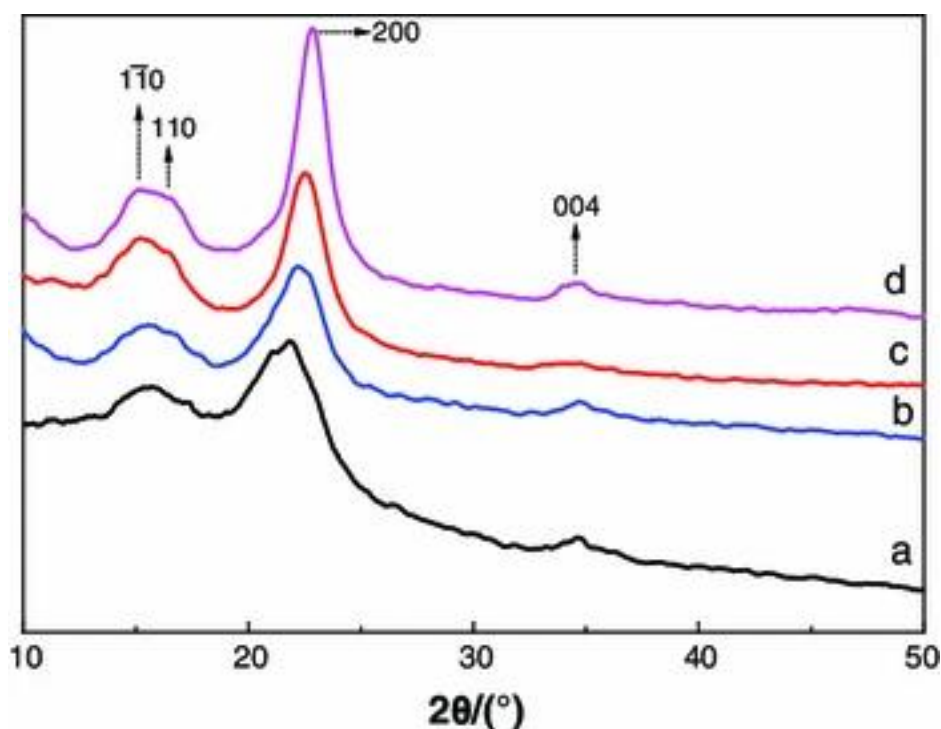


圖 3-3 XRD 圖 (a) 竹螟粉 (borer powder)、(b) 萃取纖維素、(c) 羧甲基纖維素奈米微晶 (carboxylated cellulose nanocrystals, CCN) 和 (d) CNC (Hu et al., 2014)

Figure 3-3 XRD patterns of (a) borer powder, (b) extracted cellulose, (c) carboxymethyl cellulose nanocrystals (CCN) and (d) CNC (Hu et al., 2014)

3.5.5 纖維熱性質

對 L-BCNCs 與 BCNCs 產物以熱重分析儀 (TA Instruments Q500 New Castle, DE) 進行分析。將 3-8 mg 樣品至於白金盤, 在氮氣環境中先升溫至 90°C , 持溫 10 min 後, 以 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 之升溫速率, 由 90°C 加溫至 800°C , 最後再持溫 10 min。評估 L-BCNCs 與 BCNCs 在隨溫度和時間變化時, 其重量變化, 測試溫度範圍 $90^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$, 升溫圖如圖 3-4。

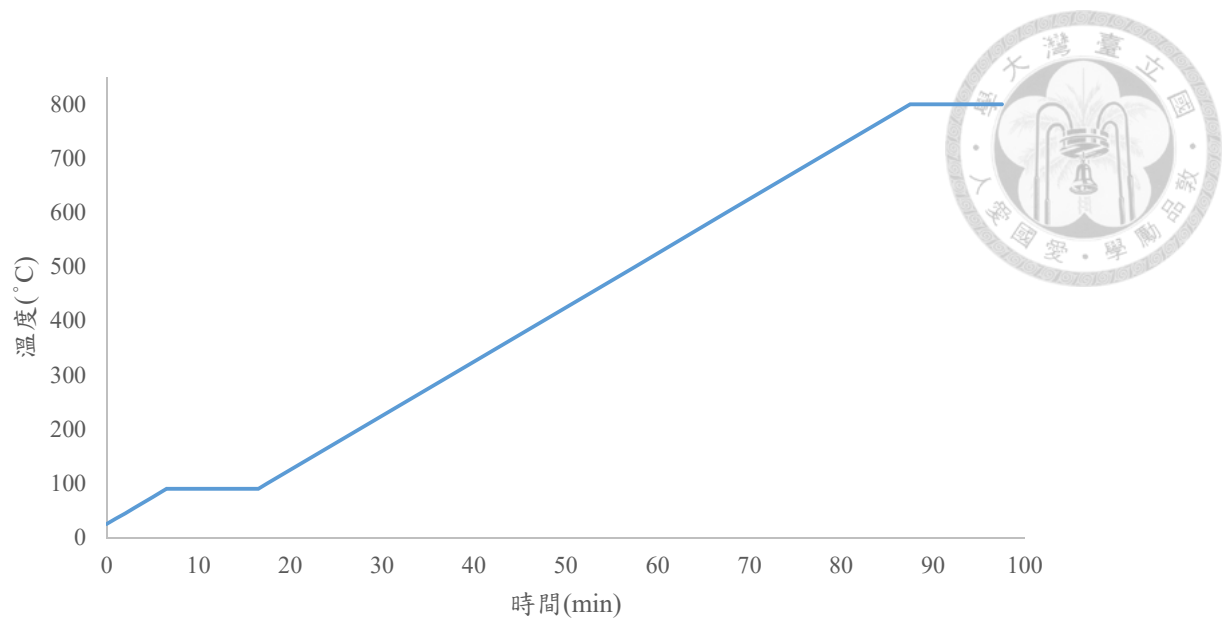


圖 3-4 TGA 升溫條件。

Fig. 3-4 TGA heating conditions.



4.1 傅立葉紅外線光譜

為了檢驗上述的製程是否能生產出含有木質素的 CNCs，首先進行的是傅立葉紅外線光譜 (FTIR) 測定。FTIR 可協助識別和確認化學鍵和官能團的存在，因此非常適合用來確定產物中是否含有木質素。具體而言，木質素的芳香環骨架振動通常在 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 範圍內顯示出明顯的吸收峰，而這些特徵在不含木質素的 CNCs 中是不存在的。由於市面上的 CNCs 產品原料多為真、闊葉木，鮮少以竹子為原料，因此本研究特別關注於比較以竹子為原料的 BCNCs 與市售 CNCs 之間的差異。竹子作為原料具有獨特的優勢，除在纖維結構上具有與木材不同的特性，竹子中木質素和半纖維素的含量和結構亦與木材不同。

為了透過 FTIR 光譜來確認竹材中的木質素結構特徵，參考了 Li 等人 (2015) 的研究，竹子木質素的特徵吸收峰在 3420 cm^{-1} (O-H 伸展)、 2915 cm^{-1} (甲基、亞甲基和甲烷基團) 以及 1596 、 1506 和 1422 cm^{-1} (芳香族骨架振動) 處具有顯著的吸收。此外，竹子木質素的 S 單元在 834 cm^{-1} 處也有特徵吸收峰。這些吸收峰的存在與否可以幫助我們確定製程中是否成功保留了木質素。在表 4-1 中，亦整理出多個吸收峰對應的結構特徵。透過比較自製的 BCNCs 和市售的 CNCs 之間的 FTIR 光譜，可以進一步了解兩者在化學結構上的差異。市售的 CNCs 通常以木材為原料，其 FTIR 光譜中應該缺少上述竹子木質素的特徵吸收峰，特別是在 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 範圍內的芳香環骨架振動峰，同時，了解 BCNCs 的結構亦可協助後續評估。

表 4-1 FTIR 吸收峰對應的結構特徵

Table 4-1 Structural Characteristics of the FTIR Absorption Peaks



吸收峰 (cm ⁻¹)	特徵	來源
835	S 單元的 C-H 離平面彎曲	Corrêa et al., 2019
836	木質素中 S 單元的 C-H 離平面彎曲	Li et al., 2015
895	糖單元之間的 β-糖苷鍵，纖維素的 C1-H 變形	Thipchai et al., 2023
1034	芳香族面內 C-H 彎曲	Wang et al., 2020
1060	C6 環的 C=O 伸縮、纖維素中 C-O 的伸縮、半纖維素或芳基烷基醚的 C-O 伸縮	Wang et al., 2020; Schwanninger et al., 2004; Thipchai et al., 2023
1110	脫水葡萄糖環的 C-O-C 伸縮	Thipchai et al., 2023
1127	芳香族面內 C-H 彎曲	Li et al., 2015
1134	纖維素六碳醣	Schwanninger et al., 2004
1160	纖維素 I 結構、C-O 伸縮、癒創基 C-H 和紫丁香基 C-H	Wang et al., 2020; Thipchai et al., 2023
1224	C-C、C-O 和 C=O 伸展 (G 縮合 > G 醚化)	Li et al., 2015
1247	木質素的乙醯基的 C=O 伸縮	Corrêa et al., 2019
1264	木質素酚醚基團產生的 O-H 變形	Wang et al., 2020
1326	C 環和 G 環的縮合	Li et al., 2015
1360	纖維素中甲基的 C-H 變形	Schwanninger et al., 2004
1422	木質素中的芳香族骨架振動	Li et al., 2015
1425	木質素的芳香環延伸的 C=C	Thipchai et al., 2023
1430	纖維素 I 結構	Wang et al., 2020
1460	C-H 變形、CH ₃ 和 CH ₂ 的不對稱振動	Li et al., 2015
1505	木質素中苯環的 C=C 振動	Corrêa et al., 2019

續表 4-1 FTIR 吸收峰對應的結構特徵
Continued Table 4-1 Structural Characteristics of the FTIR Absorption Peaks



吸收峰 (cm^{-1})	特徵	來源
1506	木質素中的芳香族骨架振動	Li et al., 2015
1510	木質素中芳香族骨架的 C=C 振動	Wang et al., 2020
1595	芳香環骨架振動	Thipchai et al., 2023
1596	木質素中的芳香族骨架振動	Li et al., 2015
1600	木質素中芳香族骨架的 C=C 振動	Wang et al., 2020
1655	共結對取代芳基酮中的 C=O 伸展	Li et al., 2015
1719	羰基、未共結酮和酯基中的 C=O 伸展	Li et al., 2015
1732	木質素的 C=O 伸縮	Li et al., 2015
1739	半纖維素中酯和羧酸的 C=O 伸縮	Corrêa et al., 2019
2915	甲基、亞甲基和甲烷基團	Li et al., 2015
3420	O-H 伸展	Li et al., 2015

純纖維素之吸收峰在 $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 為 C-O 與 O-H 之特性吸收（纖維素六碳醣之吸收峰約為 1134 cm^{-1} ）， 2900 cm^{-1} 為 C-H 與 CH_2 之振動吸收， $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 則為材料組成分中 O-H 伸縮振動吸收。在圖 4-1 及 4-5 中，可明顯發現竹粉較市售 CNCs 在 1595 cm^{-1} 及 1510 cm^{-1} 附近可發現訊號，其為芳香環骨架振動訊號，然纖維素產物中並未含有苯環之結構，此為木質素與纖維素不同之一大特徵，這在其他文獻中亦可看到以此峰作為確定產物中是否含有木質素的標的。而在圖 4-2 至 4-4 及 4-6 至 4-8 中的自製 L-BCNCs 組別中皆可發現此訊號（除受亞氯酸鈉處理之 24h，為純竹製不含木質素之纖維素奈米微晶），表示所製之 L-BCNCs 確實含有木質素存在。CNCs 在 $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 範圍內顯示纖維素的特徵吸收峰， 1134 cm^{-1} 處的吸收峰尤其明顯；幾乎沒有在 1595 cm^{-1} 和 1505 cm^{-1} 處的吸收峰，表明其不含有木質素的芳香環結構。竹材顯示出所有主要波段的吸收峰，包括 $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 的 O-H 伸展振動和 2900 cm^{-1} 的 C-H 伸縮振動；在 1595 cm^{-1} 和 1505 cm^{-1} 處有顯著的吸收峰，顯示其含有木質素；在 834 cm^{-1} 處有明顯的吸收峰，顯示 S 單元的存在；在 $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ 範圍內顯示纖維素的特徵

吸收峰。BCNCs 在 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 範圍內有強吸收峰，顯示 O-H 伸展振動；在 2900 cm^{-1} 處有明顯的 C-H 伸縮振動峰；在 $900-1200\text{ cm}^{-1}$ 範圍內顯示纖維素的特徵吸收峰；在 1595 cm^{-1} 和 1505 cm^{-1} 處的吸收峰較弱，表明木質素含量較低或已被去除。



Thipchai 等人 (2023) 的研究中展示了四種竹種的 FTIR 光譜。四種樣品的光譜沒有顯示出顯著差異，這表明硫酸水解過程沒有影響纖維素分子的特徵結構。然而，由於水解過程中其他成分的減少，樣品中纖維素的相對量增加，這導致從原竹到 CNCs， 1060 cm^{-1} 窄峰的強度略有增加。 2902 cm^{-1} 處的峰歸因於纖維素 C-H 基團的伸縮振動，而 3444 cm^{-1} 處的峰歸因於纖維素分子中羥基的 O-H 伸縮振動。同時，Thipchai 等人 (2023) 指出樣品結構的變化是因自原竹到纖維素的變化所導致；來自阿魏酸和對香豆酸（木質素）的 C=O 伸縮振動歸因於生竹光譜中 1735 cm^{-1} 處的肩峰，由於化學處理去除了半纖維素和木質素，這些峰值在紙漿和纖維素的光譜中消失。此外，紙漿和纖維素的光譜的吸收峰位於 1510 cm^{-1} 和 1425 cm^{-1} 處，是從木質素的芳香環延伸的 C=C。所有樣品光譜中 1639 cm^{-1} 處的峰值歸因於纖維素中羥基導致吸附水的 H-O-H 伸縮振動。 895 cm^{-1} 處的峰是糖單元之間的 β -糖苷鍵，是纖維素的 C1-H 變形。 1110 cm^{-1} 處的光譜歸屬於脫水葡萄糖環的 C-O-C 伸縮。 1235 cm^{-1} 附近的峰是酯的 C-O-C 伸縮，而 1160 cm^{-1} 處的峰是癒創基 C-H 和紫丁香基 C-H。 1060 cm^{-1} 處的峰代表木質素中半纖維素或芳基烷基醚的 C-O 伸縮 (Corrêa et al., 2019; Wang et al., 2020; Li et al., 2015)。

總體來說，除了 BCNCs 外都可以在產物的 FTIR 圖譜中發現木質素苯環的訊號，此解果不僅顯示 L-BCNCs 確實含有木質素存在，若未來能找到一標準線，亦可以用 FTIR 計算產物含木質素含量，若能以相對簡單的方式完成木質素的定量，這將會使後續對於複合材料的應用與研究都有極大的助益。

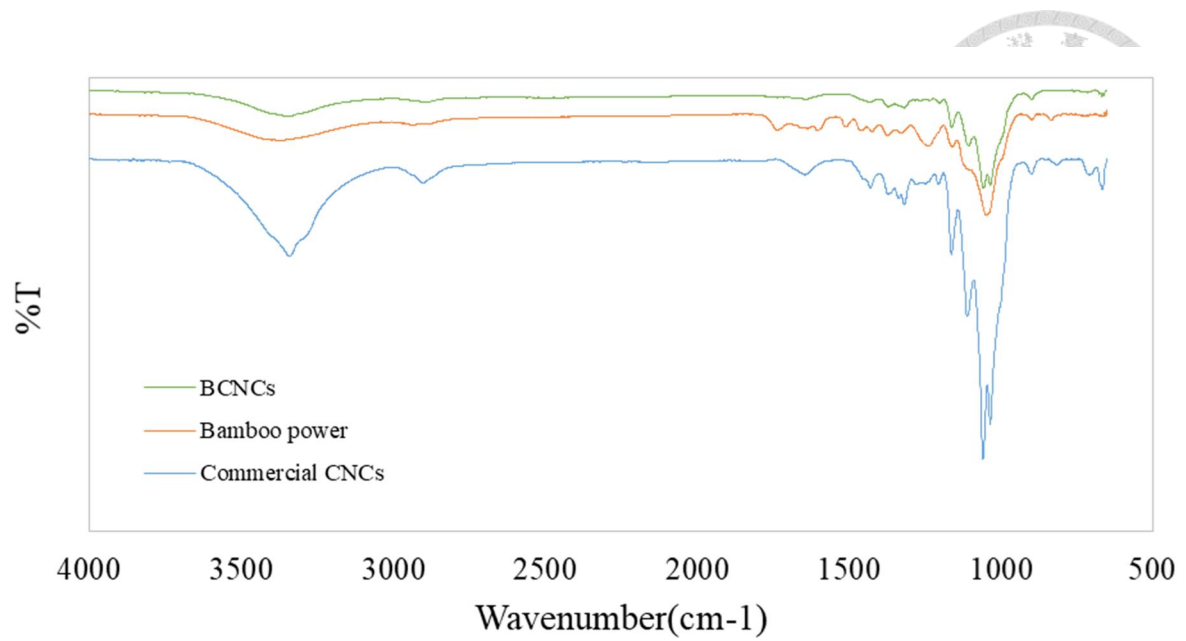


圖 4-1 孟宗竹粉、BCNCs 以及市售 CNCs 之 FTIR 圖

Figure 4-1 FTIR patterns of Meng Zongzhu power、BCNCs and commercial CNCs

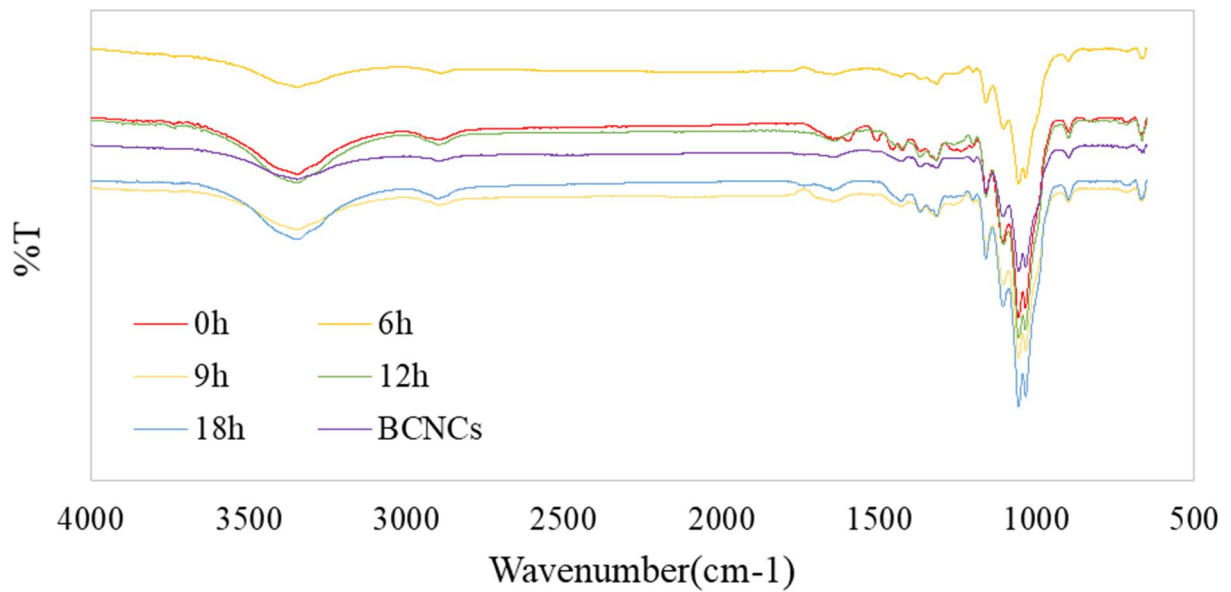


圖 4-2 受亞氯酸鈉處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖

Figure 4-2 FTIR of L-BCNCs treated with Sodium chlorite

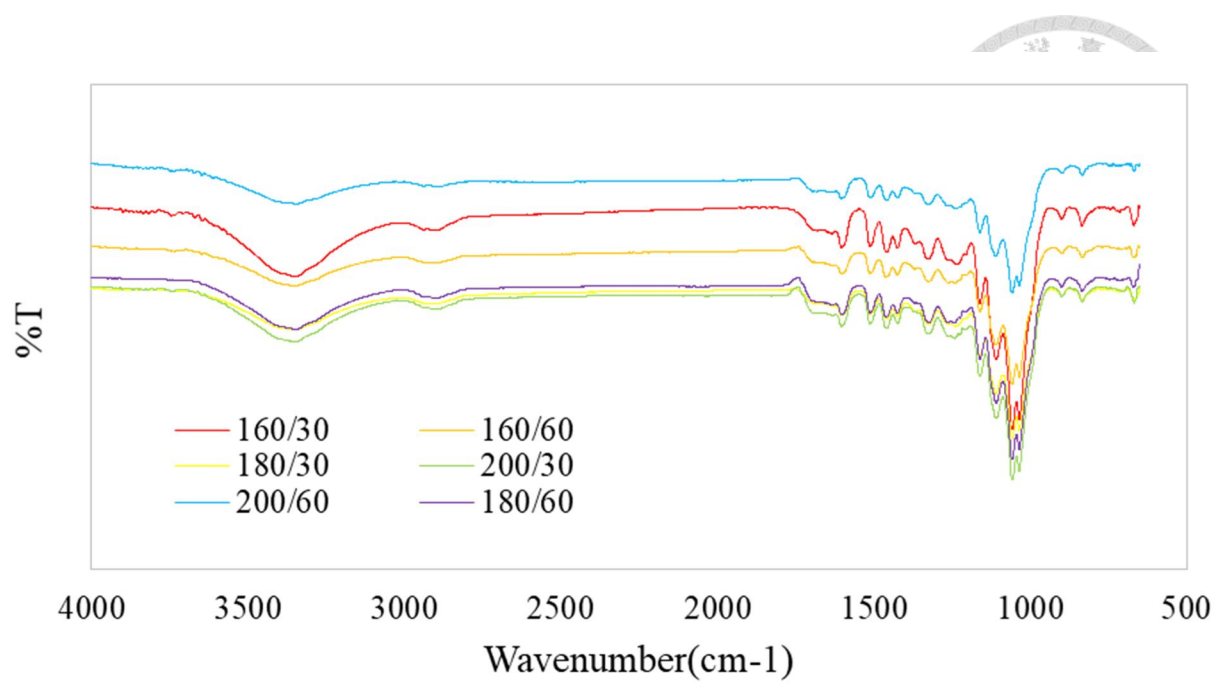


圖 4-3 受熱處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖

Figure 4-3 FTIR of thermally treated L-BCNCs

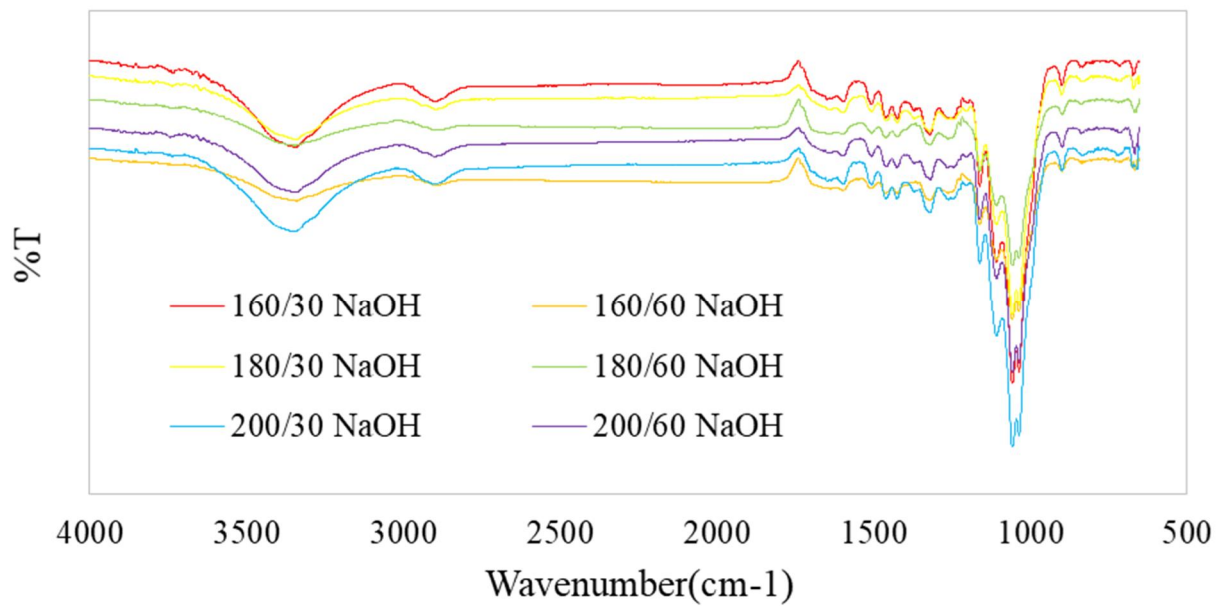


圖 4-4 受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖

Figure 4-4 FTIR of heat-treated and alkaline-treated L-BCNCs

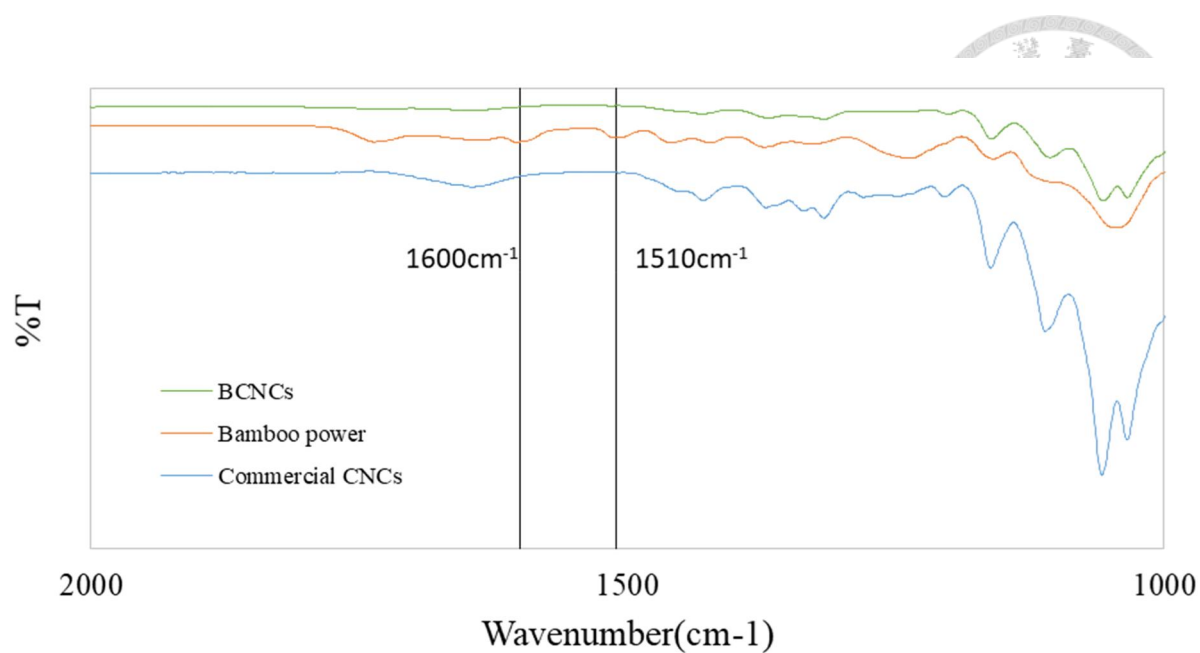


圖 4-5 孟宗竹粉、BCNCs 以及市售 CNCs 之 FTIR (局部放大圖)

Figure 4-5 FTIR patterns of Meng Zongzhu power、BCNCs and commercial CNCs (local zoom)

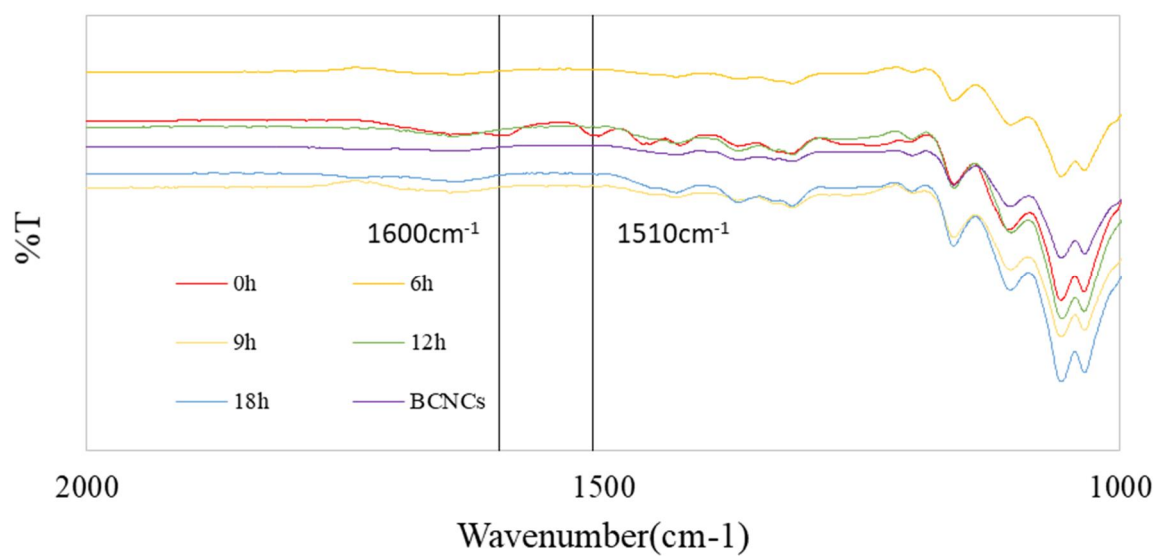


圖 4-6 受亞氯酸鈉處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖 (局部放大圖)

Figure 4-6 FTIR of L-BCNCs treated with Sodium chlorite (local zoom)

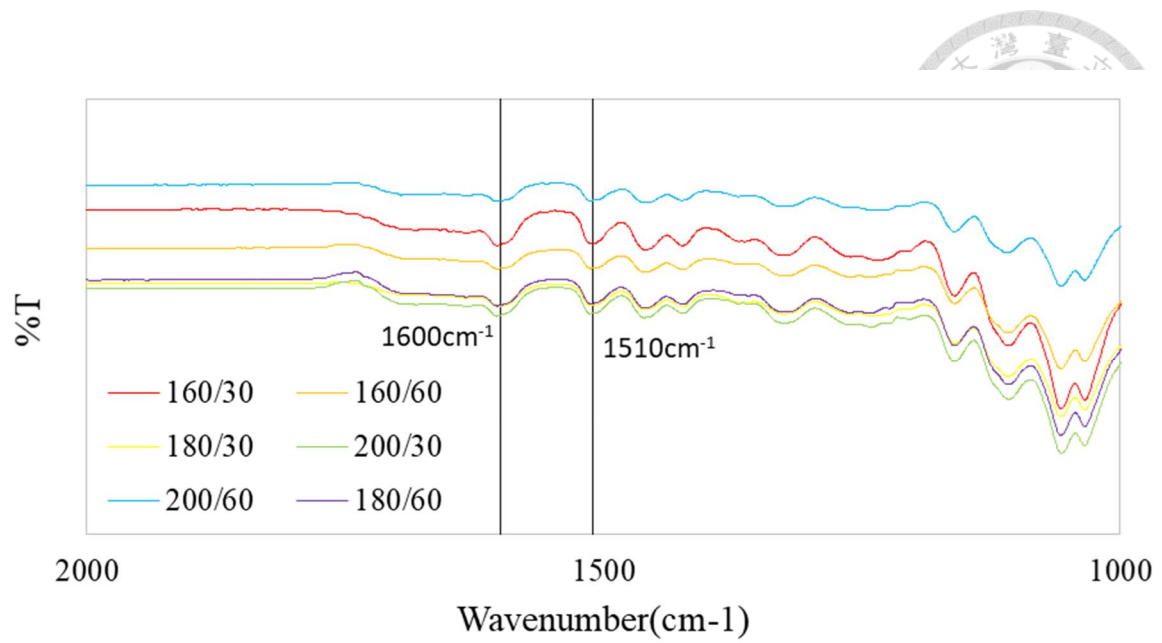


圖 4-7 受熱處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖（局部放大圖）

Figure 4-4 FTIR of thermally treated L-BCNCs (local zoom)

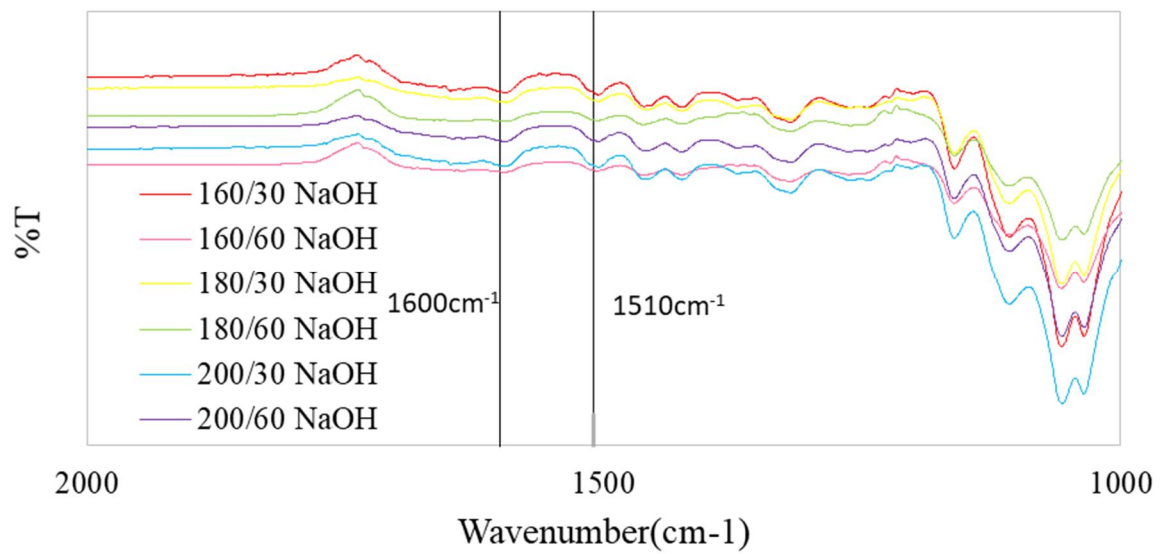


圖 4-8 受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 之 FTIR 圖（局部放大圖）

Figure 4-8 FTIR of heat-treated and alkaline-treated L-BCNCs (local zoom)



4.2 纖維熱性質

根據表 4-2，可發現 BCNCs 和市售 CNCs 在熱性質上差異顯著，BCNCs 的初始分解溫度 (Onset point) 為 200.40°C，而市售 CNCs 則為 287.23°C，表明 BCNCs 在較低溫度下開始分解；BCNCs 的反曲點 (inflection point) 為 244.16°C，低於市售 CNCs 的 300.57°C，這亦顯示顯示 BCNCs 的熱穩定性較差；而 BCNCs 的灰分百分比為 13.47%，高於市售 CNCs 的 7.397%，推測係因 BCNCs 中含有較多的無機成分或其他熱分解殘留物。與結晶度對照，亦可發現 BCNCs 的結晶度遠低於市售 CNCs，顯示 BCNCs 中非結晶含量較高，這或許亦是 BCNCs 熱性質較差的原因。而在受亞氯酸鈉處理之 L-BCNCs 前初始分解溫度及反曲點均高於 BCNCs，表明隨著前處理時間的增加，樣品的熱穩定性增強。灰份百分比的降低可能是因為前處理時間的增加能夠更有效地去除木材中的雜質和熱分解產物，提高熱處理後的純度和穩定性。

在開始討論熱處理組別的 CNCs 的性質前，需先釐清熱處理對木材產生的影響有哪些方面。首先，是熱處理對木材機械性質之影響，木材經熱處理後可有效改善尺寸安定性及生物耐久性，隨著熱處理溫度的提高，其生物耐久性有變佳的趨勢，但當熱處理溫度超過 150°C 時，木材強度性質會有衰減的趨勢，MOR 及抗拉強度會下降約 10%至 30%。在 Korkut 等人 (2009) 的研究中，使用歐洲赤松進行不同溫度和時間的熱處理，結果顯示抗壓強度、MOE、MOR、硬度、衝擊強度及抗拉強度隨著熱處理溫度增加及持溫時間增加而有顯著下降的趨勢。其次，是對木材物理性質之影響，主要包含木材密度、平衡含水率及尺寸安定性等。Gündüz 和 Aydemir (2009) 曾針對歐洲鵝耳櫟進行不同溫度和時間的熱處理，結果顯示密度隨著熱處理溫度及時間增加而下降，水分在較低溫階段開始蒸發，且在熱處理溫度超過 100°C 時更為顯著。第三，是對木材表面性質之影響，包含顏色、表面親疏水性及表面粗糙度等。根據 Sikora 等人 (2018) 的研究指出，歐洲雲杉及櫟木在進行不同溫度的熱處理後，結果顯示 L 隨著熱處理溫度增加而下降，且 a 和 b* 在不同溫度下有不同的變化趨勢。最終，是對木材結晶度的影響，熱處理可以提升木材結晶度。在 Gümüşkaya 和 Yildiz (2007) 的研究中使用了高加索雲杉和東方山毛櫸進行熱處理，結果顯示纖維素的結晶度隨熱處理溫度及時間增加而提高。綜合上述，推測經熱處理的 CNC 組別熱行直接會優於 BCNCs。

再次聚焦於受熱處理之 L-BCNCs 組別，可發現樣品的初始分解溫度和反曲點均高於 BCNCs，顯示出較高的熱穩定性，與推測受熱處理後的結果一致。然而，灰份百分比的變化

則反映了熱處理條件對樣品最終殘留物的影響，較高的熱處理溫度和時間可能會有更多的灰份產生，可能系因木材在高溫下會產生更多的無機成分和碳化物，使得灰份的比例較高。而經再次處理的熱處理跟鹼處理之 L-BCNCs 組別中，亦可發現其熱穩定性顯著高於 BCNCs，推測系因鹼處理可以有效去除木材中的半纖維素、部分木質素及雜質，並降解產物，故提高其熱穩定性。

最後，根據表 4-2 中可以發現 L-BCNCs 在初始分解溫度上並未有明顯之趨勢，但在僅受熱處理之 L-BCNCs 組別中可發現時間並非主要的影響因子，而此現象也表現於此組的反曲點上，在僅受熱處理之 L-BCNCs 組別裡可觀察到，熱處理溫度是主要的影響因素。在與受熱處理與鹼處理之 L-BCNCs 組別比較，可發現受熱處理加鹼處理後的 L-BCNCs 其初始分解溫度及反曲點都較僅受熱處理之 L-BCNCs 組別高，同時，灰份百分比顯著降低，這表明 NaOH 處理能有效減少木材的熱分解殘留物，且在後續結晶度研究中，受熱處理加鹼處理後的 L-BCNCs 結晶度較僅受熱處理之 L-BCNCs 高，這也反映了受熱處理加鹼處理後的 L-BCNCs 相對較佳的熱穩定性。

除熱穩定性外，TGA 亦可幫助檢視在各種前處理與酸水解處理後是否仍存有其他物質。一般竹類中之抽出成分及灰分含量較高，均高於針、闊葉樹，由最後剩餘物比例可發現，經過熱處理與鹼處理的組別，所留殘餘物比較非常低，甚至於趨近於零，顯示在前處理過程中已將非纖維素與非木質素之物質大部分去除。而僅有熱處理者，則可能因留有較多其他灰份雜質而有較多殘留；僅經過亞氯酸鈉處理者亦有此現象，有相對較高之殘留物比例。

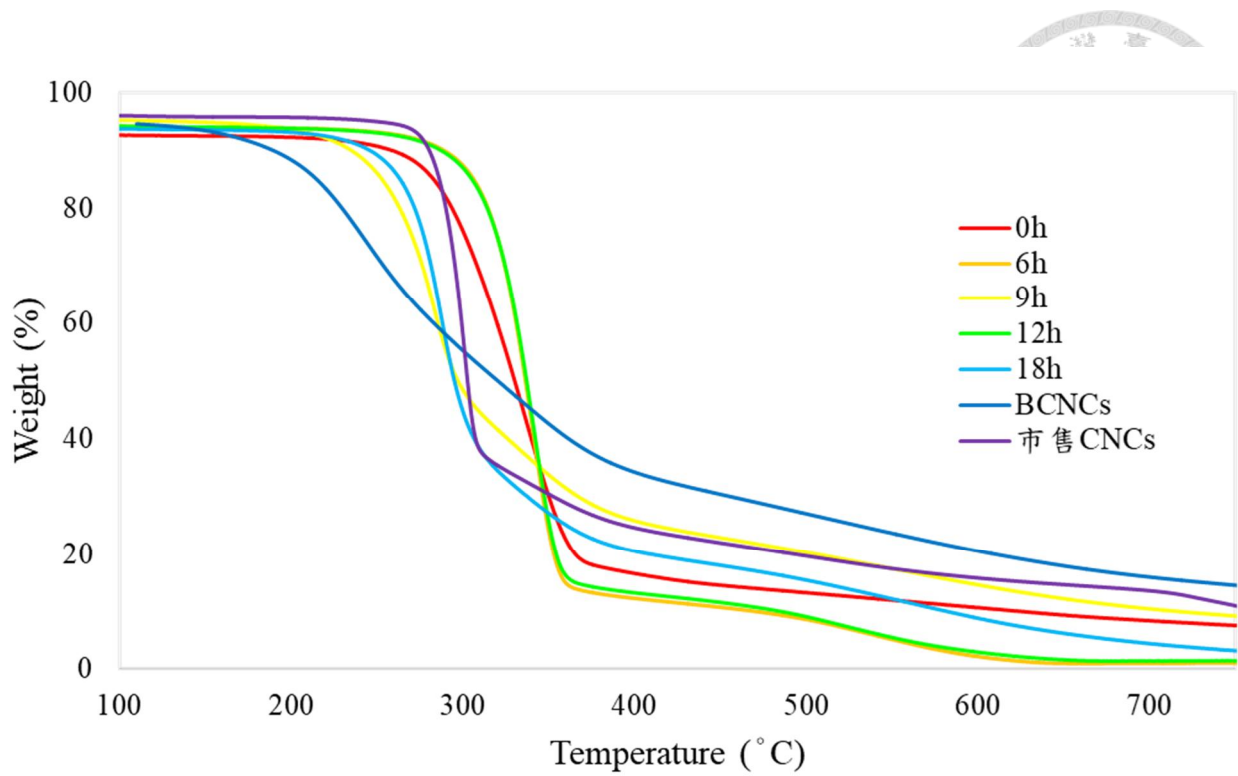


圖 4-9 市售 CNCs 及受亞氯酸鈉處理之 L-BCNCs 之 TGA 圖

Figure 4-9 TGA of commercial CNCs and L-BCNCs treated with Sodium chlorite

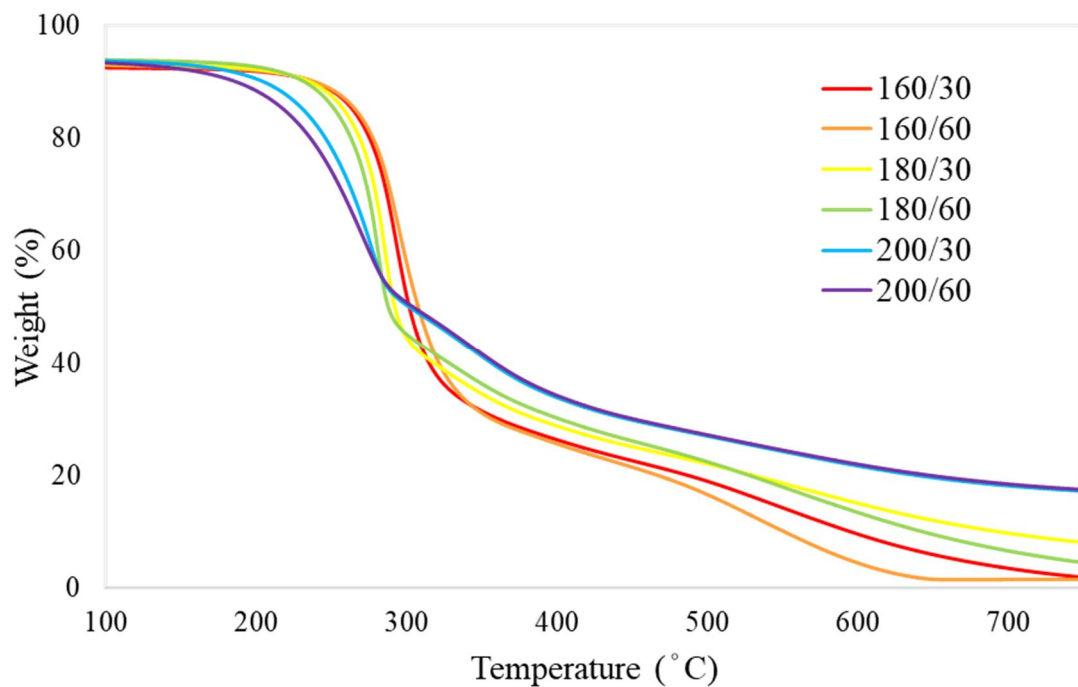


圖 4-10 受熱處理之 L-BCNCs 之 TGA 圖

Figure 4-10 TGA of heat-treated L-BCNCs

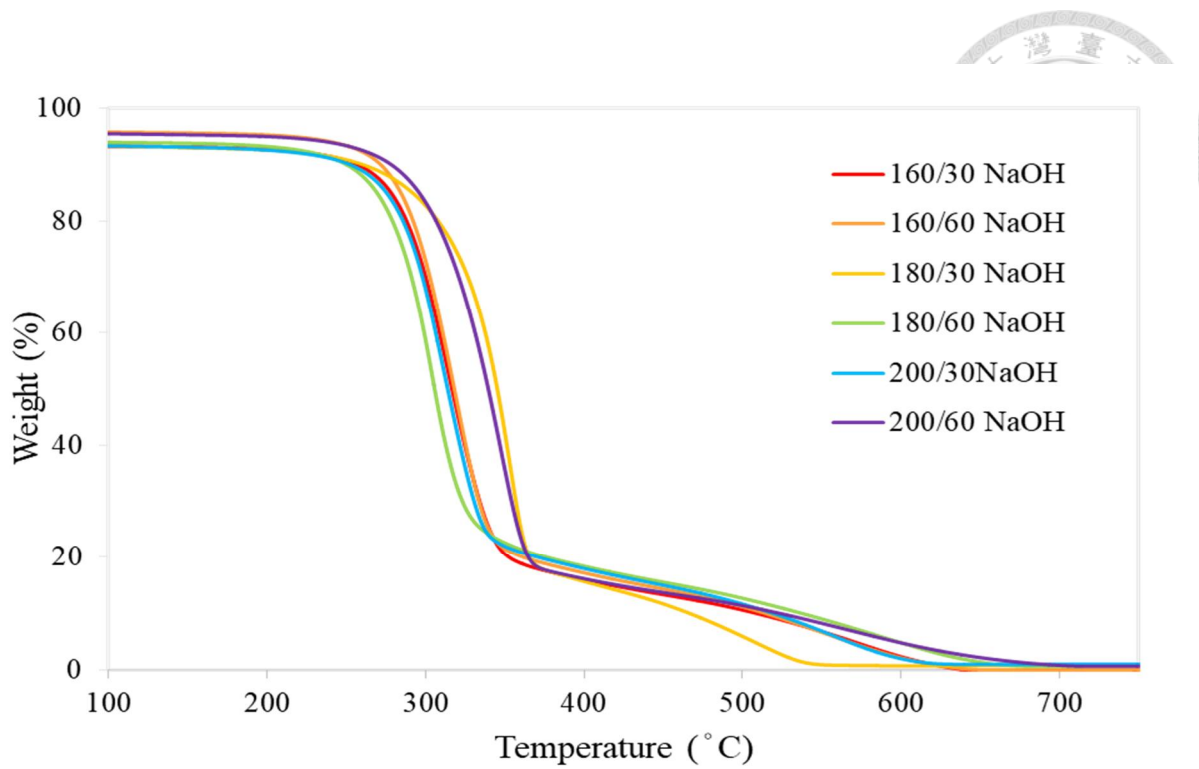
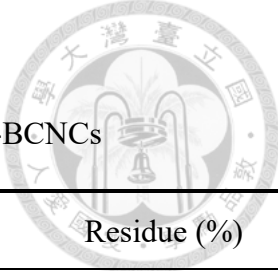


圖 4-11 熱處理跟鹼處理之 L-BCNCs 之 TGA 圖

Figure 4-11 TGA of heat-treated and alkaline-treated L-BCNCs

表 4-2 不同前處理 L-BCNCs 之熱性質

Table 4-2 Thermal Properties of Different Pre-treatment L-BCNCs



Sample	Onset (°C)	Inflection (°C)	Residue (%)
0h	289.42	335.54	6.768
6h	315.32	341.80	4.192
9h	255.44	282.98	8.476
12h	315.16	341.30	1.510
18h	267.06	287.39	2.453
BCNCs	200.40	244.16	13.47
市售 CNCs	287.23	300.57	7.397
160/30 NaOH	283.38	314.28	0
160/60 NaOH	285.87	318.51	0.100
180/30 NaOH	352.78	321.72	0.935
180/60 NaOH	277.75	304.12	0.852
200/30 NaOH	282.22	311.01	1.058
200/60 NaOH	307.77	347.11	0.776
160/30	272.00	292.84	1.067
160/60	271.25	294.62	1.537
180/30	267.69	285.05	6.610
180/60	262.85	280.51	2.973
200/30	240.23	275.83	16.23
200/60	223.20	270.73	16.80



4.3 X 光繞射

結晶指數 (Crystallinity Index, CrI) 是衡量纖維素奈米微晶品質的重要指標之一。結晶指數越高，表示酸水解去除非結晶區越徹底，所得產物的結晶成分比例越高，力學性質亦越優良。CNCs 在材料科學領域具有廣泛的應用，其結晶指數直接影響材料的力學性能和熱穩定性。然而本次目標係製作出含木質素之 BCNCs，推測其結晶指數應較市售 CNCs 及 BCNCs 來得低，而根據表 4-3，此推測在受亞氯酸鈉處理的 L-BCNCs 組上得到了驗證。

據表 4-3，可發現 BCNCs 結晶指數 (65.0%) 雖然低於市售 CNCs (70.1%)，但明顯高於竹子本身約 40% 的結晶指數，且相較於一般材料，仍屬於高結晶產物。尤其，與大部分生物可降解材料相比，如聚乳酸 (PLA) 和聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)，BCNCs 及 L-BCNCs 的結晶指數仍然高於此，在未來製造高性能生物可降解複合材料中具有極高優勢，高結晶指數將可提供材料優良的力學性能和熱穩定性。

可發現受亞氯酸鈉處理的 L-BCNCs 的結晶指數介在 61% 至 66% 之間，與竹子本身相比，受亞氯酸鈉處理的 L-BCNCs 在結晶指數上具有顯著的提升，顯示亞氯酸鈉對於去除半纖維素及木質素具有一定影響，而由 0h-L-BCNCs 可知受鹼處理對竹纖維的結晶指數提升亦有所幫助。其中，可發現隨處理時間越長，其結晶指數越高，係因其木質素及半纖維素含量較少所致，與先前推測相互印證。然而，雖然熱處理組別中亦有出現類似趨勢，但其結晶指數卻介在 78% 至 83% 之間，遠高於 BCNCs 結晶指數 (65.0%)，推測係因熱處理可去除竹材中的半纖維素、非結晶纖維素以及部分木質素，使得產物中的結晶區相對比例提高，進而獲得較高的結晶指數。Gümüşkaya 和 Yildiz (2007) 的研究也支持這一觀點，認為熱處理能顯著提高纖維素的結晶度，因為高溫下非晶部分的去除更徹底。

然而對比僅受熱處理之 L-BCNCs 及熱處理跟鹼處理之 L-BCNCs，可發現經鹼處理後，其結晶指數亦有所提高，推測與先前所述相同，鹼處理能半纖維素、部分木質素及雜質，使得結晶比例相對提高。又或使用濃 NaOH 溶液處理纖維素稱為絲光處理，其處理目的為增加

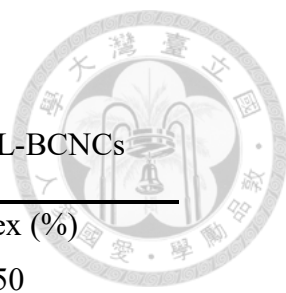


產物結晶度和強度。Corrêa 等人 (2019) 指出，NaOH 濃度的增加和隨後漂白處理中 H₂O₂ 濃度的增加，導致結晶峰變窄和清晰，表明無定形材料的去除，例如半纖維素和木質素。這些無定形材料的去除，提高了纖維的結晶度，從而增強了材料的力學性能和熱穩定性。此外，絲光處理還能改變纖維素的多晶型態。纖維素主要存在兩種結晶型態，即纖維素 I 型和纖維素 II 型。I 型纖維素具有天然存在的晶體結構，而 II 型纖維素是經過絲光處理後轉變而成。絲光處理使纖維素晶體結構由 I 型轉變為更穩定的 II 型，這種轉變能顯著提高纖維素的結晶度和耐久性。如 Corrêa 等 (2019) 研究中指出，使用 10 wt% NaOH 進行絲光處理後，纖維素的結晶度顯著提升。這是因為高濃度的 NaOH 能夠更有效地滲透和溶脹纖維素纖維，去除無定形區域，從而增加結晶度。絲光處理後的纖維素其熱穩定性也顯著提升，這對於製備高性能材料具有重要意義。同時，此研究表示使用 NaOH 和 H₂O₂ 的聯合處理，可以有效去除纖維中的半纖維素和木質素等非晶成分，使結晶峰變窄且清晰，這結果顯示了非結晶材料的去除。

高結晶度的纖維素奈米晶體在材料應用中具有許多優勢。首先，高結晶度有助於提升材料的力學性能，提高其剛性和強度。其次，結晶度越高，材料的熱穩定性越好，這提高了材料在高溫環境下的應用。此外，高結晶度的纖維素奈米晶體還能提高複合材料的尺寸穩定性，減少其在潮濕環境中的膨脹和收縮。因此，同時受熱處理後及鹼處理的 L-BCNCs 除了適合作為高性能材料的增強劑，還有望成為未來生物可降解複合材料的主要成分。

表 4-3 不同前處理 L-BCNCs 之結晶指數

Table 4-3 Crystallisation indices of different pre-treatment L-BCNCs



Sample	Crystallinity index (%) 2Theta=10~50
0h	61.8
6h	62.2
9h	66.1
12h	63.1
18h	63.9
BCNCs	65
市售 CNCs	70.1
160/30 NaOH	78.4
160/60 NaOH	79.9
180/30 NaOH	78.6
180/60 NaOH	79.9
200/30 NaOH	81.3
200/60 NaOH	81.3
160/30	81.5
160/60	78.7
180/30	78.3
180/60	77.7
200/30	83.0
200/60	78.3



4.4 纖維型態

在確認上述步驟可製作出含木質素的竹製纖維素奈米晶體（L-BCNCs）後，接下來將詳細介紹這些產物的外觀特徵及其性能。最重要的便是確認其產物大小是否符合 TAPPI 之規定，CNCs 寬度為 3-10 nm，長寬比大於 5，將會利用 TEM、粒徑分析儀以及 Zeta 介面電位來檢核所製作之產物是否有符合 CNCs 的大小。

圖 4-12 為 CNCs 之 TEM 圖，可以發現自製 0h-L-BCNCs 及 BCNCs 皆符合 CNCs 纖維型態大小標準，縱長約 200-500 nm，寬 10-50 nm。此結果顯示以 46 wt% 硫酸濃度與 55°C 酸水解處理溫度進行之酸水解條件即可製造出符合 CNCs 纖維型態之纖維。圖 4-13 為受熱處理之極端組別之對照，分別是取 160°C 反應 30 min 與 200°C 反應 60 min 兩組，及其條件下再受鹼處理之 L-BCNCs 組別，共四組進行比較。其中可以發現圖 4-12 與圖 4-13 的放大倍率不同，是因在視野 $\times 30.0k$ 下，受熱處理之 L-BCNCs 組別較難以找到單根晶體作分析，比較兩圖可以發現受熱處理組別圖中有更多的團聚，若要測量單根晶體實數不易。這也導致能測量的單根晶體多較為短小，因較長的晶體接纏結成一塊，無法測量，此亦使得受熱處理之 L-BCNCs 組別中測量出的晶體尺寸與後續粒徑分析有著截然不同的結果。然而，無論是在後續粒徑分析或是 TEM 圖分析，受熱處理之 L-BCNCs 組別尺寸仍落在 CNCs 的型態定義中。

本研究生產之竹纖維素奈米微晶產物，以外觀型態分析，尺寸較市售商品大，呈現長寬比較大之細長狀纖維結構，部分在水中呈現團聚現象，然對照 CNCs 的型態定義，皆都有介於標準內。此外，根據後續 XRD 結果會發現竹纖維素奈米結晶之結晶指數略低於市售商品，可能係因酸水解流程並未完全移除非結晶區，且以高濃度硫酸與較長處理時間亦會造成結晶指數下降。同時，根據 Wang 等人（2020）的研究中指出，在 TEM 圖中能發現含木質素之 CNCs 的樣品中可以看到球狀顆粒/斑塊，推測這就是木質素存在的證明。又進一步以 SEM 影像及 FTIR 分析，發現了結果呈一致。因此，得到了含木質素之 CNCs 表面確實存在木質素顆粒的結論。而若仔細觀察圖 4-12 及 4-13，亦可發現木質素球狀顆粒/斑塊的存在，表示未來或

許能以此現象鑑定木質素是否存在於產物中。

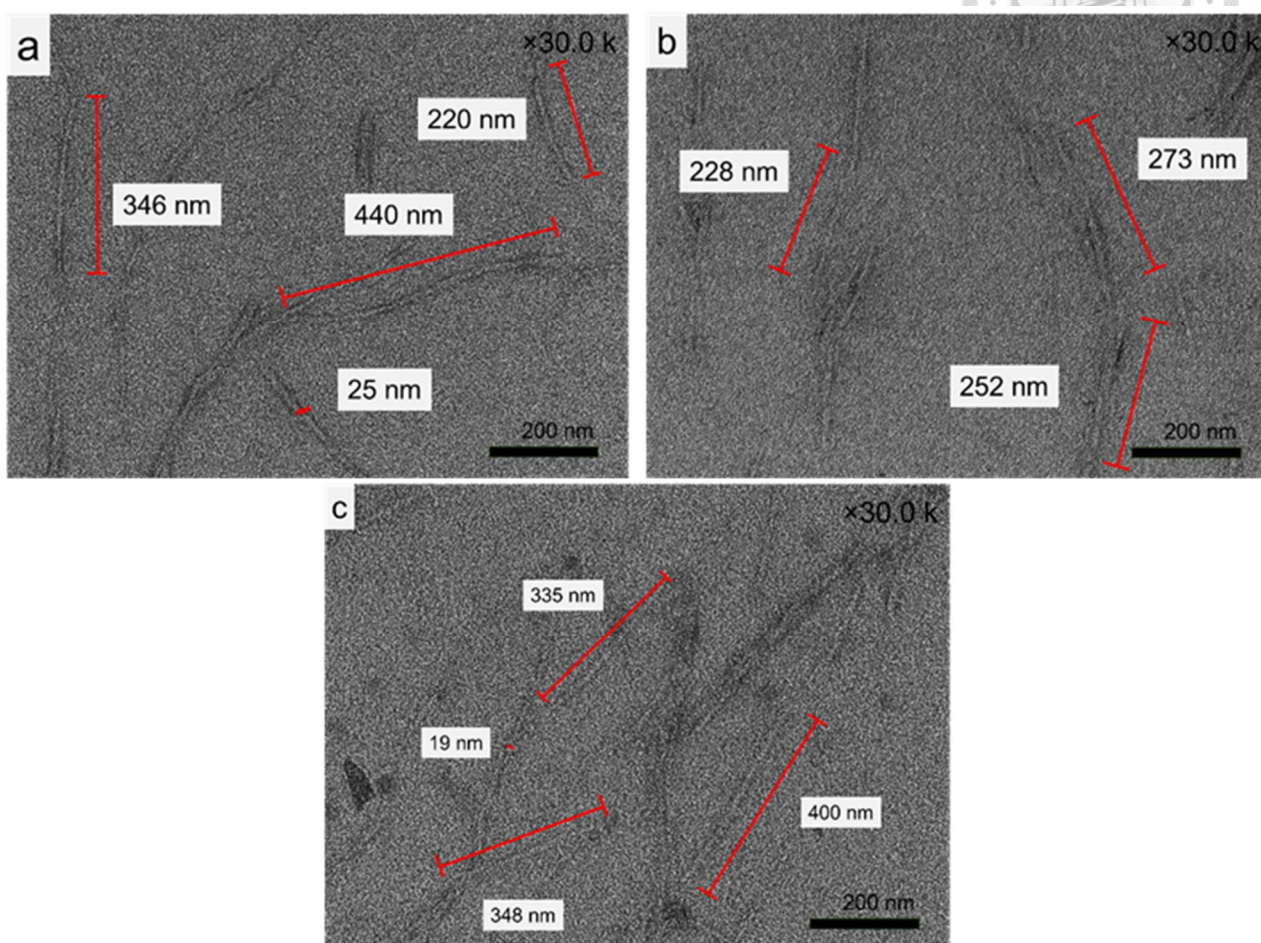


圖 4-12 (a) BCNCs、(b) 市售 CNCs 以及 (c) 0h-L-BCNCs 之 TEM 圖

Figure 4-12 TEM images of (a) BCNCs, (b) commercially available CNCs, and (c) 0h-L-BCNCs

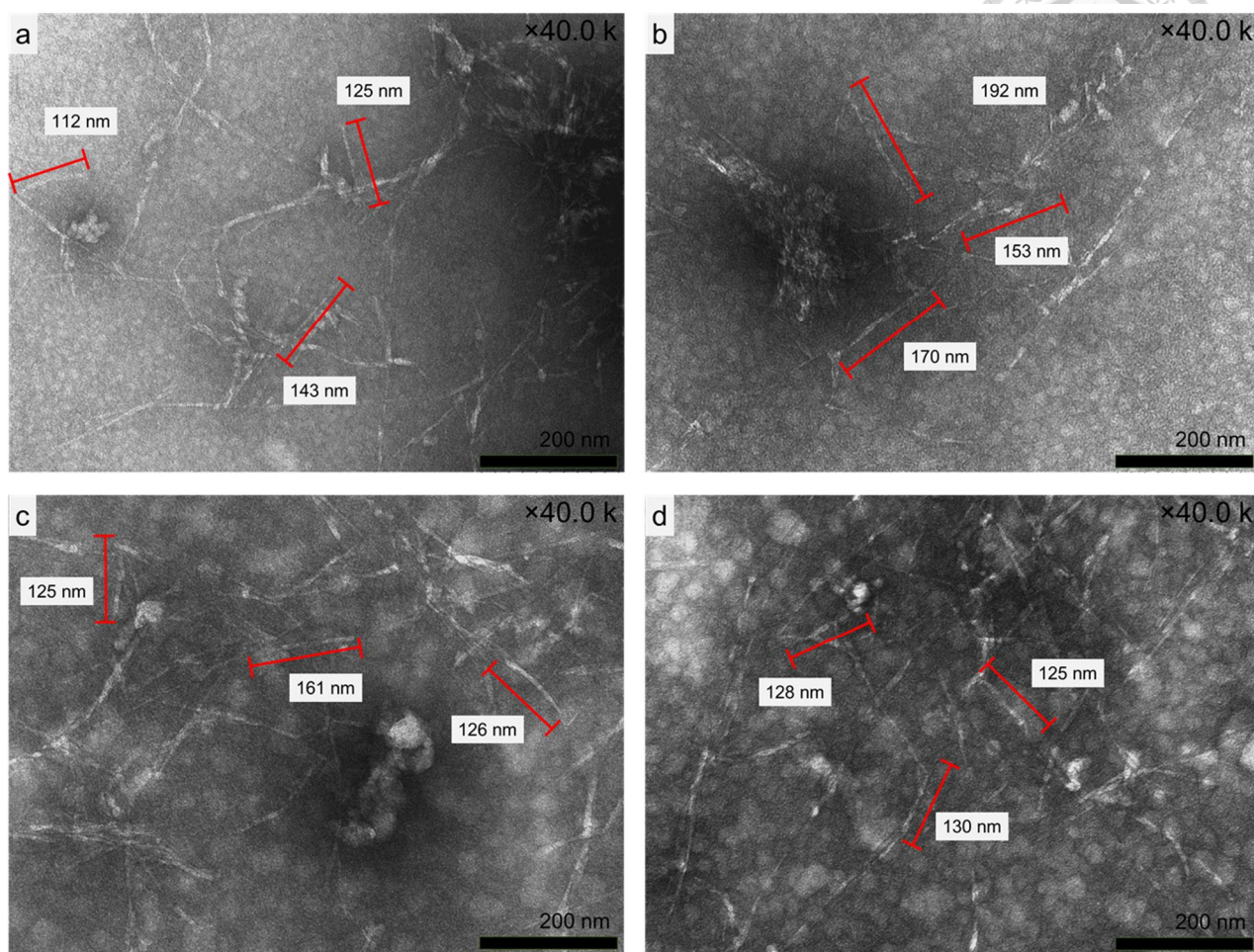
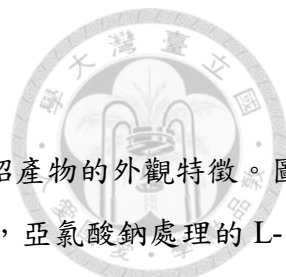


圖 4-13 (a) 160/30-L-BCNCs、(b) 200/60-L-BCNCs、(c) 160/30 NaOH -L-BCNCs 以及 (d) 160/30 NaOH -L-BCNCs 之 TEM 圖

Figure 4-13 TEM plots of (a) 160/30-L-BCNCs, (b) 200/60-L-BCNCs, (c) 160/30 NaOH -L-BCNCs, and (d) 160/30 NaOH -L-BCNCs



4.5 外觀

在確定上述步驟可製作出含木質素的竹製 CNCs 後，接下來將介紹產物的外觀特徵。圖 4-14 展示以亞氯酸鈉處理自製的 L-BCNCs 的外觀。從圖片中可發現，亞氯酸鈉處理的 L-BCNCs 懸浮液中或多或少都有一些沉澱現象，而市售的 CNCs 則顯示出良好的分散性，均勻懸浮於水溶液中。在凍乾粉末部分（圖 4-15），未處理的 L-BCNCs 呈現棕色，而經亞氯酸鈉處理的 L-BCNCs 及 BCNCs 則呈白色粉末，與市售 CNCs 的外觀相似。這表明亞氯酸鈉處理有效地去除了部分木質素，從而改變了 L-BCNCs 的顏色。

圖 4-17 及 4-19 顯示了同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs 比僅受熱處理的 L-BCNCs 竹粉的顏色淡上許多。可以看出，經鹼處理後的 L-BCNCs 粉末在相同熱處理條件下會呈現較淡色，推測是因為鹼處理亦帶走了部分木質素中的發色團，使顏色視覺上變淺。然而，顏色最接近白色的是亞氯酸鈉處理的 L-BCNCs，其顏色接近淡黃色。僅受熱處理的 L-BCNCs 顏色最深，這可能是因為其保留了較多的木質素。僅受熱處理的 L-BCNCs 粉末，其外觀最接近市售 CNCs 粉末的狀態。而同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs 和受亞氯酸鈉處理的 L-BCNCs 在凍乾後，其成品更偏向棉絮狀，纖維間的纏結更多。這種現象的成因會在後續的介面電位分析中進一步闡述。

在圖 4-16 及 4-18 中，可以觀察到無論是同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs，還是僅受熱處理的 L-BCNCs，均有凝絮現象產生。這一狀態部分原因推測與顆粒分散性和顆粒大小有關。在後續的介面電位分析中可以發現，這一原因影響了同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs 的分散性。然而，僅受熱處理的 L-BCNCs 其分散性明顯較佳，卻仍可觀察到凝絮，這可能是因為其尺寸較大且顏色較深，導致視覺效果上更容易觀察到其在水中的團聚現象。

又木質素與纖維素相比，本身較不親水，在水中難以分散，更容易產生團聚。是故與市售 CNCs 相比，含有木質素之 CNCs 在水中的分散性本就不佳，然而這將導致後續利用較為不便。Sameni 等人（2017）研究了木質素在有機相的性質，當中提到了木質素在水相中的溶解性較差，但在多種有機溶劑中的溶解性極佳。特別是，木質素在二乙醚、氯仿、乙酸乙酯和二氧六環等溶劑中具有很高的溶解度，這主要是由於這些溶劑能夠有效地破壞木質素分子之間的氫鍵和疏水相互作用。故未來若要製作複材，可考慮以有機溶液作為含木質素之竹

CNCs 懸浮液之溶液，使 L-CNCs 能更均勻的分散，在利用時較不易產生應力點。

綜合上述觀察，亞氯酸鈉處理能有效去除 L-BCNCs 中的部分木質素和雜質，使其顏色變得更淺，且改善其分散性。而鹼處理則能進一步提升 L-BCNCs 的結晶度和顏色，這是因為鹼處理過程中，NaOH 能有效去除木材中的半纖維素、部分木質素及雜質，並降解產物，從而提高纖維素的純度和品質。這些處理方法對於製備高性能的 L-BCNCs 具有重要意義，特別是在生物可降解複合材料的應用中，這些改性 L-BCNCs 展示出了良好的潛力。

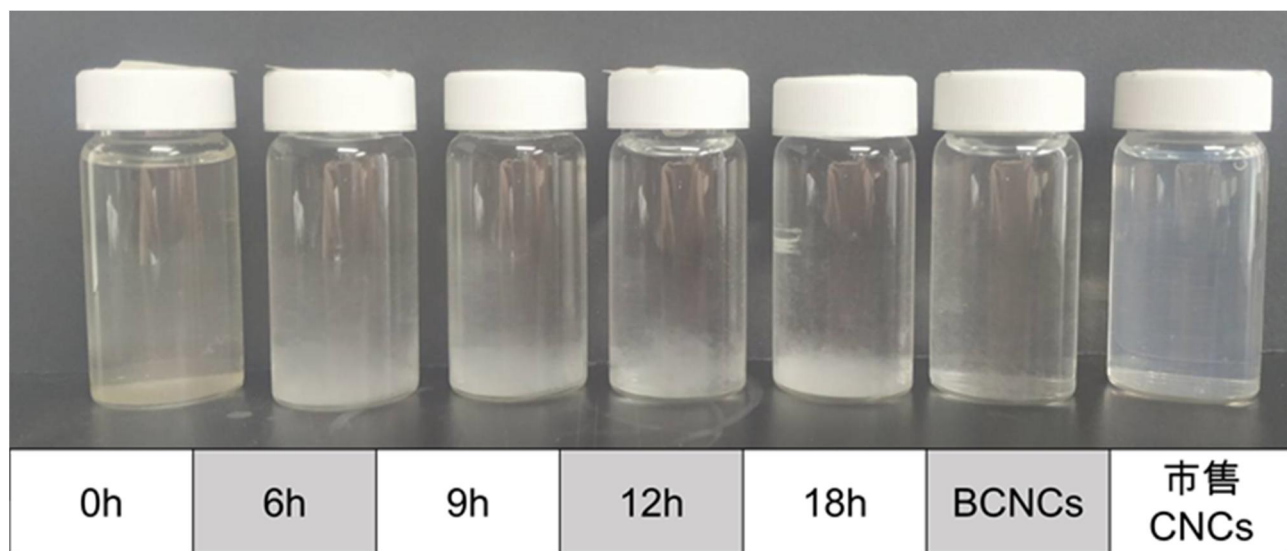


圖 4-14 L-BCNCs、BCNCs 以及市售 CNCs 懸浮液

Figure 4-14 Suspension of L-BCNCs, BCNCs, and commercial CNCs

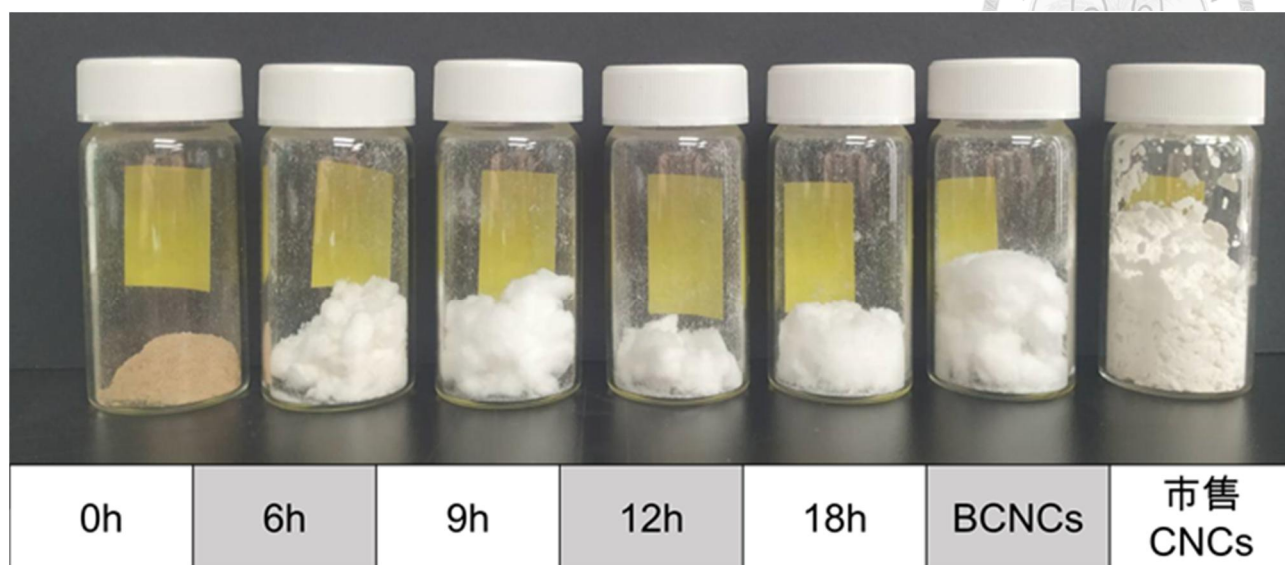


圖 4-15 L-BCNCs、BCNC 以及市售 CNCs 粉末
Figure 4-15 Powder of L-BCNCs, BCNCs, and commercial CNCs

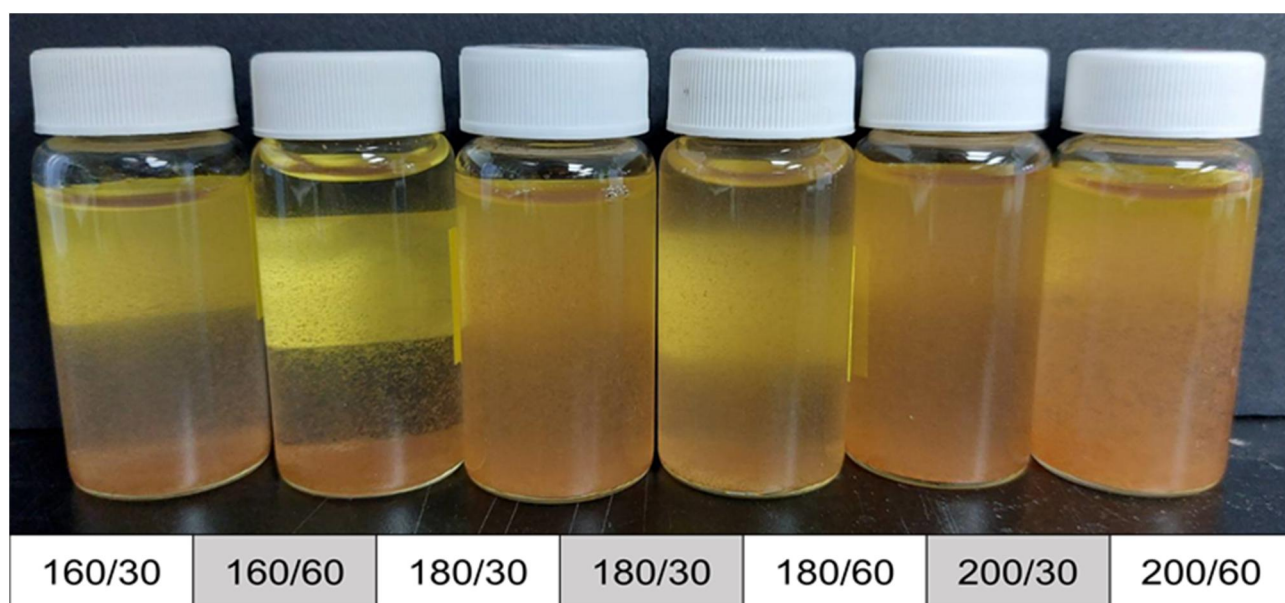


圖 4-16 受熱處理之 L-BCNCs 懸浮液
Figure 4-16 Heat treated L-BCNCs suspension

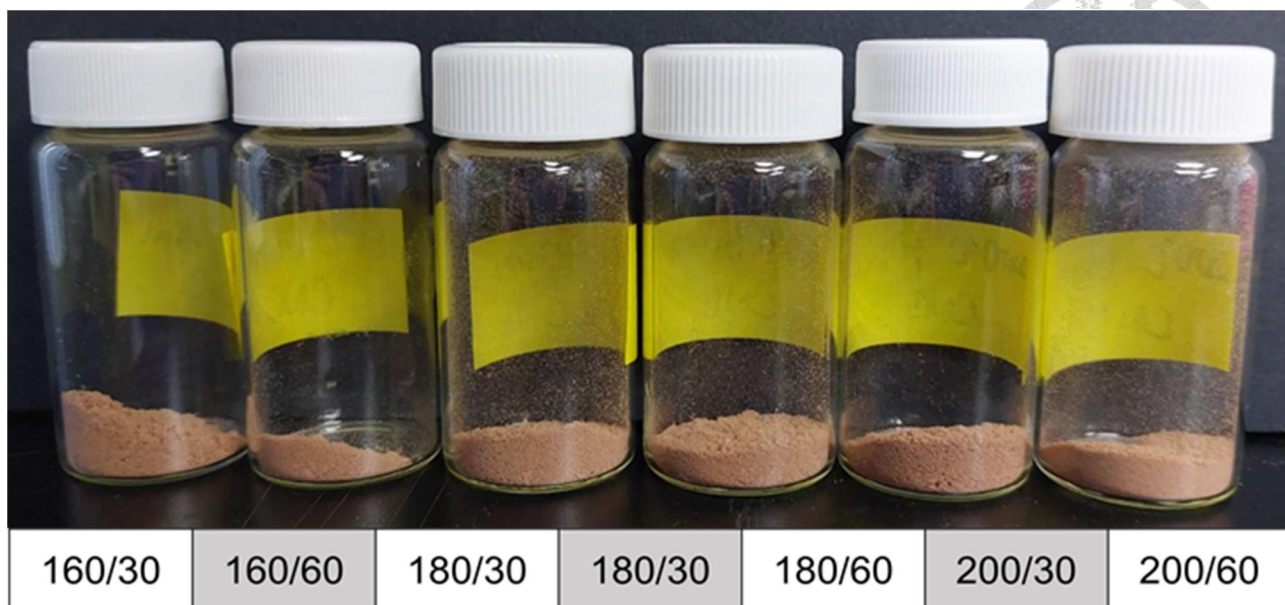


圖 4-17 受熱處理之 L-BCNCs 粉末

Figure 4-17 Thermally treated L-BCNCs powders.

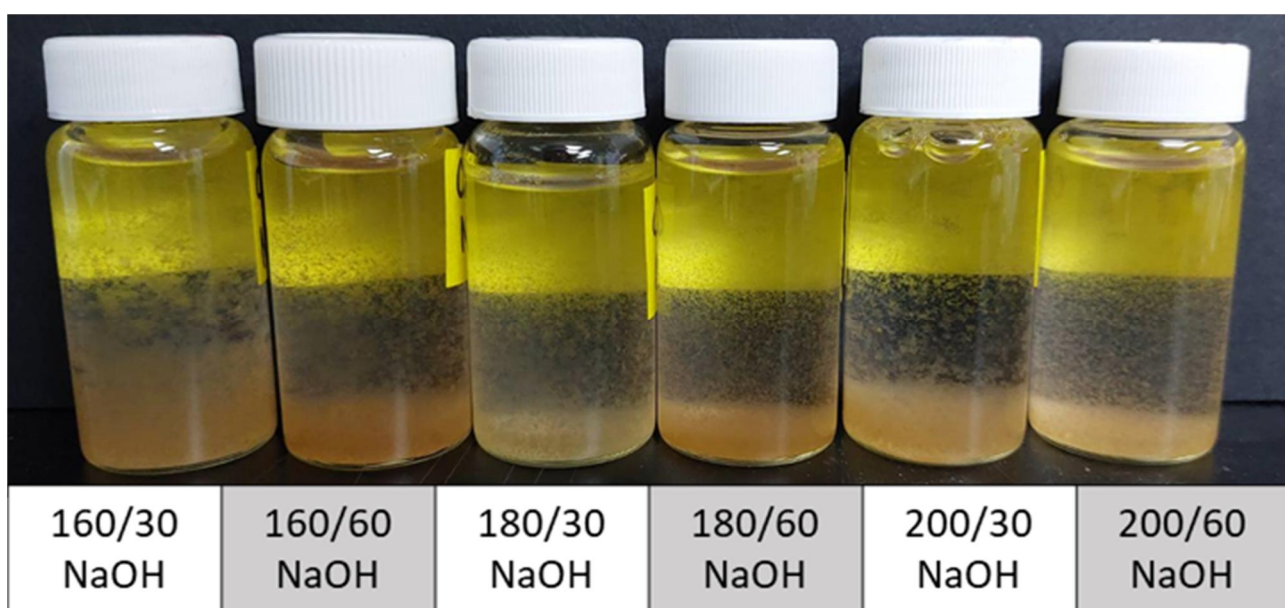


圖 4-18 受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 懸浮液

Figure 4-18 Heat treated and alkaline treated L-BCNCs suspensions.

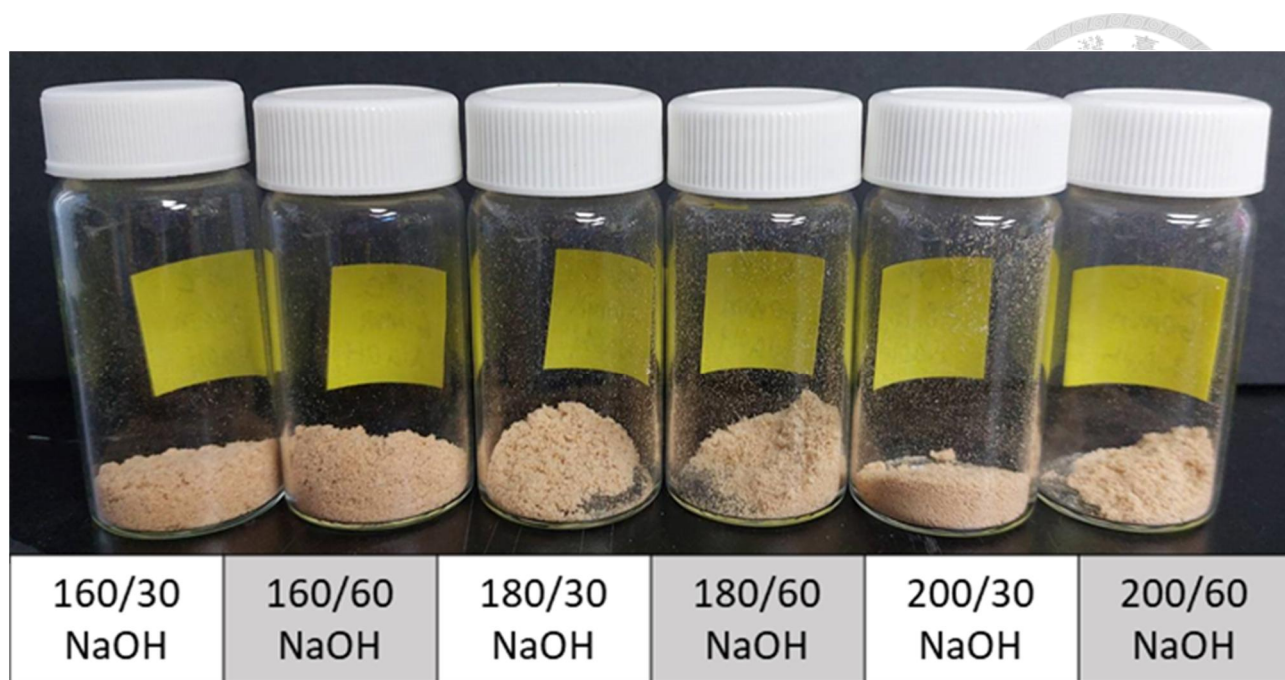


圖 4-19 受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 粉末

Figure 4-19 Heat-treated and alkaline-treated L-BCNCs powders.



4.6 粒徑分析

由於 CNCs 為棒狀結構，根據取樣方向的不同（長度方向和直徑方向）將導致測量結果的差異，因此，測量結果僅能作為參考。然而，其尺寸範圍仍落在直徑 50 nm，長度 300-500 nm 之間，與市售 CNCs 大小相近。儘管粒徑分析與穿透式電子顯微鏡直接觀測後測量的數據略有不同，但仍符合 CNCs 纖維型態的大小標準。造成這些差異，推測可能是由於粒徑分析儀在計算時是假設顆粒為球形進行運算，然而 CNCs 實際上是屬於棒狀結構，長寬比較大，才會導致解果產生落差。因此，未來計算棒狀材料時，應考慮使用不同的理論模型來模擬其粒子型態，好使得其能符合真實結果。依賴布朗運動來測量的動態光散射技術，主要是測量顆粒在溶液中的散射光強度變化，進而計算出顆粒的大小。與 Lin 等人（2019）的研究結果相同，其指出 CNCs 的粒徑分析受到的限制，主要是由於其形態和特性所致。首先，CNCs 的高長寬比和棒狀結構使得它們在使用動態光散射（DLS）等粒徑測量技術時容易產生偏差。這些技術通常假設顆粒是球形的，然而，CNCs 的非球形結構會導致測量結果的不準確。此外，CNCs 在水溶液中的團聚現象也會影響粒徑測量結果。當 CNCs 在溶液中形成聚集體時，DLS 測量的結果可能反映的是聚集體的大小而非單一晶體的真實尺寸。為了解決這一問題，可以考慮使用超聲波處理來解散聚集體，或使用其他技術如原子力顯微鏡（AFM）和掃描電子顯微鏡（SEM）進行輔助測量。

總而言之，儘管 CNCs 的粒徑測量存在挑戰，但通過選擇合適的測量技術和理論模型，並考慮其特有的形態和性質，可以獲得更準確的測量結果，從而更好地理解 and 應用。

又雖然數據非準確，但在同一測量條件下，仍可探討各組間的差異。根據表 4-4，可發現僅受熱處理之 L-BCNCs 組別其粒徑平均皆較其他兩組來得更大，受亞氯酸鈉處理之 L-BCNCs 與同時受熱處理及鹼處理之 L-BCNCs 間差異較小，由此可知以 3 wt% NaOH 於 50°C 下攪拌 2 h 之鹼處理條件對纖維奈米化係有所幫助，推測係因 NaOH 處理可去除部分產物中半纖維素及非結晶纖維素，並使纖維膨潤、尺寸減少，因而獲得更大的表面積，使得在後續酸水解中纖維更易水解，所獲的的產物尺寸亦會較為短小。



表 4-4 不同前處理條件之 L-BCNCs 的粒徑分析

Table 4-4 Particle size analysis of L-BCNCs with different pre-treatment conditions

Sample	Z-Average (r.nm)	Peak 1 Mean (nm)	Peak 2 Mean (nm)
0h	342.2	239	48.35
6h	319.0	NA	46.22
9h	258.5	229.9	45.94
12h	378.0	253.5	51.32
18h	490.9	210.2	54.22
BCNCs	320.5	229.7	36.57
市售 CNCs	57.93	87.27	10.63
160/30 NaOH	415.5	365.1	42.41
160/60 NaOH	401.8	317.5	52.67
180/30 NaOH	350.5	142.3	NA
180/60 NaOH	228.4	390.8	56.81
200/30 NaOH	491.1	179.7	25.88
200/60 NaOH	341.0	95.93	1.001
160/30	500.7	434.0	NA
160/60	608.8	577.9	102.6
180/30	752.7	584.3	NA
180/60	585.9	498.8	NA
200/30	863.4	NA	125.7
200/60	551.4	356.5	52.73



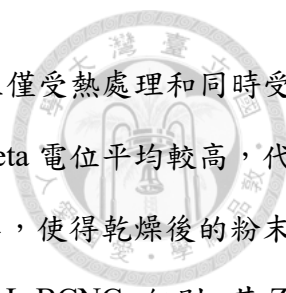
4.7 界面電位

在表 4-5 中，不同前處理條件下的 L-BCNCs 界面電位結果顯示，所有 L-BCNCs 的界面電位皆為負值，且大部分樣品的 Zeta 電位大於-15mV，這表明這些 CNCs 在水溶液中並無顯著的團聚現象。通常而言， ζ 電位越高，膠體越穩定。因此，可以觀察到僅受熱處理的 L-BCNCs 在分散性方面優於同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs。特別是在僅受熱處理的 L-BCNCs 組別中，處理時間越短，其分散性越佳，其中以 160°C 反應 30 分鐘處理的 L-BCNCs 顯示出最佳的穩定性。

進一步比較僅受熱處理與同時受熱及鹼處理的 L-BCNCs，發現熱處理時間的長短會顯著影響產品的穩定性，處理時間越長，產品的穩定性越差。關於鹼處理方面，並未發現鹼處理能顯著改變產品穩定性的明顯趨勢。我們推測 L-BCNCs 的穩定性可能受到木質素含量的影響，但由於這些產品中的木質素含量是定量的，故無法在此進一步探討。然而，可以確定的是，含木質素的 L-BCNCs 在水中的分散性及穩定性皆較市售 CNCs 差。這可能是由於木質素的存在，預期木質素的連結可以提供複合材料更好的機械性能，但如何使其均勻分散於基質中，將成為下一階段研究的重要課題。

Bian 等人 (2017) 指出，羧化可以增加纖維素奈米材料的表面電荷或 zeta 電位，有利於顆粒分散，為使用纖維素奈米材料製造產品的重要特性。如預期般，測得的原纖維 zeta 電位與羧基含量成正比。為了測試分散穩定性與 zeta 電位 (或羧基含量) 的關係，將 1 wt% 的 LCNF 懸浮液在水中於 25°C 下進行超音波處理 5 分鐘，並在沉澱過程中於 10 分鐘、2 小時和 24 小時分別拍攝超音波處理懸浮液的照片。結果顯示，較高的羧基含量引起較大的表面負電荷，從而賦予懸浮液靜電穩定性。然而，具有不可檢測的羧基和最低的表面電荷的樣品，其懸浮穩定性較低。

進一步比較受亞氯酸鈉處理與同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs，可以發現，受熱處理的 L-BCNCs 其 Zeta Potential 較高，表示受熱處理對於纖維分散性的影響大於受亞氯酸鈉處



理的 L-BCNCs。這一現象也與先前的冷凍乾燥粉末狀態相互印證。在僅受熱處理和同時受熱及鹼處理的 L-BCNCs 組別中，未受鹼處理的熱處理 L-BCNCs，其 Zeta 電位平均較高，代表其分散性與膠體穩定性較佳。在冷凍乾燥過程中，纖維間較不易聚集，使得乾燥後的粉末均勻分散；相反地，同時受熱及鹼處理的 L-BCNCs 及受亞氯酸鈉處理的 L-BCNCs 組別，其 Zeta 電位較低，纖維間仍有纏結現象，冷凍乾燥後多呈現棉絮狀態。

表 4-5 不同前處理條件之 L-BCNCs 的界面電位

Table 4-5 Interfacial potentials of L-BCNCs under different pretreatment conditions.

Sample	Zeta Potential (mV)
0h	-19 ± 5.38
6h	-26.3 ± 3.53
9h	-10.6 ± 3.99
12h	-21.1 ± 2.67
18h	-10.5 ± 124
BCNCs	-16.6 ± 4.96
市售 CNCs	-43.9 ± 3.1
160/30 NaOH	-18.7 ± 4.88
160/60 NaOH	-23.2 ± 4.45
180/30 NaOH	-22.6 ± 4.97
180/60 NaOH	-16.8 ± 5.21
200/30 NaOH	-24.9 ± 3.01
200/60 NaOH	-22.0 ± 4.41
160/30	-27.2 ± 4.37
160/60	-21.6 ± 3.75
180/30	-24.9 ± 9.66
180/60	-19.0 ± 3.33
200/30	-26.2 ± 14.5
200/60	-12.5 ± 3.43

第五章 結論

本研究針對含木質素的竹纖維素奈米微晶 (L-BCNCs) 進行了一系列製程優化與性質分析，以期提升其在生物複合材料中的應用潛力。具體而言，本文探討了不同前處理條件對 L-BCNCs 製備的影響，包含亞氯酸鈉處理、熱處理及鹼處理等，以確立最佳製程條件。其主要目的是通過保留部分木質素，以提高纖維素奈米微晶與非極性基質的相容性，進而未來在製作複合材料時，能提升其機械性能和熱穩定性，拓展應用範疇。此外，本研究還探討了 L-BCNCs 的基本性質，包括其形態、界面電位、結晶度和熱性質等，並將自製 L-BCNCs 與市售 CNCs 進行對比，確保其性能符合預期。

FTIR 結果顯示，自製的 L-BCNCs 中確實含有木質素，從 1595 cm^{-1} 和 1506 cm^{-1} 處的芳香環骨架振動吸收峰得以確認。這些特徵峰在市售 CNCs 及 BCNCs 中缺失，表明市售 CNCs 及 BCNCs 並不含有木質素。相比之下，L-BCNCs 在這些波段顯示出明顯的吸收峰，顯示了其木質素的存在。

熱重分析結果顯示，BCNCs 的初始分解溫度和反曲點均低於市售 CNCs，表明其熱穩定性較差。這可能與 BCNCs 中含有較多的無機成分或其他熱分解殘留物有關。然而，經熱處理和鹼處理的 L-BCNCs 樣品顯示出較高的初始分解溫度和反曲點，表明這些前處理方法可以有效提高 L-BCNCs 的熱穩定性。

XRD 結果顯示，BCNCs 和 L-BCNCs 的結晶指數均低於市售 CNCs，這可能是由於酸水解過程未完全移除非結晶區。然而，熱處理的 L-BCNCs 結晶指數顯著提升，顯示出該處理方法能有效去除半纖維素和非結晶區，從而提高纖維素的結晶度。同時，經熱處理和鹼處理的 L-BCNCs 也顯示出較高的結晶指數，這與 NaOH 處理過程中有效去除半纖維素、部分木質素及雜質，並降解產物有關。

TEM 結果顯示，自製 0h-L-BCNCs 及 BCNCs 均符合 CNCs 纖維型態大小標準，縱長約 200-500 nm、寬 10-50 nm，表示此方法能製造出符合市場規格之 CNCs。然而，受熱處理的 L-BCNCs 樣品中，纖維團聚現象較為明顯，這可能影響了單根晶體的測量。與市售 CNCs 相比，自製 L-BCNCs 在水中的分散性較差，這可能是由於木質素的存在，使其在水中更容易產生團聚現象。

粒徑分析結果顯示，L-BCNCs 的粒徑範圍落在直徑 50 nm，長度 300-500 nm 之間，與市售 CNCs 大小相近。然而，由於粒徑分析儀在計算時假設顆粒為球形，而 CNCs 實際上是屬於棒狀結構，這導致測量結果略有差異。為了獲得更準確的粒徑測量結果，未來應考慮使用不同的理論模型來模擬棒狀材料的粒子型態。此外，僅受熱處理的 L-BCNCs 其粒徑平均較其他組別更大，而受亞氯酸鈉處理和同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs 之間的差異較小，這表明 NaOH 處理對纖維奈米化有所幫助。

界面電位測量結果顯示，所有 L-BCNCs 的 Zeta 電位皆為負值，且大部分樣品的 Zeta 電位大於 -15mV，這表明這些 CNCs 在水溶液中並無顯著的團聚現象。僅受熱處理的 L-BCNCs 在分散性方面優於同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs，特別是處理時間越短，其分散性越佳。進一步比較受亞氯酸鈉處理與同時受熱處理及鹼處理的 L-BCNCs，發現受熱處理的 L-BCNCs 其 Zeta Potential 較高，這與先前的冷凍乾燥粉末狀態相互印證。未受鹼處理的熱處理 L-BCNCs，其 Zeta 電位平均較高，代表其分散性與膠體穩定性較佳。

綜上所述，本研究證實了不同前處理條件對 L-BCNCs 物理化學特性的顯著影響。FTIR 結果顯示，自製 L-BCNCs 中確實含有木質素，而 TGA、XRD、TEM 和粒徑分析結果進一步揭示了前處理條件對 L-BCNCs 熱性質、結晶度和纖維型態的影響。界面電位測量結果則表明，不同前處理條件對 L-BCNCs 在水中的分散性和穩定性具有顯著影響。

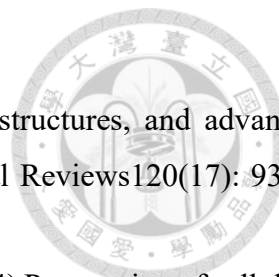
總結來看，本研究成功製備了含木質素的竹纖維素奈米微晶，並系統地探討了不同前處理條件對其性質的影響。結果表明，通過調控前處理條件，可以有效保留木質素，從而提升 L-BCNCs 的機械性能和熱穩定性，這為其在生物複合材料中的應用提供了良好的基礎。然而，仍有一些問題需要進一步研究和解決。例如，如何在保留木質素的同時進一步提高 L-BCNCs 的結晶度，以及如何在工業化生產中保持 L-BCNCs 的穩定性和均一性。此外，未來研究應該探索 L-BCNCs 在更廣泛的應用領域中的潛力，例如在醫療器械、食品包裝和環保材料中的應用。

目前國內生物材料科學相關研究領域，對於應用纖維素為基礎開發功能性材料研究越發廣泛，而以生物材料為基礎的研究將會是未來材料領域的重點。相信隨著研究的深入和技術的進步，L-BCNCs 必將在更多領域中發揮重要作用，推動綠色材料和永續發展的進程，對國內未來發展天然纖維奈米材料可提供領航作用。

參考文獻

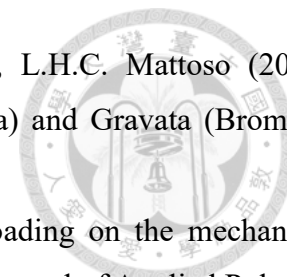


- 王瀛生、吳孟玲 (2010) 台灣竹材替代木質材料展現竹之美。林業研究專訊 17(4):54-60。
- 行政院農業委員會林務局 (2015) 第四次森林資源調查報告。行政院農業委員會林務局，臺北。78 頁。
- 汪大雄 (2011) 臺灣竹林資源與經營。林業研究專訊 18(1)：3-7。
- 呂錦明 (2010) 臺灣竹圖鑑。晨星出版社。271 頁。
- 邱立文、黃群修、吳俊奇、謝小恬 (2015) 第 4 次全國森林資源調查成果概要，行政院農委會林務局。臺灣林業期刊 41：3-13。
- 張嵐婷、林冠萱、張資正、張豐丞 (2014) 奈米微晶纖維素於不同溶劑之分散相容性評估。2014 中華林產事業協會學術論文暨研究成果研討會，台中，臺灣。
- 劉佳旻、林冠萱、張豐丞 (2016) 不同酸水解條件對所製孟宗竹纖維素奈米微晶性質之影響。105 年森林資源永續發展研討會，屏東，臺灣。
- 劉業經、歐辰雄、呂福原 (1994) 臺灣樹木誌。南天書局。925 頁。
- Abdul Khalil H.P.S., I.U.H. Bhat, M. Jawaid, A. Zaidon, D. Hermawan, Y.S. Hadi (2012) Bamboo fibre reinforced biocomposites: a review. *Materials & Design* 42: 353-368.
- Agarwal U.P., S.A. Ralph, R.S. Reiner, C.G. Hunt, C. Baez, R. Ibach, K.C. Hirth (2018) Production of high lignin-containing and lignin-free cellulose nanocrystals from wood. *Cellulose* 25: 5791-5805.
- An L., J. Chen, J. W. Heo, J. H. Bae, H. Jeong, Y. S. Kim (2021) Synthesis of lignin-modified cellulose nanocrystals with antioxidant activity via Diels–Alder reaction and its application in carboxymethyl cellulose film. *Carbohydrate Polymers* 274: 118651.
- An, X. Y., Y. B. Wen, D. Cheng, X. H. Zhu, Y. H. Ni (2016) Preparation of cellulose nano-crystals through a sequential process of cellulase pretreatment and acid hydrolysis. *Cellulose* 23(4): 2409-2420.
- Araki J., M. Wada, S. Kuga (2001) Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly (ethylene glycol) grafting. *Langmuir* 17(1): 21-27.
- Araki J., M. Wada, S. Kuga and T.J. Okano (1999) Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *Journal of Wood Science* 45(3): 258-261.
- Araki J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T. (1998). Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces a-*

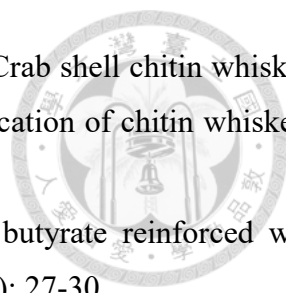


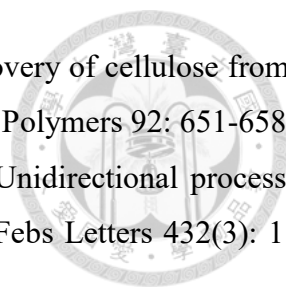
- Physicochemical and Engineering Aspects, 142(1): 75-82.
- Ates, B., S.Koytepe, A.Ulu, C.Gurses, V. K.Thakur (2020) Chemistry, structures, and advanced applications of nanocomposites from biorenewable resources. *Chemical Reviews*120(17): 9304-9362
- Azizi Samir M.A.S., F. Alloin, J.-Y. Sanchez, N. El Kissi, A. Dufresne (2004) Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. *Macromolecules*. 37(4): 1386-1393.
- Beck-Candanedo S., Roman, M., Gray, D. G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2): 1048-1054.
- Bondeson, D., A.Mathew, , & Oksman, K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13(2), 171-180.
- Bonini C., L. Heux, J.Y. Cavaille, P. Lindner, C. Dewhurst, P. Terech (2002) Rodlike cellulose whiskers coated with surfactant: A small-angle neutron scattering characterization. *Langmuir* 18(8): 3311-3314.
- Börjesson, M., G. Westman (2015). Crystalline nanocellulose—preparation, modification, and properties. *Cellulose-fundamental aspects and current trends* 7.
- Braun B., J.R. Dorgan (2009) Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers. *Biomacromolecules* 10(2): 334-341.
- Camarero Espinosa S., T. Kuhnt, E. J. Foster, and C. Weder. (2013) Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules* 14(4): 1223-1230.
- Cao X., H. Dong, C.M. Li (2007) New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. *Biomacromolecules* 8(3): 899-904.
- Chang F.-C. (2011) Creep behaviour of wood-plastic composites. The University of British Columbia. Doctor of philosophy. 230 pp.
- Chang F.-C., F. Lam (2010) Feasibility of using mountain pine beetle attacked wood to produce wood-plastic composites: Preliminary work. *Wood and Fiber Science* 42(1): 107-116.
- Chang F.-C., F. Lam (2018) Effects of temperature-induced strain on creep behavior of wood–plastic composites. *Wood Science and Technology* 52(5): 1213-1227.
- Chang F.-C., F. Lam, J.F. Kadla (2013a) Using master curves based on time–temperature superposition principle to predict creep strains of wood-plastic composites. *Wood Science and Technology* 47: 571-584.
- Chang F.-C., F. Lam, J.F. Kadla (2013b) Application of time–temperature–stress superposition on

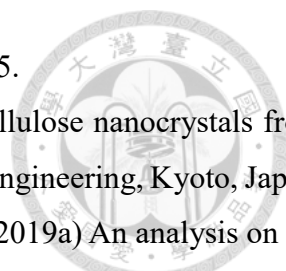
- creep of wood–plastic composites. *Mechanics Time-Dependent Mater* 17(3): 427-437.
- Chang F.-C., F. Lam, J.F. Kadla (2014) The effect of temperature on creep behavior of wood-plastic composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 33(9): 883-892.
- Chang F.-C., F. Lam, K.R. Englund (2010) Feasibility of Using Mountain Pine Beetle Attacked Wood to Produce Wood-Plastic Composites. *Wood and Fiber Science* 42(3): 388-397.
- Chaowana P., M.C. Barbu. (2017) 13-Bamboo: Potential material for biocomposites, Editor(s): Mohammad Jawaid, Paridah Md Tahir, Naheed Saba, In *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials*, Woodhead Publishing: 259-289.
- Chazeau L., J.Y. Cavaille, G. Canova, R. Dendievel, B. Bouterin (1999) Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Applied Polymer Science* 71(11): 1797-1808.
- Chen H.-C, F.-C Chang (2018) Feasibility of using nanocellulose composites for artwork conservation. *Pacific Rim Bio-based Composites Symposium*, Makassar, Indonesia.
- Chen L. H., J. Y. Zhu, C. Baez, P. Kitin, and T. Elder. (2016) Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. *Green Chemistry* 18(13): 3835-3843.
- Chen L. H., Q.Q. Wang, K. Hirth, C. Baez, U. P. Agarwal, and J. Y. Zhu. (2015) Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. *Cellulose* 22: 1753-1762.
- Chen M.-J., X.-Q. Zhang, A. Matharu, E. Melo, R.-M. Li, C.-F. Liu, and Q.-S. Shi. (2017) Monitoring the crystalline structure of sugar cane bagasse in aqueous ionic liquids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5(8): 7278-7283.
- Chen Y., C. Liu, P.R. Chang, X. Cao, D.P. Anderson (2009) Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers* 76(4): 607-615.
- Cheng, M., Z. Y. Qin, Y. Y. Chen, S. Hu, Z. C. Ren, and M. F. Zhu. (2017) Efficient extraction of cellulose nanocrystals through hydrochloric acid hydrolysis catalyzed by inorganic chlorides under hydrothermal conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5(6): 4656-4664.
- Cherian, B. M., A. L. Leão, S. F. de Souza, S. Thomas, L. A. Pothan, and M. Kottaisamy. (2010) Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers* 81(3): 720-725.

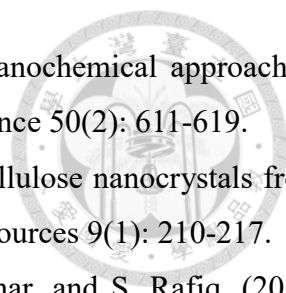


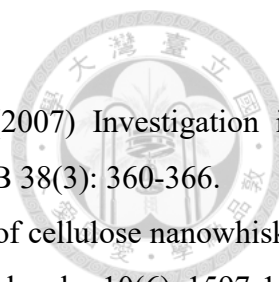
- Corrêa A.C., V.B. Carmona, J.A.Simão, F. Galvani, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso (2019) Cellulose Nanocrystals from Fibers of Macauba (*Acrocomia Aculeata*) and Gravata (*Bromelia Balansae*) from Brazilian Pantanal. *Polymers* 11: 1785.
- Das, M, D. Chakraborty (2009) The effect of alkalization and fibre loading on the mechanical properties of bamboo fibre composites, part 1: polyester resin matrix. *Journal of Applied Polymer Science* 112: 489-95.
- de Oliveira, S. D., E. A. Asevedo, J. S. de Araujo, P. B. Brito, C. Costa, G. R. de Macedo, and E. S. dos Santos. (2020) Enzymatic extract of *Aspergillus fumigatus* CCT 7873 for hydrolysis of sugarcane bagasse and generation of cellulose nanocrystals (CNC). *Biomass Conversion and Biorefinery* 2.
- Deepa, B., E. Abraham, N. Cordeiro, M. Mozetic, A. P. Mathew, K. Oksman, M. Faria, S. Thomas, and L. A. Pothan. (2015) Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. *Cellulose* 22(2): 1075-1090.
- Deshpande, A.P., M.B. Rao, C.L. Rao (2000) Extraction of bamboo fibres and their use as reinforcement in polymeric composites. *Journal of Applied Polymer Science* 76: 83-92.
- Dong, X. M., J. F. Revol, D. G. Gray(1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5(1): 19-32.
- Dong, X.M., T. Kimura, A.Revol, D.G. Gray (1996). Effects of Ionic Strength on the Isotropic–Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir*, 12, 2076-2082.
- Dufresne, A. (2006). Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6(2): 322-330.
- Dufresne, A., M.B. Kellerhals, B. Witholt (1999) Transcrystallization in mcl-phas/cellulose whiskers composites. *Macromolecules* 32(18): 7396-7401.
- Farrelly, D. (1996). *The book of bamboo: a comprehensive guide to this remarkable plant, its uses, and its history*. Thames and Hudson Ltd.
- Favier, V., Chanzy, H., Cavaille, J. Y. (1995a). Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* 28(18): 6365-6367.
- Favier, V., G.R. Canova, J.Y. Cavaille, H. Chanzy, A. Dufresne, C. Gauthier (1995b) Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies* 6(5): 351-355.
- Food and Agriculture organization of the United Nations (FAO) (2014) Enhancing the socio-economic benefits from forests. *State of the World's Forests 2014*. Rome Italy.

- 
- Gopalan Nair, K., A. Dufresne, A. Gandini, M. Naceur Belgacem (2003) Crab shell chitin whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. 3. Effect of chemical modification of chitin whiskers. *Biomacromolecules* 4(6):1835-1842.
- Grunert, M., W.T. Winter (2002) Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment* 10(1-2): 27-30.
- Gupta A., W. Simmons, G.T. Schueneman (2016) Lignin-coated cellulose nanocrystals as promising nucleating agent for poly(lactic acid). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 126: 1243–1251.
- Gündüz, G. and D. Aydemir (2009). Some physical properties of heated Hornbeam (*Carpinus betulus* L.) wood. *Drying Technology*. 27: 714-720.
- Habibi, Y., A.L. Goffin, N. Schiltz, E. Duquesne, P. Dubois, A. Dufresne (2008) Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry* 18(41): 679-687.
- Habibi, Y., H. Chanzy, M.R. Vignon (2006) TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13(6): 679-687.
- Hajji, P., J.P. Cavaille, V. Favier, C. Gauthier, G. Vigier (1996) Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers. *Polymer Composites* 17(4): 612-619.
- Halloub A., M. Raji, H. Essabir, H. Chakchak, R. boussen, M.-o. Bensalah, R. Bouhfid, A. el k. Qaiss (2022) Intelligent food packaging film containing lignin and cellulose nanocrystals for shelf life extension of food. *Carbohydrate Polymers* 296: 119972.
- Heux, L., G. Chauve, C. Bonini (2000) Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. *Langmuir* 16(21): 8210-8212.
- Hong, S., Y. Song, Y. Yuan, H. Lian, and H. Liimatainen. (2020) Production and characterization of lignin containing nanocellulose from luffa through an acidic deep eutectic solvent treatment and systematic fractionation. *Industrial Crops and Products* 143: 111913.
- Hu, Y., Tang, L., Lu, Q. (2014) Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo. *Cellulose* 21: 1611–1618.
- Huang, Y. X., Y. H. Ji, and W. J. Yu. (2019) Development of bamboo scrimber: a literature review. *Journal of Wood Science* 65(1): 10.
- Igor, M.D.R., S. Carlo, S. Fabrizio (2010) Mechanical and thermal characterization of epoxy composites reinforced with random and quasi-unidirectional untreated phormium tenax leaf fibers. *Materials & Design* 31: 2397-2405.

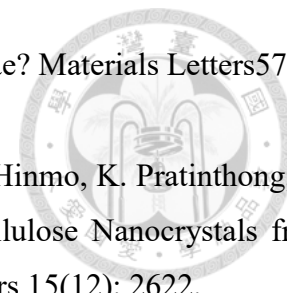
- 
- Iguchi, M., T. Aida, M. Watanabe, R.L. Smith (2013) Dissolution and recovery of cellulose from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in presence of water. *Carbohydrate Polymers* 92: 651-658.
- Imai, T., Boisset, C., Samejima, M., Igarashi, K., Sugiyama, J. (1998). Unidirectional processive action of cellobiohydrolase Cel7A on Valonia cellulose microcrystals. *Febs Letters* 432(3): 113-116.
- Janssen, J.J.A. (2000) Designing and building with bamboo. International Network for Bamboo and Rattan Technical Report 29. pp 207.
- Ji, H., Z. Y. Xiang, H. S. Qi, T. T. Han, A. Pranovich, and T. Song. (2019) Strategy towards one-step preparation of carboxylic cellulose nanocrystals and nanofibrils with high yield, carboxylation and highly stable dispersibility using innocuous citric acid. *Green Chemistry* 21(8): 1956-1964.
- Jindal, U.C. (1986) Development and testing of bamboo-fibres reinforced plastic composites. *J Composite Material* 20: 19-29.
- Johar, N., I. Ahmad, and A. Dufresne. (2012) Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products* 37(1): 93-99.
- Kazemi H., F. Mighri, K. W. Park, S. Frikha, D. Rodrigue (2022) Natural rubber biocomposites reinforced with cellulose nanocrystals/lignin hybrid fillers *Polymer Composites* 43(8): 5442.
- Klemm, D., F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Doris (2011) Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 50(24): 5438-5466.
- Korkut, S. and S. Hiziroglu (2009). Effect of heat treatment on mechanical properties of hazelnut wood (*Corylus colurna* L.). *Materials & Design* 30(5): 1853-1858.
- Kvien, I., B.S. Tanem, K. Oksman (2005) Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy. *Biomacromolecules* 6(6): 3160-3165.
- Li X., C.Z. Chen, M.F. Li (2015) Structural Characterization of Bamboo Lignin Isolated With Formic Acid and Alkaline Peroxide by Gel Permeation Chromatography and Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Annals of Chromatography and Separation Techniques* 1(2): 1006.
- Li, Q., J. Zhou, L. Zhang (2009) Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Polymer Science* 47(11): 3160-1077.
- Li, S.H., Q.Y. Zeng, Y.L. Xiao, S.Y. Fu, B.L. Zhou (1995) Biomimicry of bamboo bast fiber with engineering composite materials. *Materials Science and Engineering: C* (3):125-130.
- Liang, C.Y., R.H. Marchessault (1959) Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen

- 
- bonds in native celluloses. *Journal of Polymer Science* 37 (132): 385-395.
- Lin, K.-H., C.-M. Liu, F.-C. Chang (2016) The production of Rod-like cellulose nanocrystals from moso bamboo. 2016 Global Conference on Life Science and Biological Engineering, Kyoto, Japan.
- Lin, K.-H., D. Hu, T. Sugimoto, F.-C. Chang, M. Kobayashia, T. Enomae (2019a) An analysis on the electrophoretic mobility of cellulose nanocrystals as thin cylinders: relaxation and end effect. *RSC Advances* 9: 34032-34038.
- Lin, K.-H., T. Enomae, F.-C. Chang (2019b) Cellulose Nanocrystal Isolation from Hardwood Pulp using Various Hydrolysis Conditions. *Molecules* 24(20): 3724-3738.
- Lin, K.-H., T. Sugimoto, M. Kobayashi, F.-C. Chang, T. Enomae (2017) Colloidal properties of cellulose nanocrystal suspensions for ink jet printing. The 67th Annual Meeting of Japan Wood Research Society, Fukuoka, Japan.
- Lin, K.-H., Y. Xu, D. Hu, T. Enomae, F.-C. Chang (2018) Application of cellulose nanocrystals to paper substrate to improve performance of printed conductive tracks. The 68th Annual Meeting of Japan Wood Research Society, Kyoto, Japan.
- Ling, Z., J. V. Edwards, Z. Guo, N. T. Prevost, S. Nam, Q. Wu, A. D. French, and F. Xu. (2019) Structural variations of cotton cellulose nanocrystals from deep eutectic solvent treatment: micro and nano scale. *Cellulose* 26(2): 861-876.
- Liu, C.-M., K.-H. Lin, T.-C. Chang, F.-C. Chang (2019) Preparation and characterization of moso bamboo-based cellulose nanowhiskers under various acid hydrolysis conditions. *BioResources* 14(1): 1077-1090.
- Liu, D. G., J. W. Song, D. P. Anderson, P. R. Chang, and Y. Hua. (2012) Bamboo fiber and its reinforced composites: structure and properties. *Cellulose* 19(5): 1449-1480.
- Ljungberg, N., C. Bonini, F. Bortolussi, C. Boisson, L. Heux, J.Y. Cavaille (2005) New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. *Biomacromolecules* 6(5): 2732-2739.
- Loboviko M., S. Paudel, M. Pizza, K. Rene, J. Wu (2017) World Bamboo Resources: A Thematic Study Prepared in the Framework of the Global Forest Resources Assessment 2005. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome
- Lobovikov M., S. Paudel, L. Ball, M. Piazza, M. Guardia, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Hong Ren, Laura Russo, Junqi Wu (2007) World bamboo resources: a thematic study prepared in the framework of the global forest resources assessment 2005 . Food and Agriculture Organization of the United Nations. 73.

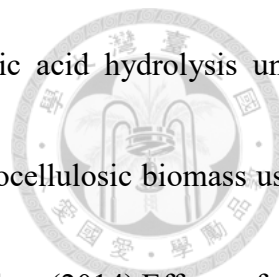
- 
- Lu, Q., W. Lin, L. Tang, S. Wang, X. Chen, B. Huang (2015) A mechanochemical approach to manufacturing bamboo cellulose nanocrystals. *Journal of Materials Science* 50(2): 611-619.
- Ma, L., Y. Zhang, J. Cao and J. Yao (2013) Preparation of unmodified cellulose nanocrystals from *phyllostachys heterocycla* and their biocompatibility evaluation. *BioResources* 9(1): 210-217.
- Man, Z., N. Muhammad, A. Sarwono, M. A. Bustam, M. Vignesh Kumar, and S. Rafiq. (2011) Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. *Journal of Polymers and the Environment* 19(3): 726-731.
- Mandal, S., S. Alam, I.K. Varma, S.N. Maiti (2010) Studies on bamboo/glass fibre reinforced USP and VE resin. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 29: 43-51.
- Marino, M., L. Lopes da Silva, N. Duran, and L. Tasic. (2015) Enhanced materials from nature: nanocellulose from citrus waste. *Molecules* 20(4): 5908-5923.
- Mathew, A.P., A. Dufresne (2002) Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules* 3(3): 609-617.
- Missoum, K., M.N. Belgacem, J. Barnes, M. Brochier-Salon, J. Bras (2012) Nanofibrillated cellulose surface grafting in ionic liquid. *Soft Matter* 8: 8338-8349.
- Mondal, S. (2017) Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. *Carbohydrate Polymers* 163: 301-316.
- Morandi, G., L. Heath, W. Thielemans (2009) Cellulose nanocrystals grafted with polystyrene chains through surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). *Langmuir* 25(14): 8280-8286.
- Muhammad, A., M. R. Rahman, S. Hamdan, and K. Sanaullah. (2019) Recent developments in bamboo fiber-based composites: a review. *Polymer Bulletin* 76(5): 2655-2682.
- Oteng-Amoako, A.A., D.A. Ofori, L.C.N. Anglaere, B.E. Obiri-Darko, E. Ebanyenle (2004) Sustainable development of bamboo resources. *Africa Forestry Research Network(AFORNET), Ghana Processing Report 1* (unpublished), Jan-Dec 2004. 13p.
- Oteng-Amoako, A.A., D.A. Ofori, L.C.N. Anglaere, B.E. Obiri-Darko, E. Ebanyenle (2005) Sustainable development of bamboo resources of Ghana and Togo. Progress report submitted to Africa forest research Network, Nairobi, Kenya.
- Paralakar, S.A., J. Simonsen, J. Lombard (2008) Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. *Journal of Membrane Science* 320(1-2): 248-258.
- Petersson, L., A.P. Mathew, K. Oksman (2009) Dispersion and properties of cellulose nanowhiskers and layered silicates in cellulose acetate butyrate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer*



- Science 112(4): 2001-2009.
- Pu, Y., J. Zhang, T. Elder, Y. Deng, P. Gatenholm, A.J. Ragauskas (2007) Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. *Composites Part B* 38(3): 360-366.
- Qi, H., J. Cai, L. Zhang and S. Kuga (2009) properties of films composed of cellulose nanowhiskers and a cellulose matrix regenerated from alkali/urea solution. *Biomacromolecules* 10(6): 1597-1602.
- Rao, H.R., A.V. Rajulu, G.R. Reddy, H.K. Reddy (2010) Flexural and compressive properties of bamboo and glass fibre-reinforced epoxy hybrid composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 29: 1446-50.
- Roman, M., Winter, W. T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5(5): 1671-1677.
- Rusch, F., G. B. Ceolin, and E. Hillig. (2019) Morphology, density and dimensions of bamboo fibers: a bibliographical compilation. *Pesquisa Agropecuaria Tropical* 49: 9.
- Sameni, J., Krigstin, S., and Sain, M. (2017) Solubility of lignin and acetylated lignin in organic solvents *BioRes* 12(1): 1548-1565
- Segal, L., J.J. Creely, A.E. Martin Jr, C.M. Conrad (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal* 29: 786-794.
- Shojaeiarani J., D. S. Bajwa, C. Ryan, S. Kane (2022) Enhancing UV-shielding and mechanical properties of polylactic acid nanocomposites by adding lignin coated cellulose nanocrystals. *Industrial Crops and Products* 183: 114904.
- Sikora, A., F. Kačík, M. Gaff, V. Vondrová, T. Bubeníková, and I. Kubovský (2018). Impact of thermal modification on color and chemical changes of spruce and oak wood. *Journal of Wood Science*. 64: 406-416.
- Singh, S., A.K. Mohanty, T. Sugie, Y. Takai, H. Hamada (2008) Renewable resource based biocomposites from natural fibre and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39: 875-86.
- Singla, R., S. Soni, P. M. Kulurkar, A. Kumari, M. S, V. Patial, Y. S. Padwad, and S. K. Yadav. (2017) In situ functionalized nanobiocomposites dressings of bamboo cellulose nanocrystals and silver nanoparticles for accelerated wound healing. *Carbohydrate Polymers* 155: 152-162.
- Siqueira, G., J. Bras, A. Dufresne (2009) Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules* 10(2): 425-432.



- Stromme, M., Mihranyan, A., Ek, R. (2002). What to do with all these algae? *Materials Letters* 57(3): 569-572.
- Thipchai P., W. Punyodom, K. Jantanasakulwong, S. Thanakkasaranee, S. Hinmo, K. Pratinthong, G. Kasi, P. Rachtanapun (2023) Preparation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Bamboos and Their Application in Cassava Starch-Based Film. *Polymers* 15(12): 2622.
- Tong, X., W. Shen, X. Chen, M. Jia, and J.-C. Roux. (2020) Preparation and mechanism analysis of morphology-controlled cellulose nanocrystals via compound enzymatic hydrolysis of eucalyptus pulp. *Journal of Applied Polymer Science* 137(9): 48407.
- Wang Y., S. Liu, Q. Wang (2020) Performance of polyvinyl alcohol hydrogel reinforced with lignin-containing cellulose nanocrystals. *Cellulose* 27: 8725–8743.
- Wang, Q., X. Zhao, and J. Y. Zhu. (2014) Kinetics of strong acid hydrolysis of a bleached kraft pulp for producing cellulose nanocrystals (CNCs). *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(27): 11007-11014.
- Wang, R. B., L. H. Chen, J. Y. Zhu, and R. D. Yang. (2017) Tailored and integrated production of carboxylated cellulose nanocrystals (CNC) with nanofibrils (CNF) through maleic acid hydrolysis. *Chemnanomat* 3(5): 328-335.
- Wang, Y., X. Cao, L. Zhang (2006) Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics. *Macromolecular Bioscience* 6(7): 524-531.
- Wei, L., N.M. Stark, R.C. Sabo, L. Matuana (2016) Modification of cellulose nanocrystals (CNCs) for use in poly (lactic acid)(PLA)-CNC composite packaging products. *Forest Products Society International Convention*, Portland, OR.
- Wei, L., U. Agarwal, N. Stark, R. Sabo (2017). Nanocomposites from lignin-containing cellulose nanocrystals and poly (lactic acid). Paper prepared for: ANTEC® . Anaheim, CA. 5 p.
- Wei, L., U.P. Agarwal, L. Matuana, R.C. Sabo, N.M. Stark (2018) Performance of high lignin content cellulose nanocrystals in poly(lactic acid). *Polymer*, 135: 305-313.
- Yang, T. T., Y. Guo, N. Gao, X. Li, and J. Zhao. (2020) Modification of a cellulase system by engineering *Penicillium oxalicum* to produce cellulose nanocrystal. *Carbohydr Polym* 234:115862.
- Yildiz, S. and E. Gümüşkaya (2007) The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardw.
- Yongvanich, N. (2015) Isolation of nanocellulose from pomelo fruit fibers by chemical treatments. *Journal of Natural Fibers* 12(4): 323-331.
- Yu, H., Z. Qin, B. Liang, N. Liu, Z. Zhou, and L. Chen. (2013) Facile extraction of thermally stable



- cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Chemistry A* 1(12).
- Zhang, C. W., S. Q. Xia, and P. S. Ma. (2016) Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresource Technology* 219: 1-5.
- Zhang, P.P., D.S. Tong, C.X. Lin, H.M. Yang, Z.K. Zhong, W.H. Yu, C.H. Zhou (2014) Effects of acid treatments on bamboo cellulose nanocrystals. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 9(5): 686-695.
- Zhang, Y., X.-B. Lu, C. Gao, W.-J. Lv and J.-M. Yao (2012) Preparation and Characterization of Nano Crystalline Cellulose from Bamboo Fibers by Controlled Cellulase Hydrolysis. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* 5(3): 263-271.
- Zhou, G. M., C. F. Meng, P. K. Jiang, and Q. F. Xu. (2011) Review of Carbon Fixation in Bamboo Forests in China. *Botanical Review* 77(3): 262-270.

圖次



圖 1 BCNCs 的 XRD 圖.....	75
圖 2 6h-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	75
圖 3 9h-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	76
圖 4 12h-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	76
圖 5 18h-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	77
圖 6 24h-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	77
圖 7 市售 CNCs 的 XRD 圖.....	78
圖 8 160/30-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	78
圖 9 160/60-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	79
圖 10 180/30-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	79
圖 11 180/60-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	80
圖 12 200/30-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	80
圖 13 200/60-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	81
圖 14 160/30 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	81
圖 15 160/60 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	82
圖 16 180/30 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	82
圖 17 180/60 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	83
圖 18 200/30 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	83
圖 19 200/60 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖.....	84

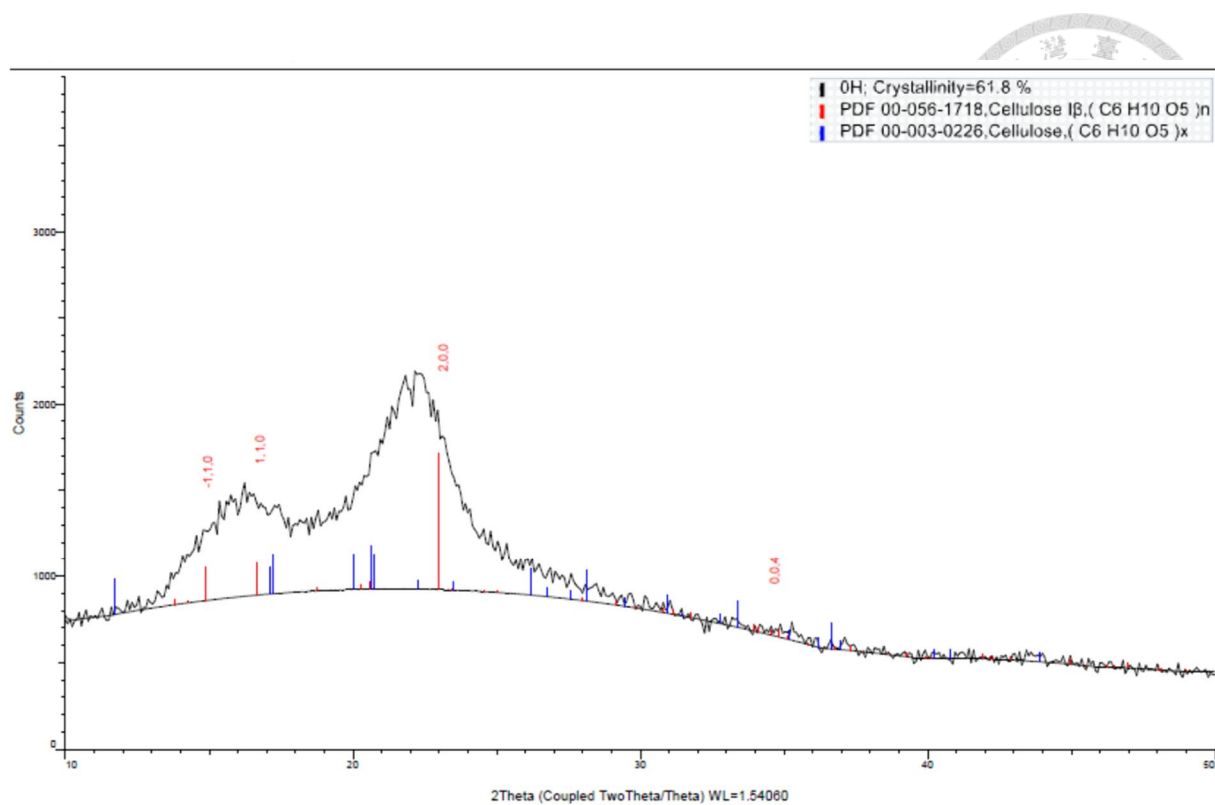


圖 1 BCNCs 的 XRD 圖

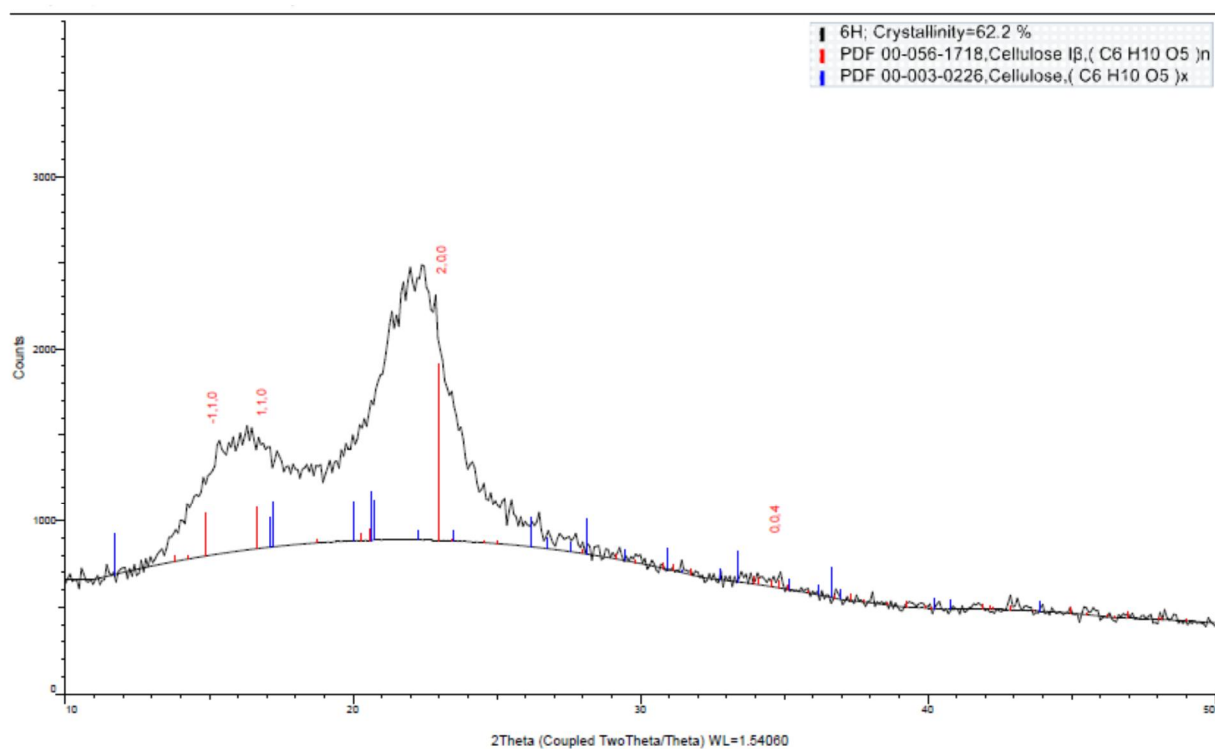


圖 2 6h-L-BCNCs 的 XRD 圖

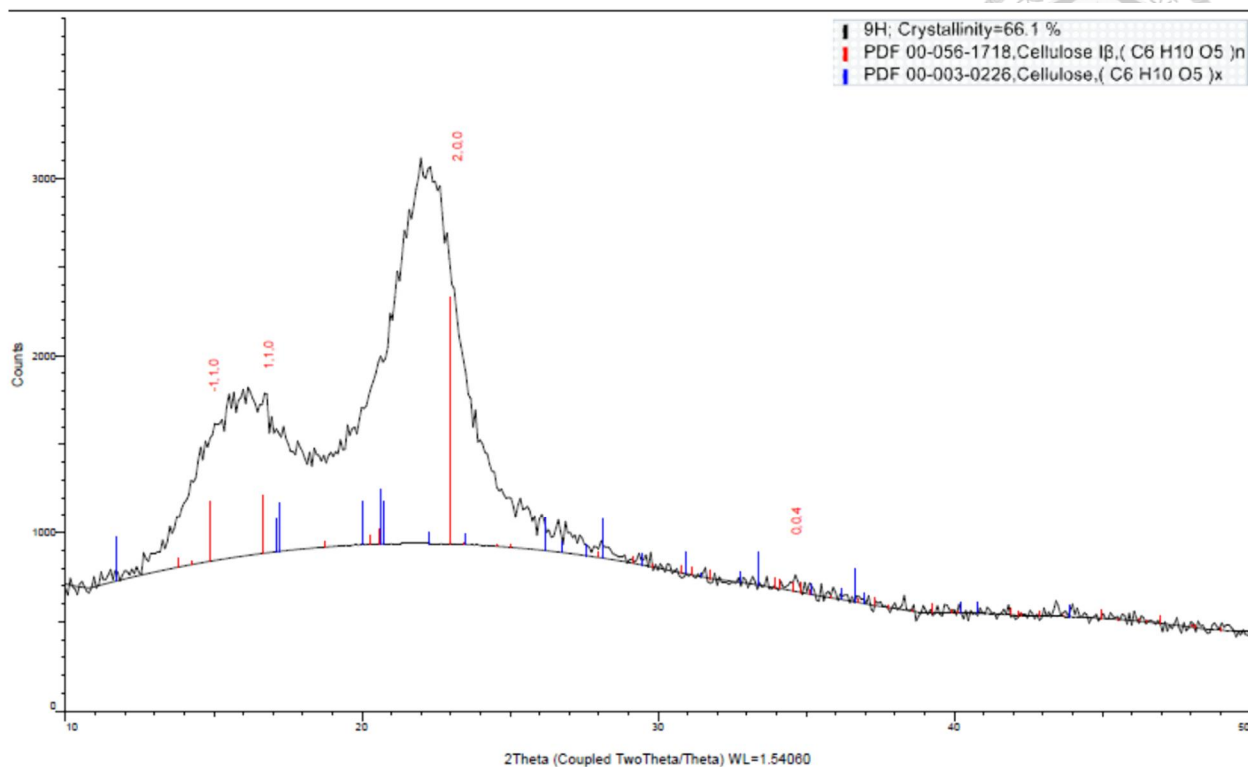


圖 3 9h-L-BCNCs 的 XRD 圖

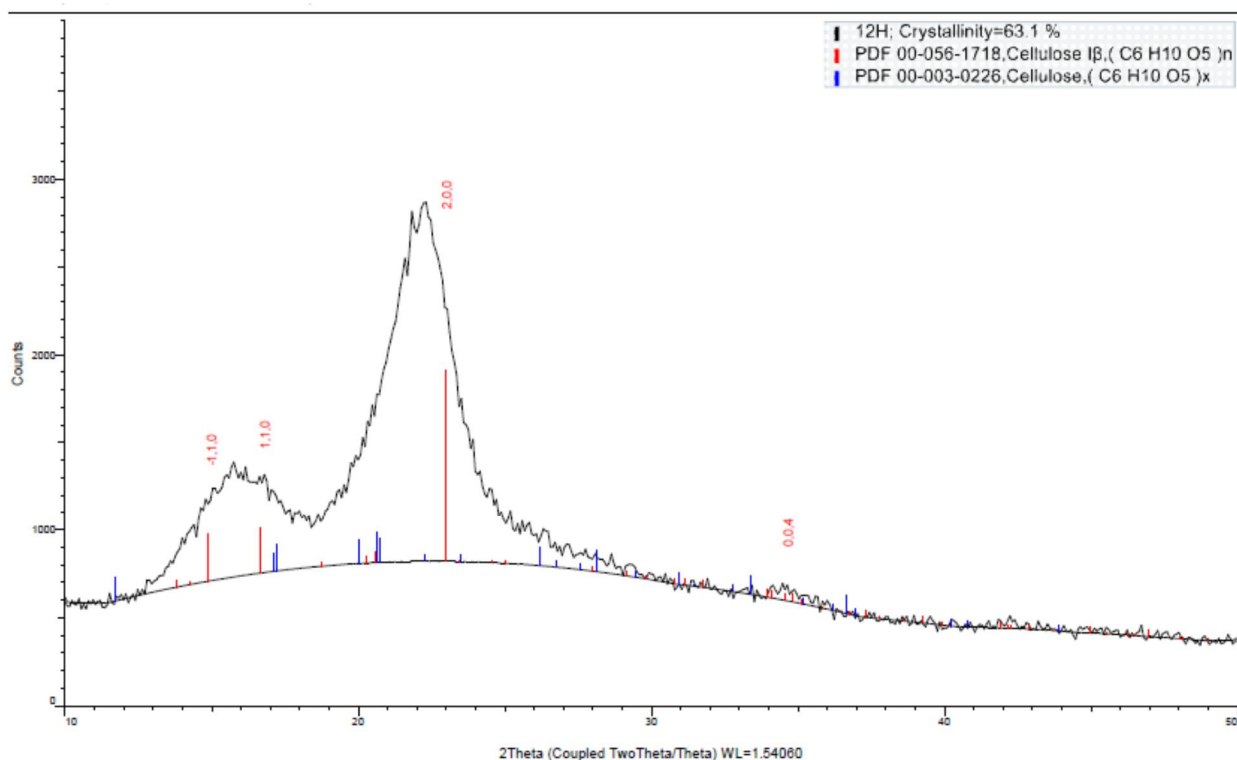


圖 4 12h-L-BCNCs 的 XRD 圖

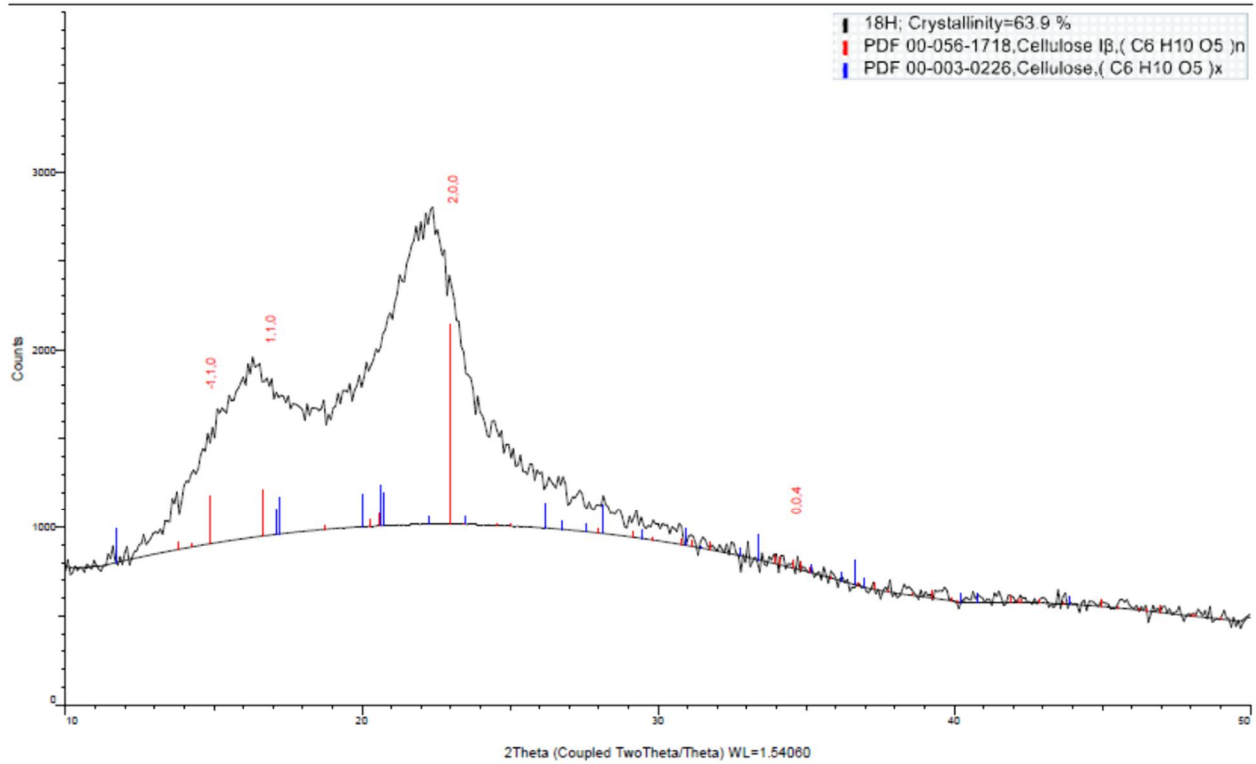


圖 5 18h-L-BCNCs 的 XRD 圖

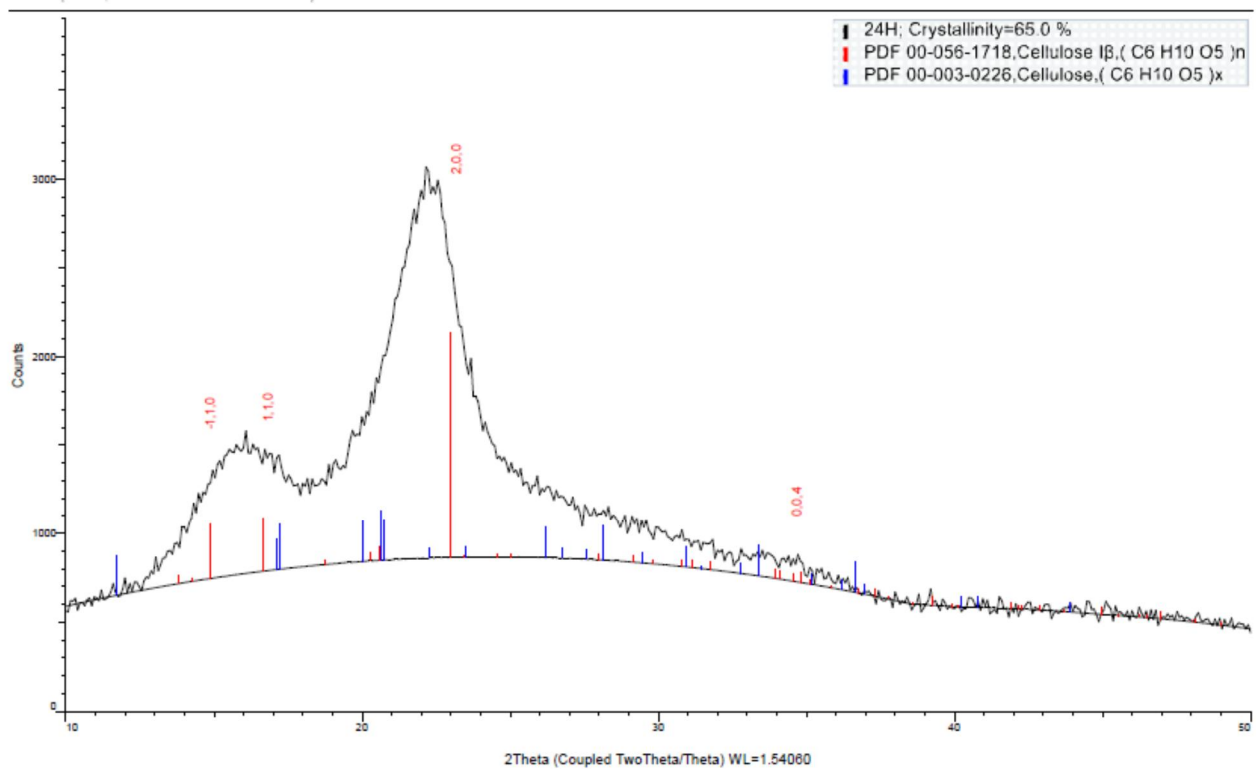


圖 6 24h-L-BCNCs 的 XRD 圖

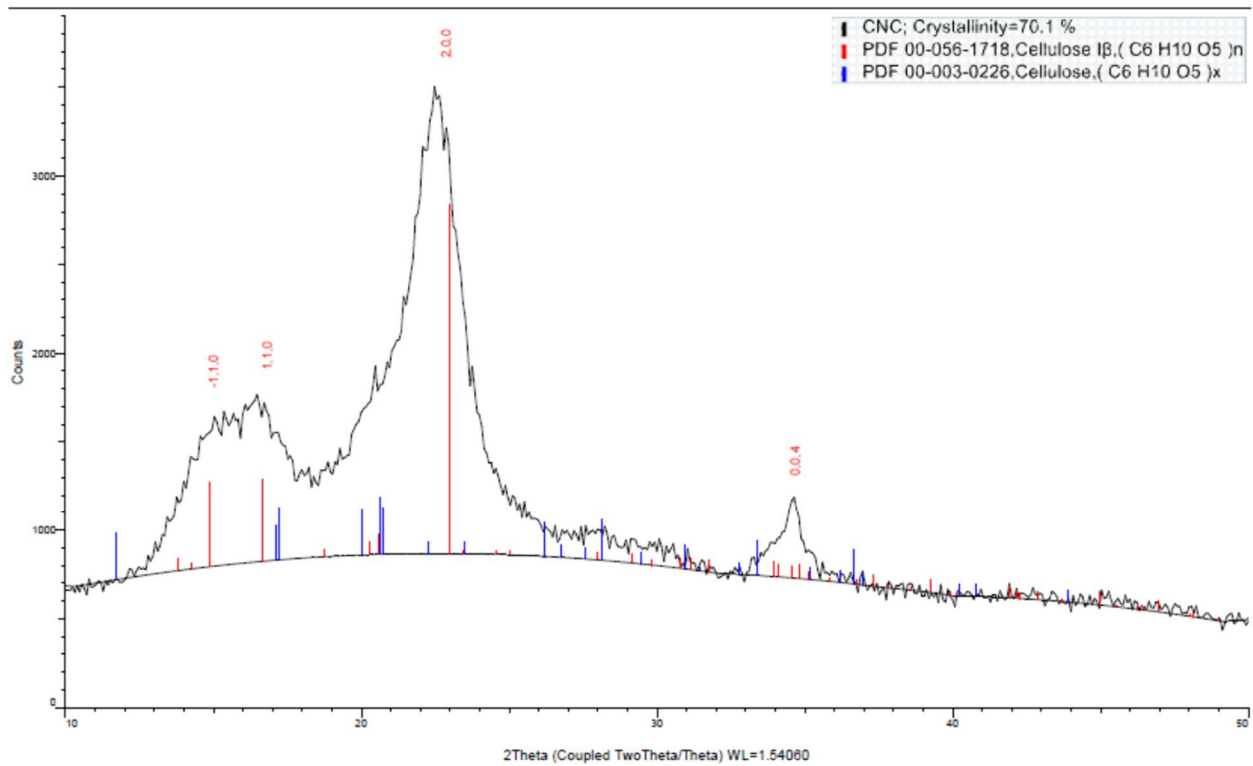


圖 7 市售 CNCs 的 XRD 圖

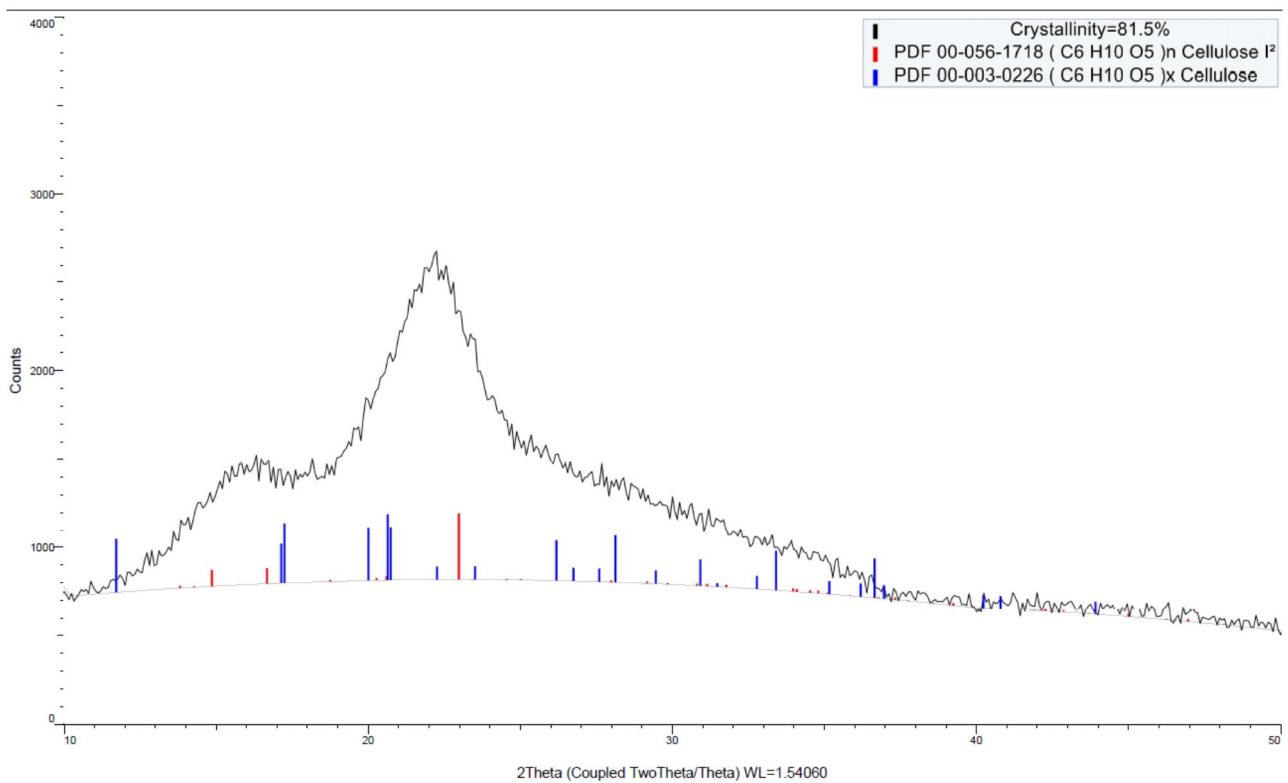


圖 8 160/30-L-BCNCs 的 XRD 圖

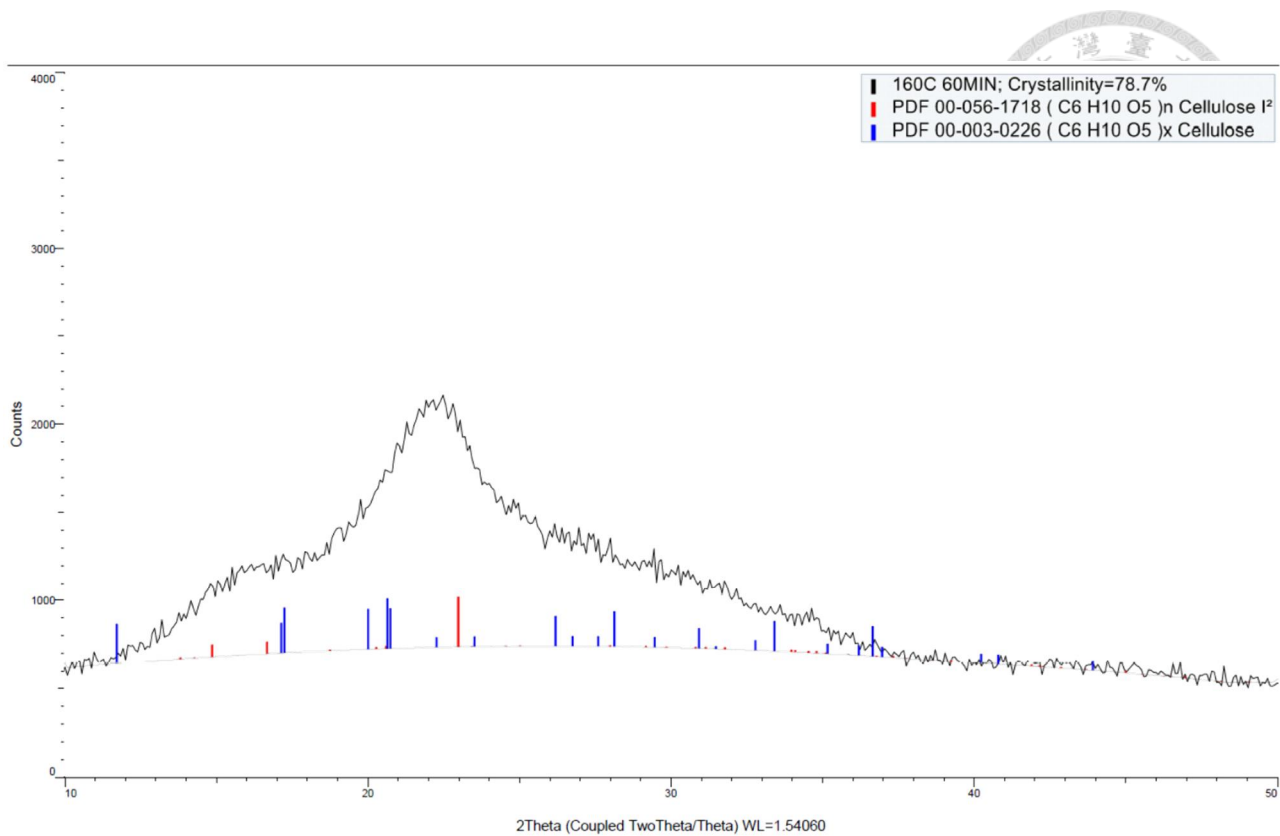


圖 9 160/60-L-BCNCs 的 XRD 圖

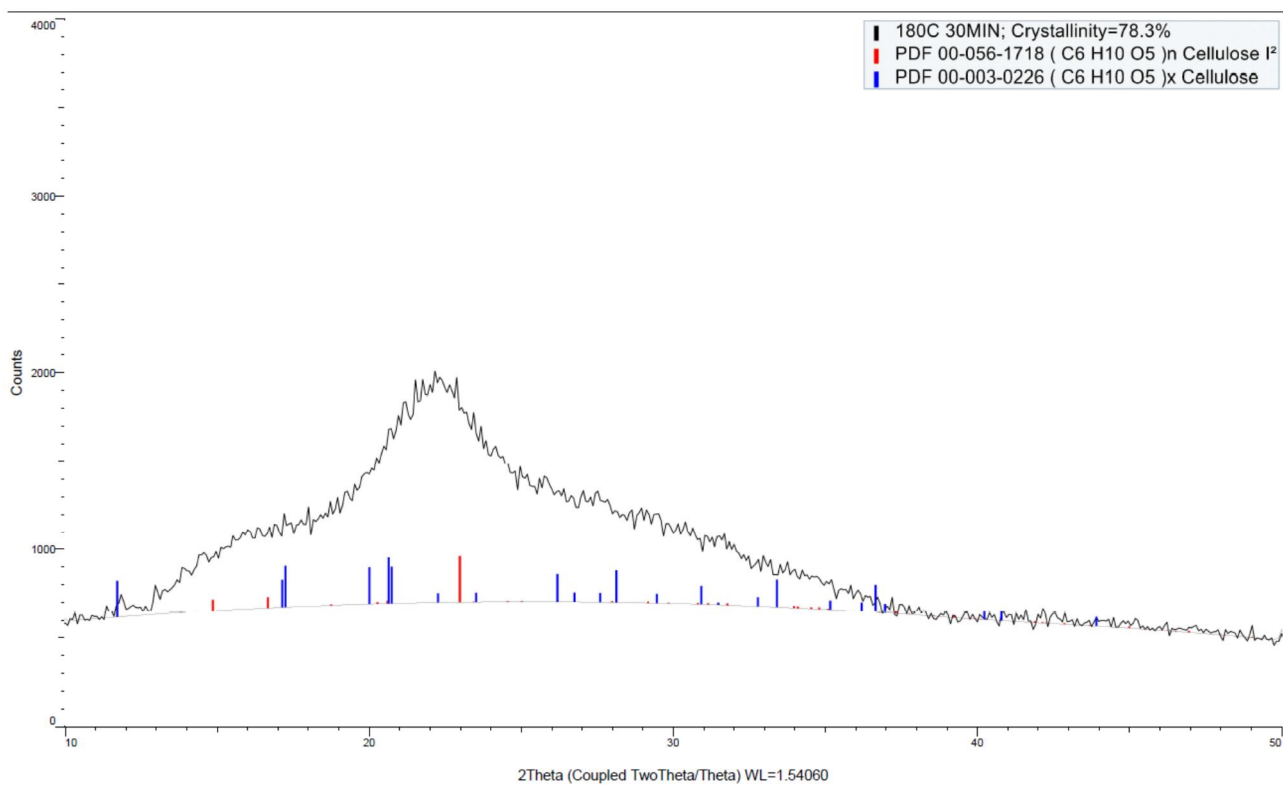


圖 10 180/30-L-BCNCs 的 XRD 圖

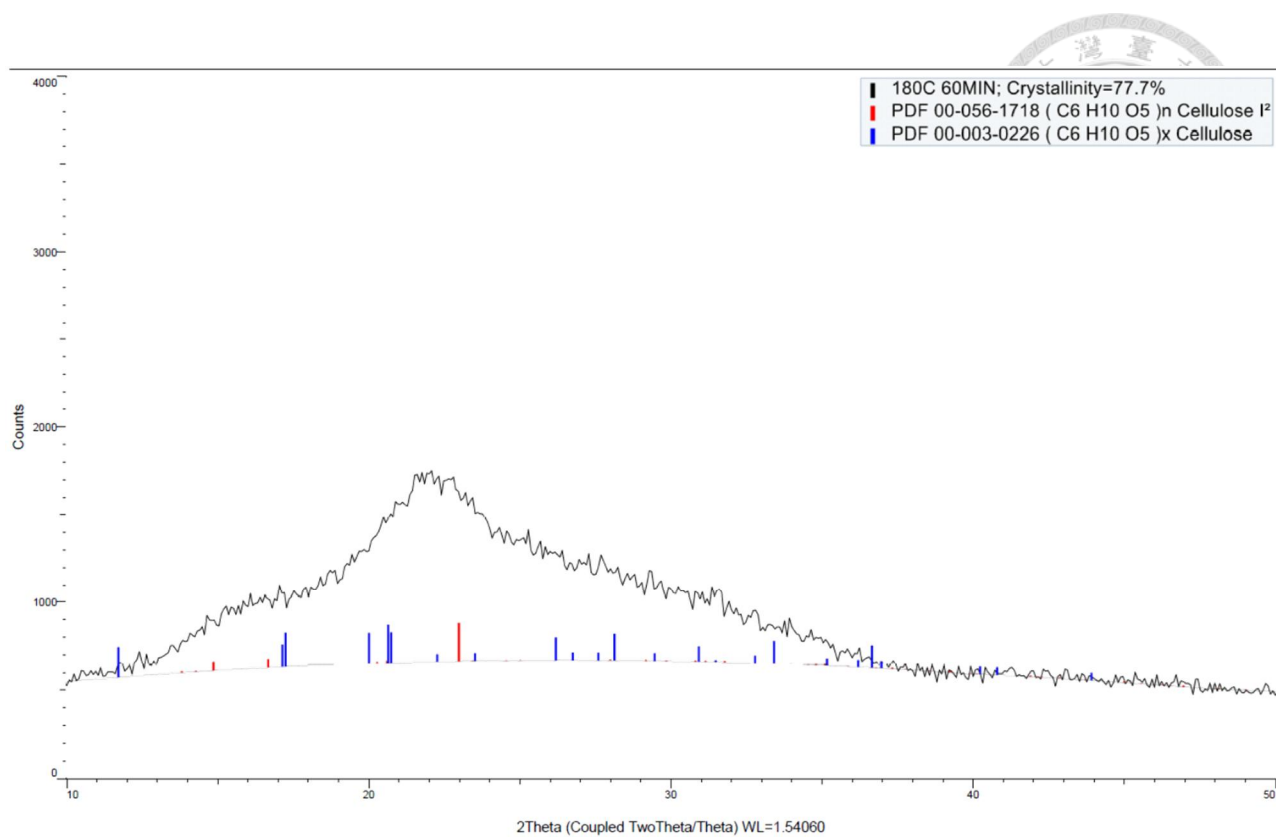


圖 11 180/60-L-BCNCs 的 XRD 圖

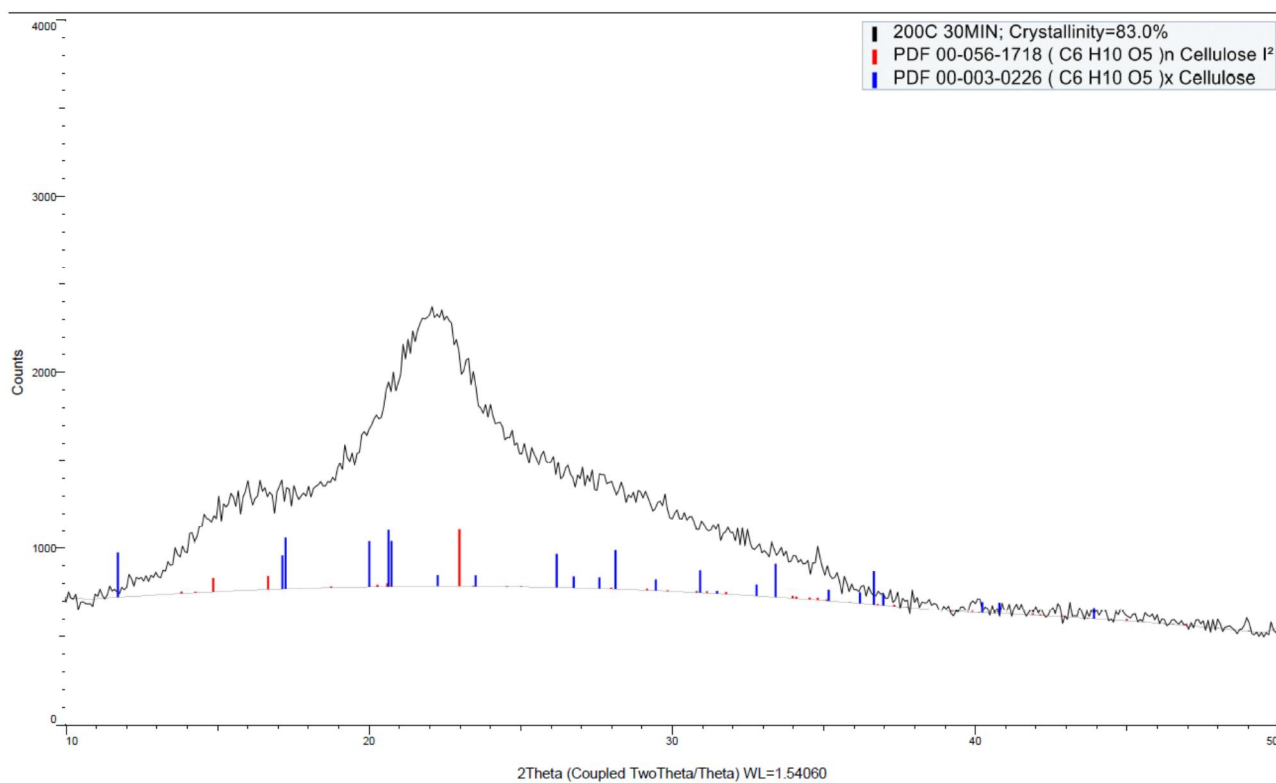


圖 12 200/30-L-BCNCs 的 XRD 圖

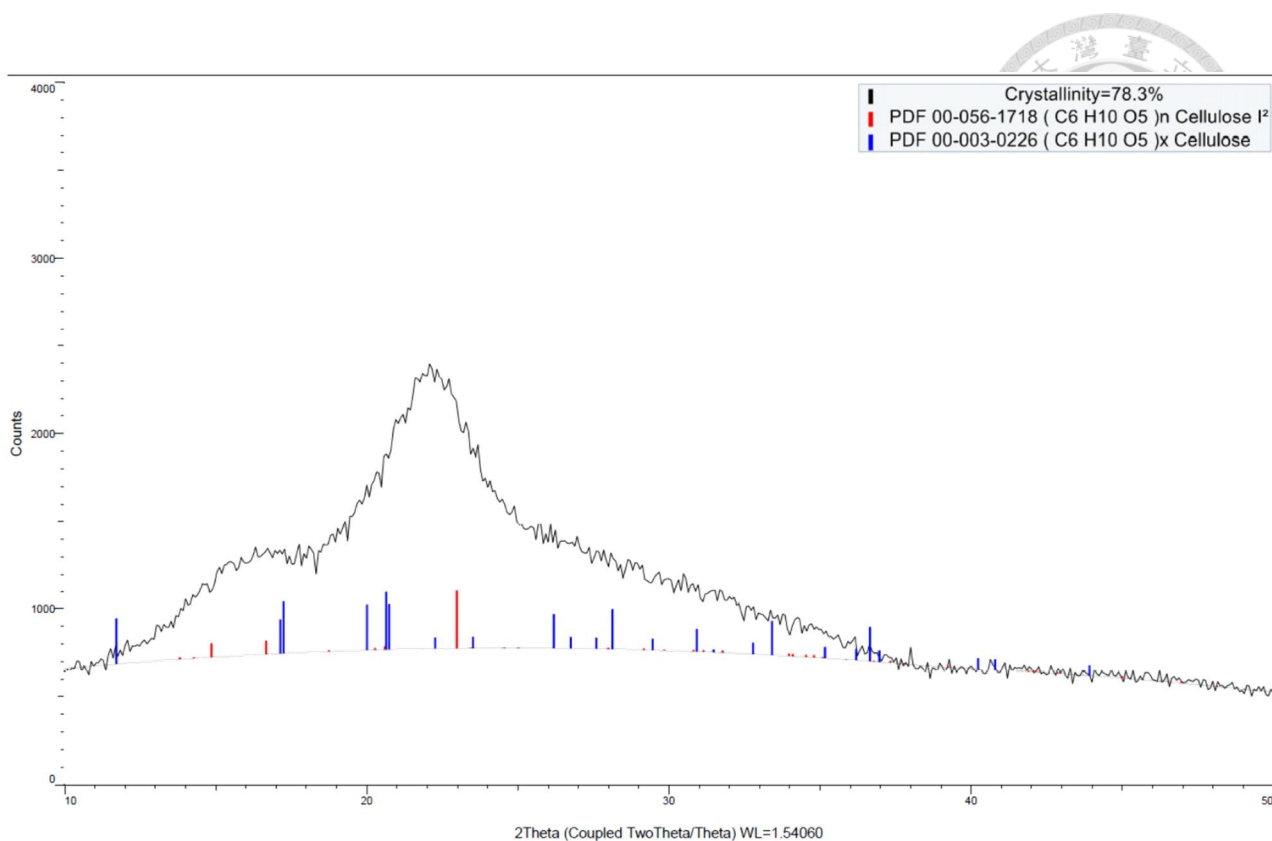


圖 13 200/60-L-BCNCs 的 XRD 圖

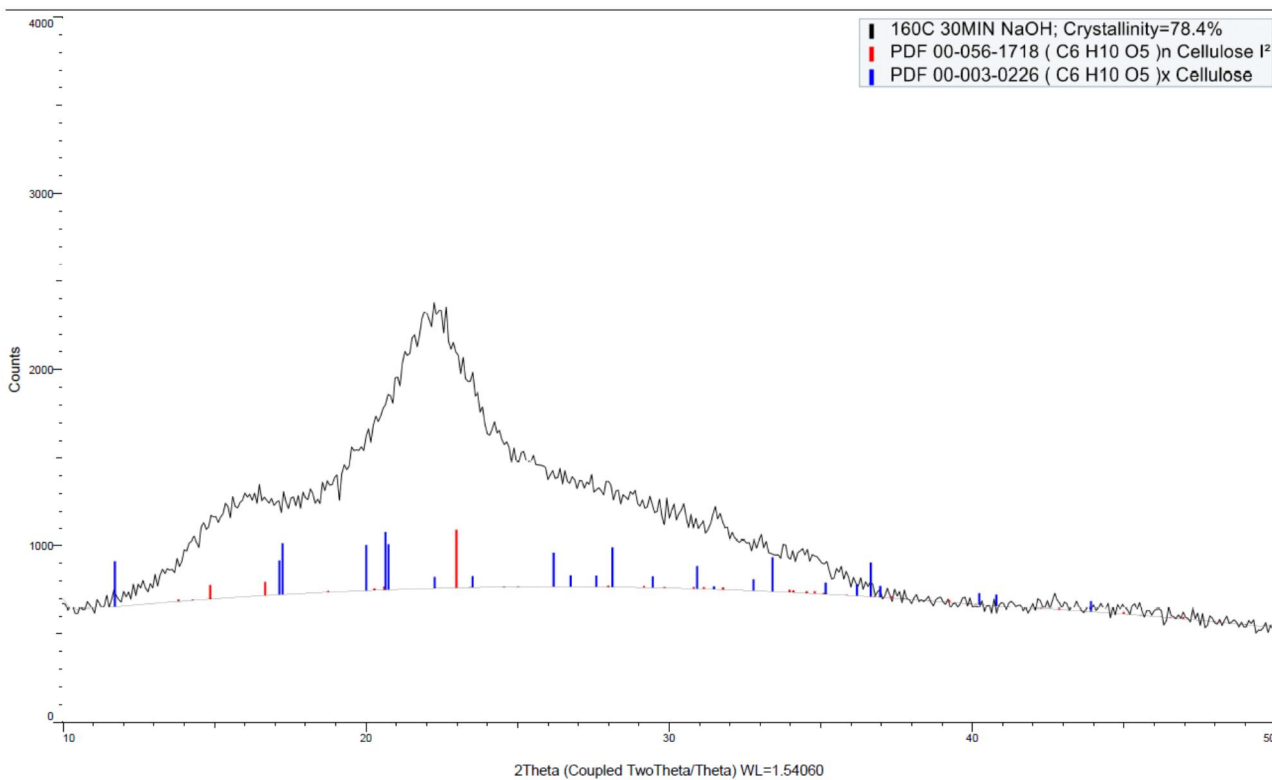


圖 14 160/30 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖

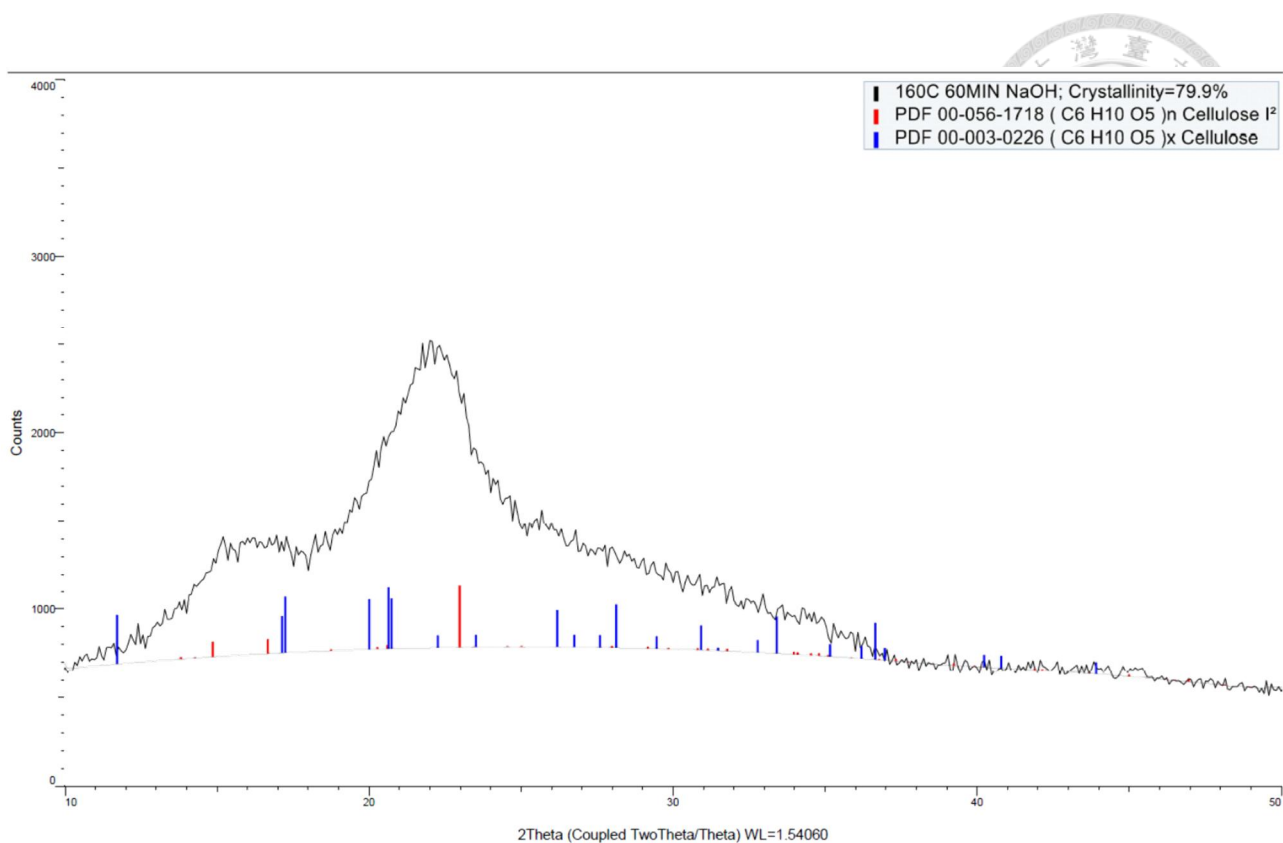


圖 15 160/60 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖

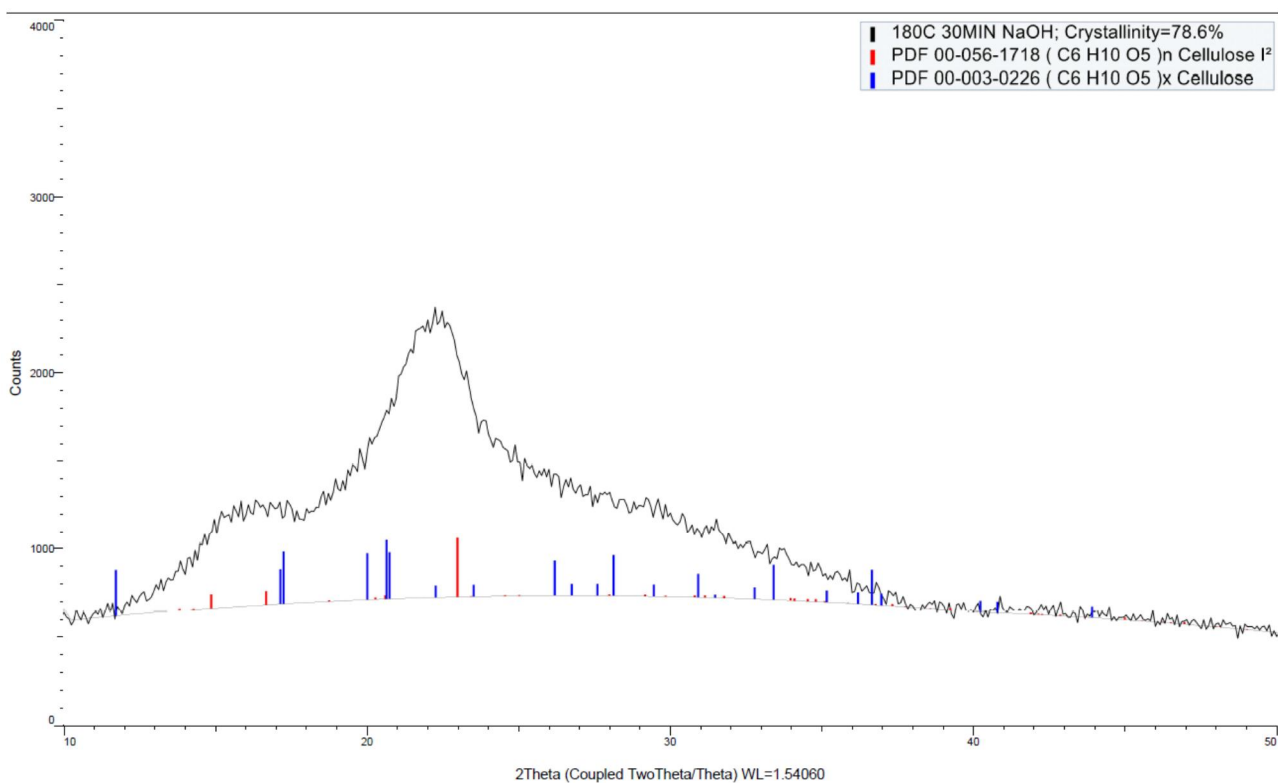


圖 16 180/30 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖

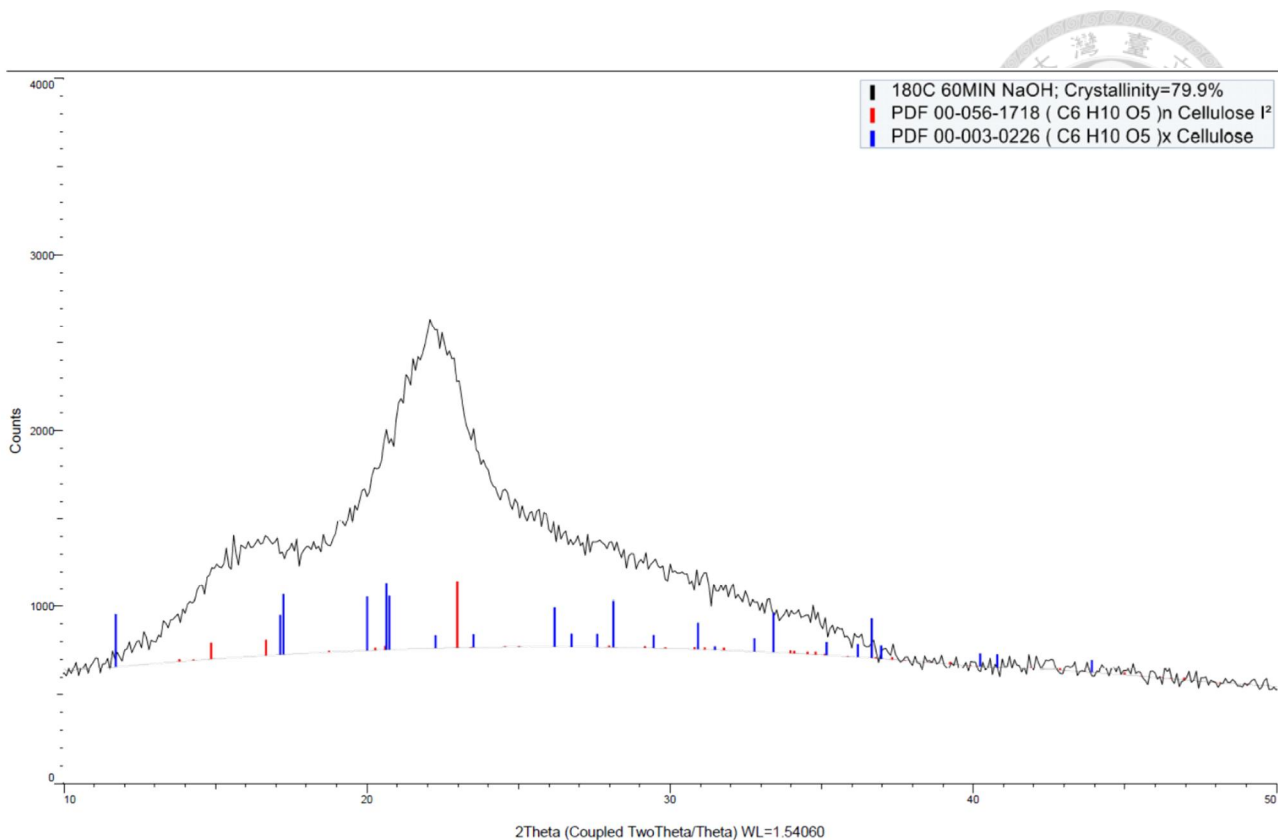


圖 17 180/60 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖

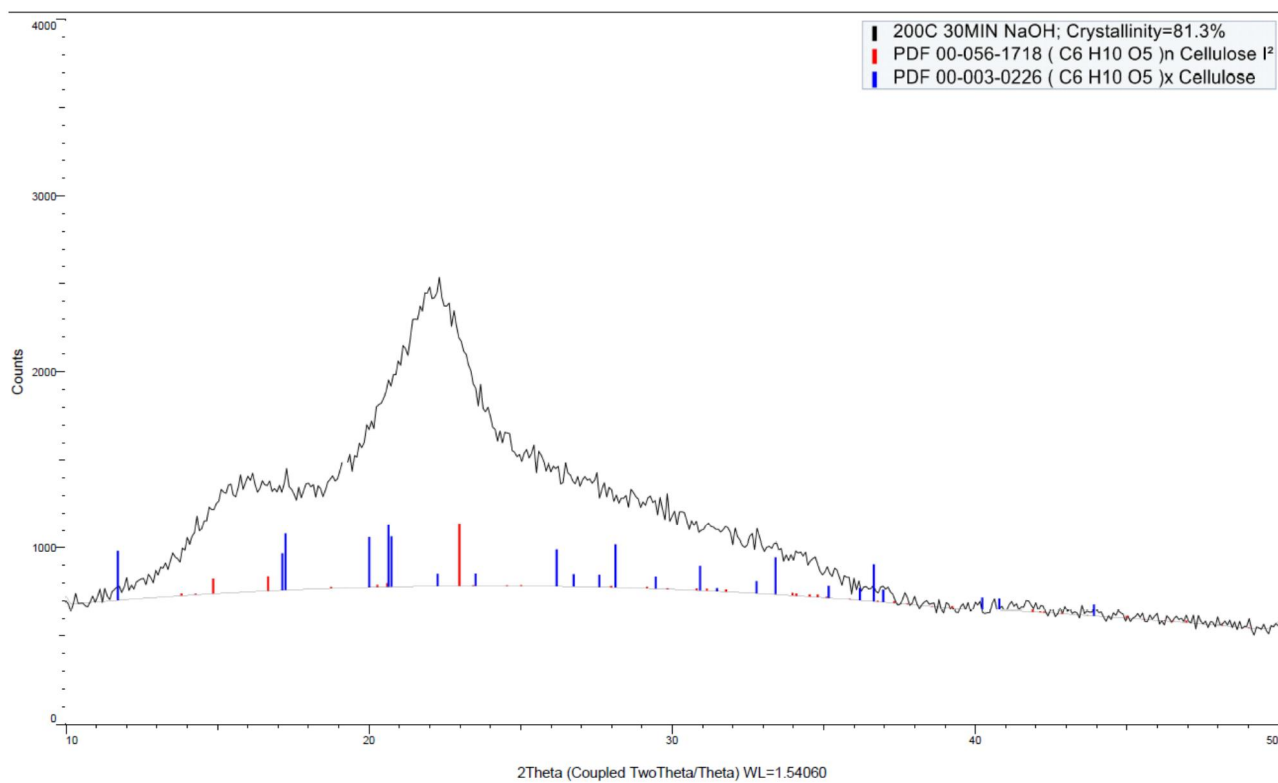


圖 18 200/30 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖

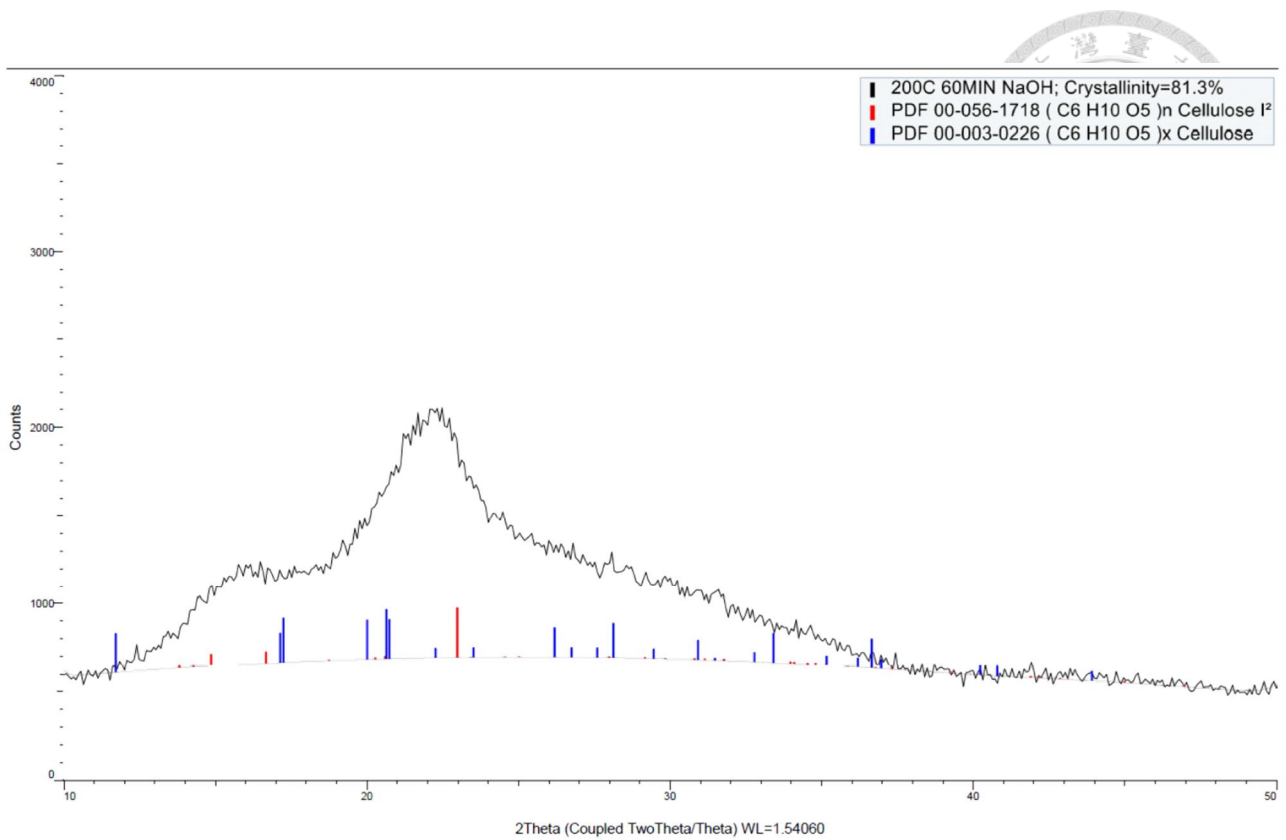


圖 19 200/60 NaOH-L-BCNCs 的 XRD 圖