

纖維素/絹雲母/聚乳酸奈米複合薄膜之製備與表面性能檢測

章之平

正修科技大學運動健康與休閒系

王益真

行政院農業委員會林業試驗所木纖系

彭元興、余毓騏

大葉大學環境工程系

摘要

纖維素為地球上儲存豐富的高分子資源，可迅速再生。本研究利用天然棉漿當材料，以硫酸酸降解棉漿製備奈米纖維素，並混合奈米絹雲母研製聚乳酸奈米複合材料，以提昇其附加價值。本研究製備之奈米複合材，進行原子力顯微鏡、熱重分析儀與靜態接觸角測量儀等儀器檢測，分析奈米複合材的表面性質。

本實驗使用之硫酸水解棉漿實驗條件為：硫酸濃度 60%、固液比 1:20、溫度 45°C、反應時間 5 min 條件下製得奈米纖維素，得率為 54.43%，經雷射粒徑分析儀分析實驗結果顯示，可得產物粒徑為 58.77-458.7 nm，平均尺度為 318.99 nm。靜態接觸角測量儀分析結果指出聚乳酸為疏水性材料，添加奈米纖維素與奈米絹雲母，可降低表面疏水性。原子力顯微鏡分析結果顯示，表面粗糙度大幅下降約 84.78%；場發式掃描電子顯微鏡觀測結果顯示，奈米纖維素與奈米絹雲母的添加量僅需 5%，便可顯著提升複合材表面的平滑程度。熱重力分析結果顯示，添加 5% 奈米纖維素與奈米絹雲母可增加約 30°C 熱裂解溫度。

關鍵詞：奈米纖維素，奈米絹雲母，聚乳酸，奈米複合材，表面性質



Preparation and surface characterization of cellulose / sericite / polylactic acid nanocomposites film.

C-Ping Chang

Department of Sport, Health and Leisure, Cheng Shiu University

I-Chen Wang

Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute

Yuan-Shing Perng 、 Chung-Yao Weng

Department of Environmental Engineering, Da Yeh University

ABSTRACT

Cellulose is the most abundantly generated natural polymer resources, which is capable of rapid renewal. In this study, cotton pulp was hydrolyzed by sulfuric acid in order to produce nanocrystalline cellulose (NCC). Then this library produced NCC was incorporated in polylactic acid (PLA) with nano-sericite (NS) to produce nano-composite and to enhance value-addition to original materials. All the nano-composites prepared in this study were characterized using atomic force microscopy (AFM), TGA, and static contact angle analyzer to determine its surface properties.

The optimal condition for hydrolyzing cotton with sulfuric acid entailed a sulfuric acid concentration 60%, solid-to-liquor ratio 1: 20, temperature 45°C, and reaction time 5 min. The maximum yield of NCC is 54.4%. Laser particle sizer analyzes shows that NCC had particle diameters of 58.8~458.7 nm, and an average diameter of 319.0 nm. Static contact angle analysis results suggested that PLA was hydrophobic, whereas adding NCC and NS increased the hygroscopicity of the composite surface. AFM analysis suggested that the surface roughness reduced 84.78%. According to FE-SEM results, adding only 5% NCC and 5% NS can highly increase the surface smoothness of composite. On the other hand, TGA analysis indicated that adding 5% nanocrystalline celluloses and 5% nanosericite raised pyrolysis temperature of the composite by ca. 30°C.

Key Words: nanocrystalline cellulose, nanosericite, polylactic acid, nano-composite, surface properties



一、前言

石化原料枯竭以及石化產品對環境之危害，是二十一世紀最嚴重的問題，因此具備生物可分解性以及再生性的材料逐漸受到重視。然而生物可分解材料的應用性受限於其機械性能，因此許多學者紛紛轉而在高分子基材中添加纖維加固物（reinforcement）研發複合材料，產品已廣泛運用於醫學、航太、食品、化妝品工業、交通及能源等領域。除了再生性材料的研發與應用，目前令科學家趨之若鶩的研究方向是奈米科技；導入奈米製程，將可提升材料原有之優點或得到新穎的特性，增加其應用範圍。

本研究使用硫酸降解棉漿纖維素，溶解分子上的非結晶區，製得結晶度較高、機械強度優異的奈米纖維素（nanocrystalline cellulose, NCC）。前人研究指出，將針葉樹木漿纖維製成NCC後比表面積增大6000倍，化學反應性相對提升。此外，NCC本身的引張強度約10,000 MPa，彈性係數約為150 GPa，適合用於加固複合材料，使產物具備良好的透光性、強度、表面性質以及生物降解性 [9]。

絹雲母（sericite）為台灣台東特產之層狀無機材料，蘊藏量約1,500萬噸，年產量約有3萬噸。在高溫高壓下利用氫氧化鈉（NaOH）、氯化鈉（NaCl）、磷酸鈉（ $\text{Na}_2(\text{PO}_3)_6$ ）等溶液混合，可將其中之鉀離子置換成鈉離子，使絹雲母有膨潤性黏土的特性[6,7]。絹雲母化學穩定性極高，具備優異的親水性、耐熱性、絕緣性、物理補強性、抗紫外線、抗靜電等物理性質，將之製成奈米絹雲母（nanosericite, NS）並不會改變原有之性能，但可改善絹雲母在複合材料中的分散性。工業用途有壁紙、橡膠、油漆塗料、塑膠、焊條熔劑、表面覆蓋、矽酸鈣板、化妝品等[2]。

聚乳酸（poly lactic acid, PLA）為一種可完全生物降解（total bio-degradable）的高分子材料，降解之最終產物為水與二氧化碳。PLA的主要原料為澱粉，先經發酵製成乳酸，再通過間接合成二步法、直接縮聚法或共聚改性法得到PLA，用於農業、包裝材、醫學等領域[1,3]。

本實驗將NCC及NS混合PLA製備複合材料，藉由調整NCC與NS的添加量，期能降低PLA的表面疏水性、表面粗糙度，並賦予複合材料更佳表面平滑程度及熱裂解溫度。

二、實驗方法

本研究混合NCC、NS與PLA製備生物可降解之奈米複合材，利用靜態接觸角測量儀量測表面疏水性質的變化，再以場發式掃描電子顯微鏡和原子力顯微鏡觀察材料混合情形與表面粗糙度，最後用熱重分析儀分析材料之熱裂解特性。實驗使用的各種材料以及方法說明如下：

（一）試驗材料

1、奈米纖維素

本實驗使用之NCC為實驗室自行製備，利用硫酸水解法降解棉漿，反應條件為：硫酸濃度60%、固液比1:20、溫度45℃、反應時間5 min。NCC得率為54.43%，產物粒徑分佈介於58.77-458.7 nm，平均尺度為318.99 nm。

2、奈米絹雲母

使用向陽公司出產之插層絹雲母（080715-A）為原料，秤取1 g絹雲母均勻分散於3 mL去離子



水中，而後加入2 mL硝酸後並靜置1 hr。膨潤後之插層絹雲母以去離子水反覆沖洗，移除多餘的硝酸後，烘至絕乾備用。

3、聚乳酸

聚乳酸型號為NCP0001，偉盟工業股份公司，台灣。分子量180,000-200,000。

4、四氫呋喃：分析級，Acros公司，美國。

(二) 試驗步驟

1、NCC/NS/PLA奈米複合材之製備

為探討個別材料對PLA的影響，PLA先分別與NCC或NS製成PLA/NCC以及PLA/NS，而後將三者依不同比例製成PLA/NCC/NS奈米複合材，並對複合材性能進行後續檢測。秤取1 g PLA與絕乾NCC及NS混合(NCC與NS對PLA的添加量為5%、10%、15%)，加入20 mL四氫呋喃溶液，55°C下攪拌24 hr。混合溶液以超音波震盪去氣4 hr，再以溼膜器塗佈成膜，平均厚度為100 μm。所有樣品放置通風櫥3天，以完全移除四氫呋喃。

2、靜態接觸角測量儀分析步驟

將樣品承載於載玻片上，以水為接觸角液體來源，測量時間控制在1000 ms。所有樣品四重複後平均。儀器型號為C-BX，Dtgidrop公司，羅馬。

3、原子力顯微鏡 (AFM) 分析步驟

取18×18 mm之樣品放置玻璃上送入AFM，選取樣品分析區塊，每次掃描範圍大小10×10 μm。AFM型號DI CP-II，Veeco公司，美國，探針型號為RTESPA-CP。

4、場發式掃描電子顯微鏡 (FE-SEM) 分析步驟

以碳膠帶將2×2 mm樣品黏在載台上，以白金濺鍍機真空濺鍍，再置入場發式掃描電子顯微鏡(JOELJSM-7401F)抽至真空，在電子束強度30kV下觀察樣品型態。

5、熱重分析儀 (TGA) 分析步驟

分別精秤不同比例之樣品0.02 g放置石英台上，置入TGA中。設定儀器條件：溫度範圍25-700°C；升溫速度10°C/min；氮氣流量20 mL/min。儀器型號為HAS-HFC-202，誠洲國際有限公司，台灣。

三、結果與討論

本實驗探討添加5%、10%、15% NCC與NS對PLA複合材的影響，將實驗所製備的奈米複合材，利用數種儀器加以分析，檢測結果分述如下：

(一) 靜態接觸角測量儀分析

靜態接觸角測量儀分析PLA、PLA/NCC、PLA/NS與NCC/NS/PLA之結果如圖1。PLA表面接觸角99.87°，為非親水性的材料；NCC表面接觸角22.67°為親水性的材料；NS表面接觸角7.95°，10°以下的接觸角不具有參考價值，此現象為潤溼，因為NS表面帶有羥基，且層間帶正電荷，使水分子被正電荷吸引，因此NS親水性極強，無法測定接觸角。絹雲母在進行奈米化之後，親水性更加顯著。



根據圖1，PLA/5% NCC接觸角度下降至73.23°，顯示添加NCC有助於提升PLA的親水性，未來若應用於人工皮膚，能夠增加PLA與人體皮膚的結合性。另PLA/5% NS接觸角下降至63.5°，對照圖16各種材料之TGA變化圖，發現NS在100°C時產生明顯重量損失，原因在於片狀NS層水分子大量蒸發所致，因此推測添加NS可增加複合材的保水性。PLA/5%NCC/5%NS之接觸角下降至64.87°，顯示添加NCC與NS均有助於提升材料表面親水性。

由圖1得知，當NCC與NS添加量高於10%時，接觸角明顯大於添加5%時，此現象看似與兩種材料本身的親水性相違背，但若對照AFM的檢測結果，便可得知親水性下降的原因在於水分子與材料間的浸潤作用因表面粗糙度下降而消失。粗糙度對接觸角的影響可用溫策爾方程表示：

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{2\gamma_{sv}}{r\gamma_{lv}}$$

大體上而言，若在平坦表面測出的接觸角小於90°，在粗糙表面量得的角度會比平坦表面小；若在平坦表面測出的接觸角大於90°，在粗糙表面量得的角度會比平坦表面大[9]。

將此現象對照圖1與表1，可推論當NCC與NS添加量為5%時，材料本身的親水性導致PLA接觸角變小，而添加量為10%或15%時，由於表面粗糙度下降，至使整體的接觸角上升[4]。

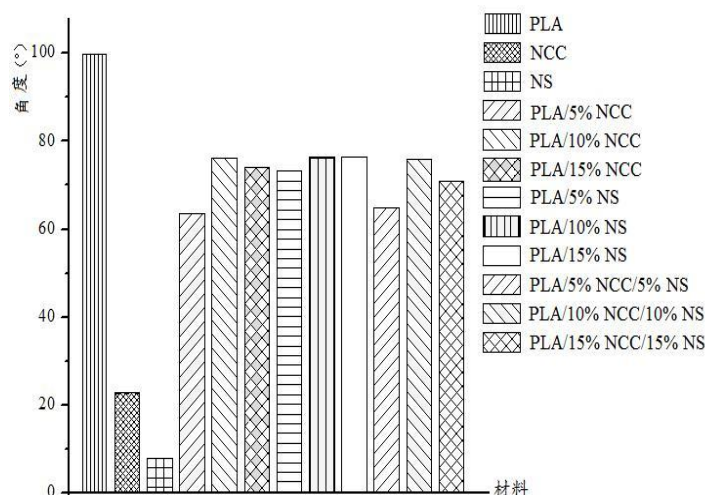


圖1. PLA添加奈米材料前後之接觸角

(二) AFM分析奈米複合材表面粗糙度

由於接觸角僅能由巨觀的角度分析材料的表面性質，因此本研究進一步以AFM檢測PLA、PLA/NCC、PLA/NS與NCC/NS/PLA奈米複合材真正的表面型態及粗糙度。

一般市面上常見的AFM主要可分三種模式，分別是接觸、非接觸以及敲擊模式三種。其中以接觸與非接觸模式易受外界環境影響，如水分子之吸引而造成之表面刮傷及影像的失真，故本研究使用敲擊模式。奈米複合材之表面粗糙度如表1，添加NCC與NS皆能有效降低表面粗糙度。

表1. 奈米複合材之AFM表面粗糙度



材料	表面粗糙度 (nm)	粗糙度下降百分比 (%)
PLA	27.39	0
PLA/ 5% NCC	6.95	74.62
PLA/ 10% NCC	6.38	76.70
PLA/ 15% NCC	2.49	90.90
PLA/ 5% NS	6.88	74.88
PLA/ 10% NS	6.96	74.58
PLA/ 15% NS	7.55	72.43
PLA/ 5% NCC/ 5% NS	9.09	66.81
PLA/ 10% NCC/ 10% NS	5.59	79.59
PLA/ 15% NCC/ 15% NS	4.19	84.70

PLA的薄膜表面型態如圖2，PLA表面的孔洞為溶劑過快揮發所造成，使純PLA薄膜表面粗糙度高達27.39 nm，與添加NCC和NS相比，表面明顯較粗糙。

PLA/NCC的薄膜表面型態如圖3、4和5。添加NCC可將複合材表面粗糙度下降約74.62-90.9%，雖然NCC添加量提升有助於改善表面平滑程度，但基於成本考量，5% NCC已為適當添加量。NCC降低複合材表面粗糙度的可能原因，在於PLA為長鏈狀的高分子，分子量約20萬；而短棒狀的NCC分子量約為1萬，因此NCC填補PLA上的孔洞，使表面粗糙度下降。

圖6、7和8，顯示PLA/NS複合材表面平滑。與PLA表面粗糙度27.39 nm相比，添加NS可降低表面粗糙度約72.43-74.88%，增加NS添加量未能明顯改善表面粗糙度，添加5%的NS已為適宜條件。絹雲母為片狀礦物，膨潤後之奈米絹雲母層間距離增加，使長鏈狀的PLA能夠插層於其中，整體均質混合，故而增加複合材表面的平滑度。

PLA/NCC/NS複合材表面型態見圖9、10和11。PLA中同時添加NCC與NS，表面粗糙度降幅約66.81-84.70%，隨著添加量提升表面粗糙度下降，表面平滑度增進的原因包含了前述兩種。PLA/5%NCC/5%NS複合材之表面粗糙度介於單獨添加NCC與NS兩者之間，可能原因在於NCC與NS之間存在尺寸效應，在個別材料添加量不足時，單一材料無法與同種材料形成鍵結，必須與其他材料結合，而片狀NS會因為NCC的存在而無法平整的分散於PLA中。然而真正導致這種現象的原因，仍須進一步研究。



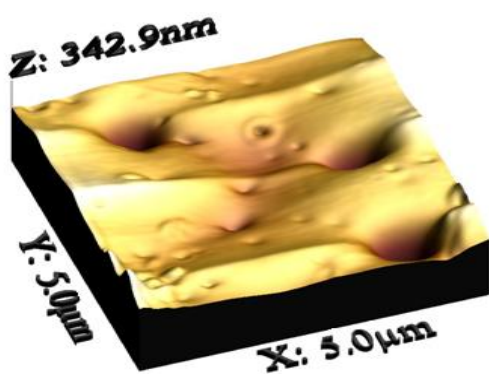


圖2. PLA AFM圖

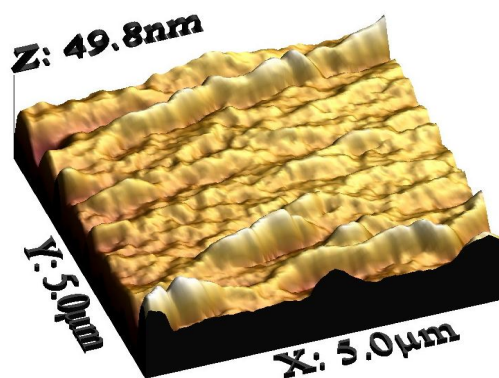


圖4. PLA/10% NCC奈米複合材AFM圖

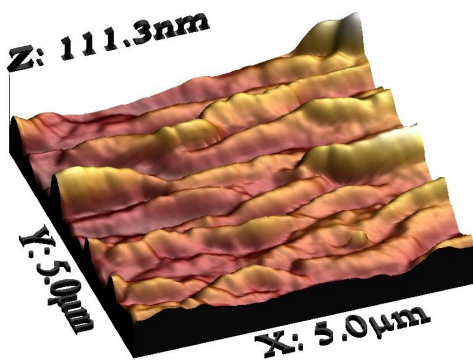


圖3. PLA/5% NCC奈米複合材AFM圖

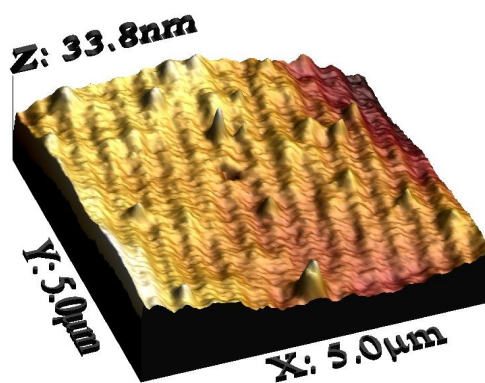


圖5. PLA/15% NCC奈米複合材AFM圖

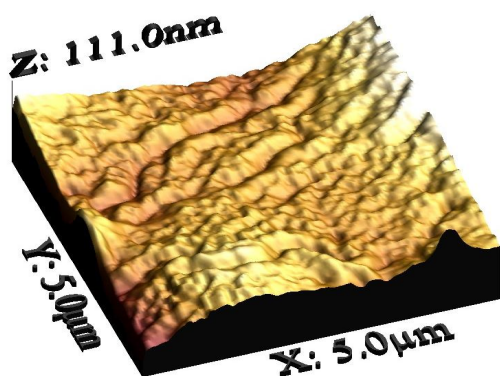


圖6. PLA/5% NS奈米複合材AFM圖

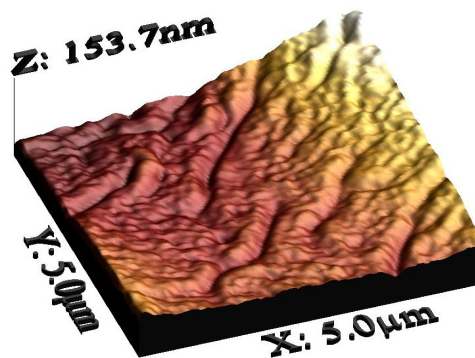


圖7. PLA/10% NS奈米複合材AFM圖



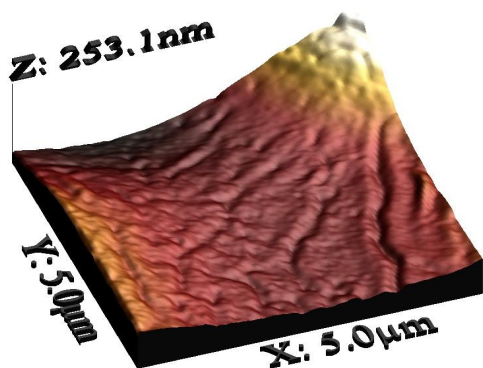


圖8. PLA/1 5% NS奈米複合材AFM圖

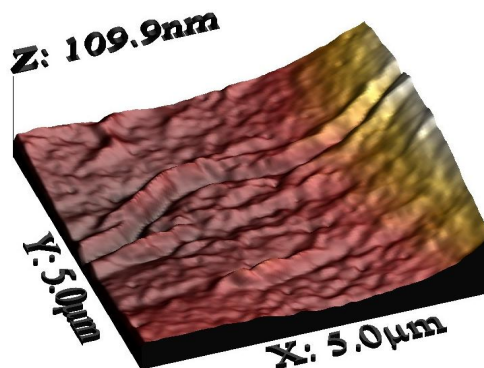


圖10. PLA/ 10% NCC/ 10% NS奈米複合材AFM 圖

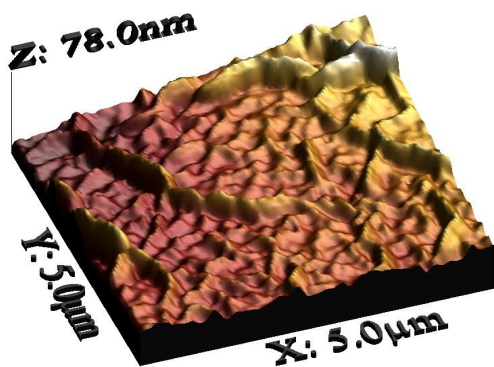


圖9. PLA/ 5% NCC/ 5% NS奈米複合材AFM圖

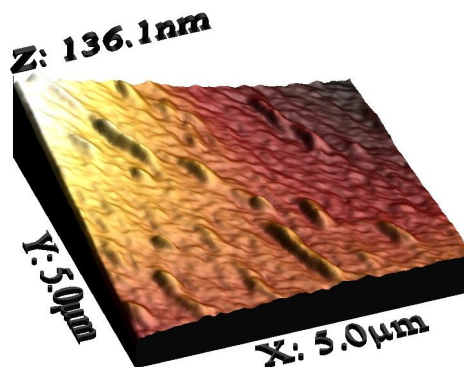


圖11. PLA/ 15% NCC/ 15% NS奈米複合材AFM 圖

(三) FE-SEM 觀測奈米複合材表面型態

PLA添加5% NCC與NS，已明顯降低複合材表面粗糙度，基於成本考量，本段針對5% 添加量的樣品進行FE-SEM觀測。PLA、PLA/5% NCC、PLA/5% NS與，PLA/5% NCC/5% NS奈米複合材之表面型態，如圖12、13、14與15。

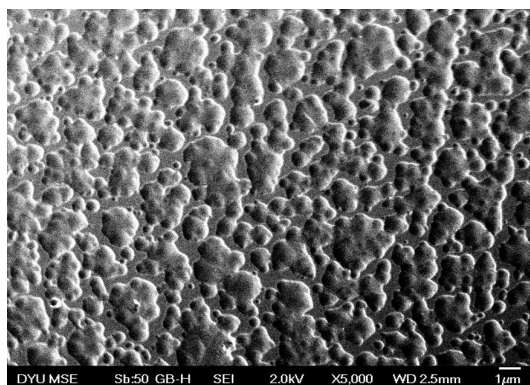


圖12. 聚乳酸FE-SEM 照片(x5,000倍)

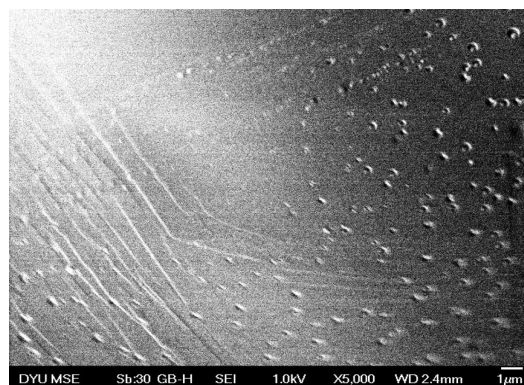


圖13. PLA/5% NCC複合材FE-SEM照片(x 5,000倍)



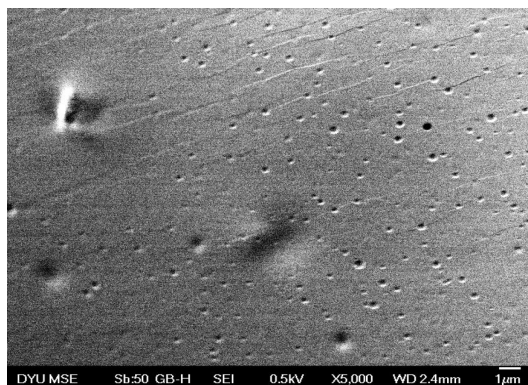


圖14. PLA/5% NS複合材FE-SEM照片(x 5,000倍)

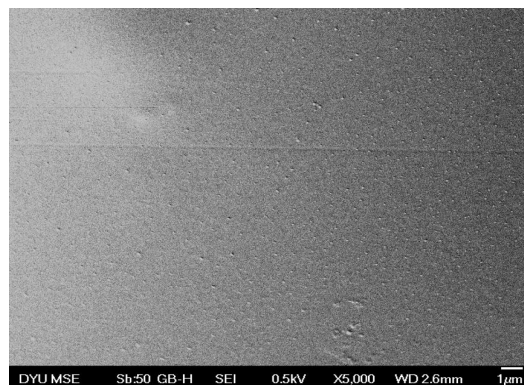


圖15. PLA/5%NCC/5% NS奈米複合材FE-SEM照片

純PLA形成之薄膜表面明顯凹凸不平；PLA/5% NCC與PLA/5% NS複合材表面變得較平滑，僅有極小孔洞或凸起；PLA/5% NCC/5% NS薄膜表面變得十分平滑，鮮少凸起及孔洞。由FE-SEM觀測結果可知，添加NCC與NS，能夠增加基材表面均質性，增加材料未來的應用性。

(四) TGA分析奈米複合材

單一材料個別之TGA如圖16。NCC與NS在溫度100°C前皆有失重情況，此失重為水分子所造成；然而兩種材料在人體體溫範圍30-40°C時不易失重，具有良好的保水性，十分適合應用在人體。

PLA添加奈米材料前後失重率見圖17、18、19。將質量遞減率90%對照各複合材料的溫度變化，發現添加NCC與NS者曲線向右偏移。PLA質量遞減率達90%時的溫度為325°C；NCC/NS/PLA奈米複合材為355°C，添加NCC與NS增加熱裂解溫度30°C。一般傳統混合型複合材，若未發生插層混合，便無法增加基材原本熱裂解溫度。因此，推測NCC以及NS與PLA的混合方式為插層聚合[5,8]。

添加NCC或NS皆可增加PLA熱裂解溫度。所有複合材中，以添加5% NCC與5% NS混合的複合材，熱裂解溫度增加 30°C為最多，有效改善單一材料之熱性質。

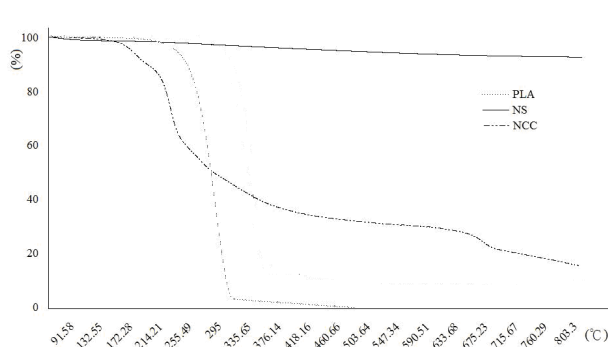


圖16. 各種材料之TGA

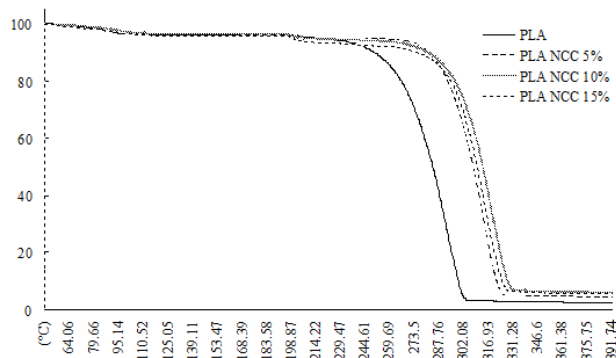


圖17. PLA/NCC 奈米材料之TGA



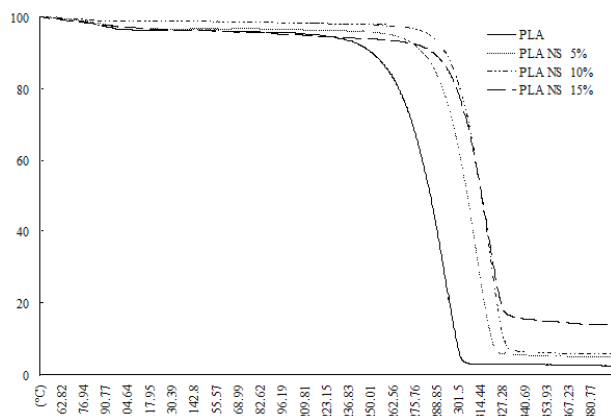


圖18. PLA/NS 奈米材料之TGA

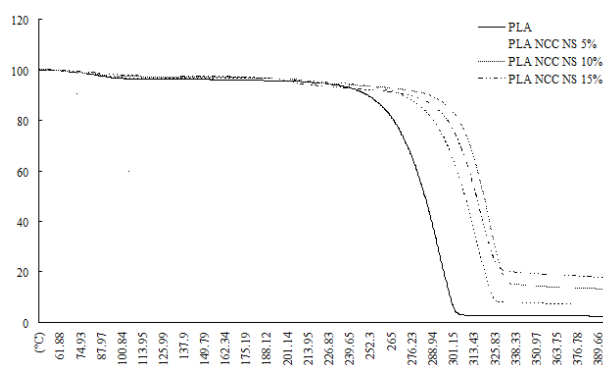


圖19. PLA/NCC/NS 奈米材料之TGA

四、結論

本研究研製之奈米複合材料藉由各項檢測得出以下結論：靜態接觸角測量顯示，PLA/5% NCC/5%NS接觸角下降至 64.87° ，顯示添加NCC與NS均有助於提升材料表面親水性。AFM檢測結果指出，添加15% NCC與NS後，複合材表面粗糙度下降比率最高達84.7%，但NCC與NS添加量5%即可下降表面粗糙度達66.81%。FE-SEM結果顯示，PLA添加5% NCC與NS，有效使表面粗糙度下降且表面均勻平滑。經TGA檢測後得知，PLA添加5% NCC與NS有效的提高熱裂解溫度約 30°C ，研判各種材料間的混合方式屬於插層聚合。

參考文獻

1. 江明峰(2003)，聚乳酸蒙脫土奈米複合材料之製備與物性研究，碩士論文，國立中興大學材料工程學研究所
2. 何宗祐(2007)，向陽絹雲母水熱合成方沸石、氫氧鈣霞石及氫氧方鈉石之研究，碩士論文，國立成功大學資源工程學系研究所
3. 吳海濱，劉志華，武六旺，張紅梅(2008)，綠色可降解塑料聚乳酸研究進展，太原科技，10:12-14
4. 徐世昌(2002)，蓮花的自潔功能與奈米科技的應用，科學發展，354: 60-63
5. 孫敏桂(2003)，PMMA/蒙脫土奈米生醫材料之製備，碩士論文，私立淡江大學化學工程學系研究所
6. 黃國晃(2007)，以機械攪磨及化學剝層製備雲母微粒之探討，碩士論文，國立成功大學資源工程學系研究所
7. 謝文展(2007)，絹雲母奈米及製程開發，碩士論文，私立大葉大學環境工程學系
8. Bachmann J., A. Ellies and K.H. Hartge, Development and Application of a New Sessile Drop Contact Angle Method to Assess Soil Water Repellency, *Journal of Hydrology*, 231-232, 66-75, 2000
9. Elazzouzi-Hafraoui, S., Y. Nishiyama, J.L. Putaux, L. Heux, F. Dubreuil and C. Rochas, The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 9 (1), 57665, 2008

