



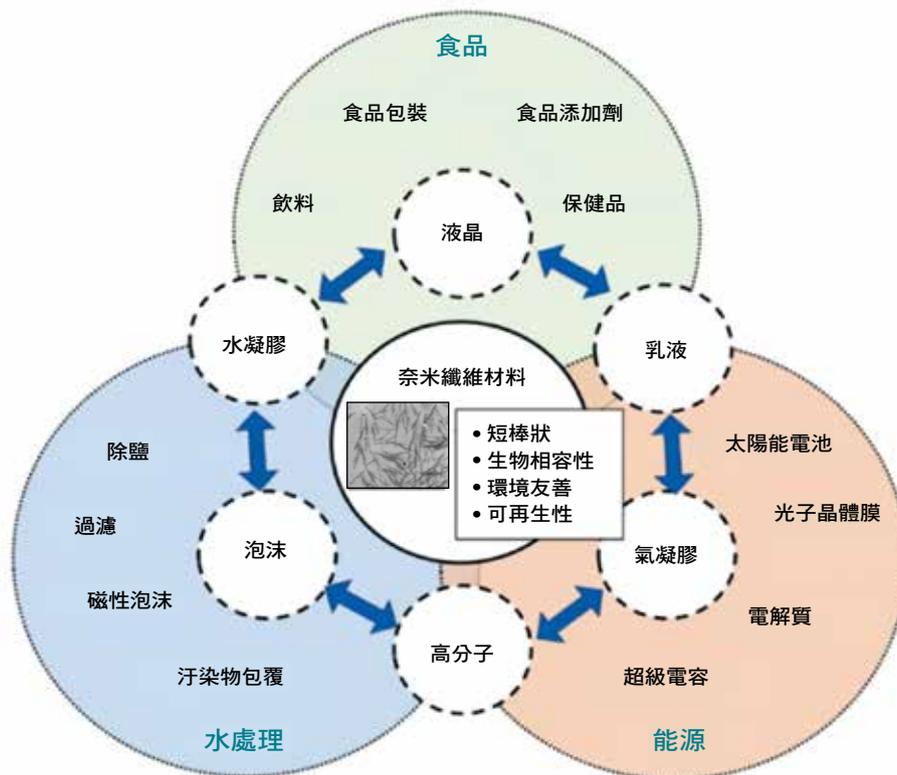
◎ 曾勝茂

# 奈米纖維素 的新發展

奈米纖維素具有無毒、可生物降解、  
可再生、生物相容等性質，  
適合用於各種應用領域。



## 奈米纖維素的特性及其於各領域的應用



圖片來源：<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.402>

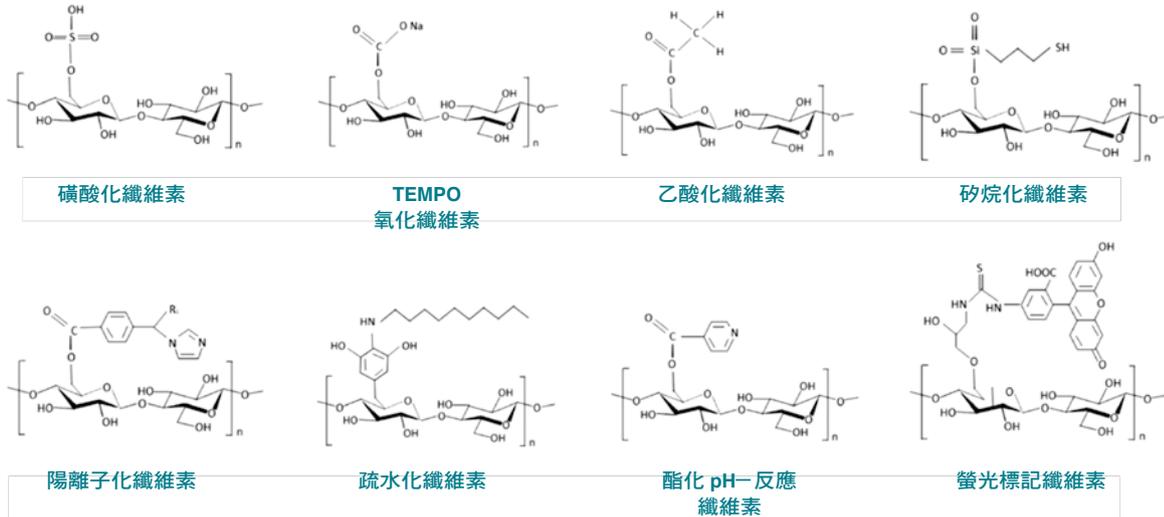
纖維素是自然界中存量豐富的可再生高分子材料之一，自 1838 年由法國化學家 Anselme Payen 首先由綠色植物發現並分離纖維素以來，各種不同型式的纖維素衍生物，如纖維素纖維、纖維素水凝膠 (cellulose hydrogel)、纖維素複合材料與纖維素氣凝膠 (cellulose aerogel) 的研究逐漸受到重視。

### 奈米纖維素的來源與製備

植物的細胞壁主要由木質素、半纖維素與纖維素所構成，除了做為纖維素與半纖維素的黏合劑外，也提供植物所需強度、剛性與韌性的木質素約占植物乾重的 10 ~

25%，而另外兩個組成物所占的比率分別是 35 ~ 50% 與 20 ~ 35%。纖維素是由  $\beta$ -1,4- 脫水葡萄糖重複單元構成的線性多醣體，經由纖維素中相同分子鏈或不同分子鏈上相鄰的 -HO 基而產生的分子內與分子間氫鍵，使纖維素纖維中分子鏈緊密堆疊，形成賦予植物細胞壁具有抗菌性與耐水 / 耐溶劑的結晶區，以及無氫鍵作用且分子排列較為鬆散，而使植物細胞有一定程度柔軟性的非晶質區域。

奈米纖維素是由天然纖維素中所提取直徑約 100 奈米以下且長度為數微米的纖維或晶體，具有生物可分解、輕量化 (密度是  $1.6\text{g/cm}^3$ ) 的特性，而抗張強度與一般鑄鐵相當，可高達 10 GPa。奈米纖維素



奈米纖維素表面改質的分子結構

材料主要有 3 種形式，分別是：奈米纖維纖維素（nano cellulose fibril, NCF）、奈米纖維素晶體（cellulose nanocrystal, CNC）、細菌奈米纖維素（bacterial nanocellulose, BNC）。由於其特殊的高機械強度、可調變的表面化學性質、結晶性、阻隔性與生物可降解性，使其可以應用於食品包裝、塗料、複合材料的填充材，與其他諸如水處理、再生能源等的商業應用。

由於奈米纖維素多是由上往下（top-down）的水解製程，把其中的木質纖維素、木質素與半纖維素逐層去除而得。概略而言，製程可分成 4 個步驟：前處理—由研磨、過篩、清洗、加熱等物理 / 機械方法去除材料表面的雜質；利用化學、機械或酵素方法，把最內層的纖維狀纖維素組成與植物的初生細胞壁和大纖維或次生細胞壁分離；把存在於微纖維的纖維素纖維藉由水解或機械破壞粉碎成 NCF 或 CNC；修飾奈米纖維素的表面，使其具有後續加工所需的流變行為與應用性質。

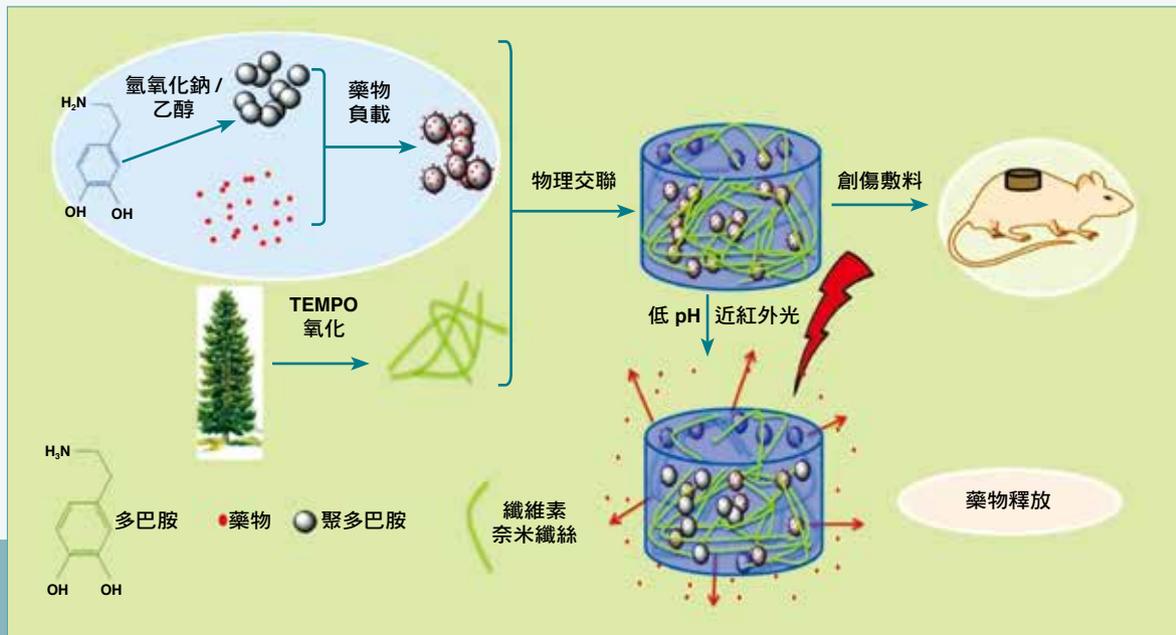
奈米纖維素有很強的分子間與分子內氫鍵，因而不溶於水，也不易分散在其他

非極性溶劑或聚合物中，雖可以用高壓均質或超音波震盪等方式使奈米纖維素解聚分散，大多數仍以纖維素表面的 HO—基團進行化學方式修飾或取代，來擴展奈米纖維素的應用領域。諸如 Millon 等人利用聚乙烯醇和細菌奈米纖維的摻合物，形成與心血管組織的物性相當的主動脈組織替換材料；Kong 等人使用羥乙基纖維素水凝膠進行異甘草素的經皮釋放。

## 纖維素加工

一般高分子工業常用的加工方式，如射出成型、熱壓成型、真空輔助樹脂轉注成型，都可用來製備天然纖維素纖維強化聚合物複合材料。而 NCF 強化的奈米複合材料，可藉由逐層自組裝、溼紡、冷凍乾燥等方式來處理。

其中溼紡可用於大量製備天然高分子微米纖維，靜電紡絲則適用於產生細微的奈米纖維網狀物。最近有學者把 CNC 單軸配向在一纖維素基材上，使得形成的纖維素複合材料具有優異的機械性質與熱安定性。



pH 敏感性水凝膠於不同 pH 環境改變脹縮比，達成藥物釋放的目的。(圖片來源：<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.093>)

這一複合材料因不會產生細胞毒性的問題，非常適合用於組織工程的支架材料上。

冷凍乾燥法則可用於海藻膠、幾丁聚醣、澱粉、纖維素等天然聚合物的奈米複合材料氣凝膠的生成。在乾燥過程中，藉由適當調整加工條件，獲得具有最佳化的孔隙大小與分布的凝膠粒子。再者，利用噴印技術，藉由調整「墨水」的液滴大小與黏度、墨水與基材間的交互作用力，適當地把天然高分子墨水噴印在各種不同的基材上，以產生具有蛋白質或細胞圖紋的基質。

3D 列印則是把多醣體或蛋白質等生物性墨水逐層堆疊，同時配合熔融物的押出，可以形成多層次的 3D 奈米結構。最近有學者利用改質的多肽與結菌膠包覆的初級神經細胞做為墨水，噴印出大腦狀的 3D 結構。

## 奈米纖維素的應用

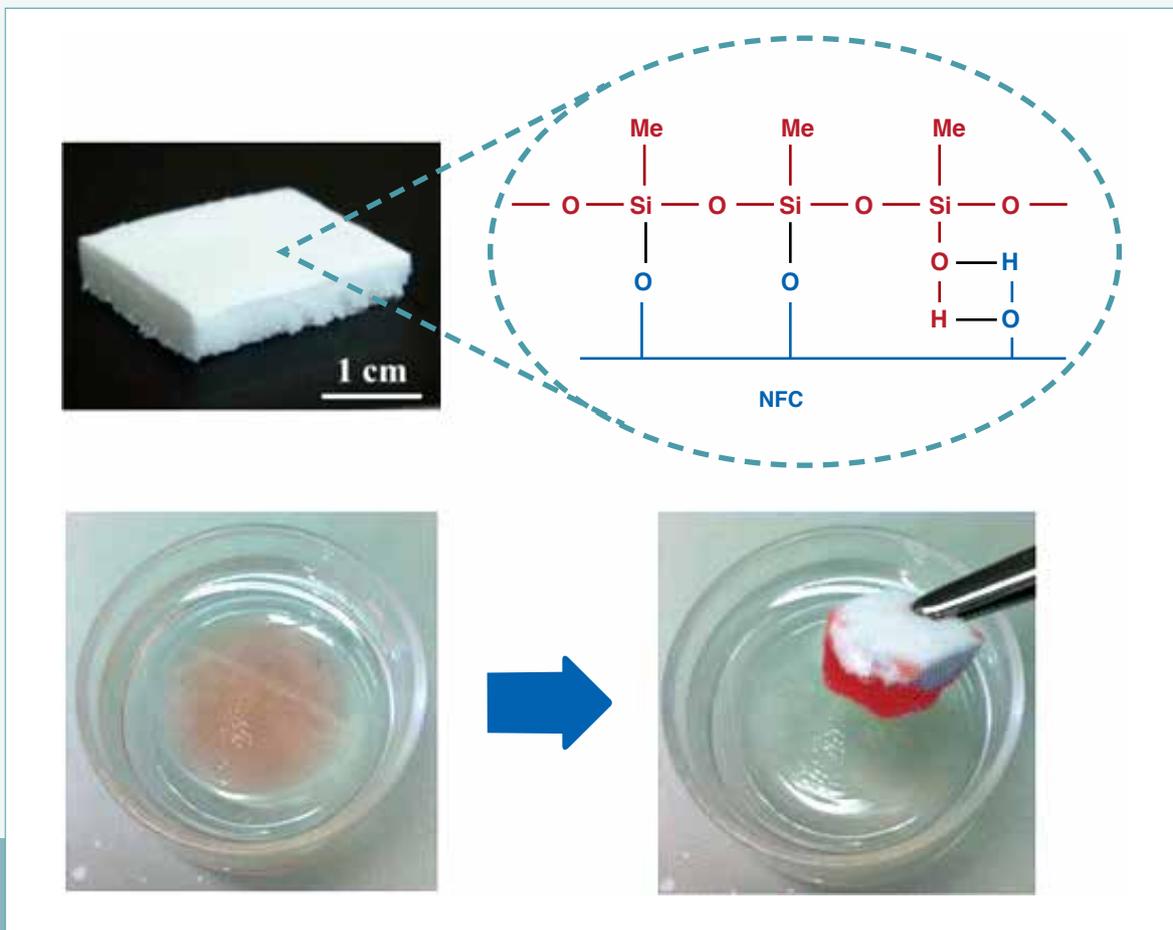
**生醫材料** 由於 BNC 材料具有高孔隙率、溼機械性質、無細胞毒性、生物相容性，

適合用於組織支架。例如 Avila 等人使用 BNC 與海藻膠兩相多孔性材料，開發耳朵軟骨重建所需的支架；四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 氧化的奈米纖維素膜材具有優異的細胞貼附性與細胞增生效果，因而用於生醫材料的開發。同時 TEMPO 氧化的 BNC 與彈性蛋白狀多肽可製成包覆細胞的水凝膠材料。

Müller 等人曾嘗試使用 BNC 與導電高分子的複合材料，製作用於神經組織重建的組織工程材料。同樣地，奈米纖維聚吡咯 (polypyrrole) 複合薄膜也可以用於血液透析膜材。

具 pH 敏感性的奈米纖維素水凝膠可以隨慢性傷口的環境變化調整抗菌藥物的釋放量；另外在適當的介質下，能夠生成超細孔洞的 BNC 網狀結構，以用於可控制釋放絲膠蛋白的臉部傷口修復材料。

**能源、食品和水處理** 以柔軟的奈米纖維素作為基材和具有導電性質的導電高分子所形成的複合材料，可用於製備軟性電極、顯示裝置或生物相容的能量採集裝置。例如使用 NCF / 多壁碳管所製成的電極可用於高能量密度的紙電池；NCF 紙基隔離膜具有親電解質



矽烷化改質的奈米纖維素氣凝膠應用於油水的分離（圖片來源：<https://doi.org/10.1021/cm5004164>）

的特性，若再賦予適當的  $\text{SiO}_2$  奈米粒子，就可形成良好的離子通道而明顯改善電池效能。

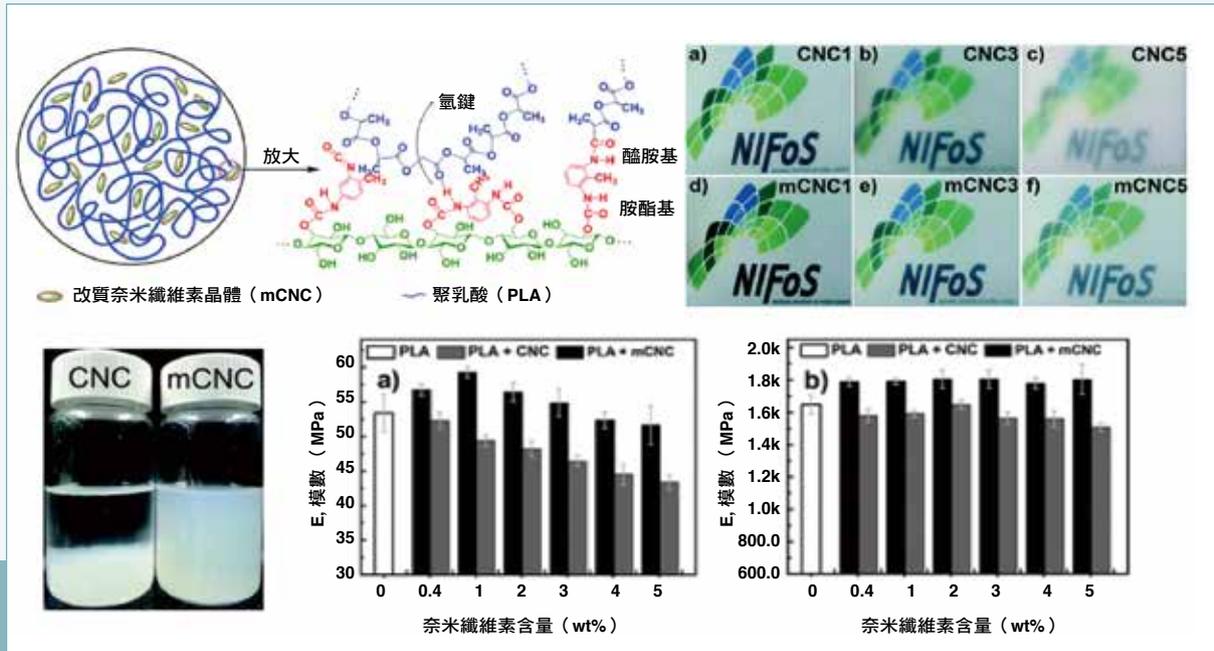
Kang 等人利用 BNC、奈米碳管與離子液體基聚合物電解質的組合，製備具有優異電化學性質與充放電循環性的軟性全固態超級電容。由於奈米纖維紙具有透光性，經由沉積適當的導電材料或半導體材料，可以作為觸控螢幕、互動紙、有機太陽能電池和鋰離子電池的組件使用。另一方面，把具有大量通孔與比表面積的 BNC 在適當的條件下進行碳化處理，可以獲得適合鋰離子電池使用的碳氣凝膠。

以奈米纖維素為基材的吸收材，因為有大量的極性基團，適合用於廢水處理過程吸附水中有毒物質。諸如以聚衣康酸—

聚甲基丙烯酸接枝奈米纖維素 / 奈米膨土所形成的複合吸收材料，可用於去除廢水中的鈾；Suman 發現帶有奈米纖維素—奈米銀粒子的礫石複合吸收材，可以有效去除水中的污染源—染料、重金屬或微生物。以矽烷化合物改質的奈米纖維素所製成的氣凝膠具有質輕與疏水性質，適合用於油水混合液中油質污染物的去除。

另一方面，在天然聚合物基材中添加奈米纖維素晶體，可以提高基材抗張強度與複合材料的結晶度而降低伸長率。但因 CNC 添加而提高可與水氣產生良好親合性的氫鍵生成，並增加水氣在包材中的擴散路徑，而使水氣阻隔性提升，使其更適用於食品包材的應用。例如利用幾丁聚醣 / CNC / 羧甲基纖維素膠體進行溶劑澆鑄所得的膜材，具有優異的阻油與

就節能減碳與循環再利用的觀點而言，  
奈米纖維素及其相關衍生物材料是良好的選擇。



以苯甲基二異氰酸鹽改質奈米纖維素晶體，使它能在氯仿中穩定分散，並與聚乳酸交聯，提升其結晶度、機械強度等性質。(圖片來源：<https://doi.org/10.1039/C5RA26337A>)

阻水性。由 CNC 乳液所形成的澆鑄膜材可以作為可食用食品的包材。

**生物纖維改質複合材料** 奈米纖維素因氫鍵作用而有明顯的聚集狀況，在非極性聚合物中不易分散。Gwon 等人使用苯甲基二異氰酸鹽改質 CNC，以提高 CNC 在聚乳酸中的分散性。由於 CNC 與聚乳酸界面相容性的改善，高結晶性 CNC 含量的增加也有助於奈米複合材料的結晶性提高，同時提高聚乳酸膜材的儲存模數與玻璃轉移溫度。另外，有學者利用 BNC 改質的亞麻或瓊麻纖維強化醋酸丁酸纖維素或聚乳酸基材，因機械性質大幅提升，而廣泛使用於食品包裝、農業、膜材與保健衛生材料的應用。

與形狀記憶合金或陶瓷材料相比，形狀記憶高分子具有質輕、可回復的高形變量等特性。諸如鏈段式聚胺酯形狀記憶高分子，

適用於透溼防水紡織品等應用，但由於聚合物的剛性較低而限制其應用領域，藉由奈米纖維素纖維的添加，有助於提高形狀記憶高分子的剛性而擴展其應用領域。

奈米纖維素具有無毒、可生物降解、可再生、生物相容等性質，適合於各種應用領域，諸如食品包材、水處理、能源與生醫領域。再者，細菌奈米纖維素材料可用於組織工程、藥物控制釋放、心血管支架等應用。就節能減碳與循環再利用的觀點而言，奈米纖維素及其相關衍生物材料是良好的選擇。期望藉由本文的說明，能夠提供未來研究者更多的材料發展與應用領域的發想。

曾勝茂

財團法人紡織產業綜合研究所產品部