

粉末化纖維素奈米纖維的製造方法

蘇裕昌

Preparation of Nano Fibrillated Cellulose in Powder Form

Yu-Chang Su

Summary

In this paper method for preparation of nano fibrillated cellulose in powder form were introduced. Generally, CNF is supplied at low concentration during drying of CNF strong aggregation occurred and inhibited CNF to re-disperse. Also, transportation cost and easily microbial contamination are draw backs. Factors mention above lowered specific function of CNF such as high viscosity and high transparency and affect practical utilization of CNF. Powdering form CNF technology might be a solution for practical uses of CNF. In order to prevent the aggregation of CNF during drying, firstly, chemical modification of CNF i.e. carboxymethylated derivatization at low degree of substitution of pulp were made. Followed by adjusting the pH of the CNF, and by addition of suitable CMC(molecular weight, degree of substitution) to increase the Electrostatic repulsive force between adjacent cellulose molecules. Through dispersion and drying process of CMF, CNF, powdered carboxymethylated CNF were thus prepared. Characteristics of re-disperse dried CNF were the same as original CNF in transparency, viscosity, thixotropy, and dispersion stability.

Key words: Cellulose nano fiber, CNF, Carboxymethylation of CNF, Practical uses of CNF.,CNF in powder form

一、緒言

近年.纖維素奈米纖維(Cellulose nanofiber, CNF)相關的研究開發非常盛行,且開發的面相也由製造開發的階段轉移到用途開發的階段,在世界上也已經導入大型實證設備。日本製紙在 2013 年起也導入設置實證設備,開始進入 CNF 實用化的新階段。一般, CNF 是以低濃度的水分散體形態製造供應,運輸成本高,且容易產生微生物污染的問題,粉末化對 CNF 的實用化是不可欠缺的技術。但是,水散體狀態的 CNF 如以加熱乾燥則會產生強凝集,阻礙 CNF 在水中的再分散性之故,且會顯著降低 CNF 的高粘性及高透明性的特異機能。因此必須能在 CNF 的乾燥過程中防止 CNF 的凝集。

本文針對乾燥後也可容易的以水再分散的粉末化 CNF 進行報告。將經化學變性之紙漿解纖處理後 CNF 水分散體、並配合添加水溶性高分子,在適當的 pH 條件下進行乾燥後所調製的粉末化 CNF 可在水中達到均一的分散,且再分散後的 CNF 的粘度及透明性也不受影響(如圖 1)。

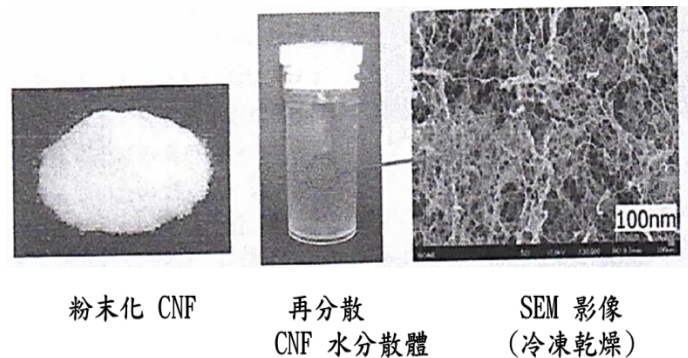


圖 1.粉末化 CNF 與其水分散體的 SEM 影像

二、試驗方法：

(一)、羧甲基化紙漿(Carboxymethylated pulp)(CM 化紙漿)的製造

日本製紙(株)社所製造的製紙用紙漿(針葉樹漂白硫酸鹽紙漿)中加入鹼、單氯醋酸鈉(Sodium monochloroacetate),進行紙漿的羧甲基化(CM 化)處理,並調整取代度(DS)為 0.3 以下以使 CM 化紙漿不溶於水。

(二)、羧甲基纖維素奈米纖維(CM 化 CNF)的製造

1. 上節所得之 CM 化紙漿以水分散為濃度 1% 的分散體。其後，再以高壓式分散機在 150 MPa 的壓力下重複解纖 5 次，製造出 CNF 的分散體。
2. CM 化 CNF 水分散體的物性評估

(1).透明度測定

使用島津製作所社製的分光光度計(UV 1800)，測定 CNF(1%)對波長 660 nm 光的透過比例(透過率)。CNF 遠較光波長小，其尺寸越小在水中越呈分散狀態時之透明度越高之故，因而以透明度作為奈米化的指標。

(2).Zeta (ζ) 電位的測定

將稀釋為濃度 0.1% 的 CM 化 CNF 水分散體，分別以 0.05 N 氫氧化鈉水溶液滴下將水分散體的調整 pH 為介於 6.5-12 之間。在各 pH 的 Zeta 電位採用 Malvern 社製的 Zetasizer(Nano ZS)測定之。

(3).水溶性高分子 CMC 等的添加

在 CM 化 CNF 水分散體中添加分子量與 DS 均不同的日本製紙(株)社製之 CMC 並使其溶解之。

(三)、CM 化 CNF 的乾燥

CM 化 CNF 水分散體以鐵氟龍棒將其壓勻、在 105°C 的送風乾燥機內乾燥使其乾燥到恆重，所得乾燥膜以粉碎機粉碎後可得到粉末化 CM 化 CNF。

(四)、粉末化 CM 化 CNF 在水中的再分散

將粉末化 CM 化 CNF 以水稀釋到濃度 1% 後，使用 PRIMIX 社製高速分散機(Homo disper)2.5 型，在轉數 1500

rpm 下攪拌 30 分鐘，將粉末化 CM 化 CNF 再分散為 CNF 水分散體。

(五)、再分散 CM 化 CNF 水分散體的評估

1. 透明度復原率的評估

透明度的測定以上述 2.(1)節同樣的方法進行，比較乾燥前 CM 化 CNF 水分散體與乾燥後再分散 CM 化 CNF 水分散體的透明度，並進行透明度復原率(%)的計算。

2. 光學顯微鏡觀察

在 CM 化 CNF 水分散體中低入墨汁 1~2 滴，以渦旋式攪拌器(Vortex mixer)攪拌後，滴上載玻片後蓋上蓋玻片後以 Hirox 社製的光學顯微鏡(KH-8700)觀察之。

三、結果與討論

(一)、CM 化紙漿的分散狀態與解纖特性

CNF 的製造一般採用將紙漿以均質攪拌機及磨漿機(Grinder)等機械處理方法。此外，在進行機械處前，先將紙漿進行 TEMPO 氧化、羧甲基化、酯化等化學處理，可得到以較低的能源消耗進行奈米尺寸的解纖的製備，已經是眾所周知的技術。

上述之手法具是由紙漿的化學變性以增強纖維、或微纖維表面的靜電斥力，以達到提升解纖性。本稿採用 CM 化 CNF 的原料即 CM 化紙漿較未變性紙漿具較高 Zeta 電位，在水中分散不會產生結球的現象，而確認具高解纖效果(如圖 2)。

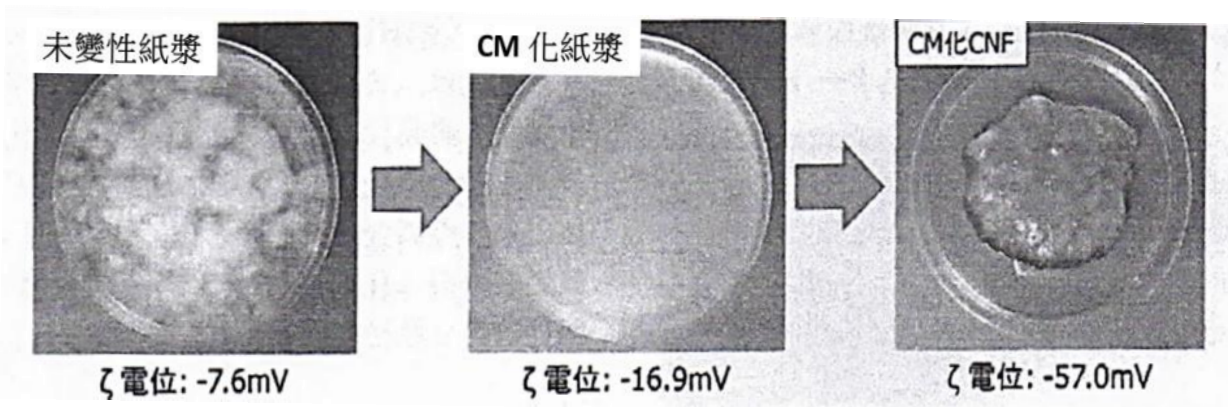


圖 2. CM 化紙漿與 CM 化 CNF 的 Zeta 電位

(二)、粉末 CM 化 CNF 的水分散性評估

二、(二)、2.(1) 節的方法所得之未乾燥的 CNF 水分散體與將其乾燥後的 CNF 再行分散的 CNF 水分散體的外觀、與光學顯微鏡照片及透明度的復原率顯示如圖 3。乾燥後的 CNF 分散體透明度的復原率高達 93%，較特別的在光學顯微

鏡照片未見乾燥前的後 CNF 的外觀有發生變化。因而可推論，經 CM 化處理 CNF 表面間具高靜電荷斥力，乾燥時可抑制 CNF 分子與 CNF 分子間的氫鍵結合及凡得瓦爾力的形成而產生凝集，並提高再分散時與水之間的親合性，而顯示水的滲透性的提高。

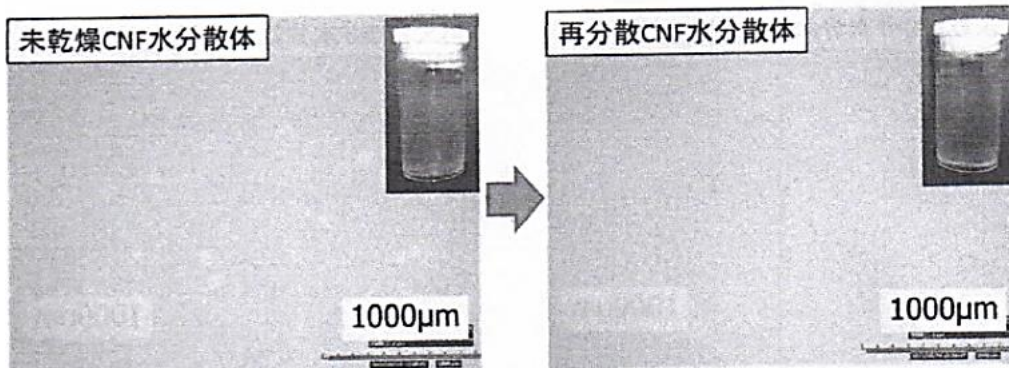


圖 3. CM 化 CNF 水分散體的光學顯微鏡觀察(X100)

此外，為了確認 CNF 分散狀態的均一性，添加墨汁進行光學顯微鏡的觀察。其結果顯示如圖 4。再分散 CNF 的水分散體與墨汁無法完全均一混合而被觀察到多數呈白色粒子狀物(照片圖 4 右)。換句話說，再分散的 CNF 水分散體中

會被約數 Å 厚的水分子滲入分散，而墨汁中的碳黑粒子(平均粒徑 220 nm)則無法被完全混入而呈膠態的凝集體存在之故，推論上述的結果，在未乾燥 CNF 水分散體(圖 4 左照片)中則未見上述分散不良(勻)的凝集物。

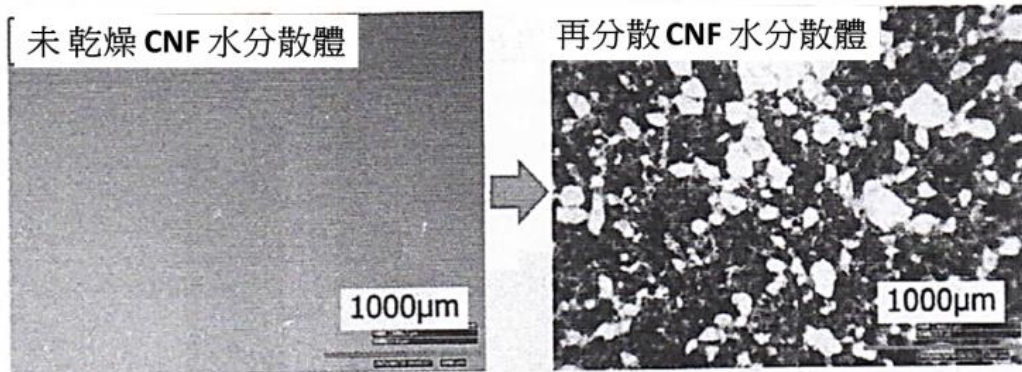


圖 4. 墨汁添加 CM 化 CNF 水分散體的光學顯微鏡觀察(x100)

(三)、pH 調整的效果

CM 化 CNF 水分散體的 ξ 電位因 pH 而異，在 pH=9 附近具負電荷的極大值而顯示具最大的靜電斥力(如圖 5)。調整 pH=9 的 CM 化 CNF 水分散體的乾燥品的再分散性較未調

整 pH=6.5 的 CM 化 CNF 呈往改善的提升，經 pH 調整 CM 化 CNF 水分散體的透明度的復原率自 93% 提升到 98%，其凝集物也呈減少的趨勢如圖 6。

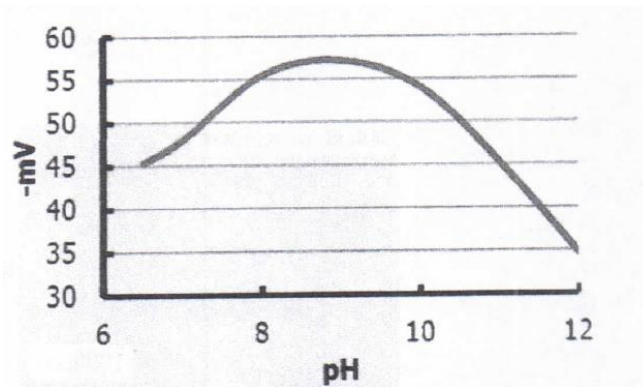


圖 5. pH 對 CNF 水分散體 Zeta 電位的影響

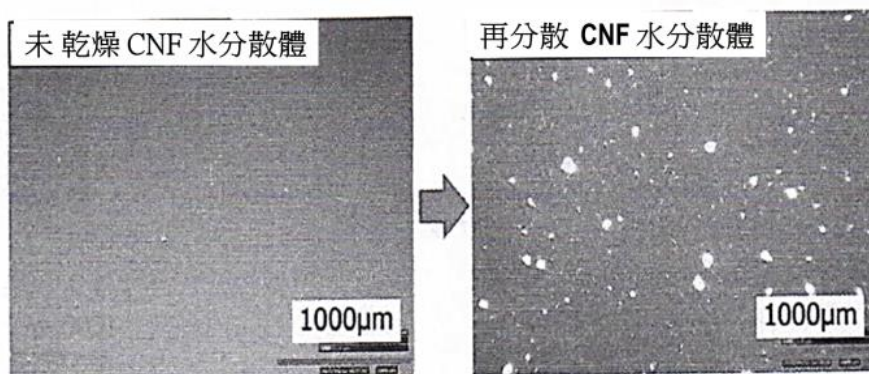


圖 6. pH 調整對 CNF 水分散體的光學顯微鏡觀察(X100)

(四)、添加 CMC 的效果

為提高 CM 化 CNF 之負電荷為目的，進行在乾燥前 CNF 添加 CMC。添加取代度與分子量不同的 CMC 所得到的未乾燥 CNF 水分散體的 ζ 電位顯示如圖 7。添加具負電荷的 CMC 其分子量越大，DS 越高者其 ζ 電位雖呈越高的傾向，但在

在大約 -70 mV 左右為止則呈漸近。由於添加 CMC 使勁電斥力變大的效果與乾燥時使鄰接的 CNF 分子間所引起的立體障害，而達到阻礙凝集的效果。此外，尤其是其高吸水性也可期待在再分散時對水具甚高滲透效果。

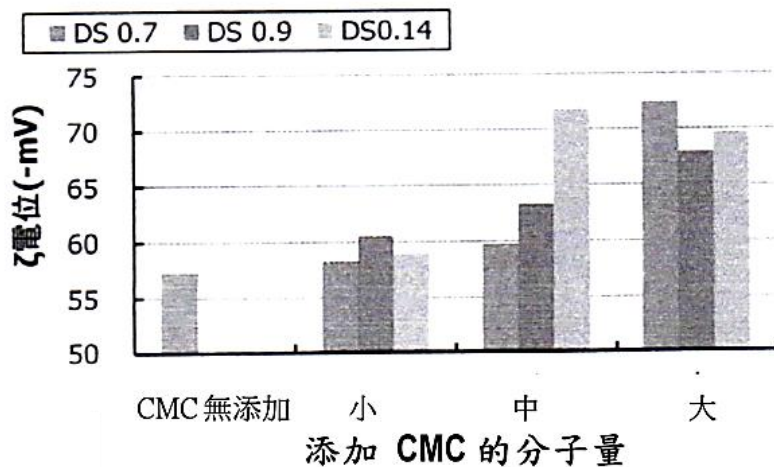


圖 7. 添加 CMC 對 CM 化 CNF Zeta 電位的影響

比較進行如上述添加 CMC 的 CM 化 CNF 的未乾燥 CNF 水分散體與再分散 CNF 水分散體的添加墨汁組的光學顯微鏡觀察試驗。觀察結果如圖 8，再分散 CNF 水分散體的透明度復原率為 100%。選擇適切的 CMC 的添加，對粉末化 CNF

的再分散 CNF 水分散體中的幾乎無凝集體發生，其觸變性、碳酸鈣的懸濁分散安定性等機能性質均與未乾燥 CNF 水分散體有相同(圖 9)。

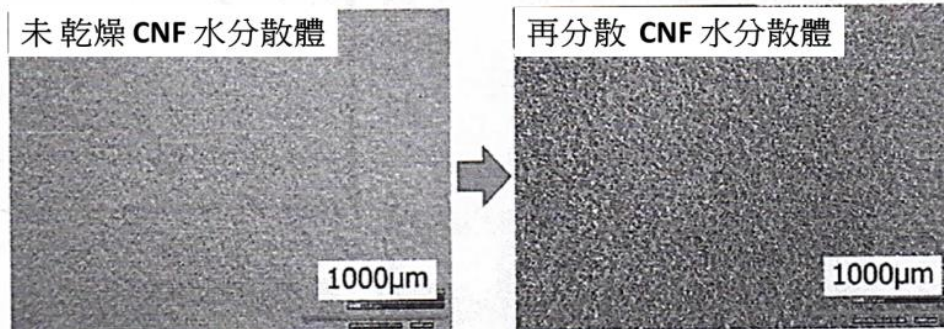


圖 8. 添加 CMC 對 CNF 水分散體的光學顯微鏡觀察(X100)

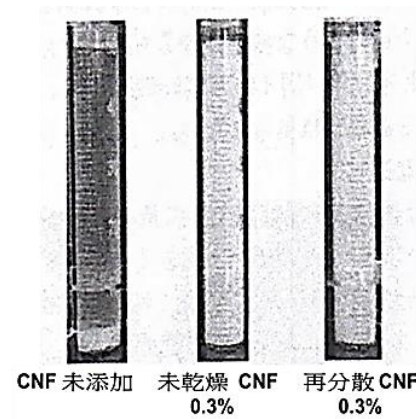
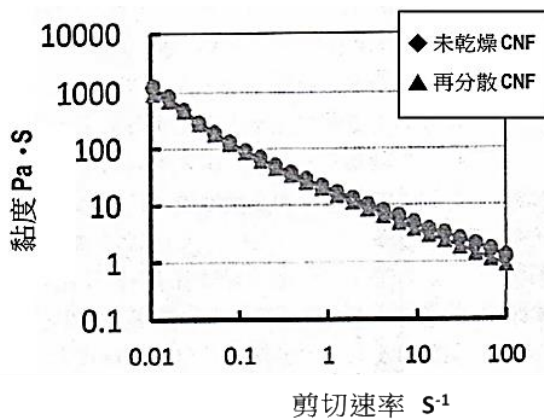


圖 9. CM 化 CNF 水分散體的觸變性與碳酸鈣的懸濁分散安定性

四、結論

本文說明粉末化纖維素奈米纖維的製造方法，為了防止 CNF 在乾燥時凝集的手法，首先在將原料紙漿進行化學變性、並藉由調整 CNF 水分散體 pH、配合添加適當的 CMC (取代度，分子量)等進行處理。可製得在乾燥後，再度以水分散時與原有的未乾燥 CM 化 CNF 水分散體具有相同 CNF 特性。所得到的粉末化乾燥製品的操作容易性及對水的高滲透性而使再分散容易。

五、參考文獻

1. Abe K., S. Iwamoto and H. Yano 2007 Obtaining

Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. *Biomacromolecules* (10): 3276-3278

2. Isogai A., Saito T., Fukuzumi H. 2011 TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* 3: 71-85

3. 中谷丈史, 佐藤伸治 2018 粉末化纖維素奈米纖維的製造方法。紙パ技協誌 72(2): 197-201

* 蘇裕昌 國立中興大學森林學系教授 通訊作者

* Yu-Chang Su, Professor of Division of Forestry, National Chung Hsing University. Corresponding Author