

微纖毛化纖維素的添加對漿料濾水性及成紙強度的影響

蘇裕昌*、陳姿姵**

Effect of Microfibrillated Cellulose Addition on the Drainage of Kraft Pulp Suspension and Improvement on Paper Strength

Yu-Chang Su*、Tzu-Wen Chen**

Summary

As wood fibers are disintegrated, and mechanically dispersed to fibrillar level, typically in water, the suspension is called microfibrillated cellulose (MFC). The lateral dimension of a microfibril is estimated to be 3–20 nm. MFC can form a stable suspension and provides a variety of uses, and can be added to the pulp slurry as a paper strength enhancer. Different types of microfibrillated cellulose (MFC) and fines suspensions were produced, characterized, and added to papermaking pulp suspensions. High and medium molar mass cationic polyelectrolytes were used as fixatives. The drainage behavior of the pulp suspensions with additives were evaluated against the strength properties of hand sheets made thereof. The effects of fixative type, dosage and type of fibrillar material on drainage were examined. All the MFC and fines samples produced had clearly different properties due to their dissimilar production methods, and they also introduced specific responses on the measured drainage and paper strength. Generally, the addition of MFC decreased the drainage rate of pulp suspension and increased the strength of paper. However, it was shown that by optimum selection of materials and process conditions an enhancement of the strength properties could be achieved without deteriorating the drainage.

Key words: Microfibrillated Cellulose、Paper Strength、Drainage

一、緒言

纖維細胞壁(依纖維的來源及測定的方法不同)其主要構成單元為膠狀層與束狀的微纖毛，微纖毛的寬度約為3–20 nm(Ale'n 2000; Davies and Harris 2003; Pääkko et al. 2007, 2008; Ahola et al. 2008b; Wa°gberg et al. 2008)。一條微纖毛是由微細結晶束(Elementary fibril)接合或是再與其他木材成分如半纖維素、蛋白質、果膠及木質素等所包覆(Somerville et al. 2004; Ding and Himmel 2006)。在高等植物中最小的纖維素構成單元為微細結晶束，微細結晶束在不定型區與結晶區約由36個平行排列且以氫鍵結合的纖維素分子所組成，其寬度大約為2–4 nm。

當木材的纖維在水中被分散成微纖毛時，此懸浮液稱為微纖毛化的纖維素(Microfibrillated cellulose; MFC)(Turbak et al. 1983; Wa°gberg et al. 2008)，有時亦被稱之為奈米纖維素

(Nanofibrillar cellulose; NFC)。NFC與MFC的不同是由於在帶化的過程粒子的直徑差異，但在許多文獻中會有MFC與NFC混用的情形。未經額外處理和分離的MFC通常呈複雜的膠態懸浮液，其物理性質與一般肉眼可見的纖維紙漿的纖維素有顯著的不同，而根據原料的種類及製造的方法在化學性質上也有明顯的不同。由於微纖維有極大的比表面積、與大的長寬比，即使在非常稀薄的懸浮液形成假性的網狀構造。造紙用的微細纖維(Fines)定義為在固-液分離的過程，可以通過200 mesh網目的纖維碎片稱之，其通常由複雜且不均一的物質組成。

MFC可以形成穩定的液體懸浮液並可提供多種用途，如：食品的增稠劑、乳化劑或添加劑、油漆、塗料、化妝品及醫療產品。近來常以酵素水解和機械剪切力分解木漿製造MFC，並在造紙過程中添加MFC可以提高紙張的物理性能和力學性質。雖然目前一般常藉由添加紙力增強劑的方式提升

紙力，但可能會造成纖維凝集問題，甚至會有游離甲醛的釋出，而造成使用上的限制。因此，MFC做為複合的補強材料被廣泛的研究，因為其具有許多優點，包括：性質優越(天然、低成本、衛生安全及可再生性)、和製程簡便(製造過程中的自由性和降低金屬及陶瓷元件磨損)，並可應用於汽車結構部件、航運包裝箱和貨架、玩具、儲物箱、戶外家具以及生物醫用材料等。

以機械方法取得木材中的奈米纖維素可追溯到80年代，以均質化處理木漿使其開啟微結構—微纖毛，其中漂白硫酸鹽紙漿常被當作生產MFC的原料。雖然木材是纖維素纖維最重要的來源，但是有許多行業如：建築、家具、紙漿和造紙工業也使用相同的原料，因此，從農作物如：亞麻、大麻、劍麻或其他副產物製造的MFC越來越受到重視。由於非木植物纖維所含的木質素比木材少，因此在漂白的需求較低。其他農業副產品如：玉米、小麥、水稻、高粱、大麥、甘蔗、鳳梨、香蕉和椰子等的植物各部也可以用來作為原料使用。

紙張機械性質是由纖維強度、纖維間的鍵結形成程度、和鍵結的強度所影響。纖維之間如果沒有鍵結，則無法形成網狀構造。在造紙的過程中，當纖維從水或其他極性液體中乾燥時，纖維素纖維間傾向於互相結合。顆粒的表面積大小會影響膠體的結合和機械交聯程度的多寡(Campbell 1959)。在瀘水時，纖毛的脫水收縮使纖維間更緊密，並且可促使氫鍵在表面的結合(Retulainen et al.1998)。由於纖維素纖毛具有較大的表面積，因此可提升纖維間的鍵結並且可以分散受到外力時所產生的應力(Retulainen et al.1993a; Lobben 1978)。打漿作業在製造高品質紙漿中佔相當重要的一環，因造紙中所使用的化學漿通常經過打漿以改善纖維的柔韌性和形成纖維間的鍵結能力(Eklund and Lindström 1991)，也可用來改變其他性質，像是交織、吸水性、孔隙率、和光學性質等。但是也有一些過度打漿所造成的不良效果，如：瀘水時阻力增加、紙張性質降低(撕裂強度、透氣度、鬆度、吸水性、不透明度、白度、光散射性等)、能源的消耗增加和增加設備的要求(Lumiainen 1998)。因此，不同的原料和紙張的品質會有不同的最適打漿方法及打漿度。另外，也可藉由添加親水性乾強劑，使纖維間的鍵結數增加而提升紙張強度，例如：澱粉，即為最古老且最廣泛使用的乾強劑之一，通常藉由含有四級銨鹽類的環氧試劑而使澱粉陽離子化，除了可以提高在纖維上的固著而提升強度外，陽離子澱粉(Cationic starch；CS)還扮演留存助劑的角色，可在纖維網狀構造上協助捕捉

小型顆粒。

瀘水會影響紙機的生產效率(Norell et al. 1999)，抄紙時要提升紙張的物理性質而同時不損害瀘水性是相當困難的。與纖維結合的水包括自由水、吸著水和結合水等，自由水存在於孔隙及毛細管內，而吸著水藉由氫鍵及凡得瓦爾力與纖維表面緊密地結合，結合水則是成為固體粒子的化學或結晶結構的一部份。其中主要與纖維結合的水為自由水，且在濕端的成形部與真空部容易移除。吸著水和結合水的去除需要增加壓力差及溫度，可在壓榨部與乾燥部將其去除。然而，添加MFC雖可提升紙力，但目前並未針對其對紙漿的瀘水性進行評估，在工業應用中，MFC的強保水性具有其優勢，因此必須徹底了解添加MFC對於瀘水性和強度的提升之間的相關性，以促進此生物材料的廣泛利用。

本文將觀察MFC的形態，並研究使用再生紙製造MFC的可行性、不同類型的MFC和微細纖維的添加對於紙漿懸浮液的瀘水性質的影響，及抄成紙後的紙匹強度性質，並在強度試驗中添加陽離子澱粉作為固著劑。

二、材料與方法

(一)試驗材料

1. 高分子電解質

陽離子性聚二甲基二烯丙基氯化銨 (Cationic poly-diallyldimethylammonium chloride；PDADMAC)和陽離子性澱粉 (Cationic starch；CS)由芬蘭的Ciba Specialty Chemicals公司提供。三種不同類型的陽離子變性的直鏈聚丙烯醯胺(Cationic polyacrylamides；C-PAM)是由芬蘭Kemira Oyj公司提供。高分子電解質的詳細性能列於表1。PDADMAC 和C-PAM分別稀釋到4.37 g / L和0.5 g / L的操作濃度。CS在100 kPa下煮沸並煮熟(糊化)，經30 min的熟化時間並待其冷卻後稀釋至2 g / L的濃度。

2. 紙漿

(1) 無氯元素(Element chlorine free，ECF)漂白之針葉樹硫酸鹽紙漿

原料為歐洲赤松，由芬蘭紙漿廠提供。此紙漿用於手抄紙、瀘水測試及微細纖維的製造，其叩解度為12°SR (C.S.F約為794 mL)。針葉樹紙漿經膨潤、散漿並根據SCAN-C 25：76標準利用荷蘭式打漿機打漿至所需叩解度，並在20%的濃

度下儲存。紙漿利用鹽酸處理去除任何殘留的金屬離子，並將紙漿樣品洗滌至形成鈉鹽。藉由使用具有200 mesh網目的Bauer McNett設備，將打漿60 min產生的微細纖維移除。紙

漿的性質列於表2。使用前須根據SCAN-C 18:65的方法將紙漿樣品稀釋到離解所需濃度。

表1. 高分子電解質的性質(Taipale et al. 2010)

Polyelectrolyte	Molar mass (Mg/mol)	Charge density (meq/g)	Degree of substitution(DS)
PDADMAC	0.3	5.15; 6.19	1
CS	200	0.23	0.035
LMW-LC C-PAM	1.5	1.45	0.12
LMW-HC C-PAM	1.5	4.02	0.44
HMW-HC C-PAM	4.0	5.31	0.70

(2) 用來評估再生纖維製造MFC的可行性實驗中所使用的漂白闊葉樹及針葉樹硫酸鹽紙漿由美國東南部的造紙廠提供。

表2. 不同打漿程度紙漿的性質(Taipale et al. 2010)

Beating	Drainability(°SR)	Average fiber length(mm)	Fines content(%)
None	12	2.16	3.10
10 min	13	2.13	3.40
15 min	14	2.12	3.70
20 min	15	2.16	3.53
30 min	18	2.15	3.67
60 min	31	2.08	4.13
60min ^a	13	2.19	0.21

60min^a: 移除微細纖維後的紙漿

3. 微細纖維

針葉樹紙漿以5%的濃度散漿75 min後將紙漿以自來水稀釋到2.9%濃度並在打漿機中磨漿處理15 min，叩解度為29°SR。磨漿後將懸浮液稀釋到1%的濃度，透過振動分離器使微細纖維從纖維中分離，此振動分離器配有230 mesh網目的不鏽鋼篩網。濾液靜置三天後，上清液被濾出並收集微細纖維。取2000 g 的微細纖維液離心5 min，並將上清液倒出。微細纖維在此過程的收率約為置入紙漿重的5%，此微細纖維簡稱為漂白硫酸鹽漿的微細纖維(BKP fines)。

4. 未變性的MFC

ECF漂白闊葉樹硫酸鹽紙漿的原料為樺木，芬蘭紙漿廠

提供，濃度約20%。此紙漿用磨漿機預先磨漿處理，其叩解度為93°SR。接著利用Microfluidics M700流體設備進行分解，良好分散的紙漿先通過兩個串聯的Z形槽(直徑500和200µm)，然後再進入另一對較小的槽中(直徑500和100µm)，進料的濃度為1.5–2%，其操作壓力為184 MPa。紙漿分別通過4次和10次流體設備處理的樣品分別簡稱為MFCF4和MFCF10。而樣品MFCM5由超細微粒摩擦粉碎機Masuko Super Masscolloider MKZA10-15 J研磨闊葉樹紙漿所製備，其所用的粉碎機配有碳化矽研磨石(MKE10-46)，研磨石的間隙為100 µm，紙漿濃度為1.3%，紙漿共通過5次研磨處理，簡稱為MFCM5。

5. 變性MFC

羧甲基化的闊葉樹紙漿由相同批次的未變性MFC進行羧甲基化變性，後再將樣品藉由上述方法流體化處理4次，羧甲基化可幫助漿流通過流體化的槽體，所以可使用較高的進料濃度(4–5%)，此羧甲基化的MFC樣品簡稱為CMMFCF4。

(二)試驗方法

在使用MFC與微細纖維樣品前，需先用超音波均質機以25%的振幅震盪120秒將樣品打散。將pH值調整至8，鹽的濃度分別調整至9 mM NaCl 與 1 mM NaHCO₃，用來作為手抄紙、濾水實驗和Zeta電位之測量。

1. 手抄紙

將陽離子澱粉加入纖維懸浮液，添加量為絕乾紙漿重的15 mg/g，以500 rpm的轉速攪拌15 min後加入已知量的MFC、或微細纖維，添加量為0–100 mg/g。再次攪拌15 min

後，利用抄紙機進行抄紙。目標基重為 60 g/m^2 其中包含添加的MFC或微細纖維。成形後將手抄紙在 420 kPa 壓力下壓榨 4 min ，接著在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘乾 3 min 。此方法是根據標準SCAN-C26：76和SCANM5：76，除了乾燥的方法。乾燥的手抄紙根據標準SCAN-P2：75調整，決定紙張性質為基重(SCAN-P 6：75)、厚度(SCAN-P 7：75)、密度(基重/厚度)、抗張強度(SCAN-P 38：80)、層間剝離強度(Scott Bond, Tappi Test Method T 569 pm-00)和透氣度(Bendtsen, SCAN-P 60：87)。

2. 濾水性試驗

紙漿懸浮液的濾水性以動態濾水儀測量(Dynamic Drainage Analyzer；DDA)。調整紙漿濃度在最後加入MFC或微細纖維時為 3 g/L ，之後在 500 rpm 下攪拌 1 min 。將已知量的陽離子澱粉(15 mg/g)加入懸浮液中，攪拌 15 min 後加入已知量($0-100 \text{ mg/g}$)的MFC、或微細纖維，接著攪拌 1 min 後停止，並打開濾水閥濾水並紀錄濾水時間。MFC和微細纖維的溶液濃度為 2 g/L 。每次測試時該懸浮液的總體積為 800 mL 。DDA測量時的真空度保持在 0.10 bar ，使用 400 mesh 網目的不鏽鋼濾網。參考試驗以相同方法進行但不添加MFC、微細纖維和陽離子澱粉等，此法處理時紙漿懸浮液會有一定量的成分損失。

不同的陽離子性高分子電解質(CS、PDADMAC和不同等級的C-PAMs)在濾水性試驗中使用相同的方法互相比較，但使用 0.15 bar 的真空度與 200 mesh 的濾網。陽離子性高分子電解質的添加量是依據其電荷密度(如表1)。

3. MFC和微細纖維的樣品之特性

(1) Zeta電位的測定

使用Coulter Delsa 440 設備(Beckman Coulter Inc., Brea, CA, USA)測定Zeta電位。樣品在測量前先利用 100 mesh 網目的不鏽鋼濾網過濾，避免阻塞毛細管。

(2)樣品的尺寸與型態

a. 原子力顯微鏡(Atomic force microscope；AFM)

樣品的尺寸與型態利用原子力顯微鏡觀察，濃度 0.05 g/L 的樣品滴在新鮮的雲母片表面，並在室溫下氣乾一晚，使用多模式的掃描探針顯微鏡(備有矽製懸臂，其曲率小於 10 nm ，尖端高度 $15-20 \text{ nm}$ ，錐角小於 30°)。在空氣中以敲擊模式(Tapping mode)從樣品上5個不同的區域進行圖像掃描。

b. 低溫穿透電子顯微鏡(Cryo-electron microscopy；Cryo-TEM)

低溫穿透電子顯微鏡(Cryo-TEM)將MFC的樣品成像，包括型態、凝集、方向和尺寸。在樣品製備前，先將 200 mesh 目的多孔碳箔的銅網用氧和氫離子處理。條件如下：處理時間 30 s 、目標真空度 70 mTorr (9.3 Pa)、目標功率 50 W 、氧的流量為 27.5 sccm (cm^3/min in STP, NIST)，氫的流量為 6.4 sccm 。將離子處理過的網放入FEI Vitrobot(FEI Company, Hillsboro, OR, USA)，其內維持室溫及 100% 的相對溼度。將 $1 \mu\text{L}$ 的樣品溶液以 1 g/L 的濃度(CMMFCF4的濃度為 0.05 g/L)加到網上，將過量的樣品吸除。以 $1:1$ 液態丙烷乙烷混合物，將樣品冷卻到 -180°C 之間使樣品玻璃化。將樣品移到顯微鏡下，成像的過程中持續地被冷卻(-188°C)。

(3)奈米尺寸的物質含量

奈米尺寸的物質含量是以重量分析法測定(Ahola et al. 2008b)。 1.54 g/L 的懸浮液中取 48 mL 利用超聲波分散後分成四個離心管，利用超速離心機搭配 70 Ti 轉子以 10400 rpm (約 10000 倍的重力加速度)離心 45 min 。以重量分析法測定離心後上清液中的固形分，並且與整個樣品中的固形分有關聯。

4. 紙漿樣品的特性

紙漿樣品中，平均纖維長度和微細纖維的含量由Kajaani Fiber Lab測定。紙漿的叩解度($^\circ\text{SR}$)根據ISO 5267- 1：1999標準測定。

5. MFC薄膜

將MFC漿料放置在超音波震盪 10 min ，隨後以手搖震盪去除夾帶的空氣。將一部分的漿料緩慢地倒入培養皿中，乾燥後即產生單位面積重量約為 30 g/m^2 的薄膜。乾燥薄膜放置於 23°C 、 $\text{RH } 50\%$ 下調製並進行乾燥。

薄膜厚度和粗糙度分別用Lorentzen and Wettre Micrometer 51和Parker Print表面測試儀測量。粗糙度以 3.4 kPa 的夾壓壓力測量薄膜的上層(與空氣接觸的面)和下層(與培養皿接觸的面)。單位面積重量以TAPPI標準T410測定，並由測量的厚度和單位面積重量計算薄膜密度。每個樣品皆測試 10 個點。抗張強度根據TAPPI標準(T404, 1992)由Instron 4411設備測定，樣品寬為 15 mm 、跨距為 25.4 mm 、速度 4 mm/min 。耐折力由麻省理工耐折力試驗機進行測試(T511, 1996)，每個樣品皆測量 3 個點。

三、結果與討論

測量Zeta電位、超高速離心、沉澱和顯微成像表現MFC

和微細纖維的特性。濾水速率在不同MFC含量和不同的陽離子聚電解質進行研究。由含有紙漿、陽離子澱粉、MFC和微細纖維的懸浮液製造手抄紙，並測試其強度，並比較相對的濾水速率。

(一) MFC與微細纖維的性質

製備微纖毛方法的不同使MFC具有不同性質，其性質總結於表3。根據Zeta電位的測量，BKP微細纖維具有較低的荷電，而羧甲基化的MFC(CMMFCF4)具有比其他的MFC樣品有較高的荷電濃度。BKP微細纖維是由松樹紙漿製造，而其他樣品則是由樺木的紙漿製造，這可解釋為何BKP微細纖維的荷電較低。CMMFCF4具有最強的陰離子性，同時其奈米級的物質含量為最高(透過重量分析法測定)。顯然，羧甲基化導致陰離子性荷電量的增加，形成之羧基基團提高了帶化的效果，和纖毛懸浮液的穩定性。而BKP微細纖維經過傳統磨漿機帶化後，具有含量比MFCM5高的奈米級物質，此MFCM5是使用超細微粒摩擦粉碎機製造，但奈米級物質含量最低，推論可能因為BKP微細纖維在分離時通過濾網並去除了粗糙的碎片，但此類碎片還存在於MFCM5中，因此相對地降低了其奈米級物質的含量。另外，MFCM5中的微細纖維可能會聚集或互相纏繞，且在離心時沉澱，這也造成其奈米級物質含量的減少。

表3. MFC和微細纖維樣品的性質(Taipale et al. 2010)

Sample	Z-potential (mV)	Nano-sized material content (% w/w)
BKP fines	-6.2	12.8
MFCM5	-8.1	3.1
MFCF4	-8.3	18.1
MFCF10	-8.1	29.4
CMMFCF4	-16.2	39.9

樣品在玻璃管中沉降48小時後可用肉眼觀察(圖1)。BKP微細纖維分層呈粗糙的帶化部分和上清液二層，其體積約各占50%。MFCM5和MFCF4的樣品只有輕微沉降，上清液約為體積的5%。在CMMFCF4的底部發現有薄層沉積物顆粒，而MFCF10沒有發現沉澱。藉由AFM進一步分析CMMFCF4中沉積物的外觀，發現主要是由粗糙的微纖毛所組成。此結果顯示，BKP微細纖維的尺寸最大，而MFCM5因其纖毛的不完全解離所以奈米級物質含量最少。然而，透過重量分析法，發現BKP微細纖維的上清液中有大量的奈米級物質存在。



圖1. 各樣品懸浮液沉降48小時的狀態(Taipale et al. 2010)

- (1) BKP的微細纖維、(2)MFCM5(研磨處理5次)、(3)MFCF4(微流體化處理4次)、(4)CMMFCF4(變性後微流體化處理4次)、(5)MFCF10(微流體化處理10次)。

樣品的微結構由AFM和Cryo-TEM進一步解析(圖2、圖3)。BKP的微細纖維(圖2a)之組成為粗糙的纖毛，而MFCF10(圖2d)因為有通過10次的流體化處理，而使其具有最細的纖毛及最均質的外觀。CMMFCF4由於是羧甲基化後的結果，在通過4次流體化後其具有非常細的纖毛。然而，仍可在此樣品中發現一些較粗的纖毛。當比較AFM圖像和Cryo-TEM的顯微照片時，可以看出AFM的圖像中有較大的纖毛，這類纖毛實際上是由許多微纖毛緊密地並行連在一起。MFCF10的纖毛(圖3d)被分解成獨立的微纖毛或是變成由約5-20個微纖維所組成的小型纖毛。然而，在MFCF4(圖3b)和BKP微細纖維(圖3a)中的微纖維主要存在於由十到百個微纖維所組成的大型纖維束；BKP微細纖維顯然有最寬的纖維束。羧甲基化似乎影響了纖毛的結構(圖3c)，AFM圖像(圖2c)顯示出一個相當異質的樣品，含有厚且長的微纖毛束，以及非常細且不規則的纖毛所組成的交織網狀構造。羧甲基化的CMMFCF4(圖3c)樣品其Cryo-TEM顯微影像顯示出較短的膨鬆纖毛，且具有較多的結。單一微纖毛的寬度從Cryo-TEM顯微測定的數據約為6 nm，而AFM圖像約11 nm。應當注意的是，這兩種顯微法的測試樣品製備方式不同(玻璃化或空氣乾燥)以及AFM針尖的橫向尺寸較大是導致測定結果的差異(Ale'n 2000; Davies and Harris 2003; Pääkko" et al. 2007, 2008; Ahola et al. 2008a; Wa°gberg et al. 2008)。

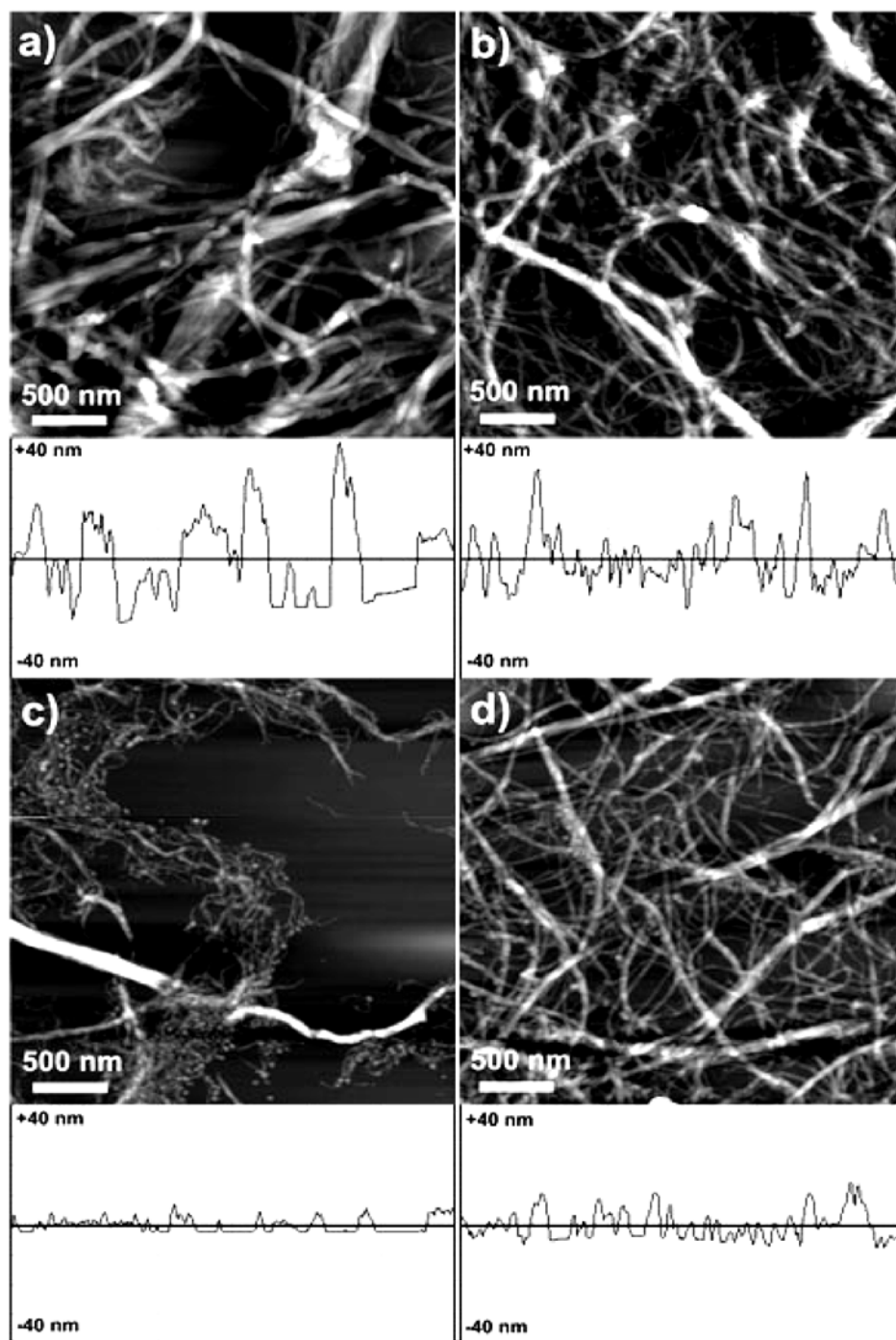


圖2. 各種微纖毛的AFM顯微照片(Taipale et al. 2010)

(a) BKP微細纖維、(b) MFCF4(微流體化處理4次)、(c) CMMFCF4(變性後微流體化處理4次)、(d) MFCF10(微流體化處理10次)

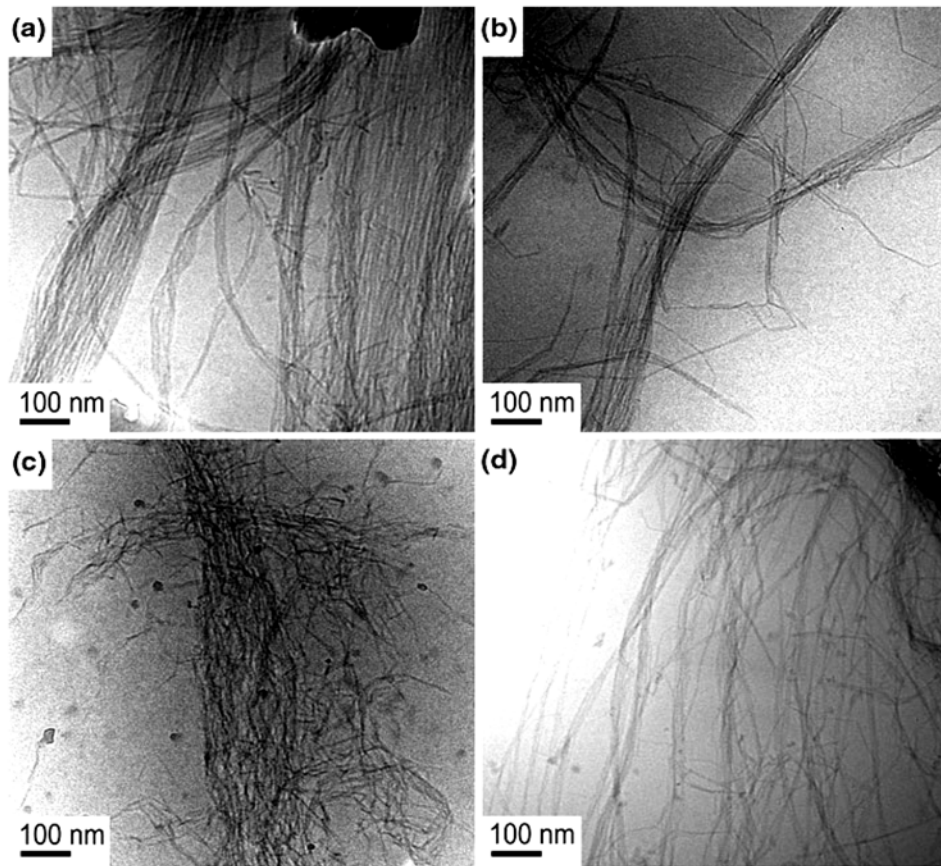


圖3. 各種微纖毛的Cryo- TEM顯微影像(Taipale et al. 2010)

(a) BKP微細纖維 (b) MFCF4(微流體化處理4次) (c) CMMFCF4(變性後微流體化處理4次)(d) MFCF10(微流體化處理10次)

(二)紙漿中有添加MFC對濾水性的影響

使用MFCF10樣品評估MFC添加量對於濾水性的影響，使用MFCM5探討不同高分子電解質的效果。使用DDA測量濾水時間並使用真空輔助濾水，因此與oSR和CSF的測定不同。硫酸鹽紙漿和MFC與微細纖維都是分散在水中的陰離子，所以會有斥力而互相排斥，本研究中使用不同的陽離子性高分子電解質(留存助劑)能促使MFC和微細纖維留存在纖維的網狀結構上。

圖4顯示了MFC的含量和濾水性之間的相關性。濾水時間的增加與MFC的含量呈直線相關。MFC藉由CS保留在纖維基質上，降低可用的孔隙，因而增加濾水時間。MFC同時也增加了紙漿懸浮液的總表面積，並藉由氫鍵提高了保水率。

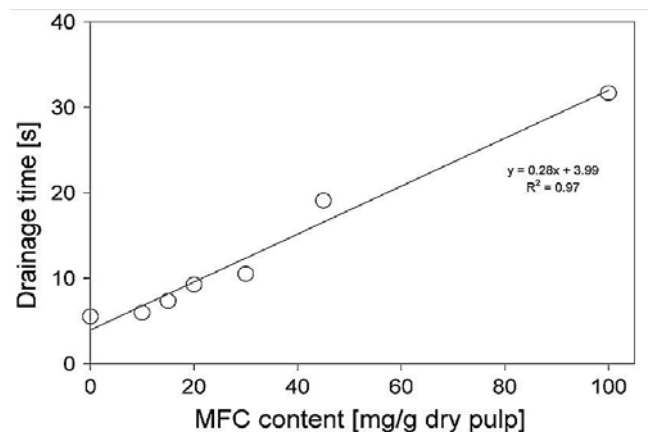


圖4. MFC(MFCF10，經微流體化處理10次)的含量對於漿液濾水時間的影響(Taipale et al. 2010)

不同陽離子性高分子電解質在MFC的添加量不同時對於濾水時間的影響如圖5。用來比較的試驗中，其中一個是打漿60 min並含有微細纖維(圖5a)，另一個則是一樣打漿60 min但去除微細纖維(圖5b)。添加不同MFC對濾水效果顯示於圖中。顯然，高分子電解質的種類強烈影響含有微細纖維的懸浮液之濾水時間。高分子電解質的分子量和電荷密度是重要的因素。高分子量的C-PAMs可以與添加的MFC形成厚且鬆散的粘彈性層。顯然，增加了網狀構造的保水能力而有較低的濾水速度。低分子量、高電荷密度的PDADMAC吸附在平面的構型，且同時中和了纖維微結構的電荷。這導致高分子電解質和MFC的吸附層較薄，使濾水速度較快。此外，高度接枝化的CS具有高分子量低電荷密度，僅使濾水速度略有下降。事實上，適度的CS使用量可改善濾水性。由圖5a、b的比較，可看出懸浮液中是否有微細纖維的存在是重要的影響因子，去除紙漿中的微細纖維可降低濾水時間。

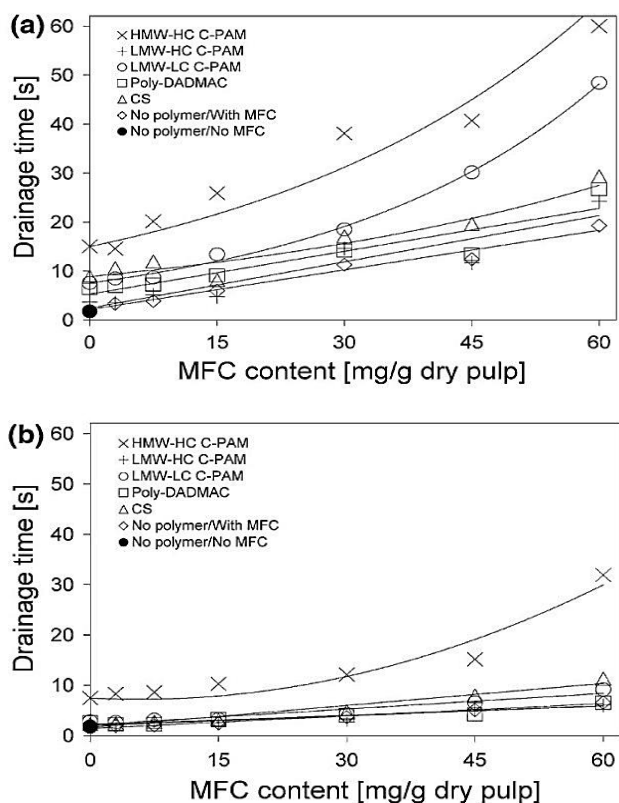


圖5. 不同陽離子性高分子電解質的對於濾水的影響(Taipale et al. 2010)

(a) 漿液中含微細纖維、(b) 漿液中不含微細纖維

(三) 漿料的濾水性和成紙強度間的相關性

正如預期，MFC具有較大的比表面積，添加MFC可增加纖維間鍵結數而提升紙張強度性質(圖6a、b)。抗張強度相對於MFC添加量的增加呈線性關係。單纖維的抗張強度比纖維間的鍵結或斷開機械性的纏繞所需的力要高得多。因此，可以透過增加鍵結的數目或機械性的纏繞來提升纖維網狀構造的強度。增加鍵結數目防止纖維滑動，並導致更高強度的纖維網狀構造。本抗張強度試驗中沒有達到局部最大值，這意味沒有超過單根纖維的強度，添加MFC對抗張強度的改善與前述的打漿(Lumiainen 1998)及添加微細纖維(Taniguchi and Okamura 1998; Krogerus et al. 2002; Retulainen et al. 2002; Yano and Nakahara 2004; Berglund 2005; Ahola et al. 2008a; Henriksson et al. 2008; Pääkko et al. 2008; Zimmermann et al. 2010)有相同之趨勢與結果。

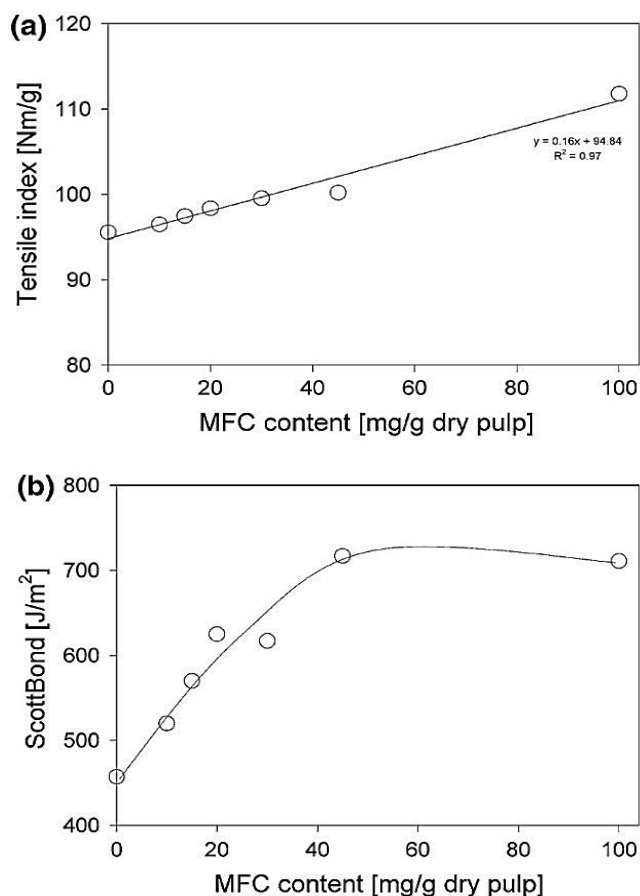


圖6. 不同MFC添加量對於(a)抗張指數、(b)層間剝離強度的影響(Taipale et al. 2010)

與之相反的，層間剝離強度隨著MFC的添加量而呈直線增加直到最大值。在低MFC添加量時，層間剝離強度的增加可以等同於抗張強度的發展。與此相反，在較高的MFC添加量時，破裂面的纖毛比例增加而降低了纖維的比例，使的破裂面斷裂所需的能量較低，並且限制層間剝離強度增加。抗張強度中添加100 mg/g的MFC提升17%的強度，而層間剝離

強度測試中添加MFC 45 mg/g可使強度增加57%。

打漿的重點之一是提高紙張強度但不損失濾水效率為原則。因此，進行了紙張性質和濾水時間的相關性研究(圖7)。抗張強度和濾水時間皆與MFC的含量呈線性關係。然而，層間剝離強度(圖7b)在MFC含量超過45 mg/g後就不會增加，甚至會拉長濾水的時間。

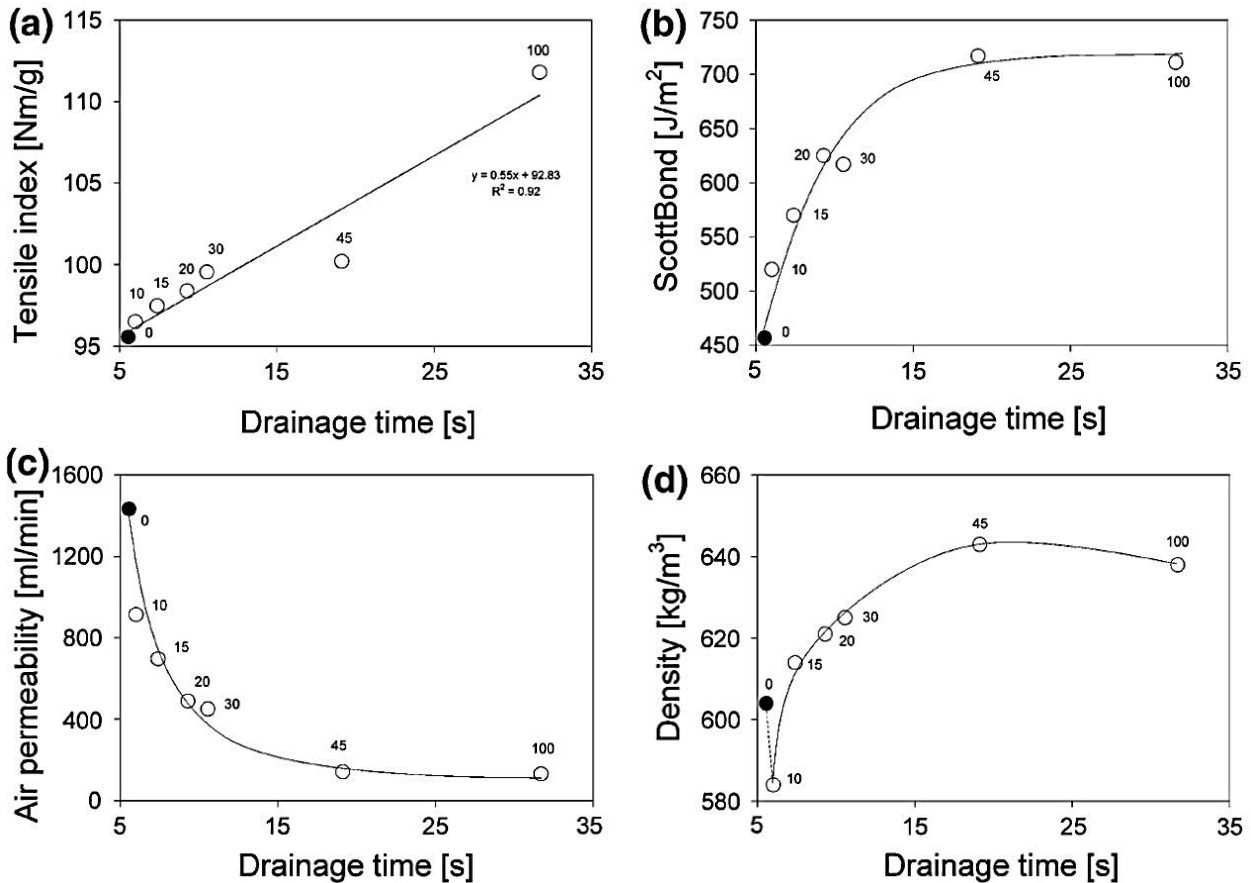


圖7. 不同MFC添加量對紙張性質的影響(Taipale et al. 2010)

(a)抗張指數、(b) 層間剝離強度、(c)透氣度、(d)密度

紙的透氣度不僅表示紙張的孔隙率(孔隙體積/總體積)，而且表示網狀結構的緻密度。在造紙過程中增加打漿可以增加紙張的密度而導致透氣度的降低(Lumiainen 1998)，主要原因與纖維帚化、纖維柔韌性和微細纖維的產生有關。透過增加MFC的添加量的效果示於圖7c、d。當抗張強度和密度(圖7a、d)進行比較，它們之間的關係主要是線性的，直到MFC的含量達到45 mg/g。抗張強度在MFC添加量為100 mg/g時進一步增加，但密度卻沒有類似的趨勢，可能是因為纖維與MFC的碎片在濾水過程中形成層狀，或是陽離子電荷被

MFC吸著而消耗之故。上述實驗中最佳的MFC添加量約為30 mg/g，在此用量下，紙張強度有顯著的改善而不太損失濾水速率，進一步增加MFC的含量則會導致濾水時間增長。

(四)MFC和微細纖維對於濾水性和紙力的關係

以上討論了不同MFC的性能，也有人指出添加CS和MFC可提高紙張強度。但發現添加MFC會降低漿料的濾水性，因此進一步的研究澱粉、MFC的添加及MFC的種類對於濾水及強度的影響結果與單獨打漿、無添加助劑的漿料間進行比較(圖8)。

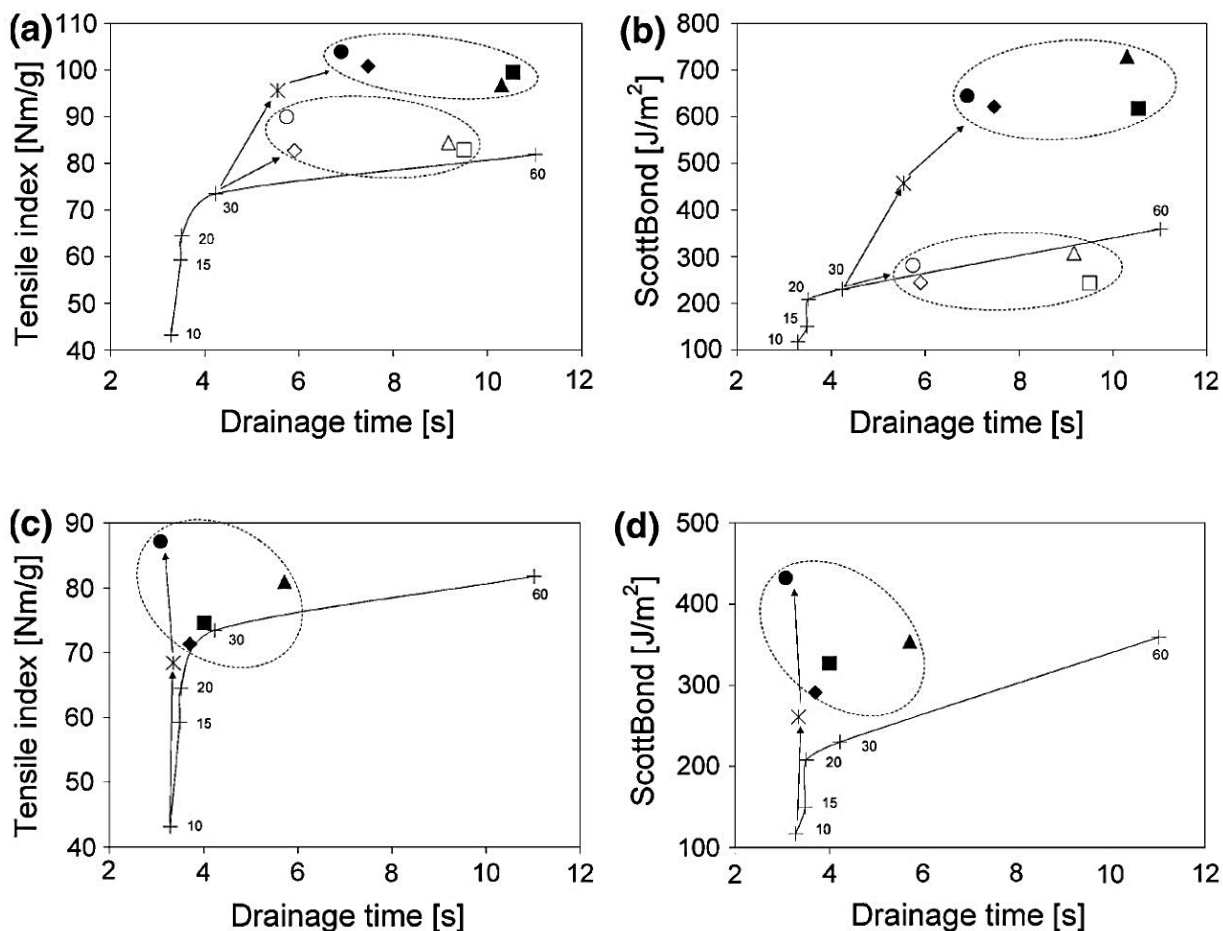


圖8 a、b. 不同MFC類型對於打漿30 min紙漿的影響(Taipale et al. 2010)

(a)抗張強度、(b) 層間剝離強度(實心記號為有加入CS作為留存助劑，空心記號則無添加CS)

圖8c、d. 不同MFC類型對於打漿10 min紙漿的影響(Taipale et al. 2010)

(c)抗張強度、(d) 層間剝離強度(無添加任何助劑以+號表示，分別為打漿10、15、20、30和60 min)

* : CS ● : CS和CMMFCF4 ○ : CMMFCF4 ■ : CS和MFCF10 □ : MFCF10

▲ : CS和MFCF4 △ : MFCF4 ◆ : CS和BKP微細纖維 ◇ : BKP微細纖維

正如預期，在加入CS後增加紙張強度也稍微增加瀘水時間，尤其是30 min的打漿。添加MFC而不加入CS，其結果基本上與只有打漿所得到的結果類似(圖8a、b的空心記號)，其抗張強度比只有打漿的值高一些，大概是因為MFC具有較多的帶化，所以比打漿所製造出的纖毛有更高的自由度。同時加入CS和MFC增加了強度性質並遠超過只靠打漿所得到的結果(圖8中實心記號)，添加澱粉和MFC具有加強纖維間鍵結的互補機制(Retulainen et al. 1993a)。

30 min打漿程度(圖8a、b)的瀘水速率強烈依存於所使用的MFC的類型，但是強度並不因MFC類型而異。在MFC和微細纖維類型分為兩組；CMMFCF4和BKP微細纖維比使用

MFCF4和MFCF10有較短的瀘水時間。在強度性能只有些微差異，其中CMMFCF4有最高的抗張強度和MFCF4有最高的層間剝離強度。

相較而言，打漿10 min的漿料懸浮液其瀘水速率較少受MFC的類型影響(圖8c、d)，但強度性質則會因不同MFC而有所影響。羧甲基化MFC(CMMFCF4)在強度和瀘水性能均優，而MFCF4瀘水速度最慢，CMMFCF4添加到10 min打漿的紙漿並以CS作為固著劑，產生了一個特殊的結果，與未添加任何助劑的懸浮液相比，抗張強度加倍，層間剝離強度增加4倍且無瀘水速率下降的情形。透過選擇最佳的MFC和高分子量陽離子性高分子電解質，可以使紙張強度上升且不用損失瀘水效率。

造成此結果的原因是可是設想的，與CPAMs相比，CS具有低取代度(表1)、高度分枝，並且其分子量高但分子迴轉半徑小，因此，較容易固著在纖維表面的薄層上。此外，CMMFCF4的微纖維和微纖維束在羧甲基化和流體化的時候長度變短(圖2c、3c)，尺寸小且高電荷的MFC薄層吸附在CS上，因而MFC的網狀結構是分布在纖維上，而非填充於纖維與纖維的空隙上。比較其他材料時，此現象可能在纖維網狀結構留下孔洞，並可使水自由流動。

另外，還有許多參數和紙張性能涉及造紙的過程，造紙系統的每個條件是非常獨特的，如原料、化學和物理條件。因此，對於每個單獨的過程須仔細考慮其影響結果。然而有趣的是，一般來說強度和濾水性之間的相關性未必恆定。值得注意的是，本研究中MFC或微細纖維添加量僅為3%。另一方面，也有其他人使用1-10%的添加量，更接近目前工作中所用的濃度。由此可以得出結論，紙漿懸浮液的濾水以及其成紙的強度，強烈地被纖維狀材料的類型和處理條件影響。因此，選擇最佳的原料、添加劑和製程有助於提升紙漿懸浮液的造紙潛力。

(五)纖維角質化的影響

纖維角質化(Hornification)是由於纖維素纖維受到乾燥

和再濕潤而使膨潤能力下降，通常會使紙張強度性質下降。為了評估再生漿和再生紙張製造成MFC的可行性，將進行纖維角質化對於加工性的影響和最後使用性質的研究。使用針葉樹及闊葉樹的漂白漿，且樣品將進行完全乾燥使其類似回收紙。經角質化的紙漿會比未乾燥過的紙漿難磨漿，這是因為其表面結構更加緊密，且氫鍵結合數目更多。因為這些鍵結在磨漿時受到破壞且纖維長度急劇地下降，所以並沒有觀察到角質化對於均質化過程的影響，以往的研究表示乾燥過的漿料難以均質化。

纖維角質化降低了漂白針葉樹纖維的一些特性，同時提高了漂白闊葉樹的一些性質。對於針葉樹纖維(乾燥過)而言，其纖維直徑較未乾燥過的大且比表面積較小，而乾燥過的闊葉樹纖維其直徑較大，比表面積較小(與未乾燥過相比)。推論可能是因為漂白闊葉樹漿中含有較多的木質素與半纖維素，在角質化時保護大量的不可逆鍵結。闊葉樹與針葉樹薄膜的厚度、粗糙度和密度皆沒有明顯的變化。角質化的纖維之彈性模數與從未乾燥過的纖維相比有輕微的下降(表4)。漂白闊葉樹漿在角質化後其抗張強度增加、耐折力下降，而漂白針葉樹樣品則維持大致相同。角質化使韌性明顯上升(表4)，推論是在紙漿的乾燥過程中溶在水中的半纖維素分子在水分蒸發後會產生重組的現象。

表4. 纖維角質化和未乾燥過的樣品之比較(Spence et al. 2010)

Pulp type	Elastic modulus (MPa)	Tensile index (N m/g)	Toughness (kJ/m ³)
BSW	6670 ± 650	105.3 ± 19.4	5670 ± 2110
hBSW	6170 ± 380	104.0 ± 9.1	7080 ± 1470
BHW	6310 ± 630	91.7 ± 25.2	5800 ± 3190
hBHW	5040 ± 650	110.5 ± 5.1	10600 ± 1590

BSW：漂白針葉樹漿， hBSW：角質化的漂白針葉樹漿， BHW：漂白闊葉樹漿， hBHW：角質化的漂白闊葉樹漿

四、結論

添加MFC會使紙漿懸浮液的濾水速率降低，並且也增加了紙的強度性能，尤其是添加陽離子性高分子電解質作為固著劑。含MFC的紙漿懸浮液其濾水強烈地受到處理的條件影響，如：陽離子性聚電解質種類、MFC的含量和打漿程度。MFC的特性變化與其原料、製造方法和變性有關。

在恆定條件下，所添加的MFC的類型對紙漿懸浮液的濾水和紙的強度性能有很大的影響。透過選擇最適合的MFC原料和製造條件，能夠提高成紙的強度而不使紙漿懸浮液的濾水性呈嚴重的下降。角質化的纖維對於MFC的品質有些微影響但不明顯，這顯示使用低成本回收纖維具有市場應用的潛力。

五、參考文獻

1. Taipale, T., M. Österberg, A. Nykänen, J. Ruokolainen and J. Laine (2010) Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* 17:1005-1020.
2. Spence, K. L., R. A. Venditti, Y. Habibi, O. J. Rojas and J. J. Pawlak (2010) The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. *Bioresource Technology* 101:5961-5968.
3. Ahola S., J. Salmi, L. S Johansson., J. Laine and Österberg M (2008b) Model films from native cellulose nanofibrils, preparation, swelling, and surface interactions. *Biomacromolecules* 9:1273–1282
4. Alén R. (2000) Structure and chemical composition of wood. In: Stenius P, Pakarinen H (eds) *Papermaking science and technology, book 3 forest products chemistry*. Fapet Oy, Helsinki, pp 12–57
5. Alén R. (2000) Structure and chemical composition of wood. In: Stenius P, Pakarinen H (eds) *Papermaking science and technology, book 3 forest products chemistry*. Fapet Oy, Helsinki, pp 12–57
6. Berglund L. (2005) Cellulose-based nanocomposites. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT (eds) *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC Press LLC, Boca Raton, FL, USA, pp 807–832
7. Campbell W.B. (1959) The mechanism of bonding. *Tappi* 42:999–1001
8. Davies L.M., Harris P. J. (2003) Atomic force microscopy of microfibrils in primary cell walls. *Planta* 217:283–289
9. Ding S.Y., Himmel M. (2006) The maize primary cell wall microfibril: a new model derived from direct visualization. *J Agric Food Chem* 54:597–606
10. Eklund D., Lindström T. (1991) *Paper chemistry an introduction*. DT Paper Science, Grankulla, Finland
11. Henriksson M., Berglund L.A., Isaksson P., Lindström T., Nishino T. (2008) Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules* 9:1579–1585
12. Krogerus B., Eriksson L., Sundberg A., Mosbye J., Ahlroth A., Östlund I., Sjöström L. (2002) Fines in closed circuits— Final report. SCAN Forsk report 740.
13. Lobben T. (1978) On the influence of the pulp components on the shrinkage and elongation of paper. *Nor Skogind* 32:80–84
14. Lumiainen J. (1998) Refining of chemical pulp. In: Paulapuro H (ed) *Papermaking science and technology, book 8 papermaking part 1, stock preparation and wet end*. Fapet Oy, Helsinki
15. Norell M., Johansson K., Persson M. (1999) Retention and drainage. In: Neimo L (ed) *Papermaking science and technology, book 4 papermaking chemistry*. Fapet Oy, Helsinki, pp 43–81
16. Pääkkö M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykänen A., Ahola S., Österberg M., Ruokolainen J., Laine J., Larsson P. T., Ikkala O., Lindström T. (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* 8:1934–1941
17. Pääkkö M., Vapaavuori J., Silvennoinen R., Kosonen H., Ankerfors M., Lindström T., Berglund L. A., Ikkala O. (2008) Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter* 4:2492–2499
18. Retulainen E., Luukko K., Fagerholm K., Pere J., Laine J., Paulapuro H. (2002) Papermaking quality of fines from different pulps—the effect of size, shape and chemical composition. *Appita J* 55:457–467
19. Retulainen E., Niskanen K., Nilsen N. (1998) Fibers and bonds. In: Niskanen K (ed) *Papermaking science and technology, book 16 paper physics*. Fapet Oy, Helsinki, pp 55–87
20. Somerville C., Bauer S., Brininstool G., Facette M., Hamann T., Milne J., Osborne E., Paredez A., Persson S., Raab T., Vorwerk S., Youngs H. (2004) Toward a systems approach to understanding plant cell walls. *Science* 306:2206–2211

21. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. (1983) Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J Appl Polym Sci* 37:815–827
22. Taniguchi T., Okamura K. (1998) New films produced from microfibrillated natural fibers. *Polym Int* 47:291–294
23. Wa°gberg L., Decher G., Norgren M., Lindström T., Ankerfors M., Axnäs K. (2008) The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* 24:784–795
24. Walecka J.A. (1956) An investigation of low degree of substitution carboxymethylcelluloses. *Tappi* 39:458–463
25. Yano H., Nakahara S. (2004) Bio-composites produced from plant microfiber bundles with a nanometer unit web-like network. *J Mater Sci* 39:1635–1638
26. Zimmermann T., Bordeanu N., Strub E. (2010) Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydr Polym* 79:1086–1093
-
- * 蘇裕昌, 國立中興大學森林學系教授
- * Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry,
National Chung-Hsing University
- ** 陳姿妘, 中興大學森林系碩士班研究生
- ** Tzu-Wen Chen, Master student, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.