

# 以磷酸酯化前處理進行纖維素奈米纖維的製備及其應用

蘇裕昌\*

## Preparation and Application of CNF with Phosphorylation Pretreatment

Yu-Chang Su\*

### Summary

Japan Oji Paper Holding Corporation had successfully developed a pulp phosphorylation method as a chemical pretreatment for CNF preparation. This article introduced the preparation of CNF by using phosphorylation pretreatment, preparation and characterization and application technology development of the resulting CNF were also discussed.

In the phosphating reaction, phosphate groups were introduced to positions of C3 and C6 of glucose unit in surface of a cellulose molecule to substitute hydroxyl groups. The advantages of the phosphorylation pretreatment method for CNF preparation were as follows. First, low energy requirement for CNF preparation. Second, resulting CNF can be reached to 3-4 nm in width and the yield is almost reach to 100%. Third, resulting CNF with high transparency and high viscosity.

**Keywords:** Cel lulose nano fiber(CNF), phosphorylation of pulp , phosphorylated CNF,CNF application

### 一、緒言

近年環境意識的高騰，循環型資源的木質生物質廣受注目。其中，特別是被高度期待的素材纖維素奈米纖維（以下簡稱 CNF）的研究開發及應用的拓展，已經在全世界各國家呈現飛躍性的成長。CNF 是纖維素分子鏈三維構造中之一維經奈米化而仍維持規則性排列的結晶分子束亦可以微纖毛(Microfibril)稱之，其寬度約為 3-4 nm、長度約為幾十奈米-微米( $\mu\text{m}$ )(Puangasin et al., 2017; Isogai et al., 2011; Saito et al., 2006)。CNF 除了具有纖維素纖維原來具有的資源可再生性、生物可降解性、生物可相容性、耐溶劑性、耐熱性等性質以外，由於在微細化處理後，CNF 尚具有高透明度、高粘度、高流變性(Thixotropy)、高強度、高彈性模數、低線膨脹率及大比表面積等特殊機能性。活用 CNF 上述的特性，可以應用於各種用途上之開發應用，例如可

設定做為諸如汽車和飛機的構件的高強度樹脂複合材料、高氣阻性的包裝材料、化妝品的增粘劑等用途上。此外，由於 CNF 片材(Sheet)具有高透明度、尺寸安定性、柔韌性等特性，而可作為彈性顯示器(Flexible display)的部分構材(河崎雅行，2018)。

一般，CNF 可以由紙廠大量生產的寬 20-30 mm、長度 0.5-3 mm 的木材紙漿為原料以機械力處理而製備之，將木漿中的纖維素分子鏈與分子鏈之間的強力的氫鍵結合構成纖維的基本單元纖毛(Fibril)僅以高機械剪切力將纖維微細化以製備 CNF 則所需要的能耗相當高，所獲得的 CNF 多呈不均一的分布，其中可能包含粗大的纖維碎片、到幾個奈米的微細奈米纖維均有，要將其微細化到寬度 3-4 nm 的最小晶體尺寸是相當困難的課題 (Isogai et al., 2011)。

因此，近年為了探討木漿以機械力微細化時降低能耗製備 CNF 的方法，在進行微細化之前事先導入化學預處理的方法。藉由化學性的預處理，在木漿的纖維素分子(纖維素晶體單元)的表面上導入具離子解離性的官能基，由於水的滲透壓和離子間的靜電斥力，促使較易將纖維素分子與分子較易分離而容易使纖維微細化，所得 CNF 分散安定性也呈顯著的提升。代表性的化學預處理如 TEMPO 氧化、及羧甲基化等都被詳細探討(河崎雅行 et al., 2018; 河崎雅行, 2018)。

日本王子製紙成功開發「磷酸酯化法(Phosphorylation)」作為 CNF 製備時的化學預處理法。在磷酸酯化反應中，在紙漿中纖維素分子中的葡萄糖單元的部分 C3 及 C6 位置的氫氧基位置導入磷酸基，反應式顯示如圖 1。採用磷酸酯化方法作為預處理法製備 CNF 的優點如(1).將纖維微細小型化所需的能耗較低。(2).完全均一奈米化可達 3-4 nm 寬，產率幾乎達 100%。(3).高透明度和高粘度等(酒井紅, 2018)。

本報告介紹日本王子製紙使用「磷酸酯化法」生產 CNF 的方法和所得 CNF 的特性。此外，更進行 CNF 的應用技術的開發。

## 二、以磷酸酯化法製備 CNF

### (一)、紙漿的磷酸酯化

將針葉樹材紙漿含浸入溶解有磷酸二氫銨和尿素的藥液中，其後，將木漿在 165°C 乾燥加熱後，再將磷酸鹽基導入紙漿中(磷酸化)。磷酸化反應後，用去離子水洗滌紙漿以去除殘留的未反應的試劑。隨後，加入氫氧化鈉水溶液，以 Na<sup>+</sup> 離子取代磷酸基的配對離子。其後，再使用離子交換水充分洗滌紙漿以除去過剩的氫氧化鈉而得到磷酸化紙漿。其後，再使用高壓均質器處理磷酸化紙漿的懸浮液，而得磷酸化的 CNF 水分散液(Noguchi et al., 2017; 酒井紅, 2018)。

### (二)、磷酸化紙漿及磷酸化 CNF 的物性評估

測定所得磷酸化紙漿的結晶度，並以 TEM 進行已微細化紙漿的形態觀察、進行磷酸化 CNF 中磷酸基量測定、光學性質的測定、及粘度測定等。

#### 1. 磷酸化前後紙漿的結晶度與結晶的尺寸的變化

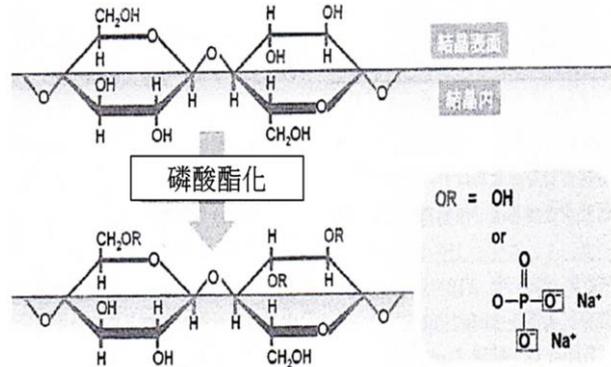


圖 1. 天然纖維素的磷酸酯化反應(酒井紅, 2018)

磷酸化前後紙漿的 X 線繞射像圖顯示如圖 2。由 X 線繞射圖可計算出結晶度，磷酸化前後的結晶度及尺寸在磷酸化前後幾乎沒有變化，明顯的顯示磷酸化後仍然維持原有的 CNF 的結晶構造。由此可推論，磷酸化僅在 CNF 結晶表面進行。

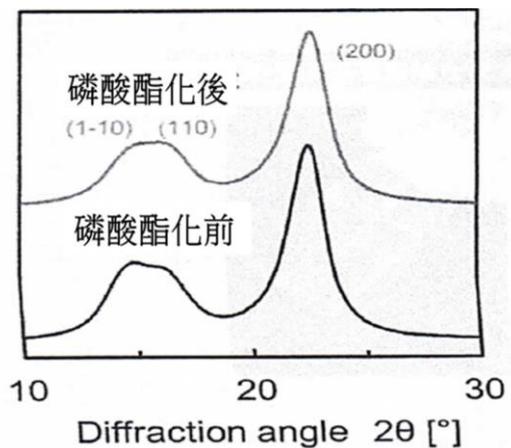


圖 2. 紙漿磷酸酯化前後的 X 線繞射圖 (酒井紅, 2018)

#### 2. 磷酸基的導入量評估

圖 3 中顯示 pH 與導電度滴定的結果。其中導電度值降低的區域 P1 和導電率值逐漸增加的 P2 區域，並且變曲點幾乎與 pH 的變曲點幾乎呈一致，推定 P1 區為強酸的中和區，P2 區為於弱酸的中和區。由上述結果，可判定上述的磷酸化反應已經導入二元酸的磷酸基官能基。由此滴定結果與圖 2 的 X 線繞射結果，可推定磷酸基已經如圖 1 的形式導入紙漿上。

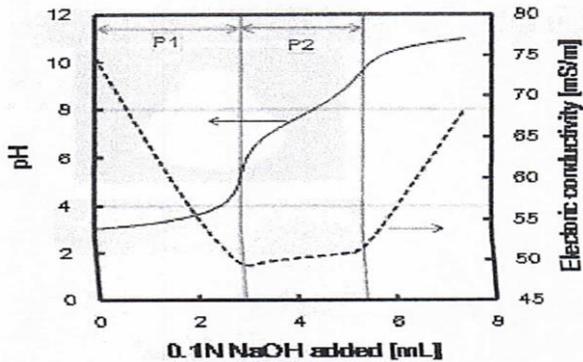


圖 3. pH 及導電度滴定曲線

### 3. 磷酸化 CNF 的形態觀察

將磷酸化 CNF 水分散體夾在正交偏振片之間進行觀察，可確認 CNF 水分散體具雙折射的現象發生如圖 4。因而顯示經磷酸化 CNF 經分散後在水中呈穩定的奈米分散。此外，並從磷酸化氧化 CNF 的透射式電子顯微鏡(TEM)觀察，確認具 3-4 nm 磷酸化 CNF 纖維呈安定的奈米分散。此外，以所取得的磷酸化 CNF 水溶液進行離心分離測量產率幾乎可得 100% 的 CNF 上清液。由上述結果，發現木材紙漿的磷酸化和後續的機械處理可獲得完全的奈米分散的磷酸化 CNF 水分散體。

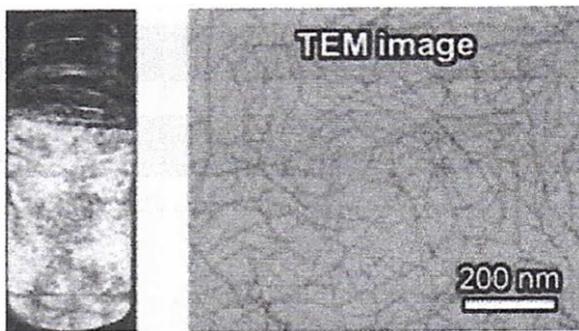


圖 4. 磷酸化 CNF 的雙折射線像(左)及 TEM 影像(右)(酒井紅，2018)

### 4. 磷酸化 CNF 水分散體的粘度及透明性

藉由以超高壓均質器進行磷酸化紙漿的機械處理，獲得具有高透明度(透光率)>95% 的 CNF 水分散體(Oji Holdings Corporation, 2018)。圖 5 比較顯示調整濃度至 0.4% 的磷酸化 CNF 分散體和泛用增粘劑的粘度，發現 CNF 水分散體的粘度幾乎為泛用型天然增粘劑的粘度之 10-100

倍。推論在磷酸化過程中幾乎沒有發生纖維素的酸水解反應，且達到完全的奈米化因而具極高的粘度(Oji Holdings Corporation, 2018)。

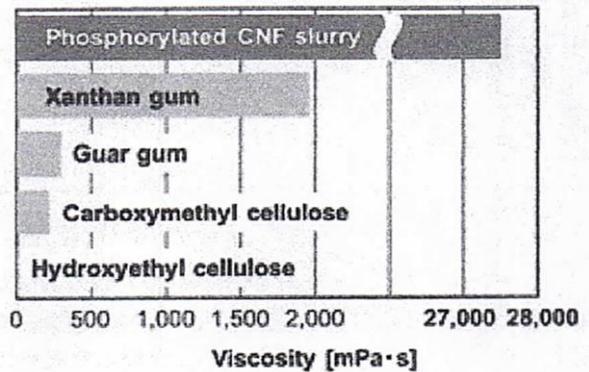


圖 5. 磷酸化 CNF 與天然類增粘劑的粘度比較(酒井紅，2018)

## 三、磷酸化 CNF 的機能性應用的開發

王子製紙目前已經提供具有上述性質的磷酸酯化法製備之 CNF 水分散體，並提供粉末狀 CNF、片狀 CNF 等三種形式的磷酸化 CNF 產品提供下游用戶進行用途的開發，下述說明各形式 CNF 的特色和性質。

### (一)、CNF 水分散體(液)(Auro·Visco)(Oji Holdings Corporation, 2018)

日本王子公司建立的磷酸酯化法可製備出具有高透明度和高精度的 CNF 製造。以該法製備之 CNF 可應用於化妝品等級的安全化學藥品，目前正檢討做為工業用增粘劑、和化妝品周邊產品的用增粘劑等用途使用。從 2016 年下半年度起開始以「Auro·Visco」名稱銷售，在該公司富岡工廠建立生產能力 40 噸/年的實證生產設備，並積極加速普及化。

### (二)、粉末狀 CNF (Wet Powder CNF)

CNF 在低固形分下(僅數%)就具高粘度為其特色，因此此機能特性之故，要將其高濃度化很難，此外，輸送費用及在應用端添加使用時會混入水分等而影響應用機能性均為其課題。因此該公司成功開發粉末狀 CNF，固形分含有量可達 20% 以上，可大幅度縮減輸送成本。此類粉末狀 CNF 僅在水中以簡單攪拌就可製成分散液，其透明性及粘

性均可保持如原有水分散體的高水準(Oji Holdings Corporation, 2018)。此外，成功的開發可以在各種有機溶劑中分散的 CNF。由於 CNF 本身具有許多羥基是親水性的原因，因此，CNF 存在有機溶劑中發生凝集的問題。但目前越來越多需要在有機溶劑中增加的粘度、或最為補強樹脂的需求，為了因應上述各項需求，成功開發可在各種有機溶劑中如烴類、醇類、非質子極性溶劑類(Aprotic polar

solvent)中程均勻分散的粉末狀 CNF(圖 6)。因此，在以往被認為對於 CNF 在各種有機溶劑中難以賦與增粘和分散的機能特性變為可能。利用這種粉末狀 CNF 分散在各種有機溶劑中的分散體，顯示高透明度和高粘度等特性，並且預期可應用於油漆、油墨、聚合物合成等各種用途上(酒井紅，2018; Oji Holdings Corporation, 2018)。

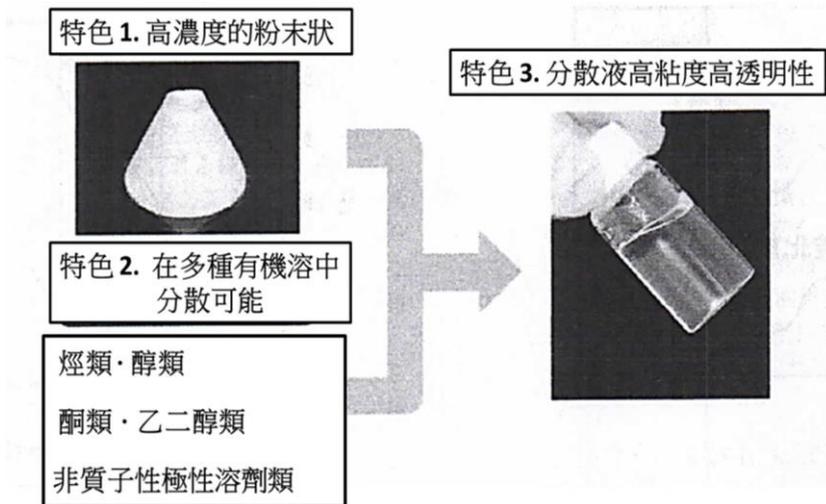


圖 6 有機溶劑分散用的粉末狀 CNF (酒井紅，2018)

(三)、片狀 CNF ( CNF sheet :「Auro・Veil 3D」)

將磷酸酯化 CNF 水分散液進行脫水、乾燥，使 CNF 與 CNF 之間呈緻密交絡而可製成片狀形態的 CNF。該公司在 2017 年下半年度導入製備 CNF 連續製備片狀 CNF 的實証設備，並積極加速開發。

王子控股公司推出之片狀 CNF「Auro・Veil 3D」為由具高透明性之磷酸酯化 CNF 水分散液製備而成。具有與 (1).PBT (Poly butylene terephthalate) 及 TAC (Triacetate

Cellulose)等光學膜同等級的高透明性(全光線透過率為 91.4%)。(2).高彈性。(3).較汎用型塑膠膜有高的機械物性(抗張強度: 150 MPa，抗張模數 10 GPa)。(4).與玻璃有相若之熱尺寸安定性。(5).耐有機溶劑性等。CNF 優越的特性如表 1。活用上述之諸性能特性，期待可利用作為彈性電子基板材料及顯示器的材料等(Oji Holdings Corporation, 2018)。

表 1. 片狀 CNF 的基本特性(酒井紅，2018)

Hayes	抗張強度	玻璃轉換點°C	線熱膨脹係數
91.4%	150 MPa	無	9ppm/ok
Hayes	彈性模數	熱分解溫度	彈性
0.5 %	10GPa	312°C	ψ 1mm無割裂

此外，如上述的高透明性、高彈性、低熱線膨脹等特性之外，成功開發具有新特性的片狀 CNF「Auro-Veil 3D TM」，可自由地進行加工而不會破裂。此種片狀製品的熱尺寸安定性的指標之線熱膨脹係數約可以維持在一般片狀樹脂的 1/5-1/3，同時其伸長率有大幅度的提升，為一般的片狀材料的 4-6 倍，因而可自由的進行成型加工。如上述因而可如圖 7 所顯示的容易成型，並且確信可以適用於需要更複雜加工處理的領域(Oji Holdings Corporation, 2018)。

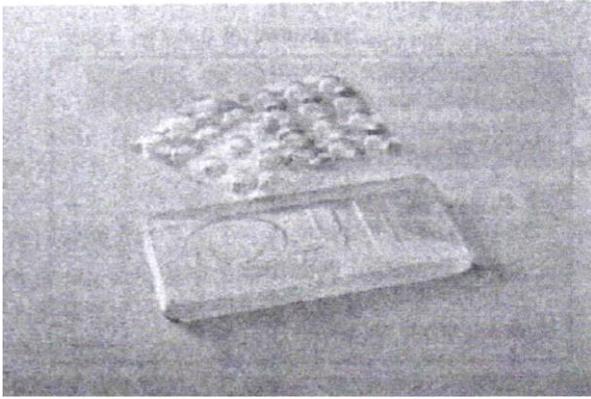


圖 7. 使用「Auro・Veil 3D」製作之成形體

#### 四、結論

由於磷酸的離子的價數較高，因此在生產 CNF 之在微細化作業時，是一可大幅降低的能耗的方法。此外，本法簡單的將木材紙漿、磷酸鹽、和尿素等混合，再經加熱的簡單製程即可將紙漿轉化為磷酸化紙漿，且幾乎可以得到 100%的產率。再經機械性的所得的 CNF 水分散體具有高透明度和高粘度等優異的特性，活用這些性有望應用於各種工業上和化妝品用的增黏劑用途。

另外，也探討粉末狀 CNF、片狀 CNF 等各種形態 CNF 的應用用途的開發。目前活用磷酸化 CNF 的優異的材料特性，進行各種應用可行性的開發。王子製紙公司在 2016 年下半年導入製備 CNF 水分散液實証設備，在 2017 年下半年導入連續式製備片狀 CNF 的實証設備，並積極加快開創本類產品的事業化的進程。

#### 五、參考文獻

1. 酒井紅 2018 リン酸エステル化によるセルロースナノファイバーの製造とその応用展開。紙パ技協誌 72(1): 55-58
2. 河崎雅行，石塚一彦，川崎賢太郎 2018 TEMPO 酸化 CNF の紙製品への適用。紙パ技協誌 71(4): 394-398
3. 河崎雅行 2018 纖維素奈米ファイバーの實用化に向けた検討。紙パ技協誌 72(1): 59-65
4. 河崎雅行 2015 纖維素奈米ファイバーの實用化に向けた検討。紙パ技協誌 69(1): 54-57
5. 矢野浩之 2011 セルロースナノファイバーの製造と利用。紙パルプ技術タイムス(6): 29-34
6. Oji Holdings Corporation. 2018 世界初！三形態の CNF。 [https://www.ojiholdings.co.jp/r\\_d/theme/cnf.html](https://www.ojiholdings.co.jp/r_d/theme/cnf.html)
7. Isogai A., Saito T., Fukuzumi H. 2011 TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* 3: 71-85.
8. Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.L., Vignon M., Isogai A.. 2006 Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 7(6):1687-1691
9. Noguchi Y, Homma I, Matsubara Y. 2017 Complete nano-firillation of cellulose prepared by phosphorylation. *Cellulose* 24:1295-1305
10. Puangsin B., H. Soeta, T. Saito, A. Isogai 2017 Characterization of cellulose nanofibrils prepared by direct TEMPO-mediated oxidation of hemp bast. *Cellulose* 24(9): 3767-3775.

---

\*蘇裕昌 國立中興大學森林系教授

\*Dr. Yu -Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung-hsing University.