

TEMPO 氧化纖維素奈米纖維的性質及其在紙製品上的應用

蘇裕昌*

Properties of TEMPO Oxidized CNF and its Application on Paper Products

Yu-Chang Su*

Summary

Nippon Paper Industries Co., Ltd. is engaged in developing Cellulose Nanofiber (CNF) obtained by defiberation of chemically modified of pulp to establish a stable mass-production process for CNF with high quality and low-cost. Chemical treatment of pulp was made using TEMPO radical (2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyl-1-oxyl) oxidation and succeed with mechanical treatment for the mass production of CNF.

CNF as a partial material e.g. as paper (or pulp) additives, modification agent at papermaking process or for paper converting were examined such as for increase air barrier properties and higher stiffness of paper. Moreover, surface of TEMO oxidized CNF can be easily modified by ion exchange and concerted to various functional papers are possible.

In this report, functional properties of CNF and possible application on paper products by using TEMPO oxidized CNF were introduced and discussed. Their future prospective was also mentioned.

Keywords: Cellulose ,Cellulose nano fiber, CNF, CMC , TEMPO oxidized CNF, Paper products

一、緒言

製漿造紙產業擁有經長年所累積相當豐富的木質生物質資源的分離、精製、純化等系列技術，傳統上，常以木質生物質作為原材料，以低廉的成本分離出以纖維素為主成分的紙漿纖維，所製紙漿的大部分常應用於造紙用途，近年來由於對紙張的需求呈急遽的降低，有必要將紙漿活用為新穎的工業原料。

日本製紙公司號稱為「生物質綜合企業」，專注於木質生物質 (Wood biomass)的利用中的生物化學領域的生質素材的開發。其中，有關纖維素奈米纖維 (Cellulose nanofiber：CNF) 的開發，除了由製造面正進行階段性的生產設備的研發及設置之外，並積極推動 CNF 在各用途的實用化 (河崎雅行 et al., 2018) 及商用生產。此外，TEMPO 氧化纖維素奈米纖維 (TEMPO oxidized CNF；以

下簡稱 TOCN CNF)的製備及用途開發已有很多報告，日本製紙公司已開發出抗菌/除臭的片狀產品並將實際應用在尿布商品上 (日本製紙グループ，2015)。除此之外，做為樹脂及橡膠等的增強材料、氣體遮蔽膜等機能性薄膜、化妝品等添加劑等，廣泛領域的應用也正探討及產評估中 (Saito et al., 2006, 2007)。CNF 紙製品上的開發及應用存在雖有成本面的難題，造紙企業常在在公司內進行製品的開發及商品化，並期待在近期內可解決製品的實用化及經濟性的難題(磯貝明，2012)。

日本製紙公司正致力於 CNF 在紙製品上的新應用方法的開發如如抗菌、除臭紙的產品開發創新等(河崎雅行，2015)。在本報告中，重點集中在介紹日本製紙公司在以 TEMPO 氧化 CNF 及作造紙材料時的特性及應用於紙製品上的可行性開發及應用。

二、TEMPO 氧化 CNF

(一)、TEMPO 氧化 CNF (TOCN)的製造

構成紙漿的纖維的最小單元為纖維素微纖毛 (Cellulose microfibril : CMF)，是由 30 - 40 條纖維素分子結合成束具延伸性的鏈狀結構所構成、寬度約 3 nm，長度數 nm、極細、結晶度 70% 以上，無法以人工製得的微細纖維。CMF 是由數束到數十束左右集合 CNF 成束的纖維所構成的具矩陣構造集合體稱之。

CNF 是由紙漿經多段解纖處理製得，欲將纖維素分子間的強固氫鍵結合的纖維進行解纖，需要相當巨大的能耗，單以機械性的處理如單以超高壓均質機 (Ultra high pressure homogenizer)、及磨漿機 (Grinder) 等要達到有效率的奈米作業極為困難 (磯貝明, 2009)(矢野浩之, 2011)。因此，有效製備 CNF 時不僅採用機械處理，而需機械與化學處理的組合如 TEMPO 觸媒氧化、羧甲基化、陽離子化等處理後再配合機械處理，以及探討如何達到高效率的生產 CNF。

日本製紙公司採用的化學處理如 TEMPO 觸媒氧化處理、及先經羧甲基化 (CM 化) 等衍生處理等化學處理後並配合機械處理組合的製程進行 CNF 的產量相關探討。所謂 TEMPO 觸媒氧化處理是指使用 TEMPO 自由基 (2,2,6,6-四甲基-哌啶基-1-氧基) 自由基；2,2,6,6-Tetra-methyl-piperidinyl-1-oxyl radical) 作為觸媒將紙漿氧化到纖維素的葡萄糖鏈上的 1 級氫氧基被選擇性的氧化成醛基及羧基 (Saito and Isogai, 2004)(Saito et al., 2006, 2007)。紙漿的羧甲基化則是在漿液中加入鹼、單氯醋酸鈉 (Sodium mono-chloro acetate) 等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。

在 TEMPO 氧化纖維、或羧甲基化纖維 (Carboxymethylated fiber : CMF) 的表面上羧基仍呈高密度的存在，由於 CMF 與 CMF 間的靜電斥力及滲透壓效果扮演使 CMF 與 CMF 分子間產生具分離的作用的角色，再加以非常低的解纖能耗下即可將紙漿奈米化。此外，所得 TEMPO 氧化的 CNF 為寬度約略為 3 nm 左右且呈均一，也可維持 CNF 在高結晶度與在紙漿中的結晶度相若 (Saito and Isogai, 2005) (Saito et al., 2007)，圖 1 為紙漿與 TEMPO 氧化 CNF 的電子顯微影像。

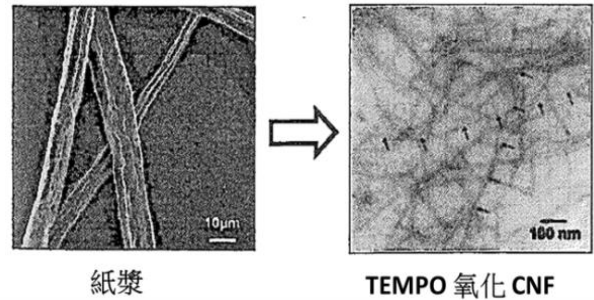


圖 1. 紙漿與 TEMPO 氧化 CNF 的電子顯微影像 (河崎雅行 et al., 2018)

(二)、TEMPO 氧化 CNF 的特性

TEMPO CNF 的長度和分布以及表面羧基含量等，影響其在水中的分散性和流動性、也會影響其與紙及其他各種材料複合的物理性質。由於這些性質因 CNF 的製備方法而異，因此，為了發揮的目標物理性質及安定地製備 TEMPO 氧化 CNF，了解與生產條件間的相關關係是極其重要的。

1. TEMPO 氧化 CNF 的表面的羧基量

在 TEMPO 氧化 CNF 表面上存在的羧基含量影響 CNF 的解纖性及在水中的分散性。羧基含量在紙漿的氧化反應中受 TEMPO 氧化觸媒、氧化劑 (次氯酸鈉) 等的添加量和添加方法所影響，原料紙漿的不同也會因此有所差異 (Saito and Isogai, 2004, 2005)。在相同的反應條件下，針葉樹 TEMPO 氧化紙漿中所得羧基的含量較闊葉樹者高，推論因受原料紙漿中所含半纖維素等成分的影響之故如圖 2。所得 CNF 分散體的透明度越高、奈米分散越均一、一般 TEMPO 氧化紙漿中的羧基含量約為 1.0 mmol/g 或以上則可以達到分散均一的奈米分散的 CNF。

2. CNF 的纖維長分布

TEMPO 氧化 CNF 的纖維寬度不受針葉樹或闊葉樹的影響約均一的在 3 nm 左右，但纖維長及其分部則受原料紙漿和 CNF 的製造條件而有大的差異。使用光學類設備難以量測其寬度較光波長短的 TEMPO 氧化 CNF 的纖維長，因而使用透過式電子顯微鏡 (TEM)、或原子力顯微鏡 (AFM) 或以掃描探針顯微鏡 (島津製作所, 2018)、TEM 等拍攝 CNF 的顯微圖像並且應用影像進行纖維長的評估或分散的狀態 (東レリサーチセタ, 2018)。圖 3 顯示以 AFM 測量 CNF 的纖維長度分布的實例，平均纖維長度和分布可以

藉由原料紙漿、TEMPO 氧化反應條件、解纖的條件等加以控制。此外，也可藉由在一定濃度下測量如粘度等流動性等，簡便地達到推估纖維長 (河崎雅行 et al., 2018)。

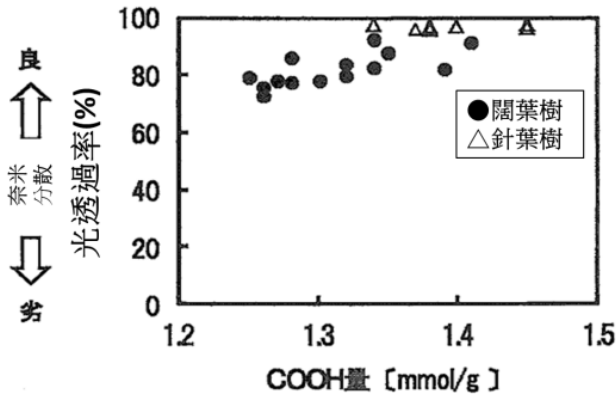


圖 2. 不同紙漿原料 TEMPO CNF 的羧基含量與分散液透明度之間的相關 (河崎雅行 et al., 2018)

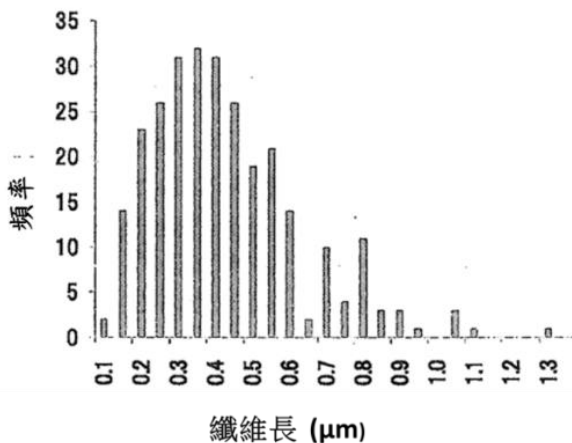


圖 3. 使用 原子力顯微鏡(AFM)測定 CNF 纖維長分布之一例 (河崎雅行 et al., 2018)

3. CNF 的流動特性

TEMPO 氧化 CNF 在水中分散則顯示特異性的流動性。在靜置狀態下具高粘度，隨剪切速度的增速則粘度呈下降趨勢顯示擬塑性流動。此外，在停止攪拌後靜置則回復原有的高粘度，具有上述的舉動稱之具特異的觸變性 (Thixotropy)。纖維狀 CNF 在水中分散形成 3 次元網狀構造，觸變性質比在分子階層及溶解後的黃原膠 (Xanthan gum) 或 CMC 顯著。如上述的流動性受 TEMPO 氧化 CNF 的長度有很大的影響，纖維長較長(縱橫比大)的 CNF 分散液顯示其觸變性越強(圖 4)。此外，CNF 分散液較黃原膠分散液，在相同濃度下可達更高的粘度，且溫度對粘度的影響更小 (河崎雅行 et al., 2015)。

4. TEMPO 氧化 CNF 的特性及用途

TEMPO 氧化 CNF 為極細的纖維且維持高結晶性，具與芳綸纖維 (Aramid fiber) 相若的高強度、及與石英玻璃相同良好的低熱線膨脹性質。此外，TEMPO 氧化 CNF 具均一的寬度(約 3 nm)、具高透明性可利用在需求透明性的材料，由於 CNF 表面具荷電，基於此具藉離子鍵等的形成可賦與各種機能性。日本製紙公司活用此種特性，積極探討 TEMPO 氧化 CNF 在各種工業領域上的利用 (河崎雅行, 2015, 2018)。

日本各製紙公司也進行 TEMPO 氧化 CNF、及其他 CNF 在造紙領域上的應用，進行各式各樣的檢討。在製紙應用上主要探討，高遮蔽性作為包装材料及加工紙上的應用、利用高強度做為補強材料在提升各種紙張紙板的層間強度及表面強度上之應用，利用微細纖維的形態作為留存助劑以提升填料在各種紙張、紙板的留存，其他特殊機能紙的用途如過濾器 (Filter)、振動板等。

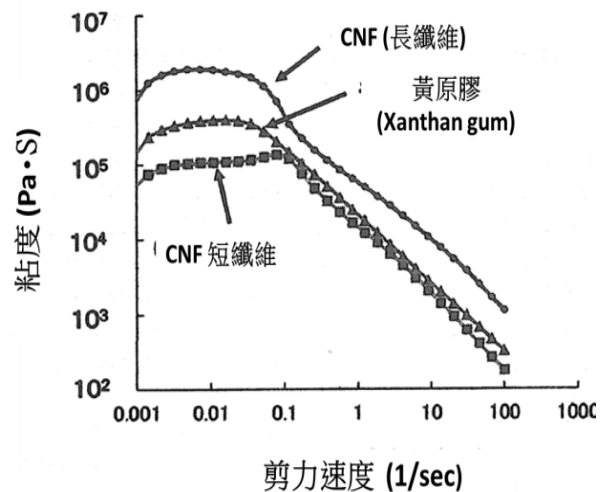


圖 4. CNF 水分散液的流動特性(河崎雅行, 2015, 2018)

三、做為造紙材料的 TEMPO 氧化 CNF

考量 TEMPO 氧化 CNF 在造紙領域上的利用時，具有完全奈米分散之寬度約 4 nm，表面上有存在高密度的羧基具有負的荷電特性的 TEMPO 氧化 CNF 在作為紙張之內添、外部添加時可生產具有多種特性的紙張、或可改善紙張性質、或作為機能性添加劑改善紙機操作性等 (Kitaoka et al., 1999) (磯貝明 et al., 2005) (蘇裕昌, 2018)。

(一)、作為內添材(填)料的特色

當將 TEMPO 氧化 CNF 作為內部添加劑添加到紙料中進行抄紙，在 CNF 的留存率低難產生添加效果，但再添加了多價金屬 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 後，並且 TEMPO CNF 促使凝集的發生而提升留存。在 LBKP 漿液中添加 1.5% TEMPO 氧化 CNF 製備手工紙，評估所製紙張的品質特性，顯示 CNF 添加量越高，紙張的透氣抵抗與彎曲剛度 (Bending stiffness) 越高 (Taipale et al., 2010)。此性質與 TEMPO 氧化 CNF 的纖維長間呈正相關如圖 5 及圖 6。此外，經壓光處理則對透氣抵抗的影響效果越大。

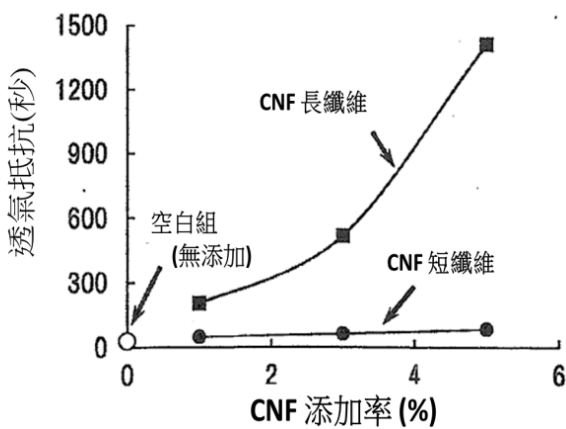


圖 5. TEMPO 氧化 CNF 添加率對透氣抵抗的影響 (河崎雅行 et al., 2018)

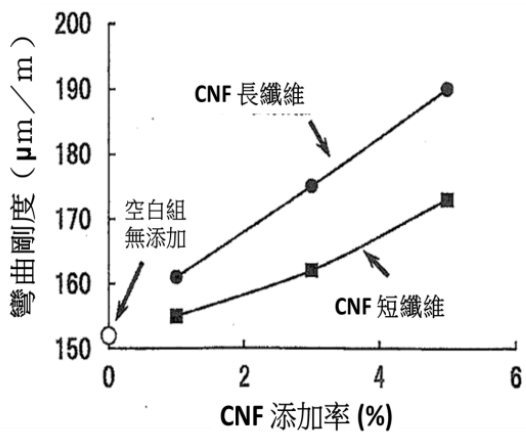


圖 6. TEMPO 氧化 CNF 添加率對彎曲剛度的影響 (河崎雅行 et al., 2018)

(二)、作為外部添加材料的特色

如上所述，TEMPO 氧化 CNF 的水分散體顯示其為假塑性流體 (Pseudo-plastic fluid) 的特性，但經適當的調節

濃度則可與澱粉、或 PVA、等表面塗佈藥劑等，同樣的可以進行門輥塗布 (Gate roll coating)、氣刀塗布 (Air knife coating)、和噴塗 (Spray) 方式的進行塗佈作業或表面處理。

在非塗布紙 (基重 45 g/m^2) 表面上分別塗佈少量 TEMPO 氧化 CNF 水散體 (兩面塗佈 $0.03 - 0.3 \text{ g/m}^2$)、與一般作為上膠劑如澱粉、PVA 後，所得紙張等進行透氣抵抗度及油滴吸油度比較。圖 7 與圖 8 顯示，儘管 TEMPO 氧化 CNF 塗佈量遠較澱粉、PVA 等的塗佈量低，但成紙的透氣抵抗及點滴吸油度均較高。與內添時相同、CNF 的纖維長越長其效果越大的傾向。這是因 TEMPO 氧化 CNF 分散液具有高觸變性質之故，在高剪力環境下塗佈時可降低粘度而被均勻披覆紙張表面，塗佈後的乾燥工程時塗膜的粘度上昇而可抑制水分往往紙中的滲透。除此之外，TEMPO 氧化 CNF 較一般的纖維素有較強的親水性因此在塗佈表面的接觸角非常低為其特色。

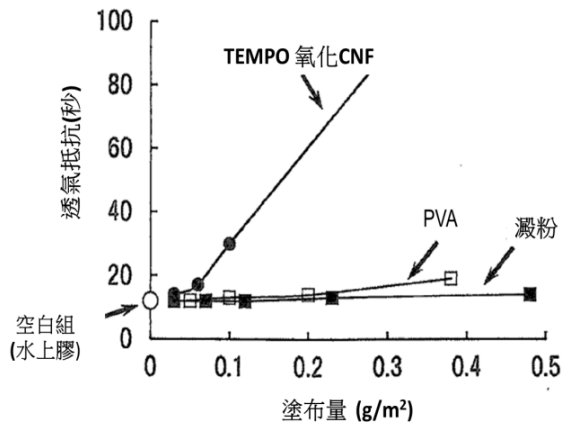


圖 7. 各種塗佈材料的塗佈量對透氣抵抗的影響 (河崎雅行 et al., 2018)

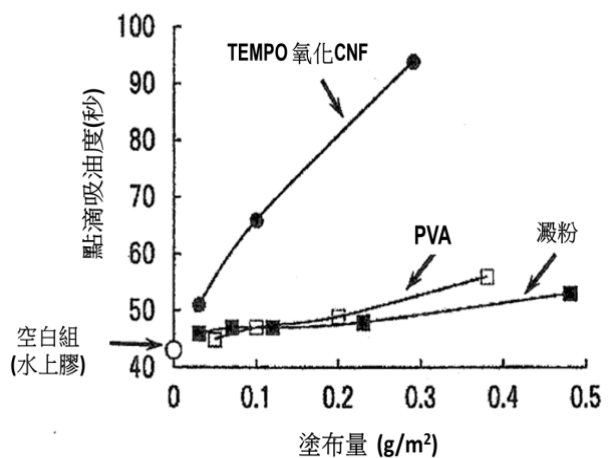


圖 8. 各種塗佈材料的塗佈量對吸油度的影響 (河崎雅行 et al., 2018)

(三)、表面改質用之 TEMPO 氧化 CNF

在 TEMPO 氧化 CNF 的表面存在有高密度的羧基，以此性質為基礎，容易進行與金屬離子結合形成離子鍵結的方法進行表面改質 (Saito and Isogai, 2005)。TEMPO 氧化 CNF 的水分散液 (通常為 Na 離子型) 以金屬離子水溶液處理可以進行離子交換，羧基容易變換形成 Mg 塩或 Ag 塩 (如圖 9)。例如，吸附 Ca 離子則由 CNF 與 CNF 的架橋而具有疎水性，吸附 Ag 離子而達到發揮抗菌・消臭等機能。此外，吸附 Au 離子・Pt 離子後經還原處理則在 CNF 表面可吸附粒子而發揮觸媒活性的機能。上述結果顯示藉由內添及外添 TEMPO 氧化 CNF 而達到表面改質而可做為新機能性紙的開發。

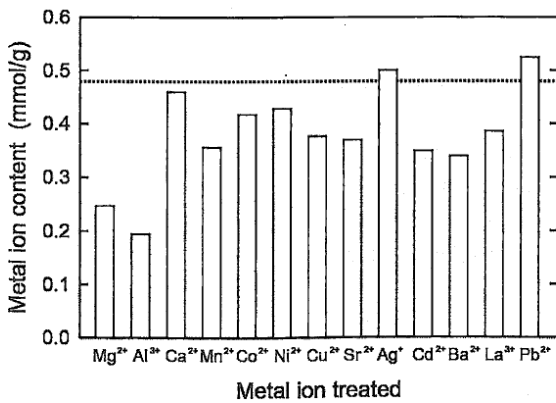


圖 9. 經離子交換後的金屬離子的種類及含有量 (Saito and Isogai, 2005)

四、TEMPO 氧化 CNF 在紙製品上的應用

CNF 在製紙用途上的利用，若單純的取代如澱粉、或 PVA 等既存材料，則會因價格因素而很難實用化，必須活用 CNF 所具有的他素材所沒有的特性開發出新用途。因此在本章節在沒有考量成本的狀況下，介紹活用前述之 TEMPO 氧化 CNF 的特性，作為開發造紙材料用途之紙製品上利用的可行性。

(一)、作為阻隔材料上的應用

TEMPO 氧化 CNF 與紙張配合科發現的特性中阻隔性是其之一，活用該特性可應用在作為紙和紙板的包裝材料領域、及離型紙原紙等需高透氣抵抗的加工紙領域中使用。在塗布有顏料的高光滑度塗布紙表面上分別塗布 TEMPO 氧化 CNF、澱粉及 PVA，比較各種塗布紙的氧氣透過性，結果發現無論在低塗布量或高塗布量下，TEMPO 氧化

CNF 塗布紙的氧氣透過性均較低，顯示其具高氣體阻隔性質是因為 TEMPO 氧化 CNF 與 CNF 之間具非常大內聚力之故 (圖 10)。但是，TEMPO 氧化 CNF 塗布紙與 PVA 塗布紙相同，在高濕度下期氣體阻隔性呈降低的趨勢，可藉由添加扁平狀無機填料，及添加使 CNF 與 CNF 之間產生架橋的架橋劑解決。

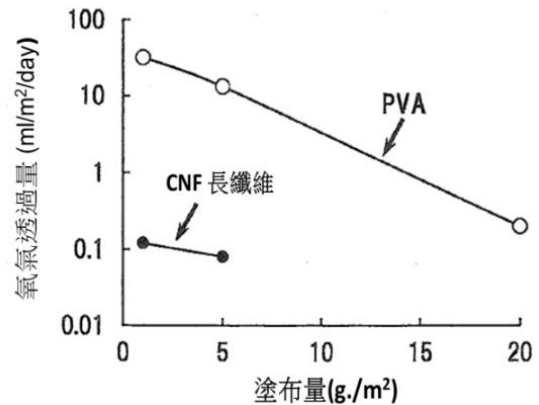


圖 10. 各種塗布材料的塗布量對氧氣透過量的影響(河崎雅行 et al., 2018)

(二)、作為補強材料的應用

活用 TEMPO 氧化 CNF 的高強度性質，可以考慮用於紙張應用，在製造低基種紙、高灰分紙張時常會因此具低抗張強度和低剛度的問題，因此在需求較高強度的紙板和瓦楞紙板等的應用上採用 TEMPO 氧化 CNF 作為補強材料。例如在製造平板複寫 (Plain Paper Copier; PPC) 用紙時，以彎曲剛度的觀點，藉由添加具有高增強效果的長纖維型 TEMPO 氧化 CNF (對填料的 10-30%)，在同等灰分量下可達到將基重降低約 2-5 g/m²，在相同基重下可以提高約 5-10% 的灰分添加量 (圖 11，圖 12)。

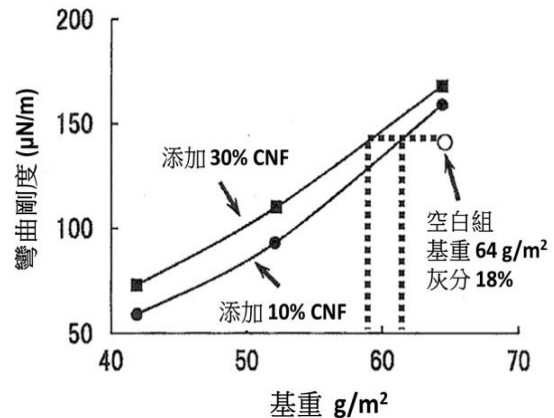


圖 11. 添加 TEMPO 氧化 CNF 對降低基重的效果(河崎雅行 et al., 2018)

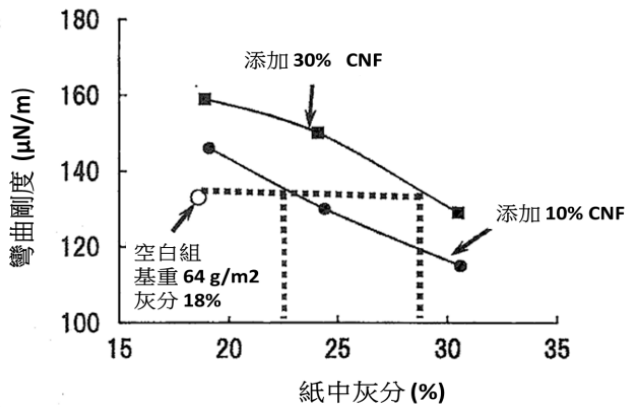


圖 12. 添加 TEMPO 氧化 CNF 對灰分的提升效果 (河崎雅行 et al., 2018)

(三)、作為機能性材料的利用

Ag 離子具有抗菌/除臭效果，相對容易地藉由內部添加或外部添加的方法，將 TEMPO 氧化 CNF 吸附到紙張、不織布、薄膜上。在圖 13 顯示添加有將 Ag 離子等金屬離子吸附 TEMPO 氧化 CNF 添加的紙樣的除臭效果的實例。利用 TEMPO 氧化 CNF 具有高比面積的特性，在少量的添加下即可達到發揮抗菌·除臭功能，並由於 CNF 表面與金屬離子生成強固的離子結合，在高含水狀態金屬離子不易溶脫，而可維持抗菌·除臭效果和其他機能性特性。

再者，規劃採用上述具抗菌·除臭效果的紙片用於紙尿布的商品化，得到較現有商品較高除臭效果的商品。此外，如吸附 Ag 離子以外的金屬離子在 CNF 上，將金屬離子經還原處理的金屬奈米粒子使其附著在 CNF 表面處理等，製造具有各式各樣機能的 CNF，而可將其應用在開發機能性紙的製備上。

五、結論及今後 CNF 的發展

日本製紙公司進行藉由紙漿的各種化學變性、及解纖作業等開發出 CNF 的製造技術，並以大規模生產、低生產低成本、及高品質的 CNF 商業生產為目標。

本文介紹其中尤其戮力進行之 TEMPO 氧化 CNF 的開發，及所得 CNF 的其特性和作為造紙材料應用的可行性。作為造紙材料，TEMPO 氧化 CNF 具有提高紙張的透氣阻抗和剛性的效果，並且具有與其他生產方法所得 CNF 同樣的，可考量應用為阻隔材料或補強材料等。此外，由於

TEMPO 氧化 CNF 易於藉由離子交換進行表面改質，因此被認為可以應用在各種機能紙的用途，目前正處於實用化及意識到製造成本各種開發階段。

首先，進行尋求活用 TEMPO 氧化 CNF 特性的應用，及量產技術的建立，使其成本與品質符合。在紙和紙板領域，日本製紙公司幾乎完成內部基本用途的開發工作，可達快速的研發階段進入實際生產及達到實用化階段。此外，根據應用用途預估可能具有相當的使用量，因而將 TEMPO 氧化 CNF 的用途視為未來的重點研究開發領域之一。

六、參考文獻

- 蘇裕昌 2018 濕潤紙力增強劑的基礎及最近的應用趨勢。漿紙技術 22 (2) : 1-39
- 蘇裕昌、陳姿紋 2015 微纖毛化纖維素添加對漿料濾水性及成紙強度的影響。漿紙技術。19(3):31-44
- 磯貝 明、小保方 隆夫、齊藤 繼之 2005 濕潤紙力劑に關する最近の研究。紙紙漿技術タイムス 48(7) : 9-16
- 磯貝 明 2009 TEMPO 酸化セルロースナノファイバー。高分子 58 (2) : 90-91
- 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
- 磯貝明 2012 セルロースナノファイバーに關する研究開發の動向と最前線。紙パルプ技術タイムス (6) : 31-40
- 日本製紙グループ 2015 機能性 CNF で初の實用化おむつの消臭シートに。https://www.kpps.jp/papermall/knowledge/NEWS/KNP0006149
- 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
- 河崎雅行、石塚一彦、川崎賢太郎 2018 TEMPO 氧化 CNF の紙製品への適用。紙パ技協誌 71 (4) : 394-398

10. 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
11. 島津製作所 2018 走査型プローブ顕微鏡で観るセルロースナノファイバー。紙パルプ技術タイムス(8): 50-51
12. 東レリサーチセンタ 2018 セルロースナノファイバーの総合解析--原料から製品まで。紙パルプ技術タイムス(8): 41-43
13. 河崎雅行, 石塚一彦, 川崎賢太郎 2018 TEMPO 氧化 CNF の紙製品への適用。紙パ技協誌 71 (4) : 394-398
14. 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
15. 島津製作所 2018 走査型プローブ顕微鏡で観るセルロースナノファイバー。紙パルプ技術タイムス(8): 50-51
16. 東レリサーチセンタ 2018 セルロースナノファイバーの総合解析--原料から製品まで。紙パルプ技術タイムス(8): 41-43
17. Kitaoka T., A Isogai., F. Onabe 1999 Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 14(4); 279-284
18. 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.
19. Koga H., E. Tokunaga M. Hidaka, Y. Umemura, T. Saito, A. Isogai and T. Kitaoka, 2010 Topochemical synthesis and catalysis of metal nanoparticles exposed on crystalline cellulose nanofibers. Chem.Commun. 46, 8567-8569.
20. Saito T., and A. Isogai 2004 TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. Biomacromolecules, 5 (5): 1983-1989
21. Saito T. and A. Isogai 2005 Ion-Exchange behaviour of carboxylate groups in fibrous oxidized celluloses prepared by TEMPO-mediated system. Carbohydrate Polymers, 61(2) : 183-190
22. Saito T., Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M.Vignon and A. Isogai 2006 Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO- catalyzed oxidation of native cellulose. Biomacromolecules 7(6): 1687-1691.
23. Saito T., S.Kimura, Y. Nishiyama and A. Isogai, 2007 Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. Biomacromolecules 8 : 2485-2491.
24. 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.

*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.