

TEMPO氧化纖維素奈米纖維薄膜與高分子複合薄膜的性質分析

陳姿姝*、蘇裕昌**

Characterization of TEMPO-oxidized Cellulose Nano-fiber Films and Polymer / TOCN Composite Films

Tzu-Wen Chen *、Yu-Chang Su **

Summary

TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCN) is a material that can be applied in many fields. Its high crystalline degree and excellent film-forming properties can be combined with hydrophobic polymers to form gas barrier materials or used as reinforcing composites. TEMPO/NaBr/NaClO system can selectively transform glucose's primary hydroxyl groups into carboxylate groups. The fibers after TEMPO-oxidation reaction can turn to TOCN by further mechanical treatment. TOCNs were used for preparation of self-standing films and nanofiber composite film, and their mechanical properties and oxygen transmission rate were evaluated. The tensile strength of the films showed a maximum value for spruce fibers oxidized by add 10 mmol/g of NaClO. The films prepared with 25% PAM / 75% TOCN have the highest tensile strength and Young's modulus.

Key words: TEMPO、Composite Films、Strength

一、前言

TEMPO氧化纖維素奈米纖維(TEMPO-oxidized cellulose nanofibers; TOCN)是一種可以應用於多領域的材料,其高結晶度和良好的成膜性可與疏水高分子結合形成阻隔材料或作為補強複合材料,用於製漿造紙業中可以改善紙張的乾強度與濕強度等。TEMPO氧化反應使葡萄糖上C6位置形成羧酸鈉,此位置的官能基可以進一步改質利用,將親水性的TOCN導入疏水性,例如:烷基烯酮二聚體(Alkylketene dimer; AKD)反應使TOCN疏水化(Fukuzumi et al. 2009)。先前的研究結果(Okita et al. 2009; Syverud et al. 2011)顯示針葉樹纖維較能有效的氧化,因為闊葉樹纖維中具有較多的木聚醣,而這些五碳醣無法在氧化的過程轉換成具有羧酸鈉官能基的化合物。

聚丙烯醯胺(Poly acrylamide; PAM)為水溶性的合成高分子,PAM有中性、陰離子性、陽離子性或兩性產品,並可利用不同的合成方式製備出不同分子量、電荷密度、接枝度的PAM。在造紙的濕端添加中可以作為乾強劑、或留存助劑(Yoshimoto et al. 2004; Wang et al. 2006; Baraki 2013),

由於PAM高分子中具有大量的C=O和NH₂官能基,兩者皆可以與纖維素結合生成氫鍵結合。因此,PAM分子可以用為TOCN薄膜的補強材料,由於TOCN表面有大量的羥基和羧酸鈉可以與PAM的C=O和NH₂可與之產生相互作用,進而提升複合薄膜的強度性質。

本研究的目的是為了比較分別以針葉樹和闊葉樹纖維所製備TOCN薄膜性質的差異,並探討TOCN的羧基含量對於薄膜機械性質、和薄膜對氧氣阻隔性的影響。另外以不同分子量或不同接枝度的PAM、PVA和starch與TOCN製備形成複合薄膜,評估在不同高分子添加量下薄膜的機械特性,並尋求最適合的高分子種類及添加量。

二、材料與方法

(一) 材料

使用挪威雲杉(Norway spruce)、桉樹(Eucalyptus)的市售漂白硫酸鹽紙漿作為製備TEMPO氧化纖維素纖維的材料。紙漿的羧基含量由電導度滴定的方式測量(Saito and Isogai 2004),不同羧基含量的樣品將用來製作薄膜、或用於塗布於聚對苯二甲酸乙二酯(Polyethylene terephthalate;

PET) 薄膜上。樣品分別標記為E1、E3、E5、E10和S1、S3、S5、S10，其中E表示桉樹漿，S為挪威雲杉紙漿，1、3、5、10 mmol/g則分別顯示進行氧化時次氯酸鈉的添加量（如表1）。

表 1. TEMPO氧化反應的反應條件、樣品代號和羧基含量 (Rodionova et al. 2012)

Sample code	NaClO added, mmol g ⁻¹ – pulp	Reaction time, min	Carboxylate content, mmol g ⁻¹
E1	1	10	0.4
E3	3	15	0.7
E5	5	80	0.8
E10	10	240	1.2
S1	1	10	0.3
S3	3	20	0.8
S5	5	60	1.2
S10	10	240	1.4

50%的丙烯醯胺溶液購買至Mitsui Chemicals，0.15%的聚乙烯醇 (Poly(vinyl alcohol)；PVA，皂化度98%) 和氧化澱粉分別透過加熱溶解於水中。

(二) TOCN的製備

TEMPO氧化纖維素是使用TEMPO/NaBr/NaClO系統進行製備，並根據Saito等人的研究方法製備 (Saito et al. 2007)。在此系統中加入所設定的次氯酸鈉的量如表1，並將pH值維持在10後在室溫下反應，反應結束後將所得到的纖維洗淨。接著使TEMPO氧化纖維素在pH=4.8的醋酸緩衝液中與亞氯酸鈉反應，目的是為了使少部分在C6位置的醛基轉換成羧基。0.15%的TEMPO氧化纖維素以攪拌型均質機在15000 rpm下分散5 min、超音波處理6 min，製備出TOCN/water分散液。將此分散液以12000 g離心20 min以去除未分散成微纖毛的部分。

(三) 聚丙烯醯胺(PAMs)的製備

PAMs是利用自由基聚合 (Radicle condensation) 的方法合成，以丙烯醯胺、離子性單體和接枝接枝劑反應而成。50%丙烯醯胺溶液 (77 g)、98%丙烯酸 (4.5 g)、甲代烯丙基磺酸鈉 (0.1 g)、氫氧化鈉 (2.2 g) 和水 (300 g) 放入具有回流冷凝器的四口燒瓶中，在氮氣環境下加熱至60°C，然後

將0.5%過硫酸銨水溶液 (10 g) 加入到混合物中，使其在85°C下反應2小時，加入終止反應劑使反應停止後將PAM溶液冷卻至常溫。其他具有不同分子量和接枝度的PAMs則是加入不同量的試劑、或在不同條件下製備。

(四) 薄膜與複合薄膜之製備

1. TOCN薄膜

首先，將0.1%的TOCN分散液在抽吸狀態下攪拌5 min以去除氣泡，取25 mL的分散液倒入培養皿中，並在40°C下乾燥24 h 製備出TOCN 薄膜。

2. 複合薄膜的製備

(1) PET上塗布TOCN

將PET膜裁成10 × 10 cm的薄片，並用等離子體 (Plasma) 處理300秒以改善TOCN層的黏著性，等離子體處理採用SEDE-PFA軟蝕刻裝置引入彈性自動模型 (EDWARDS)。將TOCN分散液 (5 mL) 均勻的塗布在薄膜上，並將薄膜在15°C、RH 30%的條件下乾燥48小時。

(2) PAM/TOCN、PVA/TOCN及starch/TOCN複合薄膜製備

將0.15% TOCN水溶液分別與0.15% PAM、PVA或澱粉溶液在pH 6-7下攪拌30 min，再以離心的方式脫氣，接著將混合物倒入培養皿中在40°C下乾燥2天。將製備完成的薄膜在分析的前一天放置於23°C、RH 50%環境下調製。

(五) 高分子之性質的分析

PAM、PVA和澱粉的分子量是根據粒徑篩析層析法 (Size-exclusion chromatography；SEC)，配合直角激光散射 (Right angle-laser light scattering；RALLS) 測定。SEC條件如下：0.1%樣品濃度、500 μL注射體積、0.8 mm/min流速、管柱溫度為40°C。分析前先將樣品溶液和沖提液 (0.05 M磷酸鹽緩衝液，pH 6.8)，分別以1.0和0.3 μm的一次性薄膜 (Advantec Toyo Ltd., Japan) 過濾。

聚合物的荷電使用膠體滴定測定之，取10 mg的 0.05% PAM以相反荷電的高分子標準離子滴定劑滴定，並以Mitek PCD-04檢測器測定。陽離子和陰離子滴定劑分別使用0.0025 N聚二烯丙基二甲基氯化銨 (Polydiallyldimethyl- ammonium chloride) 和聚乙基硫酸鉀 (Potassium polyvinyl sulfate)。

(六) 薄膜性質的分析

1. 含水率

0.1%的TEMPO氧化紙漿以12000 g離心10 min後，取2mL上清液置於Teflon杯中在60°C下乾燥一天可得到非常薄的薄膜。薄膜的含水率以Teflon杯在乾燥前後重量的差異計算之。

2. 光透射率

薄膜的光透射光譜使用Shimadzu UV-1700測定。

3. 顯微觀察

薄膜的表面分別使用場發射掃描式電子顯微鏡 (Field emission scanning electron microscopy ; FESEM) 和原子力顯微鏡 (Atomic force microscope ; AFM) 觀察。

4. 機械強度

在應變速率10%/min、跨距長度10mm的條件下使用ES-Z Shimadzu 抗張強度試驗機進行抗張強度的測定。楊氏

模數僅測定S10的樣品。TOCN薄膜裁切成2 × 30 mm的試片，每個試片的厚度是3次測量後平均的結果。

5. 氧氣透過率 (Oxygen transmission rate ; OTR)

氧氣透過率是在RH 0%、溫度23°C、壓力1 atm下，以Mocon OX-TRAN 2/21並根據ASTMD 3985-95標準方法測定。

三、結果與討論

(一) 針、闊葉樹纖維對於TOCN薄膜性質的影響

1. 目視觀察

圖1A、1B 分別顯示挪威雲杉與桉樹TEMPO氧化纖維素纖維在不同羧基含量下製備出的薄膜觀察。從圖中可以看出羧基含量與透明度呈正的相關，E1 (0.4 mmol/g) 的纖維分布較均勻，粗糙度較低且具有較平坦的表面，沒有皺紋。經高度氧化的纖維素纖維製備的薄膜也具有均勻的表面，但容易破裂。

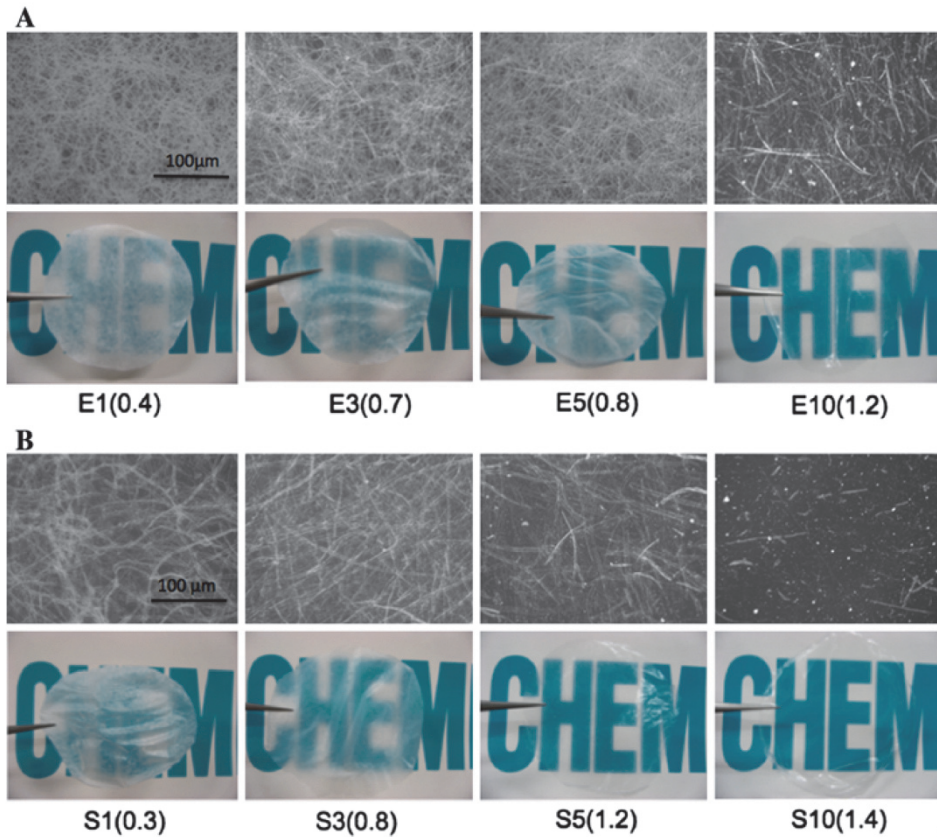


圖 1. 不同羧基含量下的TOCN薄膜外觀 (Rodionova et al. 2012)

A : 桉樹纖維、B : 雲杉纖維

2. 物理性質

兩種紙漿材料製備出的薄膜使用掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope ; SEM) 測量薄膜厚度。隨著氧化的程度增加，薄膜的透明度增加而厚度降低，其中原料為桉樹纖維的樣品其薄膜厚度有較顯著的降低。薄膜的密度隨著樣品羧基含量增加而提升 (如表2)，薄膜的含水率在S1、S3、S5、E1、E3和E5都呈現穩定值，而S10和E10的含水率則有輕微減少的現象。這些現象說明TOCN的羧基含量對於TOCN的性質具有影響。

表 2. TOCN薄膜的厚度、密度和含水率 (Rodionova et al. 2012)

Sample code	Thickness SEM, μm	Density SEM, g cm^{-3}	Moisture content of the films, %
S1	12.4 \pm 3.1	1.13	10.77
S3	12.7 \pm 0.76	1.10	10.79
S5	9.9 \pm 0.99	1.11	10.77
S10	10.4 \pm 0.60	1.45	10.58
E1	19.2 \pm 4.4	0.85	10.80
E3	8.4 \pm 2.0	1.06	10.93
E5	7.5 \pm 1.5	1.46	11.08
E10	7.1 \pm 0.42	1.43	10.64

3. 光透射率

TOCN薄膜的光透射率顯示於圖2，由雲杉所製備的TOCN具有最高的光透射率，以針葉樹纖維為原料的薄膜其光透射率高於以闊葉樹為原料的薄膜是因為桉樹纖維具有較高含量的木聚醣，而這些木聚醣無法被TEMPO氧化反應轉換成羧酸基，沒有被氧化的木聚醣則影響了光透射率。因此，闊葉樹纖維製備的薄膜具有較低的透明度。

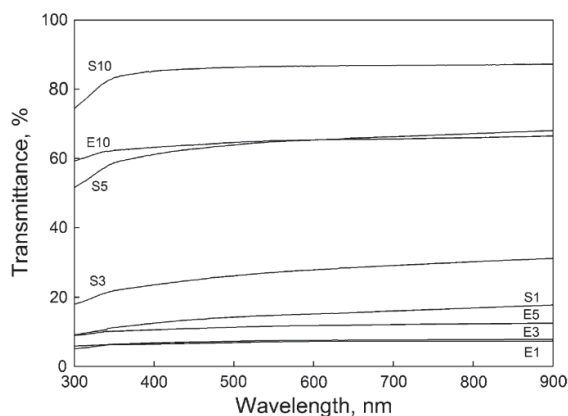


圖 2. TOCN薄膜的光透射率 (Rodionova et al. 2012)

4. 機械性質

(1) 抗張強度

兩種材料所製備的薄膜之抗張強度顯示於圖3中，高度氧化的纖維中葡萄糖單元之間會形成縮醛而使強度性質獲得改善 (Saito and Isogai, 2007)。S10薄膜的楊氏模數為4.4 - 5.4 GPa，其他樣品由於太容易破碎而無法測量楊氏模數。一般而言，纖維素材料的強度會隨著纖維本身的強度、纖維的聚合度 (Degrees of polymerization ; DP) 和鍵結的程度或結合力的大小增加而上升。薄膜的強度與TOCN的含量具有正相關，少部分的木質素在製漿過後仍保留於紙漿中，但在TEMPO媒介氧化的過程幾乎可以同時被去除，木質素含量的降低導致強度提高。這是由於纖維之間的結合能力提升之故。薄膜的機械性質根據纖維不同的氧化程度而有所差異，針葉樹纖維薄膜的強度在次氯酸鈉的添加量超過3 mmol/g之後急遽的上升。而闊葉樹纖維薄膜的強度僅有在E1和E3有明顯的變化，其他添加量對於薄膜強度的增加幅度則較小。

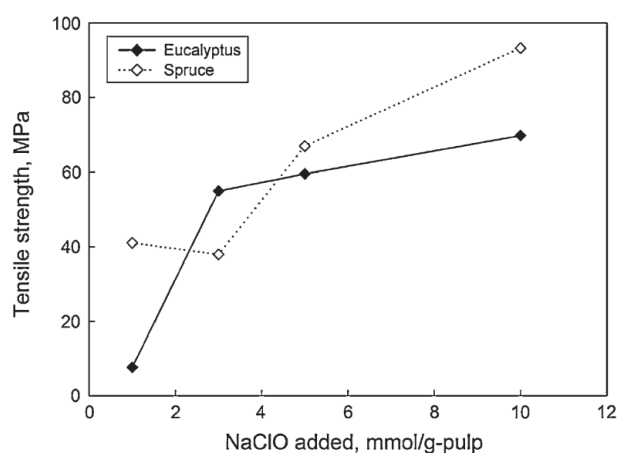


圖 3. 次氯酸鈉添加量對於TOCN薄膜抗張強度的影響 (Rodionova et al. 2012)

(2) 聚合度對於抗張強度的影響

如圖4所示，薄膜的抗張強度隨著DPv降低而增加，低聚合度的樣品由於氧化程度高，主要由單獨分散的纖維素奈米纖維所組成，推論奈米纖維所形成的網狀結構可提升較高的強度性質。

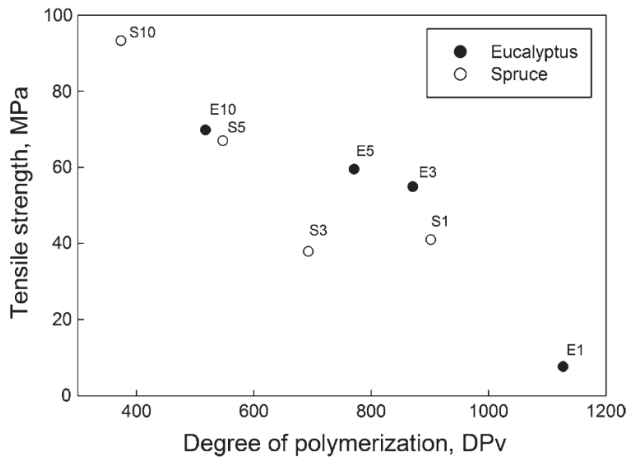


圖 4. TOCN的聚合度對於薄膜抗張強度的影響 (Rodionova et al. 2012)

5. 氧氣透過率

羧基為均勻且無序的分布於纖維素的表面，因此纖維素纖毛的初始形態和結晶結構在TEMPO氧化的過程中較不會受到破壞 (Niskanen 1998)，材料的氧氣阻隔性與結晶度有密切的關係。表3列出TEMPO氧化纖維素纖維在PET表面塗布後的氧氣透過率的比較。從表中的數據可得知S10樣品(1.4 mmol/g)塗布於PET上可以使氧氣透過率降低350倍，從1465降低至4 mL· μm^2 ·day。

表 3. TOCN/PET薄膜的氧氣透過率 (Rodionova et al. 2012)

Type of sample	Apparent thickness of the cast layer, μm	Average OTR at 0% RH, $\text{ml m}^{-2} \text{ day}$	Permeability of entire film, $\text{ml } \mu\text{m}^{-2} \text{ day}$
PET film (blank)	-	29.3	1465
PET film coated with:			
E1	6	27.6	1546
E3	4	12.7	686
E5	2	8.63	449
E10	1	1.09	56
S1	5	23.5	1293
S3	2	2.06	107
S5	1	0.2	10
S10	1	0.08	4

6. 薄膜表面的觀察

TOCN/PET薄膜的立體顯微鏡觀察圖顯示於圖5中，圖中可觀察PET薄膜表面具有不規則排列的TOCN。另外，並使

用FESEM用來觀察TOCN在PET薄膜上分布的均勻性 (圖6)，顯示S1樣品中具有較多的纖毛束，而S10樣品中由於單獨分散的奈米纖維較多，所以表面呈現較緻密的網狀構造。

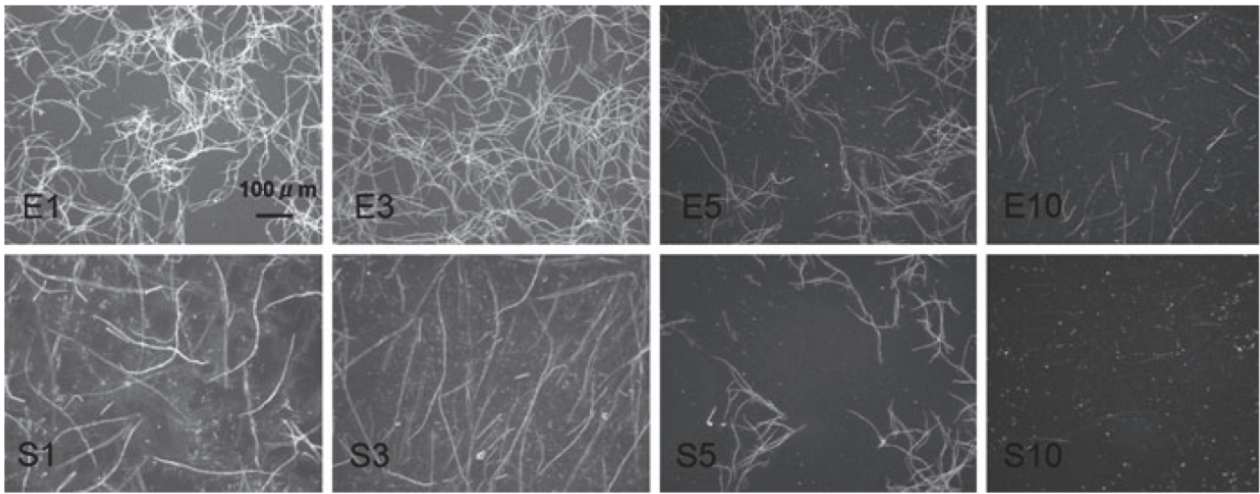


圖 5. TOCN/PET薄膜的立體顯微鏡觀察 (Rodionova et al. 2012)

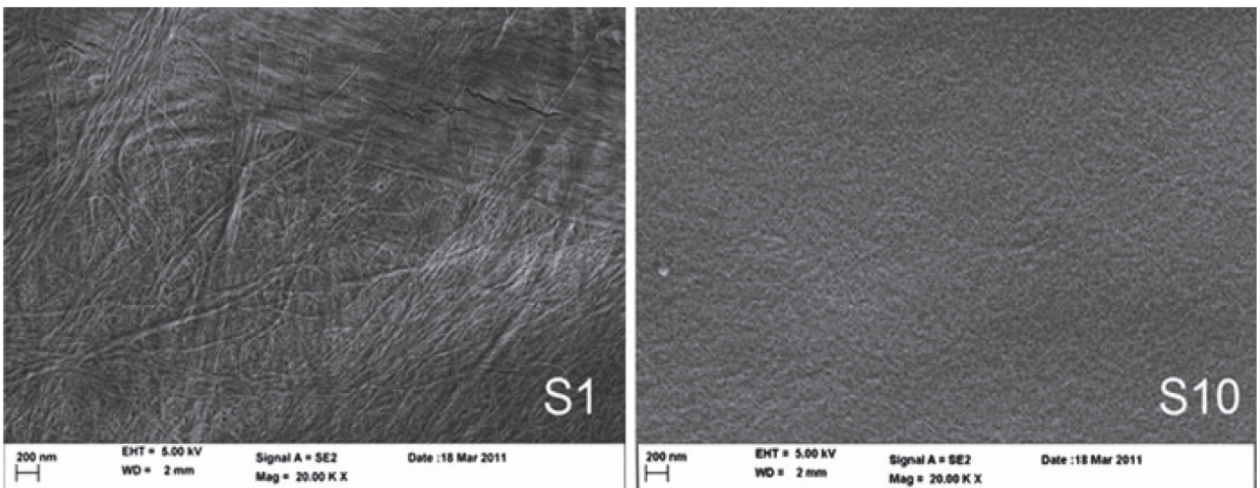


圖 6. TOCN/PET的FESEM圖 (Rodionova et al. 2012)

7. 小結

TEMPO氧化反應在針葉樹與闊葉樹纖維中均能有效的進行，針葉樹纖維製成的薄膜具有較高的光透射率與抗張強度。氧氣阻隔薄膜可以透過TOCN塗布於PET表面的方式製備之，次氯酸鈉添加量為10 mmol/g的TOCN樣品塗布在PET上有最低氧氣透過率 (0.08 mL/m² day)。

(二) 不同種類的高分子對於複合薄膜的影響

1. 薄膜的光透射率與AFM觀察

當TOCN分散液添加到陽離子性PAM中會形成凝膠，這是因為陰離子性TOCN與陽離子性PAM之間的電荷互相吸引，而TOCN添加到陰離子性的PAM時則同樣具有流動性且透明度高。在陰離子性PAM/TOCN的複合薄膜中同樣具有高透明度 (圖7.a-c)，不同PAM添加量的複合薄膜在600 nm下的光透射率均高於90%，在圖7c中所出現的干擾是由於薄膜表面過度平滑所導致 (Takahashi et al. 2009；Wu et al. 2012；Fukuzumi et al. 2013)。從AFM圖中可看出薄膜表面上TOCN是隨機的排列，但無法從圖7d中的兩張AFM圖判斷出TOCN是否有被PAM包覆住。

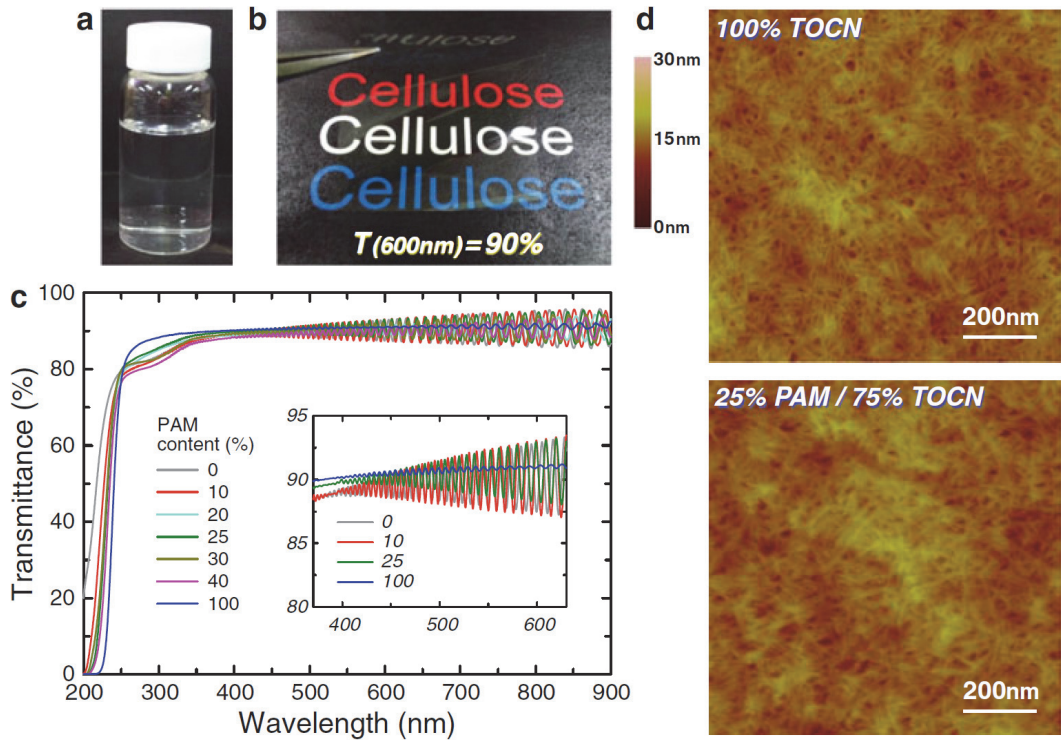


圖 7. a. 25%PAM/75%TOCN水分散液、b. 乾燥薄膜、c. PAM/TOCN複合薄膜的UV-Vis光譜、d. PAM/TOCN薄膜的AFM顯微影像 (Kurihara and Isogai 2014)

2. 物理性質

圖8顯示不同種類和不同添加量的高分子與TOCN形成複合薄膜的含水率與密度。100% PAM和100% starch薄膜的含水率高於100% TOCN薄膜，這是由於PAM和starch是隨機排列的結構，所以薄膜中的孔洞容易與水氣接觸之故。PVA

具有較低的分子量所形成的結構較整齊，所以隨著PVA的添加量增加而薄膜含水率呈降低 (Endo et al. 2013)。PAM / TOCN和PVA / TOCN的薄膜密度隨著高分子的含量增加而降低，starch/TOCN薄膜的密度大致上維持不變，因而由上述密度的數據應可以推論薄膜中的孔隙體積。

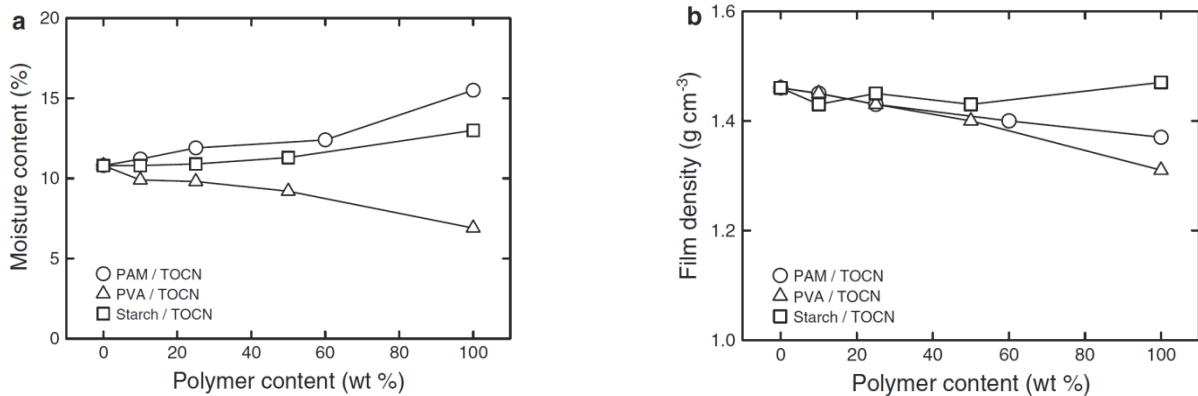


圖 8. PAM/TOCN、PET/TOCN和starch/TOCN複合薄膜 (Kurihara and Isogai 2014) (a) 含水率、(b) 密度

3. 機械性質

(1) 抗張強度與楊氏模數

複合薄膜的應力-應變圖顯示於圖9，楊氏模數和抗張強度顯示於圖10a、b。100% TOCN薄膜具有較高的楊氏模數與抗張強度，分別為10.8 GPa 和223 MPa，而100% PAM、100% PVA和100% starch薄膜的楊氏模數與抗張強度低於5 GPa和80 MPa。推論100% TOCN薄膜具有較高的楊氏模數與抗張強度是由於TOCN具有較高的縱橫比 (>200) 和高結晶度 (約75%) 所導致 (Iwamoto et al. 2009; Fukuzumi et al. 2009; Saito et al. 2013)。

TOCN薄膜的楊氏模數與抗張強度在添加10和25% PAM時顯示有提升的現象，而PVA/TOCN與starch/TOCN中則沒有發現這樣的趨勢。當加入25%PAM時，TOCN薄膜的楊氏模數、抗張強度和降伏應力分別提升29%、19%和58%。在本研究中僅有PAM可以提升TOCN薄膜機械性質，雖然PVA和starch同樣具有許多羥基可與TOCN表面形成氫鍵結合，但從其試驗結果可知添加PVA和starch無法明顯的提升楊氏模數、抗張強度和降伏應力。

上述結果顯示有一些作用力存在於TOCN和PAM的接觸面之間，而PVA / TOCN或starch/ TOCN複合薄膜中不存在這樣的相互作用。在25%PAM / 75%TOCN中的增強現象可能

有一部分是由於材料的表面荷電，PAM和TOCN表面分別帶有1.06 meq/g 和1.4 mmol/g的陰電荷，適當的靜電斥力使薄膜在乾燥過程中TOCN能夠均勻分散而不會團聚在一起。另一部分可能是由於PAM的特殊化學結構所致，PAM中的C=O和NH₂可與TOCN表面的羥基之間形成氫鍵。此外，這些極性官能基也可以與TOCN表面的羧基相互作用。

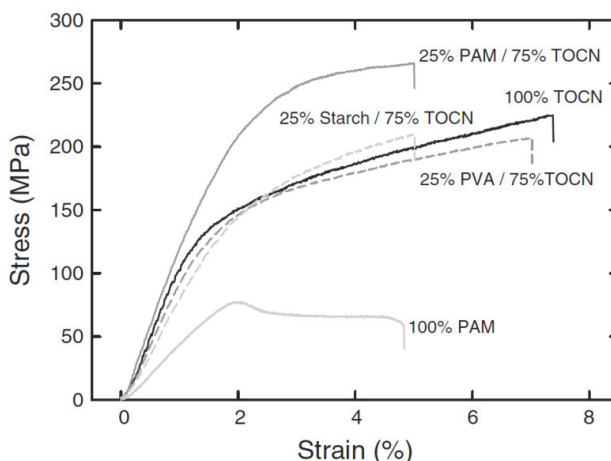


圖 9. 100%TOCN、25%PAM / 75%TOCN、100%PAM、25%PVA / 75%TOCN和25%starch/ 75%TOCN複合薄膜的應力應變圖 (Kurihara and Isogai 2014)

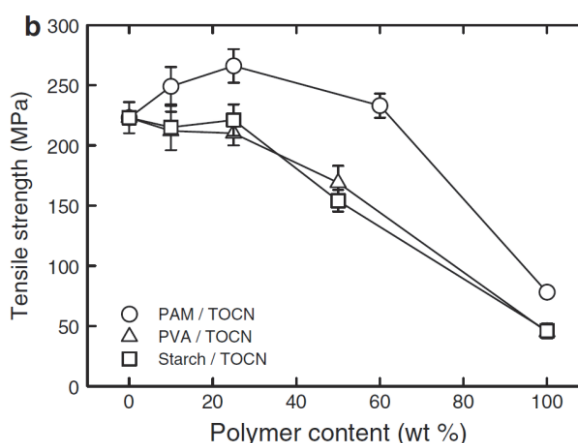
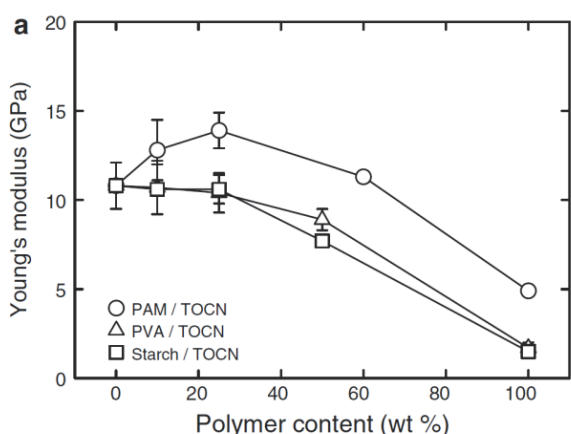


圖 10. PAM/TOCN、PET/TOCN和starch/TOCN複合薄膜的 (a) 楊氏模數、(b) 抗張強度 (Kurihara and Isogai 2014)

(2) 伸長率與斷裂功 (work of fracture)

圖11a、b分別為複合薄膜的斷裂伸長率和斷裂功，斷裂伸長率隨著高分子添加量至50-60%時呈降低，表示複合薄膜的延展性下降。而100% 的高分子薄膜具有較高的斷裂伸長

率，特別是100% PVA薄膜，其斷裂伸長率高達48%。10% PAM / 90% TOCN複合薄膜的斷裂功高於100% TOCN薄膜，而其他複合薄膜的斷裂功則低於100%TOCN薄膜。

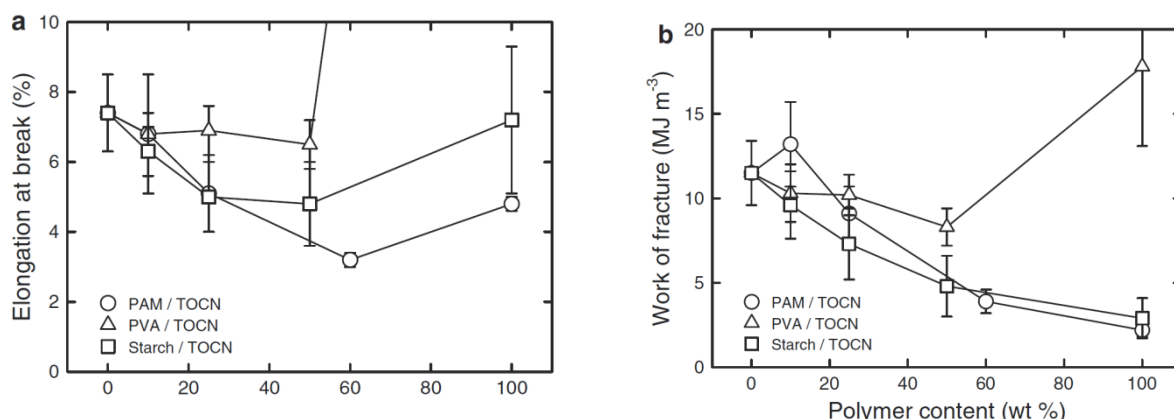


圖 11. PAM/TOCN、PET/TOCN和starch/TOCN複合薄膜的 (a) 斷裂伸長率、(b) 斷裂功 (Kurihara and Isogai 2014)

(3) 熱膨脹係數 (Coefficients of thermal expansion ; CTEs)

在本研究中測量了PAM/TOCN薄膜的熱膨脹係數，100%TOCN和25%PAM /75%TOCN薄膜的熱膨脹係數分別為5.6和6.4 ppm/K，推論薄膜的低熱膨脹係數推論是由於TOCN的高結晶度之故 (Nishino et al. 2004 ; Abe et al. 2007 ; Fukuzumi et al. 2009)。

4. 高分子分子量對於薄膜強度性質的影響

PAM經常使用於造紙業中，其分子量、接枝度和電荷密度等均會影響白水的留存和紙張或紙板的強度性質 (Yoshimoto et al. 2004 ; Hubbe 2006 ; Wang et al. 2006 ; Baraki 2013 ; 蘇裕昌, 2014)。因此在這個實驗中製備出不同分子量和接枝度的PAM並探討它們對PAM/TOCN複合薄膜的補強性質表現。PAM、PVA和starch的重量平均分子量 (Weight-average molecular mass ; M_w) 和迴轉半徑 (Radius of gyration ; R_g) 由SEC-RALLS測定，示於圖12。

合成PAM根據其接枝的程度分為兩類；低和高接枝化PAM，這兩類PAM透過控制接枝劑的添加量後進行聚合 (Grafting polymerization)。使用不同接枝程度的PAM製備25%PAM / 75%TOCN的複合薄膜並測定其楊氏模數與抗張強度 (圖13)。當使用低接枝度的PAM時，複合薄膜的楊氏模數和抗張強度隨著分子量的增加而上升，PAM的分子量在

2-3 MDa時有最大值，而分子量超過2-3 MDa時，薄膜的楊氏模數和抗張強度則呈降低，顯示PAM的分子量存在最適條件。此外，高接枝度的PAM比低接枝度的PAM具有更高的薄膜補強能力。結果顯示，PAM的分子量對於提供複合薄膜的強度有極大的影響。

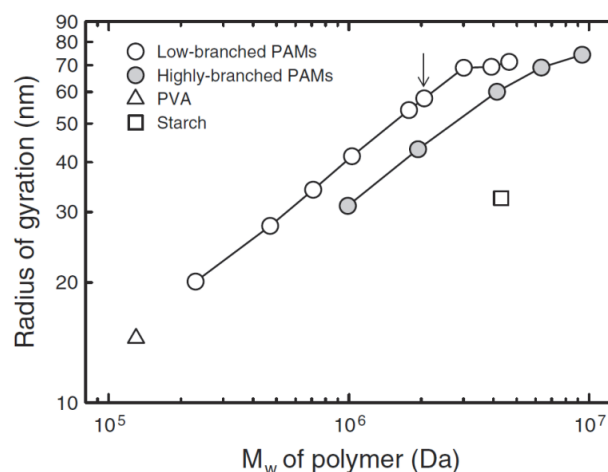


圖 12. 低接枝度和高接枝度PAM、PVA及starch的分子量與迴轉半徑的相關 (Kurihara and Isogai 2014)

註：箭頭處為圖1、2、3、4、5所用之PAM

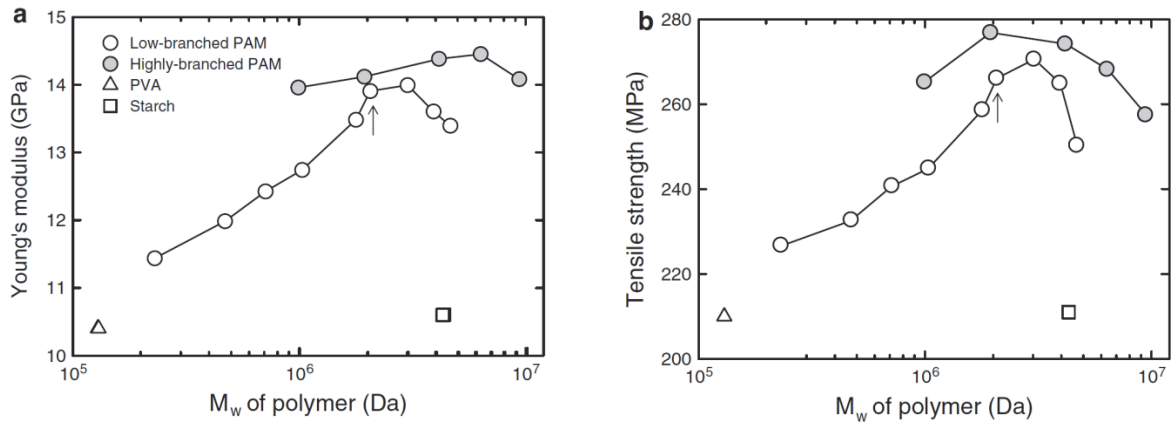


圖 13. 不同接枝程度PAM對於TOCN複合薄膜的 (a) 楊氏模數、(b) 抗張強度的影響 (Kurihara and Isogai 2014)

註：箭頭處為圖1、2、3、4、5所用之PAM

5. 小結

PAM/TOCN、PVA/TOCN和starch/TOCN複合薄膜在600 nm下都具有高光透射率。複合薄膜強度的部分則是添加25%PAM具有較佳的補強能力，且在薄膜的光透射率和熱膨脹係數沒有發生明顯改變，其主要原因可能可歸功於PAM的陰離子電荷及其特殊的官能基可與TOCN之間產生作用力。

四、結論

本篇的前段主要探討針葉樹與闊葉樹作為TEMPO氧化的原料製備TOCN薄膜性質的差異，不論是針葉樹或闊葉樹均能進行TEMPO氧化。然而，針葉樹纖維由於不像闊葉樹纖維具有大量的木聚醣，所以能夠更有效且充分地進行氧化反應。針葉樹纖維製成的薄膜具有較高的光透射率與抗張強度。在PET上塗布S10 (1.4 mmol/g) 的TOCN能夠使氧氣透過率降低350倍。

另外，以針葉樹纖維製備TOCN後，分別與PAM、PVA和starch製備複合薄膜。其中25%PAM / 75%TOCN的複合薄膜具有較佳的楊氏模數與抗張強度，由於PAM的陰離子電荷及其特殊的官能基可與TOCN的羧基產生作用力之故。將不同分子量和接枝度的PAM分別以此比例與TOCN形成複合薄膜，結果顯示使用低接枝度的PAM時，分子量為2-3 MDa具有較高的補強能力。此外，高接枝度的PAM比低接枝度的PAM具有更高的補強能力，表示TOCN薄膜可以應用於不同的用途，藉由控制PAM的分子量或接枝度的不同可以與TOCN製備出具有不同機械性質的複合薄膜。

五、參考文獻

1. 蘇裕昌 (2014) 聚丙烯醯胺類乾燥紙力增強劑的基礎、開發及應用技術。漿紙技術18 (2): 1-24。
2. Rodionova, G., T. Saito, M. Lenes, Ø. Eriksen, Ø. Gregersen, H. Fukuzumi and A. Isogai (2012) Mechanical and oxygen barrier properties of films prepared from fibrillated dispersions of TEMPO-oxidized Norway spruce and Eucalyptus pulps. *Cellulose* 19:705-711.
3. Kurihara, T. and A. Isogai (2014) Properties of poly(acrylamide)/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. *Cellulose* 21:291-299.
4. Saito, T., S. Kimura, Y. Nishiyama, and A. Isogai (2007) Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* 8:2485-2491.
5. Abe, K., S. Iwamoto and H. Yano (2007) Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules* 8:3276-3278.
6. Baraki, H. (2013) Structure-control of amphoteric polyacrylamide and its performance as dry strength resin. *Jpn TappiJ* 67(5):544-549.
7. Endo, R., T. Saito and A. Isogai (2013) TEMPO-oxidized cellulose nanofibril/poly(vinyl alcohol) composite drawn fibers. *Polymer* 54:935-941.
8. Fukuzumi, H., T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai (2009) Transparent and high gas barrier films of cellulose

- nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules* 10:162–165.
9. Fukuzumi, H., S. Fujisawa, T. Saito and A. Isogai (2013) Selective permeation of hydrogen gas using cellulose nanofibril film. *Biomacromolecules* 14:1705–1709.
10. Hubbe, M.A. (2006) Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents—a review. *Bioresources* 1:281–318.
11. Iwamoto, S., W. Kai, A. Isogai and T. Iwata (2009) Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules* 10:2571–2576.
12. Nishino, T., I. Matsuda and K. Hirao (2004) All-cellulose composite. *Macromolecules* 37:7683–7687.
13. Niskanen, K. (1998) *Paper physics (Papermaking Science and Technology)*. Tappi
14. Okita, Y., T. Saito, A. Isogai (2009) TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp. *Holzforschung* 63: 529–535.
15. 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* 5:1983–1989.
16. Saito, T., R. Kuramae, J. Wohler, L.A. Berglund and A. Isogai (2013) An ultrastrong nanofibrillar biomaterial: the strength of single cellulose nanofibrils revealed via sonication-induced fragmentation. *Biomacromolecules* 14:248–253.
17. Syverud, K., G. Chinga-Carrasco, J. Toledo, P. Toledo (2011) A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. *Carbohydr Polym* 84:1033–1038.
18. Takahashi, M., K. Iyoda, T. Miyauchi, S. Ohkido, M. Tahashi, K. Wakita, N. Kajitani, M. Kurachi and K. Hotta (2009) Preparation and characterization of Eu: Ti codoped LiNbO₃ films prepared by the sol–gel method. *J Appl Phys* 106:044102.
19. Wang, Y., M.A. Hubbe, T. Sezaki, X. Wang, O.L. Rojas, D.S. Argyropoulos (2006) The role of polyampholyte charge density on its interactions with cellulose. *Nord Pulp Paper ResJ* 21:638–645.
20. Wu, C.N., T. Saito, S. Fujisawa, H. Fukuzumi and A. Isogai (2012) Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/claylayered composites. *Biomacromolecules* 13:1927–1932.
21. Yoshimoto, Y., Y. Iwasa and T. Fujiwara (2004) Study on the mechanism of PAMs as paper dry strength agents. *Proceeding of the 71st Pulp and Paper Research Conference*, pp 123–125
-
- * 陳姿紋, 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.
- ** 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