

## 紙漿中羧基的導入對紙張性質的影響

蘇裕昌\*

### Paper Property Improvement by Introduction of Carboxyl Groups onto Pulp

Yu-Chang Su\*

#### Summary

Carboxyl groups of pulp fibers play an important role on wet-end chemical additions as an anionic site on the interaction of additives with fiber surfaces. Better electrostatic interactions reveal better properties of resultant paper. Principle of this article and lab. experiments as well as methods for pulp modification involves introduction of carboxyl groups by addition of carboxymethyl cellulose onto pulps were reviewed. Discussions of the variables for CMC addition to pulp slurry were also conducted and elucidation of better paper properties are due to better interaction of chemical additives with fibers and more evenly distribution of wet-end chemicals on fiber surfaces.

**Key words :** Carboxyl groups、carboxymethylcellulose、Paper Property Improvements

#### 一、緒言

在原料紙漿性質逐漸下降的現況下、並配合抄紙機的高速化、及白水密閉化等原因導致抄紙系統的留存的降低系統中陰離子垃圾的蓄積，抄紙技術人員漸漸嘗試以濕端添加劑進行紙漿之各種性質的改善及控制，這種作業在抄紙操作控制上的重要性日增。各種濕端添加劑在紙漿懸濁液中的長纖維、微細纖維上的定著、凝集等現象之基本作用為靜電性的離子結合。製紙用紙漿纖維中因有微量的羧基(Carboxyl group)的存在紙料呈帶負電荷的狀態。造紙化學添加劑如上膠劑、紙力增強劑等內添化學藥品，直接、或藉由陽離子性定著劑等，以相互間的靜電作用力吸著紙漿纖維上，且所吸附的電解質與纖維上的羧基呈 1:1 的關係(Winter et al.,1986)。由於對這種觀點的瞭解、把握、與控制，紙漿之長纖維、微細纖維上的陰離子性位置上的活性基如羧基的量、及濕端添加劑成分中的羧基的量、分布、及配對離子等，在濕端

控制上非常重要的，上述因子可說是直接影響濕端添加劑的定著及賦予紙張機能性發生之重要因子，無論對改善紙機濕端操作及改善成紙的性質都有正面的效果。

最近，由於抄紙用水的密閉化的進展，用水中的鹽濃度的增加，導致降低溶解在紙料中的離子性高分子的分子鏈的擴張程度，促使緩衝作用、解離度均低的鹽類的形成。更由於陰離子垃圾成分的增加等因子使抄紙系統更為複雜，使僅以靜電的的相互作用進行濕端添加劑的定著機能的控制漸趨困難。在此狀況下，雖然目前有在進行有如 Polyethylene oxide cofactor 類等的非離子性的定著、凝集系統的檢討與應用(Goto and Pelton, 2000)(Hermann et al.,2006)。但是目前的濕端添加劑，幾乎是根據靜電性相互作用所設計之分子構造，並配合如雙離子性、各種雙高分子系統、架橋型高分子、微粒子化、微膠體等技術等，藉以提升濕端添加劑在濕端之適用性。因此本文聚焦

在紙漿纖維(包含微細纖維)上之濕端添加劑的主要之定著位置『羧基』,依據最近的報告(磯貝,2003)(渡辺正介等人,2003)(Laine et al.,2000)所登載的幾種方法在紙漿表面上導入羧基,探討及歸納其對紙張物理性質改良的結果。

## 二、紙漿中的羧基起源及其功能

每 100g 絕乾漂白牛皮紙漿中羧基含量為 2~10 微當量 (2~10 meq /100g),紙漿內尚含有木質素殘存的機械漿如 CTMP 則其含量增大,例如每 100g 絕乾 CTMP 中則含有 20 ~ 40 微當量的羧基 (Scott,1996)。漂白牛皮紙漿中的羧基源自存在於①.木材中的半纖維素中的醣醛酸 (Uronic acid)側鏈、或②.在漿化過程中由半纖維素的醣醛酸酯的氧化反應所生成。③.製漿及漂白作業時纖維素 I (Cellulose I) 或半纖維素的還原性末端基經過氧化反應所生成等路徑生成。打漿或叩解後之漂白牛皮紙漿的微細纖維部分具有長纖維部分的 2 倍左右的羧基含量,此官能基具有與濕端添加劑定著之重要的陰離子性位置 (Anionic site)(磯貝,2003)。紙料中紙漿纖維以外、尚有來自如抽出成分、廢紙、漿化漂白處理分解成分等之具有羧基之陰離子化合物存在。

漂白牛皮紙漿以水分散後,將 pH 調整至= 4.75 並維持之,以甲胺(methyl amine) 與水溶性羧基醯亞胺(Carboxyl imide) 處理,紙漿中羧基的 85% 以上可變換成非離子性甲醯胺基 (Methylamide group) (Kitaoka et al.,1995)。由上述之處理,在不改變紙漿的空隙構造的前提下將羧基封鎖,使用這種紙漿進行試驗,可以確認濕端添加劑的定著時紙漿上羧基扮演的角色及作用。另外高  $\alpha$ -纖維素含量之棉絨紙漿中羧基含量為每絕乾 100g 中僅含有 1 微當量以下,含量極低,可作為羧基含量為低的紙漿對照組比較使用。所使用關葉樹漂白牛皮紙漿,將羧基以甲基醯胺基封鎖,探討在此狀況下,各種濕端添加劑的添加效

果,並討論紙漿中羧基扮演的角色及功能。圖 1 為添加濕潤紙力增強劑 PAE 樹脂時的試驗結果。將羧基封鎖後濕潤紙力增強結果有急遽的降低,是因為 PAE 的定著量降低所導致(磯貝,2003)(Isogai et al., 1997)。PAE 在製漿上的定著主要是藉由 PAE 分子中的陽離子性胺基與紙漿中的羧基做為接點使其產生之結合而定著在纖維上。紙漿中的羧基被轉換成非離子性甲醯胺基無法藉由羧基做為接點將 PAE 定著在纖維上而導致濕潤強度的降低。

圖 2 為以 (AKD)、表 1、圖 3 顯示以造紙明礬-松香乳液型上膠劑,在紙上之定著量與上膠效果的結果。由於紙漿中的羧基被封鎖,AKD 上膠劑之定著量有降低的現象,因而導致上膠度為零 (Kitaoka et al.,1995)。另外,如 AKD 的添加量為過剩添加時(對紙漿 0.5%), AKD 在紙上的留存率(=定著率)即添加量對留存量的比率很低,約僅有 10%,顯示僅有微量的 AKD 留存於紙上,也僅能發揮些微的上膠效果,其上膠度值低。

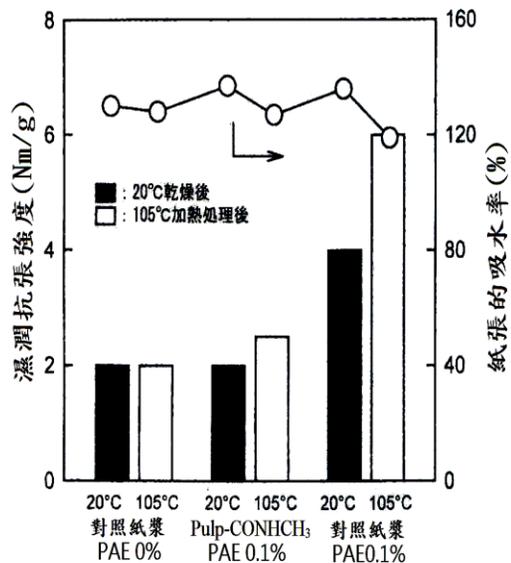


圖 1. 紙漿中羧基的封鎖對濕潤紙力發現的影響(PAE 0.1%添加)(磯貝,2003)

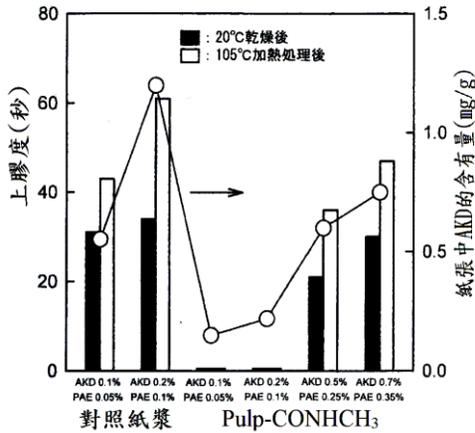


圖 2. 紙漿中羧基的封鎖對 AKD 上膠劑的留存紙張上膠度的影響(磯貝,2003).

推論此時 AKD 的留存是因為 ①.羧基封鎖不完全，紙漿中尚有少數羧基存在，呈葡萄狀的 AKD 乳液凝集粒子藉由靜電而定著在纖維上。或②.除了靜電相互作用以外，由於作用機制 AKD 乳液凝集

體，在紙匹中以物理性的留存在纖維表面上。比較紙漿中藉由羧基定著時雖添加相同程度的 AKD，但是定著量與上膠度均有很大差異。紙漿中的羧基與 AKD 藉由靜電定著機制，AKD 乳液粒子可以在紙漿表面形成均一的定著，結果顯示羧基扮演與 AKD 呈靜電定著、與上膠度提升的主要功能角色。

圖 3 顯示進行造紙明礬-松香乳液型上膠劑上膠時，以一般的添加條件添加在羧基封鎖的紙漿時，定著助劑的造紙明礬在紙漿上的定著量，因羧基被封鎖導致松香上膠劑無法定著，上膠度為零。無論 AKD 上膠劑上膠 (Isogai et al., 1997)、造紙明礬-松香乳液型上膠劑上膠 (Kitaoka et al.,1995)、陽離子性及兩性澱粉的添加(Yoshizawa et al.,1998)，硫酸鋁添加等 ( Kitaoka et al.,1995)，均被確認有相同的結果，在實驗室實驗中，紙漿中的羧基被確認是供給濕端添加劑產生靜電作用的主要定著位置。

表 1.以紙明礬-松香乳液型上膠劑劑上膠時添加在羧基的有無對上膠度及造紙明礬、松香上膠劑定著的影響 ( Kitaoka et al.,1995)

Pulp	Caboxyl content (mmol/g)	Size degree(s)	Rosin size(mg/g)	Aluminium(mg/g)
HBKP-COO-(H)+	0.061	33	4.08	2.59
HBKP-CONHCH3	0.002	0	1.27	0.61

添加量：Rosin emulsion size(1%) Aluminium(2%)

### 三、濕端添加劑中羧基的作用

造紙業界近年來在濕端添加劑中羧基的導入有增加的現象，如以往使用的陽離子性澱粉陰離性基多為磷酸基將羧基導入變成兩性澱粉(Yoshizawa et al.,1998)、陽離子性 (PAM) 將羧基導入變成兩性 PAM(島田、2005)。AKD 及 ASA 上膠劑的表面上一般陽離子性澱粉有真正的荷電部分與負離子性分

散劑，或由副成分由來之羧基 (若為 AKD 則副成分為脂肪酸，若為 ASA 則加水分解之 AKD 酸含有帶負的荷電部分存在)，嚴格的可以說是兩性乳液。濕端添加劑的兩性化，可減少紙料中由於 pH 的變動使定著舉動的變動幅度減少，即由於緩衝作用使添加量得以進行微妙調整，所獲得的是紙料系統內荷電變動幅度減少，也容易達到荷電的平衡(文獻?)。

更因為紙漿中羧基部分，由於具兩性離子添加劑的定著能，此部分重新能再有結合位置而有羧基的出現，可供另外的兩性離子添加劑進行與纖維間離子結合而達到定著。此結果使紙料系統類內的分子間形成具離子結合型架橋構造，而達到高分子化，使添加劑分子量有增大的可能為其特徵。在此狀況下，紙漿中羧基影響添加劑的定著與分布，但添加劑成分中的羧基分布的控制也是重要的。另外，抑制來自陰離子垃圾成分的羧基之陰離子性(例如添加硫酸鋁)，而活用來自添加劑的羧基之陰離子性質使其達到最大功能，必須考量添加順序、(分段式)添加方法、或其他條件的控制。一般的具有羧基的兩性濕端添加劑添加時如紙力劑、ASA 上膠劑等時添加少量的硫酸鋁可使定著效果有明顯的改善。紙料的中性化的遂行，在製備紙料時不添加硫酸鋁的也能充分使濕端添加劑達到發揮添加效果，兩性離子添加劑的分子設計，是時勢必需的。

### 三、紙漿中羧基的導入

如前述，若將漂白牛皮紙漿羧基進行化學性封鎖，探討其對濕端添加劑的定著舉動、及其再添加工能性添加劑時對產生機能性影響，本節說明若增加紙漿中的羧基量時對濕端添加劑的定著舉動、及功能性發生的影響。典型的紙漿中羧基導入的方法為在弱鹼性下以單氯醋酸 (Monochloroacetic acid) 與紙漿進行加熱反應，製備羧甲基 (Carboxyl Methyl) 化紙漿。因在弱鹼性下的處理，羧甲基化試藥連本來不易進入紙漿內部之疎水性非晶部分及纖維素微纖毛 (Cellulose microfibril) 的內部都能輕易進入，因此對紙漿的保水值有顯著的提昇。最近的研究報告中指出使用經羧甲基化紙漿進行 PAE 內添處理作業，可增加 PAE 的定著量，PAE 分子中具反應性的 4 員環之氮雜環丁二烯 (Azetidinium) 基與羧甲基化紙漿上的羧基之間，在紙匹的加熱乾燥過程形成酯的

鍵結，而達到濕潤紙力的增加 (Wagberg and Bjorklund, 1993)。

紙漿中纖維素與半纖維素分子鏈的還原性末端具有醛基，這種官能基在製漿漂白處理的過程中，一部份被氧化而轉換為羧基。紙漿中的羧基本身就具有做為濕端定著位置之機能，但是其中上有一部分仍以醛基之狀態殘留。絕乾 100g 漂白牛皮紙漿中約有 0.2~0.3 微當量(0.2~0.3 meq/100g BKP)左右的醛基存在(文獻)。因此將此部分之醛基部分，使用試藥次氯酸 (HClO<sub>2</sub>) 進行選擇性氧化反應，儘量將其變更為成羧基，以此氧化紙漿進行 AKD 內添處理作業(圖 4) (磯貝, 2003)。以次氯酸氧化之紙漿中的羧基量僅有微量的增加，但是上膠度有明顯的增加。但如再導入多量之羧基，則上膠度有低下之現象，此上膠度提升的結果可推論為上膠劑定著量的增加，而達到某些程度的說明，但是上膠劑成分在紙漿上的均一定著分布也扮演相當之功能。但是多量的羧基再導入，相反的，上膠度呈下降的現象，實際上 AKD 的定著量約呈一定，但是由於(1). 紙漿中具親水性成分之羧基之增加。或 (2). 紙漿中 AKD 定著可能之陰離子性位置增加之故，添加之 AKD 乳液與紙漿纖維接觸之部分一接觸就立即產生定著，結果導致定著分布不均一而有較低之上膠度。

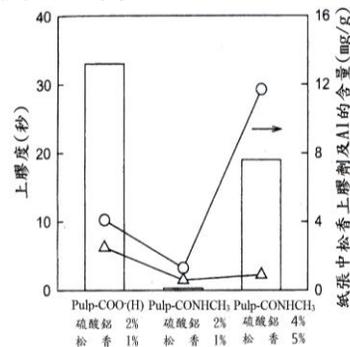


圖 3.紙漿中羧基的封鎖對鋁鹽皂化-松香上膠劑，上膠時鋁鹽皂化松香上膠劑的留存及紙張上膠度的影響(磯貝, 2003)

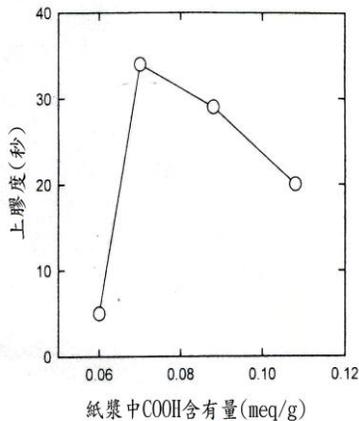


圖 4.闊葉對紙漿漂白次氯酸氧化後增加羧基量後，羧基含量對紙張 AKD 上膠度的影響 (AKD-PAE 0.1%) (磯貝, 2003)

#### 四、TEMPO 觸媒氧化對紙漿表面改質的探討

TEMPO 是稱之為 2,2,6,6-四甲基 1-氧游離基 (2,2,6,6-Tetramethyl piperidine 1-oxyl radical) 是一種安定的游離基試藥，將再生纖維素以水分散之以 Tempo 試藥進行觸媒氧化反應，保持其條件為 pH = 10~11 下，將添加觸媒量的 TEMPO 以溴化鈉溶解，添加次氯酸後進行反應，則纖維素的 C6 位置的一級氫氧基會進行選擇性的氧化反應，可得到定量的水溶性的纖維素醣醛酸 (Cello-Uronic acid) 的生成 (圖 5)。但是，如漂白牛皮紙漿之天然纖維素以水分散，再以上述之 TEMPO 進行觸媒氧化，雖無法得到水可溶性的纖維素醣醛酸，但是紙漿表面的纖維素的 C6 位置的氫氧基一部份被氧化，而增加其羧基量 (圖 6) (Kitaoka et al.,1999)。與上述的羧甲基 (CM) 化紙漿相異之點為 TEMPO 等藥液無法進入纖維素之結晶領域，大約只在微纖毛表面能導入酸性基 (羧基)，因而紙漿的保水性幾乎沒有變化 (圖 7)。另外，以此 TEMPO 氧化紙漿進行抄製手抄紙，紙張密度、抗張強度等物性幾乎沒有變化，唯一變化較大

的是濕潤抗張強度，輕度的氧化反應顯示有最大的濕潤強度，但加強氧化處理則相反的其強度降低 (圖 8) (Kitaoka et al.,2000)。圖 8 中箭號所指示之濕潤紙力的值相當於添加 PAE 0.2% 時之紙力。推論其原因，在輕度氧化處理時，一級醇基在被氧化形成羧基前，在 C6 位置形成相當量羧基，這些官能基在紙張形成過程中與其他的纖維的氫氧基結合半縮醛 (Hemiacetal)，因而有濕潤強度增加之結果 (圖 9) (磯貝,2003)。

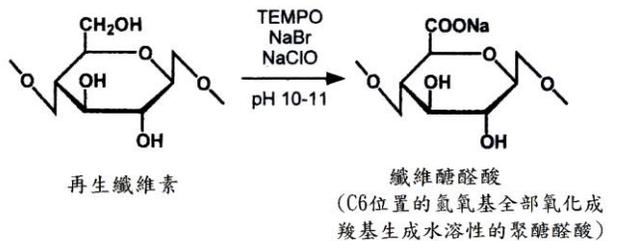


圖 5.再生纖維素的 Tempo 觸媒氧化反應生成纖維糖醛酸 (Kitaoka et al., 1999)

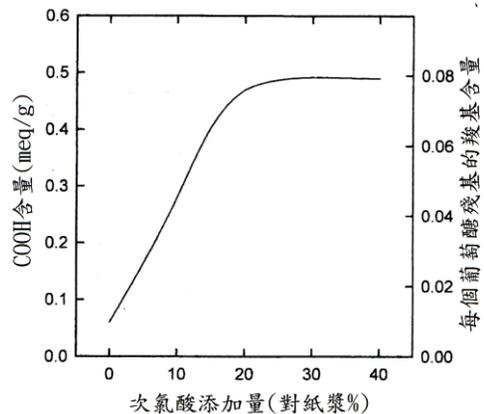


圖 6.闊葉樹漂白牛皮紙漿的 Tempo 觸媒氧化後其紙漿中羧基含量的變化 (Kitaoka et al., 1999)

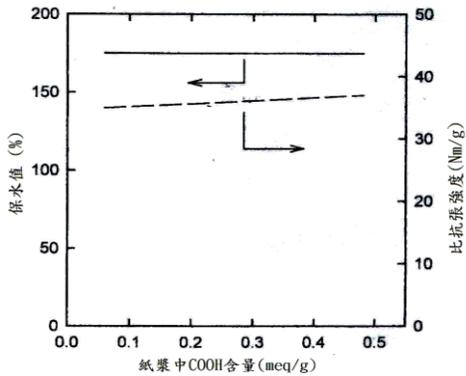


圖 7.闊葉樹漂白牛皮漿經 Tempo 觸媒氧化處理對紙漿的保水值及紙張的比抗張強度的影響 (Kitaoka et al., 1999)

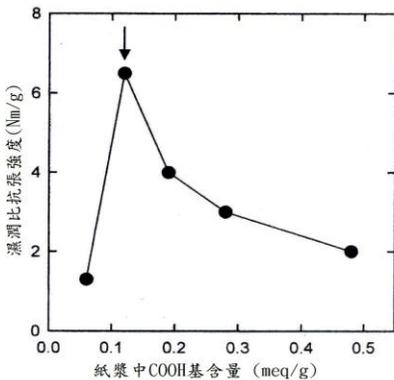


圖 8. 以闊葉樹漂白牛皮漿經 Tempo 觸媒氧化處理對紙漿抄製手抄紙之比濕潤抗強度 (Kitaoka et al., 1999)

另外，此種經 TEMPO 觸媒氧化紙漿紙料，以硫酸鋁—松香乳液膠劑處理後，如圖 10 所示，與對照組紙漿比較僅有少數羧基量的導入，但上膠度卻有顯著的提升 18) (Kitaoka et al.,1999)。紙中鋁與松香膠劑含有量幾乎沒有變化。因此推論以 TEMPO 觸媒氧化使紙漿中的羧基量增加，雖上膠劑定著量沒有明顯變化，但上膠劑定著分布非常均勻，而達到顯著的

上膠度改善效果。除此之外，以 AKD 上膠劑上膠時同時添加濕潤紙力劑 PAE，也可改善上膠效果，如圖 9 以 TEMPO 觸媒氧化提升濕潤強度的同時，並增加松香上膠劑時提升上膠度之相乘度效果。

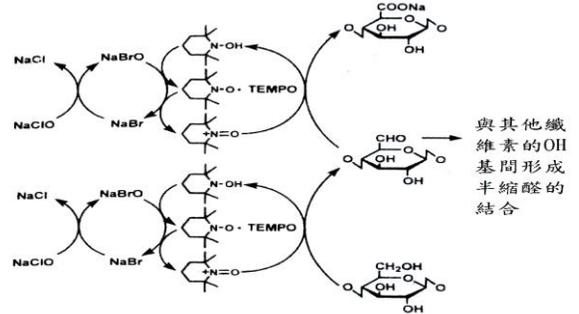


圖 9.紙漿經 Tempo 觸媒氧化處理後醛基的形成及抄紙過程中半縮醛結合的形成機制(磯貝, 2003)

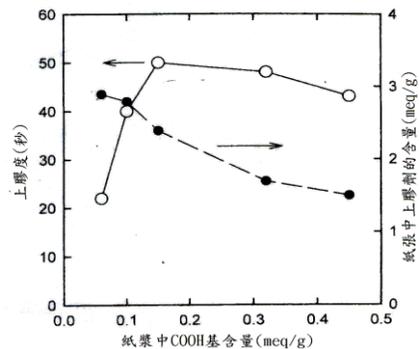


圖 10. Tempo 觸媒氧化處理闊葉樹漂白牛皮漿上膠後抄製手抄紙，紙張中的上膠劑含量及上膠後的關係(硫酸鋁 1%，皂化松香 1%) (Kitaoka et al., 1999)

## 五、CMC 的添加對紙張物性的控制

CMC 中的羧甲基具有與紙漿同樣的負電荷，如僅是單獨與紙漿混合則幾乎不能吸著，為了使 CMC 吸著在紙漿上必須降低兩者間的靜電斥力，使兩者之間的距離減低，降低兩者間的靜電斥力的方法為一般使用添加鹽類(鈉鹽或鈣鹽)入漿液中及調整羧甲基的量(CMC 的取代度) 來調整(Laine et al.,2000)( 渡辺

等, 2003)。羧甲基的取代度低則容易接近纖維表面、漿液中鹽類的添加(電導度增加)由於漿液中溶存的無機離子的存在, 得到 CMC 與紙漿間的靜電斥力的降低而得到(圖 11)。除此之外, 漿液的種類、濃度、CMC 的分子量取代度等、及抄紙系統的的化學環境(pH、溫度、電解質濃度、反應時間)的影響也影響 CMC 的吸附性(圖 12~14)。

使 CMC 吸著在紙漿上以進行紙張性質的控制與改善(圖 15), 依據瑞典 STFI 的 Lindstrom 等人的研究 (Laine et al., 2000), CMC 在 氯化鈣存在下添加入 pH = 8 左右的 80% 紙漿懸濁液, 2 小時的攪

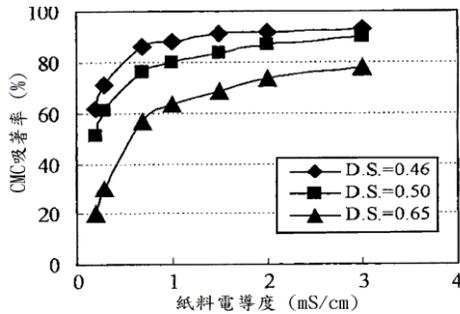


圖 11. 不同取代度 CMC 及電導度對 CMC 吸附的影響

拌, CMC 在紙漿表面會有不可逆的 CMC 吸著之結果。每 100g 未處理絕乾紙漿約有 5 微當量的羧基含量, 由於 CMC 吸著可以使其增加到 20 微當量左右, 即使以水清洗紙漿所吸著之 CMC 也不會脫離。(Laine et al., 2000) CMC 的定著率約為 30 ~ 60%, CMC 的置換度愈低、分子量愈高, 其定著率愈高。此原因為 CMC 中未接有羧甲基纖維素直鏈部分的 C-H 疎水性部分與紙漿表面的纖維素的 C-H 疎水性基間形成疏水性的凡得瓦爾力結合, 在氯化鈣的存在下促進 CMC 在紙漿上進行鹽析-定著、及形成紙漿與 CMC 間的非離子性的吸著(Laine et al., 2002)。

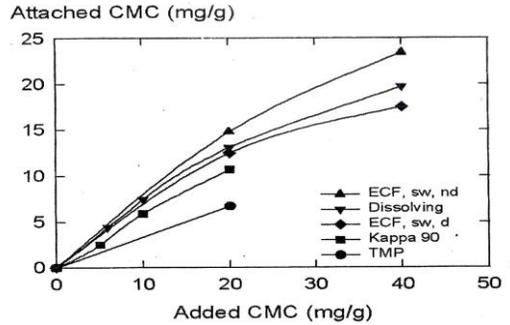


圖 12. 不同紙漿對 CMC 吸附的影響

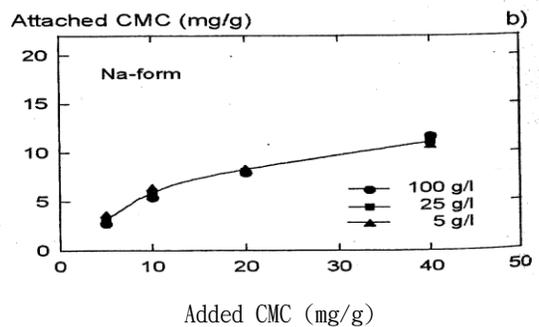
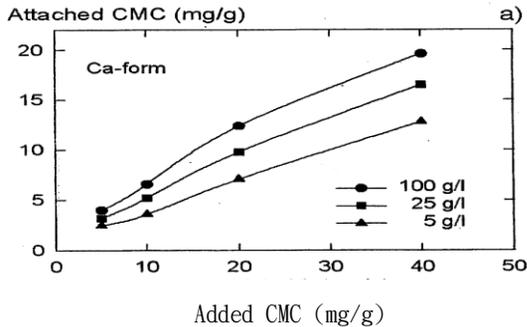


圖 13. 不同紙漿濃度 (100、25、5 g/L) 對 CMC 吸附在纖維上的影響

(a) CMC 吸附後經去離子水清洗 (Ca form) (b) 離子交換變成 Na 鹽 (Na form)

CMC (Finnfix WRH= 1.0X10<sup>6</sup> D.S.= 0.52 ; CMC Attachment condition : pH=8、80°C、0.05M CaCl<sub>2</sub>;  
Plup cons.25g/l、CMC addition level = 20 mg/g、treatment time = 2hrs  
Pulp: unbeatern never dried ECF bleached Kraft.

表 2. 不同分子量 CMC 吸附前後纖維上荷電的變化. (Laine et al., 2000)

CMC-product	Toatal charge	Surface charge	% increase of total Charge on the surface
	$\mu\text{mol/g}$	$\mu\text{mol/g}$	
Reference	40	3	--
Cekol FF2	84	29	59
Finnfix WRH	67	29	96

Cekol FF2 : MW =  $1.0 \times 10^8$  , Finnfix WRH MW =  $1.0 \times 10^6$

CMC Attachment condition : 0.05% CaCl<sub>2</sub> 、pH=8 、80°C 、Plup cons.=25g/l

CMC addition level= 20 mg/g treatment time=2hrs

表 3. 各種 CMC 產品吸附前對紙張性質的影響 (Laine et al., 2002a)

CMC	CMC attached mg/g	WRV (%)	Tensile Index (Nm/g)	Tensile Stiffness (kNm/g)	Stretch Failure (%)	TEA	Light Scattering Coefficient m <sup>2</sup> /kg
Ref.	0.	136	28	3.5	3.6	790	28.5
A	5.6	154	34	4.1	4.6	1190	28.0
B	10.3	203	52	5.1	5.6	2080	27.3
C	5.6	213	51	4.8	5.6	2020	28.6
D	7.4	204	56	4.7	5.8	2270	28.3
E	6.6	238	64	5.6	5.5	2390	25.5

CMC Attachment condition : Na-form 、pH=8 、80°C 、Plup cons.25g/l

CMC addition level= 20 mg/g treatment time=2hrs

表 4. Basic properties of CMC (CMC 基本性質) (Laine et al., 2002b)

Sample	CMC-product	MW	D.S
A	CekolFF2	$2.8 \times 10^5$	0.71
B	CMC2690	$1.0 \times 10^6$	0.39
C	CekolMVG	$1.1 \times 10^8$	0.80
D	FFinfix WRH	$1.0 \times 10^6$	0.52
E	CekolDVG	$1.7 \times 10^6$	0.64

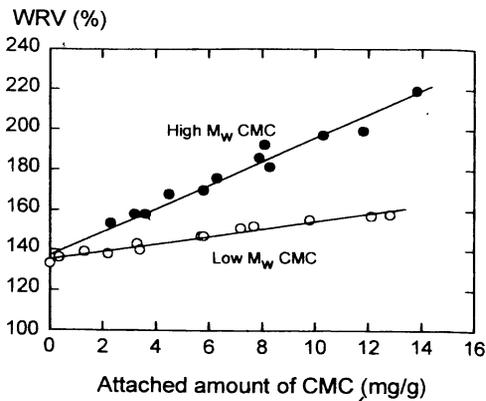


圖 14. 不同分子量 CMC 吸附對保水值的影響

Two different CMC's (80 °C) Pulp in their Na-form. Low Mw CMC =sample A ( $2.8 \cdot 10^5$ ) high Mw CMC =sample D ( $1.0 \cdot 10^6$ )

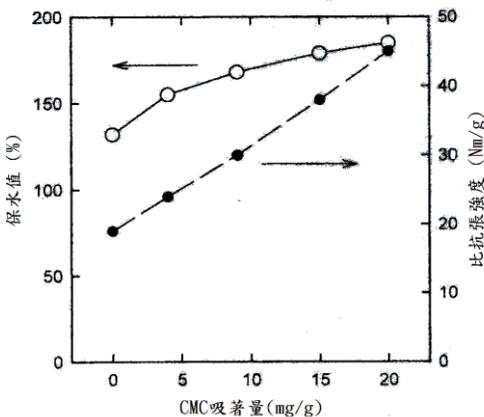


圖 15. CMC 吸著紙漿的保水值及比抗張強度(Laine et al., 2002)

如圖 14 所顯示以鈉鹽型進行 CMC 的吸著,可增加紙漿的保水值、且紙張的抗張強度有明顯的改善(Laine et al.,2002)。

(1)不同 CMC 試樣的影響

CMC 取決於其自身的取代度與分子量,一般來說其取代度越低與分子量較低者,則越容易附加於纖維上,此部分的試驗為添加不同的 CMC 試樣(20

mg/g)於漿料中,溫度為 80°C。表 4 為不同的 CMC 的附加量與添加後的保水值及手抄紙的機械性質。紙漿經 CMC 處理過後會有許多特點:(1) CMC 鈉鹽紙漿有高保水值,意味著其纖維的構造利於 CMC 附加於纖維表面。(2) 經過 CMC 處理過的漿料所抄造出來的紙具有較好的強度性質和柔韌性質(伸張率大),而抗張強度則有些微的影響,在光散射係數及密度上則無明顯的影響,CMC 添加組伸長率有明顯的增大。

從表 4 中的數據可以著出,使用較低分子量的 CMC 處理過的紙所表現的紙張強度其強度較高分子量的 CMC 處理的紙來的差,由表 3·可知高分子量的 Finnfix WRH 在提升表面電荷上有較好的效果,其中增加的表面電荷量佔增加的總電荷量有 96%,而另一低分子量的試樣 CekolFF2 只有 59% 顯示高分子量的 CMC 可較有效率的增加表面電荷(Laine et al.,2000)。由此可知低分子量 CMC 較容易進入纖維細胞壁內部,但纖維表面所含的 CMC 卻較少,造成了高附加量但紙力性質卻較其他高分子量低取代度的弱。

圖 16 是以 CMC 吸著之紙漿所抄製之手抄紙的密度與抗張強度的關係,變化打漿的程度,抄製手抄紙張之比較之結果。一般而言,密度隨著打漿程度增加而上昇,即隨著纖維間、纖維內結合面積的增大,抗張強度也隨著增大。使用 CMC 吸著紙漿則即使紙張的密度下降,抗張強度也呈增加的現象。此結果推論為 CMC 吸著之纖維,實際上纖維內部當氫鍵結合形成時(由於打漿度並不高)可避免密度增加而改善紙張之高度,而且具有 CMC 吸著之纖維表面,能促進纖維間氫鍵結合形成,纖維間結合面積增加而有較高的強度。目前常使用的紙張高厚添加劑的添加使密度降低,以阻礙纖維間部分結合的形成而增加紙厚,但無法避免降低紙張強度的降低之結果(Azakura and Kitaoka, 2003),因此圖 16 的結果顯示添加 CMC 的優越性。

最近渡辺及權藤等人(Watanabe et al., 2003) (Gonto et al., 2006) 利用與上述不同的方法進行濕端添加, 使 CMC 吸著在紙漿上的技術, 尤其是在進行松香乳液型上膠劑的上膠時, 添加 CMC 對上膠效果的改善, 如圖 17 所示, 即使在相同之松香上膠劑吸著量時 CMC 添加組之上膠效果較佳, 其原因為由於 CMC 在紙漿上的吸著, 而使松香乳液型上膠劑的定著分布更為均一所導致。

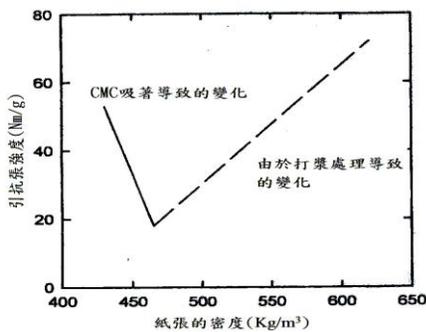


圖 16. 以 CMC 吸著的紙漿及打漿後紙漿抄製手抄紙的密度及比抗張強度的關係(Kitaoka et al.,2000)

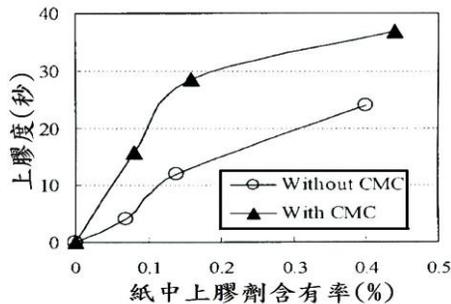


圖 17. CMC 吸著紙漿中硫酸鋁-松香上膠劑含量與上膠度的關係(Watanabe et al.,2003) (渡辺,2004)

## 七、結論

紙漿纖維中有少數羧基的存在, 做為纖維之陰離子性位置, 與濕端添加劑之定著, 影響定著量及定著分布, 此結果影響添加劑的機能表現, 或在機能表現

時佔有重要的角色。進行紙漿纖維改質, 而調整羧基含量雖不簡單, 但在特殊機能紙領域上極有應用之可能。另外, 在一般的紙料上時使 CMC 吸著於其上, 而達到增加紙漿纖維上的羧基的含量, 而得到紙張性值得改善, 但是在某些特定狀況下, 尤其在二次纖維, 塗布紙、損紙等所混入之漿料中, 有較多陰離子垃圾的存在時, 在何時、何種條件下時添加陰離子性 CMC, 如何添加影響機能性的表現, 值得進一步探討。但相反的, 作為印刷主機基板用原紙時, 需要使陰離子位置不活性化, 以抑制銀的轉移 (migration) 的進行, 此性質對製造高密度化的配線的機板上極為重要。

## 八、參考文獻

- 1.蘇裕昌 2008 新型 ASA 上膠劑的應用。漿紙技術 12(2): 1-7。
- 2.島田勝浩 2005 PAM 系紙力劑的技術動向。紙パルプ技術タイムス。(7): 17-23
- 3.渡辺正介、權藤知久、北尾修 2003 カルボキシメチルセルロース(CMC)を用いた新しいウェットエンドシステム。 紙パルプ技術協会第 71 回紙パルプ日本研究発表会講演要旨集 . p. 116-121。東京、日本。
- 4.渡辺正介 2004CMC を用いた新しいウェットエンドシステム。Sen'i Gakkaishi (纖維と工業) 60 (9): 435-436。
- 5.權藤知久、相馬治子、渡辺正介、北尾修 2006 カルボキシメチルセルロースを用いた新規ウェットエンドシステム—多種パルプ配合系への応用。平成 18 年度日本紙パルプ技術協会年次大会講演要旨集 p.175-182。福岡、日本。
- 6.磯貝 明 2003 パルプ表面にカルボキシル基を導入することによるシート物性制御。紙パルプ技術タイムス (7): 1-6。

7. Asakura K. and A. Isogai 2003 Effects of internal addition of fatty acid diamide salts on sheets properties. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 18 (2): 188 - 193.
8. Asakura K. and A. Isogai, 2003 Effects of internal addition of fatty acid diamide salts on sheet properties. *Nordic Pulp Paper Res., J.*, 18: 188-189
9. Goto S. and R. Pelton 2000 The link between the strength of filler flocs formed with retention aids and retention shear sensitivity. *TAPPI J.* 83(4) : 82-92.
10. Hermann A., F. Bednar, M. Perrier, J. Parsdis and J. Paris 2006 Dynamics of whitewater consistency of a pilot paper machine using a PEO/cofactor retention aid system. *The Canadian journal of chemical engineering.* 84 :597-604
11. Isogai A., T. Kitaoka and F. Onabe 1997 Effects of carboxyl groups on pulps on retention of alkyl ketene dimers. *J. of pulp and paper Sci* 23(5) : J215-219.
12. Kitaoka T., Isogai A., Onabe F 1997 Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum systems, Part 2. Structures of rosin size components in the paper sheet. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 12(1), 26-31
13. Kitaoka T., Isogai A., Onabe F 2000 Rosin sizing of pulps modified by TEMPO-mediated oxidation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 15(3), 177-182
14. Kitaoka T., Isogai A., Onabe F. 1999 Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 14(4), 279-284
15. Kitaoka T., Isogai A., Onabe F., Endo T 2001 Sizing mechanism of rosin emulsion size-alum systems, Part 4. Surface sizing by rosin emulsion size on alum-treated base paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 16(2), 96-102
16. Kitaoka T., Isogai A., Onabe F., Suguri N 1997 Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum systems, Part 3. Solid-state <sup>13</sup>C-NMR analysis of handsheets prepared by <sup>13</sup>C-labeled fatty acid-alum systems. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 12(3), 182-188
17. Kitaoka T., Isogai A., Onabe F. 1995 Sizing mechanism of emulsion rosin size-alum systems, Part 1. Relationships between sizing degrees and rosin size or aluminium content in rosin-sized handsheets. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 10(4), 253-260
18. Laine J., T. Lindstrom., G.G Nordmark and G. Risinger 2000 Studies on topochemical modification of cellulosic fibers. Part I. chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibers. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 15 (5): 520-526. Laine J., T.
19. Lindstrom., G.G Nordmark and G. Risinger 2002a Studies on topochemical modification of cellulosic fibers. Part II. The effect of carboxymethyl cellulose on fiber swelling and paper strength. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 17 (1): 50-56.
20. Laine J., T. Lindstrom., G.G Nordmark and G. Risinger 2002b Studies on topochemical modification of cellulosic fibers. Part III The effect of carboxymethyl cellulose attachment on wet-strength development by alkaline-curing polyamide-amine epichlorohydrin resins. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 17 (1): 57-60.
21. Wang F., Tanaka H., Kitaoka T., Hubbe M. A. 2000 Distribution characteristics of rosin size and their

- effect on the internal sizing of paper. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 15(5), 416-421
22. Watanabe M., T. Gondo, O. Kaito 2003 Advanced wet-end system with carboxymethylcellulose. Proceeding of Japan Tappi 70th Pulp and paper Research Conference. p 116-121.
23. Winter L., L. Wagberg, L. Oderberg and T. Linstrom 1986 Polyelectrolytes adsorbed on the surface of Celluloic materials. J. of colloid and interfacial sci. 111(2) : June 537-543
24. Yoshizawa J., A. Isogai, and F. Onabe. 1998 Analysis and retention behaviour of cationic and Amphoetic starches on handsheets. J. Pulp Paper Sci., 24(7): 213-218
- 

\*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