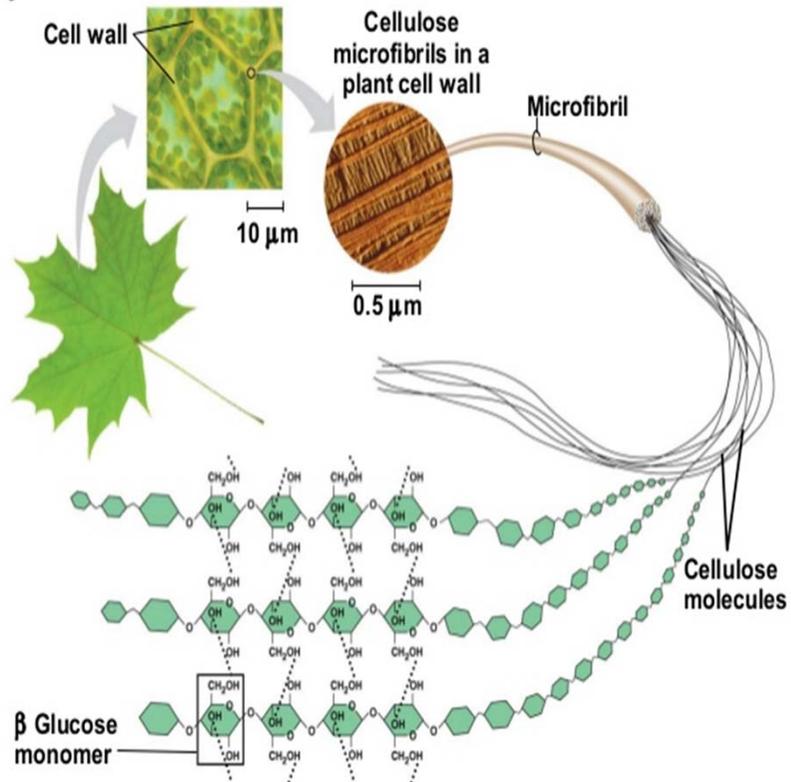


# 纖維素纖維的基礎及應用



主講者：蘇裕昌 博士  
中興大學 森林系 教授

# (一)、纖維素纖維

---

## 1、纖維素纖維的種類

- 纖維素是構成植物體的主要成分，是地球上存在的有機化合物中蓄積量最多量的物質。纖維素除了植物纖維素以外
  - 綠藻類的一種 *Tamagobaronia* (*Valonia macrophysa* Kützing) 所生產的海藻纖維素(*Valonia cellulose*)
  - 醋酸菌 (*Acetobacter xylinum*) 所製造纖維素稱之為細菌纖維素 (*Bacterial cellulose*)。
  - 甚至一種海鞘 (*Ascidacea*) 也生產動物纖維素。但是，大部分可做為工業的原料的纖維素纖維現在全部依賴植物生產。
- 纖維素纖維中也包括黏膠螺縈 (*Viscose Rayan*) 及銅胺螺縈 (*CED Rayan*) 等**人造纖維**，雖然這些纖維是以化學法製備出，但是，這些纖維的原料來自植物因此也被歸屬為天然纖維素纖維之類別。
-

## (一)、纖維素纖維

---

- 纖維素是形成細胞壁的骨格構造的基本元素，以纖維形態被利用的纖維可分類如表 6。
- 作為製紙用的纖維原料以木材纖維最為壓倒的性的多數，此外棉纖維、棉絨 (Linter) 纖維、竹、蔗渣 (Bagasse)、稻草、西班牙草 (Espaedro)、構樹、亞麻等均有被廣泛的應用。此等纖維由植物體的不同部位取得，因此各纖維的組織、形態、大小均不同。代表性的纖維的平均的尺寸，長寬比等顯示如表 7。
- 利用這種纖維時，常活用其形態、及組成的特性研製成品，並決定使用的範圍。如纖維素純度高的棉絨纖維常用於濾紙的製造，西班牙草纖維具細長且壁厚的細胞適合應用於圖畫用紙，亞麻的纖維長且強韌、容易漿化能適用於抄製密緻交織之紙張，適合製造鈔票用紙及室內裝潢用紙的製造。

# 天然纖維(Natural fibers)的種類

---

表 6. 天然纖維(Natural fibers)的種類

---

## 1 纖維素纖維

種毛纖維：棉花、棉絨、木棉

韌皮纖維：亞麻、苧麻、大麻、黃麻

葉脈纖維：馬尼拉麻、劍麻 (Sisal hemp)、西班牙草 (Espaedro)

莖纖維：蔗桿、稻草、竹

木材纖維：針葉樹纖維、闊葉樹纖維

## 2. 蛋白質纖維

獸毛纖維：羊毛、羊絨(開司米亞)、毛海呢(Mohair)、羊駝(Alpaca)、駱駝毛

絲纖維：絹(家蠶、野蠶)

羽毛纖維：羽毛、鵝絨

## 3. 無機纖維

礦物纖維：石棉(Rock wool)

---

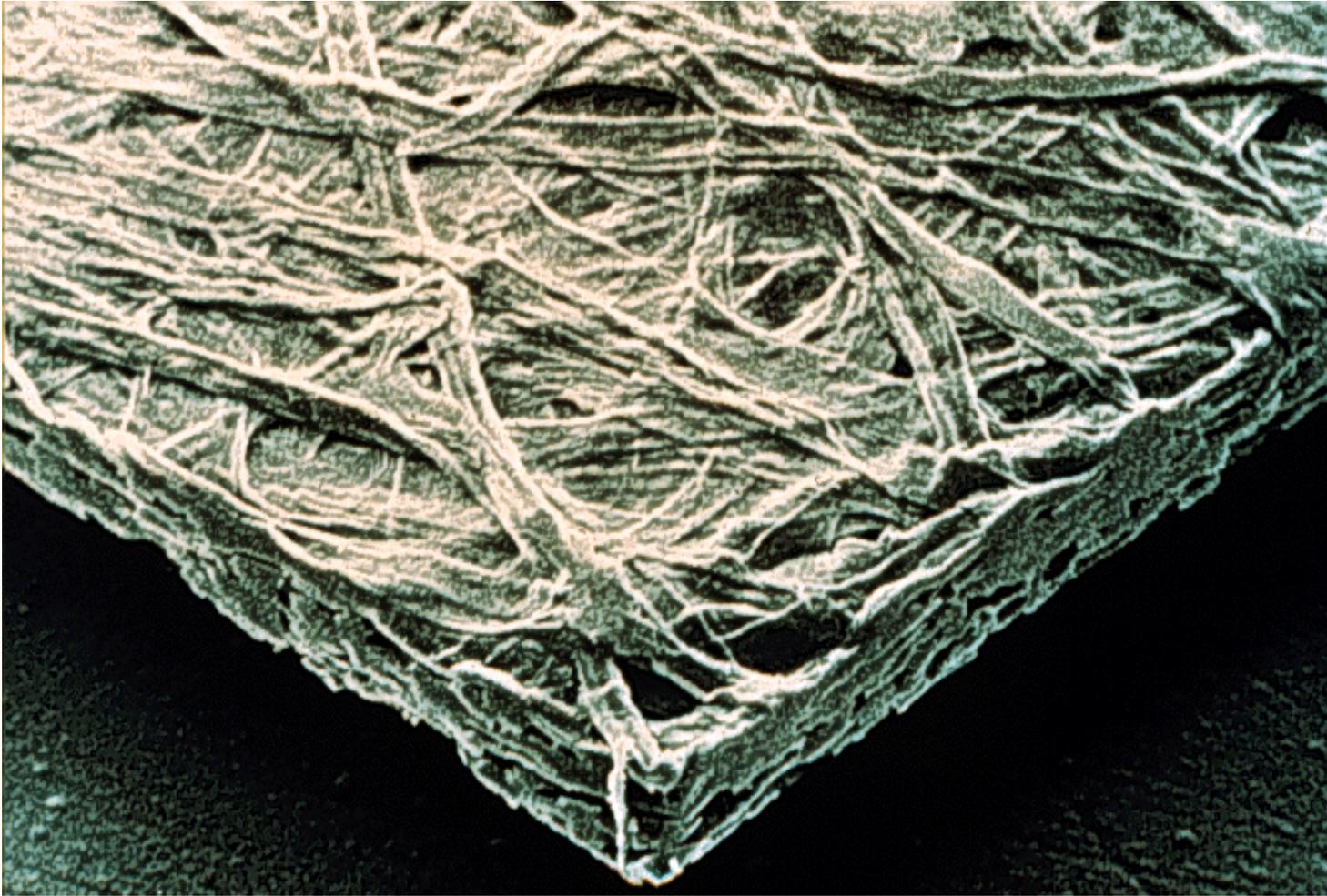
# 各種植物纖維的長、寬、及長寬比

表 7. 各種纖維的長、寬、及長寬比

纖維種類	纖維長(mm)	纖維寬度( $\mu\text{m}$ )	長寬比
棉絨	10	20	500
亞麻	55	20	2750
構樹韌皮	8	26	310
西班牙草	1.5	10	150
蔗渣	3.0	30	100
稻草	1.8	14	120
竹	1.8	15	120
針葉樹纖維假導管	4.0	40	100
闊葉樹木纖維	1.0	22	44

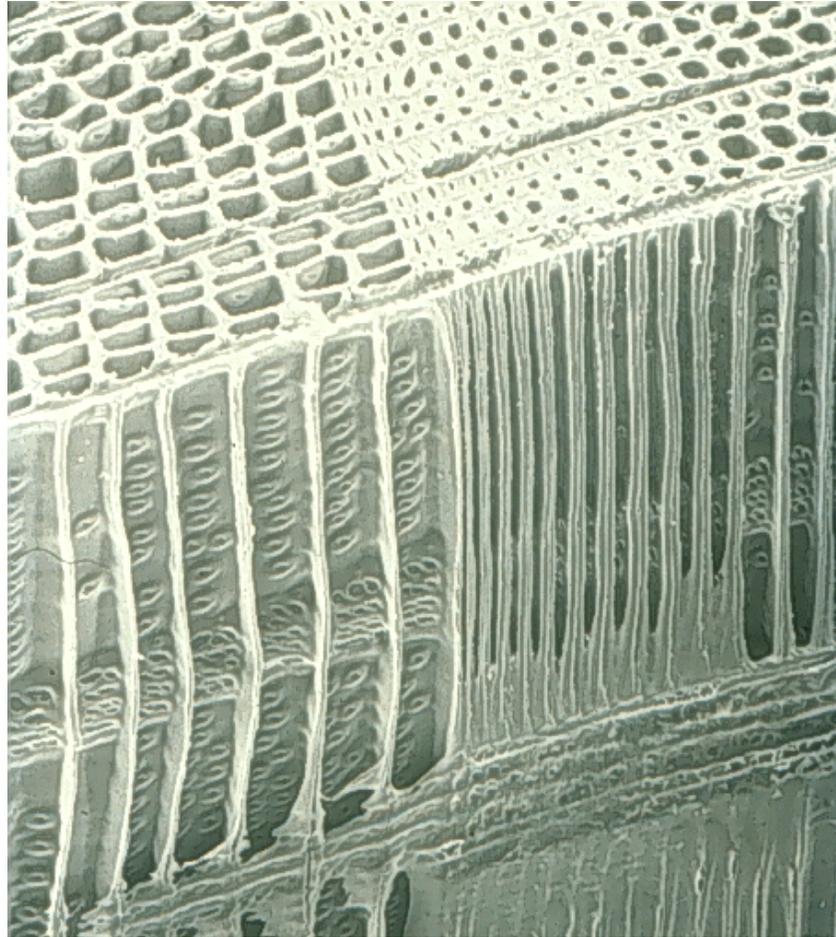
# 紙張的 SEM 照片

---



# 纖維是管狀細胞的集合體

---



# 纖維在植物體中的功能

---

	<u>Softwoods</u>	<u>Hardwoods</u>
<b>Conduction</b>	Tracheids (Springwood)	Vessels
<b>Support</b>	Tracheids (Summerwood)	Fibers
<b>Storage</b>	Parenchyma	Parenchyma

## % Cellular Composition

---

	<u>Softwoods</u>	<u>Hardwoods</u>
<b>Longitudinal tracheids</b>	<b>90%</b>	<b>0%</b>
<b>Vessels</b>	<b>0%</b>	<b>7 - 55%</b>
<b>Fibers</b>	<b>0%</b>	<b>27 - 76%</b>
<b>Ray parenchyma</b>	<b>10%</b>	<b>5 - 25%</b>
<b>Axial parenchyma</b>	<b>0 -1%</b>	<b>0 - 23%</b>

## Average Tracheid Length - SW

---

(in millimeters)

Redwood	7.39	(1.03)*
Loblolly	4.33	(0.91)
Spruce	3.81	(0.52)
Cedar	1.18	(0.29)

---

\*One Standard Deviation

## **% Volumetric Composition - HW**

---

	<b>Vessels</b>	<b>Fibers</b>	<b>Rays</b>	<b>Longitudinal Parenchyma</b>
<b>Basswood</b>	<b>55.6</b>	<b>36.1</b>	<b>6.1</b>	<b>2.2</b>
<b>Hickory</b>	<b>6.5</b>	<b>65.5</b>	<b>20.1</b>	<b>8.1</b>
<b>Oak</b>	<b>21.6</b>	<b>43.5</b>	<b>21.4</b>	<b>13.5</b>
<b>Sweetgum</b>	<b>54.9</b>	<b>26.6</b>	<b>18.3</b>	<b>0.2</b>
<b>Maple</b>	<b>18.1</b>	<b>68.1</b>	<b>13.3</b>	<b>0.1</b>
<b>Yellow Poplar</b>	<b>36.6</b>	<b>49</b>	<b>14.2</b>	<b>0.2</b>

---

## Average Cell Lengths – HW

---

( in millimeters)	<b>Vessels</b>	<b>Fibers</b>
Basswood	.43 ± .09*	1.21 ± 0.17*
Hickory	.47 ± .09	1.34 ± 0.28
Oak	.42 ± .09	1.32 ± 0.29
Sweetgum	1.32 ± .30	1.82 ± 0.16
Maple	.42 ± .05	.92 ± 0.12
Yellow Poplar	.89 ± 0.13	1.74 ± 0.29

\* One Standard Deviation

# 針葉樹材の構成細胞及形態

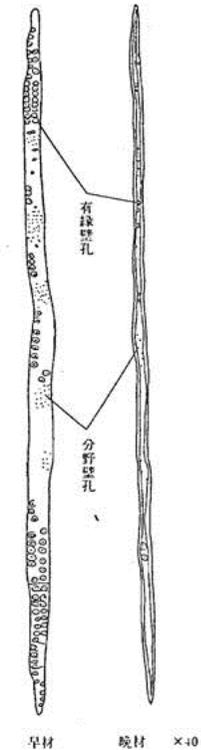
表 針葉樹材構成細胞の比例(%)

樹種	假導管	軸方向薄壁細胞	放射組織	垂直樹脂道
アカマツ	95.9		3.4	0.7
エゾマツ	95.2		4.3	0.5
カラマツ	95.1		4.6	0.3
クロマツ	97.0		1.9	1.1
ヒメカマツ	96.2		2.2	1.6
トガサワラ	94.7	0.1	4.7	0.5
イヌマキ	89.1	4.8	6.1	
スギ	97.2	0.8	2.0	
ツガ	94.0	0.3	5.7	
ヒノキ	97.1	0.6	2.3	
ヒバ	96.6	0.2	3.2	
モミ	93.9	0.3	5.8	
イチイ	97.0		3.0	
カヤ	95.3		4.7	
コウヤマキ	98.6		1.4	
トドマツ	95.8		4.2	

表 針葉樹の構成細胞

軸方向	放射方向
假導管	放射組織
軸方向薄壁細胞	{ 放射假導管 放射薄壁細胞
垂直樹脂道 (包含周囲の薄壁細胞)	水平樹脂道 (包含周囲の薄壁細胞)

図1-15 假導管 (カラマツ)



# 貳、木材纖維的結構及細胞形態

## 一、纖維細胞的形成及構造

表 闊葉樹材構成細胞的比例(%)

樹種	導管	木纖維	軸方向薄壁細胞	放射組織
クリ	21.7	58.7	13.4	6.2
ブナ	41.2	32.1	9.2	17.5
ミズナラ	12.6	65.6	6.8	15.0
アカガシ	7.2	60.3	17.1	15.4
ケヤキ	14.3	58.5	16.7	10.5
カツラ	51.9	39.5	0.6	8.0
ホオノキ	30.9	59.0	0.5	9.6
クスノキ	12.2	66.9	12.5	8.4
ヤマザクラ	20.3	57.0	3.2	19.5
イタヤカエデ	14.1	66.9	3.5	15.5
トチノキ	32.9	55.2	2.0	9.9
ハリギリ	30.8	54.0	2.0	13.2
ヤチダモ	5.6	72.9	2.9	18.6
キリ	17.8	41.2	36.9	4.1
アビトン	23.0	44.9	10.6	16.6
ケンバス	5.1	71.4	10.7	12.8
チーク	35.6	30.3	18.5	15.6
バルサ	5.0	~75.0~		20.0
マホガニー	16.9	66.2	1.7	15.2
リグナムバイタ	13.6	75.0	1.8	9.5
レッドラワン	25.5	54.1	8.1	12.2

表 闊葉樹の構成細胞

軸方向	放射方向
導管	放射組織
假導管	放射薄壁細胞
<ul style="list-style-type: none"> <li>{ 周圍假導管</li> <li>{ 導管狀假導管</li> </ul>	
木纖維	
<ul style="list-style-type: none"> <li>{ 纖維狀假導管</li> <li>{ 真正木纖維</li> </ul>	
軸方向薄壁細胞	

# 闊葉樹材的構成細胞形態

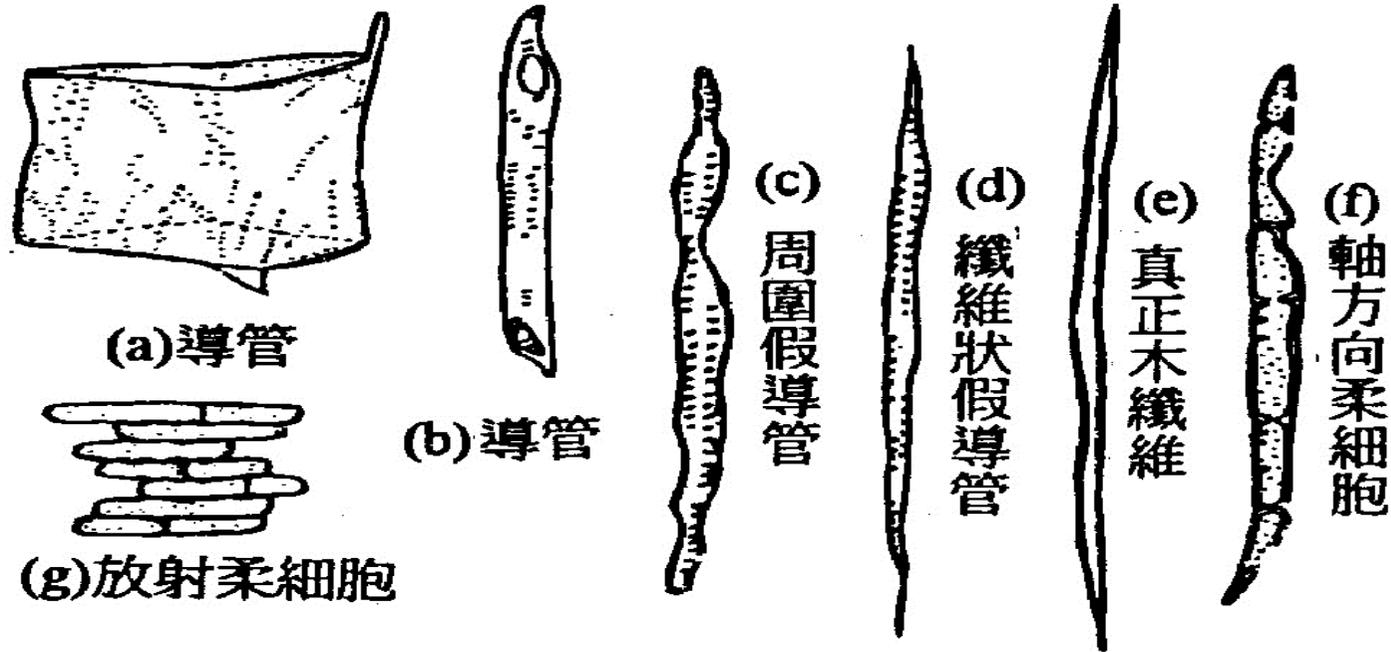
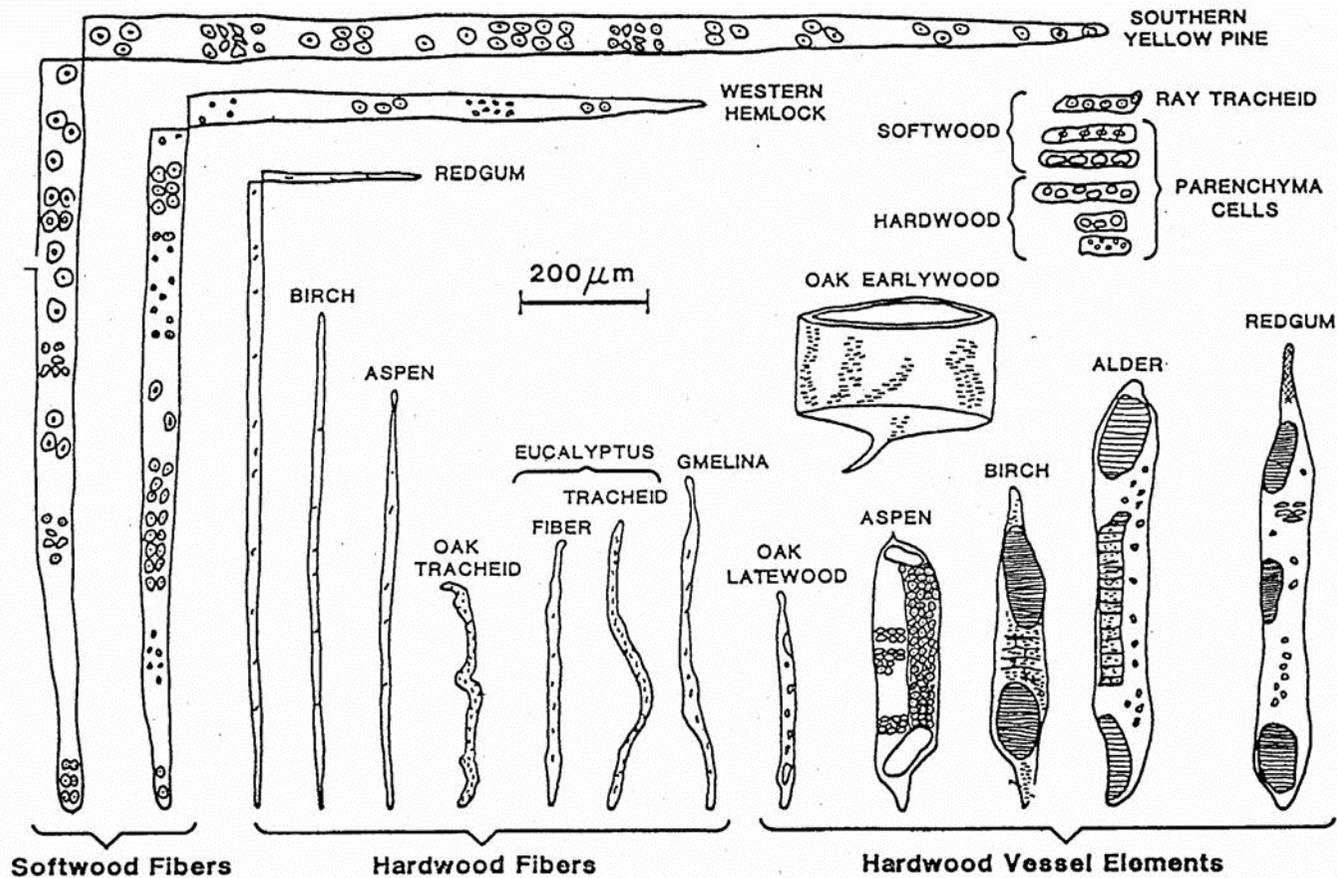
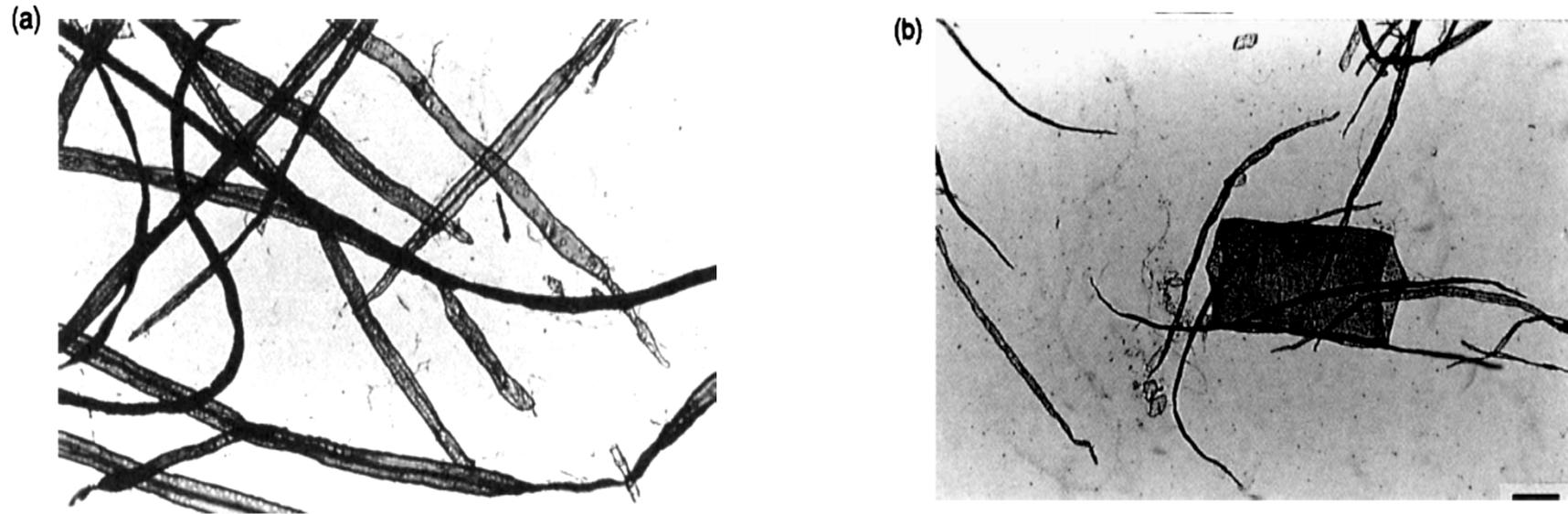


圖 16 闊葉樹材的構成細胞

# 針闊葉樹材的構成細胞形態



## 木才纖維的纖維形態



**Figure 2.2** *Light photomicrographs of fibre preparations illustrating the morphological differences between softwood and hardwood commercial pulps: (a) bleached sulfate pine (softwood), (b) bleached sulfate eucalyptus (hardwood). Scale bar = 200  $\mu\text{m}$ .*

## 非木纖維的纖維形態



**Figure 1.2** Light photomicrograph illustrating morphological differences between cell and fibre types of non-woody pulps: (a) straw (stem residue), (b) cotton (seed hair), (c) flax (stem), (d) Abaca-Manilla hemp (leaf fibre). All fibre preparations have been stained for clarity. Scale bar = 200  $\mu\text{m}$ .

# 木材纖維的顯微構造

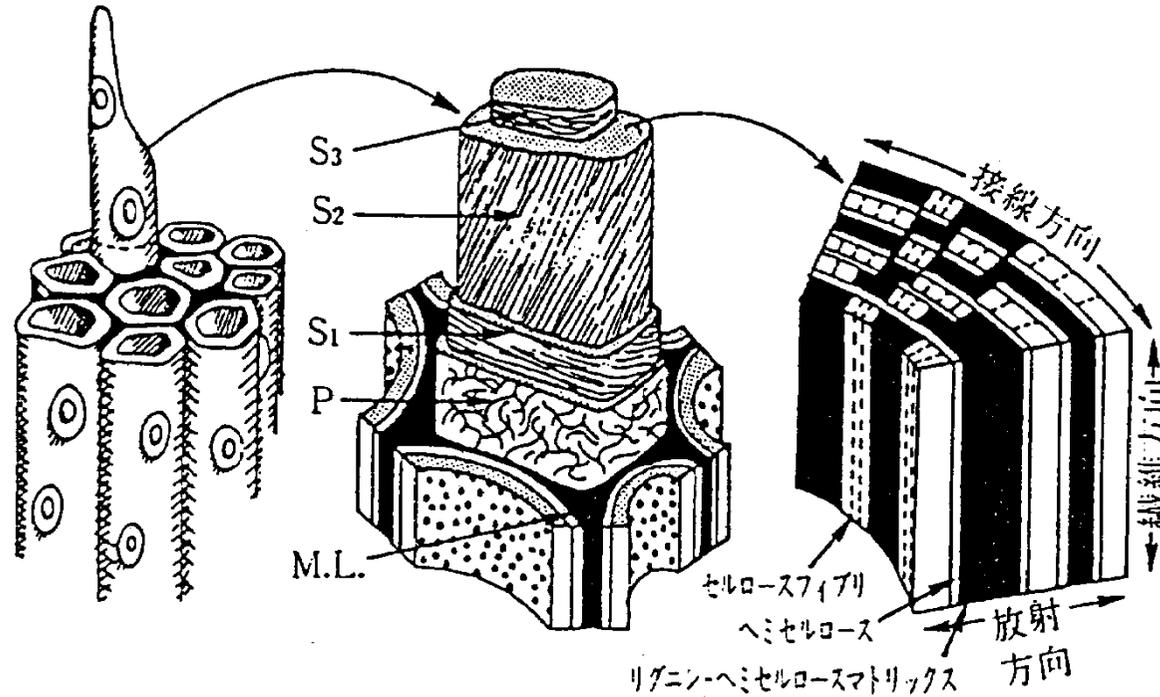
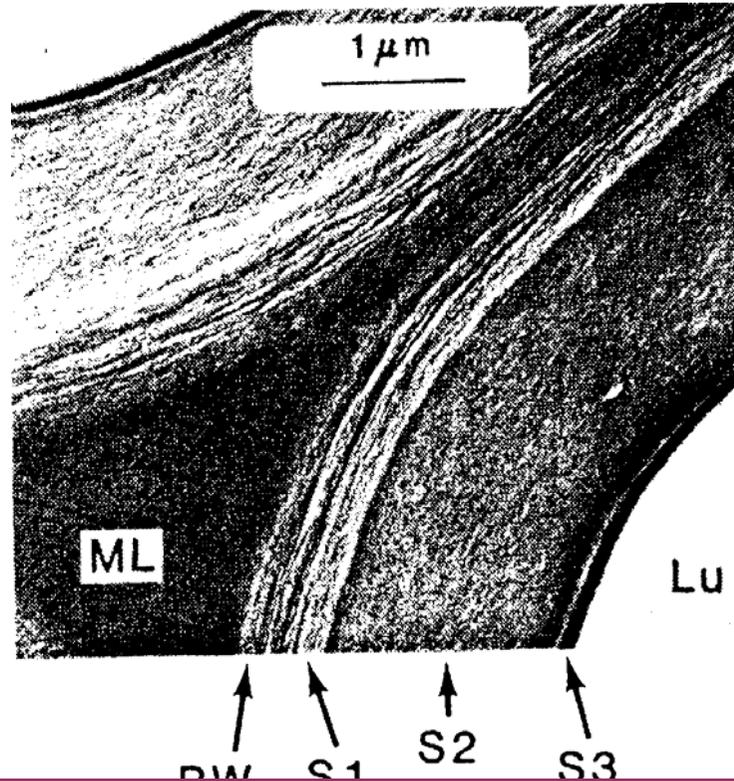


図 10 木材(針葉樹)組織および木部細胞壁の構造 (Kirk, T.K., 1985)  
 左：仮道管からなる木材組織，中央：一細胞の横断面と細胞壁層，M.L.：細胞間層，  
 P.：一次壁，S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>：二次壁の外層，中層，内層，右：二次壁中層を構成するセル  
 ロース，ヘミセルロース，リグニンの相互関係を示す。

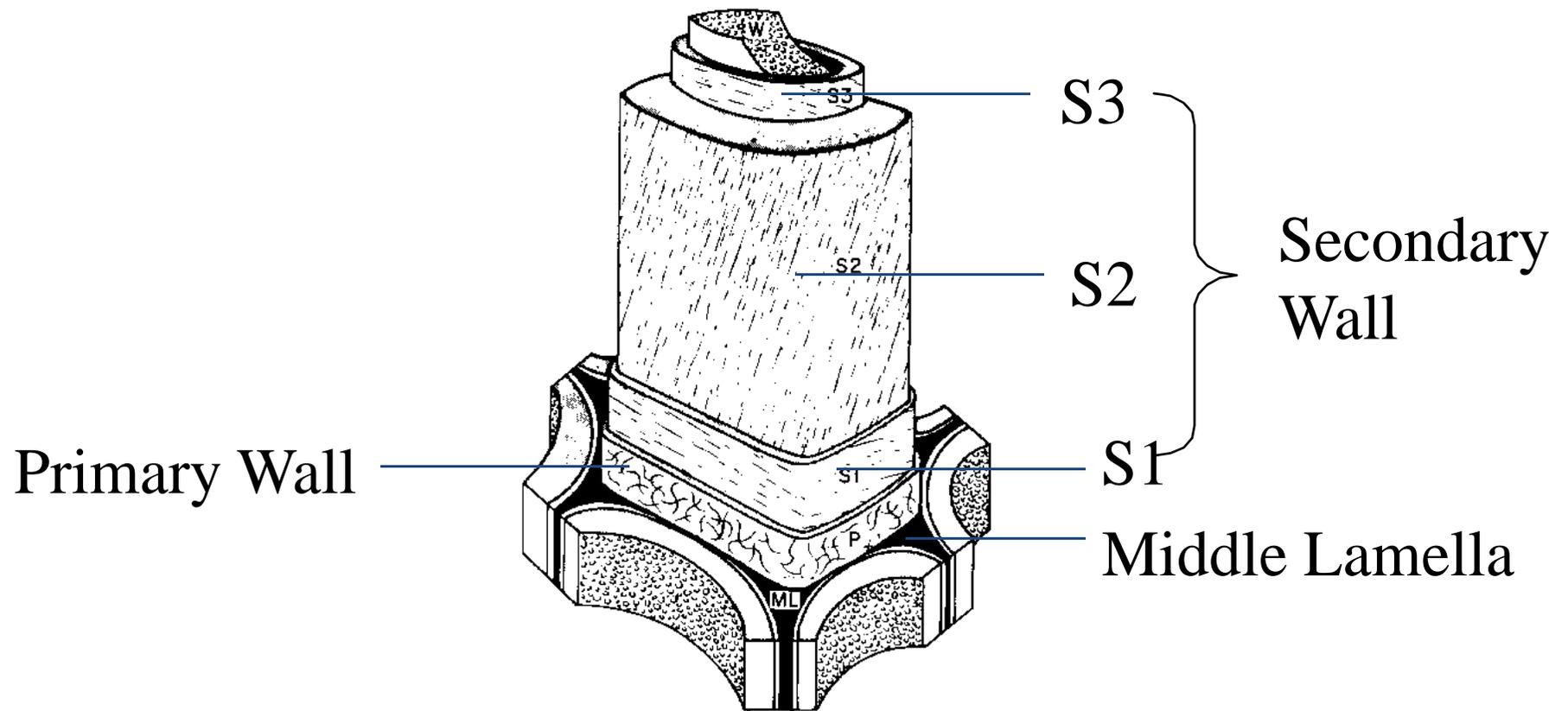
## 二、細胞壁的顯微構造

### (一)、細胞壁的顯微構造

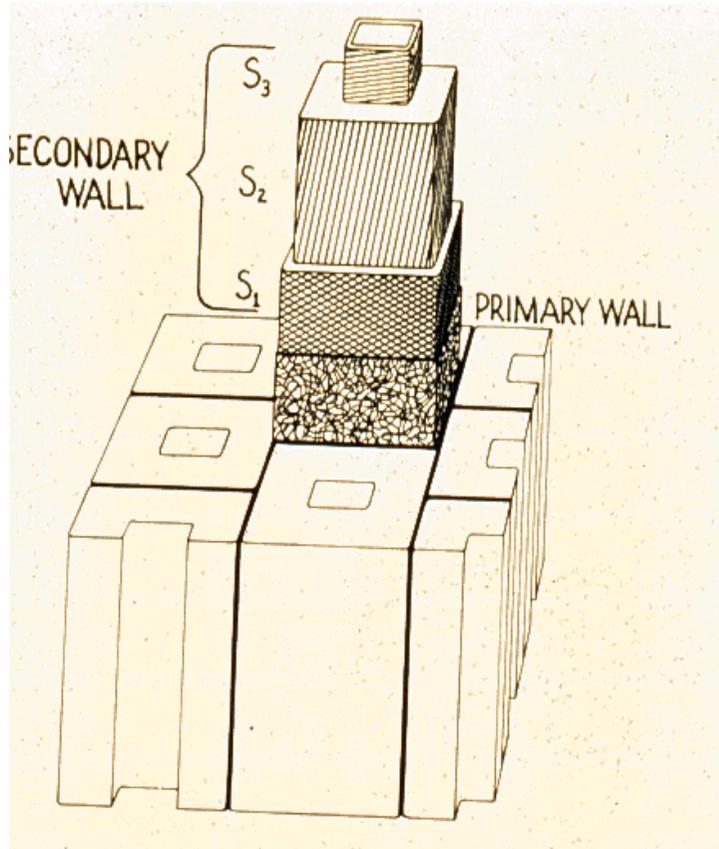


植物細胞的肥厚細胞壁是其顯微特徵之一，細胞壁包在細胞的最外層使細胞具有一定的形狀。各種植物細胞依樹齡及其功能而有形態及大小之不同，其細胞壁的構造及化學成分也隨之而異。植物纖維細胞是造紙植物纖維之基本細胞。依據細胞壁形成的先後，細胞壁可分成細胞間層 (Intercellular layer)、初生壁 (Primary wall : p)、次生壁 (Secondary wall : s)，次生壁又分成 S1，S2，S3 三部份

# 纖維細胞的細胞壁



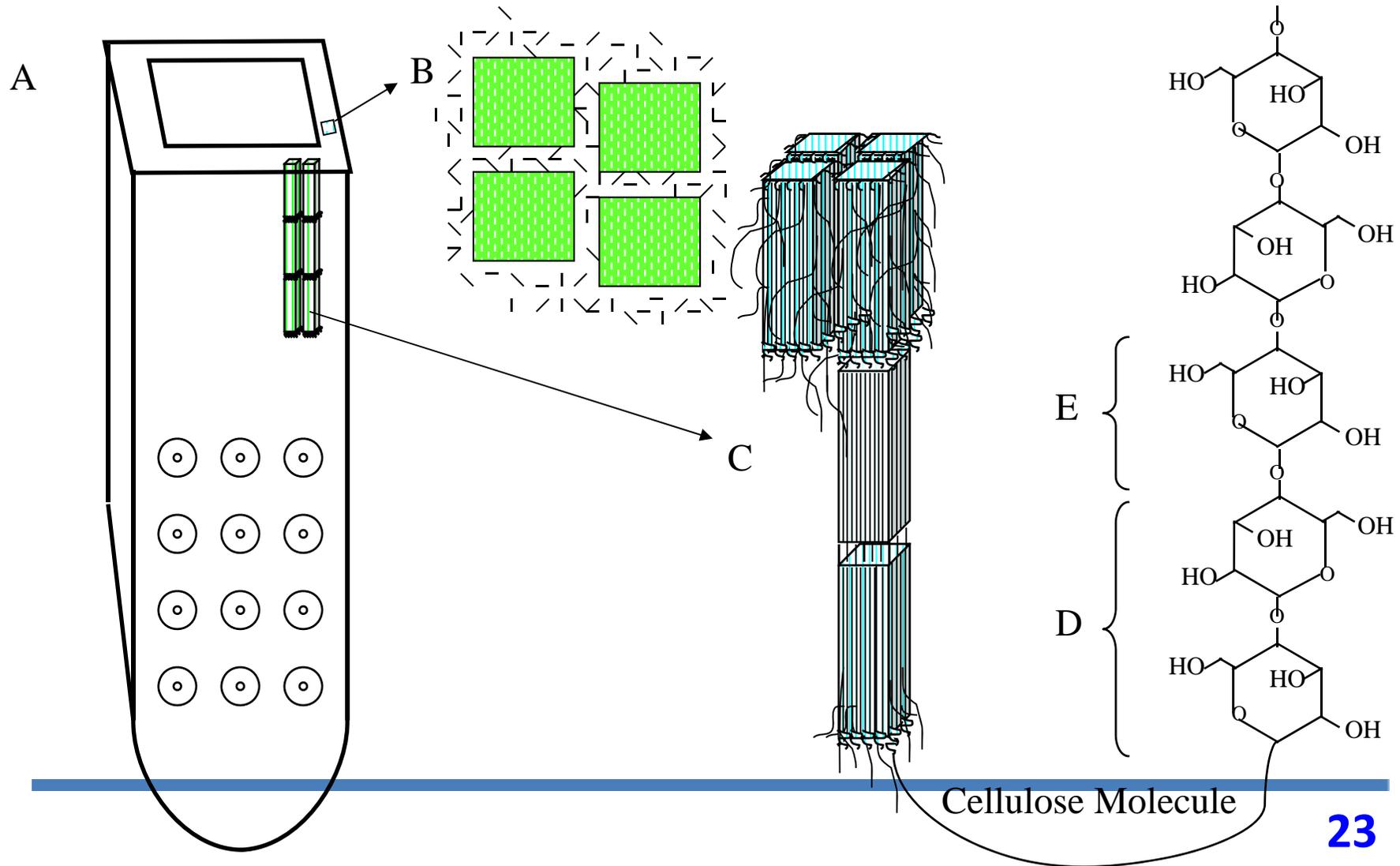
# 纖維細胞的細胞壁的組成



*Relative Thickness and Average Microfibril Angle within Cell Wall Layers*

Wall Layer	Relative Thickness (%)	Average Angle of Microfibrils
PW	1	Random
S <sub>1</sub>	10-22	50-70°
S <sub>2</sub>	40-90	10-30°
S <sub>3</sub>	2-8	60-90°

# Tracheid Structure



## (一)、細胞壁的顯微構造

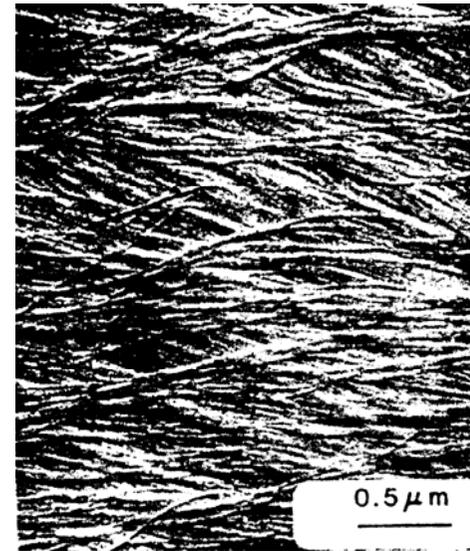
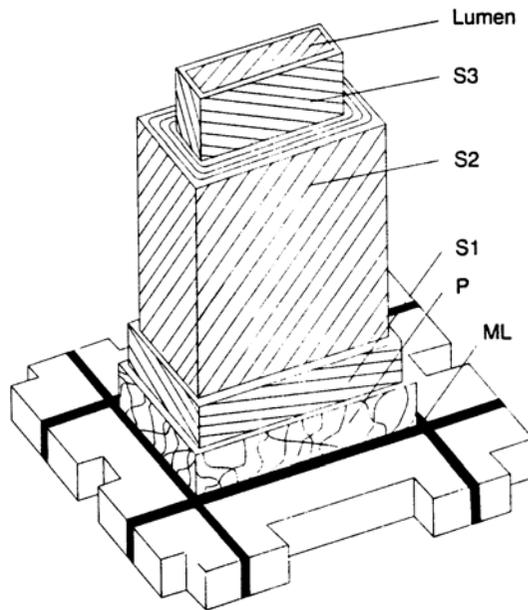


圖7.針葉樹材木質部細胞之構造

香杉纖維細胞壁S3層微纖毛之排列

細胞壁上的纖毛在各層之排列有不同之構造。P層是不規則性的S1層之纖毛則是左右交叉排列，S2層為單螺旋向，角度為 $10\sim 20^\circ$ ，S3層角度為 $60\sim 90^\circ$  (如圖7)。

# 微結晶束與纖毛之關係

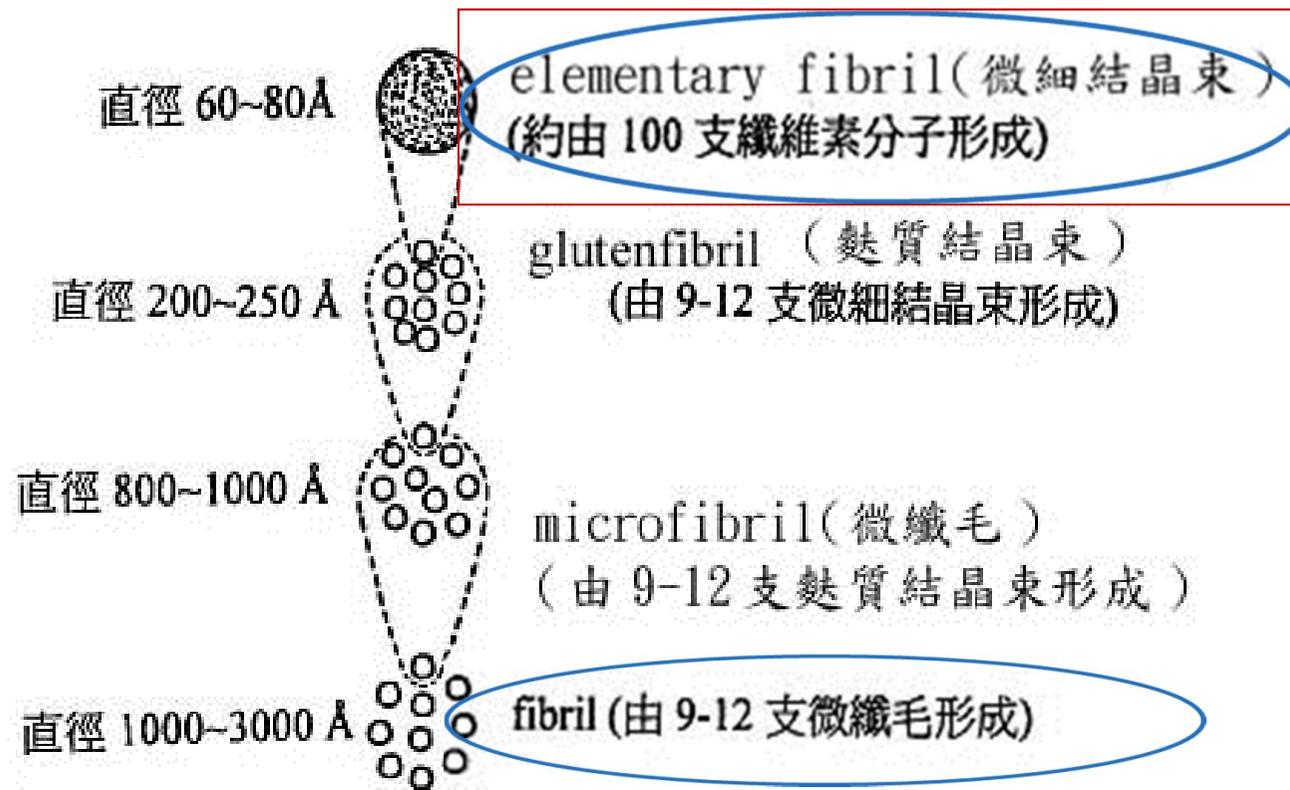
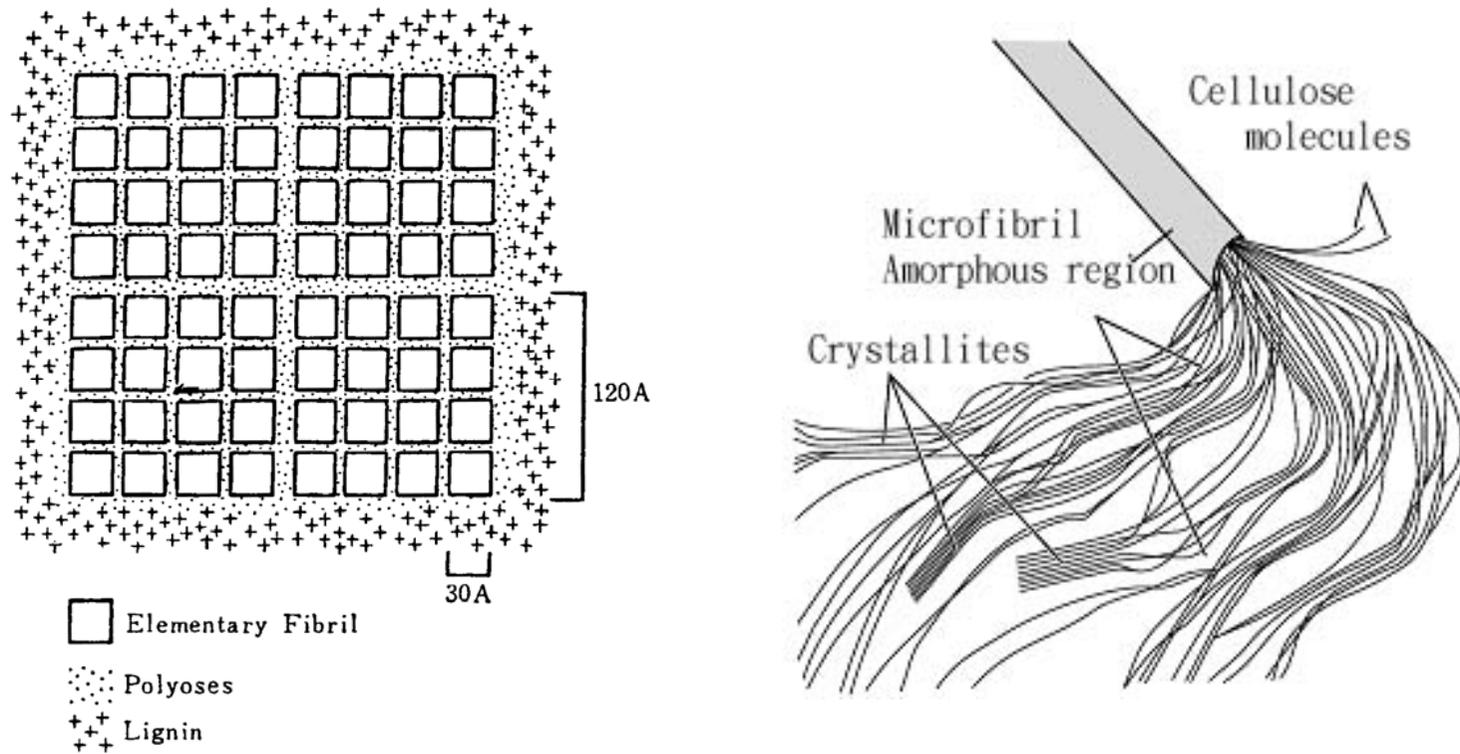


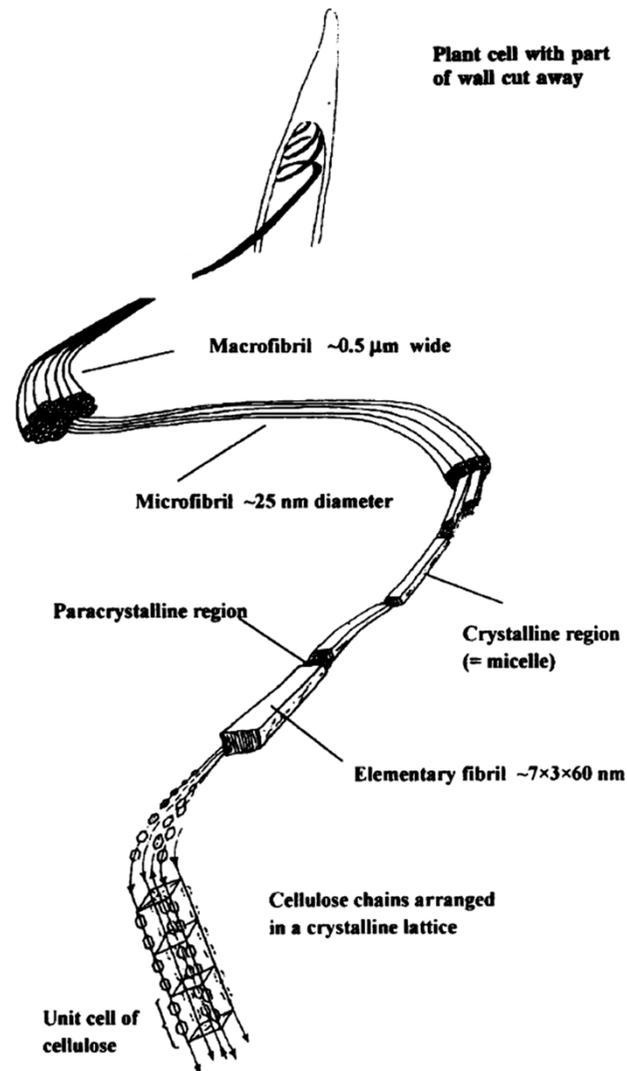
圖10. 微結晶束與纖毛之關係

# 微纖毛的模式圖及概念圖及微纖毛微細構造之概念圖



## 微纖毛 (Microfibril)

圖11.微纖毛的模式圖及概念圖及微纖毛 (Microfibril) 微細構造之概念 (Kellomäki, 1998)



**Figure 2.5** *The molecular architecture of the cellulose molecule showing its relationship to the microfibrils and to the total cell wall.*  
 (Source: Adapted from various sources including: P.A. Moss, PhD Thesis, University of Manchester, 1990; 'Electron Microscopy and Plant Ultrastructure', A.W. Robards, McGraw-Hill, NY, 1970).

# 木材的顯微構造及逐次分解圖

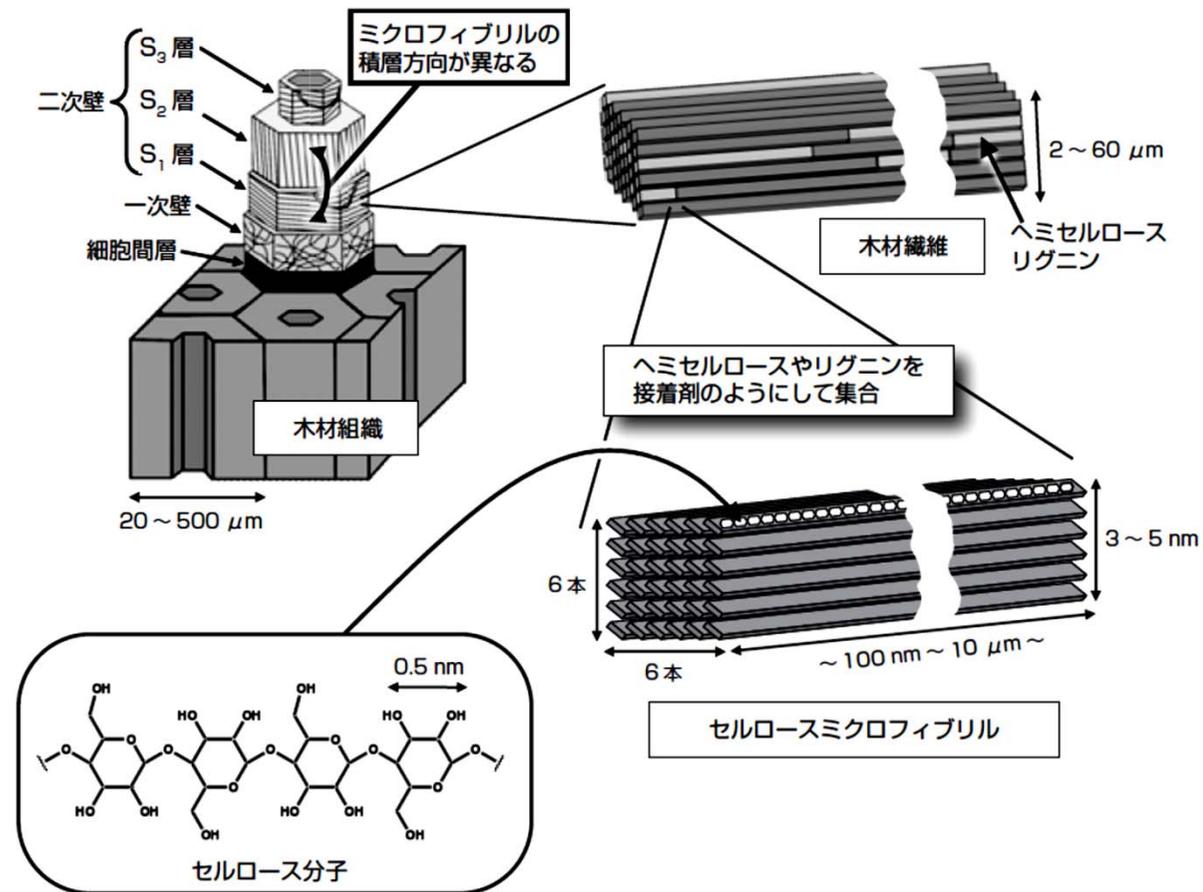


図1 セルロースマイクロフィブリルおよび木材組織の模式図

# 木材的顯微構造及逐次分解圖

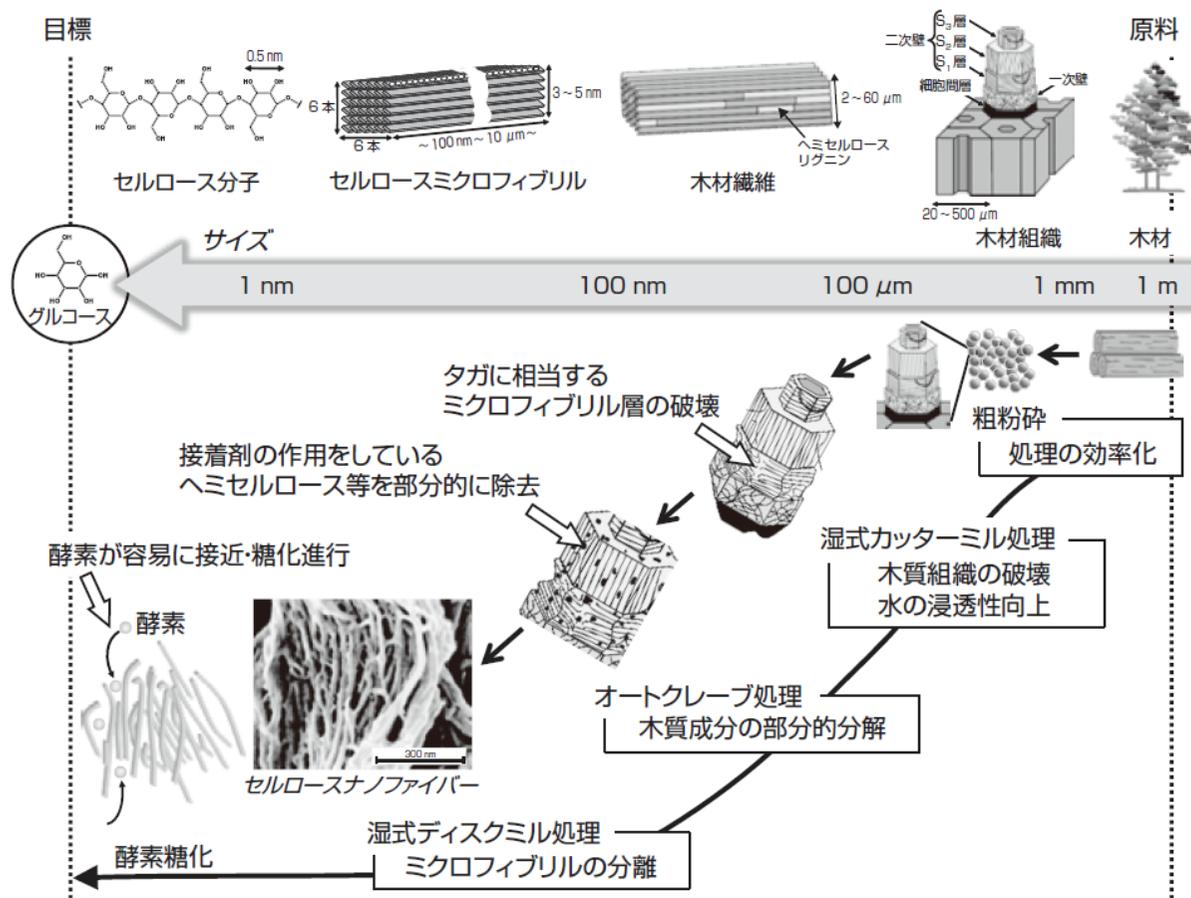


図9 複合湿式メカノケミカル処理のサイズイメージ

# 纖維素、纖維素維纖毛、及纖維素微晶的基本構造示意圖

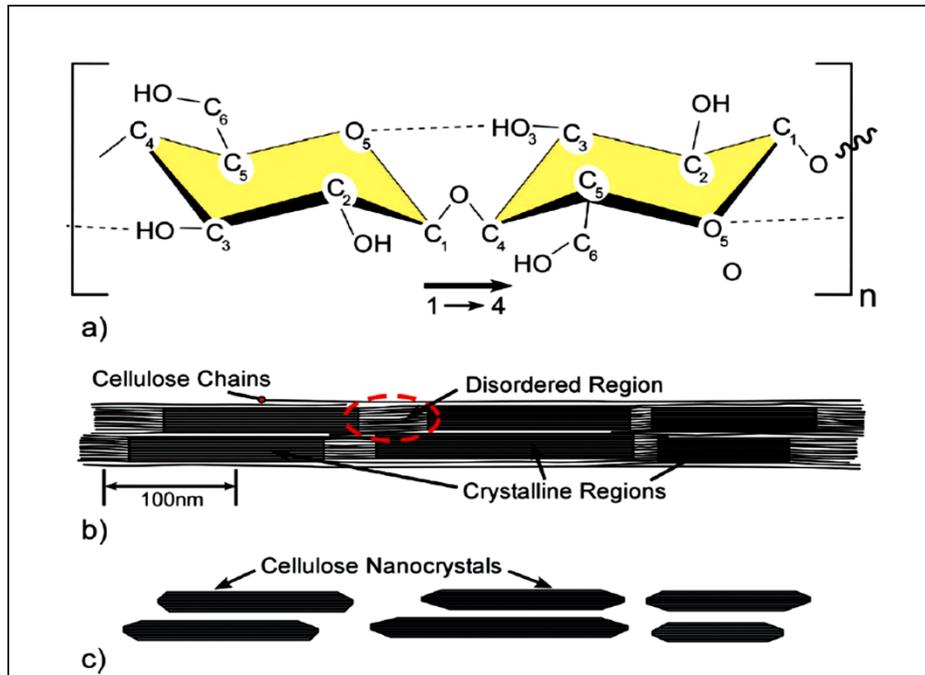


圖 4 纖維素、纖維素維纖毛、及纖維素微晶的基本構造示意圖

- (a) 纖維素鏈的纖維二糖重複單元的方向性 1-4 糖苷鍵和分子內氫鍵的結合 (虛線)。
- (b) 理想化的纖維素微纖毛顯示結晶區和無定形區的配置。
- (c) 酸水解後的溶出非次序區之纖維素奈米晶體。

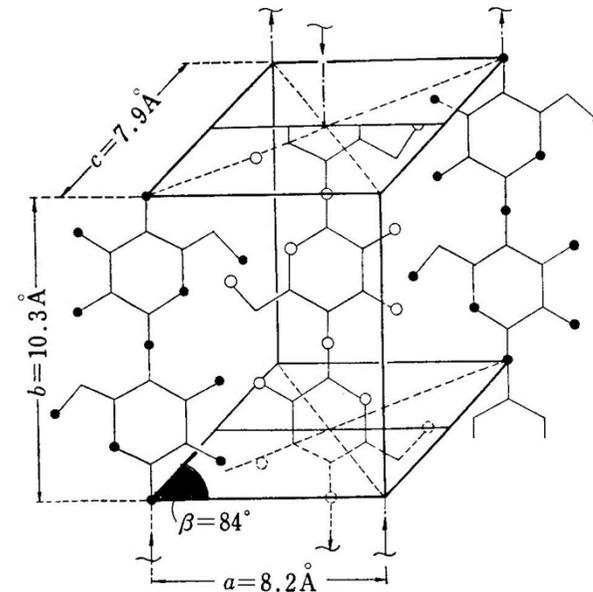


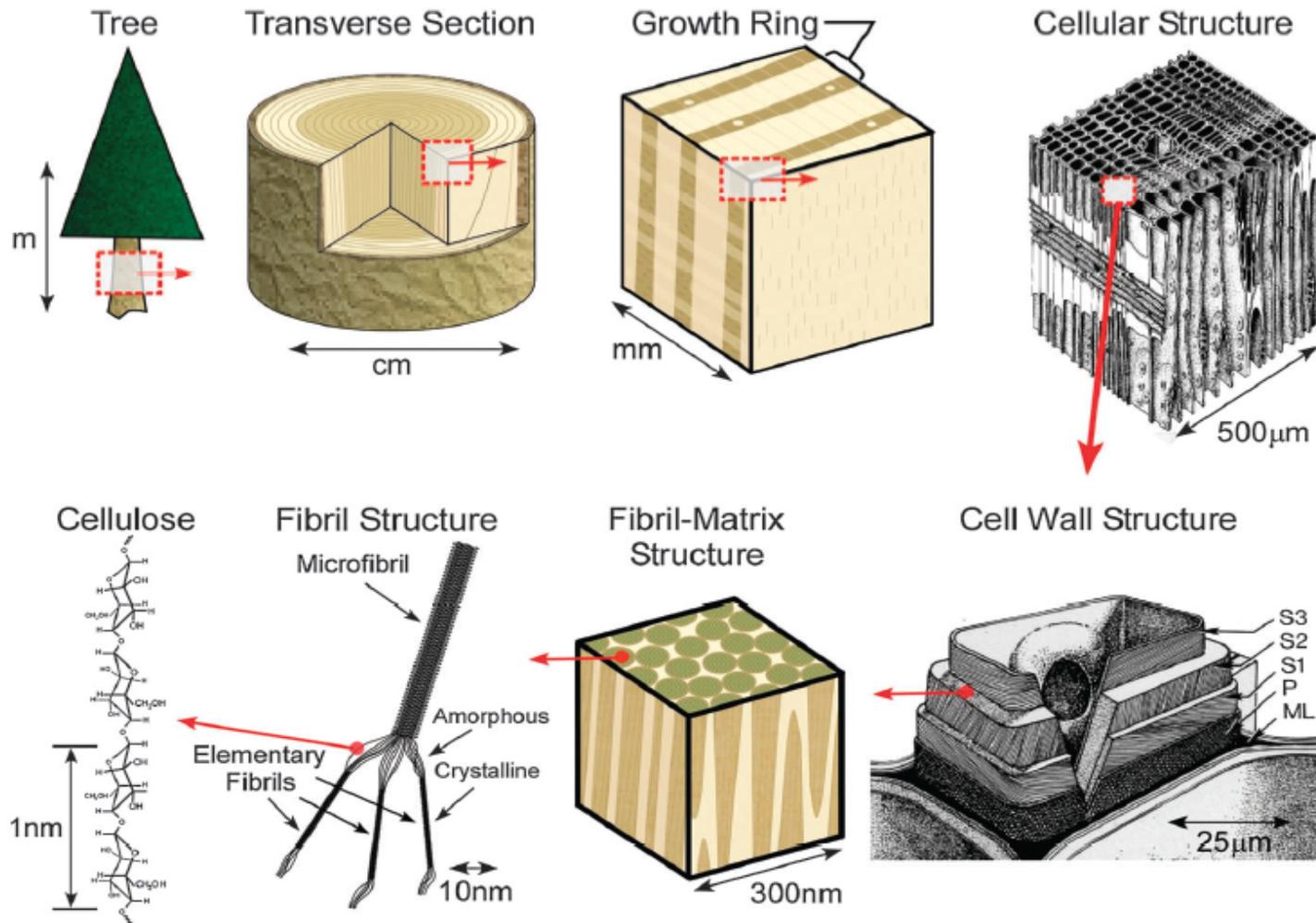
圖 5 纖維素的單位胞 (Unit cell) Meyer-Misch 模型及細胞壁逐次分解圖

### (三) 纖維素微纖毛的顯微結構

---

- 微纖毛是由 2 ~ 4 個徑向表面互相連接的原微細纖維所組成的纖維素之束狀結構，微纖毛的切線方向表面與胞間層平行，原微纖毛的徑向寬度為 3 ~ 5nm，切線寬度為 2nm。在細胞壁中，微纖毛、半纖維素、木質素以不連續的層狀結構繞細胞腔排列。
- 微纖毛的寬度依其來源及製備方法的不同而異，大小一般為 10 ~ 30 nm，且其厚度為寬度的一半，每個微纖毛是由 4 個 3 ~ 5nm 的原微纖毛所組成，原微細纖維則是由大小為 1 nm 的次-原微纖毛 (Sub-elementary fibril) 所組成，由此推論亞-原原微纖毛的大小與纖維素耳單位晶胞 (Unit cell) 的大小是一致的。

# 細胞壁逐步分解圖



# 奈米級纖維素的特性

- 於奈米級纖維素具有高縱橫比、低密度、高強度、剛度、重量輕、生物可降解性和可再生性等特性，奈米纖維素的生產及應用越來越受到重視。奈米纖維素的表面具有反應性羥基，使其容易與其他化學物質接枝而在表面產生不同的性能（Moon et al. 2011）。
- 一些奈米纖維素的產品其抗張強度甚至可以大於鑄鐵，且其熱膨脹係數極低。
  - 在某些方面的應用上具有潛力，例如：阻氣膜、抗菌膜、透明膜、顯示器、聚合物用的增強填料、生物醫學植入物、藥品、藥物遞送、纖維紡織物、電子部件用模板、分離膜、電池、超級電容器和其他許多用途…。
  - 其中奈米纖維素應用在聚合物增強是相對較新的研究領域。

## 纖維性質與品質之關係

- 紙張的特性與構成纖維之形態特性或化學性質，及纖維之特性等均有不同程度的影響
- 下表為評估纖維造紙適性之基本項目。
- 可以由纖維的尺寸、纖維的形狀、細胞壁的構造、纖維的表面性質等來評估。

Size Distribution	Shape	Structure of fiber wall	Fiber surface
Fiber length	Specific surface	Flexibility	Chemical composition
Fiber width	External fibrillation	Swellability	Fibril angle
Cell wall thickness	Curl	Pore volume	
Coarseness		Specific volume	
		Misaligned zones in structure	

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

### 一、纖維材料的細胞組成

- (一)、非纖維細胞的含量
- (二)、微細纖維 (Fines) 的含量
- (三)、其他

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

### 非纖維細胞的含量多寡的影響

- 造紙纖維原料中除含有造紙所需纖維之細胞（即針葉樹的假導管、闊葉樹的木纖維、纖維狀假導管等）外，一般都含一定量的其他細胞稱之非纖維細胞如針葉樹材的放射薄壁細胞，闊葉樹的導管、放射（線）薄壁細胞等。
- 多數的非纖維細胞都具有腔大、壁薄、長度短等特徵，在製漿時會吸收大量的蒸煮液，造成污性碱的多量使用。洗漿時會阻塞網孔妨礙洗漿效率。
- 成紙時則缺乏結合交織能力降低紙張的強度或有紙粉之發生。如草類原料由於非纖維細胞含量太高，闊葉木非纖維細胞較草類少，但較針葉樹材多，因此從纖維細胞含量的多少來看，針葉材質量優於闊葉材，闊葉材優於草類

# 肆、纖維性質與品質之關係

## 一、纖維材料的細胞組成

原料	纖維	薄壁細胞		導管	表皮細胞	竹簧	其他
		桿狀	非桿狀				
馬尾松	98.5	-	1.5	-	-	-	-
落葉松	98.5	-	1.5	-	-	-	-
紅松	98.2	-	1.8	-	-	-	-
桉樹	82.4	-	5.0	12.6	-	-	-
楊樹	76.7	-	1.9	21.4	-	-	-
白樺	73.3	-	1.5	25.2	-	-	-
綠竹	74.7	-	-	4.1	-	18.0	3.2
毛竹	68.8	-	-	7.5	-	23.7	-
甘蔗渣	64.3	10.6	18.6	5.3	1.2	-	-
稻草	46.0	6.1	40.4	1.3	6.2	-	-
麥草	62.1	16.6	12.8	4.8	2.3	-	1.4
蘆葦	38.5	16.2	42.2	2.0	-	-	1.1
玉米桿	30.8	8.0	55.6	4.0	1.6	-	-

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

- 二、纖維形態對紙張性質之影響

纖維形態是植物纖維原料的基本特徵，纖維的形態主要包括纖維的長度(L)，寬度(D)，壁厚(W)，腔徑(1)、長寬比(L/D)、粗度( $W_f$ )等。

1. 剛性係數 =  $2 \times \text{細胞壁厚度} / \text{纖維直徑} \times 100$  (剛性係數的倒數 = 柔軟度)

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

2. (Runkel ratio) =  $2 \times \text{細胞壁厚度} / \text{細胞內腔直徑}$

Runkel的研究曾提下如下關係：

$2 w / L < 1$  為很好的原料， $2 w/L = 1$  為好的原料，  
 $2 w/L > 1$  為劣等原料。式中W為平均細胞壁厚度；L為  
平均細胞腔直徑

3. 彈性係數 (coefficient of flexibility)

=  $\frac{\text{細胞內腔直徑 (L)}}{\text{纖維直徑 (D)}} \times 100 = \frac{L}{D} \times 100$

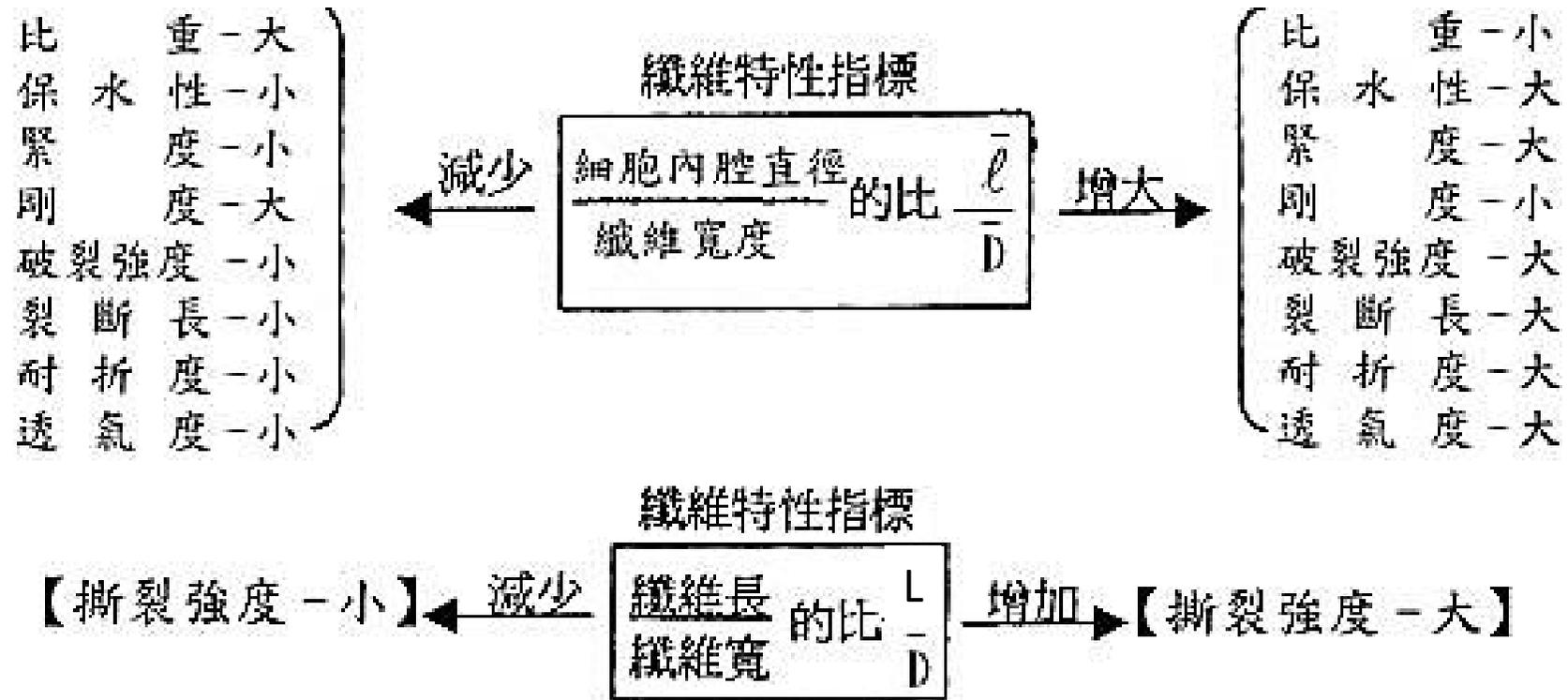
依據彈性係數，造紙用材料大體可分為四個等級。I級材（彈性係數 $>75$ ），II級材：（彈性係數 $=50\sim75$ ），III級材（彈性係數 $=30\sim50$ ），IV級材（彈性係數 $<30$ ）。

# 肆、纖維性質與品質之關係

## 造紙植物原料纖維形態比較表

原料	長度/mm		寬度/ $\mu\text{m}$		長寬比		單壁厚	腔徑/ $\mu\text{m}$	壁腔比	非纖維細胞含量/%
	平均	最小-最大	平均	最小-最大			$\mu\text{m}$			
馬尾松	3.61	2.23~5.06	50.0	36.3~65.7	72	春材	3.8	33.1	0.23	1.5
						秋材	8.7	16.6	1.05	
紅松	3.62	2.45~4.10	54.3	39.2~63.8	67	春材	3.5	27.7	0.25	1.8
						秋材	4.3	14.0	0.61	
落葉松	3.41	2.28~4.32	44.4	29.4~63.7	77	春材	3.5	33.6	0.21	1.5
						秋材	9.3	12.6	1.48	
山楊	0.86	0.65~1.14	17.4	14.7~23.5	50		-	-	-	23.30
白樺	1.21	1.01~1.47	18.7	14.7~22.0	65		-	-	-	26.70
桉樹	0.68	0.55~0.79	16.8	13.2~18.3	43		-	-	-	17.60

## 肆、纖維性質與品質之關係



- 纖維形態  $l/D$  與  $L/D$  對紙張性質影響

# 纖維性質與品質之關係

---

## (二)、微細纖維 (Fines) 的含量的影響-1

- 造紙用紙漿中含有不同量之微細纖維，其性質與纖維本身迥異
- 一般微細纖維可定義為通過纖維篩分儀 (Bauer McNett) 或其他類似設備之通過 200 網目或 100 網目篩網之部份。
  - 中等大小之微纖維的大小約為數微米，最大之微纖維粒子為纖維碎片，最小之微纖維則為纖毛或其碎片，其大小可能小於1微米。
- 微細纖維同樣地纖維素、半纖維素、木質素及抽出成分所組成，其含有比率約與纖維相若。

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

### (二)、微細纖維 (Fines) 的含量的影響 -2

- 其粒子較小而且有較大的比表面積，能吸著較多的水份，因此有較纖維佳之膨潤性。
- 機械漿之微細纖維中含有較多之疏水性的木質素及抽出成分，一般較化學漿微細纖維有較低之膨潤性。

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

### (二)、微細纖維 (Fines) 的含量的影響-3

- 機械紙漿中微細纖維的含量強力影響了纖維網狀結合的構造及性質。
  - 一般其含量與製漿法及機械漿之游離度有關。
  - 如磨木漿 (Ground wood pulp) 含有 50% 左右(以重量計)之微細纖維。
- 而抄造新聞紙之熱磨漿，則僅含有約25%

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

### (二)、微細纖維 (Fines) 的含量的影響-4

- 在相同游離度下微細纖維之含量則依序TMP < PGW < SGW 增加。
- 機械漿微細纖維也可分為一次、二次微細纖維。一次微細纖維主要來自材料的崩解，二次微細纖維則來自纖維的磨漿或打漿。
- 磨木漿之微細粒子有二種，即粉狀微細纖維物，此類粒子為粉狀結合能不佳，另外一種稱之 Scheimstoff是具有高結合能之纖毛粒子。

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

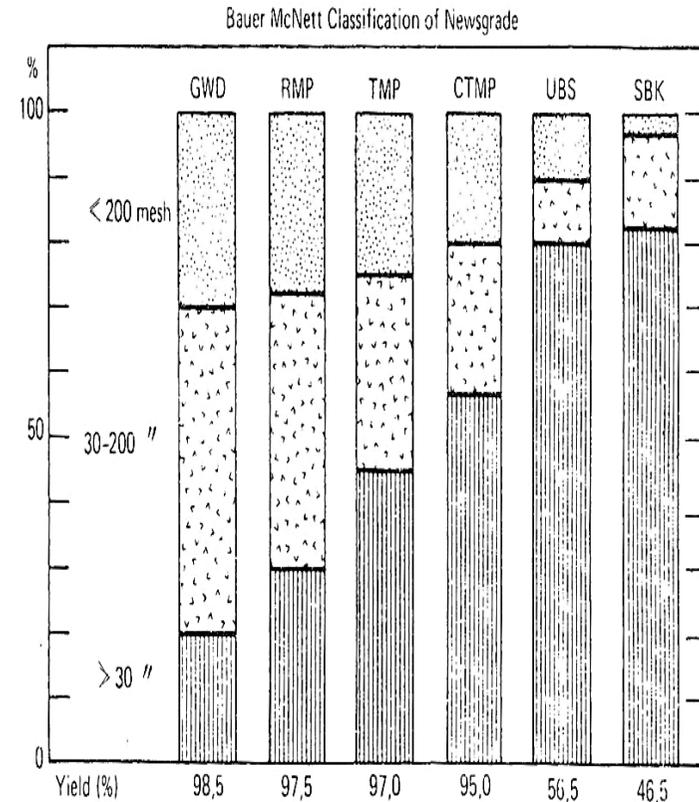
### (二)、微細纖維 (Fines) 的含量的影響-5

- 化學漿中的微細纖維之含量遠較機械漿為低。
- 化學漿之微細纖維也可分為一次微細纖維及二次微細纖維二類。
- 一次微細纖維存在於未打漿之紙漿中，主要為來自木材的薄壁細胞。二次微細纖維則由打漿作業產生，主要包含纖維壁之中膠層及纖毛部份及一些膠凝狀物質。
- 一次微細纖維含量基本不超過 2%，而打漿作業後紙漿之微細纖維含量往往超過 15%。

## 肆、纖維性質與品質之關係

### (二)、微細纖維 (Fines) 的含量的影響

- 由於微細纖維粒子小，因此有很大之比表面積，鍊漿及打漿則更增加其表面積，化學漿之一次微細纖維之比表面積約為4~5 m<sup>2</sup>/g，二次微細纖維則為10~20 m<sup>2</sup>/g。
- 典型機械漿纖維之比表面積為1 m<sup>2</sup>/g，而微細纖維則為7~8 m<sup>2</sup>/g。由於其具高比表面積，因此能改善纖維與纖維間之結合。



# 纖維性質與品質之關係

## (二)、微細纖維 (Fines) 的含量的影響-7

- 一般在紙上多數的微細纖維會在乾燥時而粘著在纖維上，特別是化學漿的微細纖維會幾乎完全地粘著，而導致完全失去其未反應的表面面積。
- 而機械漿之微細纖維則仍保持其未反應的表面面積，因此有較好之光學性質。

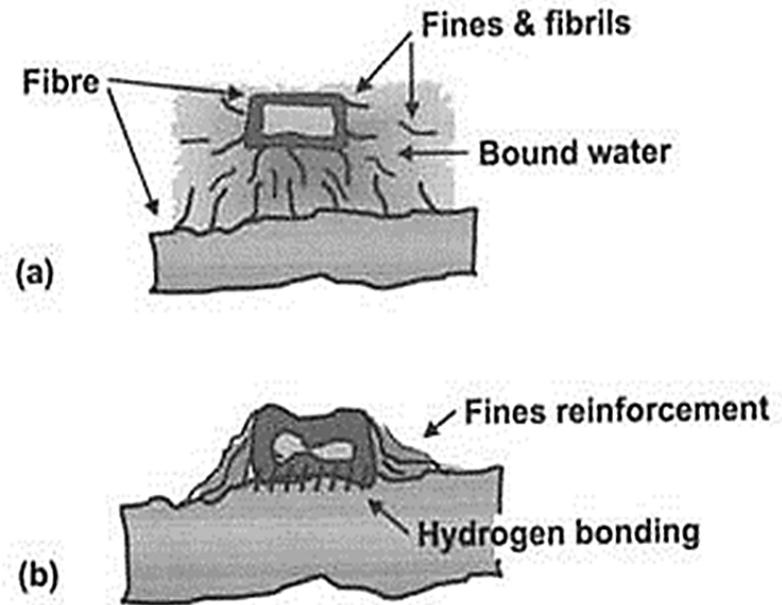


Figure 6. Two stages of fibre-to-fibre bond formation.

The combination of the collective sum of the bonds within the fibre network that makes up the paper sheet establishes the basis of paper strength, Figure 7.

## 微細纖維 (Fines) 的含量的影響

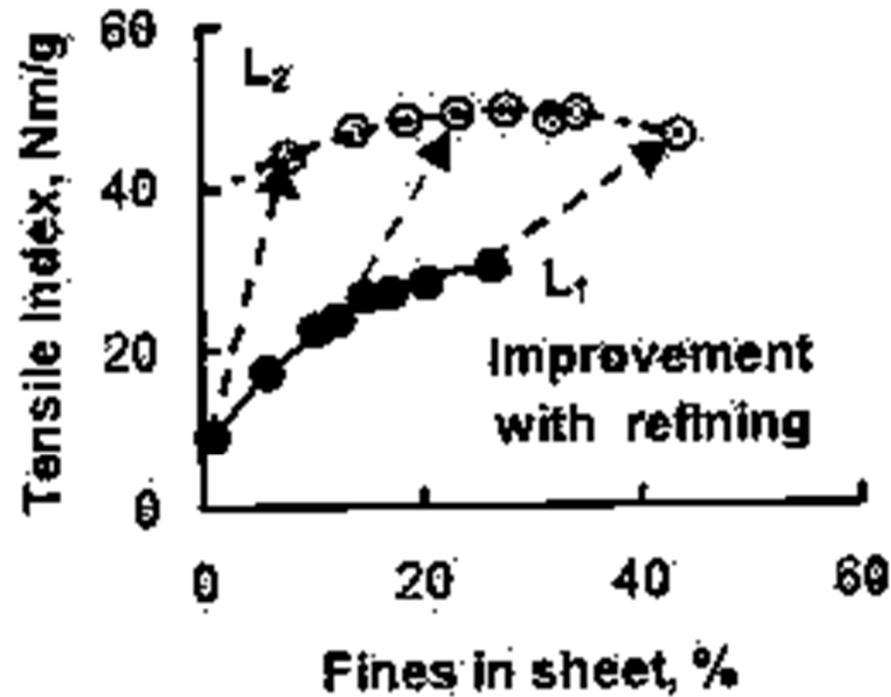


Figure 8. Better quality TMP fibre (L<sub>2</sub>) forms a stronger bond than poorer quality fibre (L<sub>1</sub>).

## 微細纖維 (Fines) 的含量的影響

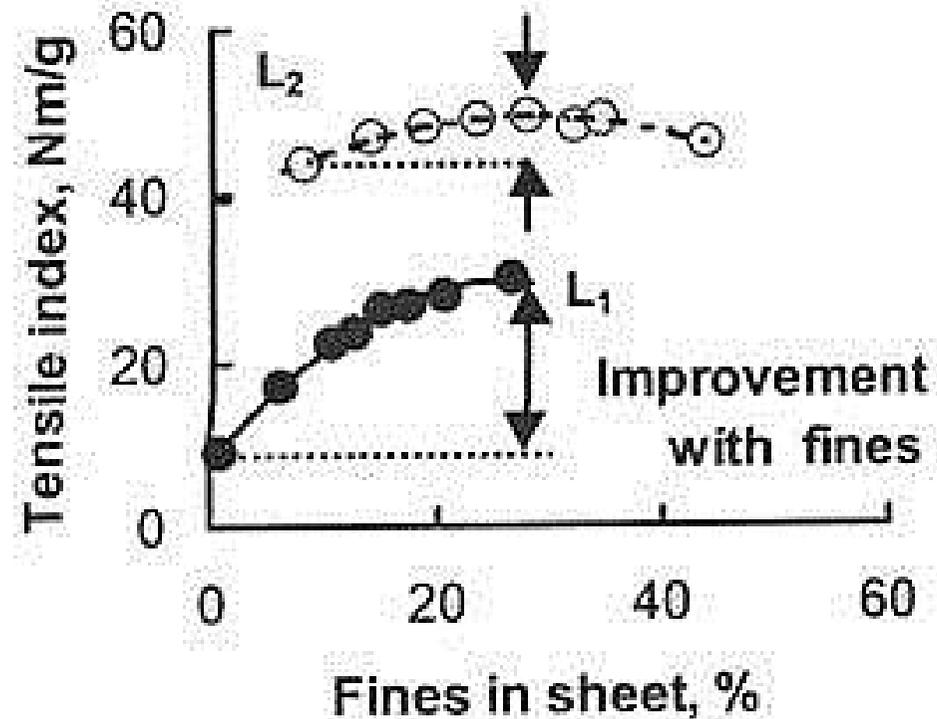


Figure 9. Fines substantially improve the bonding of poor quality fibre ( $L_1$ ) but do not bring it up to the performance of the better quality fibre ( $L_2$ ).

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

### 纖維的粗度

[ (Fiber coarseness ; wf (mg/m) or (ug/m) ] ,

- 為每一單位長度 (m) 時之纖維的質量(mg or  $\mu\text{g}$ )，又稱纖維的粗細度。
- 纖維的粗度除以纖維的寬度即為纖維的基重 (basis weight values of fibers;  $B_f$ )，這個數值的範圍約為3~10 g/m<sup>2</sup>。纖維的基重值影響紙張之覆蓋，繼而影響紙張中纖維的層數，即層數 =  $b/B_f$  (此時b值為紙張之基重)。
- 纖維的粗度與纖維長有良好之對應關係，也與原料的密度，纖維的細胞壁及細胞腔的大小等因素有關。
- 一般而言，纖維粗度大的之成紙之平滑度較差。以粗度大的纖維抄製紙張其厚度會增加，而斷裂長、破裂強度、撕裂強度，及耐摺強度均差。

## 肆、纖維性質與品質之關係

表 19. 針葉樹牛皮漿的纖維性質

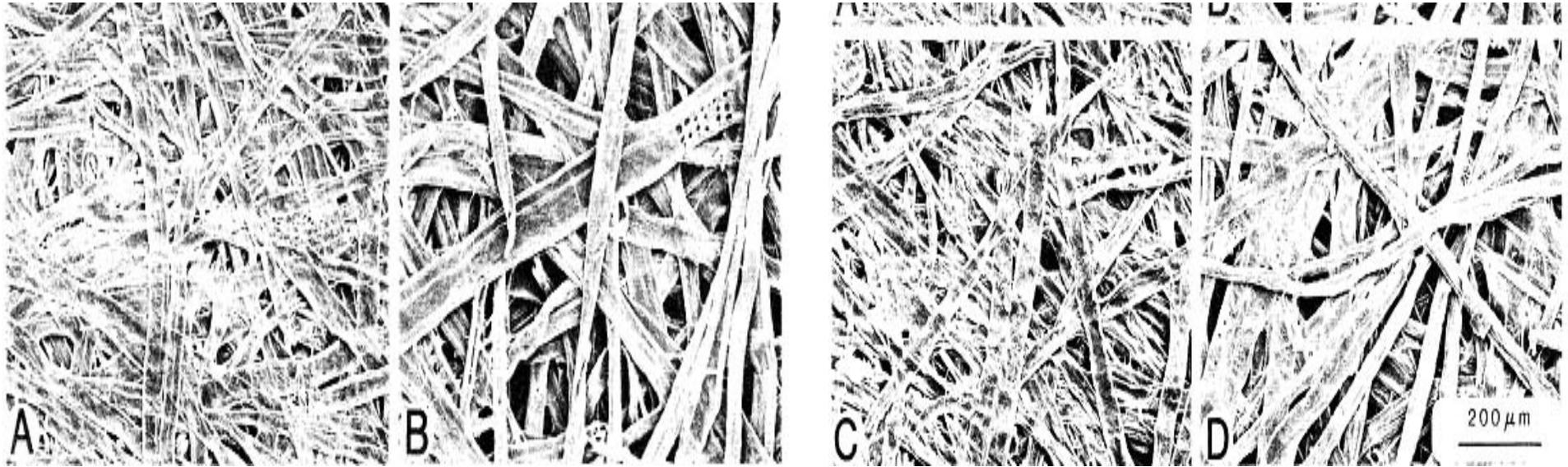
	粗 度 ( $w_f$ , mg/m)	纖維長 ( $l_f$ , mm)	纖維寬 ( $w_f$ , $\mu\text{m}$ )	纖維的基重 ( $B_f$ , g/m <sup>2</sup> )
蘇格蘭松(春材, 未漂)	0.16	2.1	37	4.3
蘇格蘭松(秋材, 未漂)	0.31	2.1	30	10.3
鐵 杉 (未 漂)	0.21	2.4	35	6.0
鐵 杉 (漂 白)	0.20	2.4	31	6.5

上表為常用針葉樹纖維之粗度。表中的數值均為濕潤狀態時量取的，一般乾纖維的橫切面數值常較濕潤狀態為小，因此在乾紙上之纖維基重值，一般較表19之數值為大。

而紙張之總纖維長 =  $B_f \times A / w_f$  ( $A$ 為紙張面積)。一般每  $\text{cm}^2$  的全纖維長的範圍為 10~100 m，約相當於 10,000~100,000 根纖維。

# 肆、纖維性質與品質之關係

## (四)、纖維的密度



**A**為低比重材之春秋材有漸近轉移之纖維所抄製之紙張有高密度，低孔隙度

**B**:高比重且春材、秋材轉移急遽之材所抄製之紙張有較低之密度及高孔隙度。

**C**：未成熟材且多數為春材抄製成之紙張有低孔隙度。

**D**：成熟材加未成熟材所抄製之紙張具高孔隙度。

## 肆、纖維性質與品質之關係

---

### 三、纖維的特性對紙張性質的影響

(一)、製漿、漂白、打漿對纖維品質的影響

(二)、濕纖維的特性

# 肆、纖維性質與品質之關係

## (一)、製漿、漂白、打漿對纖維品質的影響

表 21 針葉樹機械漿及化學漿之比較

	機 械 漿	化 學 漿
收率	高	低
木質素含量	高	低
半纖維素含量	高	低
聚合度	纖維素高	高
懸浮液之荷電	較陰離子性	較低陰離子
親水性	較疎水性	較親水性
長纖維含量	少	多
比表面積	大	小
微細纖維含量	高	低
微細纖維：		
構造	薄片狀	纖毛狀
鍵結能力	好	極佳
纖維：		
構造	剛硬、粗、直	長細、捲曲、變形
形狀	短及厚	長與薄
彎曲挺度	高	低
潰陷程度	較少潰陷	較多潰陷

# 肆、纖維性質與品質之關係

## (一)、製漿、漂白、打漿對纖維品質的影響

---

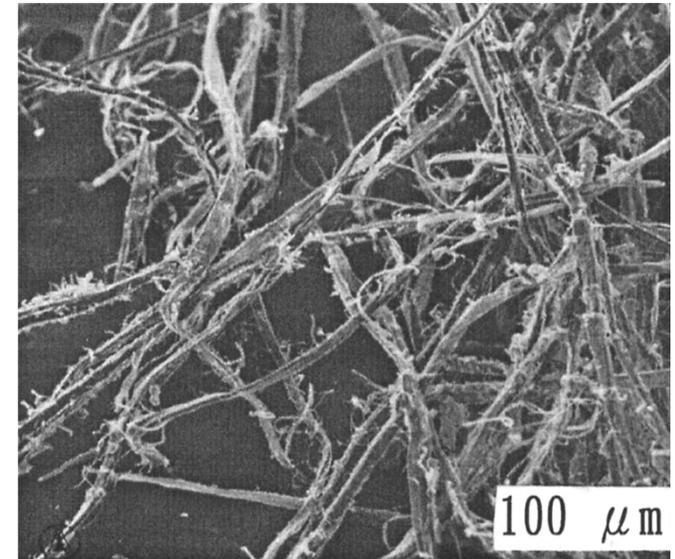
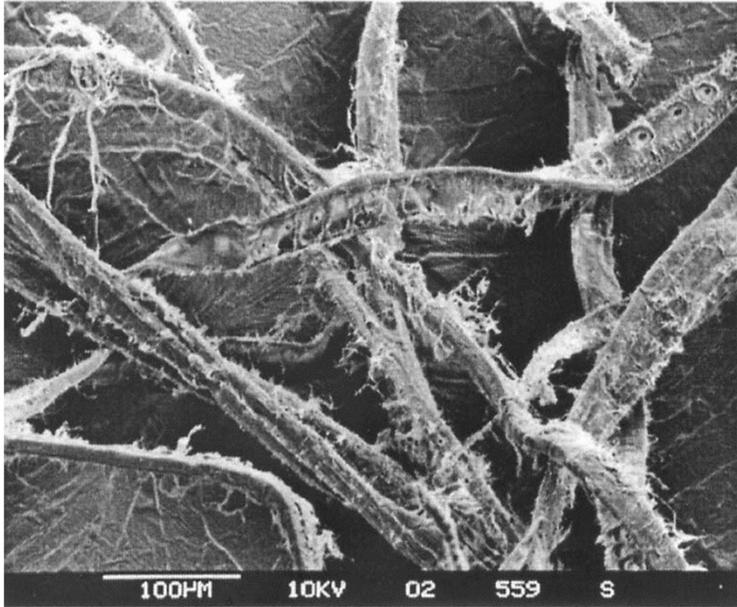


化學紙漿及機械漿在應用時，通常經打漿至理想範圍以求取對紙張強度性質之改善。打漿會導致化學漿打鬆化學漿細胞壁的構造（內部帚化）及表面（外部帚化）。

而且能打破部份細胞壁成碎片。內部帚化（**Internal fibrillation**）即纖維壁的部份離層反應（**Delamination**）

## 肆、纖維性質與品質之關係

### (一)、製漿、漂白、打漿對纖維品質的影響



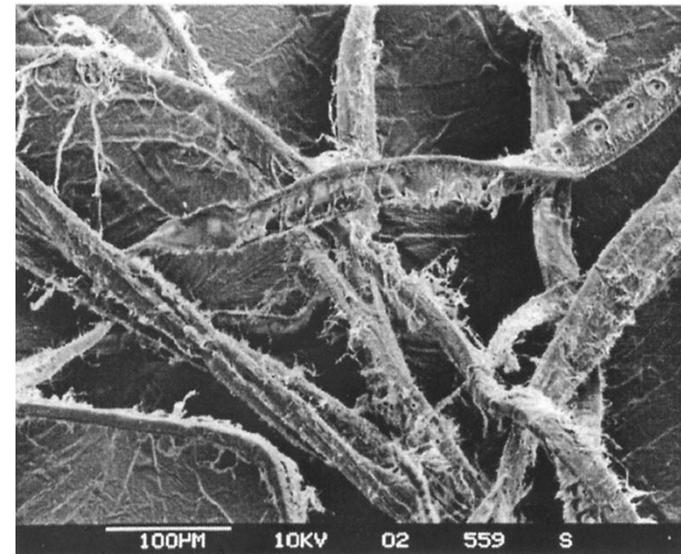
纖維的外部帚化，纖毛突出於纖維之表面。

細胞壁的離層反應能改善纖維濕纖維壁的膨潤性、彈性（柔韌性）及馴服性（**Conformability**）等，而改善纖維間的結合及強度性質但損失了光學性質。

# 肆、纖維性質與品質之關係

## (一)、製漿、漂白、打漿對纖維品質的影響

- 經內部帶化纖維能在抄紙時強化紙張之性質及加強纖維間的結合，但纖維外部的帶化，只在紙漿懸浮液中發現，俟乾燥水份除去後，突起於懸浮液中之內部纖毛會回歸到纖維之表面。而且在中膠層及纖毛間之孔隙也會因乾燥而關閉。
- 纖維一旦乾燥後其膨潤性會較乾燥前差之角質化，這種減低膨潤性不可逆之現象稱，這是為何再生纖維與原生纖維有差異之主要原因。
- 再生纖維一般較原生纖維短、輕、堅硬、較為卷曲且較脆。



## (二)、濕纖維的特性

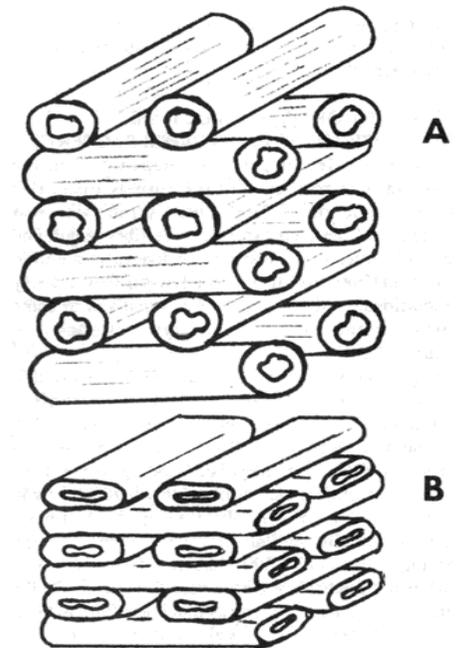
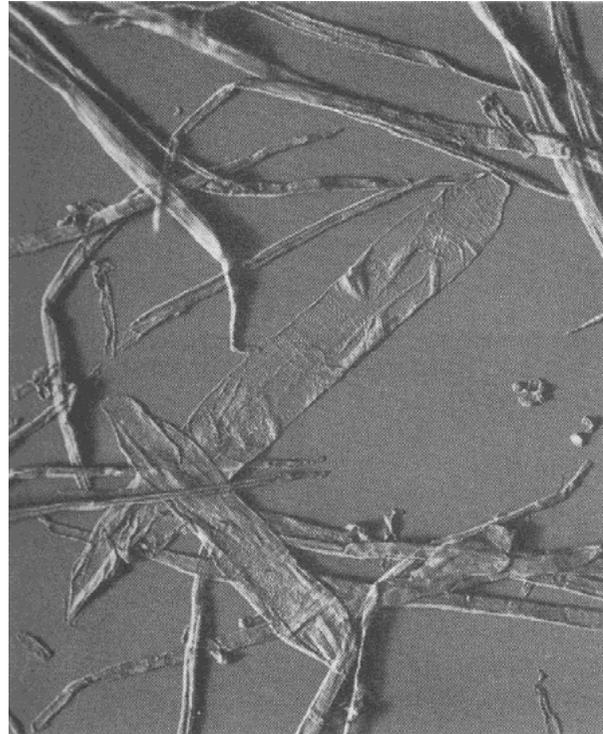
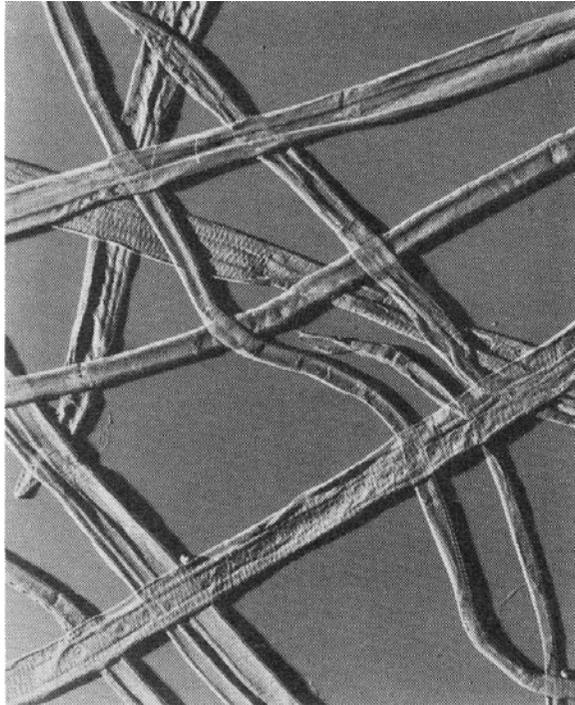
### 纖維的可成形性 (Fiber comformability)

---

- 纖維的可成形性 (Fiber comformability) 維持紙張有較佳的網狀構造主要是與濕纖維的可成形性 (Conformability)，可壓潰性 (Collapsability) 及柔軟性 (Flexibility) 有關
- 纖維的可成形性 (馴服性) 不是一個可量化的名詞，但在紙張成形時，具馴服性之纖維能彎曲並彼此配合重疊在一起，而形成厚實且結合良好之網狀結合。
- 纖維的馴服性與纖維橫切面的大小、內部帶化、化學組成及細胞壁的形態有關。

# 纖維的可壓潰性 (Fiber collapsability)

---



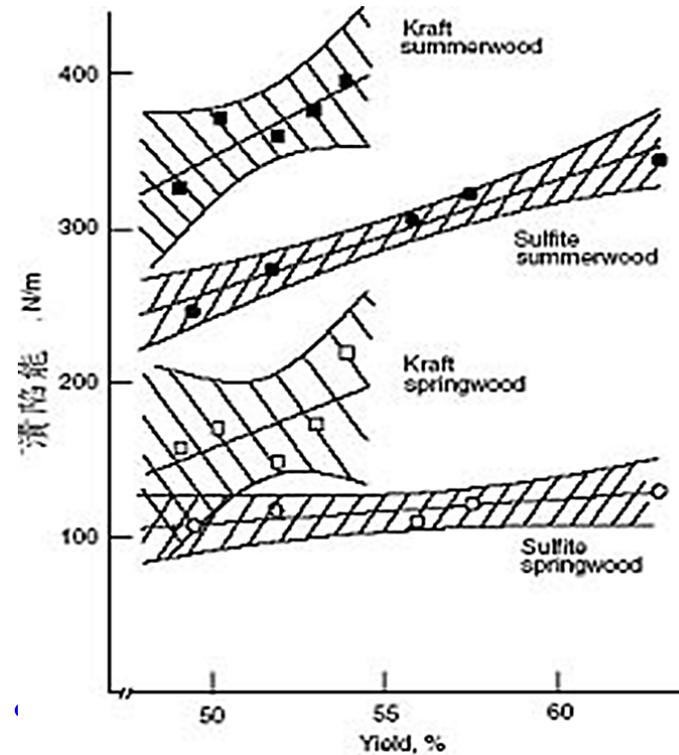
## (二)、濕纖維的特性

### 2、纖維的可壓潰性 (Fiber collapsability)

木材纖維之橫切面為圓形或矩形，製漿或抄製、壓榨、乾燥壓光製程時其形狀則可能會被壓平或壓潰成絲帶狀。

但在壓潰後其周長仍維持不變，一般化學漿之可壓潰性較機械漿為佳，春材較秋材易潰陷，而且其可壓潰性與細胞壁的厚度呈直線之相關。

化學漿的可壓潰性較機械漿佳，春材較秋材佳，亞硫酸紙漿較硫酸鹽紙漿佳 (圖23)。



各種纖維直徑方向壓陷所需能量之比較

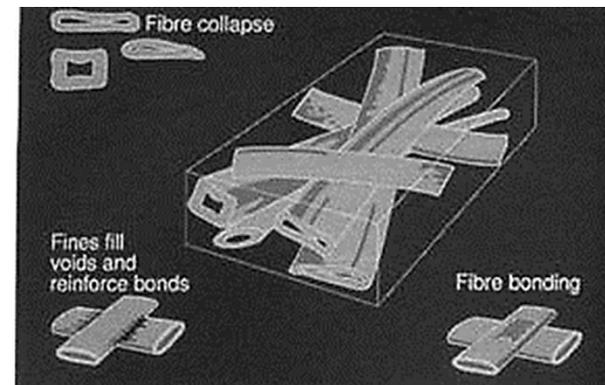
## (二)、濕纖維的特性

### 2、纖維的可壓潰性 (Fiber collapsability)

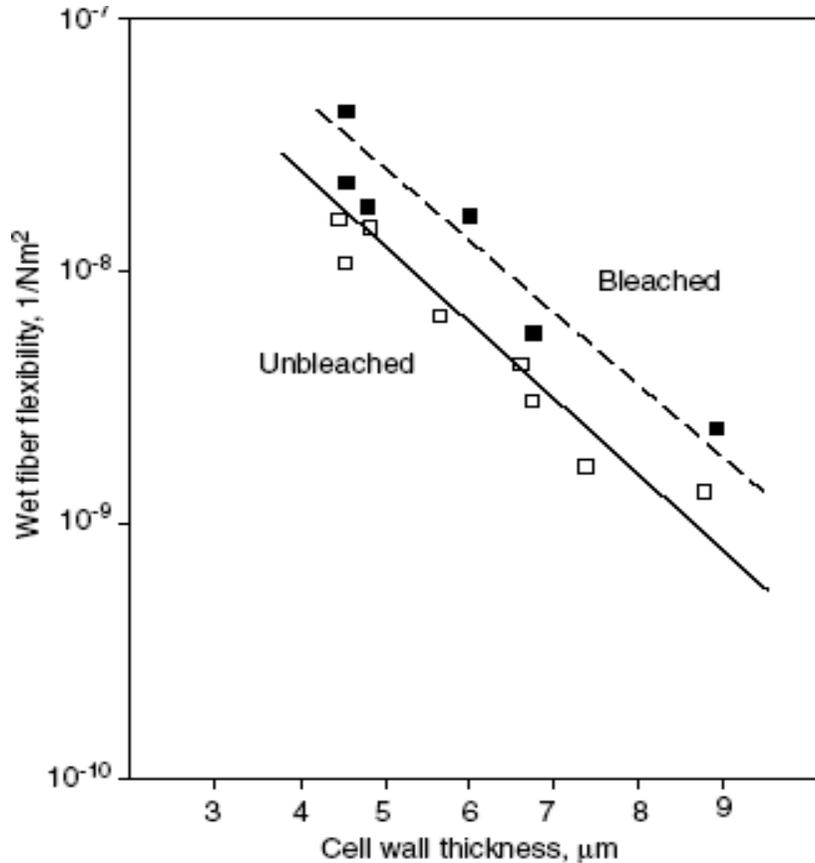
---

#### 2、纖維的可壓潰性 (Fiber collapsability)

- 不易壓潰之纖維內腔可散射光線。易潰陷之纖維因此在光學性質上有負面之效果。
- 潰陷成絲帶狀之纖維較有彈性，纖維間較未潰陷之管狀細胞能有較大之結合面積，由於纖維的潰陷改善紙張之強度性質。



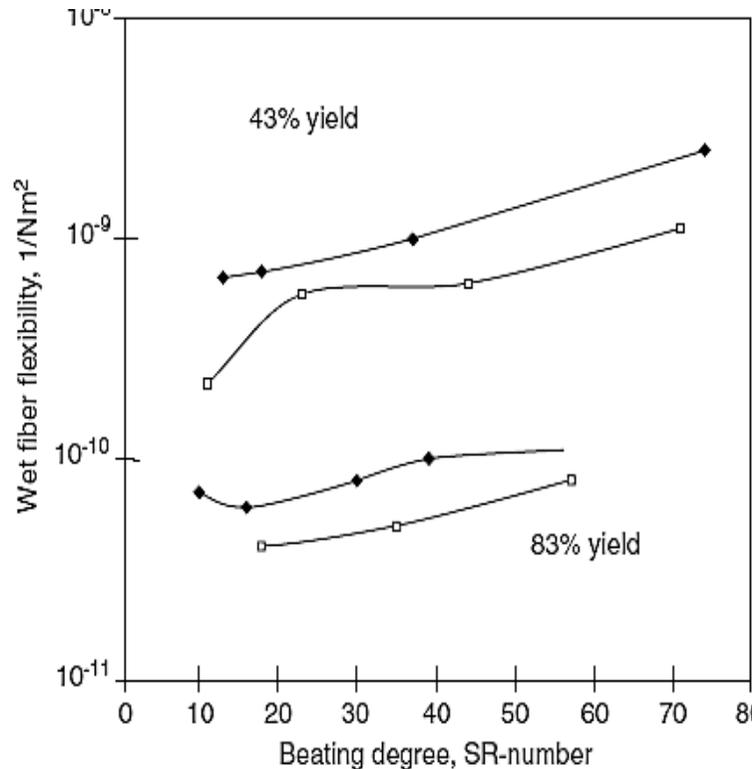
# 濕潤纖維的彈性(Wet fiber flexibility ; WFF)



- 濕纖維的彈性 (WFF) 或濕纖維剛度的倒數，可以用來評估纖維的可成形性。
- 纖維的WFF隨纖維壁厚的增大而有急遽的下降。

濕潤纖維的彈性(Wet fiber flexibility ; WFF)

# 濕潤纖維的彈性(Wet fiber flexibility ; WFF)



一般而言，機械漿之彈性較化學漿為差。

圖26 顯示濕纖維之彈性隨紙漿收率的降低及打漿程度的增強而有明顯的增大。

其主要原因推論為細胞壁之孔隙度增大及細胞壁的脫層所致。

纖維打漿程度對濕纖維彈性之影響。

## 纖維膨潤性 (Swelling degree) 性質與品質之關係

---

- 紙漿纖維的膨潤性取決於纖維的化學組成及內部帚化的程度。半纖維素改善紙漿的膨潤而木質素則抑制。
- 一般而言，化學漿之膨潤性較機械漿為佳。化學漿之膨潤性隨紙漿之打漿程度增大而改善。
- 纖維之膨潤性可由其保水值 (Water retention value) 表示之，其測量法為定量紙漿經離心過濾後，紙漿中殘留之水量。
- 機械漿常依鍊漿程度之增大而增加其 WRV 值，但此主要為增加微細纖維所導致而非膨潤性之改善。

## (三)、單纖維的強度與結合強度

---

### (三)、單纖維的強度與 結合強度

由於量測單纖維強度不易準確度低，因此常用紙張的零距強度間接代表單纖維強度。

依據Page氏(1969)的研究推論出影響紙張抗張的強度之諸因子所成立之方程式

$$1/T = 9/8 Z + 12 A \rho g / bLP \text{ (RBA)}$$

其中 T：紙張之抗張強度，Z：零跨距強度，A：纖維橫切面面積， $\rho$ ：纖維密度，g：重力，b：纖維的剪力應變 (Shearing stress)，L：重量平均纖維長，P：纖維周長，RBA：紙張相對結合面積

## 纖維各種綜合性質與品質之關係

---

而 Clark 氏也針對 5 種各種紙張強度之影響變數  
依據亞硫酸紙漿劣化試驗結果，建立相關方程式

$$\text{Tensile} = K_1 Z^{0.5} S^{0.5} L^{0.5} G^{-0.5} V^{-1.0}$$

$$\text{Burst} = K_2 Z^{0.5} S^{0.5} L^{1.5} G^{-0.5} V^{-1.0}$$

$$\text{Tear} = K_3 Z^{1.0} S^{0.5} L^{1.5} G^{-0.5} V^{-1.0}$$

$$\text{Fold} = K_4 Z^{(2)} S^{(1)} L^{5.0} G^{-3.0} V^{(0.5)}$$

K：常數，Z：零跨距強度，S：纖維結合強度，  
L：纖維長，G：纖維的粗度，V：密度的倒數

## 四、纖維化學組成對紙張性質的影響

---

- 針、闊葉樹材間之化學成分有相當之差異、樹種間也有很大的歧異度，針葉樹材較闊葉樹材有較高的木質素含量，蒸煮後殘留木質素在紙漿中也較高，漂白負荷也較高，另外抽出成分中之樹脂、單寧等，對紙張的品質也會有影響。

- (一)、纖維素含量及黏度
- (二)、木質素含量
- (三)、五碳醣含量
- (四)、抽出成分

## 四、纖維化學組成對紙張性質的影響

### (一)、纖維素含量及黏度與品質之影響

---

- 高纖維素含量之纖維材料最被希望做為製漿造紙之原料，其含量高低依樹種，部位、與成熟材與否應有很大之相關，通常成熟材有較高之纖維素含量，而且此含量與纖維長成正相關，因此有較佳之強度性質。
- 但纖維素的粘度通常（聚合度）也是影響紙力之重要因子。
- 纖維素的聚合度降低影響纖維本身的強度，因而成紙抗張強度及破裂強度的下降，但對撕裂強度沒有明顯的影響。

## 四、纖維化學組成對紙張性質的影響

### (一)、木質素含量對品質之影響

---

#### (二)、木質素含量

無論木質素的含量多寡均顯示木質素的存在均有礙紙張的強度性質，因此如為要求紙漿最高之強度愈少的木質素含量愈佳。

## 四、纖維化學組成對紙張性質的影響五碳醣含量與抽出成分對品質之關係

---

五碳醣含量過高或過低均不能得到高紙張性質的紙張，以尤加利漿(*Eucalyptus regnans*未來打漿紙漿而言，五碳醣含量在 5% 時可得最高的破裂強度，8% 時可得最高之撕裂強度。

- 適當半纖維素含量改善紙張的強度性質。

### (四)、抽出成分

- 木材中抽出成分的存在不但製漿時影響紙漿的收率，而且影響紙張的白度與強度性質；因此材中之抽出成分愈少愈佳。

纖維素奈米纖維  
Cellulose nanofiber

# 纖維素纖維的逐步分解圖

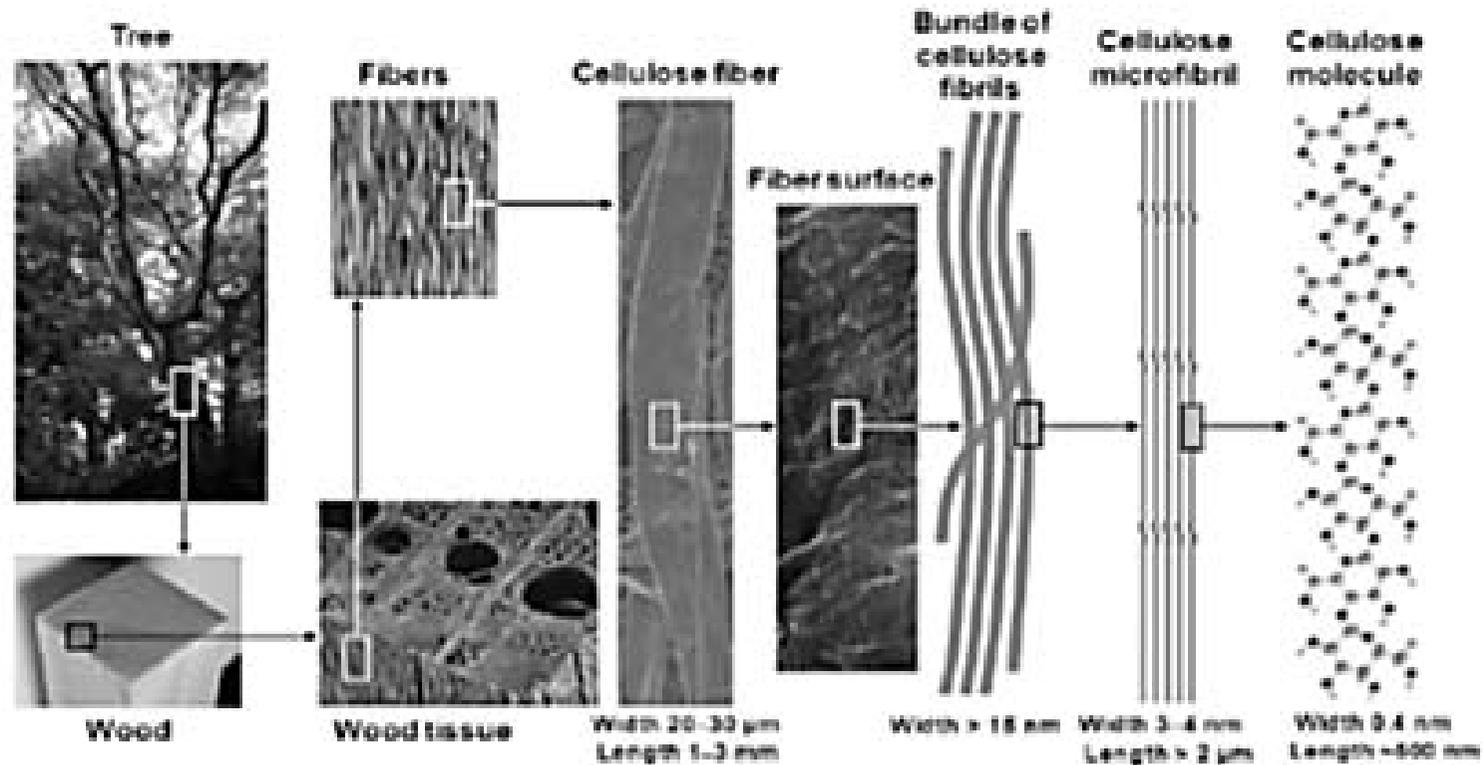
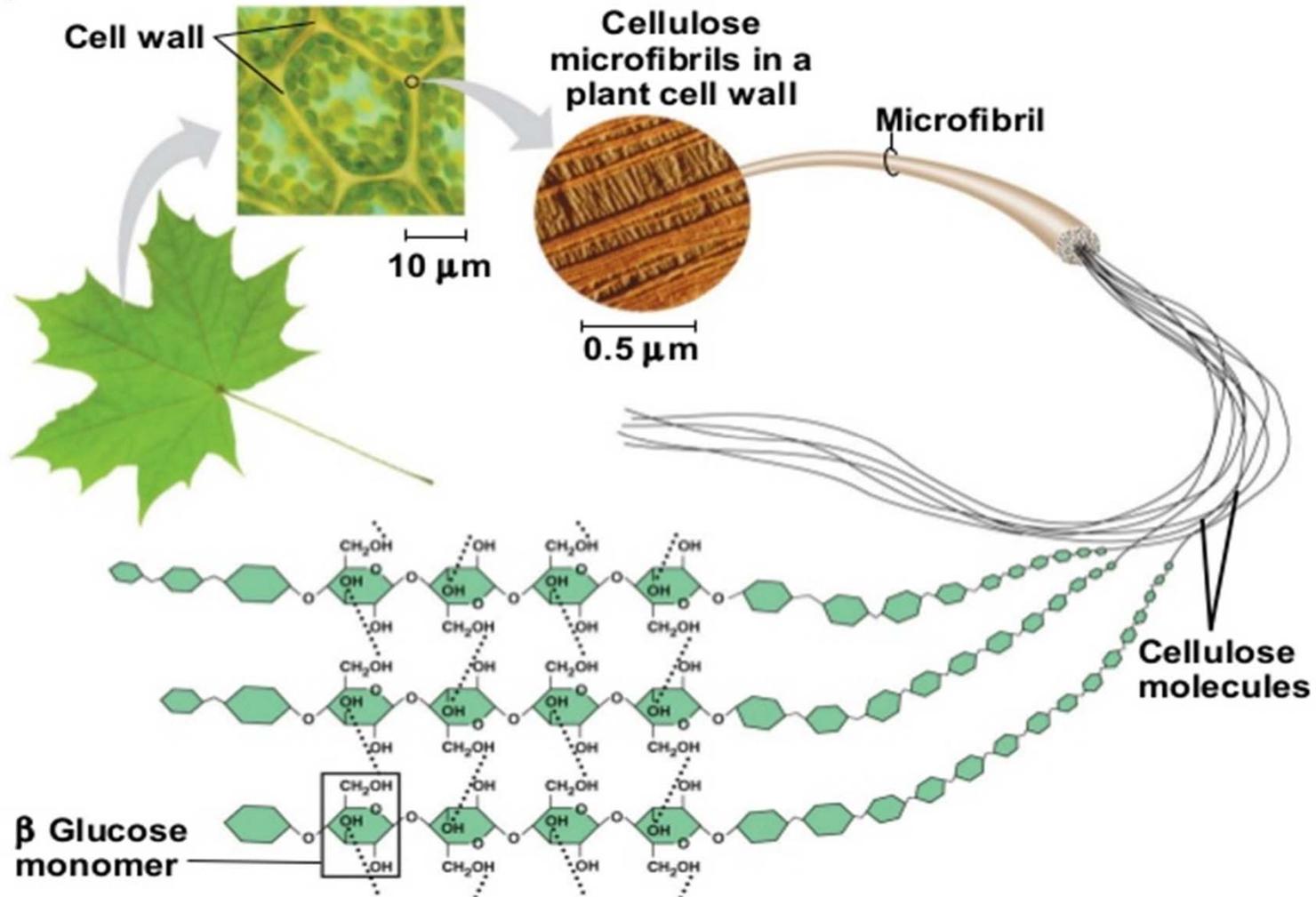


Figure 1.1. Hierarchical structure of wood biomass and the characteristics of cellulose microfibrils.

造

# 纖維素纖維的逐步分解圖

Figure 5.8



# Nano-fibril Preparation

- 纖維的最小單位為纖維素微纖毛 ( cellulose microfibril ) 分子
- 是由 30 ~ 40 條之纖維素結合成束之可伸縮直鏈構造，寬幅超極細約 4 nm，長度則為數百 nm ~ 數  $\mu\text{m}$ ，結晶度 70% 以上，無法以人工製造得到之奈米纖維 (Nanofiber)。
- 數條 ~ 數十條左右的纖維素微纖毛成束之纖維被 (定義為) 稱之 CNF。

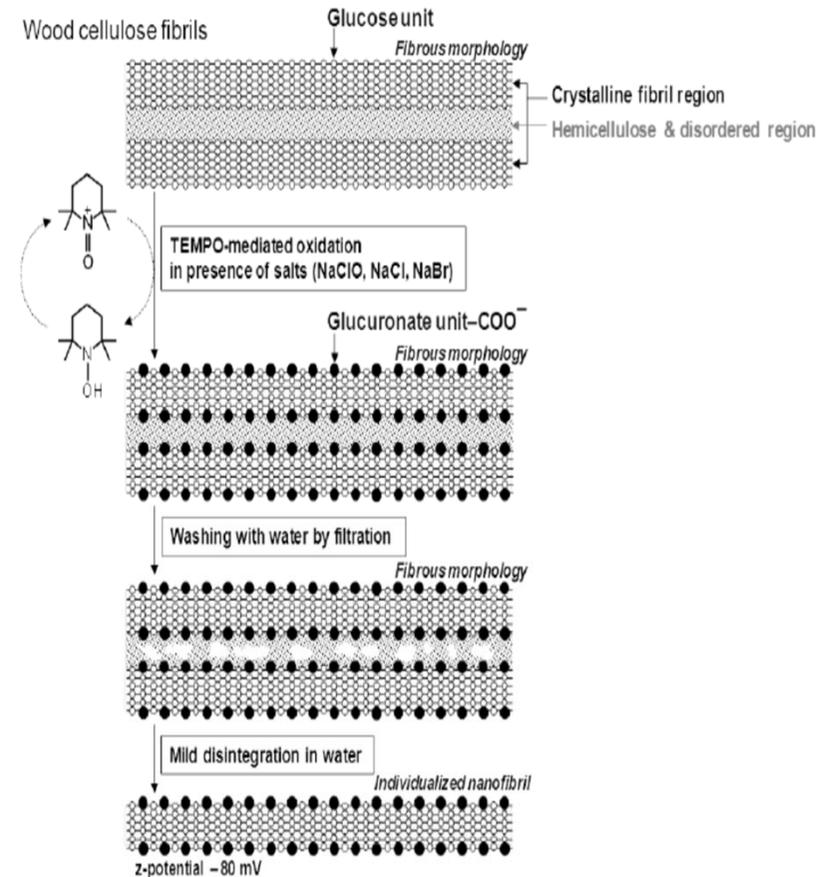
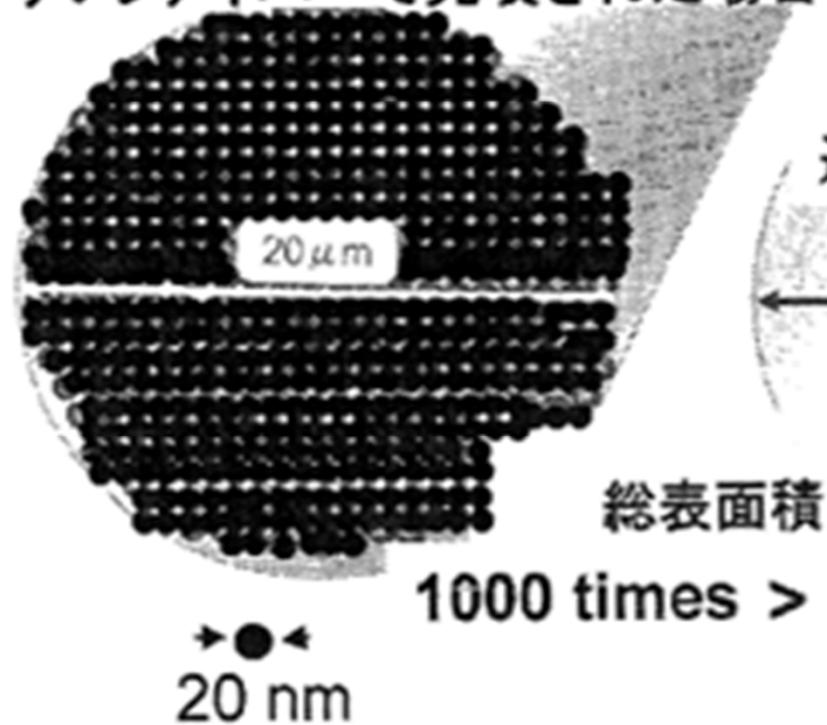


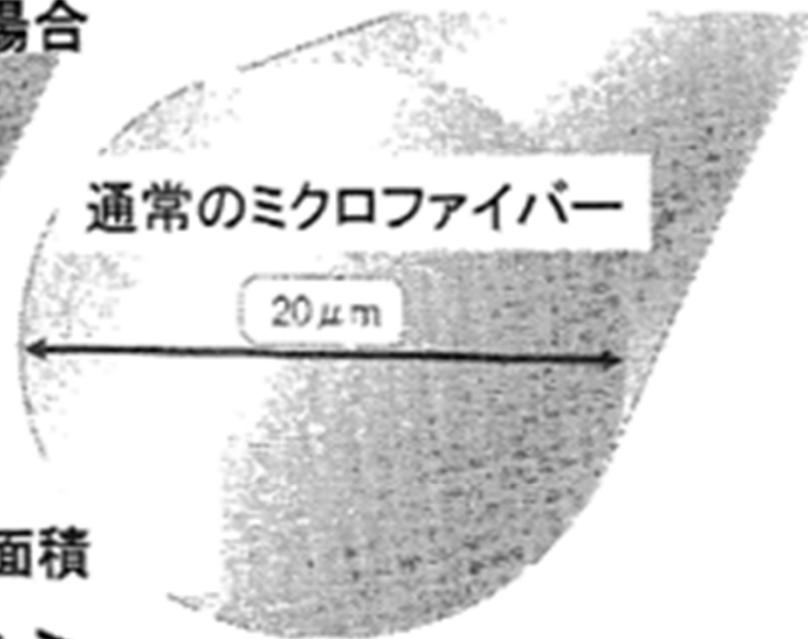
Figure 1.4. Schematic model of the preparation of individualized cellulose nanofibril by TEMPO-mediated oxidation and subsequent disintegration process.

- 
- CNF 可以由木質紙漿等材料經微細化處理製備出。微纖毛與微纖毛之間以強固的氫鍵結合形成稱之纖毛 (Fibril) 的微纖毛的集合體，纖毛與纖毛間再結合形成紙漿的階層構造 (如圖 1)
  - 僅採用機械性的剪斷力要將其微細化所需要耗費的能源極高，所得的 CNF 也存在有不均一等問題。

右のマイクロファイバーが  
120,000本の直径20nmの  
ナノファイバーで充填された場合



直径 20 μm の  
マイクロファイバー



# Nano-fibril Preparation

- CNF 是由 30~40 條纖維素分子鏈以規則性的排列之最小單位結晶性微纖毛(Microfibril)，直徑為 3~4 nm、長度為數次微米 (Submicron)的纖維。

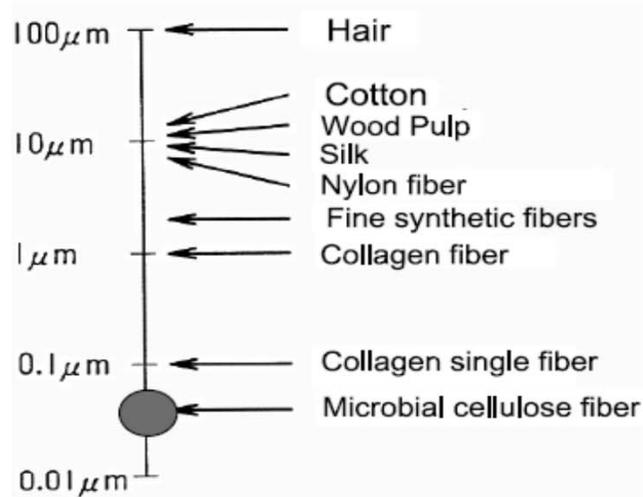


Fig. 1. Variety of sizes in various fibers already available in the 20<sup>th</sup> century.

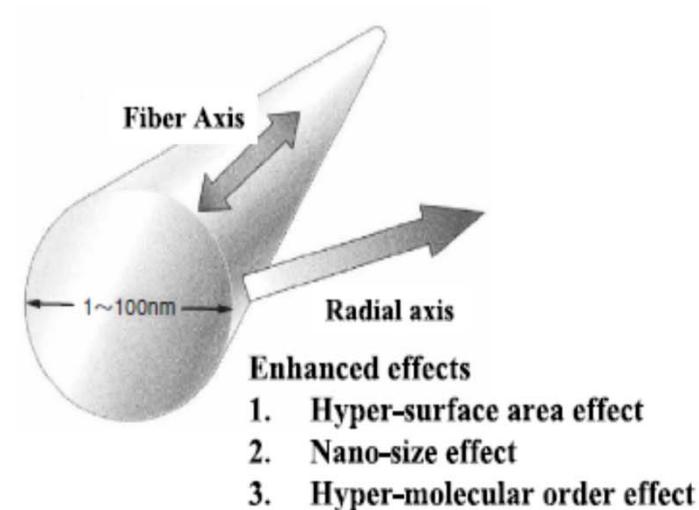


Fig. 2. Enhanced effects of nanofibers.

# Nano-fibril Preparation

---

- 為製得 CNF 必須將原料之紙漿進行微細的解纖處理，如何有效的進行具強固之氫鍵結合之 CNF 的解纖技術是一重要的關鍵技術。
- 但是，最近各種微細化設備、及容易微細化之化學處理技術被檢討出來，製造技術上有一些突破，目前均朝 CNF 製造的實用化的檢討進行中。

# Nano-fibril Preparation

---

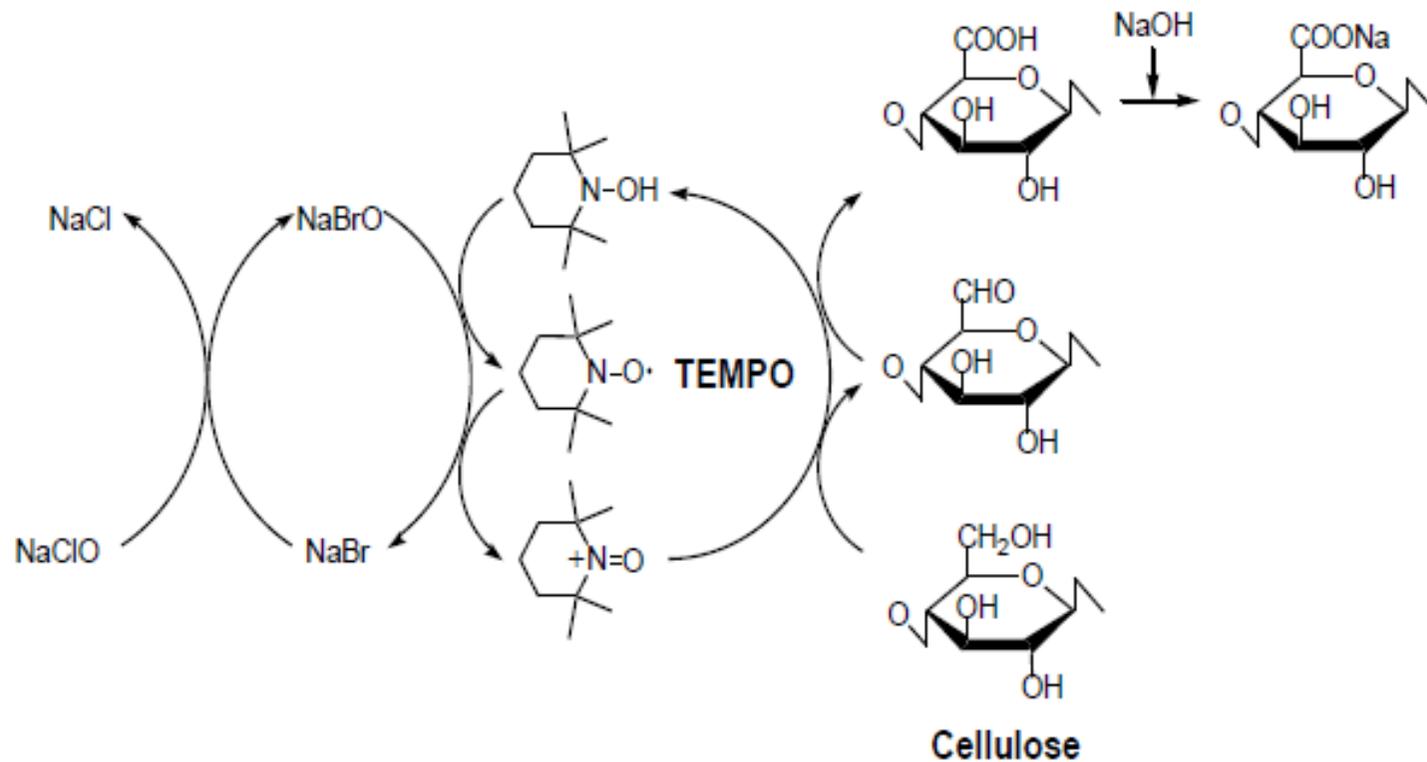
- 從纖維素纖維材料製備奈米纖維已經許多方法已被應用。
  - 可分為如下的 3 類。(1) 化學處理製備法。(2) 酵素加水分解製備法。及(3) 物理化學製備法。
- 最常用的化學方法酶水解 (Enzymatic hydrolysis)、酸水解 (acid hydrolysis) (硫酸或鹽酸) 法等。
- 最常用的機械方法中則有高剪力均質化 (High shear homogenization)、研磨 (grinding)、高壓均質化 (high pressure homogenization)、微流體 (microfluidization) 和超音波 (sonication) 法等。
- 以不同方法製備奈米纖維被發現會可能導致奈米纖維具有不同特性, 取決於原材料、及處理方法及解纖處理 (disintegration process)。

# TEMPO 觸媒之氧化反應製備 CNF

---

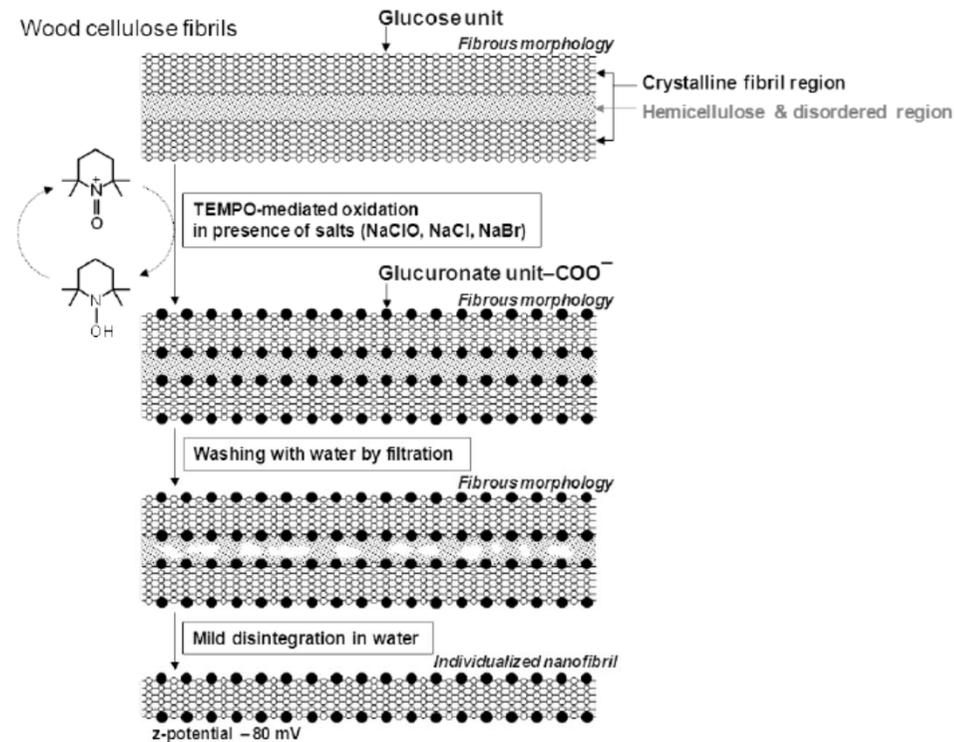
- TEMPO 觸媒之氧化反應是屬於水溶液型、在常溫、常壓、2 時間左右的反應就可完成之故，屬於對環境負荷小的製造方法為其特色。
- 而且，反應後的 TEMPO 催化氧化紙漿保有紙漿纖維原有的形態，在後續的漂白工程及水洗-脫水，以一般紙漿的方法類似方法就可進行 TEMPO 氧化紙漿的洗淨及運輸、保存。

# TEMPO-mediated oxidation of cellulose



**Figure 1.3.** Scheme of TEMPO-mediated oxidation of cellulose at alkaline condition.

# Nano-fibril Preparation



**Figure 1.4.** Schematic model of the preparation of individualized cellulose nanofibril by TEMPO-mediated oxidation and subsequent disintegration process.

# 氧化法 CNF の AFM 照片

---

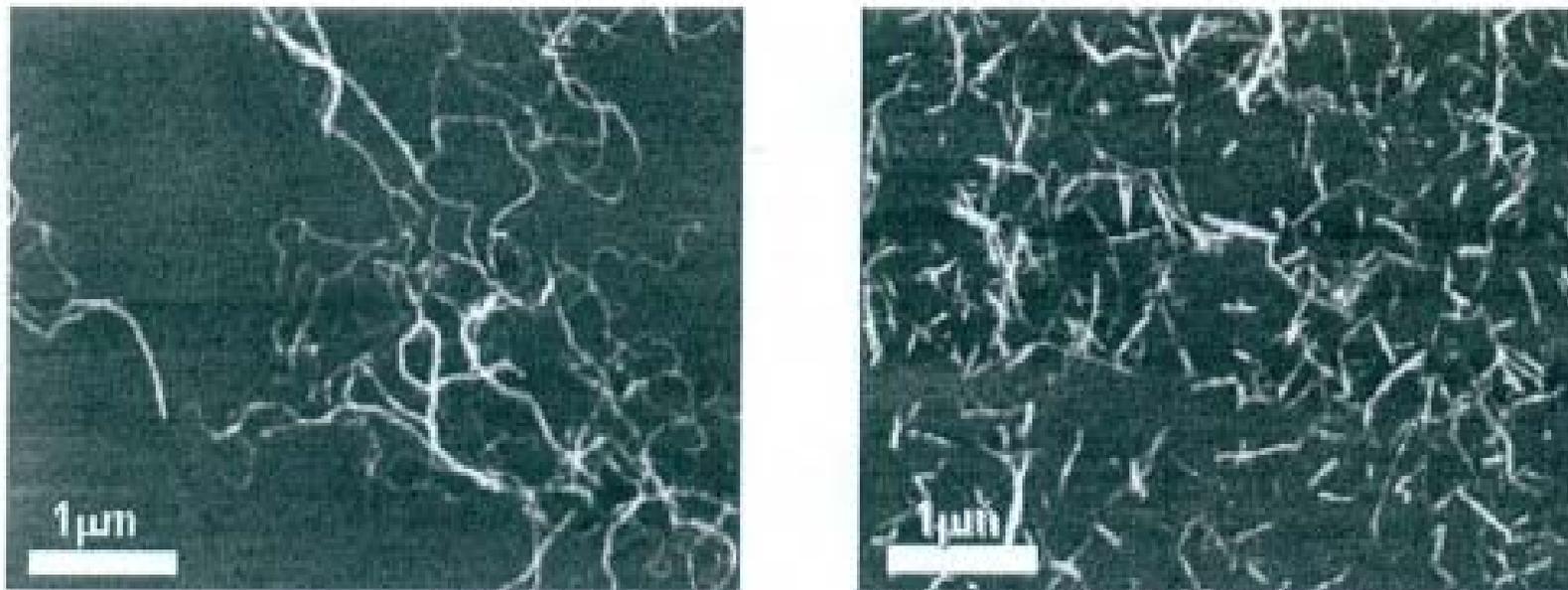


図 2 酸化 CNF の AFM 観察像 (左：長繊維タイプ, 右：短繊維タイプ)

# TEMPO 氧化法 紙漿製備 CNF

微細化處理僅將 TEMPO 氧化紙漿以水分散、解纖處理即可達成。解纖處理可製得高粘度、高透明的液體。

經 X 線繞射、穿透型電子顯微鏡等檢驗，確認所得到的 CNF 維持原有結晶構造、與出發紙漿原料相若的結晶度 (75~95%)、一定寬度約 4 nm 的纖維狀分散 CNF (圖 3)。

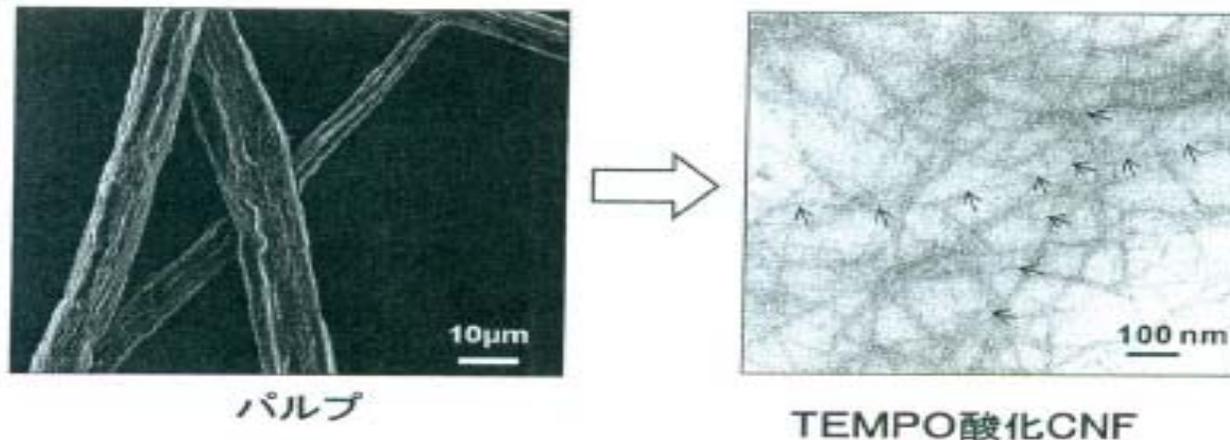


図 3 原料パルプと TEMPO 酸化 CNF の形態

# TEMPO 氧化法 紙漿製備 之 CNF

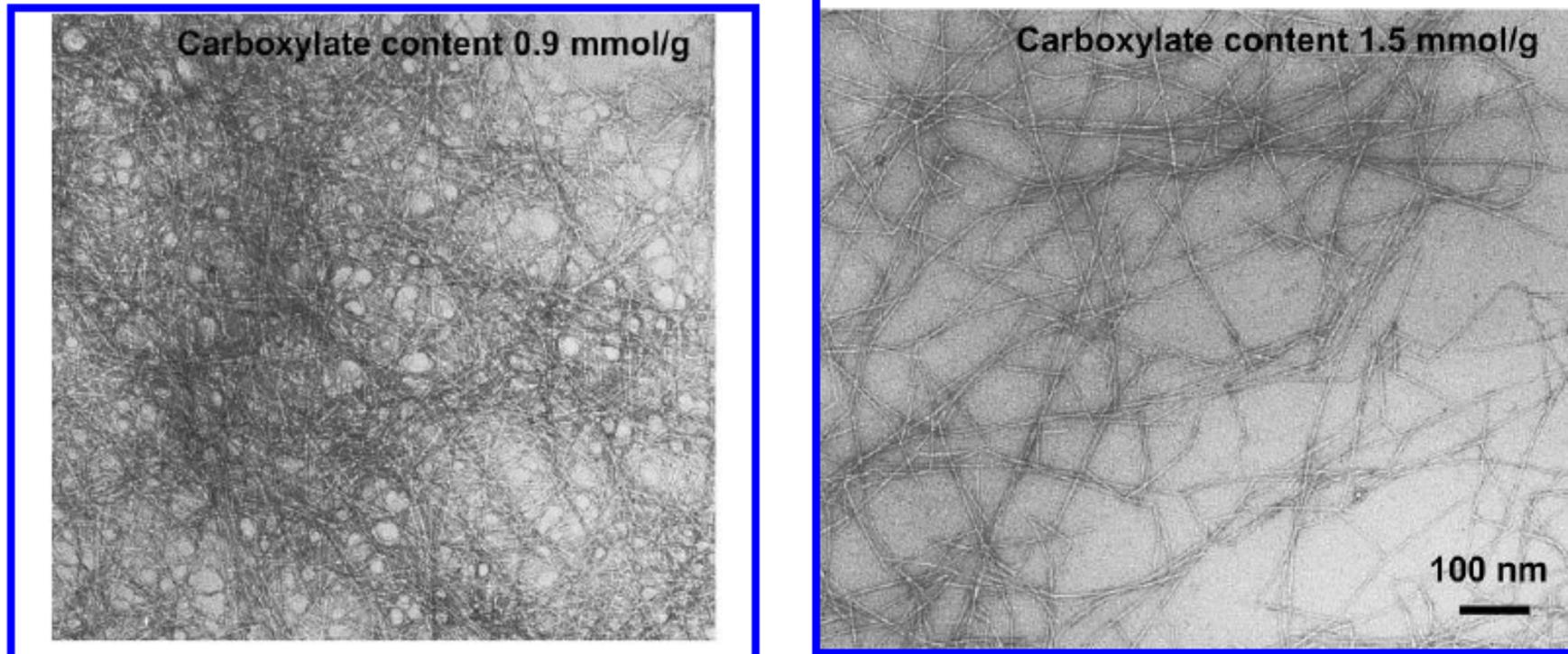


Figure 8. TEM images of dispersions of the TEMPO-oxidized celluloses with carboxylate contents of 0.9 and 1.5 mmol/g. Images were taken after stirring in water for 10 days.

# 以 TEMPO 氧化法製備 CNF 的特性

---

- TEMPO 氧化 CNF 製造的主要特性
  - 表面具有高密度的羧基
  - 寬度為 3 ~ 4nm、長度為數百nm ~ 數微米，高長寬比
  - 具高結晶度 (75~95%)
- 具上述特色之故，因而可製得透明度高，高粘度的 CNF 分散液，使用上述材料製作之獨立膜及塗布膜，具
  - ①. 高光學透明性，
  - ②. 與石英玻璃相若的低線熱膨脹率，
  - ③. 高氣體遮蔽性，
  - ④. 高結晶度奈米纖維的集合體之故具高強度・高彈性率等特性。
- 另外，因 CNF 之**高比表面積**之故因而具**觸媒・吸着等特殊表面機能**獲分離機能，TEMPO 氧化 CNF 在表面上羧基披覆之故可以藉由離子結合，附加加金屬或有機物等而賦與各種特性。

# Tempo 化學變性CNF 的特性及主要用途

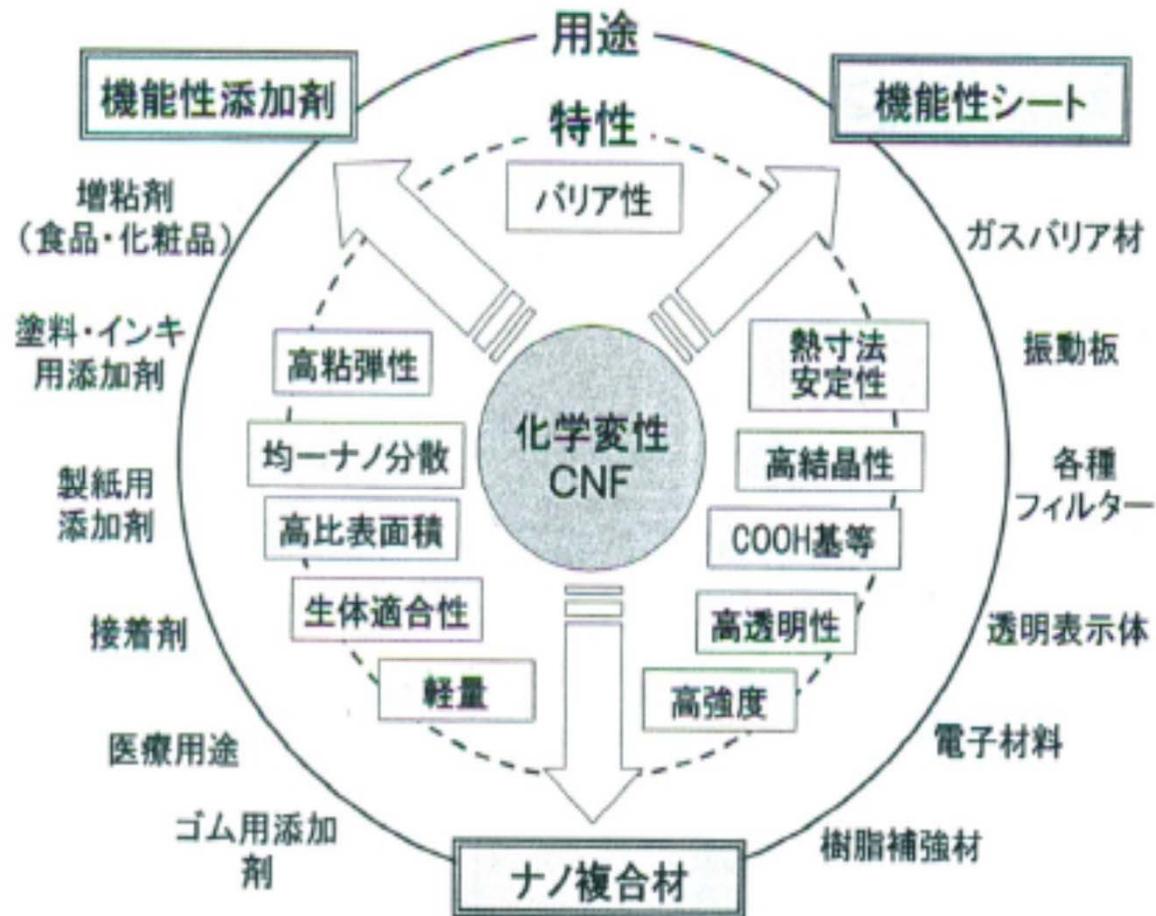


図 5 化学変性 CNF の特性と主な用途

## 以 TEMPO 氧化法製備 CNF 的特性

---

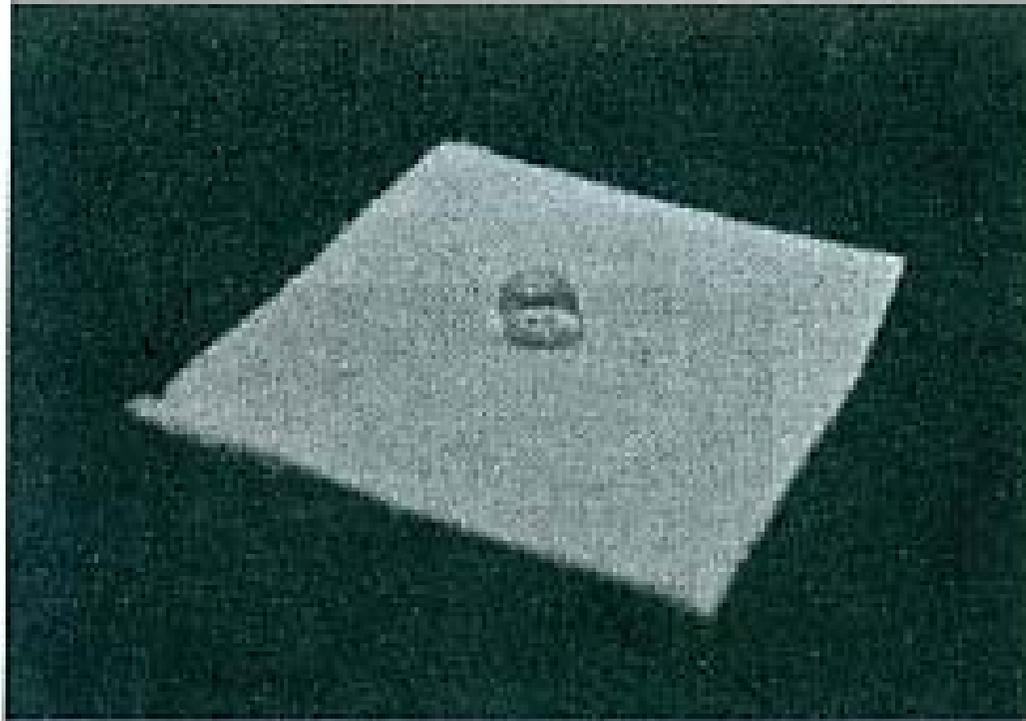


写真 1 表面を疎水化した CNF シート

# 以 TEMPO 氧化法製備 CNF 的透明特性

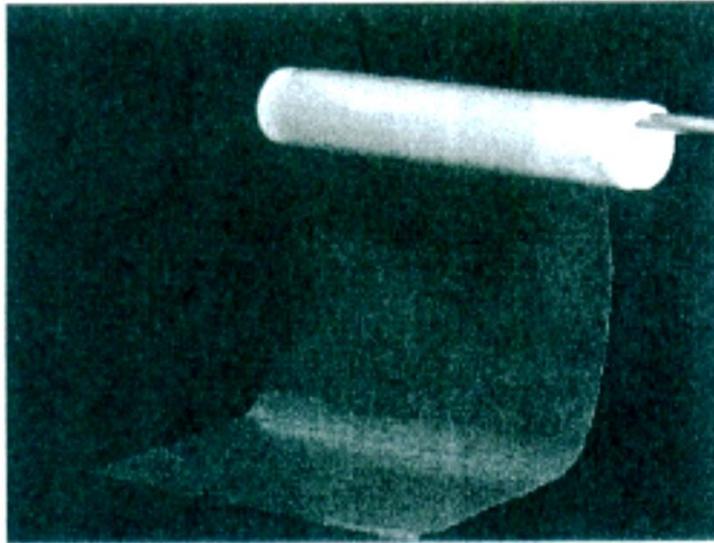


写真 2 CNF 透明連続シート

CNF 透明紙匹具高透明性與玻璃相若，除具尺寸安定性且具有玻璃沒有之彈性。即使以直徑 1mm 棒芯捲起時也不會發生龜裂，可任意折疊折疊線也不會有白化現象。

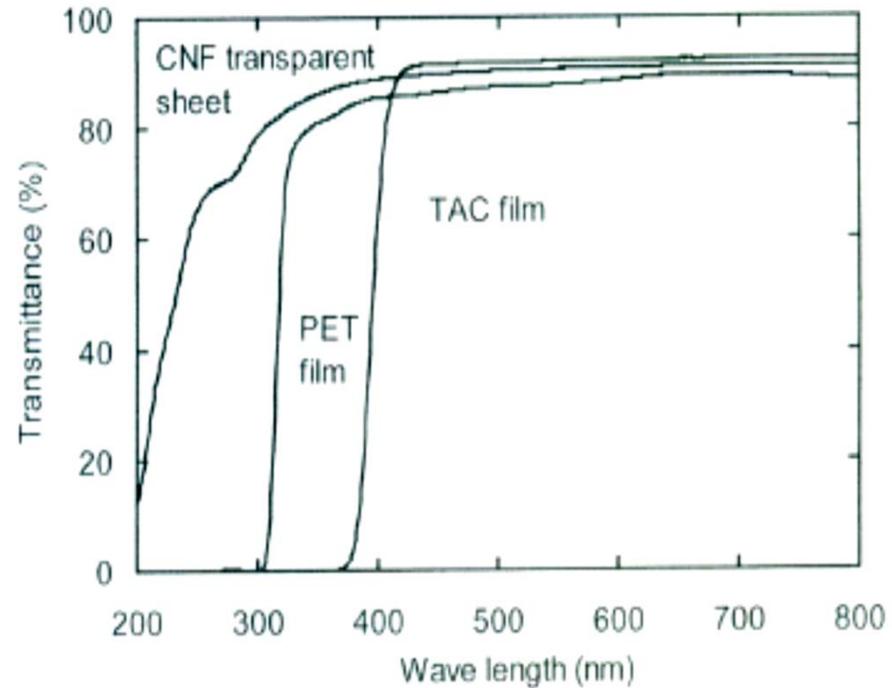


図 4 CNF 透明シートの光線透過スペクトル

TAC膜(Triacetate Cellulose Film)

# CNF 紙匹的強度性質

- 以 CNF 所構成之纖維素微纖毛 1 束 之抗張彈性模數約 140 GPa，其抗張破裂強度為 3GPa，CNF 透明紙匹之抗張彈性模數(Tensile modulus of elasticity)為 11.6 GPa，抗張強度 223 MPa，鉛筆硬度 3H，為一高強度的膜（圖 5）。

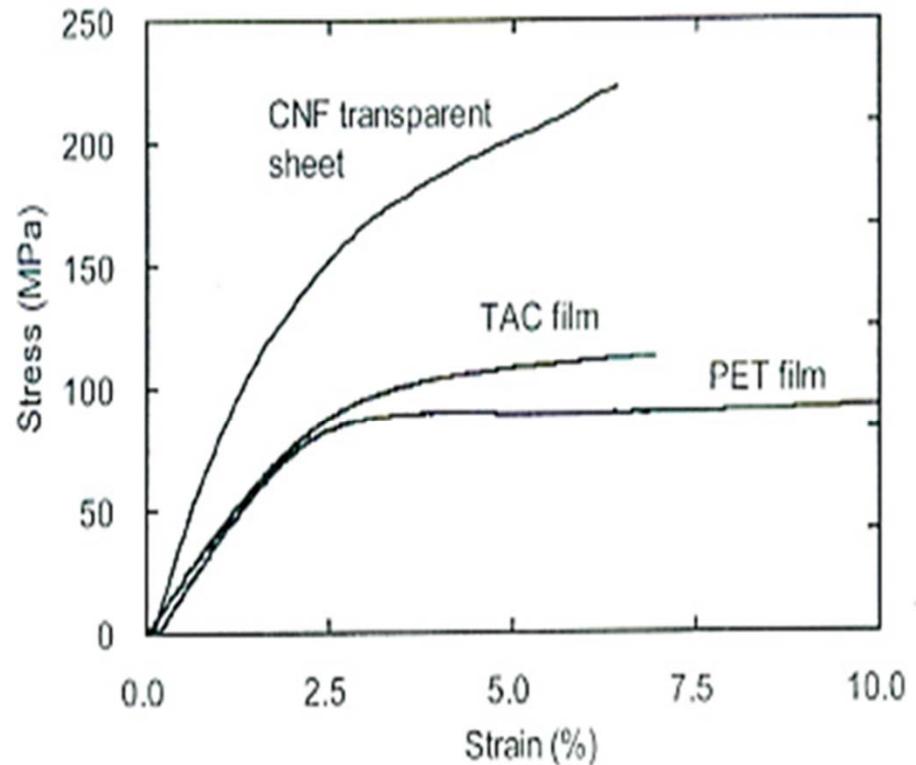


圖 5 CNF 透明シートの応力-ひずみ曲線

# CNF 紙匹的熱安定性

- 而且，起因纖維素微纖毛的高結晶性，CNF 透明紙匹的線熱膨張係數極優僅為  $7.2 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$  與玻璃相若。
- 更進一步，CNF 透明紙匹，在各溫度域之熱膨張率的變動小，較現存的有機透明膜之 PET 膜、TAC 膜中之玻璃轉換點之溫度域下之沒有熱膨張率增大的現象（圖 6）。
- 再加上 CNF 透明紙匹不具融點、或玻璃轉移點，其熱分解溫度也在  $300^{\circ}\text{C}$  以上。

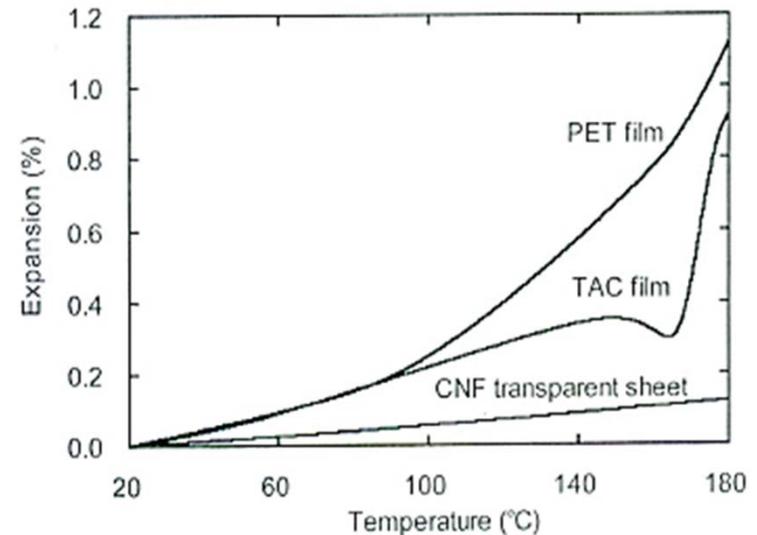


圖 6 CNF 透明シートの各温度域における伸縮率

TA C膜(Triacetate Cellulose Film)

## 以 TEMPO 氧化法 CNF 的對有機溶劑之耐受性高

---

- 除此之外，對有機溶劑之耐受性高，從甲醇、丙酮等比較高極性的機溶劑到四氫呋喃(Tetrahydrofuran)、甲苯等非極性溶劑均顯示高耐受性。
- 既有的有機透明膜如醋酸纖維素膜、聚碳酸酯薄膜 (Polycarbonate film) 等在各種有機溶劑中浸漬則會變形或一部分會溶解，CNF 透明紙匹的外觀不見有變化的現象。

## 以 TEMPO 氧化法 CNF 的應用

---

- CNF 透明紙匹與現有的膜具有不同之特色的材料，如有透明性、強度、尺寸安定性、彈性、有機溶劑耐受性等。提案出可活用 CNF 透明膜的這些特性可應用在製備彈性有機 EL 顯示器，可折疊太陽電池、彈性 TFT 主機板等。
- 預見未來，由於印刷電子(Printed electronics)的普及，可期待電子設備製造輾到輾的製程 (roll to roll process)。
- 對基材要求的特性如透明性、彈性、耐熱性等、對 CNF 透明紙匹的性質可期待做提高為機能性的原料，今後也會對 CNF 透明紙匹進行進一步的開發。

## CNF/樹脂乳液的混抄抄制紙匹技術

---

- 活用 CNF 的高強度、高彈性模數、輕量、高尺寸安定性等特性，可提案做為樹脂的補強材使用。
  - 但是，一般 CNF 常在水中微細化、製成水分散體，直接與疎水性樹脂混合很難。
- 因此、嘗試將 CNF 的水分去除、乾燥後與樹脂混合，或嘗試以與樹脂相溶性高的溶劑進行分散。
- 但是在乾燥時因 CNF 表面的氫氧基間形成強固的氫鍵結合後，再均一的進行分散為奈米極為困難。

# CNF/樹脂乳液的混抄紙匹技術

---

- 本製程技術為日本製紙公司的核心技術，嘗試活用抄紙技術的手法。CNF水分散體，經與相同為水分散體之樹脂乳液混合後經脫水、乾燥製作混抄紙匹。
- CNF/樹脂乳液之混抄紙匹之乾燥複合體(composite)，因乳液粒子存在於CNF與CNF之間，阻礙了CNF與CNF間的氫鍵結合的形成。

# CNF/樹脂乳液的混抄紙匹技術

- 以此混抄紙匹與 PE 樹脂粒混鍊後進行試驗片彎曲試驗試驗。
- 隨著 CNF 配合率的增加其彈性模數、強度均提升。在 20% CNF 含有量時彈性模數增大 2.8 倍、強度增大 2.2 倍（圖 7）。

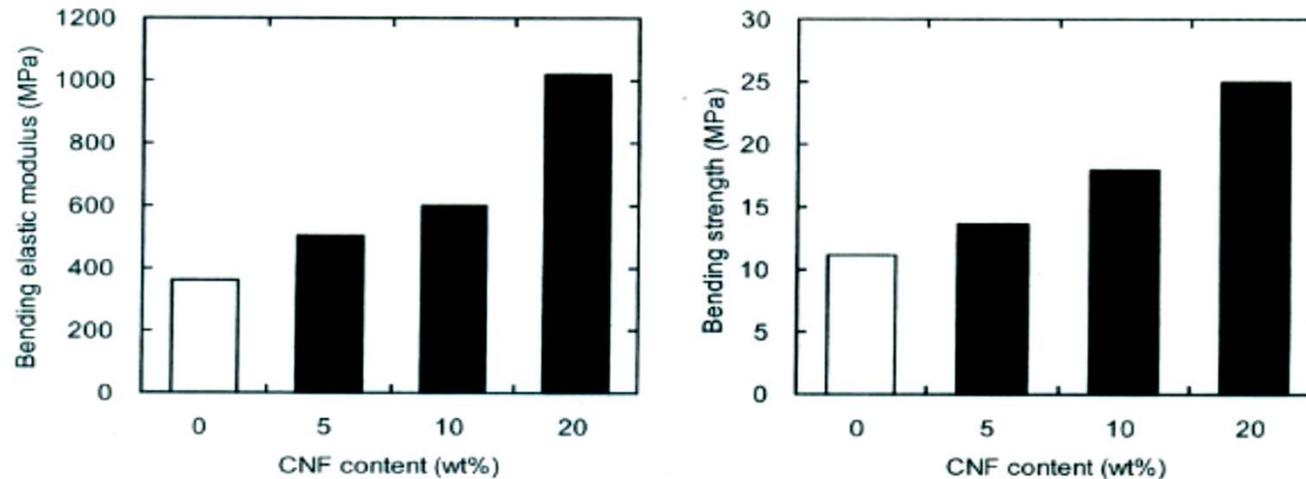
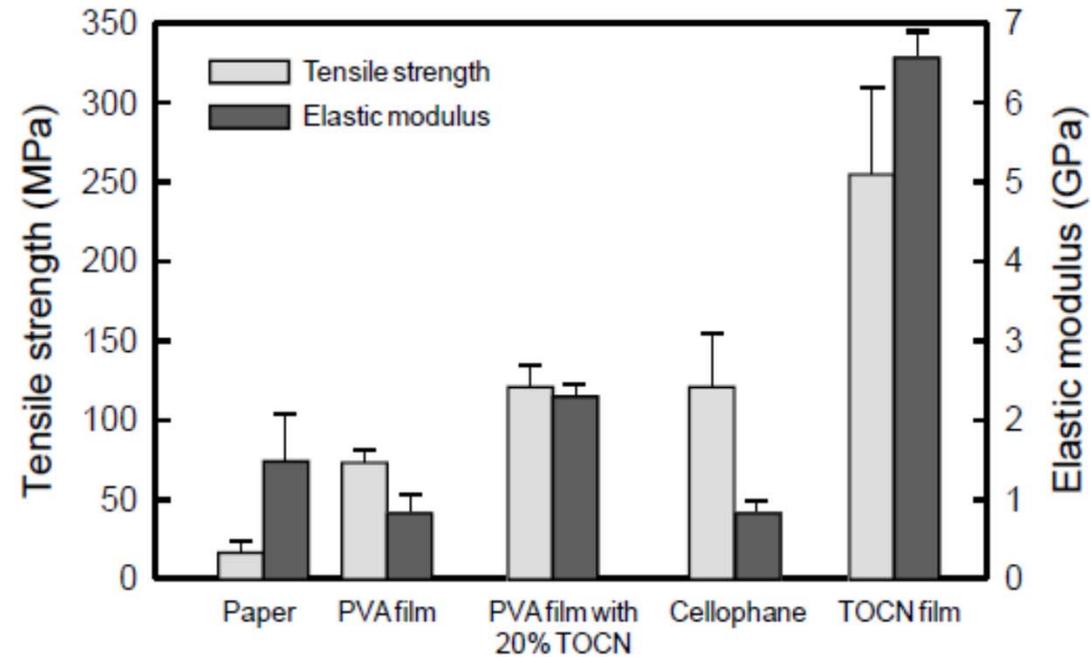


圖 7 CNF 樹脂コンポジットシートの曲げ弾性率（左）と曲げ強度（右）

- 此 CNF 樹脂複合體之射出成形性也極佳，不進適用於小型複雜的零件材料，到寬幅超過 1 m 之大型成形品均可能製作。



**Figure 2.5.** Tensile strengths and elastic modulus of TOCN films, 20% TOCN/PVA composite films and other references.

TEMPO-oxidized cellulose nanofibril (TOCN)

## 機能性添加劑的流動特性用途

- CNF 在水中分散則顯示獨特異的流變性 (Rheology) 舉動，這是與一班高分子溶液溶解到分子單位的高分子溶液不同，
- CNF 會形成如冰山的 3 次元的網目構造。具體的說明，就是在靜置狀態時粘度高，但加入特定程度的剪斷力粘度則下降呈流動性而具有高觸變 (Thixotropic) 性質。
- 此流動特性可由 CNF 的長度加以控制，纖維長越長的 CNF 越能顯著觸變性(圖 6)。

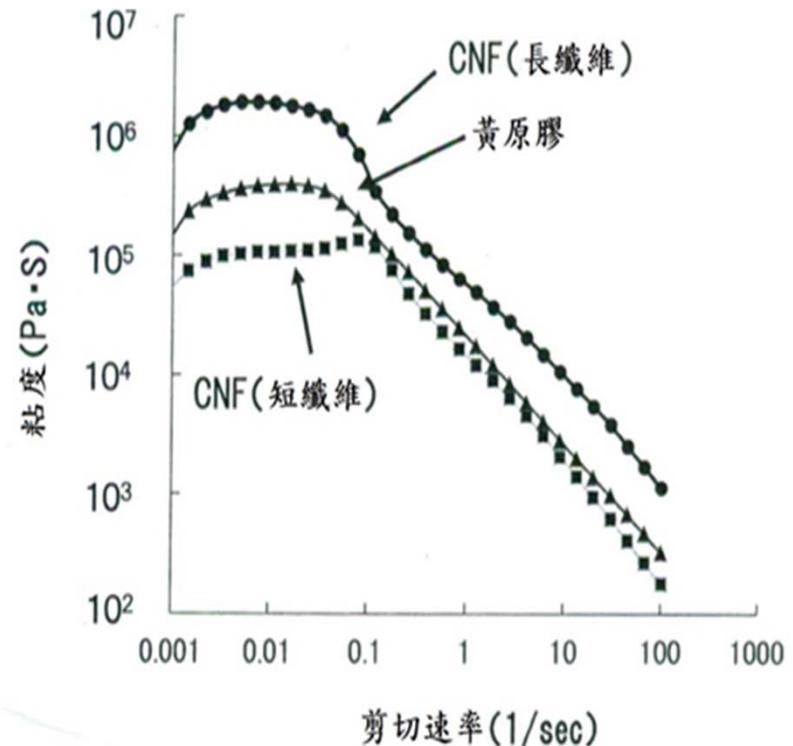


圖 2 CNF 分散液的剪切速率與粘度的特性

# 分散安定性

- 利用 CNF 分散液的觸變性質，應用在需要分散安定性、乳化安定性的塗料、化粧品、及日用品上應用。
- 如圖 7 碳黑在水中分散後，在一定時間靜置狀態下比較分散安定性一例。與市售作為增粘劑/分散劑的黃原膠 (Xanthan gum) 比較有較佳的分散安定性，作為新的分散安定添加劑之實用化已經在檢討中。

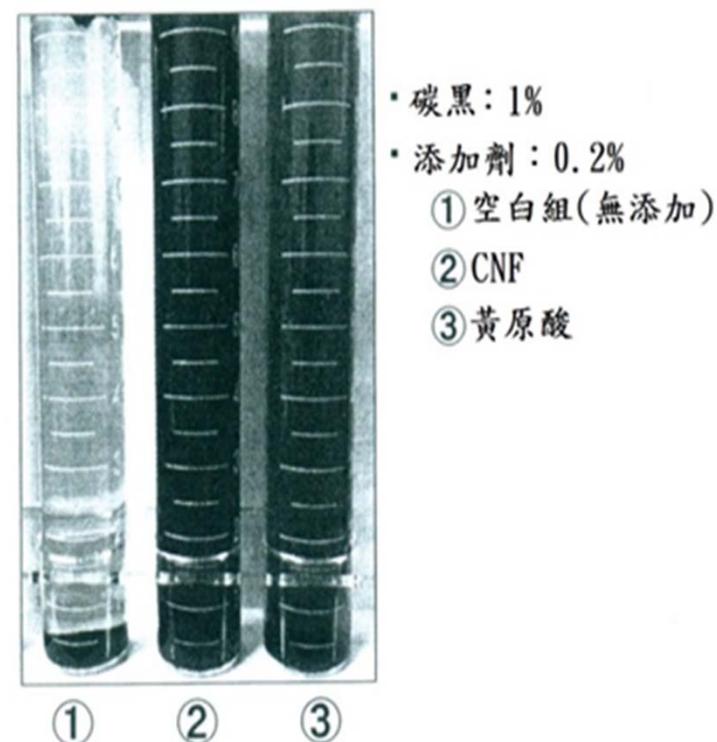


圖 3 CNF 作為碳黑的分散安定劑的性比較

# 氣體遮蔽性

- 使用 CNF 在紙、或膜表面塗布則可提升氧氣等氣體的氣體遮蔽性，以替代常用之石化類樹脂的包裝材料的素材為目的。
- 聚乳酸 (PLA) 製備之之生物分解性塑膠膜對氧氣等的氣體遮蔽性低，以 TEMPO 氧化 CNF 塗布/乾燥之複合膜，可提升氣體遮蔽性。但是，僅在低濕度的環境下顯示高氣體遮蔽性，但在高濕度下則氣體遮蔽性有大幅度的降低。
- 在 CNF 分散液中**添加層狀無機粒子**，加上 CNF 間的架橋耐水化技術，在 CNF 膜厚  $1\ \mu\text{m}$  以下的處理可達到在高濕度下氧氣的透過性的改善。

# 氣體遮蔽性

- 圖 8 為 PLA 樹脂膜經耐水性改善之 TEMPO 氧化 CNF 分散液塗布之薄膜開發品與其他來自石油樹脂的膜比較，對氧氣，水蒸氣等的遮蔽具優良效果。
- 另外做為包材應用時為了熱封性必須與熱封層層積。

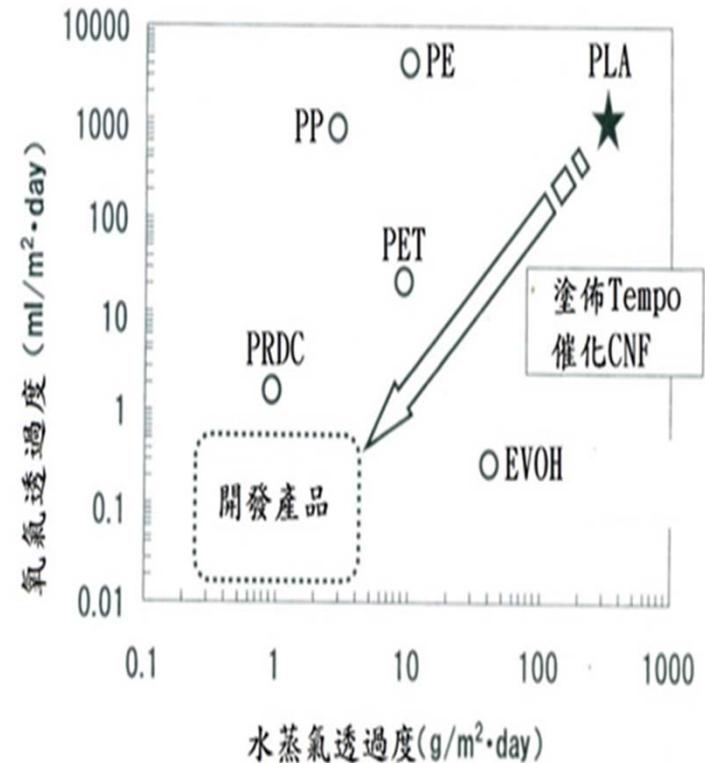


圖 4 PAL 樹脂膜對氧氣及水蒸氣的透過性質

# 奈米複合材的用途開發例

---

- 採用配對離子為金屬離子或具有疎水基的有機離子性化合物進行表面改質
- 由與 CNF 的複合化使樹脂等機能性提升，如何使 CNF 均一分散為重要之因子。但是，親水性高的 CNF 很難在樹脂等疎水性媒体中分散之故，必須添加相容化劑、或必須施行 CNF 疎水化等表面改質。
- TEMPO 氧化 CNF 的表面上具有高密度羧基之故，較為容易採用配對離子為金屬離子或具有疎水基的有機離子性化合物進行表面改質。
-

## 奈米複合材的用途開發例

---

- 另外，TEMPO 氧化 CNF 完全奈米分散下具高透明性之故，可再要求透明性樹脂等材料上添加，活用 TEMPO 氧化 CNF 的特性，可在提升樹脂、橡膠、塗料等機能性上應用。
- 除此之外，以包裝容器的輕量化為目的，藉由與 TEMPO 氧化 CNF 與 PLA樹脂 的複合強化，成功均一分散達到 PLA樹脂表面改質。
- 且在 TEMPO氧化 CNF 的添加配合率 0.2% 左右時即可維持 PLA 樹脂高透明性，提升彈性率 1.6倍，目前進行複合化技術的最適化及量產技術。

# 考察

- CNF 具有原料紙漿不具之獨特的特性，作為新材料引其眾人的注目。日本製紙製紙事業活用對木質資源的專門技術及造紙化技術，期望能貢獻CNF的實用化與用途開發。
- 到目前為止，確立了特性不同之 CNF 分別製造技術，CNF 紙匹化 與透明連續紙匹的製造技術，CNF 與樹脂複合化技術等。
- 積極的提供這些 CNF、CNF透明紙匹、樹脂複合提給企業等使用者，配合需求進行 CNF 漿液，CNF透明紙匹、樹脂複合體的開發與提供。

# 微纖毛化纖維作為造紙用添加劑上的應用

# 微纖毛化纖維(MFC)

---

- 物理均質化法所生產的材料可以是不均勻的，含纖維(fibres)、纖維碎片(fibres fragments)、纖毛狀的碎片(fibrillar fines)、和奈米微纖毛(nanofibrils)等。
  - 該材料已被命名為微纖毛化纖維素(MFC)
  - 此外，奈米級術語被歸為到 MFC 材料中。一些現代和高科技奈米應用已經設想 MFC 的應用。
  - 但是，MFC是奈米結構材料(nano-structure)?
  - 結論
  - MFC的材料可以由(1)奈米微纖毛、(2)纖毛狀的碎片、(3)纖維碎片、和(4)纖維等組成。這意味著 MFC 是不一定代表奈米纖毛、微纖毛、或任何其它奈米結構纖維素。然而，適當地製備的 MFC 可得含有奈米結構作為主要成分的奈米微纖毛。
-

# 不同原料所製備出的 MFC

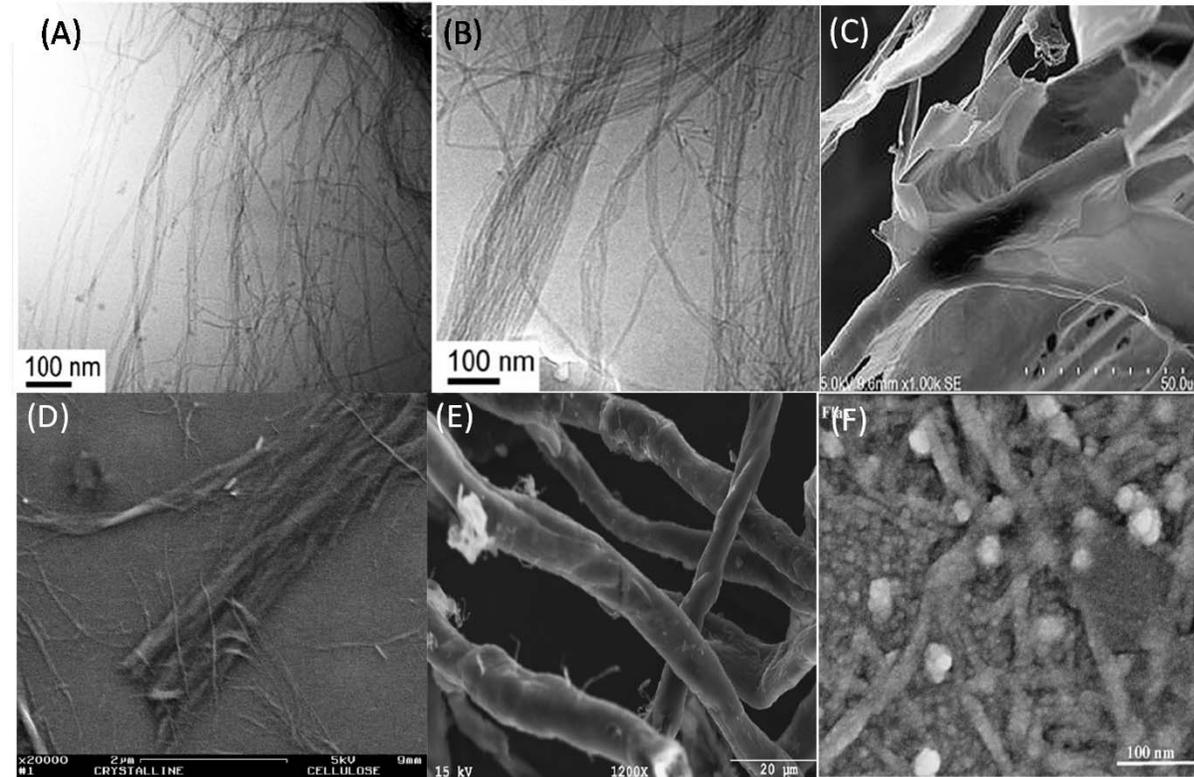
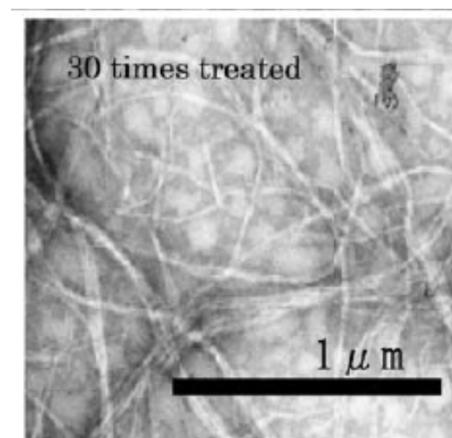
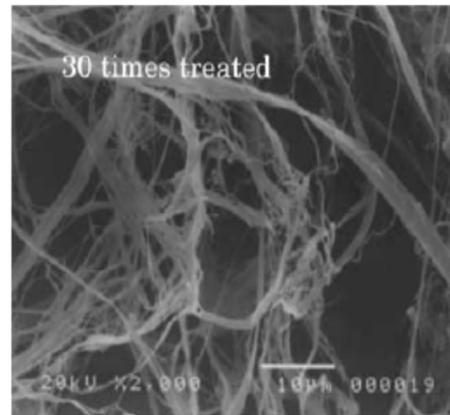
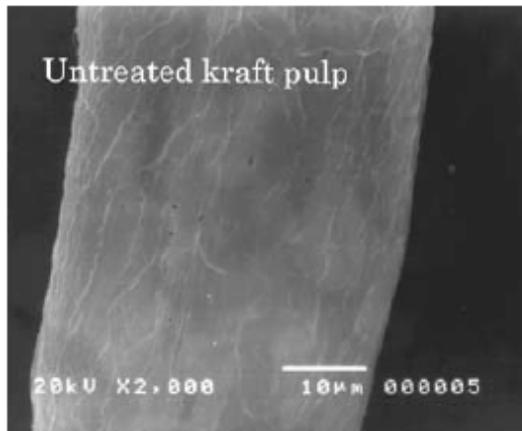


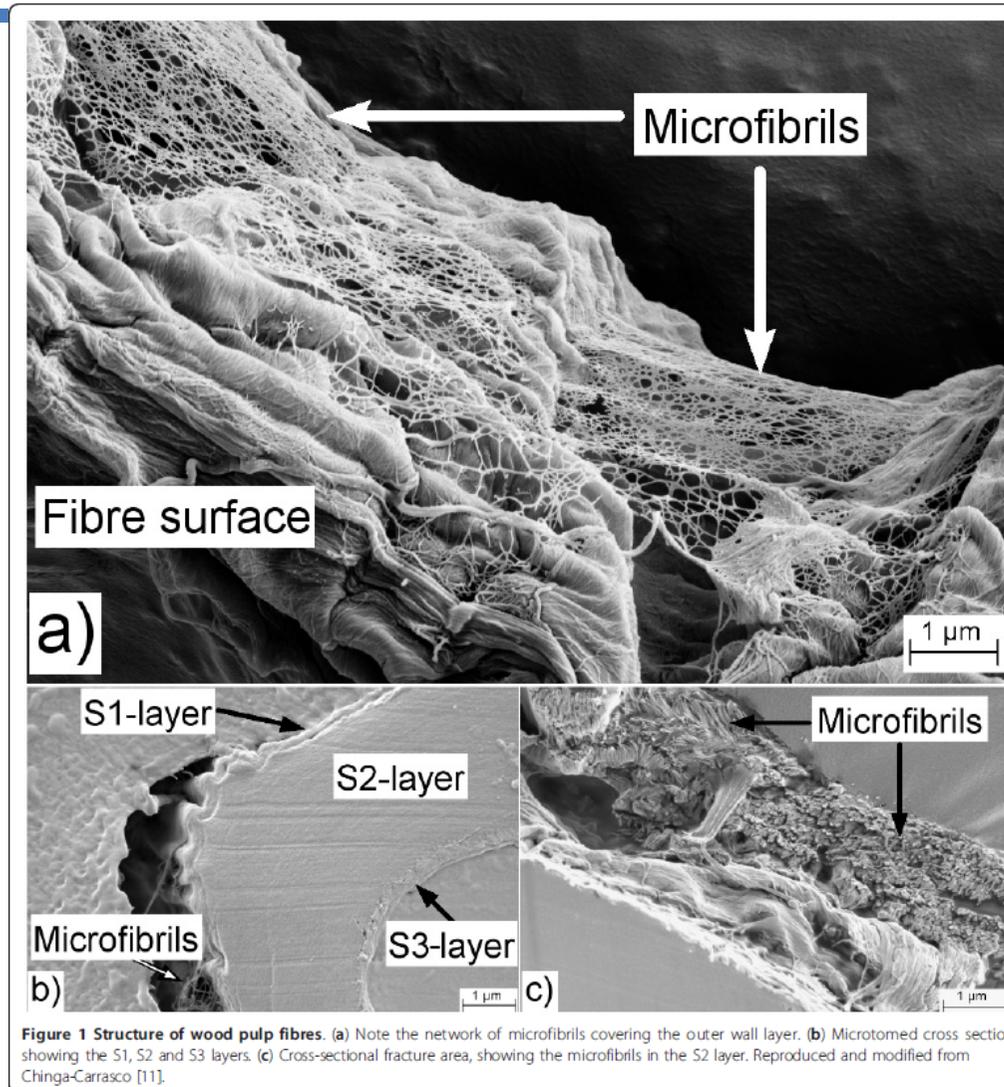
圖 3.不同原料所製備出的 MFC。

(A)漂白硫酸鹽紙漿 (B)微細纖維 (C)竹子 (D)甘蔗渣 (E) 麥稈 (F)麻類

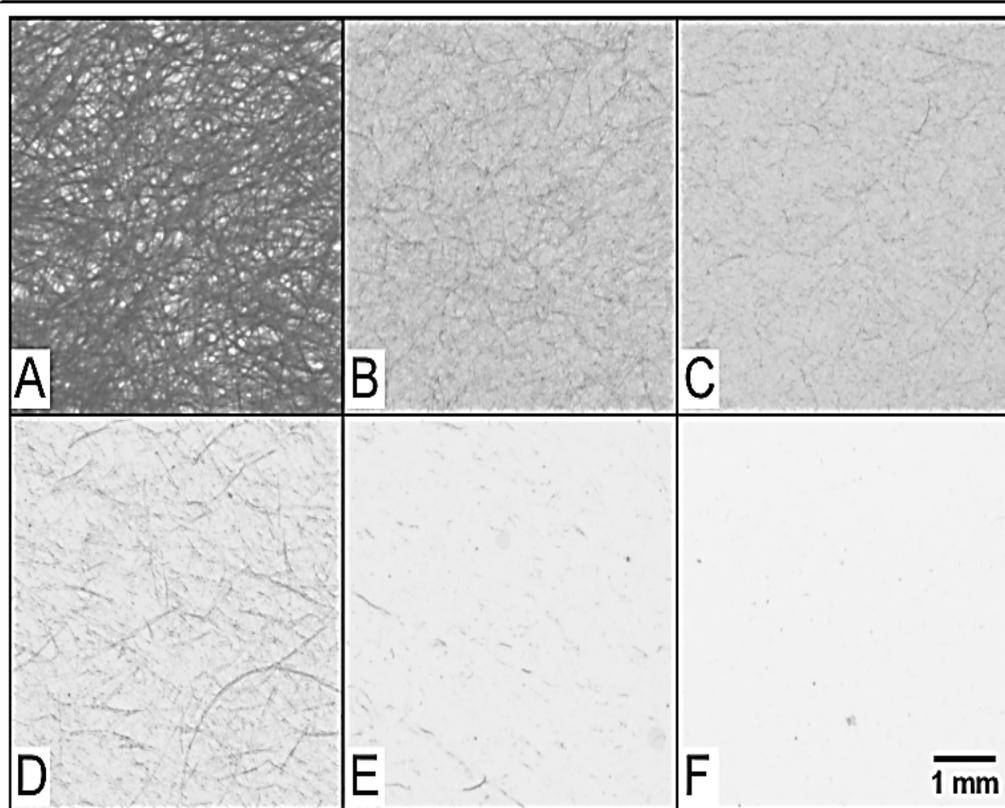
# 微纖毛化纖維作為造紙用添加劑上的應用



# Structure of wood pulp fibres



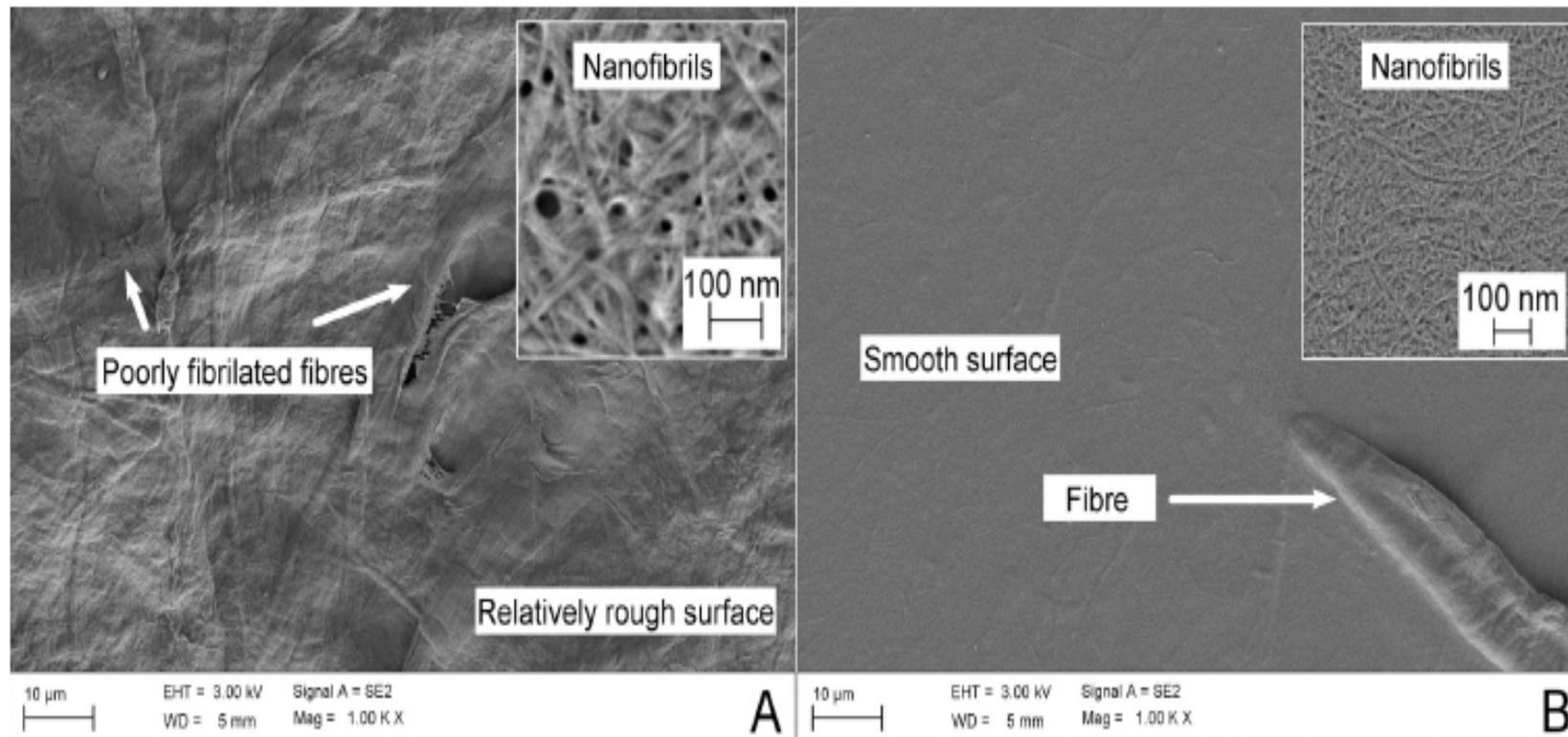
# Films made of cellulose materials with a grammage of 20 g/m<sup>2</sup>.



**Figure 3** Films made of cellulose materials with a grammage of 20 g/m<sup>2</sup>. (A) Control film made of 100% *P. radiata* pulp fibres. (B) Film made of MFC, homogenised with three passes and 1,000 bar pressure. (C) Film made of MFC, homogenised with five passes and 1,000 bar pressure. (D) Film made of MFC produced with TEMPO-pre-treated fibres, three passes and 200 bar pressure. (E) Film made of MFC produced with TEMPO-pre-treated fibres, three passes and 600 bar pressure. (F) Film made of MFC produced with TEMPO-pre-treated fibres, five passes and 1,000 bar pressure. Dark threadlike structures indicate poorly fibrillated fibres or fibre fragments. The lighter the local areas, the higher the transparency levels. For details, see Syverud et al. [35].

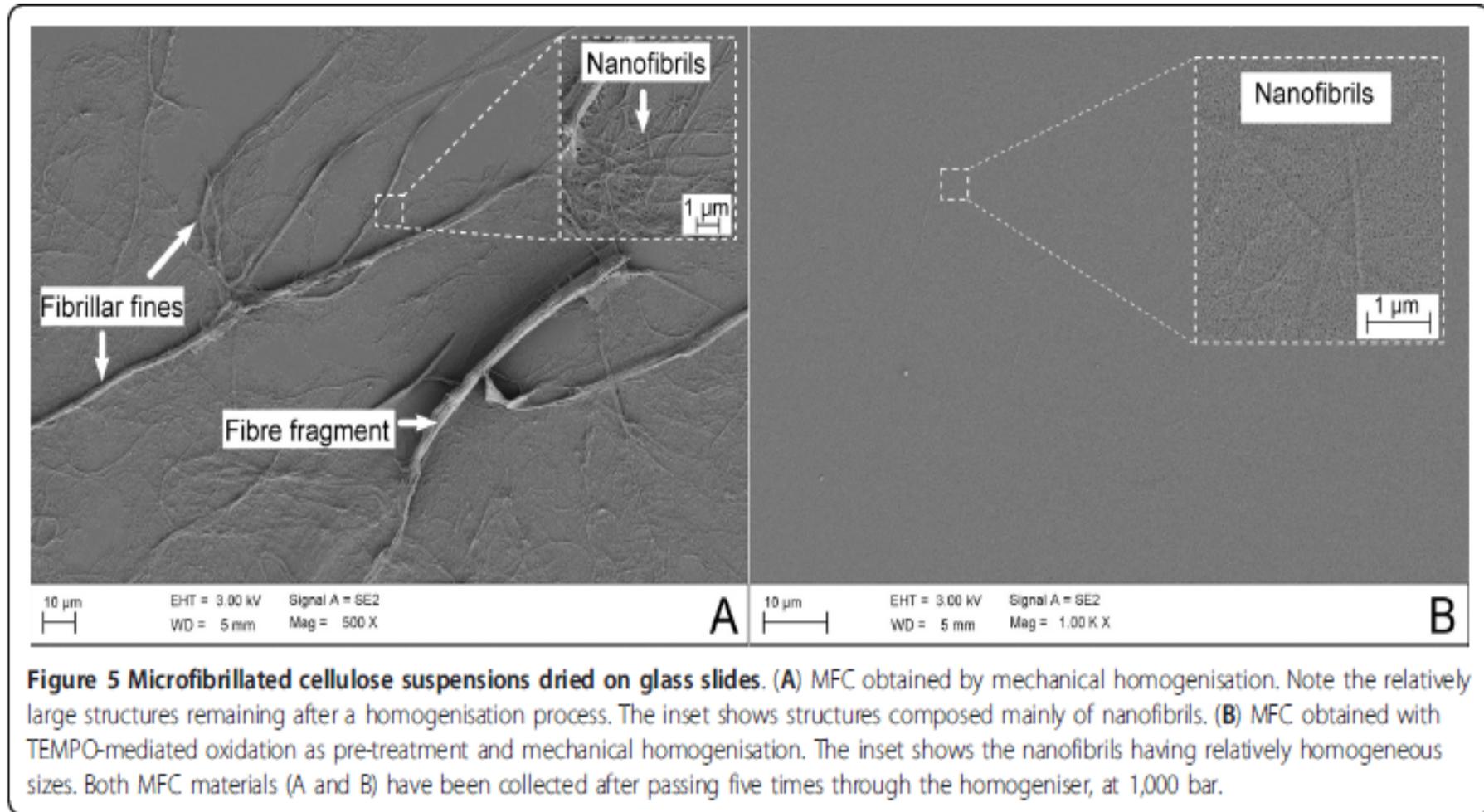
- (A) Control film made of 100% *P. radiata* pulp fibres.
- (B) Film made of MFC, homogenised with three passes and 1,000 bar pressure.
- (C) Film made of MFC, homogenised with five passes and 1,000 bar pressure.
- (D) Film made of MFC produced with TEMPO-pre-treated fibres, three passes and 200 bar pressure.
- (E) Film made of MFC produced with TEMPO-pre-treated fibres, three passes and 600 bar pressure.
- (F) Film made of MFC produced with TEMPO-pre-treated fibres, five passes and 1,000 bar pressure.

# Structure of Film from Microfibrillated cellulose



**Figure 4** Surfaces of films ( $20 \text{ g/m}^2$ ) made of microfibrillated cellulose. (A) MFC obtained by mechanical homogenisation. The image corresponds to the film shown in Figure 3C. (B) MFC obtained with TEMPO-mediated oxidation as pre-treatment and mechanical homogenisation. The image corresponds to the film shown in Figure 3F. The insets in (A) and (B) represent the surface structure visualised at 50,000x magnification from areas without a metallic coating. Both MFC materials have been collected after passing five times through the homogeniser, at 1,000 bar. For details, see Chinga-Carrasco et al. [16].

# Microfibrillated cellulose suspended on glass slide



# 微纖毛化處理纖維的纖維長分布及保水值

表 1 MFC 及市售紙漿的算術平均纖維長與保水值

樣品	算術平均纖維長 (mm)	保水值(WRV%)
MFC -1	0.23	370
MFC -2	0.14	534
MFC -3	0.09	643
市售針葉樹漂白牛皮紙漿(未打漿)	1.12	96
市售闊葉樹漂白牛皮紙漿(未打漿)	0.43	105

# 微纖毛化處理纖維(MFC-1 ~ MFC-3)的纖維長分布

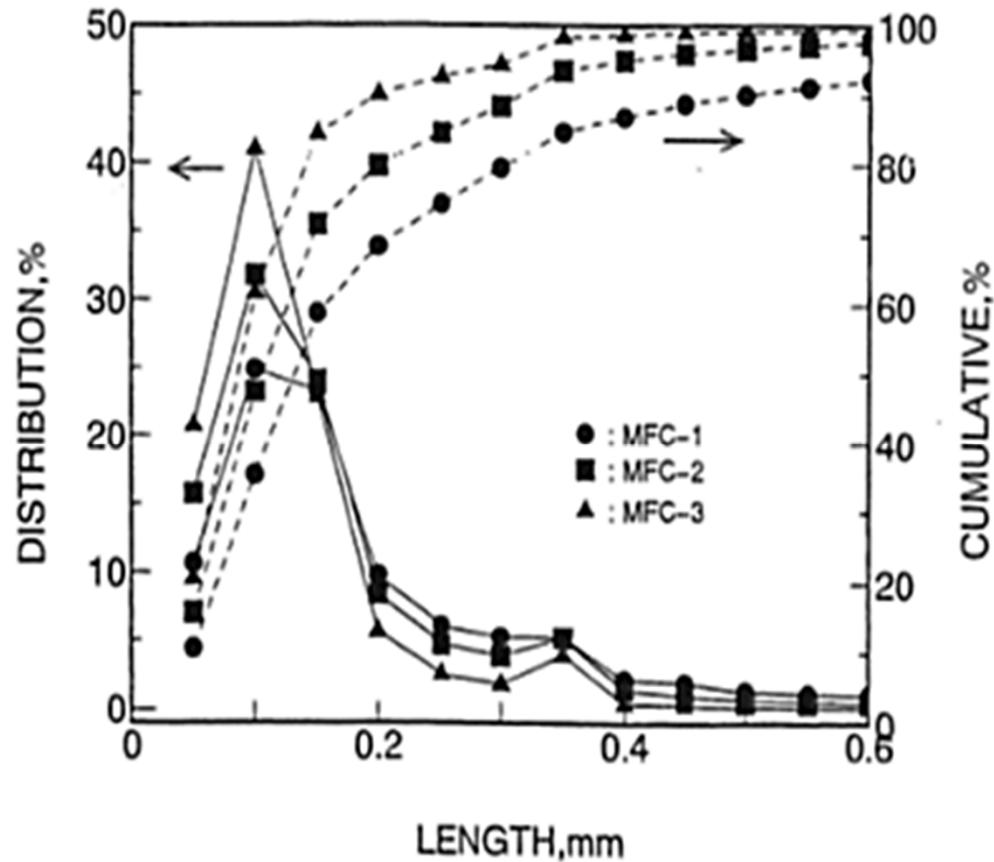


圖 1 微纖毛化處理纖維(MFC-1 ~ MFC-3)的纖維長分布

# MFC 添加對紙匹抗張強度的影響

- MFC具有較大的比表面積，由於增加纖維間鍵結數目，而提升紙張強度性質。MFC 添加量與抗張強度的增加呈線性關係(圖4)。
- 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，纖維網狀構造的強度可以透過增加鍵結的數目、或機械性的纏繞來提升。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。
- 抗張強度中添加100 mg/g的MFC提升17%的強度，

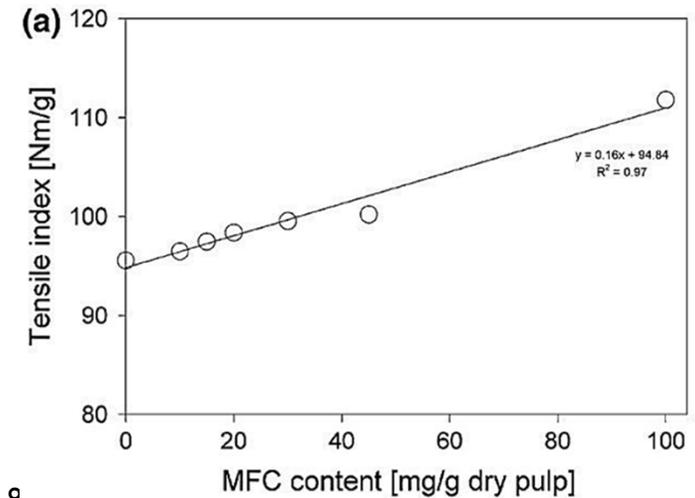


圖 4. 不同MFC添加量對抗張強度的影響

## MFC 添加對紙匹層間強度的影響

- 層間剝離強度呈直線增加直到最大值隨後持平，在MFC 添加量較低時，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，層間的MFC比例增加，而纖維的比例降低，使測試層間剝離強度的破裂面較容易斷裂並且限制層間剝離強度增加。
- 而層間剝離強度測試中添加MFC 45 mg/g可使強度增加57%

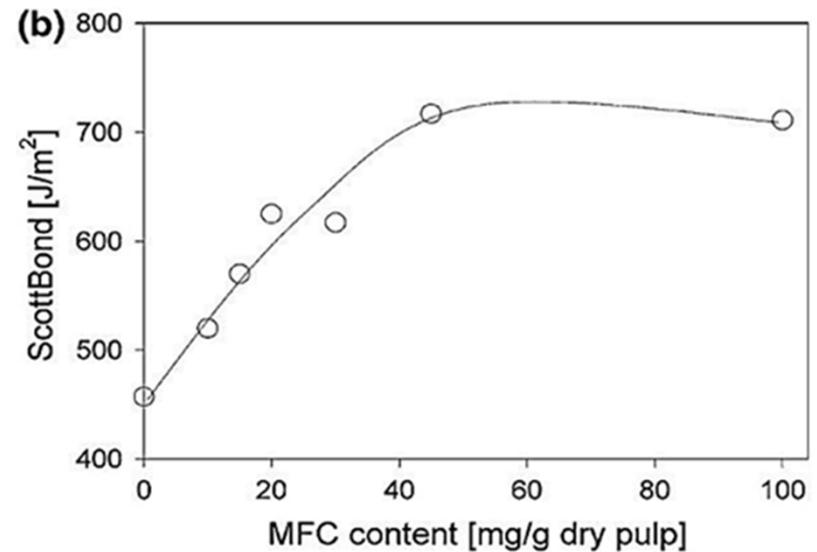


圖 5. 不同MFC添加量對層間剝離強度的影響

# MFC 添加對紙匹濾水性的影響

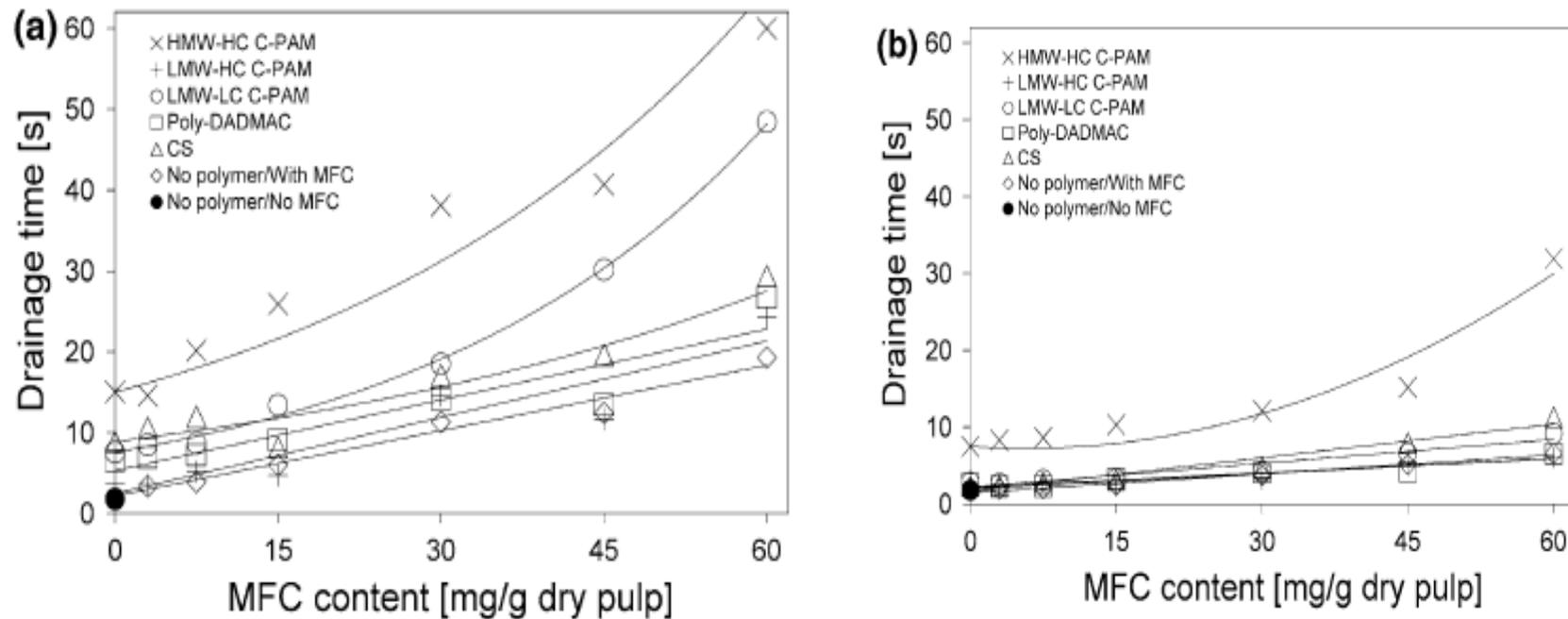


Fig. 6 The effect of MFC content and the addition of cationic polyelectrolytes on the drainage of a pulp suspension. 60 min be aten pulp with a fines, b fines removed was used. Cationic polyelectrolytes were added in relation to their specific charge density (meq/g), CS 15 mg/g. Sample MFCM5. A vacuum of 15 kPa and a 76 lm opening (200 mesh) wire cloth was used in the DDA apparatus

## MFC 添加對紙匹濾水性的影響

---

- MFC的含量在不同陽離子性高分子電解質下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，這增加了網狀構造的保水能力而有較低的濾水速度。

## MFC 添加對紙匹濾水性的影響

---

- 低分子量高電荷密度的 PDADMAC 吸附在平面的構型，且同時消耗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因素，**去除紙漿中的微細纖維可降低濾水時間。**

# MFC 添加對紙匹濾水性及強度的影響

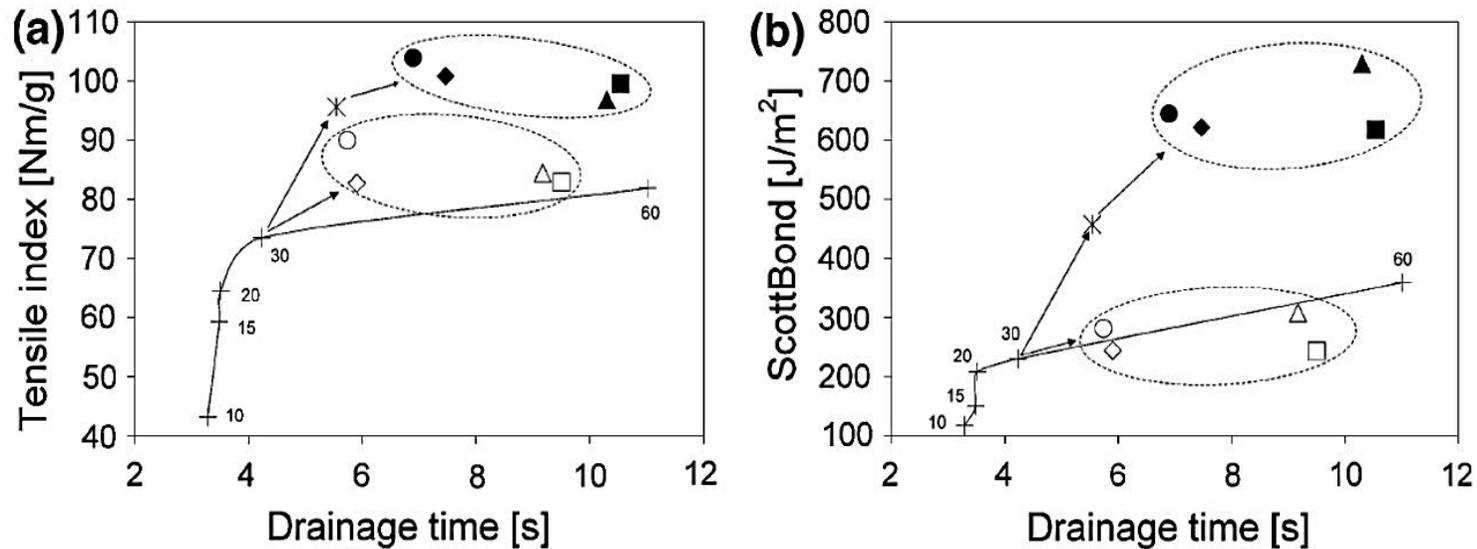


圖 8a、b. 不同MFC類型對於打漿30 min紙漿的影響。(Taipale et al. 2010)

(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)

- : CS和CMMFCF4
- : CMMFCF4
- : CS和MFCF10
- : MFCF10
- ▲ : CS和MFCF4
- △ : MFCF4
- ◆ : CS和BKP微細纖維
- ◇ : BKP微細纖維

# MFC 添加對紙匹濾水性及強度的影響

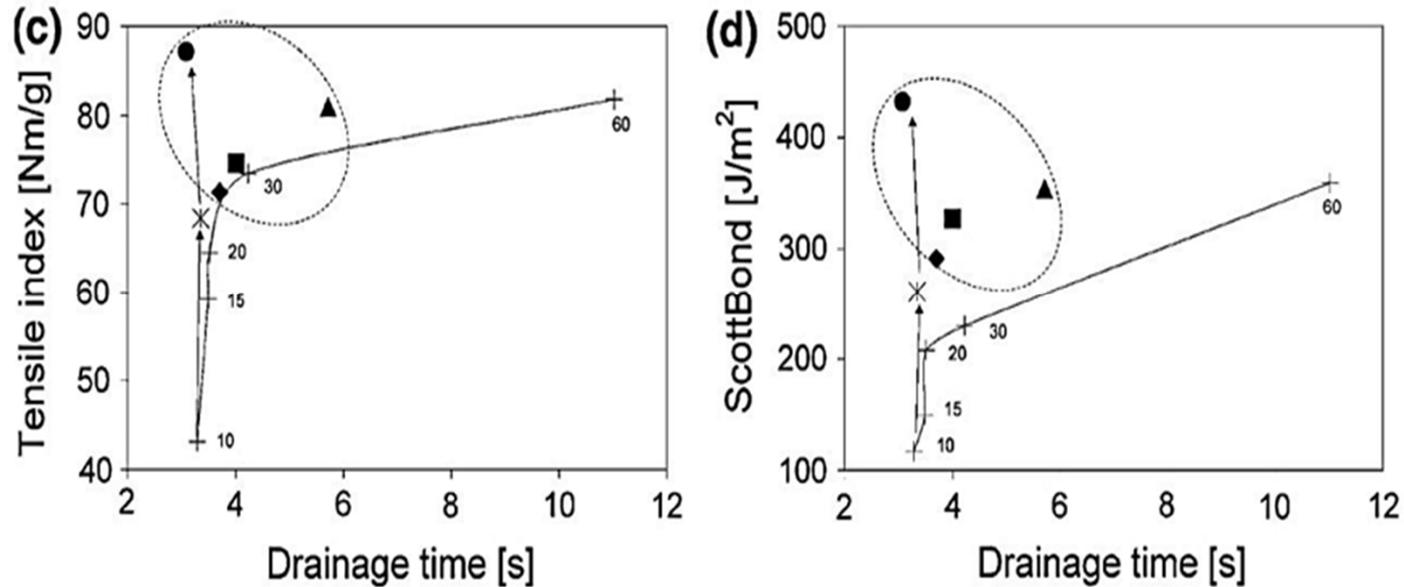


圖8c、d. 不同MFC類型對於打漿10 min紙漿的影響。(Taipale et al. 2010)

(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

# MFC 添加對填料含有紙的影響

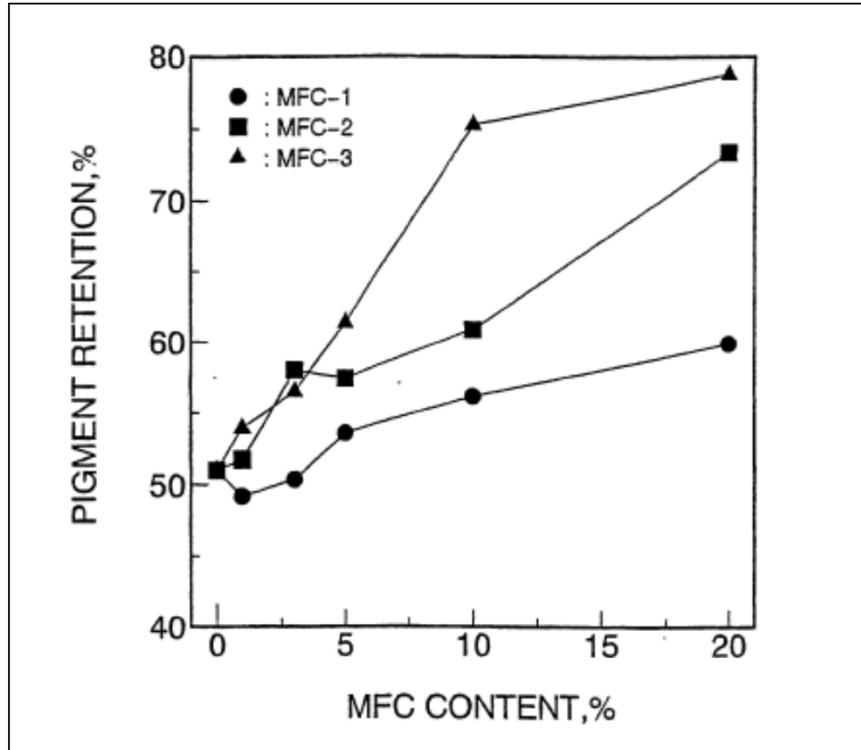


圖 2 製備填料含有紙之紙料中添加 MFC 對填料留存率的影響

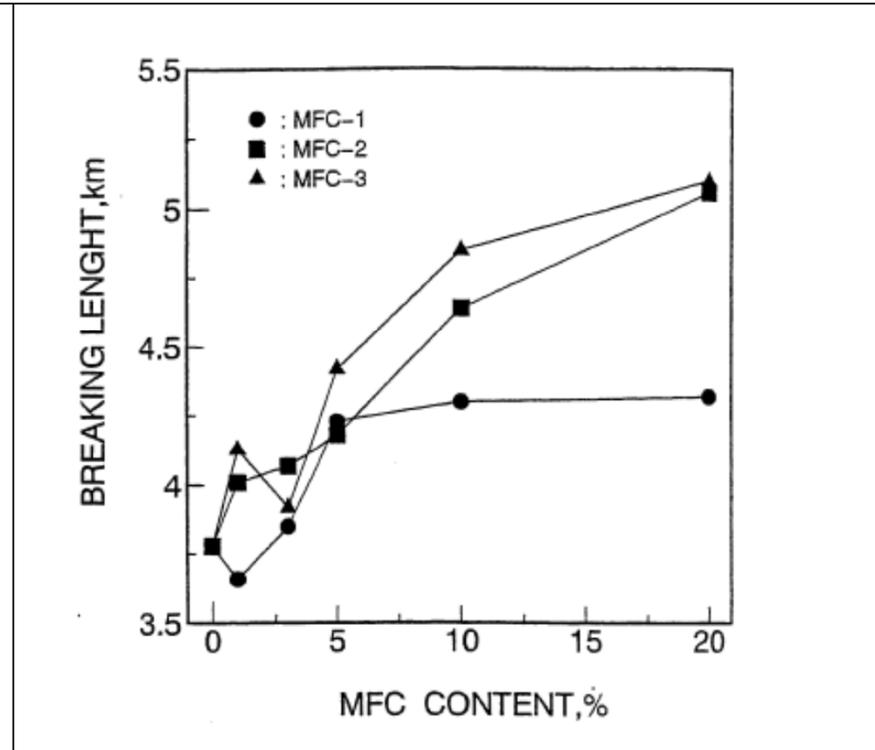


圖 3 製備填料含有紙之紙料中添加 MFC 對紙張的抗張強度的影響

## MFC 添加對填料的留存率的影響

---

- 圖 2 可觀察到隨 MFC 添加量的增加填料的留存率有增加的趨勢。與沒有添加 MFC 的空白組比較，對 MFC-1 而言，添加量在 3% 以下其留存率幾乎沒有變化。
- 但添加 MFC-2 及 MFC-3 則隨 MFC 的添加量增加填料的定著率有顯著的增加。
- 在同一 MFC 添加量時的比較時隨 MFC 帶化程度的高低程度的順序 (MFC-1 到 MFC-3 的順序) 其填料得定著率隨之變高。
- 填料定著的状态以電子顯微鏡觀察，則可確認在形成紙披主体的製紙用紙漿纖維所形成的網狀構造的孔隙部分中 MFC 形成微細的網狀構造，將填料包入保持紙匹中。

## MFC 加對填料含有紙張的抗張強度的影響

---

- 測定填料含有紙張的抗張強度如圖 3 所示。為了降低基重抗張強度值的影響，少換算成裂斷長，確認在添加 MFC-2 及 MFC-3 組隨 MFC 的添加量增加其添加組的裂斷長也隨之增加的趨勢。
  - 一定著的填料會阻礙纖維與纖維間的氫鍵結合之故，隨填料定著率的提升紙匹的抗張強度因而降低。
- 但是在 高量添加 MFC ( $> 5\%$ ) 時，填料定著率與抗張強度同時增加。並確認即使在高填料定著率下帶化程度高的 MFC-3 者較 MFC-1、MFC-2 者 之抗張強度增大。
- 推論這是 MFC 對填料的保持形態有關，換句話說 MFC 形成包入保持填料的網狀構造，這種網狀構造具有補強製紙用紙漿纖維與纖維間結合的作用因而增加抗張強度。

# MFC 的添加對染料吸著特性的影響

- MFC 的添加對染料吸著特性的影響

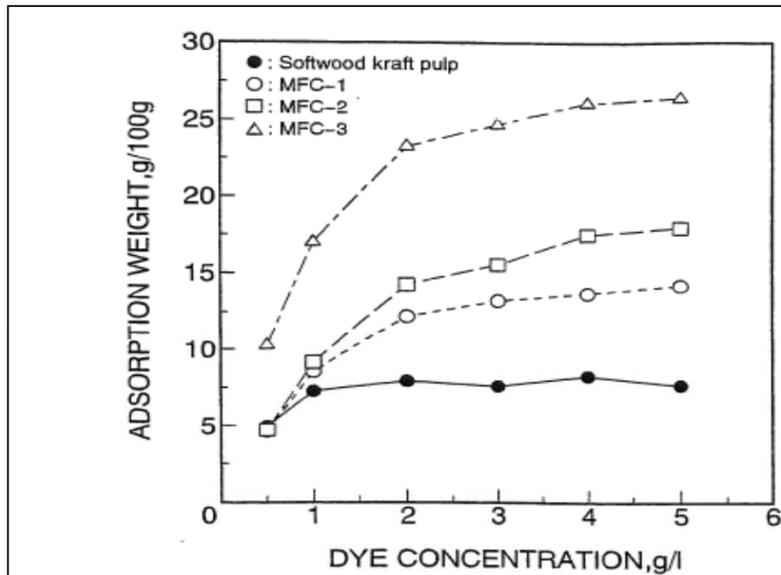


圖 4 MFC 與未打漿 NBKP 之染料吸著等溫線並比較吸著曲線

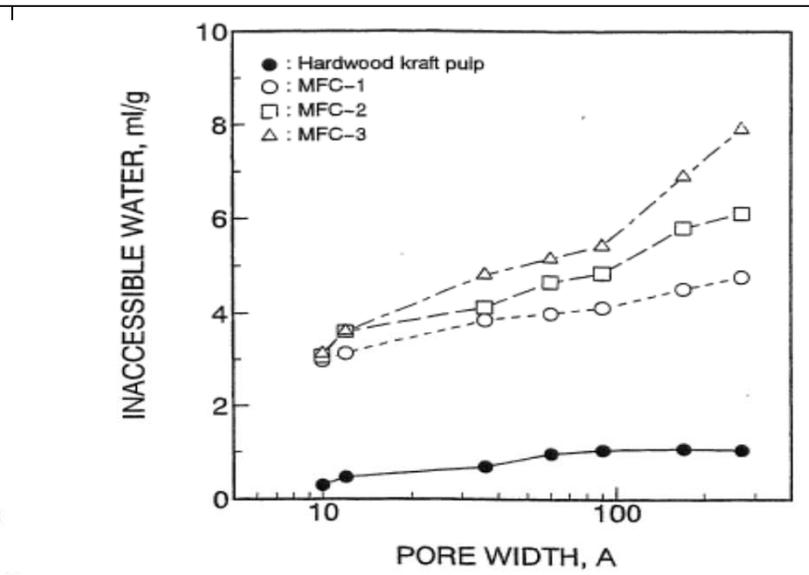


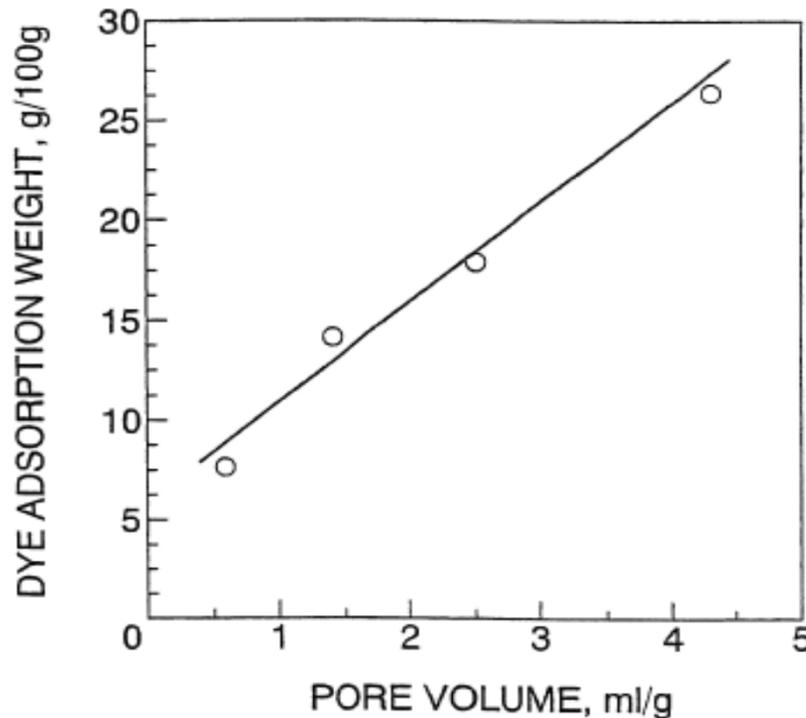
圖 5 以溶質排除法測定 MFC與NBKP 的微細孔分布

## MFC 的添加對染料吸著特性的影響

---

- 4 MFC 的染料吸著特性
- 為了評估 MFC 對染料吸著性，在50°C下，作成染料吸著等溫線並比較MFC與未打漿 NBKP 吸著曲線如圖 4。
- 確認在染料濃度 5g/l 時的 MFC 與未打漿 NBKP 的染料吸著量，MFC-1的吸著量約為未打漿 NBKP 的 2 倍左右，MFC-3 的吸著量約為未打漿 NBKP 的 3.5倍左右。
- 為了檢討染料吸著量與水膨潤後 MFC 的孔隙體積間的相關關係，以溶質排除法測定膨潤 MFC 的微細孔分布。
- 結果的圖 5 明顯顯示微細化作業使 10 A 以下的孔隙量急遽的增加，隨著微細化處理的進行各孔隙孔径級的孔隙量也呈增加。

## MFC 的添加對染料吸著特性的影響



考量染料分子大小，在染料濃度 5g/l 時 MFC 12 A 以下的孔隙體積與紙漿的染料吸著量之相關關係如圖 6 所示。

圖中明顯顯示有高度的相關，推論染料吸著與 MFC 微細孔的構造有密接的相關。

圖 6 在染料濃度 5g/l 時 MFC 12 A 以下的孔隙體積與紙漿的染料吸著量之相關關係