

## 濕潤紙力增強劑的基礎及最近的應用趨勢

蘇裕昌\*

### Fundamentals of Wet - strength Agents and Their Recent Application Trends

Yu-Chang Su\*

#### Summary

This paper reviewed the chemistry of wet -strength resins and the mechanisms giving wet-strength in papers originated from wet-strength resins. The addition purposes and attributes, function, chemistries of wet-strength chemicals (resins) and the mechanism of giving wet -strength in paper in general, were described.

Firstly, basics and preparation of commercial wet-strength resins were introduced starting with formaldehyde resins e.g. urea formaldehyde resin and melamine formaldehyde resin and alkaline-curing resins such poly-(aminoamide) -epichlorohydrin (PAE) resins. Some temporary wet strength agents e.g. glyoxalated polyacrylamide resin (G-PAM) and starch derivative e.g. dialdehyde starch were also described. Application, guidelines for above wet strength resins in papermaking and factors affecting the reactivity, retention, wet-strength performance of resulting paper etc. were also mentioned.

Secondly, the most commonly used wet strength resin in paper industry i.e. PAE resin were discussed in detail, e.g. Items on research and trend of uses, synthesis and chemical structure of PAE, application in papermaking, methods for analyses of PAE resin and evaluation of PAE properties on wet -strength formation were discussed and confirmed.

TEMPO catalytic oxidation of pulp fiber resulting the formation of aldehyde and carboxylic group on the surface of fiber, the use above fiber for making paper instead of wet strength agent addition in pulp slurry, wet-strength of resulting paper can be obtained. Mechanism for wet -strength in TEMPO oxidized fiber handsheets were examined. And TEMPO oxidation pulp and other polymer additives were added together to enhance wet-strength of paper were also described.

Finally, some newly developed wet-strength agents e.g. Polyvinylamine, Polyethyleneimine, Chitosan, Dextranaldehyde and Polycarboxylic acid resin, etc. which do not capable to generate low molecular weight organic halogen compounds (AOX) for future uses in this area were also reviewed.

**Keywords:** Wet-strength resins, Urea formaldehyde (UF) resin, Melamine form-aldehyde (MF) resin, poly-(aminoamide) -epichlorohydrin (PAE) resins, glyoxalated polyacrylamide (G-PAM) resin, dialdehyde starch (DAS), Mechanism of wet-strength performance

## 一、緒言

紙匹的成形是藉由抄網將懸浮水中的纖維和其他微粒子(微細纖維填料及添加藥劑等)經過濾、脫水、濃縮的過程,再經後續的壓榨和乾燥形成紙張匹,當在壓榨部後形成紙匹時,纖維間的鍵結或結合不多,然而經乾燥部形成紙匹以後纖維間會產生大量的鍵結。

紙匹中纖維與纖維的結合主要為纖維面的纖維素、半纖維素等分子上的的羥基(-OH)間所形成的化學鍵結如氫鍵、及凡德瓦爾力結合等,氫鍵在紙匹內部的纖維鍵結及形成紙力的機制中扮演重要的角色,在抄紙製程中水分子的參與之濾水-脫水-壓榨-乾燥等過程,當纖維集合成紙張是藉由分子間的作用力在紙匹中廣範圍的形成氫鍵結合(石黑久三郎,1984)(蘇裕昌,2001)。

當紙張與水接觸以後,纖維與纖維間的氫鍵結合被水被水分子取代,在紙張纖維間所形成之氫鍵結合領域有水

分子侵入時就會有如圖 1 所顯示,水分子的侵入與纖維素分子的氫氧基之間形成新的氫鍵結合。纖維素分子間的氫鍵結合隨分子間的距離增大而漸漸變弱,鬆緩的纖維結合最後斷裂消失為止,紙張因而失去大部分的結合強度(如圖 1)(牧野重人,1998)。圖 2 為濕強紙及非濕強紙的濕潤強度比較,在含水率 40% 左右時,濕強紙的抗張強度為非濕強紙的 3 倍以上(大森英三,1971)(蘇裕昌,2004)。

紙匹的含水率變化對紙張中物性的影響很大,例如相對濕度由 20% 增加到 80%,即紙中的含水率增加到纖維飽和點以下時,一般紙張的抗張及破裂強度呈降低的趨勢,但破裂伸長率、耐折強度、撕裂強度則呈增加。但是若在纖維飽和點以上的多量水添加在紙上的條件下多纖維間的氫鍵結合被切斷,紙力因而激降。因紙張具有如此特性,被使用過的廢紙、損紙等才可能進行回收再度散漿後再度成為紙料而得到高度的回收利用(蘇裕昌,2006)。

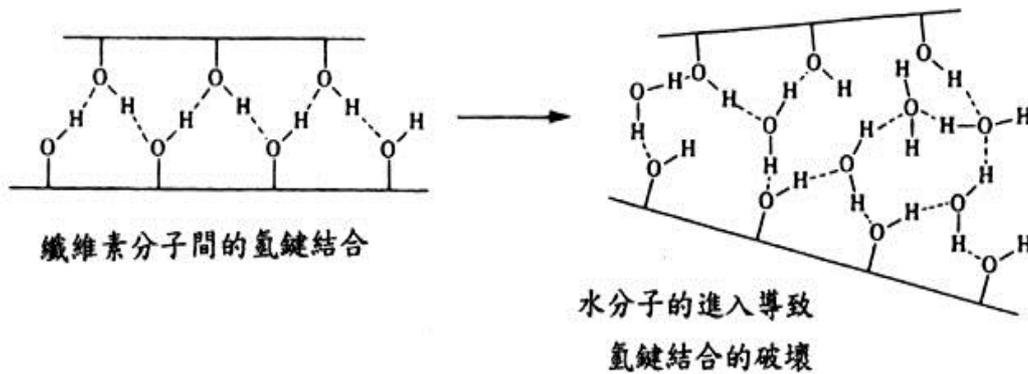


圖 1. 水分子侵入破壞纖維間結合中而降低紙張的強度(蘇裕昌,2004)(牧野重人,1998)

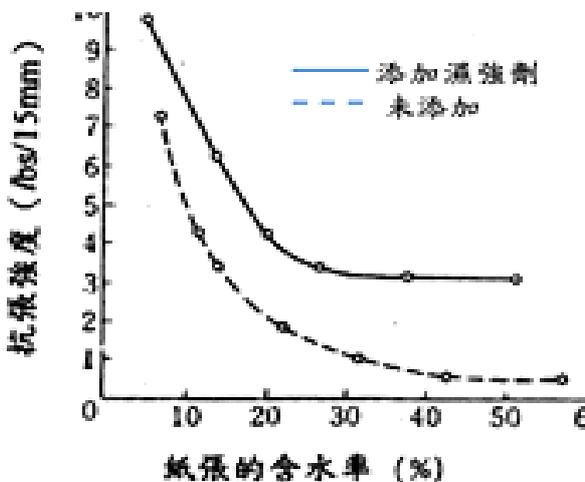


圖 2. 紙張含水率對濕強紙及非濕強抗張強度的影響(大森英三,1971)

## 二、濕強紙的定義及濕強紙力發生的機制

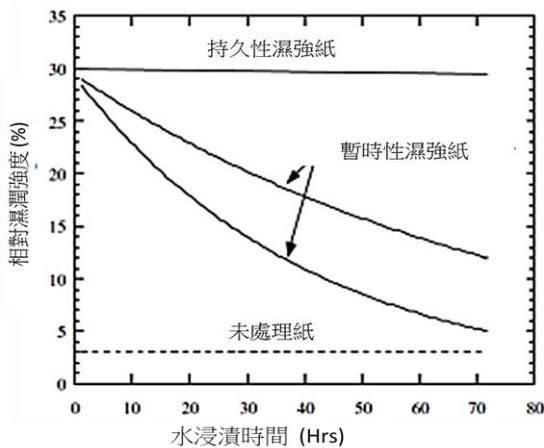
### (一)、濕強紙的定義

當紙張被水飽和後的非濕強紙一般只可能保留其原有的乾燥強度的 2%~10% 左右如圖 2。此種性質在許多紙張的應用上極為不便。濕強紙的衡量指標通常用抗張強度作為比較指標,一般採用濕強對乾強的比例(大森英三,1971)。當紙張被水飽和濕潤後要保持其原有乾燥強度的 50% 以上是不易的,大多濕強紙的濕潤強度僅可保持在乾燥時的 20%~40% 左右。然而,一般認為,當紙的濕潤強度在乾強度的 15% 以上就可稱其為濕強紙。

製造濕強紙張的能力是造紙工業是必要條件，由於濕強劑的添加而達到製造各式各樣等級的紙張和產品。最重要的應用領域在製造擦拭、吸液等級的紙張，包括紙巾、面紙、廚房用紙巾及尿布生理眠產品等衛生吸液用途的紙張紙品，以及其他餐飲用餐巾產品等。另一種重要應用領域是液體包裝用途的紙種如果汁及牛奶等之的包裝紙盒、手提袋和紙袋、及運輸水果肉類和其他物品的瓦楞紙箱等。此外，特種等級的紙張如茶袋、和咖啡過濾用紙，標籤、照相原紙、地圖用紙、紙幣用紙、以壁紙及海報用紙等，為了符合應用上的要求，需要在紙張濕潤後仍可保持一定程度的強度和完整性，而在製程中需要添加濕潤紙力增強劑，使紙張具備相當的對水的抵抗性而維持相當的強度(蘇裕昌，2000a)。

(二)、暫時濕強紙 (Temporary wet strength paper) 及持久性濕強紙 (Permanent wet strength paper)

濕強紙的種類及性質通常也以維持濕強的持續時間來



區分，非濕強紙當被水飽和後在幾秒鐘內將失去其強度。有一些紙張具有高初始強度，但當紙張完全以水浸濕後發現其強度隨浸漬時間的延長其強度隨之下降，此種紙張被認為具有“暫時性”的濕潤強度而被稱之為「暫時濕強紙」。與此相對的，有些紙張在製程中加使用特定的濕潤強度助劑，在水浸漬後其紙張強度可維持相當長時間且強度呈恆定，並與浸漬時間的長短不呈相關，此種紙張被認為具有持久性(或稱永久性)的濕潤強度而，稱之「持(永)久性濕強紙」(如圖 3)(Crisp and Riehle, 2009)(Andreasson and Wågberg2009)。

暫時濕強可以是紙張的重要性質之一，如某些特定等級的紙張，如衛生用紙，在使用過程中需要高的初始強度性能，但是使用後丟棄紙張時需要很容易的離解散漿。此外，暫時濕強紙的損紙及廢紙，在紙廠中即使不使用散漿助劑的條件下也可容易散漿，有利紙廠的備漿作業。

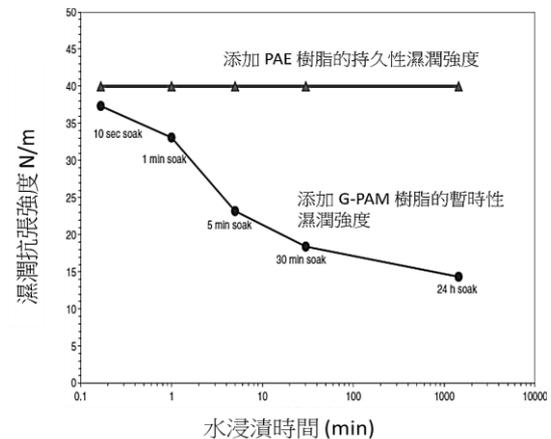


圖 3. 持久性濕強紙及暫時濕強紙的濕潤抗張強度與水浸漬時間的相關(Crisp and Riehle, 2009)(Andreasson and Wågberg, 2009)。

濕潤強度的試驗方法應根據不同的應用對象與環境而不同，濕強試驗中抗張強度比破裂強度更常被應用為評估的指標，抗張強度一般常用於評估於書寫紙、印刷紙、衛生紙、紙板等，而破裂強度則用於評估紙袋用紙和包裝用紙等。

在評估持久性濕強紙的濕潤強度試驗，如在以評估添加持久性濕強樹脂如三聚氰胺樹脂 (Melamine-formaldehyde resin: MF)、尿素甲醛樹脂(Urea-formaldehyde

resin ; UF) 和聚醯胺聚胺環氧氧氣丙烷樹脂 (Polyamidoamine epichlorohydrin resin; PAE) 等添加後對紙張濕潤強度的發揮時，紙樣常在脫離子水或蒸餾水中浸泡 2 小時使紙樣充分濕潤後再進行評估。

在評估添加暫時性濕強劑如雙醛澱粉(Dialdehyde starch; DAS)、乙二醛化聚丙烯醯胺樹脂(Glyoxalated Polyacrylamide Resins; G -PAM) 以提升短時間的暴露在水中濕強性質的暫時濕強紙，其在濕潤時紙樣的標準濕潤時間一般以 10 秒的浸漬、或使用毛刷濕潤為宜。

此外，經上膠之濕強紙在試驗前必須使其完全濕潤，必要時可採用真空浸漬、或採用濕潤助劑事先濕潤紙樣。而在纖維飽和點以上的含水狀態下紙張必須維持中等程度纖維間結合而顯現出濕潤紙力，與紙張的上膠性同，濕潤強度不是紙張原來所具的機能，賦與親水性的纖維素類材料的紙張使其具有濕潤紙力是添加濕強藥劑所賦與的性質。

### (三)、濕強劑(樹脂)的機能性及濕強紙力的發生機制

作為濕強劑的濕潤強度增強樹脂與乾強劑類似，其主要組成成為高分子材料，為了有效的發揮作用必須具備吸附並固著在漿料成分、留存在纖維上的機能才能發揮高濕潤強度增強效果。但對大多濕強劑而言，單有高留存率是不足的，因大多濕強劑樹脂必須經過硬化過程才能達到提供提升發揮濕潤強度的機能。因此，濕強樹脂的硬化反應也是樹脂發揮濕強的關鍵之一，但即使在紙機上不能發生完全的硬化反應，也會強烈地影響紙張化學特性(Scott, 1996a)(Crisp and Riehle, 2009)。

當紙張濕潤後為了保持其原有之部分強度，一般藉由添加濕強劑以得到下述的一種或多種機制去達成，如 (1). 增強或增多纖維間結合。(2). 保護紙張中已存在的纖維間結合。(3). 樹脂分子與纖維間形成具耐水性質的鍵結。(4). 使添加物質與纖維有效的交聯形成網狀構造等(Dunlop Jones, 1991)(Scott, 1996a)。

添加目前所使用的濕潤強度助劑(以下簡稱濕強劑)主要是由發揮以上述的單獨、或種濕強劑的機制才能增進紙張具適合的濕潤強度，但上述機制主要可歸納為「增強」及「保護」兩種機制，而此兩種機制是不互相抵觸。

- (1). 樹脂分子與纖維間產生新的且具抗水性的纖維間新鍵結(New bond)，如半縮醛(Hemi-acetal)、縮醛(Acetal bond)、酯鍵(Ester bond)等共價鍵(Covalent bond)，所生成的鍵結能使纖維結合而可加強而具部分的乾強得到保持，此種機制也被之稱為加強或補強(Reinforcement)的機制，此外，高分子與纖維間的交錯的共交聯反應(Co-cross linking)等的發生使樹脂高分子化或形成網狀結構也具增強之效果如(圖 4)。
- (2). 纖維與纖維間的已存在鍵結或結合的保護機制，濕強劑分子在纖維中、或在纖維之周圍產生一個

交錯的網狀構造(Cross linked network)，而可抑制纖維與纖維結合部位的膨潤和吸水，以保護或維持已存在的纖維間氫鍵等結合等，這種機制也被稱之為自我交聯(Homo-cross linking)機制如圖 5(Andreasson and Wågberg, 2009)。

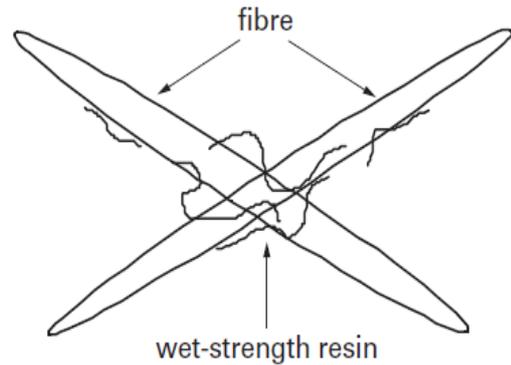


圖 4. 添加濕強樹脂在纖維間產生的新鍵結增強機制 (Andreasson and Wågberg, 2009)

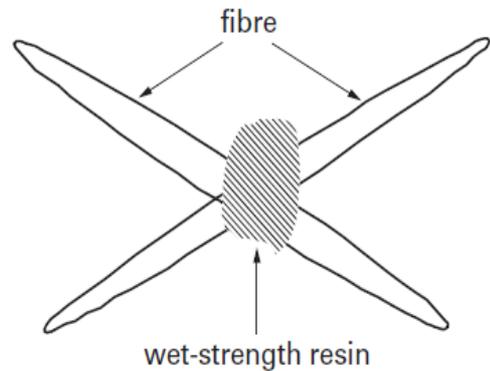


圖 5. 添加濕強樹脂以形成保護纖維間結合的保護機制 (Andreasson and Wågberg, 2009)

## 三、濕強樹脂個論

### (一)、常用的濕強樹脂

最早生產濕強紙的化學方法是將紙張浸漬在稀硫酸溶液中以高溫加熱製備成具耐水性的羊皮紙(Dunlop, 1996)。其後，有將紙張浸漬在甲醛中製備濕強紙，但由於

其紙張的脆性、令人討厭的氣味、和低 pH 為其缺點 (Andreasson and Wågberg, 2009)。

在 1930~1940 年代開發出水溶性合成高分子濕強樹脂，發現添加少量的溶液到造紙漿液中製備濕強紙。到目前為止，使用濕強度樹脂和濕強紙均呈增長趨勢。其後，濕強樹脂的使用量迅速增加，製造、及開發應用使用不同等級的濕強紙。濕強劑的發展迅速的在世界各國造紙工業中每年濕強劑的使用量呈年年成長的趨勢 (Crisp and Riehle, 2009)。

最早以濕強樹脂製造的濕強紙張是在 1939 年在德國生產，在紙漿中加入聚乙烯亞胺(PEI)而有濕強紙力的發生。其後，密集的進行各種濕強劑的開發而有甲醛類濕強樹脂的開發及使用，但甲醛樹脂的濕強發揮效率及價格優勢，而取代了 PEI (Dunlop-Jones, 1991)。

最初的商用濕強樹脂是尿素-甲醛樹脂，在應用後期並將此 UF 樹脂聚合物的主鏈上接上陰離子性基、或陽離子性基使其變得更易水溶、更具反應性使其更對紙張纖維具有親和性。其後的三聚氰胺-甲醛(MF)樹脂的開發補足濕強劑的早期技術。MF 類樹脂因其更多的使用方便性、多功能性及價廉而獲得了商工業應用性的認可。

實際上，由於 UF 及 MF 樹脂的酸硬化的基本化學特性，在造紙工業上只適合在酸性造紙條件下作為濕強劑使用，而 MF 樹脂可在比 UF 樹脂高的 pH 範圍內操作，但仍必須處於酸性抄紙的範圍。

在 20 世紀 50 年代後期起造紙條件從酸性轉換中性/鹼性抄紙的趨勢(Gess, 1992)，誘使適合中性抄紙被開發及應用濕強樹脂如聚醯胺聚胺-環氧氯丙烷 (Polyamido-amine epichlorohydrin; PAE)類的濕強樹脂等的開發。

在中性 pH 造紙環境中，上述樹脂如 PAE 可賦與紙張較使用 UF 和 MF 聚合物更高的濕潤強度的發揮。此外，在中性/鹼性抄紙 pH 的範圍內，造紙機可得較高的抄紙效率、高纖維強度、及低抄紙機器的腐蝕及更佳的菌泥控制等優點(Crouse and Wimer, 1990)。

雖然，目前的紙張的抄造條件幾乎以中性/鹼性進行。但是，仍有一些紙種必須在酸性 pH 下進行紙張的濕強化作業。如在抄製紙袋用紙時必須配合添加額外的功能性化學藥劑如松香類上膠劑等以提供尺寸安定性和耐摩擦特性，在如此的應用條件下要求提供濕強度時 UF 及 MF 樹

脂仍是可行的濕強樹脂的選擇。

UF 及 MF 樹脂中游離甲醛的釋出仍然存在著高疑慮。但是目前含甲醛樹脂到 PAE 樹脂不僅繼續用於造紙領域，還用於其他與木材相關的行業。PAE 樹脂由於適合在中性 pH 環境中抄紙上使用的優點，是目前最佳濕強度樹脂的選擇(Chan and Lau, 1994)。

濕強樹脂的種類很多，濕強樹脂必須有下列 4 個特性：(1)必須是高分子聚合物，並有一定的力學強度以保護纖維間結合不受膨潤和即因水分損壞纖維間的結合。(2)必須是具反應性 (或離子性)，可容易吸附在帶負電荷的纖維上，並快速達到充分的留存與固著。(3)必須具水溶性、或水分散性的性質，而可均勻分布在漿料纖維上。(4)必須能形成化學網狀結構，反應為熱硬化型，使紙張對水的膨潤有一定的抵抗力(Dunlop-Jones, 1991)。

表 1 為列出了以往及目前在造紙工業中常被應用的市售的水溶性濕強樹脂，各種濕強劑各有其優點及適用範圍、操業條件及對紙力改善程度 (蘇裕昌, 2004)。表 2 為幾種常用的濕強劑的性質及應用性比較 (Dunlop-Jones, 1991)(牧野重人, 1998)。除上述樹脂之外，尚有其他濕強樹脂如經甲醛修飾的蛋白質膠合劑 (Proteinaceous adhesives treated with formaldehyde)、纖維素黏膠(Cellulose xanthate; viscose)、合成乳膠(Synthetic latexes)、植物性膠 (Vegetable gums)、乙二醛(Glyoxal)等，但是上述濕強劑不具纖維親和性必須直接塗布在纖維表面上、或需考量如何增加在濕端應用時的留存等，因而目前並無太多實用的案例(Dunlop-Jones, 1991)。

表 1. 以往及目前主要造紙工業應用的濕強劑(蘇裕昌, 2004)

- (1) 尿素甲醛 (UF) 樹脂
- (2) 三聚氰胺甲醛 (MF) 樹脂
- (3) 聚胺-聚醯胺，環氧氯丙烷 (PAE) 樹脂
- (4) 乙二醛化聚丙烯醯胺 (G-PAM) 樹脂
- (5) 聚乙烯亞胺(PEI) 樹脂
- (6) 乙二醛澱粉 (DAS)
- (7) 其他其他不含低分子有機氯化物的濕強劑

\* 其中以(1)、(2)、(3)等項的濕潤紙力增強劑以往較為常用

\*\* 近年(1)、(2) 等項因含甲醛等環境因子而漸不使用

## (二)、尿素-甲醛樹脂(Urea-formaldehyde Resin ; UF)

## 1. 尿素-甲醛樹脂的化學構造

最早使用甲醛製造濕強紙，是以甲醛浸漬原紙製備濕強紙，但此類濕強紙具惡臭、紙張的脆性、低 pH 值等缺點。繼而開發出 UF 樹脂，其製造方法是採用尿素與甲醛在摩爾比 1 : 2 mol、pH = 7-8 的條件下進行聚合反應以生成二羥甲基脲(Dimethylurea)，當 pH 降低到 4-5 時，二羥甲基脲會進行後續的架橋反應、或自我交聯反應生成可形成的網狀結構的 UF 濕強樹脂(圖 6)。

當這種 UF 聚合物添加到漿液中，定著在纖維上後，在後繼的乾燥過程中進一步與纖維的交聯反應形成不溶的三維網狀構造，但若過度的自我交聯反應容易縮聚成水不

溶性樹脂，而不適合用作為濕端添加藥劑而必須調整為適當的聚合條件製備合成出高濕強發揮效率及長使用時間的 UF 樹脂以符合應用的要求。但 UF 樹脂對於纖維不具親和性，可藉由製備具較高反應性的離子性 UF 樹脂以改善對纖維不的親和性及反應性(Andreasson and Wågberg, 2009)(Dunlop-Jones, 1991)。

在酸性抄紙時添加的 UF 樹脂可藉由酸性亞硫酸鹽的亞硫酸氫鈉(Bisulfite)、磺酸鹽、或胺基乙酸(Glycine)等，進行陰離子性變性，製備成水溶性的陰離子變性的 UF 樹脂，但使用時必須配合添加鋁鹽才能定著在纖維(Dunlop-Jones, 1991)(田中浩雄, 1994)(田中浩雄, 1995)。

表 2. 主要商用濕強劑的性質及應用比較(Dunlop-Jones, 1991)(蘇裕昌, 2004)

Resin	MF	UF	G-PAM	PAE
固形分 (%)	12 (Regular) 10 (HE)	25 -40	6 -10	12 -33
儲存性	1 週	12 -24 週 (低固形)	1 週(10%) 4 週(7.5%)	12 週
主要優點	持久性濕強 價廉	持久性濕強 價廉 再散漿易	中性紙 可提升乾強 再散漿易 暫時性濕強	中鹼性 留存 持久性濕強
pH 範圍	4.0 -5.5	3.8 -4.5	4.5 -7.5	5.0 -9.0
最佳 pH	4.5	4.0	6.0 -7.0	8.0
濾水性	變慢	可影響	稍變快	變快
一次留存(%)	60	35	40	80
操作注意	硫酸鹽量	低 pH	亞硫酸鹽 pH > 7.5	氯化物
影響上膠性	改善很多	稍有影響	改善	改善很多
損紙處理	高溫 低 pH	較 MF 簡單	最簡單 高溫、高 pH**	次氯酸鈉 高溫、高 pH**
吸水性	差	可	最佳	佳
白度	可	佳	最佳	可
機上硬化 (%)	50 -60	20	60 -95	10 -30
硬化時間(wks)	1 -2	1 -4	1 -2	1 -2
相對成本	53	29	100	100

\*：經 100%硬化濕強紙，\*\*：高 pH、高溫、輔助

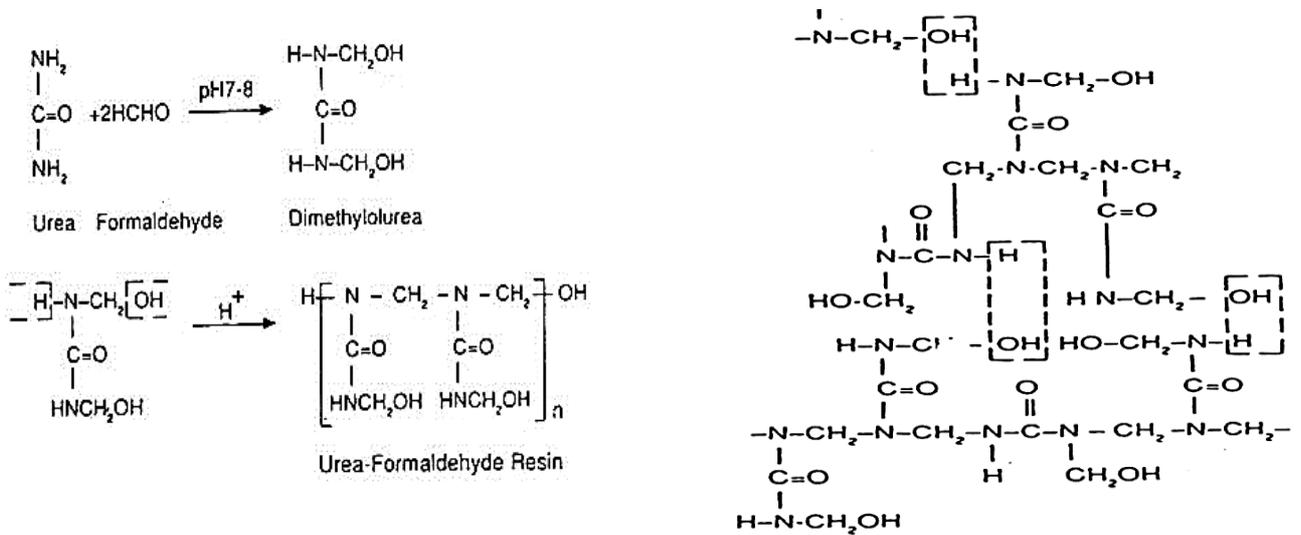


圖 6. UF 樹脂的合成(左圖)及交聯反應(右圖)(Dunlop-Jones, 1996)

在中性抄紙使用時，為了提高尿素 - 甲醛樹脂在纖維上的固著及吸附，常採用多胺化合物(Polyfunctional amine) 如乙二胺 (Ethylene diamine)、二乙烯三胺 (Diethylene triamine)、二乙烯四胺(Diethylene tetramine)等、或其他多

功能性胺等陽離子性官能基進行尿素 - 甲醛樹脂的陽離子變性，而可容易吸附過著在紙漿上定著及提高留存效率 (圖 7)(田中浩雄，1995)(Dunlop-Jones, 1991)。

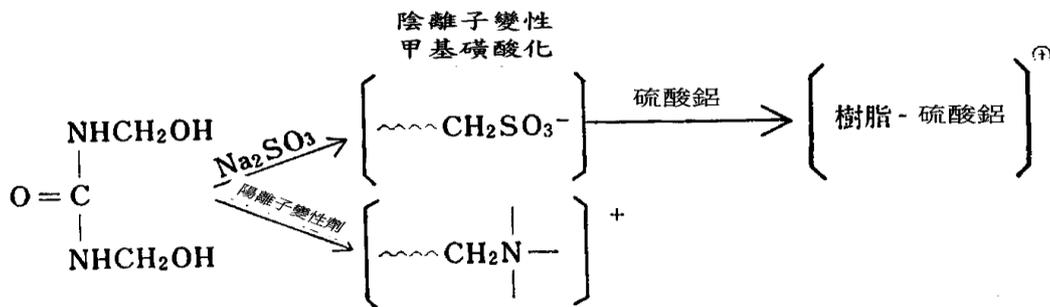


圖 7. UF 樹脂的陽離子陰離子變性(田中浩雄，1995)(Dunlop-Jones, 1991)

## 2. 尿素 - 甲醛(UF) 樹脂作為濕強劑在紙廠上的應用

目前市售的 UF 樹脂大多數為陽離子化變性樹脂，常以 25%~40%的水溶液供應，因在儲存時會繼續進行聚合，為了避免過高之聚合度，UF 樹脂之聚合度均較擬使用時之聚合度低。

UF 樹脂加入漿料前需經過濾和稀釋成固形份約 1%，UF 樹脂為酸硬化樹脂，應有鋁鹽和酸性硬化劑存在。在酸性抄紙時添加尿素-甲醛樹脂的頭箱 pH 必須維持在 4.0-4.5 之間，抄紙機各部的 pH 也應在此範圍，UF 樹脂為熱硬化性樹脂，系統中的 pH 及溫度對硬化速率有顯著影響。在 pH=5.5 時製成的紙與 pH = 4.5 時製成的濕強紙最終雖可約達到相同的濕潤強度，但前者需要更長的硬化時間。

UF 濕強劑通常可添加在扇泵的位置，當與松香實上膠劑併用時，必須先完成鋁礬、松香的反應，否則 UF 樹脂會先與松香反應產生泡沫狀的複雜沉澱物。最常用的添加量為 0.5%-2.5%，可依紙張濕潤強度的需求可調整其添加量。UF 樹脂濕強劑在紙機上不能達到完全硬化，可採用加速硬化(5-15min, 104°C)促進之。UF 濕強劑的損紙很容易再散漿，而經完全硬化的損紙則可在 pH = 3-4、65°C、或更高溫度下的條件處理才能散漿。

當在抄紙時 UF 樹脂需經高度陽離子化變性時，在添加後會快速的與陰離子性的纖維表面接觸。樹脂溶液無論濃稀在 pH < 6.0 條件下時都會發生快速縮合反應。在生產衛生紙等產品使用 UF 或 MF 樹脂的另一個缺點，是需要較低的 pH 值下使樹脂硬化。在此 pH 時的作業會強烈影響在楊基烘缸上的塗層，因而無法在 UF 及 MF 樹脂的使用最適操作條件進行。

大多數的含甲醛的商用樹脂如 UF 及 MF 樹脂中會釋出 2-5% 的游離甲醛，在造紙製程及儲存時所釋放的游離甲醛很難處理，必須有高密閉性的桶槽及高效能的通風設備，造紙應用尿素-甲醛樹脂近年來減少使用僅在特定紙種用途上使用 (Andreasson and Wågberg, 2009)(Crisp and Riehle, 2009)。

目前，雖有低游離甲醛樹脂 < 1.0% 的製備及供應，但在使用時必須維持嚴格的環境及安全標準規範 (Chan and Lau, 1994)。最近來自某家化學藥品製造公司開發出製造的 UF 樹脂具少於 0.5% 的游離甲醛釋出的 UF 樹脂產品，未來可能進一步降低甲醛的釋出 (Andreasson and Wågberg, 2009)。

使用 UF 樹脂的優點：(1) 為製造持久型濕強紙的濕強劑。(2) UF 樹脂在聚合物製造及使用沒有使用氯化物，不會在造紙系統生成可吸收的有機鹵化物 (AOX)。(3) 價廉。(4) 損紙較添加 PAE 的濕強紙容易散漿。

使用 UF 樹脂的缺點：(1) 以常法方式生產的樹脂約有 6% 的游離甲醛釋出，使用修飾法聚合與適當的添加劑合成其游離甲醛的釋放量可降至 1% 左右。(2) UF 樹脂是酸硬化樹脂需使用耐酸蝕的處理系統及設備 (Andreasson and Wågberg, 2009)。

(三)、三聚氰胺-甲醛樹脂 (Melamine-formaldehyde Resin; MF Resin)

1. 三聚氰胺-甲醛 (MF) 樹脂化學構造

三聚氰胺-甲醛 (MF) 樹脂最早應用於 20 世紀 40 年代，以甲醛和三聚氰胺的摩爾比為 1:1 的在 pH = 7-8 條件下的縮合反應形成經甲基三聚氰胺，其後，再由樹脂分子間的縮聚合 (Polycondensation) 及交聯反應生成形成醚鍵 (Ether linkage) 和亞甲基鍵 (Ethylene linkage) 形成高分子 MF 樹脂。

為了開發更高效的變性三聚氰胺樹脂，調整使用甲醛與三聚氰胺高摩爾比 (3:1~6:1) 進行聚合反應，生成一系列的單經甲基三聚氰胺 (Monomethylol melamine)、三經甲基三聚氰胺 (Trimethylol melamine; TMM) 及六經甲基三聚氰胺 (Hexamethylol melamine) 等。其中，以經由 TMM 等製備的 MF 樹脂合成 (圖 8) 可提供為製備高濕強的紙張 (Dunlop-Jones, 1991)。

在酸性條件下水溶液中經甲基三聚氰胺呈陽離子性，且對帶負電的纖維具親和性。MF 樹脂是一種非常有效的濕強劑，當用鹽酸處理所產生高度陽離子化膠體懸浮液添加後不但成紙濕強發揮效率高，且對抵抗硫酸根離子等濕端環境因子的干擾性成分的耐性很強 (Chan and Lau, 1994)。

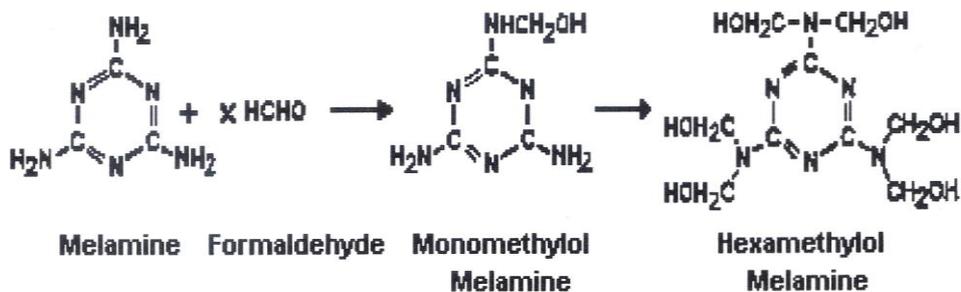


圖 8. 高效變性三聚氰胺樹脂的合成 (Chan and LAU, 1994)

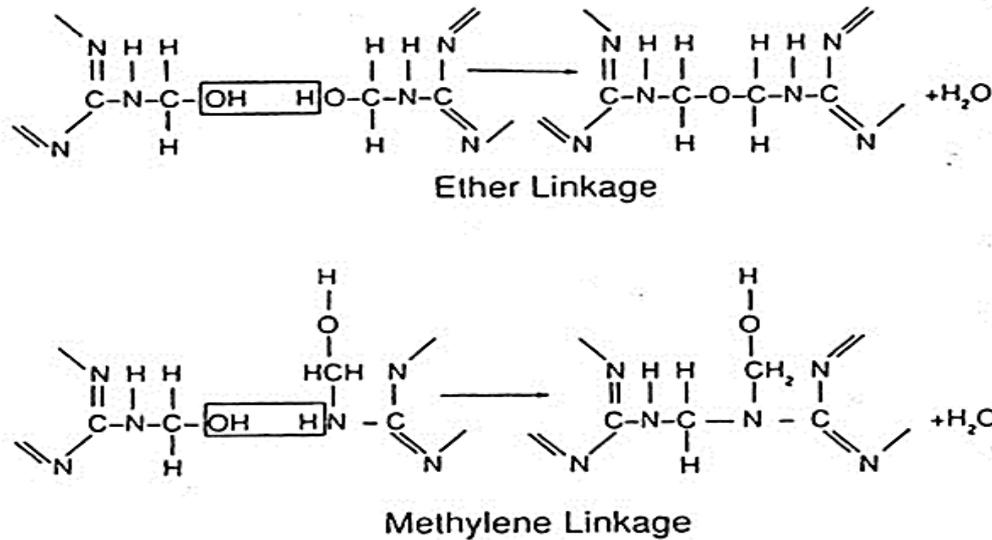


圖 9. MF 樹脂的反應性基間的架橋反應所形成醚鍵及亞甲基鍵的機制(Dunlop-Jones, 1991)

如同 UF 樹脂，MF 樹脂不會與纖維上的官能基形成任何特殊鍵如共價鍵。其發揮濕強度的主要反應是樹脂本身的自我交聯或共交聯之縮聚反應 (Polycondensation reaction)，上述的縮聚合反應形成醚鍵(Ether linkage)和亞甲基鍵(Ethylene linkage)隨後生成形成約 20 個脛甲基三聚氰胺單體連結成具有三次元構造的三聚氰胺-甲醛膠體粒子(圖 9)。添加 MF 樹脂所衍生的濕強紙力的發揮，其中的很大比例是藉由抑制纖維與纖維間接合區域的膨潤，達到

對已經存在的鍵結達到保護的作用(Chan and Lau, 1994)(Espy, 1994)(Espy, 1995)。

此外，另有一說，樹脂上的自由的脛甲基會與纖維中的羥基反應，生成具耐水的的醚鍵，而提供增強纖維與纖維間的化學鍵結強度也是發揮濕強是重要的因子之一，在高溫、低 pH 可以改善其交聯反應(圖 10)(牧野重人，1998)(蘇裕昌，2004)。

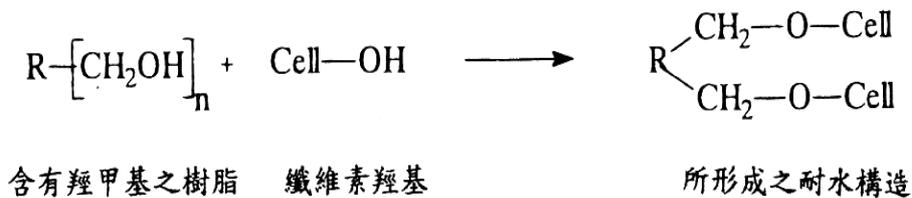


圖 10. 在紙張中含脛甲基之 UF 及 MF 樹脂在纖維上形成之耐水構造(牧野重人，1998)(蘇裕昌，2004)

使用 MF 樹脂的優點：(1).MF 樹脂較 PAE 價廉，但較 UF 樹脂價高。(2).為持久性濕潤強度。(3).損紙處理非常簡單。使用 MF 樹脂的缺點：(1).MF 樹脂游離甲醛的釋放量可降至 1%左右。(2).適合在酸性處理系統添加，紙機設備需要具耐蝕的設備(Andreasson and Wågberg, 2009)。

**(四)、雙醛基澱粉 (Dialdehyde Starch ; DAS)**

經自 20 世紀 60 年代以來，澱粉已被用來作為濕強劑。為了使用澱粉作為濕強劑必須先對天然澱粉進行變性。藉由以過碘酸(HIO<sub>4</sub>)的氧化反應，選擇性的在葡萄糖分子

中相鄰的羥基(在 C2 及 C3)位置進行選擇性的氧化反應，將 C2 及 C3 位置的醇基氧化成醛基而生成具雙醛基之澱粉，其化學反應式如圖 11。本氧化反應具高選擇性和高效率其轉化率幾乎可達 80-90%。經過碘酸氧化後的澱粉產物稱為雙醛澱粉，過碘酸則被還原成碘酸，可利用電解原理使碘酸再氧化成過碘酸循環使用。

雙醛澱粉經加熱到 90~95℃使其糊化後並分散在水中，該分散體在水介質中會帶有微量的陰離子性，所以必須配合使用具有陽子性機的物质如二氰胺樹脂、聚醯胺

環氧樹脂、鋁鹽、鋁礬、或陽離子澱粉才能使雙醛基澱粉吸附固著在漿料上(Scott, 1996a)。

為了改善雙醛基澱粉對纖維的親和性，可以藉由陽離子衍生物如 醛羰基、四級胺鹽、格林雅試劑(Grignard reagent)在水介質中加熱使其陽離子化。陽離子性醛基澱粉可藉由 DAS 與三甲胺乙內酯醯肼鹽酸鹽(Betaine hydrazide hydrochloride)在水和熱存在下反應生成如圖 12 陽離子性雙醛澱粉，可藉由靜電引力直接吸附在纖維上(Scott, 1996a) (Andreasson and Wågberg, 2009)。

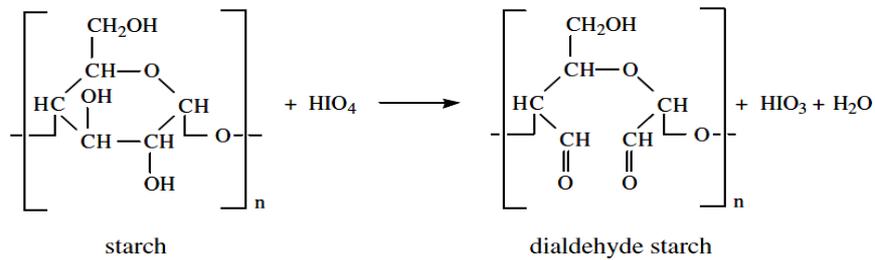


圖 11. 澱粉的過碘酸反應將構成澱粉的葡萄糖單元 C2、C3 位置的醇基氧化成醛基生成具雙醛基澱粉(Andreasson and Wågberg, 2009)

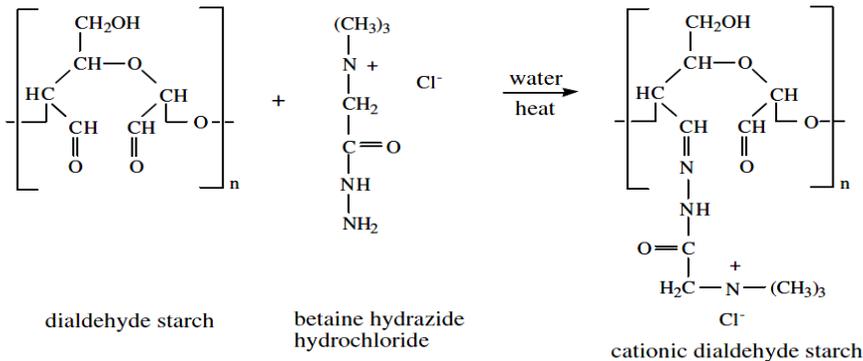


圖 12. 雙醛基澱粉(DAS)的製備及甜菜鹼醯肼鹽酸鹽陽離子性變性(Andreasson and Wågberg, 2009)

雙醛基澱粉在構造上明顯的在一個葡萄糖單元中含有二個羰基(C=O)，因具有高化學活性，常被應用為天然高分子或合成高分子之架橋劑，為無味、無臭之白色粉末，一般含有 10%的水分，外觀與澱粉相似。

陰離子性雙醛基澱粉或陽離子性雙醛基澱粉的濕強效果的產生是由於分子中的醛基(-CHO)與纖維素分子的羥基(-OH)反應生成半縮醛(Hemiacetal)繼而形成縮醛(Acetal)，而具濕潤強度的發揮效果(圖 13)。該反應需要酸催化，其有效 pH 值=4.5-6.5 的範圍間，但在低 pH 下可處促進具持久性濕強性質縮醛的生成。在抄紙系統中水的硬度對陰離子性雙醛基澱粉有益，但對陽離子性雙醛基澱粉

則不利。也許因為雙醛基澱粉的醛基能與纖維羥基交聯以外，也能與與其他的雙醛澱粉分子交聯，在增加濕潤強度的同時也可增加乾燥強度(Dunlop-Jones, 1996)(Scott, 1996a)。

陽離子性雙醛基澱粉的一般添加量為 2%-5%。當紙匹通過烘缸乾燥時，雙醛基澱粉的醛基與纖維的羥基反應形成半縮醛的反應會很快達到平衡，當紙匹離開烘缸時已完成硬化。陽離子性雙醛基澱粉與纖維間的反應屬於一動態的平衡，所以當紙張再浸漬到水中時會產生可逆反應。因此，添加雙醛基澱粉衍生的濕潤強度是屬於暫時的濕潤強度，紙張浸漬 2 小時後的濕潤強度比浸漬 10 秒後的濕潤強

度要低 30%-50%，雙醛基澱粉適用於面紙、薄紙、紙巾等用紙中，特別是在鹼性條件下，硬化反應的可逆性使損紙處理簡單(蘇裕昌, 2004)(Andreasson and Wågberg, 2009)。使用雙醛澱粉的優點：(1).損紙處理非常簡單。(2).具生物

可降解性。(3).具乾強效果而可使用強度較弱的纖維。(4).原料來自可再生資源。使用雙醛澱粉的缺點：(1).不如 PAE、G-PAM、MF 等有效。(2).暫時濕強。(3). 紙張在鹼性接觸下會降解(Andreasson and Wågberg, 2009)。

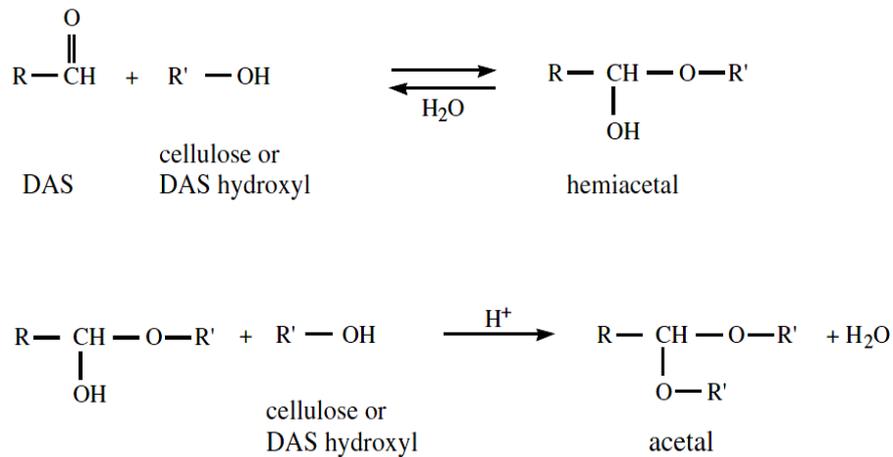


圖 13. 雙醛基澱粉與纖維素纖維間交聯反應(Andreasson and Wågberg, 2009)

(五)、乙二醛聚丙稀醯胺樹脂 (Glyoxalated Polyacrylamide Resins)

1. 乙二醛聚丙稀醯胺樹脂的合成

乙二醛聚醯胺樹脂(G-PAM)是在 1960 年代被開發出，以中等分子量的 PAM 高分子預聚物及適合及適量的陽離子單體如三級胺、四級胺、二烯丙基、二甲基氯化胺(Diallyl-dimethylammonium chloride)等離子性基進行共聚合反應生成陽離子聚丙稀醯胺(C-PAM)(田中浩雄, 1994) (田中浩雄, 1995)。

以乙二醛處理陽離子聚丙稀醯胺(C-PAM) 溶液，導入具有反應活性的醛基並與丙稀醯胺分子進行交聯，其餘留下的官能基是與纖維在紙匹乾燥時反應，事實上， G-PAM 和 PAE 樹脂的製造法類似。首先，製備丙稀醯胺和陽離子性基 (二烯丙基二甲基氯化胺)的相對較低分子量的 C-PAM 預聚物(Prepolymer)。再將該預聚物與乙二醛反應形成所需的 G-PAM 樹脂。 採用乙二醛具有兩種機能：(1). 進行一次反應以得到具有活性醛基的 PAM 高分子。(2). 進行預聚物的交聯反應以得到目標分子量的高分子(圖 14) (Crisp and Riehle, 2009)。

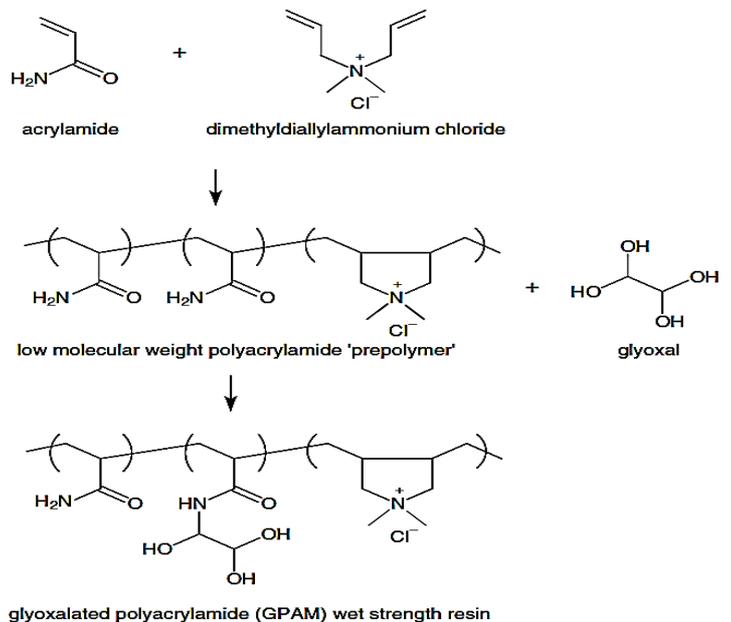


圖 14. 製備 G-PAM 樹脂的合成步驟的化學反應式(Crisp and Riehle, 2009)(Andreasson and Wågberg, 2009)

2. 乙二醛聚丙醯胺樹脂的性質

完成合成的 G-PAM 樹脂分子中含有三種活性基，即未反應的醯胺基(Unreacted amides)、與乙二醛醯胺基(Amides reacted with glyoxal)、和四級陽離子性胺鹽(Quaternary ammonium cations)。未反應的醯胺基可自由的與纖維素上的羥基形成氫鍵而增加化學鍵結改善乾燥強度。四級陽離子性胺鹽與帶負電的纖維作用，將 G-PAM 固著在纖維上圖 15 與圖 16。相鄰二個 G-PAM 中的胺基與乙二醛反應進行自我交聯反應與共交聯反應(Homo and co-cross links) 如圖 15 與圖 17 (Crisp and Riehle, 2009) (Andreasson and Wågberg, 2009)。

上述的反應，顯示在 G-PAM 的製備中使用的油調整乙二醛的量可以達到調整最終樹脂的反應性。由圖 13 與圖

14 右圖中顯示 G-PAM 可以藉由其反應性基上的游離醯基與纖維上的羥基之間的共價鍵(半縮醛及縮醛)的形成發揮紙張的濕潤強度。

圖 14 左圖與圖 17 中，G-PAM 的分子中醯基和游離胺基之間也形成均相交聯均向的交聯反應形成阿米多醇(amidol)構造。也可能形成纖維-樹脂-纖維結合而可提供久性的濕強(Crisp and Riehle, 2009)(Andreasson and Wågberg, 2009)。圖 15 顯示包含有纖維素與 G-PAM 在酸性條件下對反應有幫助，反應在 pH= 5 左右時非常迅速但在中性條件下也很快。圖 16 G-PAM 上的活性官能基與纖維素上的羥基之間的共交聯反應生成半縮醛和縮醛(Andreasson and Wågberg, 2009)。

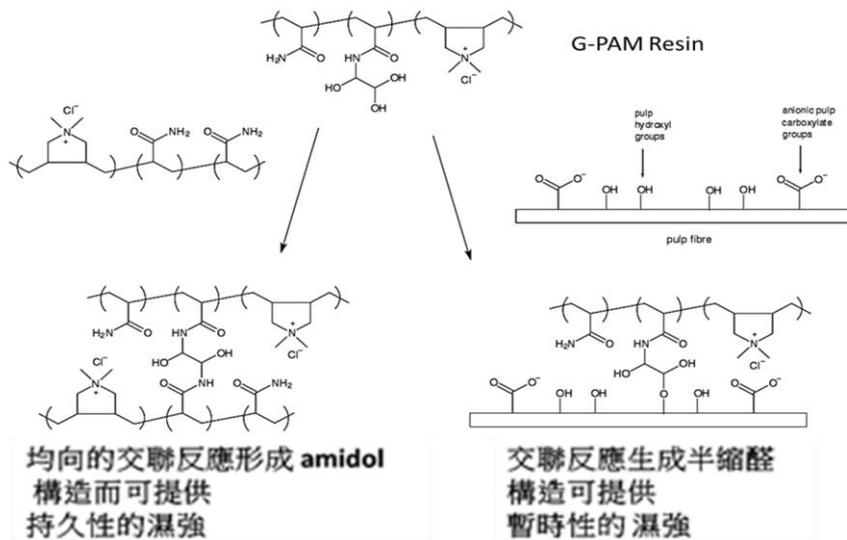


圖 15. G-PAM 分子間的均勻自我交聯反應及與纖維間交聯對濕潤強度的發揮的機制(Crisp and Riehle, 2009)

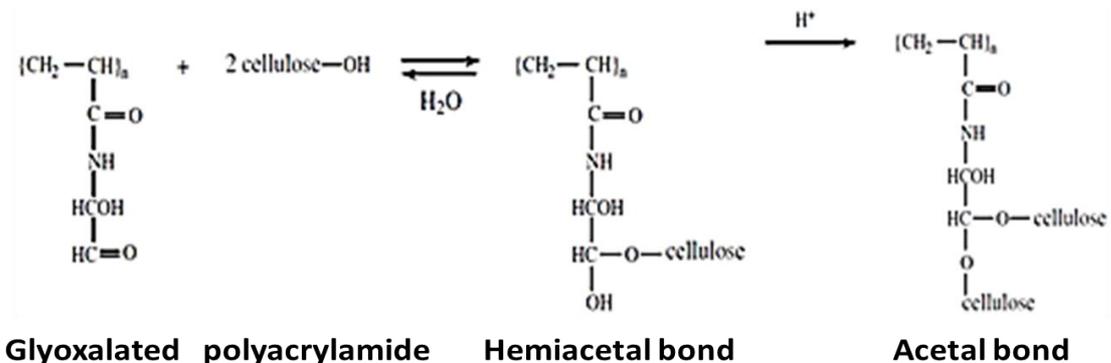


圖 16. G-PAM 上的活性官能基與纖維素上的羥基之間的共交聯反應生成半縮醛和縮醛(Andreasson and Wågberg, 2009)

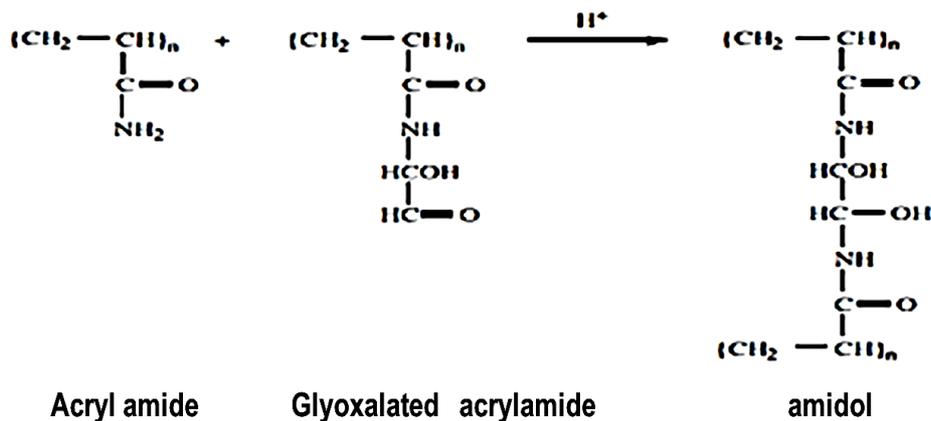


圖 17. G-PAM 上不同分子官能基之間的自我交聯反應形成阿米多醇(amidol)構造(Andreasson and Wågberg, 2009)

### 3. G-PAM 樹脂在造紙上的應用

#### (1). pH 值對濕強發揮的影響

G-PAM 可應用於 pH 值 4.5-7.5 之間，最適宜的 pH 為 6.0-7.0，另外，也有推薦 pH 盡可能低但不低於 pH=4.0 (Farley, 1994)。G-PAM 樹脂可在接近中性 pH 的條件下賦與紙張濕強度，但其賦與濕強度能力隨著 pH 值的增加而降低。這是當 G-PAM 樹脂作為提供暫時的濕強的濕強劑時所需要重要的性質。

當在 pH = 6.0 時下製造紙張時所發揮濕強的最快的衰減速率。當造紙系統的 pH 值較高時，則必需更多的添加 G-PAM 才能達到相當水準的初始濕強，但濕強的衰減速率也會變慢(圖 18)。

上述事實的可能的推論，是在較低的 pH 有利於 G-PAM 與紙漿羥基間的共交聯反應，在較高的 pH 則有利於樹脂分子間之發生自我交聯反應之故(Crisp and Riehle, 2009)。

G-PAM 樹脂常以 10% 的固含量溶液供應，一般在紙機濕端的添加量為 0.25-1% (對絕乾漿)，有時雖稱之為中性硬化樹脂但實際上是酸硬化樹脂。在高 pH 時比尿素-甲醛樹脂更具有持久性，但是最有效的 pH 值是 4.5，當有鋁礬配合添加時 pH 提升到 6.0 仍然有效。

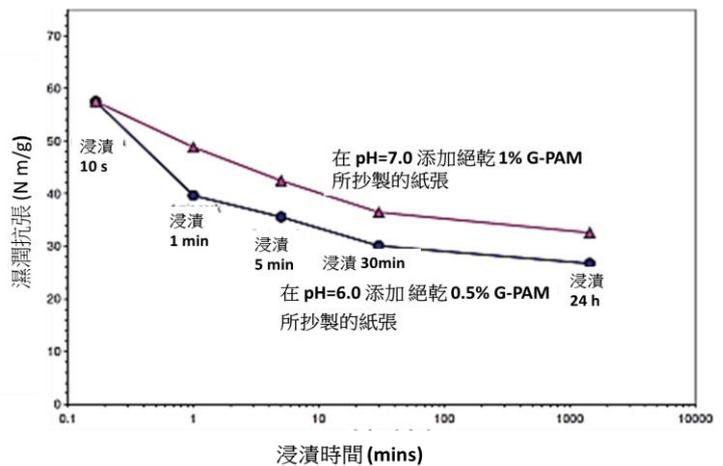


圖 18. pH 對添加 G-PAM 樹脂紙張暫時濕強的影響(Crisp and Riehle, 2009)

#### (2).系統中游離氯和亞硫酸鹽對 G-PAM 發揮濕強的影響

系統中的干擾性物質如游離氯的濃度>1 ppm時會對 G-PAM 產生的濕潤能力造成不良的影響。G-PAM 樹脂尤其控制殘留於系統中游離氯之制氯藥劑的亞硫酸鹽和亞硫酸氫根離子特別敏感。即使少至 2 ppm 的亞硫酸鹽對 G-PAM 樹脂的濕強能力的發揮會有負面影響。亞硫酸氫鹽容易與 G-PAM 樹脂中的醛基間形成加成化合物，而「阻斷」G-PAM 上的醛基與紙漿纖維間的反應的能力(圖 19)(Andreasson and Wågberg, 2009)。

在高濃度的陰離子垃圾的抄紙系統中，大部分 G-PAM 樹脂在中和陰離子垃圾時被消耗，此外，這類物質會在

G-PAM 樹脂上產生形成額外的陰離子性位置，而降低聚合物的淨陽離子性荷電，較低的陽離子荷電繼而影響 G-PAM 樹脂的留存，從而也對濕強度性能產生負面的影響。此問題的一個良好解決方案，在添加 G-PAM 前先添加較價廉、帶高荷電的陽離子性聚合物作為陰離子性垃圾捕捉劑例如

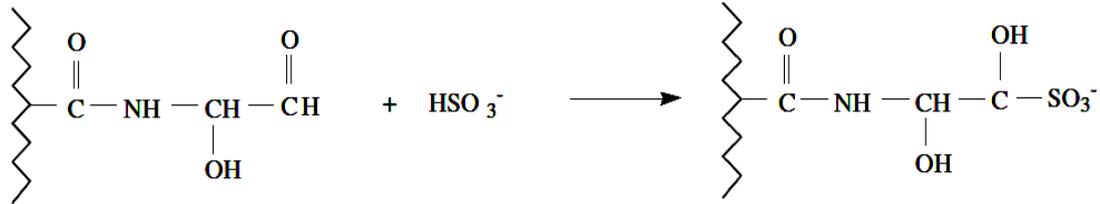


圖 19. G-PAM 中的醛基與亞硫酸氫鹽間形成加成化合物的反應(Andreasson and Wågberg, 2009)

### (3). 添加 G-PAM 對成紙水吸收性質影響

G-PAM 樹脂非常親水，較 PAE 樹脂對紙張的吸水性的影響較小。G-PAM 樹脂與 PAE 樹脂可以併用以滿足不同等級紙張對濕強的要求，並減少僅使用 PAE 樹脂對水吸收性不佳的負面影響，在損紙散漿使用時可避免額外的添加使用再潤濕劑。

由於 G-PAM 樹脂的反應是依靠醛基，乙二醛聚丙烯醯胺樹脂與雙醛澱粉同樣，添加量對濕潤強度的改善呈正相關。由於樹脂的低陽離子電荷和醯胺基極性等，G-PAM 樹脂與其他樹脂相比較，更能降低對紙張吸水性過低的問題。醛基與纖維經基間所形成的半縮醛很容易水解，所以，紙張產生的濕潤強度也是暫時的，在中/鹼性條件下損紙一般很容易處理。

### (4). 使用 G-PAM 的優點及缺點

使用 G-PAM 的優點：(1).易於再散漿、使用 G-PAM 處理過的紙張具有暫時的濕強，較使用 PAE 製造的紙張更容易排漿。損紙製漿通常不需要特殊處理，但可以藉由加熱和添加鹼加速之。(2).G-PAM 處理的紙張具的高吸水能力，適用於家庭用紙等級。(3).G-PAM 處理的紙張也具乾強提升效果，而可允許使用較弱的纖維原材料。

使用 G-PAM 的缺點：(1).暫時的濕強度。(2).在鹼的接觸下會有紙張的離解。使用 G-PAM 處理的紙張也可獲得乾強的提升，對家庭用紙很重要紙張柔軟度有負面影響。但是，增加乾強度也是一個優點，例如提高弱纖維的利用率，如果乾強足夠也可生產較低基重的紙張。

以 4 級胺聚合物進行紙料的預處理。或採用使用含有較高陽離子性基荷電量的修飾型 G-PAM 樹脂而達到降低其對留存的影響(Crisp and Riehle, 2009)(Andreasson and Wågberg, 2009)。

## (六)、聚醯胺聚胺-環氧氯丙烷樹脂(Polyamidoamine epichlorohydrin; PAE)

### 1. PAE 的使用趨勢及 PAE 的合成

UF 和 MF 樹脂需要在酸性條件方可在紙張中有效的硬化。在 20 世紀 50 年代，鹼性硬化的環氧氯丙烷類濕強樹脂被成功開發出。隨中鹼性抄紙的盛行，可在鹼性條件下硬化的商業上實用濕強樹脂是聚醯胺聚胺-環氧氯丙烷樹脂(PAE)類濕強樹脂。PAE 類樹脂在紙廠中的應用迅速開始取代 UF 和 MF 樹脂，且具提升濕強紙的吸水的特性及降低對機器腐蝕和其他優點等。

其後，聚亞烷基聚胺-環氧氯丙烷(Polyalkylene-polyamine-epichloro hydrin; PAPAE)和聚胺-環氧氯丙烷(Amine polymer-epichloro hydrin; APE)等濕強樹脂等也陸續地被開發及在商業上運用。上述樹脂性質與 PAE 樹脂類似，也具在接近中性和鹼性的 pH 條件下時具陽離子性和具熱硬化的性質。PAE、PAPAE、和 APE 等樹脂均以聚合物的骨架描述該樹脂。因此，PAPAE 和 APE 樹脂有時被歸類為聚醯胺聚胺-環氧氯丙烷樹脂(PAE)(Andreasson and Wågberg, 2009)。

在 50 年代起，PAE 樹脂就是專為中性或鹼性條件下抄造紙而製備的濕強樹脂是目前最被廣泛的濕強劑之一。其合成步驟分為下述兩個步驟。

(1). 第一步驟：以二元羧酸的肥酸(Adipic acid)與二乙二烯三胺(Bis Ethylene triamine)進行縮合反應，生成在高分子骨架上具有二級胺基的較低分子量聚胺高分子預聚物。

(2). 第二步驟：較低分子量聚胺高分子預聚物與環氧氯丙烷(epichloro-hydrin)反應，主要在高分子骨架上的二級胺基位置形成聚反應性的陽離子性的 3-羥基氮雜環丁烷官能基(3-hydroxyazetidinium chloride)，隨後在 65-70°C 加熱而轉換生成四員雜環丁烷鎂官能基具有(氮雜環丁鎂；Azetidinium : AZR)官能基的 PAE 濕強樹脂(如圖 20)。

PAE 樹脂分子鏈上的 AZR 官能基與相鄰另一 PAE 分子鏈上二級氨基產生分子內或分子間交聯反應，部分 AZR 官能基會被消耗，本交聯反應包括(1).分別與 PAE 分子中的 AZR 基與 2 級胺基、3 級胺基進行分子間進行自我交聯反應，及(2).AZR 基與 PAE 分子末端的羧基間的共交聯反應(如圖 21)，而發展成具較高分子量的 PAE 樹脂，圖 22 為經交連反應後高分子量的 PAE 樹脂的推論化學構造。但是，如果聚合反應持續的進行，過度的反應可能會導致 PAE 樹脂溶液的凝膠化而喪失賦與紙張濕紙強度的能力，因此在發生凝膠化之前必須停止反應。由上述的結果

均顯示 AZR 官能基對最終 PAE 樹脂產品的陽離子性和濕潤強度的發揮都顯示重要有意義(Crisp and Riehle, 2009) (Andreasson and Wågberg, 2009)。

上述由環氧氯丙烷發展出的構建性及官能基的樹脂如 PAE 及聚胺-環氧氯丙烷(Polyamine-epichlorohydrin)樹脂類的樹脂等，在製造製程中時同時會生成具環境毒性的 1,3-二氯-2-丙醇(1,3-Dichloro-2-propanol ; DCP)及 3-氯丙二醇(3-chloro-1,2-propanediol;CPD)或稱為單氯丙二醇(Monochlorodiol;MCPD)等副產物(小保方隆夫, 2004)(Crisp and Riehle, 2009) (Andreasson and Wågberg, 2009)(Espy, 1994)。

近年來這些殘留的副產物已經受到世界各國環境監管機構監控，經過研究學者及化學品製造商的努力，目前已經開發出不同等級低含量 DCP 和 CPD 的 PAE 類樹脂供選擇使用(小保方隆夫, 2004) (Andreasson and Wågberg, 2009)。

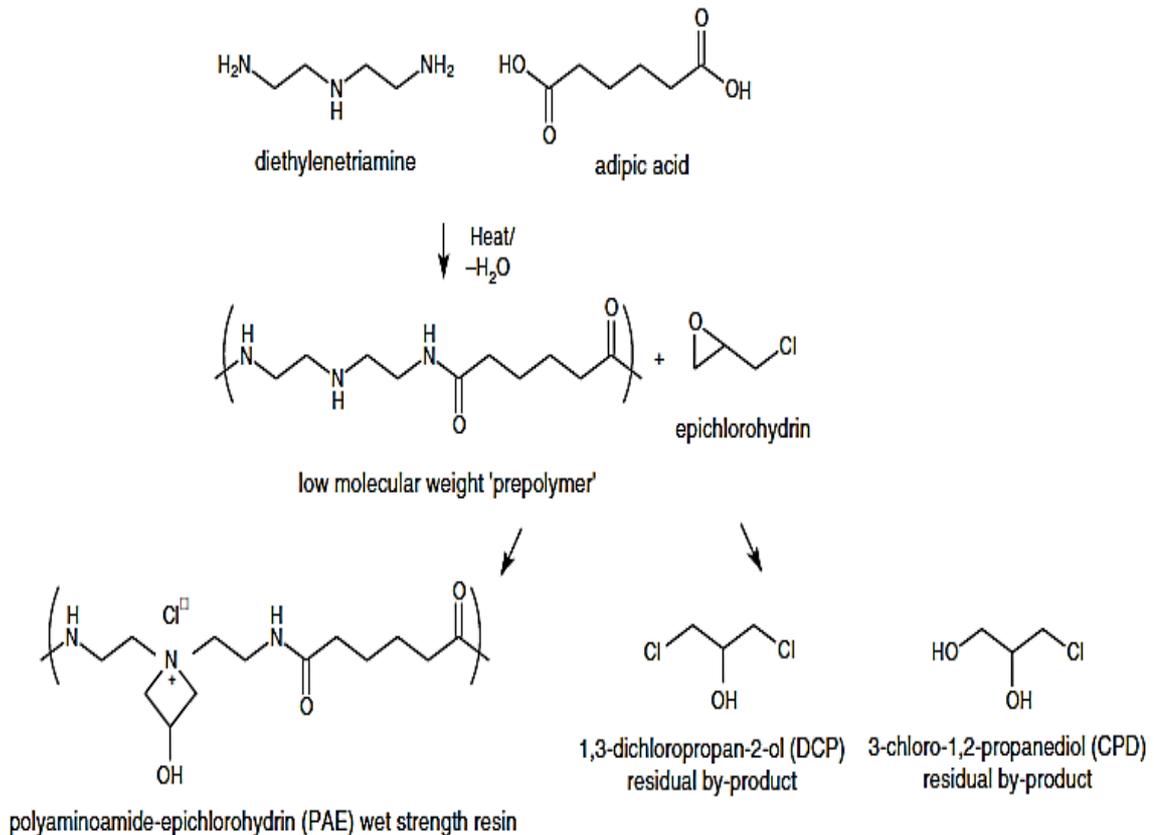


圖 20. PAE 濕強樹脂強的合成步驟與所形成的有毒副產物 DCP 與 CPD(Crisp and Riehle, 2009)

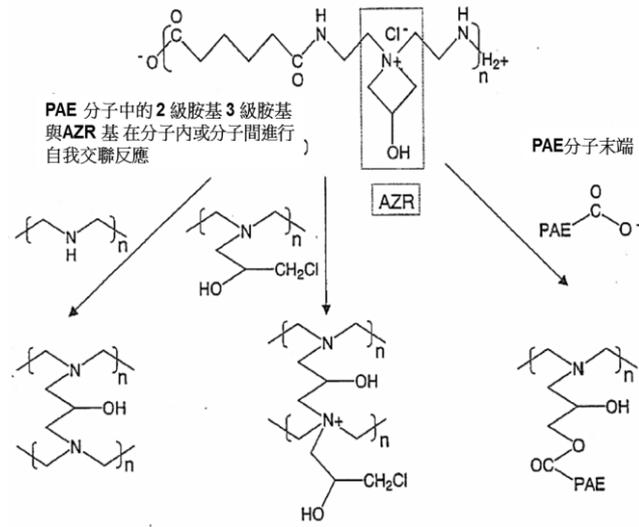


圖 21. PAE 分子間與分子內的胺基及分子末端的羧基 AZR 基間的架橋及自我交聯反應 (Crisp and Riehle, 2009) (Andreasson and Wågberg, 2009) (小保方隆夫, 2004)

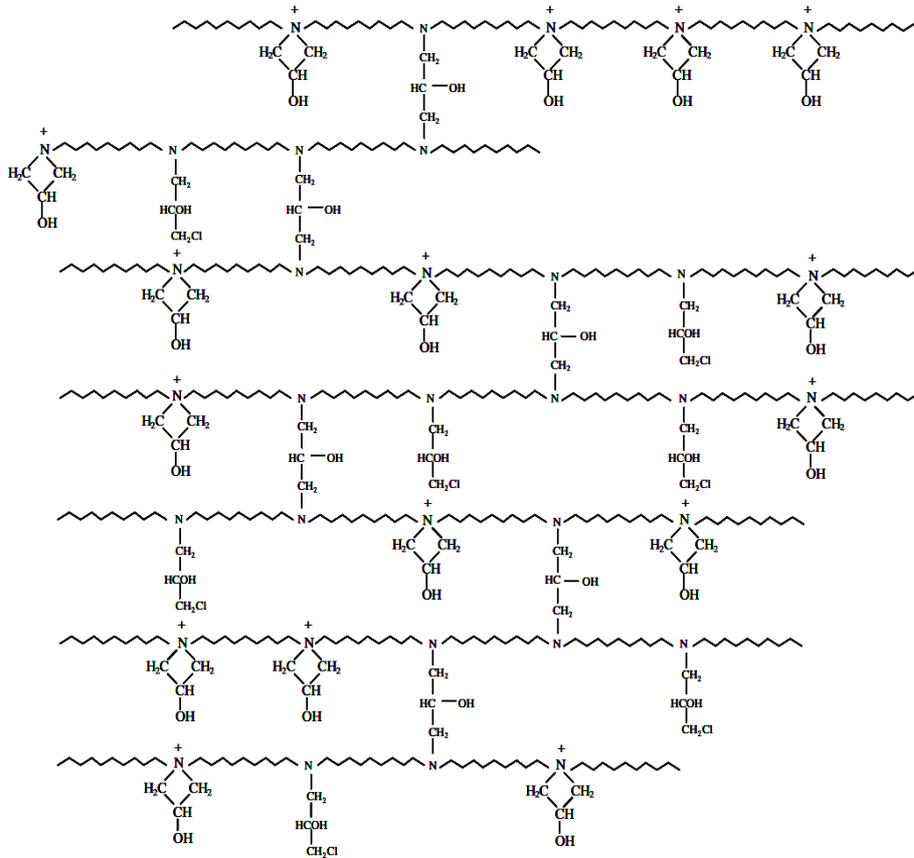


圖 22. 經交連反應後高分子量的 PAE 樹脂的推論化學構造(Andreasson and Wågberg, 2009)

2. 添加 PAE 對紙張濕潤紙力劑的發揮機制

無論其生產任何世代的 PAE 樹脂，賦予紙張濕強度的能力取決於(1).PAE 樹脂的分子量，和(2).PAE 中 AZR 官能基的量等 2 影響因子。任何導致上述因子的降低，都意味著 PAE 樹脂無法能提供所添加劑量的最大濕強的發揮。此外，樹脂本身的老化也會影響存在於 PAE 中的 AZR 基的量與其分子量，AZR 官能基的量會隨著樹脂因老化導致水解而降低。在酸性的條件下會導致水解，而使樹脂骨架中的主鏈因水解而斷裂，而導致分子量的損失應予以避免 (Andreasson and Wågberg, 2009)。

為了賦與紙張的濕強，添加的 PAE 樹脂必須要能在紙纖維表面上留存。PAE 樹脂的陽離子性質使其能因引力所引起的自然吸附固著在紙纖維的陰離子部位，因此在應用 PAE 樹脂時應考量所使用 PAE 中所具有的反應性官能基量及聚合物的構造等。此外，也必須考量造紙系統的各项因子是否會對所應用濕強樹脂的發揮。系統中任何干擾因子如陰離子垃圾、水的硬度、染料、游離氯離子等都會導致 PAE 樹脂的留存性變差，多會降低紙張的濕強低於預期的水準(Espy, 1994)。PAE 產品若超出了樹脂儲存時間或範圍則不宜使用。

一旦 PAE 留存在紙張纖維上會發生(1).增加或加強現有的結合。(2).保護現有結合。(3).形成具有耐水性的酯鍵鍵結。(4).材料間(纖維與 PAE 高分子間)形成具保護作用的網狀結構(小保方隆夫等人, 2002)。因而推論添加 PAE 發揮濕紙力增強的機制，可以歸納主要為 2 個假說，但未到達最後的結論(小保方隆夫, 2004)。

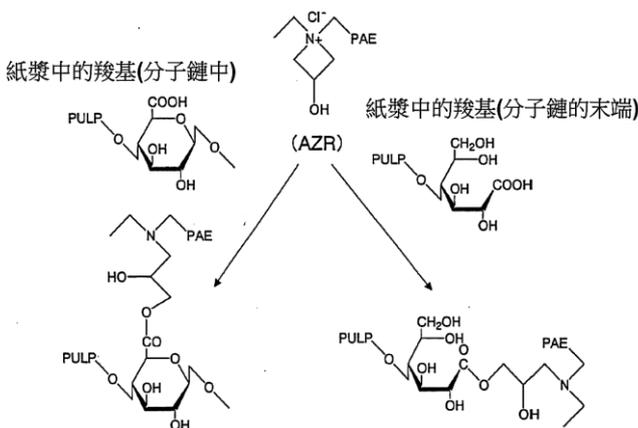


圖 23. PAE 分子中的 AZR 基與紙漿纖維中上的羧基的反應而定著(小保方隆夫, 2004)

其一為「反應說」，PAE 分子中的 AZR 基與紙漿纖維中纖維素分子中的羧基、或纖維素分子的末端基上的羧基反應形成酯鍵，而使纖維與纖維之間有 PAE 分子的的介入形成具有耐水的酯鍵(共價鍵)的架橋構造如圖 23。

另外的一個假說即「保護說」，PAE 添加後抄紙在紙匹上的紙漿纖維與纖維間定著，抑制了紙漿纖維膨潤，也保護在再濕潤時紙漿纖維與纖維間的接點(結合點)使其延緩或不致分離。

此外，PAE 分子鏈上的 AZR 與其相鄰之另一 PAE 分子鏈上的胺基產生分子內或分子間之交聯反應而網狀構造，在紙張乾燥時使 PAE 纏繞纖維而形成疏水性網狀構造，得到對已存在的鍵結等得到保護，該網絡狀結構同時可保護紙張中纖維與纖維間原存在氫鍵與凡得瓦爾結合(圖 24)(牧野重人, 1998)。

PAE 分子的自我交聯反應的速率對網絡狀結構的形成影響很大，如抄紙系統 pH 值、脫水後 PAE 樹脂在將纖維上的定著量、抄紙溫度等影響因子等。當紙張再潤濕時，該網狀結構可抑制纖維的水合、和纖維的膨潤性而得到濕潤時強度的保留。

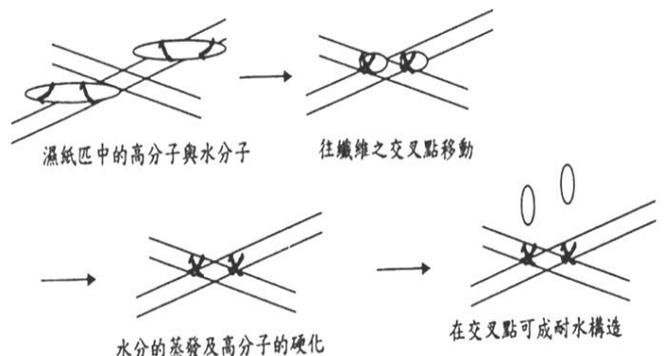


圖 24. 濕強劑樹脂在纖維接點處形成耐水的構造(牧野重人, 1998)(蘇裕昌, 2004)

3. 聚醯胺聚胺-環氧氯丙烷樹脂在造紙上的應用

(1)PAE 樹脂的一般性質

PAE 樹脂具高陽離子性基、且為高分子量、可適用於寬廣的領域 pH=4-10，不需造紙明礬等定著劑也能進行自我定著，即使在含有大量陰離子垃圾(干擾雜質)或高電導度濃度的系統中其應用性也相當優良，同時也可改善填料

或上膠劑等之留存。另外，由於 PAE 具高陽離子性樹脂，與陰離子性樹脂是互不相容，稀 PAE 溶液與低陰離子性物質含量的系統是可接受的，但與強陰離子性物質則不能相容。如此，保持 PAE 在紙機上的加入點必須遠離陰離子性位置如松香上膠劑的添加點，否則，松香與 PAE 反應會容易形成泡沫或產生沉澱。

PAE 在紙機上不能完全硬化，而完全硬化的紙則必須要經過熱鹼液(80°C, pH=11) 處理。為了達到較高的濕潤強度，通常對紙樣應進容易再製漿，必要時還要用氧化劑如先行以次氯酸鈉等處理後再進行散漿。

PAE 樹脂一般要添加在流漿箱，常使用的 pH 值在 5-9 之間，最佳 pH 為 6-8，在較低 pH 時樹脂的反應活性會降低，典型的添加量為 0.25-0.75%。如果為了更好的吸附，可在系統更靠前地方加入如濃漿槽等也可加在扇泵處。

當溶液的 pH>5 時稀薄 PAE 溶液容易發生凝膠化。為了保持樹脂的安定性，PAE 樹脂在製備最後時要調整到 pH 為 3.5-6.0。PAE 樹脂裝運的固含量約為 12.5-33%。本樹脂是熱硬化性樹脂，有可能因熱而聚合而呈非水溶性，儲存溫度應低於 30°C。

將 PAE 樹脂保留在纖維上並將纖維固著在造紙機的網部濕紙匹中，紙匹藉由通過樹脂的自我交聯機制及共交聯機制等達到賦與濕潤強度。共交聯機制賦與較自我交聯高的濕潤強度，使用含有高含量羧基的紙漿生產的紙張中顯示有較高的共交聯機制，而無論以哪種機制賦與濕潤強度，都需施以熱量乾燥紙張以起始樹脂的硬化反應。PAE 是一種熱硬化樹脂，一般以抄紙機的乾燥能力樹脂無法完全硬化，在紙機上濕強劑的功能性的發揮，僅是完全硬化時的 40-60%，需經後續熟成處理如加熱促進硬化或在紙張抄製後加以熟成處理以確以保持濕強的充分發揮。

但是，在抄紙機上以較高的乾燥溫度影響濕強劑 PAE 在濕強的發揮，立即從造紙機獲得強度並達到最終的濕強最大值。推論在較高的乾燥溫度乾燥可使纖維和樹脂更緊密地結合而導致紙張具較低的水分含量，從而改善樹脂的反應性及反應速率。在機上以較高的乾燥溫度處理，也可優化紙張的機下處理及熟成處理作業。

為了提供濕強度必須將 PAE 樹脂留存在紙張纖維的表面。留存的原理是藉由兩者之間的離子引力，PAE 樹脂的陽離子性氮雜環丁烷(AZR)基與纖維表面上的陰離子性羧基反應而吸著在纖維上。隨著樹脂的吸著，陰離子電荷被

有效地中和纖維表面，而降低有效的表面負荷電位置。隨著更多的樹脂吸附有效表面荷電下降到纖維表面有效的反應位置被中和佔滿則纖維再也不能在吸附任何額外的 PAE 樹脂。實際上，上述的機制是說明導致可以留存的最高樹脂添加量及可賦予紙製品最終的濕潤的強度。如果 PAE 樹脂的添加劑量超過此一界限則無法獲得更高的濕強，並且過多添加的 PAE 樹脂將會進入造紙系統的白水並造成濕端的問題。

一般，PAE 樹脂添加吸附到最長的纖維、或最活性的紙漿上可達到最佳濕強的發揮。樹脂應均勻分佈在紙漿上，且提高其分布區域使纖維到纖維間的接觸最大限度。要有添加樹脂具良好分佈，需在使用時將 PAE 稀釋至大約 1%，稀釋樹脂需使用不含任何殘留的化學物質的新鮮水，來自造紙系統的成分可能會產生不利影響，PAE 與纖維接觸之前與 PAE 樹脂上述成分所引起的相互作用有礙留存或影響操作性。

進一步的輔助樹脂均勻的分布，樹脂通常被添加到濃漿處，良好的混合對於均勻分布的輔助很重要，所以樹脂通常是添加道具攪拌設備的儲漿槽，有時也會採用分次添加 PAE 樹脂在多個添加點也會幫助樹脂的分佈。添加到濃漿中還可以使 PAE 在造紙系統的早期添加，從而為 PAE 樹脂提供足夠的時間以確保濕強機制的發生。但是，過高的儲存溫度、或過長接觸時間可能發生樹脂的水解。PAE 的水解影響 PAE 賦與濕強的機能和樹脂的結構上的變化如分子量的降低及 AZR 基量的減少(小保方隆夫等人，2005)，並因此影響濕強的發揮(Dunlop-Jones, 1991)。PAE 樹脂在纖維上或微細纖維的低留存，除了低濕強的發揮以外也會發生(1).泡沫的發生。(2).阻塞毛毯。(3).對洋基烘缸的塗層有不良的影響等不良影響(Crisp and Riehle, 2009)。

## (2). 影響 PAE 樹脂反應性的因子

### A. 紙漿纖維的種類對 PAE 樹脂定著的影響

紙漿中的羧基含量依據紙漿的製漿與漂白纖維的製程而異，一般來說，未漂白的硫酸鹽紙漿(UBKP)含有最高的羧基含量對 PAE 樹脂的反應性最高，其後羧基含量的順序依序為漂白的闊葉樹硫酸鹽紙漿、漂白針葉樹紙漿、回收的二次纖維，而以亞硫酸鹽紙漿的含量最低。無元素氯漂白(ECF)流程可較全無氯漂白(TCF)流程可製造紙漿具有較高的羧基含量的紙漿。圖 25 顯示各種紙漿中羧基含量及其對 PAE 濕強樹脂吸附的影響(Crisp and Riehle, 2009)。

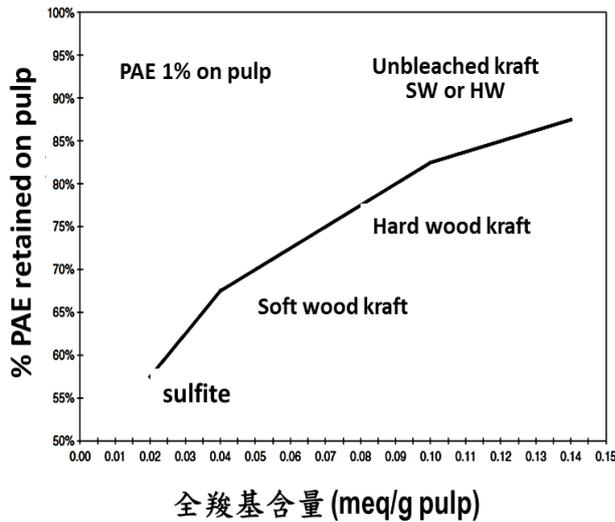


圖 25. 各種紙漿中羧基的含量及其對 PAE 濕強樹脂吸附的影響(Crisp and Riehle, 2009)

磨漿可增加纖維的比表面積，暴露出更多能夠吸附 PAE 樹脂的羧基，而可以提高 PAE 樹脂吸附量，以 UBKP 中最高為顯著。但是，磨漿也會增加紙料中的微細纖維的含量。PAE 樹脂同樣的可吸附在此微細粒子和纖維的陰離子部位。如果微細纖維等微細粒子的留存性不佳則大部分的 PAE 樹脂會因此流失，導致濕強變差。

HBKP 中添加 2% PAE 樹脂所調製之手抄紙以四氧化鐵的化學修飾後，在電子顯微鏡或光學顯微鏡下的觀察，在紙漿纖維重疊(纖維與纖維的接合點)處存在有較多的 PAE，PAE 對紙漿纖維的定著量依紙漿的種類而異，主要是與所用紙漿纖維中的羧基含有量而異(小保方隆夫等人，2002)。

圖 26 為以 CMC 不可逆的吸著在 SBKP 表面而顯示 PAE 的吸著量呈大幅度的增加(Laine et al., 2002a)(Laine et al., 2002b)。若是紙漿的種類一定，PAE 中的 AZR 含量越高 PAE 則定著量越多(小保方隆夫等人，2004)。因此，在足夠的 AZR 基量的 PAE 時，含較多羧基紙漿的纖維上有較多的 PAE 之 AZR 基以離子性的相互作用定著在纖維上。此外，PAE 在纖維與纖維的接合點呈多的存在，是因微纖毛或微細纖維中較多量的羧基存在而顯示 PAE 多量定著的結果。

### B. 漿液中添加羧甲基纖維素(CMC)對 PAE 樹脂定著及濕強機能的發揮的影響

在針葉樹漂白硫酸鹽紙漿(SBKP)的漿液中添加 2-13 mg 的 CMC 是以提升纖維上的羧基，達到降低濕潤紙力增強劑的使用量的案例之一，推論由使用本法改質之紙漿增加纖維上的羧基而達到提升 PAE 樹脂的吸著量(圖 26)，進而達到以較少添加量的濕潤紙力增強劑，也可得到高濕強機能的發揮(圖 27)(Laine et al., 2002a)(Laine et al., 2002b)。

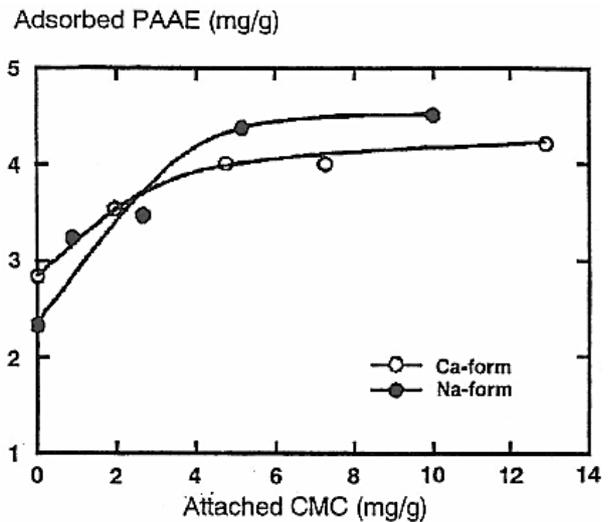


圖 26. 紙漿纖維上 CMC 的吸著對漿料上 PAE 吸著量的影響(小保方隆夫，2004)(Laine et al., 2000)(Laine et al., 2002a)

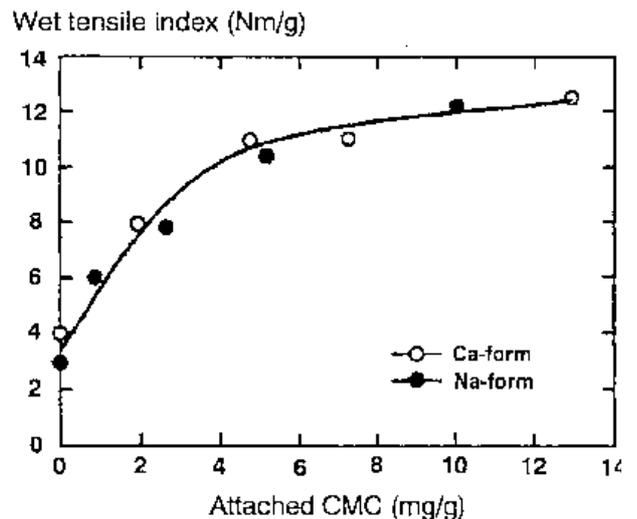


圖 27. 紙漿纖維上 CMC 的吸著對其後 PAE 添加紙匹的濕潤抗張強度的影響(Laine et al., 2002a)(Laine et al., 2002b)

### C. 水的 pH 值對 PAE 樹脂定著及濕強機能的發揮的影響

水的 pH 值可能對樹脂發揮濕強效果的最大影響因子之一。PAE 樹脂的濕強效果發揮以在 6.5-5 之間時最佳。當造紙系統的 pH 值高時，對濕強性能沒有有益的影響。但是，較低的 pH 值下的操作會使 PAE 的留存機制和隨後的自我交聯反應變差，而對 PAE 樹脂賦與濕強度的能力有不利影響。

就留存機制而言，較低的 pH 值實際上可以增加 PAE 的總陽離子性荷電，因為殘留的胺基可以因質子化以產生陽離子電荷。但是纖維上的羧基在低 pH 時發生較低的羧基的解離反應，從而降低纖維的總體陰離子荷電。使纖維對陽離子性樹脂的親和力降低，從而影響留存。

就反應性而言，由於較低的 pH 值使 PAE 分子中殘留的胺基質子化，抑制了樹脂分子主鏈的自我交聯反應，進而抑制了在纖維中和周圍形成樹脂網絡的能力。降低 pH 值也意味著纖維表面上的羧基不會完全解離，而維持羧酸鹽的形態而無法與 AZR 基生成共價鍵而影響濕強的發揮 (Crisp and Riehle, 2009)。

### D. 水的總鹼度對 PAE 樹脂定著及濕強機能的發揮的影響

水的總鹼度 (Total alkalinity) 以碳酸鹽 (Carbonate) 和雙碳酸鹽 (Dicarbonate) 的離子形態存在，對 PAE 樹脂的濕強性能的發揮具有正面的影響。鹼度增加可改善纖維的膨潤性，而可暴露更多具反應性羧基，可改善 PAE 樹脂保留在纖維上並增加共交聯反應的速率。此外，碳酸鹽和雙碳酸鹽也作為 AZR 基反應開環的催化劑提升反應性 (Crisp and Riehle, 2009) (Espy, 1994)。

### E. 水的硬度對 PAE 樹脂定著及濕強機能的發揮的影響

水的硬度可能會影響 PAE 樹脂的濕強性能的發揮。二價陽離子如鈣和鎂會束縛住紙漿中的陰離子性羧基，而降低陽離子性 PAE 濕強樹脂的留存，但水硬度 < 150 ppm 則一般不會發生問題 (Crisp and Riehle, 2009)。

### F. 水中游離氯對 PAE 樹脂定著及濕強機能的發揮的影響

水中游離氯的存在會破壞 PAE 分子骨架中的鍵結，從而降低其分子量和賦予濕強的能力。低分子量樹脂片段無法在紙張形成良好的交聯結構。通常，PAE 樹脂可以耐受最高 1 ppm 的游離氯，高於此濃度時會發生濕強發揮有不良影響。為了控制游離氯使用抗氯劑如亞硫酸鈉、亞硫酸氫鹽、和硫代亞硫酸鹽等，可降低游離氯的含量。但是，這些抗氯劑的含量也可能過高對 PAE 樹脂有不利影響，上述還原劑可將游離氯 (和/或次氯酸鹽離子) 轉化為無機氯離子而影響濕強樹脂的吸附與留存對濕強紙力的發揮效率。

此外，亞硫酸離子會與 AZR 基進行反應在樹脂骨架上形成亞硫酸鹽側鏈，從而降低 PAE 樹脂的骨架上的反應位置而影響反應性。PAE 樹脂通常可以耐受 < 50 ppm 的亞硫酸根離子。大於此值則濕強顯示明顯的降低 (Crisp and Riehle, 2009) (Scott, 1996a) (Scott, 1996b)。

### G. 水中的陰離子垃圾對 PAE 樹脂定著及濕強機能的發揮的影響

溶解性陰離子性鹽導致白水的高導電度，但這些鹽類通常不會干擾陽離子樹脂的保留，但常伴隨被稱為陰離子垃圾的有機溶解性陰離子性物質。這些物質大略是天然存在的有機酸、果膠酸、或製漿和漂白的製程殘留物如木質素磺酸鹽等，容易與陽離子性 PAE 樹脂其形成不溶性複合物。而可能會導致相當大的濕強損失。在可能的情況下紙漿的清洗乙去除多量的陰離子性物質 (Scott, 1996b)。

#### (3). 配合使用其他聚合物以增強 PAE 樹脂的濕強性能的發揮

抄紙白水系統中的陰離子性物質會削弱 PAE 樹脂在纖維上的吸附性，除了添加可以藉由洗滌、添加凝集劑 (或稱固著劑) (Fixing agent)、或陰離子垃圾捕捉劑 (Anionic Trash Catcher) 等控制系統的導電度及電荷。此外，也可額外的加入與 PAE 形成複合高離子性物質的第二種陰離子性聚合物，以提高 PAE 樹脂的留存性從而提高濕強性能。羧甲基纖維素 (CMC) 和陰離子聚丙烯酰胺 (A-PAM) 是添加到造紙體系中的陰離子性 (第二種) 聚合物的典型例 (Crisp and Riehle, 2009)。

在添加 PAE 的抄紙系統中，添加使用 CMC 或 A-PAM 等陰離子性聚合物可藉由在 PAE 樹脂在纖維上產生更多陰離子位置而提高 PAE 樹脂的留存。同時，陰離子聚合物可

以與已經留存在纖維上的 PAE 樹脂作用，也可得到聚合物留存。由第二個聚合物的留存在纖維上導入額外的陰離子位置，從而可以吸引更多的陽離子性 PAE 樹脂，並與之相互作用而留存。上述過程亦導致形成大的聚合物複合離子性聚合物或凝聚體(圖 28)。由於 CMC 和 A-PAM 等聚合物的高分子量而可形成更高分子量的複合聚合物(凝集體)而具有更夠與更遠距離的纖維與纖維間形成架橋反應，而可提高聚合物的留存從而提高濕強度性能(小保方隆夫，2004)。

在添加 PAE 製造濕強紙時與羧甲基纖維素(CMC) 的併用可增加紙張的濕潤強度(Stratton, 1989)，以羧甲基化紙漿(取代度 0.06)進行過剩添加 PAE(對紙漿 3.7%)下製作手抄紙，由手抄紙的 FT-IR 紅外線吸收圖譜中顯示酯鍵結的存在，而推論圖 23 紙漿中的羧基與 AZR 基之間有酯鍵的形成是主要的濕潤紙力發揮機制(Wågberg and Björklund, 1993)。

相反的，小保方等人(小保方隆夫，2004)認為 PAE 類濕強劑的主鏈的末端也存在有相當量的羧基，在添加 PAE 紙張中的 FT-IR 中的酯鍵結的吸收峰也不見得是来自與紙

漿中的羧基間所形成的鍵結，而是 PAE 中 AZR 基與 PAE 分子末端羧基間所形成的酯鍵 (Wågberg and Björklund, 1993)。

另外，圖 28 中 PAE 的本身的自我架橋也是提共發揮濕潤紙的部分機制(Devore and Fischer, 1993)。但是，圖 28 中的各種化學構造的變化與對影響濕潤紙力強度發揮的比例目前尚未明確(小保方隆夫，2004)。特別是在酸性條件下與陰離子性聚丙烯醯胺(A-PAM)的併用顯示相當優良效果，如對乾強之要求也很高的紙種如製造紙管原紙時也被廣泛的進行上述的應用。

如上述，配合使用其他聚合物以發揮所形成量較大的凝集體、亦具有強的凝聚力，也同時也具對濾水性的改善效果，但相對的對交織可能會有不良之影響。

但 PAE 如過剩添加，則紙料系統中之電荷可能會往陽離子性方向移動，對本身及系統中的微細纖維其他添加劑的吸附有不良之影響，但這種狀況下可藉由陰離子的添加而達到某種程度之控制(Andreasson and Wågberg, 2009)(小保方隆夫，2004)。

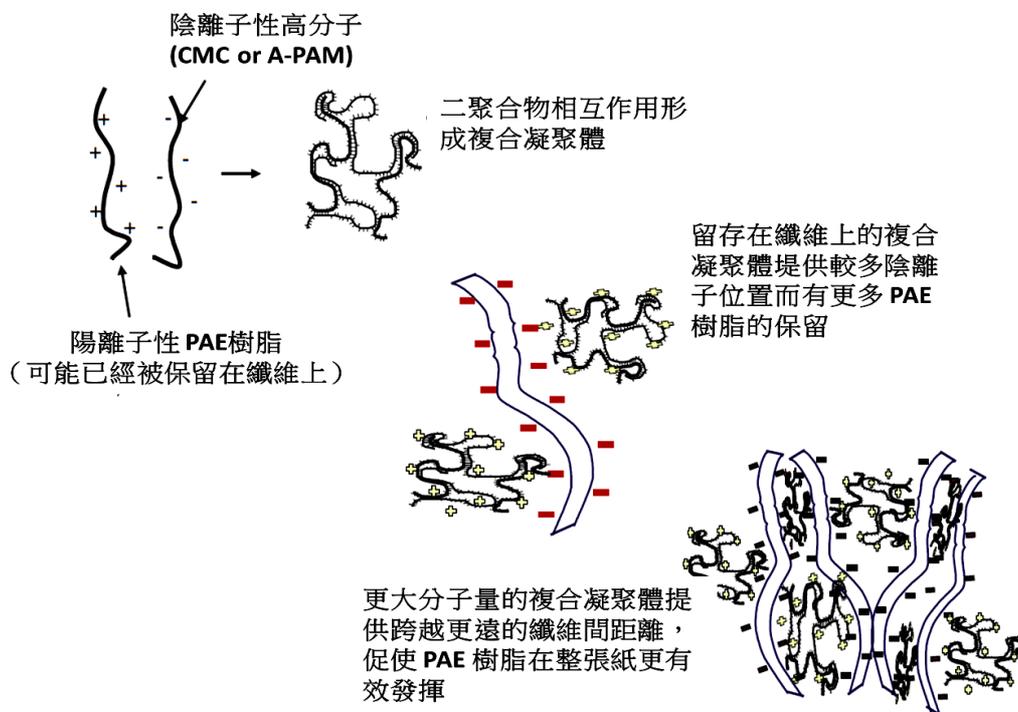


圖 28. 在 PAE 添加的系統添加陰離子性聚合物生成凝集體對增強濕潤強度之機制(Andreasson and Wågberg, 2009)(小保方隆夫，2004)

#### (4).系統中其他化學添加劑的影響

##### A. 染料和螢光增白劑(Dyes and Optical Brightening Agents)

特定等級的紙張需要添加染料和螢光增白劑(OBA)以提供顏色和白度等。屬於陰離子性物質的染料和 OBA 會與 PAE 樹脂形成複合體而降低 PAE 樹脂的效能。陽離子性的染料會與 PAE 樹脂競爭在纖維上的陰離子部位。

在系統中必須同時添加染料和 OBA、PAE 濕強樹脂時，染料和 OBA 的添加點盡可能保持遠離 PAE 樹脂的添加點。添加的順序應該最先添加 PAE 樹脂，其次是 CMC 以改善留存和濕強性能，最後才添加染料或 OBA。如果需要的話，在添加染料或 OBA 時還可以使用固著劑來輔助其留存在纖維表面上。

##### B. 柔軟劑及去鍵劑(Softeners and De-bonders)

對於衛生級別的紙張而言，高度和表面柔軟性是非常重要的性質。在這些等級紙張的生產過程中也常以起皺作業賦與紙張這些特性。添加柔軟劑(Softening agent)和去鍵劑(De-bonding agent)也用來提高紙張的高度和柔軟度。

去鍵劑一般是屬疏水性分子也具陽離子性，藉由破壞纖維與纖維間連接點的作用以增加高度及柔軟度，但會降低紙張的強度。由於這些藥劑通常會添加到造紙系統的濕部與 PAE 分子競爭，以爭取留存在纖維上的陰離子部位。因此，必須詳加考慮添加順序以使兩類添加劑的性能可發揮最大。軟化劑在化學上類似於去鍵劑，但軟化劑是藉由潤滑纖維表面的作用，使紙張的摩擦係數降低和表面柔軟度的提升。軟化劑可以添加到造紙系統的濕端、或以適合的噴霧系統將其噴到紙張的表面上。

當添加到濕端時柔軟劑會干擾纖維與纖維的結合，從而阻礙 PAE 樹脂之濕強發揮。相反的，當軟化劑噴灑到濕紙匹的表面上、或乾紙匹、或複捲時、或加工操作過程中僅對由 PAE 發展的濕強有些微的影響。

##### C. 上膠劑(Sizing Agents)

在某些需要尺寸安定性的紙品，例如在製造液體包裝板等時，PAE 濕強樹脂通常與上膠劑配合起使用。常隨所抄製的紙種和造紙系統 pH 的要求等選擇適當的上膠劑。適合的添加順序是確保功能性化學品發揮最佳性能的關

鍵。在中/鹼性 pH 系統中，在添加使用反應性上膠劑如烷基烯酮二聚體(AKD)或鏈烯基琥珀酸酐(ASA)時，通常先加入 PAE 樹脂。PAE 除了提供濕強以外，還可以作為上膠劑的促進劑。

在酸性 pH 系統中，松香上膠劑和配合明礬使用時，首先加入上膠劑，接著是明礬，然後再添加 PAE 樹脂。在較髒的造紙系統中在添加明礬後再添加 PAE 樹脂較為有利，因具高陽離子性的  $Al^{3+}$  離子可充當陰離子垃圾的捕捉劑以清潔系統而有助於保留 PAE 樹脂。

##### D. 吸水助劑(Absorbency Aids)

PAE 樹脂賦與紙張濕強但會抑制吸水性。使用吸水助劑可降低添加 PAE 樹脂的負面影響。吸水助劑是具有表面活性的再潤濕劑，一般在造紙系統的濕端添加。一般需要相當長的停留時間才能確保與纖維的有效接觸。但也意味著可能會干擾纖維與纖維間的結合並阻礙 PAE 樹脂的濕強發展。

## 五、PAE 濕潤紙力劑的及研究發展及應用趨勢

### (一)、PAE 濕潤紙力劑的最近的研究及應用趨勢

製紙用濕潤紙力劑最近的趨勢根據小保方的總論(小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005), PAE 樹脂為最近最常用之濕強劑等。從 1950 年代被應用為木材接著劑應用之尿素-醛樹脂、三聚氰胺-甲醛樹脂等開始被應用為紙張的內添濕潤紙力劑，但是，目前日本製紙所採用的濕潤紙力劑約 85% 使用 PAE。

此外，在 PAE 合成時使用環氧氯丙烷(Epichlorohydrin)時生成之副產物 1, 3-二氯-2-丙醇(1,3-Dichloro- 2- 7 propanol ; DCP)、單氯丙二醇(Monochloropropanediol ; MCPD)等化合物具毒性廣被指摘，在日本上述物質也被 PRTR 法認定為限制對象物質，目前已有降低上述副產物的 PAE 樹脂製成被開發成功。另外，取代 PAE 的新型濕潤紙力劑的檢討也陸續地進行開發中，濕潤紙力劑研究在目前也是研究的重要議題之一。

(二)、低有毒副產物 PAE 樹脂的開發及應用

1. 第 1 世代 PAE 濕強樹脂

在 20 世紀 50 年代後期原始開發出之 PAE 合成時使用環氧氯丙烷(Epichlorohydrin) 時生成之副產物被指摘在合成時所副產之 1,3 -二氯-2-丙醇(1,3-Dichloro-2-propanol, DCP)及單氯丙二醇(3-chloro-1,2-propanediol, CPD)等化合物具毒性。PAE 樹脂含有超過 1,000 ppm DCP 的 PAE 產品目前被稱之為第 1 世代 PAE 濕強樹脂(小保方隆夫, 2004)(磯貝明 et al., 2005)。

2. 第 2 世代 PAE 濕強樹脂

PRTR 法規限 PAE 水溶液中 DCP 的含量限制在對 PAE 液 1% 以下者可稱之第 2 世代 PAE, 因此, 因應 PRTR 的規定第 2 世代的 PAE 產品被陸續開發上市, 此類 PAE 在日本市場所占的比率逐漸增大, 目前約達 80%。

與第一代樹脂相比第二代世代 PAE 樹脂中具較低 AZR 官能基相對含量而具變差應用效率。PAE 樹脂的開發於 80 年代後期, 藉由調整合成的配方和及合成技術, 而達到更有效的添加環氧氯丙烷。但目前第二代 PAE 濕強樹脂的研發工作仍在繼續進行, 除了降低 DCP 等的含量也探討如何在高分子構造上增加 AZR 官能基量以改善濕強的發揮基能(小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005)。

3. 第 3 世代 PAE 濕強樹脂

英國及德國等歐洲國家對因應 PRTR 法的因應 PAE 產品(即相當於第 2 世代 PAE)廣為應用, 且對食品與接觸可能的紙張其規制更加嚴格, 而有第 3 世代 PAE 產品的開發與登場。依據歐洲的預測在 2009 年以後市場占有率 90% 以上的 PAE 會被第 3 世代產品所取代。

1990 年代開始開發之含有 DCP 及 CPD 濃度低於 1 ppm 的 PAE 產品 被稱為第 3 世代 PAE 濕強樹脂。這類樹脂符合嚴格的最終產品中殘餘 DCP 和 CPD 含量的要求如液體包裝紙板(LPB)和茶葉包裝紙等。常涉及清潔生產製程技術及配合後期的應用技術, 以符合 PAE 產品中殘留的 DCP 及 CPD 的規定(小保方隆夫, 2004)(磯貝明 et al., 2005)。

(三)、PAE 在濕潤紙力發現時化學構造的確認

PAE 是具有包含 AZR 官能基的非均相化學結構的交

聯高分子聚合物。圖 29 中歸納添加在紙匹中定著 PAE 的化學構造的變化。首先, 具有陽離子性的 4 級胺基 PAE 濕強劑分子, 在紙漿漿液中與帶有負表面荷電的長纖維、微細纖維、陰離子性添加劑上的羧基部分形成離子結合定著。接著, 在濕紙的加熱乾燥過程中、甚至在捲取後的殘存熱都能使紙漿中的羧基與 AZR 基反應形成共價的酯鍵(磯貝明 et al., 2005)。

除上述反應以外, PAE 分子的聚丙烯醯胺的主鏈末端上存在有羧基之故, 此末端羧基也可與 AZR 基之間也可能形成酯鍵鍵結。另外, 二相鄰 PAE 分子中的 AZR 基與 PAE 分子中存在之自由 1 級、2 級、3 級胺基與 N - C 間也可能形成氫鍵結合。因而, PAE 不只可能在紙漿纖維上與紙漿中的羧基間形成共價結合, PAE 也可能在分子內、或與近傍其他 PAE 的分子間, 因自我架橋反應形成水不溶的網狀構造。因此, 如圖 29 所示, 添加 PAE 發揮紙的濕潤紙力的機制, 可以推論為全部、或部分由 PAE 中的 AZR 基所導致的化學構造變化所致(小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005)。

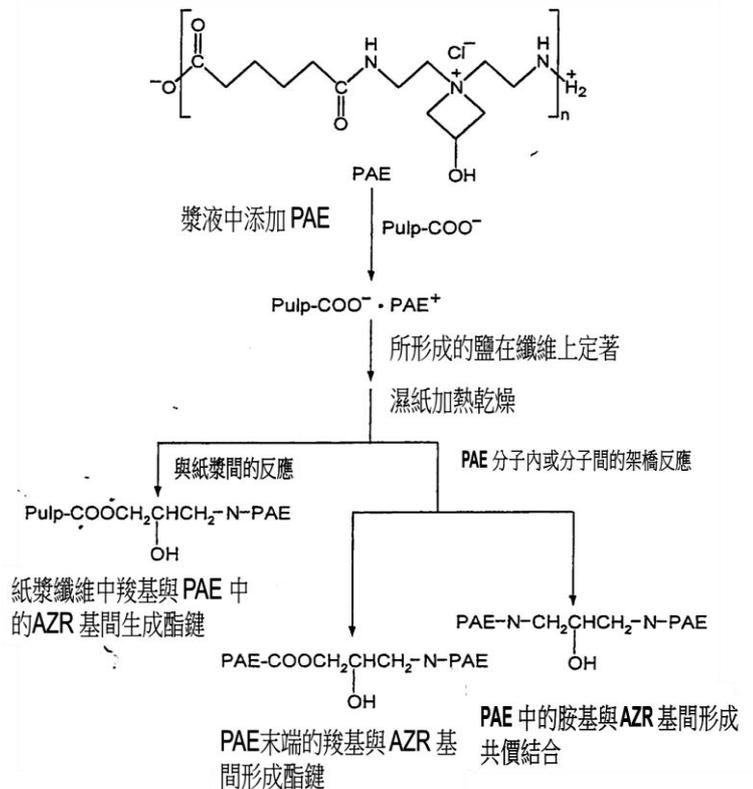


圖 29. 在紙漿上定著的 PAE 在乾燥時的化學構造的變化 (小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005)

#### (四)、PAE 的化學構造 AZR 基量測定及分子量解析方法的建立

小保方等人(2004) PAE 首先針對探討濕潤紙力發現機構進行檢討，探討複雜的 PAE 的化學構造、分子量等在紙漿上的定著的舉動與發揮濕潤紙力間的相關係(Obokata and Isogai, 2004)( Obokata et al., 2005)，及 PAE 的貯存對劣化與濕潤紙力發揮的影響等。

首先，確立 PAE 溶液直接以  $^1\text{H}$ - NMR、 $^{13}\text{C}$ - NMR 進行分析，將 PAE 中每分子的每一個聚醯胺聚胺構成單元中 AZR 基量進行定量與聚醯胺聚胺主鏈中的算術平均聚合度的測定方法。其結果，不管市販品或實驗室或合成品 PAE 中的 AZR 基量均約為每一醯胺-聚胺(Amido-amine)的重複構成單元單元中的 80%弱。特別是實驗室合成所添加之環氧氯丙烷量與重複單元等以相同之摩爾添加合成之 PAE 中的 AZR 基含量約 80%，殘餘的 20%環氧氯丙烷在分子間架橋時、作為衍生副產物的 1,3-DCP 等時所消費(小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005)。

以上述方法定量 AZR 基量，較舊法較不會為 PAE 樹脂溶液中共存的 1,3-dichloro-9-propanol 含有量所影響為其優點。此外，聚醯胺聚胺構成的主鏈的算術平均聚合度市售品約為 11，合成品約 17。也顯示，PAE 中無法忽視量主鏈末端羧基存在。

評估 PAE 的真分子量、分子量分布測定、分子的形狀時，採用富有多角度光散亂檢出器之溶出排除管柱層析裝置(SEC -MALS)(Obokata et al., 2005)。但是，PAE 為 3 次

元架橋高分子，但在分子量測定時使用的標準物質為鏈狀高分子，因此其所測得分子量測試值偏低。

圖 30 為市售 PAE 的 SEC 圖譜，與依據 MALS 所得 PAE 分子的慣性半徑及分子量間所作之關係圖。隨沖提體積的增加 PAE 的慣性半徑與分子量之呈直線性的負相關。

依據上述的 SEC 分析，對應各 PAE 分子慣性半徑顯示出正常的分離出效果。PAE 的溶出圖譜不呈正常的分布而是呈不規則的分布圖，而可推論 PAE 為複雜的架橋高分子，具有不均的化學構造且具寬廣的分子量分布。

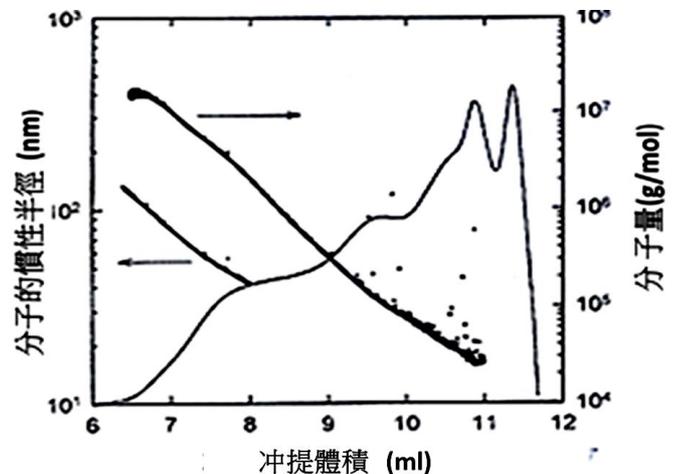


圖 30. PAE 溶液 SEC 圖譜及 MALS 分析所得 PAE 分子的慣性半徑及分子量間之相關關係圖(小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005)

表 2. 市售 PAE，PDADMAC 的重量平均分子量(Mw)，算術平均分子量(Mn)，及高分子分散度(Mw/Mn)的報告值及分析方法(磯貝明 et al., 2005)

試樣	Mw	Mn	Mw/Mn	分析方法及標準物質
PAE	1140000	27000	42	SEC - MALS 法
PAE	228000	9500	5.2	SEC, PVPc
PAE	11000	2100	5.2	SEC, Dextran
PAE	6700	1970	3.4	SEC, PEOandPEG
PDADMAC	663000	12600	5.3	SEC- MALS 法
PDADMAC	400000 ~ 500000	-	-	型錄數據

PDADMAC：Poly(diallyldimethylammonium chloride)；聚二甲基二烯丙基氯化胺

表 2 中顯示,到現在為止市售 PAE 及聚二甲基二烯丙基氯化胺(PDADMAC)的重量平均分子量(Mw), 算術平均分子量(Mn)、及高分子分散度(Mw/Mn)的報告值及所採用的分析方法等的數值(磯貝明 et al., 2005)。使用 MALS 法, 測定市售 PAE 及對照組的市售 PDADMAC 的分子量、分子量分布等。不同來源的 PAE 均顯示與 SEC 溶出圖譜類似均非正常的分布圖, 但分子量由於計算方法的不同而顯示有顯著的差異。但由表 2 可知 PAE 具極寬廣的的分子量分布, 由高度的架橋而具高密度構造的高分子樹脂(磯貝明 et al., 2005)。

(五)、PAE 的化學構造、分子量等的經時變化及對在紙漿上的定著與濕潤紙力的影響

1. PAE 合成對其化學構造及分子量對濕潤紙力發揮機制的印證

PAE 的化學構造隨製備的方法及條件會有若干的差異。在製備 PAE 後的儲存的條件如固形分、pH、溫度等因子, 其 PAE 分子中的 AZR 基量、分子量會隨之變化(小保方隆夫 et al., 2004)。因此必須採用試驗室試驗以檢討確認 PAE 試料的製備方法、並探討其合成時所發生經時變化及變化的程度, 了解上述因子對發揮濕潤紙力增強效果的影響等才可得到最佳的 PAE 以因應使用。

圖 30 顯示 PAE 溶液 SEC-MALS 的層析圖譜及在各合成時間階段的沖提體積、分子量及分子的相對慣性半徑, 顯示 PAE 溶液的分子量分布範圍很廣, 且隨分子量的增大其分子的相對慣性半徑呈增大的現象。

為了確認 PAE 的分子量及 PAE 中每一個醯胺-聚胺 (Amido-amine)構成單元中的 AZR 基含有量、PAE 內添紙張的濕潤紙力發揮的現象及 PAE 在紙張上的定著的舉動間的相關關係。因而依據如圖 31 所示的手法及順序, 在 PAE 合成的階段(依據合成時的時間進行), 在設定合成時間階段進行 PAE 合成中間體的取樣如 Fr0~Fr6, 且分別以 <sup>1</sup>H-NMR 法測定 AZR 含有量、及以粒徑排除層析法(SEC)、SEC-多角光散射(SEC-MALS)法測定各 PAE 試樣的分子量(小保方隆夫, 2004)。

圖 31 中也同時顯示在合成過程中 PAE 試樣粘度(分子量)的經時變化, 圖中顯示隨合成反應時間的進行及溫度的提升, PAE 溶液的黏度與濃度同時呈提升的趨勢, 在反應溫度加溫到 65°C 以上時 PAE 反應溶液的粘度呈急遽的增

高, 確認在此階段時 PAE 有高分子化反應的進行, 而推論在此時因 PAE 分子間的架橋反應而使 PAE 高分子化(小保方隆夫, 2004)。

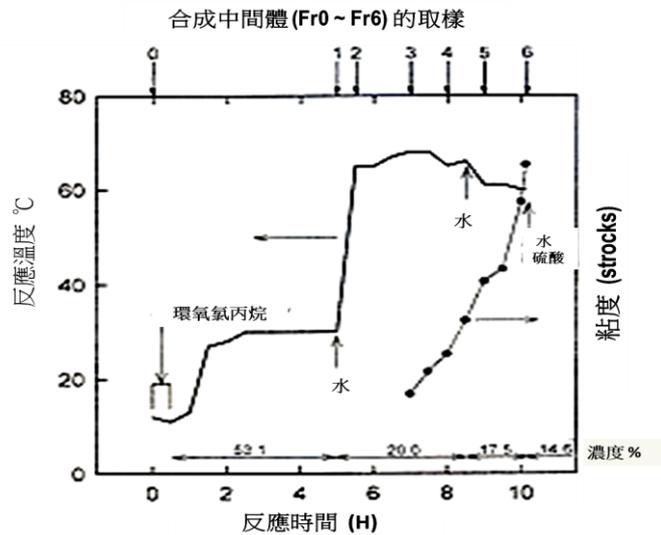


圖 31. PAE 合成的溫度及製程溫度的控制對反應液粘度變化的影響及中間體(Fr0~Fr6)的取樣(小保方隆夫, 2004)(磯貝明 et al., 2005)

圖 32 中顯示如圖 31 取樣之 Fr0~Fr6 各 PAE 中間體的 SEC 溶出圖譜, 由溶出圖可確認隨取樣的順序 Fr.0~Fr.6, PAE 個取樣溶液呈現往高分子量側移動的趨勢, 說明 PAE 溶液隨反應時間的經過呈現往高分子化側移動。

以 SEC-MALS 法所得各 PAE 中間體的重量平均分子量(MW)與 PAE 合成的反應時間為橫軸作圖如圖 33。圖 33 中的分子量的變化圖與圖 30 中的粘度變化趨勢一致, 均在在反應 8 小時後 (此時反應溫度約 65°C 或以上)呈最大值。

比較圖 31 與圖 33, 可確認反應溶液加熱到 65°C 時(反應時間約在 6 小時起)呈現有急遽高分子化反應的發生, 在圖 33 中也顯示濕潤紙力發揮與 PAE 的分子量呈正相關。

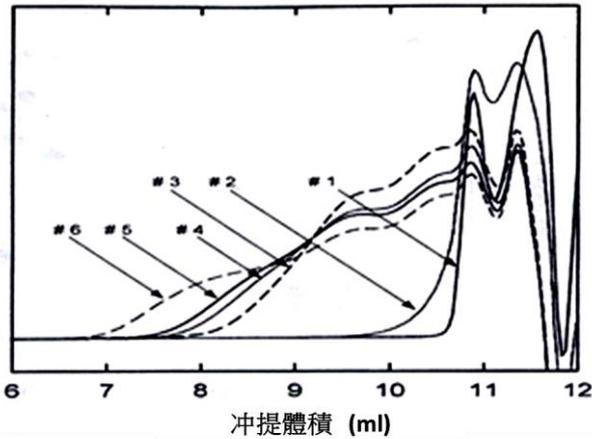


圖 32. PAE 合成中間體的 SEC 溶出圖譜(小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005)

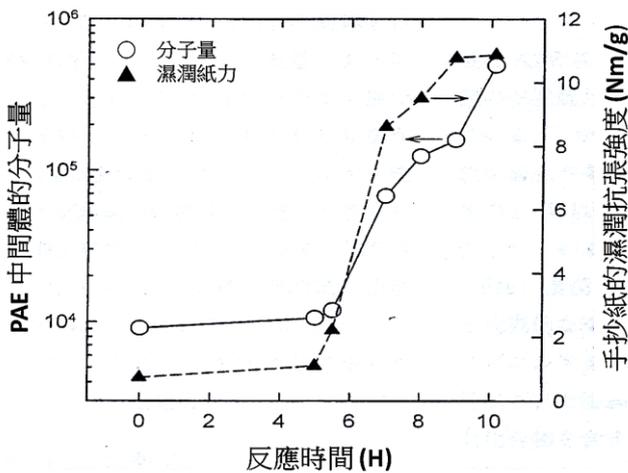


圖 33. PAE 合成時中間體的分子量與分別添加 PAE 中間體 0.3%時對手抄紙濕潤紙力發揮的影響(小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005)

與上述相對的，如圖 34 中顯示 PAE 高分子中間體中的每個的構造單元中的 AZR 基含量對 PAE 在紙漿纖維的定著量的影響。隨反應時間的進行，PAE 陽離子性高分子中的 4 級胺基 AZR 的生成量增加，而可顯示在具陰離子性紙漿纖維上的靜電的性定著量的提升而有較高的留存效率。

PAE 合成時隨反應時間的進行，PAE 高分子中的 AZR 基的含量呈增加的趨勢，自反應時間 5 小時起 AZR 基開始形成，在約 8 小時的反應(此時反應溫度約 65°C 左右或以

上) 達最高值。如圖 30 與圖 34 隨著反應溶液的加熱達 60-70°C 時 AZR 基在 PAE 分子鏈上呈最大的連結，其最大含量約為 PAE 合成中間體的構成單元 80% 的 AZR 基。更由於 AZR 基可與 PAE 分子中的 2 級胺基、3 級胺基間級分子末端羧基間的的交聯反應(如圖 34)促使 PAE 高分子進行急速的高分子化。

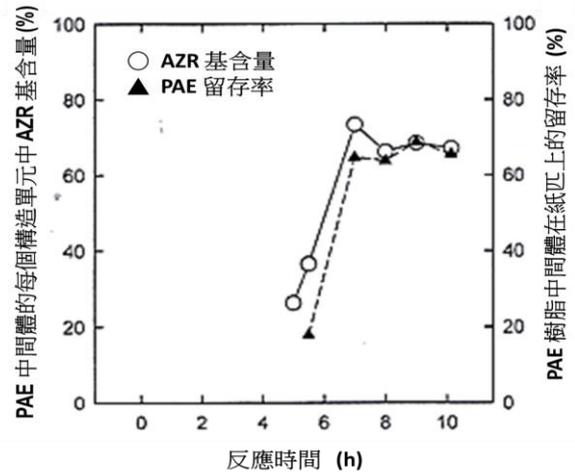


圖 34. PAE 高分子中間體的每個的構造單元中的 AZR 基含量及對 PAE 在紙漿纖維上留存率的影響(小保方隆夫, 2004) (磯貝明 et al., 2005)

添加 PAE 濕強劑中間體的手抄紙的濕強的發揮則與分子量的大小呈正相關。根據上述如圖 30 與圖 32 的結果，可推論如在合成後將 PAE 樹脂中所含之低分子量部分去除，以得到較高分子量及較集中的分子量分布之 PAE，在較低添加量下就可能得高效率的濕潤紙力賦與效果。

上述如圖 33 與圖 34 的結果雖然無法直接解明 PAE 在紙上發揮濕潤紙力的機制，但是 PAE 的分子量及 AZR 基量對是影響濕潤紙力的發揮機制應可相當稱度的理解。此外，由 PAE 分子中的 AZR 基與 PAE 分子末端的羧基間、或是與另一 PAE 分子的羧基間的架橋反應是 PAE 分子的高分子化的結果，PAE 分子中 AZR 基含量與留存率間呈正相關而左右濕強紙力的發揮，推論除了 PAE 分子中的 AZR 基與纖維中或纖維末端所形成的耐水性酯鍵(如圖 29)之外，上述交聯反應也是 PAE 分子發揮濕強的機制之一。

根據上述之分析可將 PAE 合成步驟上的胺基與環氧氯丙烷結合生成 3-羥基氮雜環丁烷官能基(3-hydroxypropyl polyamidopolyamine)，俟反應溫度達 65-70°C 才會生具有 AZR 基的 PAE 樹脂，隨後架橋交聯反應使 PAE 達到高分子化(小保方隆夫, 2004)(磯貝明 et al., 2005)。

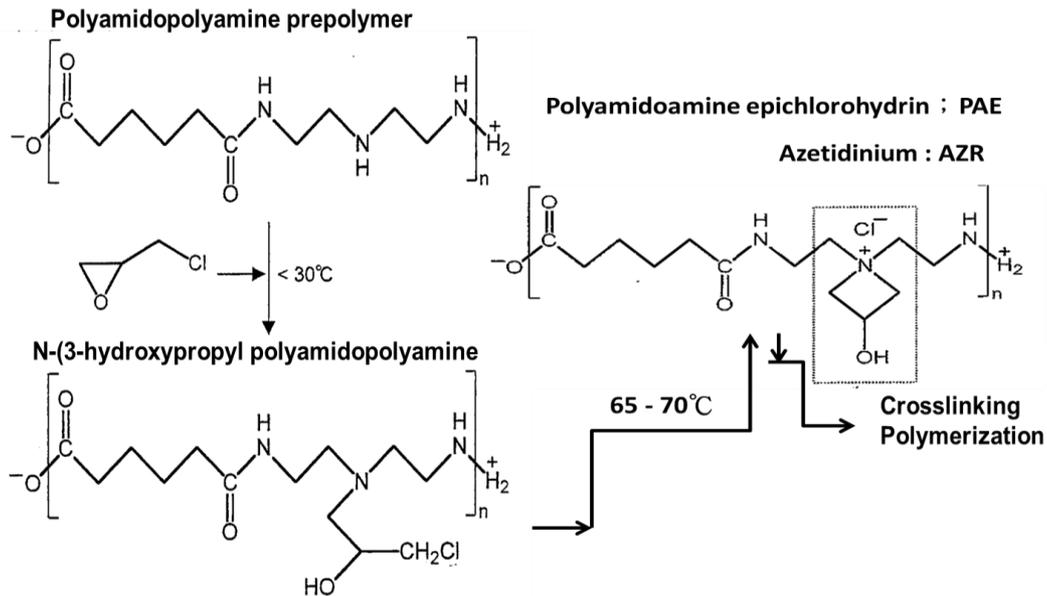


圖 35. PAE 合成時縮合反應概要(小保方隆夫, 2004)(磯貝明 et al., 2005)

(六)、PAE 的化學構造、分子量等紙漿上的定著對濕潤紙力發揮的影響

(1). 添加 PAE 後對紙張中的纖維在形態上的變化

在針葉樹未漂硫酸鹽紙漿漿液中添加 2% PAE 濕強劑後所調製的紙張上之平均細孔孔隙的孔徑約為 8.4 nm，PAE 無添加紙張的平均細孔孔隙的孔徑約為 9.5 nm，前者較後者約縮小 12% 左右。此外，添加 PAE 後紙漿的保水值(Water Retention Value；WRV)約降低 12%，上述結果顯示由於 PAE 添加、吸著而導致纖維的吸水膨潤得到抑制之故(Häggkvist, 1998)(小保方隆夫, 2004)。

(2). PAE 的化學構造、分子量等對在紙漿上的定著與濕潤紙力的發揮

此外，若將 PAE 依分子量的高低分割幾個劃分，在 PAE 在 pH = 8 時，陽離子的離子濃度在分割前為 1.3 meq/g，高分子量的劃分部為 2.1 meq/g，低分子量的劃分劃分部為 1.0 meq /g，分別將上述不同分量的各劃分添加到漿料後抄製成紙張，雖然各樣品的細孔孔徑或保水值沒有明顯的差異，但各劃分樹脂添加組的濕潤抗張強度則顯示明顯的差異(圖 36)。顯示在不同分子量劃分部 PAE 在纖維上的定著量產生差異，此差異與分子量的高低同時影響對濕潤強度的提升(Obokata et al., 2005)。如上述，PAE 的添加使紙張

的保水值降低的現象在 HBKP 纖維原料上也被確認。PAE 的添加使紙張的細孔徑變小、保水值降低等現象，推論此現象應與影響濕潤強度的提升產生關連性，但則尚未解明，值得進一步探討。

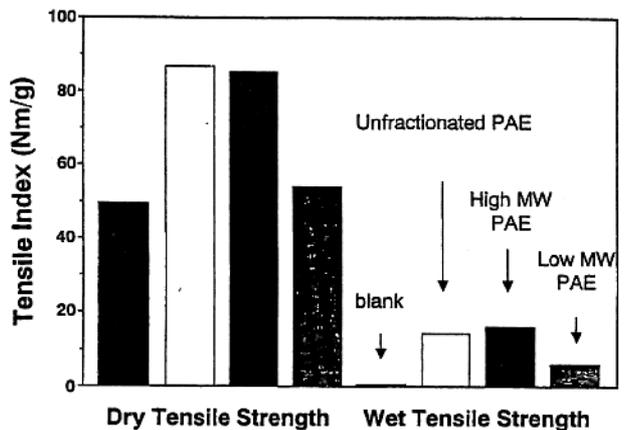


圖 36. PAE 中的各分子量劃分部與抗張強度間的相關(小保方隆夫, 2004)

六、PAE 以外的其他濕潤紙力劑

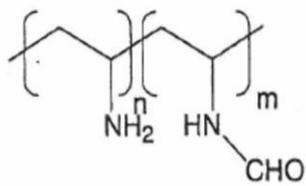
只靠促進或增加纖維間氫鍵結合的形成之 PAM、澱粉、PVA 類等乾燥紙力劑等對濕潤紙力發揮效果很低。因此，為了發揮前述的濕潤紙力劑的濕潤紙力發現機制，濕潤強度添加劑的成分(以 PAE 為例)與紙漿纖維之間形成在

水中安定之共價結合，由添加劑成分本身化學構造的變化、對水安定的定錨作用使纖維間結合安定化、及添加劑成分需要有對乾燥時在纖維間形成之氫鍵結合部分產生對水的保護性的作用的機能。PAE 因含有具有能可產生化學構造變化的反應性 AZR 官能基，而可滿足上述發揮濕潤紙力的條件(如圖 29)。

但是，為了因應環境問題尋求替代 PAE 製品的基礎研究為目的，提案出數種 PAE 以外的濕潤紙力增強劑。如不含低分子有機氯化化合物的濕潤紙力增強劑如聚乙烯胺 (Polyvinylamine ; PVAm)(圖 37a)、聚乙烯亞胺(PEI ; Polyethyleimine)(圖 37b)、殼聚醣(Chitosan)(圖 37c)、含有

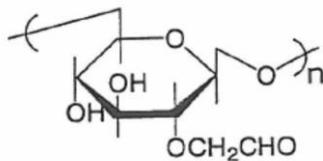
醛基化合物如葡聚醣醛(Dextranaldehyde)(圖 37d)、及代表性的聚羧酸(Polycarboxylic acid) 類化合物之丁烷四羧酸 (Butane tetracarboxylic acid resin)(圖 37f)及丁烯二酸樹脂 (Maelic acid resin)(圖 37e)為等濕強劑常被提出探討，上述各種濕強劑在應用上各尚有其固有的問題點，未經充分克服則無法大量使用，而或僅能在特殊用途上限定使用(小保方隆夫，2004) (磯貝明 et al., 2005)。

另外，由紙漿的改質不使用濕潤紙力增強劑，或降低濕強劑使用量等得到濕強效果的手法的開發，部分研究結果已經被實用化，今後的發展的趨勢廣受注目(磯貝明 et al., 2005)。

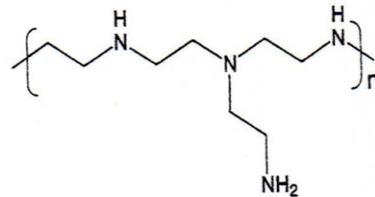


聚乙烯胺 (PVAm ; Polyvinylamine)

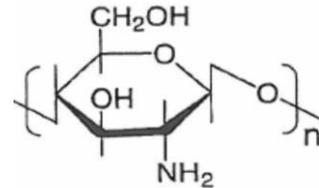
$$n = 100, m = 0$$



葡聚醣醛 Dextran aldehyde



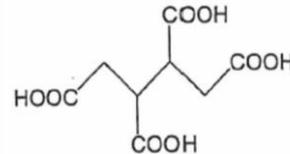
聚乙烯亞胺 (PEI ; Polyethyleimine)



殼聚醣 Chitosan



丁烯二酸樹脂(Maelic acid)



1,2,3,4-丁烷四羧酸( Butane tetracarboxylic acid)

圖 37. 不會生成低分子有機氯化化合物(AOX)的濕潤紙力增強劑化學構造(小保方隆夫，2004)

### 1. 聚乙烯胺 (Polyvinylamine ; PVAm)

聚乙烯胺 PVAm (圖 37a)為 BASF 在 1955 年開發出的濕潤紙力增強劑，近年來因不含甲醛、低分子有機氯化化合物、變異原物質添加藥劑的虛情，以宣稱「環境及人類溫和」之濕潤紙力增強劑才受注目。作為應用為取代 PAE 之

濕強劑之不含有氯有機化合物的濕強劑最近廣為注目。

在實驗室的手抄紙試驗的檢討結果，較 PAE 對濕潤紙力發揮效率低。使用廢紙紙漿抄造衛生紙的實機試驗結果，顯示添加 PVAm 對濕潤紙力增強效果與 PAE 約略相同水準。但使用 PVAm 時白水中吸附性有機氯化化合物(AOX: Adsorbable Organic Halogen)的含量與使用 PAE 時比較，呈

大幅度的降低甚至接近於零(Pelton and Hong, 2002)(小保方隆夫, 2004)。

雖然以 PVAm 含浸新聞用紙時, 無論乾燥的溫度的高低(從室溫 ~ 120°C) 其紙匹的濕潤強度 約略可發揮相同水準。但是, 以使用 100% 加水分解之 PVAm, 在添加率在小於 1% 時, 以在 120°C 乾燥者較室溫乾燥者可明顯的發揮高濕潤強度效果。

此外, 含浸及再濕潤時時的 pH, 在 pH=3.5 與在 pH=7 時的濕潤強度約略相同, 但在 pH = 10 時可得到較高的乾強。PVAm 的濕潤紙力發現機構尚未完全解明, PVAm 水溶液在 105°C 乾燥後所形成的氣乾膜易溶於水, 而推論 PVAm 本身不會進行自我架橋反應。因此, 紙匹中若含 PVAm 所形成化學結合, 是來自與紙漿纖維間所形成。

PVAm 的濕潤紙力發現機制目前正由多現在各研究單位檢討中, 因具 1 級胺基, 與同具 1 級胺基的殼聚醣同樣的具有濕潤紙力增強的賦與機能, 由於紙漿中有微量存在的醛基所形成共價結合推論為濕潤紙力發現機構。但是, 該試驗中使用紙漿中無醛基的紙漿時也同樣的觀察到同等的濕潤紙力的發揮, 因此必須排除 Schiff base 鹼基生成 R-N=CHR' 或 R-N=CR'R'' 構造以外的濕潤紙力發現機制。一般, PVAm 添加紙張不必避加熱也能發揮的濕潤紙力, 但是添加全部的醯胺基全部水解成氨基的 PVAm 在紙匹上加熱處理確認有濕潤紙力提升的現象。上述的各種實驗數據可做為解明添加 PVAm 濕潤紙力發現機構的關鍵(磯貝明 et al., 2005)。

### 2. 殼聚醣 (Chitosan)

甲殼類的殼存在有多的幾丁質, 將其去乙醯化(Deacetylation)後所得到的物質稱之, 其毒性極低、為生分解性材料, 是一具抗菌及防黴劑機能之對環境溫和的物質(圖 37 d)。

殼聚醣在紙漿上的定著是殼聚醣中的 1 級胺基與紙漿中的羧基間藉由離子間的相互作用定著, 殼聚醣在 HBKP 上的定著量在 pH 5.5~8.5 範圍內, 在對紙漿添加量 10 mg/g pulp 以下其濕潤強度幾乎不變。在製造裱面紙板用紙漿中添加 1% 殼聚醣後, 其濕潤強度較空白組約可增大 2.5 倍, 但殼聚醣的濕潤紙力發揮的機制目前仍然不明(小保方隆夫, 2004)。

### 3. 其他含有醛基的濕強劑葡聚醣醛

葡聚醣醛(Dextran aldehyde)(圖 37c), 本身不具發揮濕潤紙力的潛力, 將葡聚醣半縮醛與紙匹含浸處理。在 pH=3 時較 pH=8 可得到較高濕潤強度。在含浸紙匹乾燥時可發揮濕潤強度, 幾乎不受乾燥時的溫度(室溫~120°C)影響。濕潤強度隨含浸時的葡聚醣醛濃度越高、醛基的取代度越大而增大, 換句話說, 與含浸後紙匹中的醛基的含有量呈正相關。葡聚醣醛與紙漿纖維的氫氧基、或與半縮醛等反應形成縮醛結合始發揮濕潤強度, 再濕潤時水的 pH 低則會急速的降低濕潤強度, 約略在 1 小時後會降低為與控制組相同的水準。

如圖所示, 如具有分子內醛基的乙二醛變性聚丙烯醯胺樹脂(Glyoxalated Polyacrylamide Resins, G-PAM)及雙醛基澱粉(Dialdehyde Starch)。醛基在水溶液中水分子與形成水和型半縮醛。使添加劑成分在濕紙中留存, 更在濕紙的加熱乾燥過程中紙漿纖維表面的纖維素、半纖維素的羥(氫氧)基與濕強劑成分中的醛基間可能因形成半縮醛(Hemiacetal)結合而發揮濕潤紙力。半縮醛結合在水存在下為可逆反應之故, 若添加雙醛澱粉在長時間水浸漬則濕潤紙力常呈降低的現象。由對紙賦與濕潤紙力的效率的觀點目前尚無超過 PAE 的濕潤紙力劑開發成功。

### 4. 聚羧酸(Polycarboxylic acid)類化合物

檢討對環境溫和的濕潤紙力增強劑 1,2,3,4-丁烷四羧酸(Butane tetra-carboxylic acid)(圖 37f)對濕強的提升效果, 發現只有以含浸法使用可能改善濕強的效果、且價格高、發揮濕潤強度必須在 120°C 以上的處理溫度下羧基方能與紙漿纖維中的氫氧基進行酯化反應, 但處理後紙張變脆等多的缺點。為了改善紙張變脆的缺點, 檢討改用馬來酸(Melic Acid; MA)的聚合物(圖 36e), 由 MA 酸聚合物與聚乙烯醇(PVA)的併用等可呈改善的趨勢, 但需要高處理溫度相等關的問題尚未解決。

### 5. 聚乙炔亞胺(Polyethyleneimine)樹脂

乙炔亞胺(Ethyleneimine)在酸觸媒下很容易聚合成無色、或微黃色的高分子溶液, 此陽離子性黏液即 PEI 樹脂, 圖 36 為 PEI 合成之化學反應式。PEI 離子化合物中含有 1:2:1 比例的一級胺基、二級胺基、三級胺基, 在水中帶陽電性可與帶負電的纖維表面上、或微粒子的羧基吸著。PEI 樹脂具有同時改善乾強、濕強的效果, 與上述 UF 樹脂、MF 樹脂或 PAE 樹脂的主要不同點, 是 PEI 樹脂不需硬化即可賦與紙張濕潤強度。

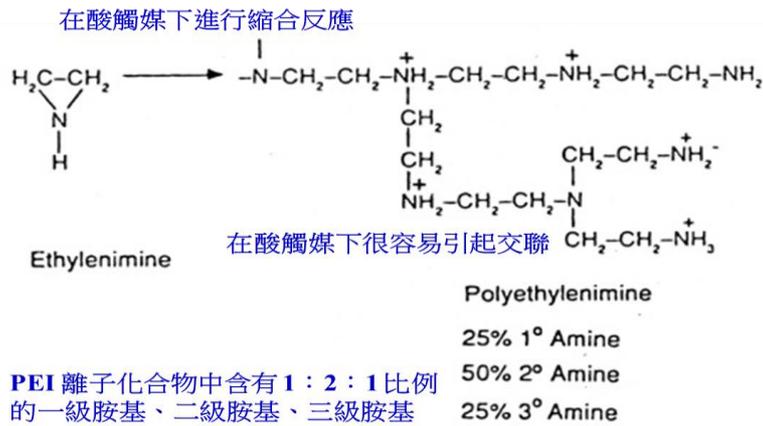


圖 38. 合成 PEI 樹脂的化學反應式

PEI 樹脂在紙漿上的定著是藉由與纖維上的陰離子性基，尤其是與羧基的結合而達到定著的目的。PEI 中存在的二級胺基陽荷電與纖維上陰電荷之間，由於靜電吸引力而達到在紙漿上之定著。因此紙漿中的陰離子若能完全呈解離狀態則愈佳，因此，抄紙時紙料的 pH = 6 ~ 9 時為最適合。表 3 為 PEI 在各種紙漿上之定著性。表 4 顯示 pH 對添加 PEI 後對紙張乾強與濕強性能發揮之影響(白井征之，1985)。

表 3. PEI 在各種紙漿上之定著性(白井征之，1985)

紙漿的種類	PEI 對紙漿之定著率(%)
未漂 SP (高木質素含有率)	3.10
未漂 SP (低木質素含有率)	1.90
未漂 KP	2.43
漂白 SP	2.08~2.68
α-纖維素(漂白 SP)	0.81
溶解紙漿	1.12
漂白棉絨紙漿	0.72

PEI 添加量：對紙漿 5%

表 4. pH 對 PEI 濕強性能發揮之影響(白井征之，1985)

抄紙 pH	裂斷長(km)		濕強/乾強比(%)
	乾燥時	濕潤時	
未添加	3.40	0.17	5.0
3.6	5.43	0.86	15.8
5.3	5.49	0.92	16.8
7.3	6.26	1.04	16.6
8.2	6.13	1.13	18.4
9.9	6.07	1.35	22.2
11.3	6.05	1.27	21.0

(BSP、游離度 300 CSF，添加量 2.0%)

## 七、不使用濕潤紙力增強劑發揮濕強的方法 - 使用 TEMPO 觸媒氧化纖維

不使用濕潤紙力增強劑發揮紙張強濕性質的案例，如闊葉樹漂白硫酸鹽紙漿(HBKP)以 TEMPO 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl radical)觸媒進行氧化反應，氧化後紙漿中羧基量約增加為相當為 HBKP 的 2 倍之 0.12 mmol/g 的手法。

利用本方法改質之紙漿製作出的紙張可提升濕潤抗張強度(Kitaoka et al., 1999)。推論其理由為在 TEMPO 觸媒氧化的前階段，葡萄糖單元 C6 位置上所生成之醛基可與紙漿纖維的氫氧基間形成半縮醛(Hemiacetal)結合之故(蘇裕昌，2011)。假使所使用的紙漿的種類相同，則依 PAE 中的 AZR 基量越高，纖維上的 PAE 的定著量也越高。PAE 中的 AZR 基量與紙漿纖維中的羧基間因離子性的相互作用而在紙漿纖維上定著。因而推論，PAE 在纖維與纖維間的接合點多量存在是因微纖毛部分或微細纖維上等的羧基含量較多量存在而有較多量的 PAE 定著。

### (一)、TEMPO 觸媒氧化紙漿纖維製備手抄紙的濕潤紙力發揮

以內添紙力劑進行紙張的濕潤紙力提升，相對的在紙漿側的進行改質而賦與紙張濕潤紙力，或提升濕潤紙力劑添加效率的探討也同樣的被進行(Kitaoka et al., 1999)。如漂白牛皮紙漿在高溫、高濃度下添加低置換度的 CMC，藉由物理性的靜電吸著在紙漿表面以增加羧基量，結果可提升 PAE 的定著量，賦與提升 PAE 對濕潤紙力效率(Laine et al., 2000)(Lindstrom et al., 2002a)(Laine et al., 2002b)。與其相似的，Kitaoka 等人及 Saito 等人以 TEMPO 觸媒氧化進行進行紙漿的化學改質，發現上述處理可調控紙張物性(Kitaoka

et al., 1999)(Saito and Isogai, 2005)(Saito and Isogai, 2007)。

闊葉樹漂白硫酸鹽紙漿等天然纖維素纖維的懸浮液中，添加適當量的觸媒 TEMPO 與溴化鈉(NaBr)後，再添加所定量次氯酸鈉，在常溫、pH=10.5 左右、攪拌數分~數十分鐘，進行 TEMPO 觸媒氧化反應，反應後可高效率的在纖維素纖維及微纖毛表面表面導入羧基及醛基，且天然纖維素的纖維形態、微纖毛構造、結晶化度、結晶尺寸等完全不會因 TEMPO 觸媒氧化有所變化(Saito and Isogai, 2004)。

纖維素纖維的 TEMPO 觸媒氧化反應僅對 C6 位置的 1 級羥(氫氧)基氧化，在往羧基變化前一定會經由 C6 位置醛基的中間體構造。天然纖維素纖維在 TEMPO 觸媒氧化後，明確的顯示氧化纖維素纖維中安定存在有相當量的 C6 位置的醛基。換句話說，天然纖維素纖維的 TEMPO 觸媒氧化反應，僅會在纖維素微纖毛表面可高效率的導入高密度的羧基或醛基，是一極特異的纖維素纖維表面化學改質的方法。實際上，由變化加重 TEMPO 觸媒氧化時的次氯酸鈉添加量由對紙漿添加量自 0.00~0.60 mmol/g 時測定氧化紙漿中的醛基量、羧基量及測定紙漿回收率，結果如圖 40 所顯示，隨著氧化條件增強，紙漿中羧基量與醛基量呈現明確增加，但此時對紙漿的收率損失極低(小保方隆夫，2004)(齊藤繼之 和 磯貝明，2005)(磯貝明 et al., 2005)。

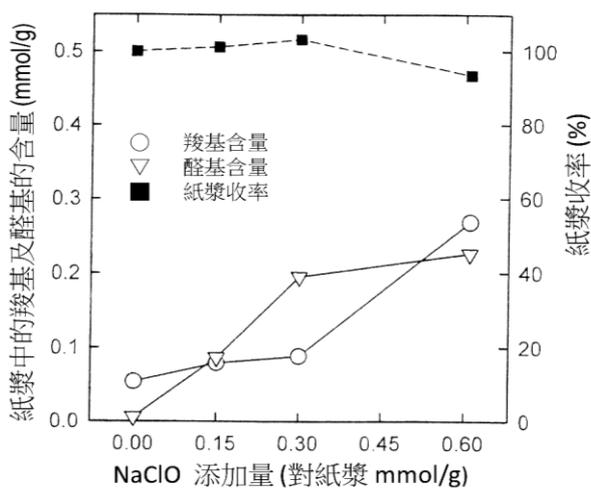


圖 39. HBKP TEMPO 氧化時 NaClO 添加量對羧基醛基生成量及氧化纖維的收率的影響(小保方隆夫，2004)(齊藤繼之 和 磯貝明，2005)(磯貝明 et al., 2005)

闊葉樹漂白牛皮紙漿經上述 TEMPO 觸媒氧化後，以氧化紙漿製作之手抄紙，其乾燥強度僅有約略的上升，但濕潤紙力在最適的次氯酸鈉添加量時有濕潤紙力最大的提升(Kitaoka et al., 1999)(Saito and Isogai, 2005)。在最適 TEMPO 氧化條件下調製之氧化紙漿以 NaBH<sub>4</sub> 還原、或以 NaClO 氧化則所抄製之手抄紙則消失濕潤紙力發揮。

由含有醛基的高分子添加劑對濕潤紙力的賦與濕強能力及機制，可推論 TEMPO 觸媒氧化紙漿中所存在的醛基量，對濕潤紙力的發揮呈正的相關關係。

由測定添加量次氯酸鈉 TEMPO 氧化紙漿中的醛基與羧基官能基量(如圖 39)兩種官能基量皆呈增加的趨勢。但雖僅測定氧化紙漿表面的醛基量，約略與濕強紙力的變化呈相關，圖 40 的濕潤紙力極大值與醛基量呈對應關係。

因此，TEMPO 觸媒氧化紙漿的濕潤紙力的發揮機制可推論如圖 41 所示。以 TEMPO 氧化條件在紙漿在紙漿纖維表面上可生成最大的醛基量的紙漿，在抄製紙匹時，在纖維與纖維間形成最多的半縮醛結合而發揮最大的濕潤紙力。若增加次氯酸鈉添加量紙漿纖維表面的醛基會被進一步氧化為羧基，因而在纖維間無法形成半縮醛，結果其濕潤紙力較低如圖 39。

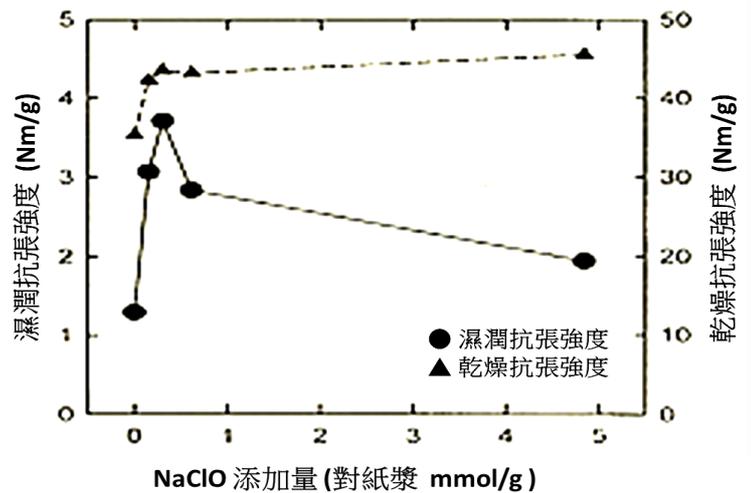


圖 40. Tempo 氧化時 NaClO 處理濃度對處理紙漿抄製手抄紙強度的影響(齊藤繼之 and 磯貝明，2005)(磯貝明 et al., 2005)(小保方隆夫，2004)

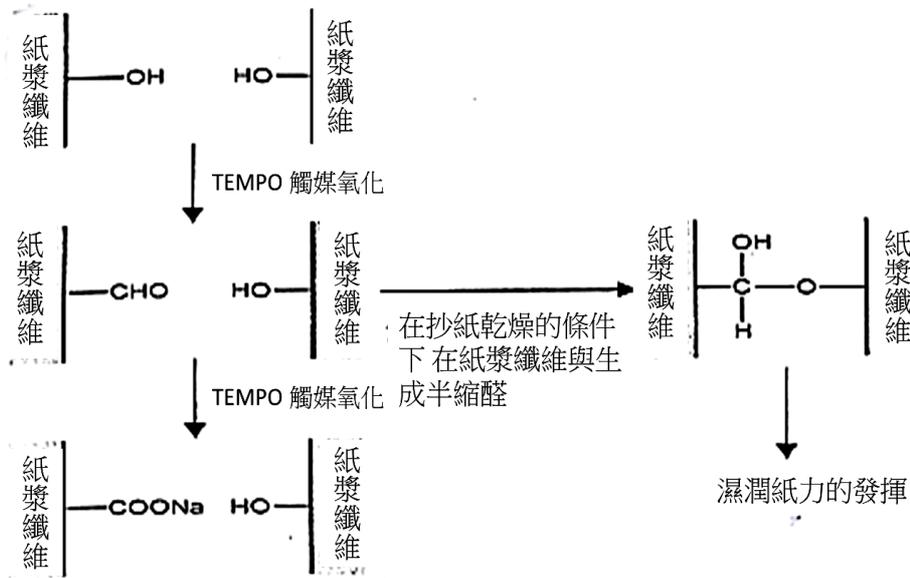


圖 41. 以最適 TEMPO 氧化纖維手抄紙中纖維間半縮醛形成而發揮濕強紙力的機制及過度 TEMPO 氧化使濕強紙力衰退的機制(齊藤繼之 and 磯貝明, 2005)(磯貝明 et al., 2005)(小保方隆夫, 2004)

(二)、TEMPO 觸媒氧化紙漿與其他高分子添加劑對濕潤紙力的提升效果

如上述，以最適條件之輕微的 TEMPO 觸媒氧化處理闊葉樹漂白牛皮紙漿所調製之手抄紙可明確的具有濕潤紙力的提升上效果如圖 39、圖 40。但是，此時發最大濕潤紙力僅與對紙漿添加 PAE 0.1% 左右時的濕潤紙力相若，當有需求要更高濕潤紙力時，嘗試檢討使用 TEMPO 觸媒氧化紙漿配合添加硫酸鋁、或高分子藥品的組合可期望得到有高的濕潤紙力。

如圖 42 所示，在抄紙時添加硫酸鋁可觀察到對照組的未理紙漿與 TEMPO 觸媒氧化紙漿同時明確顯示濕潤紙力提升效果。來自硫酸鋁的低分子到高分子的各種陽離子性鋁化合物，在對照組及 TEMPO 氧化紙漿中的羧基與水存在的在下，形成低解離度的鋁塩。上述添加硫酸鋁與羧基生成的鋁塩在紙匹中呈對水安定的離子結合在紙漿纖維與纖維間存在，結果導致有濕潤紙力的提升(磯貝明 et al., 2005)(小保方隆夫, 2004)。

在 TEMPO 觸媒氧化紙漿漿液中添加 PAE、PVAm、陽離子性聚丙烯醯胺(C-PAM)所抄製的手抄紙中均可確認其紙匹的濕潤紙有顯著的增強效果(如圖 43)。特別是，原來紙漿液中添加不具濕潤紙內提升效果的 C-PAM，也得到分別添加 PAE、PVAm 紙匹匹敵的濕潤紙力提升效果值

得進一步探討。推論其原因，可能是在 C-PAM 中的聚丙烯醯胺基與 Tempo 觸媒氧化的紙漿纖維表面上所導入的醛基間形成類似半縮醛構造的共價結合所導致。

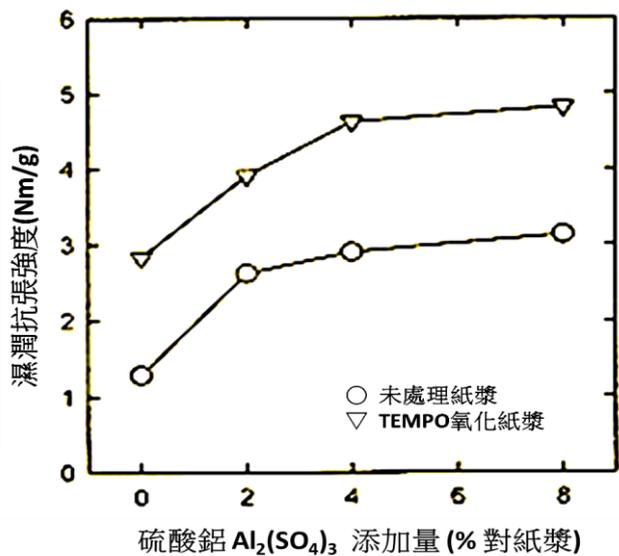


圖 42. 添加硫酸鋁對 TEMPO 觸媒氧化紙漿對濕潤紙力提升效果(齊藤繼之 and 磯貝明, 2005)(磯貝明 et al., 2005)(小保方隆夫, 2004)

此外，如圖 43 所示，在對照組紙漿中分別添加 C-PAM、PVAm、PAE 時，僅添加 PAE 組呈最具效率濕潤紙力的發揮，添加 PVAm 者則濕潤紙力的發揮效率較低，而添加 C-PAM 組則幾乎沒有濕強紙力發揮。實際上，本實驗中 PVAm 的留存率很低之故，若在同一留存量下比較則 PVAm 的紙力提升效果可呈較高的趨勢。

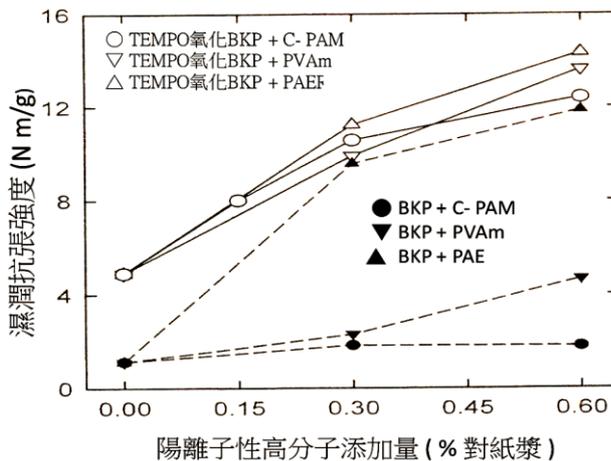


圖 43. TEMPO 氧化纖維配合高分子添加劑對濕強紙力的改善(齊藤繼之 and 磯貝明, 2005)(磯貝明 et al., 2005)(小保方隆夫, 2004) (Saito and Isogai, 2007)

採用濕式纖維素脫層法(Wet cellulose delamination procedure)探討以 PVAm 增強紙張濕強的機理。結果顯示，除非纖維素先經輕度 TEMPO 氧化否則 PVAm 不是適合做為纖維素材料的濕強劑如圖 43。發現粘附強度是由於胺和纖維素氧化產物濃度間的正相關函數。因在輕度 TEMPO 氧化纖維中添加 PVAm 等紙力劑而導致了有兩個的濕強形成的假設機制，其一是被廣泛接受的靜電引力所形成的離子鍵結理論。第二個機制則是形成縮醛/半縮醛等的醛基和胺基之間形成共價鍵的機制如圖 44 (DiFlavio et al., 2007)。

如圖 45 所示，TEMPO 觸媒氧化紙漿僅在纖維表面可形成半縮醛結合，抄紙時添加硫酸鋁、或 C-PAM、PAE、PVAm 等生成在水中安定的纖維間結合及更進一步增加結合面積(或增加結合的數目)，而使濕潤紙力顯著的上升。如上述，TEMPO 觸媒氧化紙漿，在紙漿纖維表面導入醛基後，再配合陽離子性添加高分子紙力劑對濕潤紙力的發揮等及其反應機制值得進一步探討。

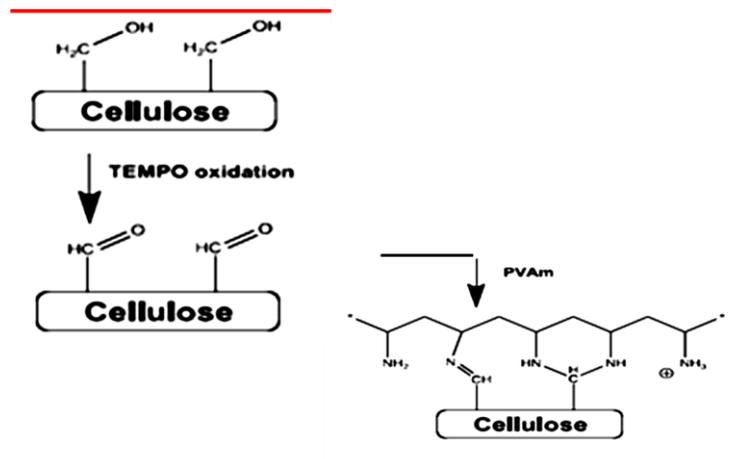


圖 44. PVAm 與 Tempo 氧化纖維間的兩個假設濕強形成的機制(DiFlavio et al., 2007)

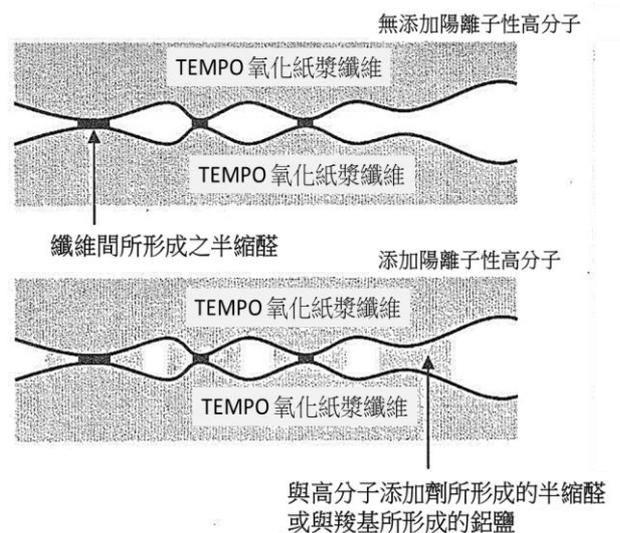


圖 45. 陽離子性高分子的添加對 Tempo 氧化所抄制紙張之濕強改善機制(磯貝明 et al., 2005)(小保方隆夫, 2004)

## 八、影響濕強樹脂發揮濕潤強度的因子

影響濕強樹脂發揮濕潤強度的因子(1)濕強樹脂的種類、性質、及其在纖維上的留存量。(2)紙漿纖維的種類及性質。(3)化學環境以及抄紙機的操作條件等。上述因子間的相互作用影響樹脂的吸附及留存，僅有高留存是不足的，在纖維上固著的樹脂還必須硬化始能產生濕潤強度(如圖 45) (Scott, 1996a) (Scott, 1996b)。

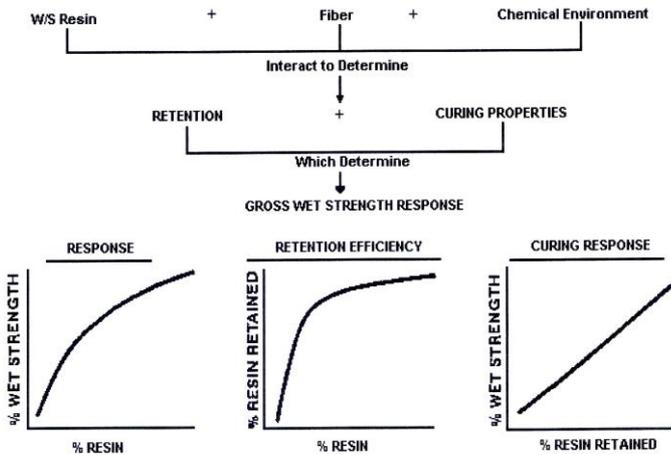


圖 46. 樹脂種類、纖維種類、化學環境及抄紙條件等對濕強樹脂留存、硬化及濕強紙力發揮的影響 (Scott, 1996a)

(一)、濕強樹脂種類添加量及留存

製備濕強紙所添加紙力發揮濕強樹脂的種類及添加方式，主要取決於擬生產紙品的種類和樹脂的特性，一般在濕端添加添加量是對絕乾漿的 0.1%~ 1%，當紙漿上的陰離子位置飽合以後，紙張的濕潤強度的增加不會隨樹脂量的增加而增加，多種樹脂即使在高添加量也只能發揮相對於紙張乾強度 25% 左右的濕潤強度。一般濕強樹脂常添加在濃漿槽、也可溢流方式加入在流漿箱、或在扇泵，必須有足夠的時間與樹脂與固著在纖維上。

如圖 47 在低添加量下(0.5% 左右)紙張就顯示高濕強效果，添加 PAE 之濕強效果的發揮遠較 UF、MF 兩濕強樹脂者為佳，含甲醛樹脂的使用因可能會釋出游離甲醛造成環境汙染問題已經少用，目前造紙工業使用之濕強劑以 PAE 樹脂為主流，其他各種不含汙染性物質的濕強劑被廣泛開發應用。

(二)、漿料纖維種類及性質對濕強樹脂吸附的影響

不同種類及性質的纖維影相濕強樹脂在纖維上的吸附與留存，影響濕強樹脂在纖維上吸附的各種因子如下: (1). 纖維表面上陰離子的位置如羧基量的多寡。(2) 樹脂添加時的紙漿濃度和濕強樹脂的接觸時間。(3). 濕強樹脂的濃度等。(4). 紙漿的打漿程度。

1. 紙漿纖維上羧基的含量

紙漿上解離的羧基可為提供樹脂吸附的位置，羧基含量越高在紙漿纖維上吸附與留存的樹脂量越多也越快，一般未漂針葉樹硫酸鹽紙漿有高的羧基含量，其次是漂白闊葉樹硫酸鹽紙漿和漂白針葉樹硫酸鹽紙漿，羧基含量最少者為漂白針葉樹亞硫酸鹽漿。濕強樹脂的吸附與留存也依上述相同的順序(Scott, 1996a)。濕強樹脂在纖維上的吸附遵循 Langmuir 吸附規律，在開始添加的初期所添加的樹脂會全被吸附，逐漸地陰離子位置被佔滿，吸附速率也會逐漸地隨之降低(Scott, 1996b)。

另外，可利用在纖維中添加低羧基取代度的 CMC，增加陰離子反應位置與使陽離子性 PAE 聚合物和間的反應，以增加樹脂在纖維上的留存，而得到高濕強紙力的發揮。圖 48 顯示漂白紙漿中添加 CMC 後對添加 PAE 對濕潤紙力發揮的改善(Scott, 1996a)，推論為增加陰離子性反應位置而增加樹脂的吸附而有高濕強表現，事實上，添加 CMC 對乾強也有明顯的改善效果(蘇裕昌, 2011)。

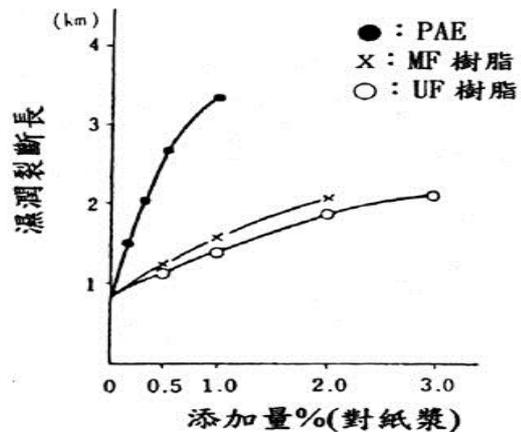


圖 47. 濕強樹脂添加脂濕潤強度比較(蘇裕昌, 2004)

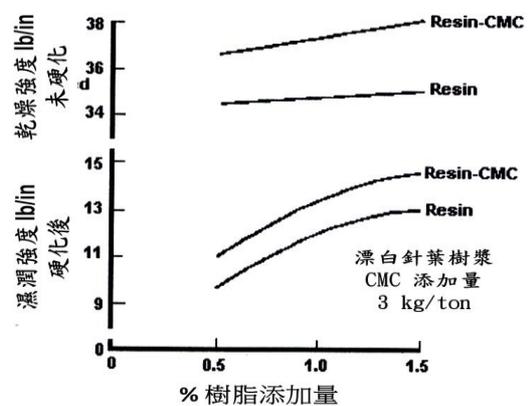


圖 48. 添加 CMC 對 PAE 發揮濕潤強度改善(Scott, 1996a)

2. 紙漿的濃度和接觸時間

樹脂添加時的紙漿濃度和濕強樹脂的接觸時間均影響樹脂的吸附與留存，在高濃度時吸附過程非常快且完全，

此時聚合物分子與纖維表面碰撞前的移動的距離較低濃度時要短。表 5 中的據可說明濕強樹脂宜添加在濃漿位置，且必須有足夠的反應時間方能得到較佳的濕潤強度的發揮 (Scott, 1996a)。

表 5. 紙漿的濃度和接觸時間對濕強樹脂留存的影响(Scott, 1996a)

紙漿濃度(%)	接觸時間 (s)	濕強樹脂在漿料上的留存率(%)	抗張強度比(%) 濕強/乾強
2.5	20	70	28
	5	67	26
0.25	20	47	24
	5	47	23
0.02	20	34	23
	5	27	20

3. 濕強樹脂溶液的濃度

為了得到均勻的樹脂分散液，有必要將樹脂用清水稀釋到 10:1、或以更低的濃度添加入漿液中，因白水中常含有陰離子性干擾物質會與帶陽離子性的濕強樹脂中和、也因此影響樹脂粒子在纖維上的留存，因而必須以品質值較佳的水稀釋到合適的濃度方有較佳的濕強發揮。

在添加濕強劑前應加脫氯藥劑(Antichlor agent)如亞硫酸氫鈉(sodium bisulfite)、亞硫酸氫鉀(potassium bisulfite)、焦亞硫酸鈉(sodium metabisulfite)、硫代硫酸鈉(sodium thiosulfate)等，進行脫氯處理以降低白水中殘氯含量，以改善對濕強劑對濕強性能性能的發揮(Scott, 1996a)。

4. 紙漿的打漿程度

當濕強樹脂添加量高時，提高紙漿的打漿程度可顯著提高濕強樹脂的濕強發揮效率，因強度打漿提供更多的纖維表面的面積而可提升樹脂的吸附。反之，當濕強樹脂添加量低時，紙漿表面已經有足夠的反應位置可供樹脂吸附，打漿對樹脂的吸附及濕強的發揮的提升並不顯著。

(三)、化學環境對濕強樹脂性能發揮的影响

影響濕強樹脂性能影响的化學環境因子有：漿液中殘氯含量、pH 值、溫度和陰離子性干擾物含量等。

1. 漿液的殘氯含量對添加濕強樹脂發揮濕強紙力的影响

在備漿部常使用次氯酸鈉以分解廢紙及損紙中的 PAE 等濕強樹脂，此時次氯酸鈉會釋出氯離子，或自漿廠或漂白漿廠所帶來的氯離子進入系統，在添加濕強樹脂時由於這些氯離子的存在，影響濕強樹脂的吸附與留存影響對濕強紙力的發揮效率。此外，即使在極低的濃度 1 ppm 以下所製備的濕強紙經 2 週的熟成後其濕強紙力有大幅度的降低如圖 49，而影响濕強紙的應用性。因此在上述情形時必須

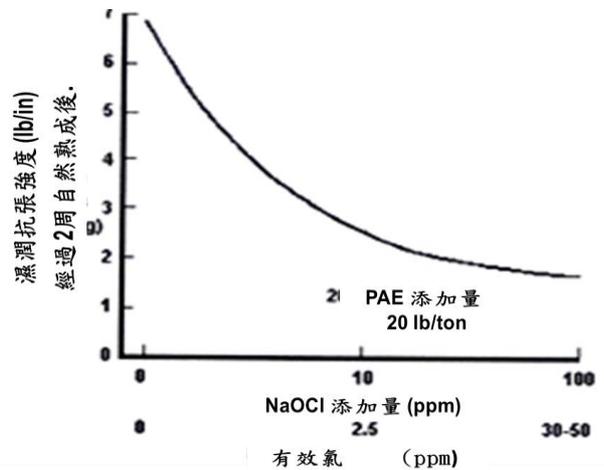


圖 49. 漿液中殘氯含量對添加濕強樹脂發揮濕強紙力的影响(Scott, 1996a)

2. 漿液的 pH 值對添加濕強樹脂對濕強紙力的發揮的影响

圖 50 顯示 pH 對添加濕強樹脂(UF、MF、PAE) 發揮濕強紙力的影响。如 PAE 樹脂在 pH = 5~9 的範圍下可顯示對濕強紙力的發揮，但是當 pH < 5，濕強樹脂的發揮效果呈大幅度的降低，其主要原因有二，(1). 在低 pH 時在纖維解離的羧基較少，而降低與濕強樹脂間的引力，影響其吸附量。(2).在低 pH 時因濕強樹脂中的二級胺基的質

子化後不容易與 AZR 基產生交聯反應。而 UF 和 MF 樹脂則需要酸性 pH 值條件下才能硬化,如果紙張的 pH 值高於 4.5 時,對硬化會產生不利的影響而無法完全發揮濕強紙力。

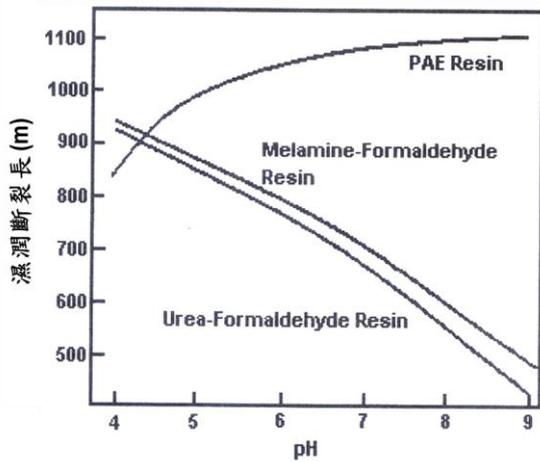


圖 50. 漿液的 pH 值對添加濕強樹脂發揮濕強紙力的的影響(Scott, 1996a)

### 3. 漿料溫度的影響

延長紙漿在高溫下的時間將會降低如 PAE 樹脂對濕強紙力的發揮,其原因主要是由在漿料溫度較高時 PAE 樹脂中 AZR 基的水解程度較高所導致,所以 PAE 樹脂不應長時間與高溫漿料接觸。

### 4. 干擾性物質的影響

在漿廠漿料漂白時帶來的的干擾性物質如木質素、半纖維素、循環使用的造紙添加劑等,陰離子性物等都會與陽離子性濕強樹脂發生反應,影響樹脂在纖維表面的吸附與留存。當干擾性物質含量高時,再添加樹脂前可藉由在樹脂添加電荷中和劑或陰離子垃圾捕捉劑去除干擾性物質。

### 5. 乾燥溫度對 PAE 硬化的影響

PAE 樹脂是熱硬化性樹脂,抄紙機的乾燥條件是濕強紙力發揮的關鍵,圖 51 顯示硬化溫度對濕強的形成速率和強度的影響,紙機上的乾燥過程對硬化速率和最終獲得濕強效果有很大影響。隨抄紙機乾燥部的乾燥時間與溫度的不同可生產具有不同的濕強效果的紙種。

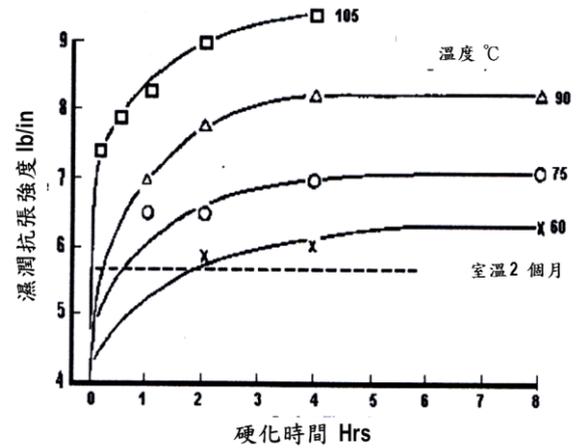


圖 51. 烘缸乾燥溫度及燥時間對濕強表現的影響(Scott, 1996a)

## 九、各種濕強廢紙或損紙之回收

### (一)、含尿素-甲醛樹脂之紙張

因 UF 熟成較慢,抄造與整理之損紙,隨即散漿時,不致發生困難。確定熟成之廢紙中確定含有 UF 樹脂,可用酸或硫酸鋁調整 pH = 3~4 後加熱至 65°C 以上,具高搓揉力上散漿機散漿。

### (二)、含 MF 樹脂之紙張

由於 MF 之熟化迅速,紙機損紙應即時處理。經熟成處理,則需添加硫酸鋁 2~3% (對廢紙量),並於 77~88°C 溫度下處理。散漿機亦宜以具高搓揉力者為佳,散漿後亦應經離解機。

### (三)、含 PAE 樹脂之紙張

PAE 樹脂熟成較慢,紙機損紙可隨時散漿予以離解。經熟成之廢紙則需於鹼性條件下(pH=11)下加熱至 82°C 以上,可用氫氧化鈉調整 pH 以加速離解,也可添加 NaClO 1.0~1.5%。但應注意洗淨、或添加 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 以去氯,以免氯離子對抄造系統產生不良影響。添加 PAE 濕強劑抄造紙在回收使用時低 PAE 添加量者(<0.3%)常在散漿時可用鹼處理,但在中添加量者(0.3~0.8%)則需使用次氯酸鈉、或其他氧化劑處理、或市售聚醯胺樹脂解離劑,但此舉可能影響纖維的強度,添加量若在 0.8% 以上則很難再散漿。

(四)、含乙二醛變性聚丙烯醯胺濕強劑之廢紙

因本濕強劑只需要短暫濕強性之紙張，因此其損/廢紙之散漿較易，如於 50°C 以上之溫度並將 pH 值調至 9 ~ 10，即可迅速離解。

(五)、含雙醛澱粉濕強劑之紙張

含雙醛澱粉，也是短暫性之濕強劑之一種，故其損/廢紙之散漿，並無特別應予注意之處。

(六)、含 PEI 之濕強紙

雖其濕強效果不需經過熟成即行顯現，但濕潤強度不高，且並非熱硬化樹脂，故只需在酸性狀況下浸漬較長時間，再行散漿即可離解。

十、參考文獻

1. 蘇裕昌 2000 防水紙及防水紙板。漿紙技術 4 (3): 1~12。
2. 蘇裕昌 2001 抄製紙張的基礎。漿紙技術 5 (1): 33~42。
3. 蘇裕昌 2004 濕強劑與乾強劑。經濟部工業局 93 年度工業技術人才培訓講義 Pp. 79~110。
4. 蘇裕昌 2007 紙力增強劑的基礎及澱粉在造紙上之應用。經濟部工業局 96 年度工業技術人才培訓講義 Pp.1~46。
5. 蘇裕昌 2010 應用羧甲基纖維素之進階濕端系統。14 (4): 漿紙技術 21 - 22
6. 蘇裕昌 2011 紙漿中羧基的導入對紙張性質的影響。15 (1): 漿紙技術 47 - 58
7. 石黒久三郎 1984 最新抄紙技術 - 理論及實際。第二章紙層の形成及び纖維間結合。製紙科學研究所出版及發行 pp.22~29。
8. 白井征之 1985 製紙用藥品の現状と將來。紙パ技術タイムス 28 (4): 39~57。
9. 大森英三、柴田茂 1971 紙及纖維加工用樹脂。12 章紙力增強劑。昭晃堂出版。pp.275~287。
10. 白井征之 1985 製紙用藥品の現状と將來。紙パ技術

タイムス 28 (4): 39~57。

11. 田中浩雄 1994 紙力增強劑の機能發現。紙パ技協誌 48 (5): 658~666。
12. 田中浩雄 1995 紙力增強劑の開發動向。紙パ技術タイムス (7): 7~12。
13. 大森直孝 1997 “特殊機能紙”耐水紙板。紙業タイムス編輯兼發行。pp.376~388。
14. 牧野重人 1998 濕潤紙力增強劑の強度発見機構。紙パ技協誌 52(12): 1710 - 1716。
15. 小保方隆夫、磯貝明、尾鍋史彦 2002 第 69 回紙紙漿研究發表会要旨集，Pp.88 - 92
16. 小保方隆夫、磯貝明 2003 ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂の濕潤紙力発見における AZR 基の役割。第 70 回紙パルプ研究發表会要旨集 Pp.
17. 小保方隆夫、柳沢正弘、磯貝明 2004 ポリアミドエピクロロホドリン樹脂濕潤紙力強度に及ぼす分子量の影響。第 71 回紙パルプ研究發表会要旨集，126~1129
18. 小保方隆夫 2004 「ウェットエンド化學と製紙薬品の最先端技術」第三章 製紙薬品の概要。シーエムン出版。Pp.159 - 169
19. 齊藤繼之、磯貝明 2005 Tempo 酸化パルプによるシートの濕潤紙力向上効果。第 72 回紙パルプ研究發表会要旨集 Pp.40 - 44
20. 小保方隆夫、柳沢正弘、磯貝明 2005 ポリアミドエピクロロホドリン樹脂 (PAE) による濕潤紙力発見機構に関する考察。第 72 回紙パルプ研究發表会要旨集，162~165
21. 磯貝明、小保方隆夫、齊藤繼之 2005 濕潤紙力劑に関する最近の研究。紙紙漿技術タイムス 48(7): 9 - 16
22. 小保方隆夫、磯貝明 2006 ポリアミドエピクロロホドリン樹脂 (PAE) による濕潤紙力発見に係わる要因。第 73 回紙パルプ研究發表会要旨集，22~26.
23. Andreasson B. and L. Wågberg 2009 “Chapter 7 On the Mechanisms Behind the Action of Wet Strength and

- Wet Strength Agents” in Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 4. Paper Products Physics and Technology. Edited by M. Ek, G.Gellerstedt, G.Henriksson, published by De Gyuyter. Pp.185 - 207
24. Chan L.L. and P.W. L. Lau 1994 “Chapter I Urea - formaldehyde and melamine formaldehyde- resins” in “Wet - strength resins and their application.” TAPPI press Pp.1 - 12
  25. Crouse B. and D. Wimer 1990 Alkaline Papermaking: An Overview. TAPPI Alkaline Papermaking Short Course Orlando, Florida October 16,
  26. Crisp M.T and R. J. Riehle 2009 “Chapter 8 Wet - Strengthening of Paper in Neutral pH Papermaking Conditions” in Applications of Wet - End Paper Chemistry, Second Edition Editors, Thorn I. and C. O. Au, Springer Science + Business Media B.V. Pp. 147 - 169
  27. DiFlavio J - L; R. Pelton; M. Leduc; S. Champ; M. Essig; T. Frechen 2007 The role of mild TEMPO–NaBr–NaClO oxidation on the wet adhesion of regenerated cellulose membranes with polyvinylamine. Cellulose, 14 (3); pp 257–268
  28. Dunlop - Jones N. 1996 “Chapter 6 Wet strength chemistry” in “Paper Chemistry second edition” Edited by Roberts, J.C. and published by Blackie and Sons. Pp.76 - 96
  29. Devore, D.I., and Fischer, S.A., 1993 Wet - Strength mechanism of polyaminoamide - epichlorohydrin resins, Tappi J., 76(8), 121–127,
  30. Espy H. H. 1994 “Chapter II Alkaline - curing polymeric amine - epichlorohydrin resins” in “Wet - strength resins and their application”. TAPPI press Pp.13 - 44
  31. Espy H.H. 1995 The mechanism of wet strength development in paper: a review. Tappi journal (4): 90–99.
  32. Farley C.E. 1994 “Chapter III Glyoxalated polyacrylamine resin” in “Wet - strength resins and their application.” TAPPI press Pp.45 - 62
  33. Fatehia P., R. Kititerakun Y., H. Xiao 2010 Synergy of CMC and modified chitosan on strength properties of cellulosic fiber network. Carbohydrate Polymers 80 : 208–214.
  34. Gess J.M. 1992 A perspective on neutral/alkaline papermaking. Tappi J. 75(4): 79 - 81
  35. Häggkvist M. 1998 The influence of two wet strength agents on pore size and swelling of pulp fibres and on tensile strength properties. Nordic Pulp Paper Res. J., 13: 292 - 298.
  36. Holik H. 2006 Strength Resins (WSR) form Handbook of Paper and Board. Edited by Herbert Holik and published by WILEY - VCH Verlag GmbH and Co. Pp.91 - 94
  37. 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
  38. Laine J., T. Lindstrom., G.G Nordmark and G. Risingel 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.
  39. Lindstrom., G.G Nordmark and G. Risingel 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.
  40. Laine J., T. Lindstrom., G.G Nordmark and G. Risingel 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.
  41. Obokata T. and A. Isogai 2004a Deterioration of Polyamideamine–Epichlorohydrin (PAE) in Aqueous Solutions During Storage: Structural Changes of PAE. in Journal of Polymers and the Environment 13(1):1 - 6

42. Obokata T. and A. Isogai 2004b <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR analyses of aqueous polyamideamine-epichlorohydrin resin solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 92:1847 - 1854
43. Obokata T., M. Yanagisawa and A. Isogai 2005 Characterization of polyamideamine - epichlorohydrin (PAE) resin: Roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97: 2249 - 2255
44. Pelton, R., Hong, J. (2002) Some properties of newsprint impregnated with polyvinylamine. *Tappi J.*, 1, 21 - 26..
45. Saito, T. and Isogai, A. 2005. Novel method to improve wet strength of paper. *Tappi J.* 4(3):3 - 8
46. 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
47. Saito, T.; Isogai, A. 2007 Wet Strength Improvement of TEMPO-Oxidized Cellulose Sheets Prepared with Cationic Polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (3) : 773-780
48. Scott W. E. 1996a "Chapter 9 Wet Strength Additives" in "Principles of Wet End Chemistry" edited by William E. Scott, published by TAPPI press, Pp.61 - 68
49. Scott W. E. 1996b "Chapter 5 Surface and colloid science concepts important to papermaking chemistry." in "Principles of Wet End Chemistry" edited by William E. Scott, published by TAPPI press, Pp.21 - 32
50. Stratton R. A. 1989 Dependence of sheet properties on the location of adsorbed polymer. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 4 :104 - 112
51. Wågberg L. and M. Björklund 1993 On the mechanism behind wet strength development in papers containing wet strength resins. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 8: 53 - 58

---

\*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.