

纖維素奈米纖維在實際應用上的研究與發展

蘇裕昌*

Research and Development of Practical uses of Cellulose Nanofibers

Yu-Chang Su*

Summary

CNF has high crystallinity and has high strength and high elasticity, very low linear thermal expansion rate and excellent characteristics such as high gas barrier property. In addition, CNF process inherent special surface functions such as high specific surface for the catalyst and sorption. and the structural viscosities required for the specific flow characteristics of the demand have been known. Some of the above-mentioned characteristics of CNF can be used for the development of various utilization for the use surface.

This paper introduces the use of the above-mentioned CNF characteristics to develop some of functional utilizations of the by Nippon paper Industries Co., some of the utilizations they invented e.g. CNF uses as functional additives (a small amount of addition CNF at less than 1% addition), functional sheet products (use of sheet such as paper, film, and non-woven fabric), and nano composites CNF and resin, or rubber, at 1% CNF addition), to enhance strength property and thermal dimensional stability of sheets were established and practical used. Also, progress of production line for pilot trials and practical production lines for further research were mentioned.

Keywords: Cellulose, cellulose nanofiber, CNF, Practical uses of CNF

一、緒言

在地球上大量存在的木質生物質(Wood biomass)是一種可以再生的碳中性(Carbon neutral)資源。多年來，研究學者及製漿造紙工業累積了龐大量的木質生物質材料的製造及傳統及新穎的應用技術。其中，在木材化學應用領域主要是將木材轉化紙張和紙板或其他素材等工業產品的技術。日本的日本製紙株式會社(以下簡稱日本製紙)其公司的目標是成為「綜合性木質生物質生產與應用」的企業，致力於推動將木質生物質應用於的各種領域的新興技術及研發。其中，對生產新型的纖維素最熱衷，如纖維素奈米纖維(以下簡稱 CNF)的生產及新的應用技術的開發(河崎雅行，2018; 2015)。

近年來，日本製紙一直在進行各種類型的纖維素奈米

纖維的製造及實用化研究，到目前為止，在石卷工廠導入商業規模生產 TEMPO 氧化 CNF 設備、在江津工廠設置製造羧甲基化 CNF(CM 轉化 CNF)的設備，此外，在富士工廠，設立了 CNF 強化樹脂的實證設備。在本報告中介紹本年度(2018)新建立的三工廠的生產設備及在所生產的 CNF 的特性及 CNF 的用途開發等(河崎雅行，2018)。

二、CNF 的特性及用途及製造方法

(一)、CNF 的特性及用途

構成紙漿纖維的纖維素微纖毛(Microfibril)，是由 30~40 枝纖維素分子結成束具伸縮的鏈狀構造、具超細寬度約維約 4 nm、結晶度 70%以上，無法以人工製得的纖維

維。纖維素奈米纖維(CNF)是由纖維素微纖毛或數枝到數十枝左右集合結成束的纖維稱之(磯貝明, 2012)。CNF 的主特性及可能用途可整理為表 1(河崎雅行, 2015)。CNF 是具高結晶性高的纖維是重要的特性, 因此特性而與芳綸纖維(Aramid fiber)相若的高強度、與石英玻璃相若的低熱線膨脹性質(矢野浩之, 2011)。

此外, 日本製紙所製之 CNF 為均一具超細寬度(約 4 nm)而具高透明性可最為透明材料的利用。又因 CNF 表面具電荷之故而可將其各種各樣的機能性的賦予。日本製紙活用此特性探討開發 CNF 的新用途, 開發作為機能性添加劑、機能性片材、奈米複合材等。其應用方法中, 上述機能性添加劑可利用為食品、塗料、日用品、化粧品等具流動性製品之添加劑上的利用, 與既存製品如 CMC、黃原膠(Xanthan gum)等的應用方法類似, 而可賦予增粘性及分散性等目的上的利用。本用途也活用纖維素的親水性的用途也儘量早期實施期實際上的應用。

(二)、CNF 的製造方法

CNF 是紙漿晶微細化解纖處理而可製得, 但要高效率的解除纖維素與纖維素間的強固氫鍵結合有相當高的難題。因此, 各造紙公司分別檢討各種微細化機械裝置如超高壓均質機(High pressure homogenizer)、研磨機(Grinder)等、化學處理如 TEMPO 觸媒氧化(磯貝明, 2009)、羧甲基化(中谷丈史, 2018)、磷酸酯化(酒井紅, 2018)等組合研發製造各種特性 CNF 的製造技術。

日本製紙探討製備為機能性添加劑用的 CNF, 主要是將 TEMPO 氧化及羧甲基化(CM 化)的化學的處理與機械處理的組合製備而成。TEMPO 氧化採用 TEMPO(2,2,6,6-tetra-methyl-piperidiny-1-oxyl radical)作為觸媒、將紙漿氧化到纖維素的葡萄糖鏈上的 1 級氫氧基進行選擇性的氧化將醇基氧化為羧基(河崎雅行, 2018, 2015)。

表 1. CNF 的主要特性及可能用途(河崎雅行, 2015)

主要的特性	可能的用途
◎來自天然纖維素	◎機能性添加劑
■來自生質材料再生可能	■增粘劑(食品化妝品等)
■具生分解性具化學安定性	■添加劑(油墨塗料等)
◎高長寬比(Asspect ratio)	◎機能性紙張
■100 以上(細長)	◎光學膜(透明膜)
◎高結晶度: 70-0%	◎氣體遮蔽膜(包材)
◎低熱膨脹率: 2.7 ppm/K	◎高機能分離膜(過濾器)
■與石英玻璃相若	◎奈米複合材
◎高強度: 抗張楊氏係數 1400 Pa	◎樹脂、橡膠等補強材料
■與 Aramid 纖維相若	◎電子材料
◎均一的奈米尺寸: 3-4 nm	
◎表面存在羧基	

在日本製紙所製造製紙用紙漿(針葉樹漂白硫酸鹽紙漿)中加入鹼、單氯醋酸鈉(Sodium monochloroacetate), 進行紙漿的羧甲基化(CM 化)處理, 並調整取代度(DS)為 0.3 以下以使 CM 化紙漿不溶於水。此外, CM 化(Carboxymethylation)的化學處理之一種, 以單氯醋酸鈉進

行紙漿的羧甲基化及醚化處理, CM 化反應若持續的進行則所得 CMC 可溶於水之故, 因而並調整取代度(DS)在 0.3 以下以使 CM 化紙漿不溶於水。CM 化處理與 TEMPO 氧化不同, 也會對葡萄糖的單元中的 1 級氫氧基以外的氫氧基醚化(圖 2)(河崎雅行, 2015)。

三、日本製紙開發 CNF 的經緯

日本製紙全面傾力於開發 CNF 的契機，是在 2007 年參與日本 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization, 日本新能源技術開發組織)及「因應環境保護的包裝材料的開發-Tempo 氧化 CNF 的應用」和「CNF 複合材料開發」等二項研究計畫為研究的開端。

為了 TEMPO 氧化 CNF 的 NEDO 研究計畫研究結果的實際(商業)應用上的探討，於 2013 年 10 月在君國工廠設立了示範(實證)試驗生產設備(由日本經濟產業省創新基地支援項目「先進技術示範評價設施開發補助金」補助)。該設備具 TEMPO 氧化 CNF 的年生產能力為 30 噸/年，除了進行量產的技術的研發以外，並提供樣品給客戶作為應用技術面的開發研究，以促進 CNF 的實際(商業)應用。在 2015 年 10 月 CNF 在具有抗菌及除臭機能的成人紙尿布上應用的成功，需要進一步較大的 CNF 的生產設備，因此於 2017 年在石卷工廠增設 TEMPO 氧化 CNF 每年產能 500 噸的量產設備(照片 1)。

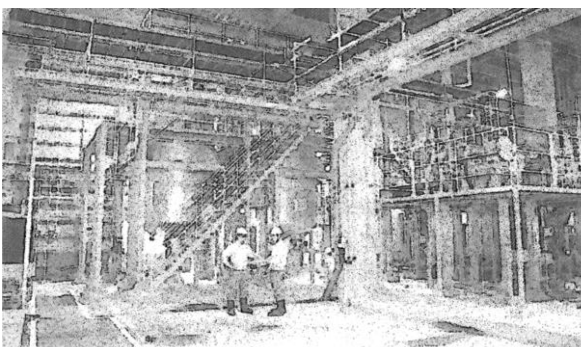


写真 1 石卷工場 TEMPO 酸化 CNF 量產設備

照片 1. 在石卷工廠的 TEMPO 氧化 CNF 量產設備(河崎雅行，2018)

另外，在岩國工廠的示範生產設備，也同時探討 TEMPO 氧化以外的化學處理。其中，發現與利用本公司纖維素衍生物 CMC 的纖維素的醚化技術可以應用作為 CNF 的生產上。

此外，在京都大學作為推進 NEDO 研究計畫的研究項目是 CNF 最為樹脂增強用途的開發，其目的為將其作為汽車和建材等結構材料上的應用。為了以 CNF 作為樹脂增強材料的實際應用目的評估，於 2016 年 6 月在富士工廠設置

能生產 CNF 補強樹脂每年約可生產 10 噸的設備。但該設備不是商業設備而是驗證生產製程與產品的設備，驗證生產成本和量產技術、並提供用戶端樣品以評估其品質以提升品質用途為目的的 CNF 補強樹脂的生產設備(照片 2)。



写真 2 富士工場 CNF 強化樹脂實証生產設備

照片 2. 富士工廠 CNF 補強樹脂的生產設備(河崎雅行，2018)

四、日本製紙 CNF 的製造方法與製造設備

(一)、TEMPO 氧化 CNF

構成紙漿的纖維的最小單元為纖維素微纖毛(Microfibril)，是由 30-40 條纖維素分子結合成束的延伸鏈狀結構所構成，寬度約 3 nm，長度數百 nm，是具高結晶度(纖維素 I 型)的奈米纖維。使用 TEMPO 自由基(2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyl-1-oxyl radical)作為觸媒將紙漿氧化後，則構成纖維素的葡萄糖鏈上的 1 級氫氧(-OH)基被選擇性的氧化成羧基(-COOH)如圖 1。以 TEMPO 觸媒進行纖維的氧化反應，只在纖毛(Microfibril)表面進行選擇性的氧化反應，表面電荷的靜電斥力的作用等在低解纖能量下就可將 TEMPO 氧化纖維奈米化成微微纖毛單元或微纖毛束(圖 2)，所得 TEMPO 氧化 CNF 具有均一且約略寬度為 3 nm 左右。在此纖維寬度 CNF 分散液的外觀為上為高透明性的水分散液(圖 3)。上述 TEMPO 氧化 CNF 的製造方法是由東京大學磯貝研究室開發成功，可簡便的製備完全奈米分散的 CNF 水分散液，為在國內外廣受好評的研究(河崎雅行，2015; 2018)。

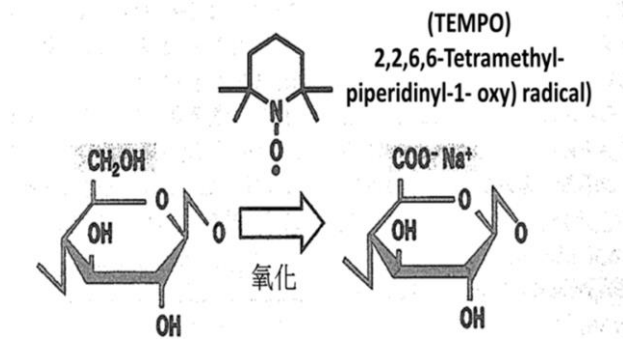


圖 1. TEMPO 氧化觸媒與纖維素中葡萄糖單元的氧化反應
(河崎雅行，2018)

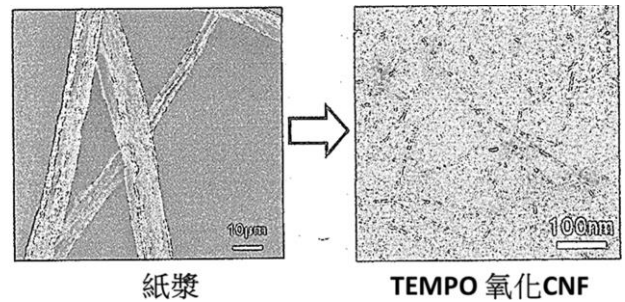


圖 3. 原料紙漿及 TEMPO 氧化 CNF 的電子顯微影像(河崎雅行，2018)

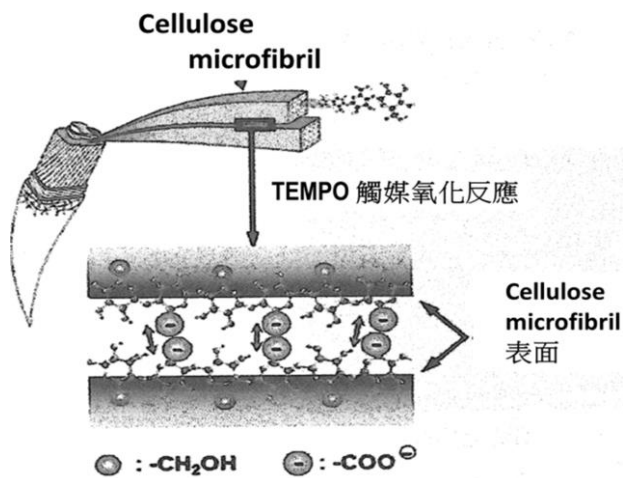


圖 2. 纖維素為纖毛 TEMPO 觸媒氧化反應下奈米化機制

該公司在岩國工廠建立 TEMPO 氧化 CNF 的量產實證生產設備，繼而在石卷工廠設置年生產能力 500 噸/年 TEMPO 氧化 CNF 的量產設備。製造 TEMPO 氧化 CNF 的量產設備包括預處理工程(將紙漿有效的進行氧化處理的工程)、TEMPO 氧化反應工程、TEMPO 氧化紙漿的洗淨・脫水工程、解纖前處理工程(控制纖維長等的前處理工程)、解纖處理工程等。此外，在 TEMPO 氧化紙漿的洗淨・脫水工程後，也可經由進行金屬吸附(Carrying)工程製備金屬吸附 TEMPO 氧化紙漿及 CNF 的製造製程圖(圖 4)。

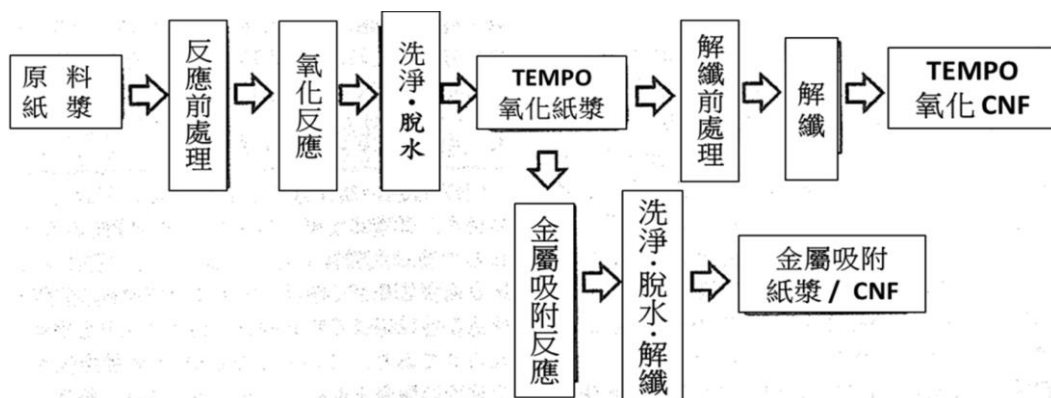


圖 4. 在石卷工廠的 TEMPO 氧化 CNF 量產設備的製造流程圖(河崎雅行，2018)

(二)、羧甲基化 CNF(CM 化 CNF)

CM 化是使用單氯醋酸將葡萄糖單元的氫氧基羧甲基化(醚化)的化學處理,不會進行如 TEMPO 氧化反應的選擇性反應,僅將葡萄糖單元上的 1 級氫氧基氧化,1 級氫氧基以外的氫氧基也會被醚化如圖 5。在製造 CM 化 CNF 時過度的進行 CM 化反應則將會被水溶解形成 CMC 之故,醚反應的取代度(DS)控制在 0.3 左右,以維持纖維素 I 型的結晶性,由反應條件的不同,製備出的 CNF 其纖維寬度可從 3 nm~到十數 nm,所得 CM 化 CNF 較 TEMPO 氧化 CNF 不均一,其外觀上的透明度也比較低(圖 6)。

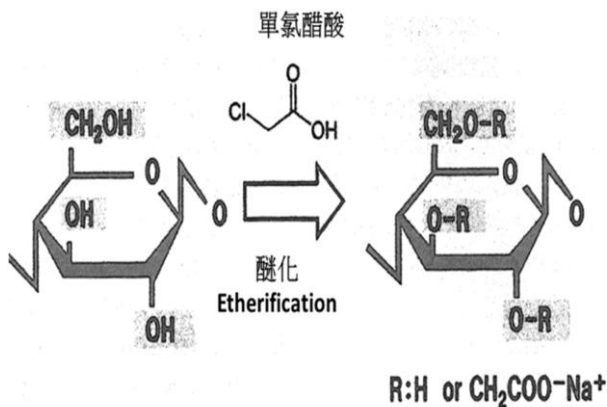


圖 5. 纖維素分子中葡萄糖單元的羧甲基化反應(河崎雅行, 2018)

在江津工場建立的 CM 化 CNF 的量產設備(產能 30 t/年),是經由 CM 化反應工經所得之 CM 化紙漿,再經 CM 化紙漿分散工種,解纖前處理工程,解纖處理工程,固化工程生等可產出 CM 化 CNF 固態產品(圖 7)。因應 CM 化 CNF 在作為食品添加劑應用時,因 CNF 水分散體有微生物污染的疑慮及 CNF 作為的添加劑的配方上的考量, CNF 有的固態化的必要。

單獨將 CNF 水分散液脫水乾燥則 CNF 與 CNF 分子間會發生強凝集之故,凝集固化之 CNF 再度加水也難以分散,無法恢復原有散體的透明性與粘性。因此,開發固態化 CNF,在製備前先進行 pH 調整、再添加促使再分散的添加劑、調整乾燥方法等的組合等開發出固態化 CNF 的方法及製造設備,製造可容易再分散為均一水分散體的固態化 CNF。

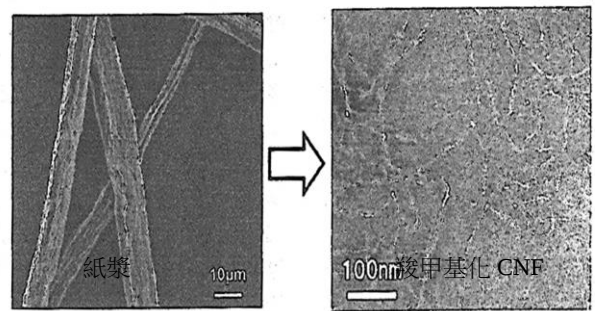


圖 6. 原料紙漿及羧甲基化 CNF 的電子顯微影像(河崎雅行, 2018)

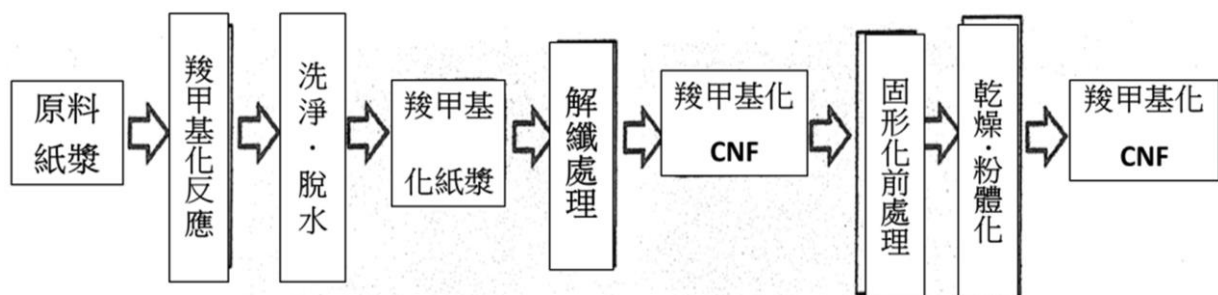


圖 7. 在江津工廠的羧甲基化 CNF 量產設備的製造流程圖(河崎雅行, 2018)

(三)、CNF 強化樹脂

CNF 與樹脂橡膠等材料進行複合時有必要將具有高親水性 CNF 的表面進行改質。為了發展 CNF 複合材料如高強度和高彈性等特性，不僅需要考量 CNF 的均勻分散，還有必要考量 CNF 與材料間的界面狀態。為了賦予 CNF 與樹脂親和性，進行親水性 CNF 的表面改性，京都大學的 NENDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization)研究計畫中探討多種 CNF 疏水化處理的相關研究。其中以含木質素的 UKP 為原料紙漿，

再進一步進行化學性疏水化處理，開發出可提升與樹脂親和性及耐熱性等的疏水性紙漿紙漿的製方造法。

此外，也開發出疏水化紙漿與樹脂混鍊時，將疏水化紙漿解纖開發出的高效率製造 CNF 強化樹脂的製造方法(稱之京都製程)。在富士工場設置生產實証設備(CNF 強化樹脂年產量 10 噸以上)，設計以京都製程技術為基礎量產化設備規範而製程可大分為疏水化工程、解纖混鍊工程。不僅可製造含木質素疏水化紙漿，也可製造 TEMPO 氧化 CNF 製造含有 10-30% CNF 的強化樹脂顆粒(圖 9)。

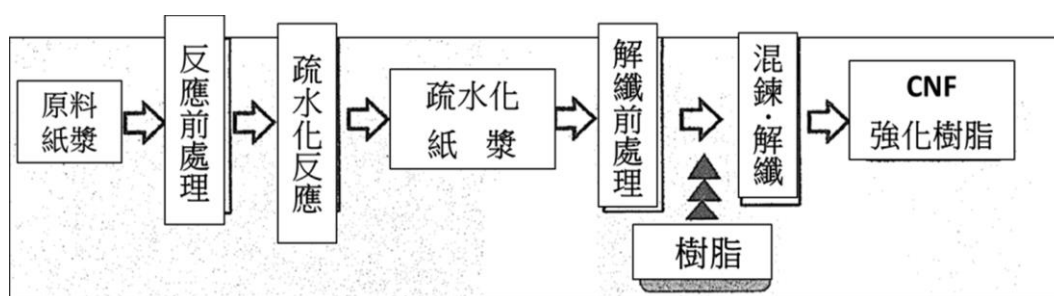


圖 8. 在富士工廠的 CNF 強化樹脂之實證生產流程圖(河崎雅行，2018)

五、日本製紙公司產製的 CNF 的特色及用途

CNF 具有高結晶性，且具(1).高強度及高彈性。(2).極低的線熱膨脹率。(3).高氣體遮蔽性等優越的特性。此外，CNF 尚具觸媒·吸著所需之特殊表面機能及分離機能如高比表面的等及需求特殊性流動特性須具備的構造黏性等已為眾人所知。

活用上述 CNF 的特性針對用途面進行多方面用途的開發。該公司進行機能性添加劑(1%以下的少量添加賦與機能性用途)、機能性片狀產品(紙、膜、不織布等片狀產品的用途)、奈米複合材(樹脂、橡膠等添加 1%以上 CNF)，提升強度、熱尺寸安定性等機能的用途等。該公司所製造 CNF 的特色及多種多樣的用途如圖 10 所示。

(一)、機能性添加劑

機能性添加劑可利用 TEMPO 氧化 CNF 及 CM 化 CNF 進行，TEMPO 氧化 CNF 可應用在工業用途、CM 化 CNF 可應用在食品、化粧品等用途上。TEMPO 氧化 CNF、CM 化 CNF 兩者在水中分散成特殊性的流變(Rheology)挙動為人所知(河崎雅行，2015)。

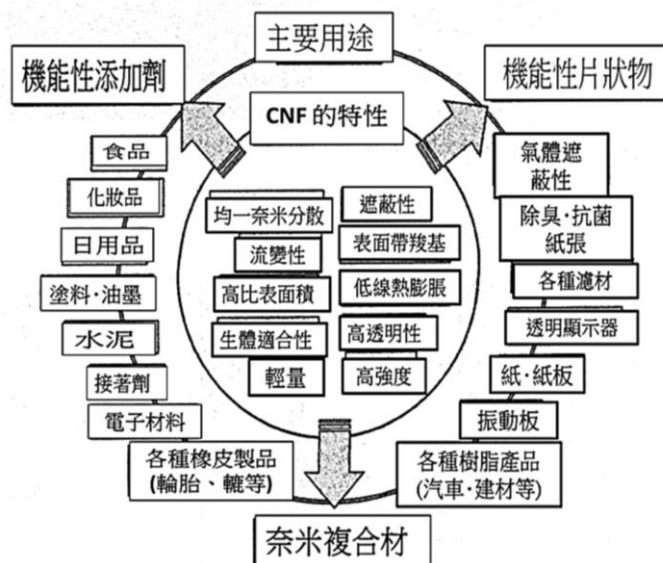


圖 9. CNF 的機能特性及主要的用途(河崎雅行，2018)

與溶解後呈分子層次的聚合物溶解溶液不同，CNF 在水中形成三次元網狀結構的構造性而發揮粘性之故，當其靜置時粘度雖高，但當施加剪切力時粘度降低顯示假塑性流動的現象，當再靜置時粘度再次增加而顯示其觸變(Thixotropy)特性。此流動特性受 CNF 纖維長的長度控制，纖維長越長期觸變性越顯著(圖 10)。

由上述的流動性，顯示 CNF 分散液具良好的分散安定性及乳化安定性(圖 11)，並且除考量可應用於食品和化粧品領域之外，也可應用在塗料日用品上。反之，CNF 親水性高，以原有形態在溶劑等中分散極困難。

TEMPO 氧化 CNF 其表面上含高度羧基之故，因而以此為基點進行表面改質應會較容易。例如藉由添加具有疎水基的有機離子性化合物由使其與 CNF 進行離子結合等進行表面改質而達到疎水化，而可在各種溶劑中進行奈米分散(圖 12)。由於可在溶劑中分散，因此 CNF 不只可在水溶液系統也可在溶劑系統的塗料及油墨等的添加劑應用，而大幅度擴大用途。

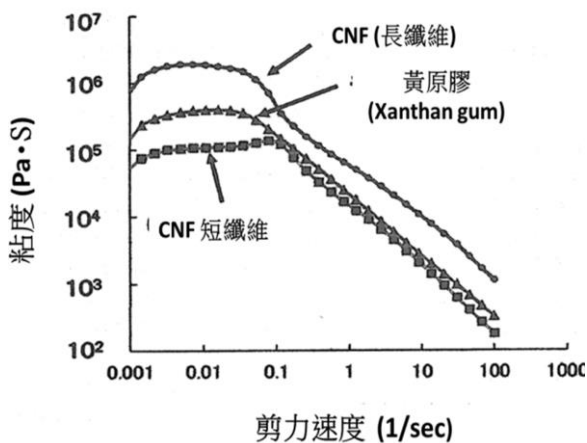


圖 10. CNF 水分散液的流動特性(河崎雅行，2015; 2018)

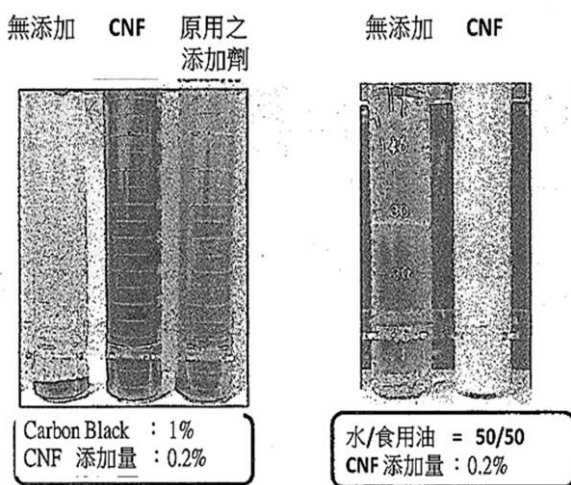


圖 11. 添加 CNF 後之分散安定性(左)，及乳化安定性(右)
(河崎雅行，2018)

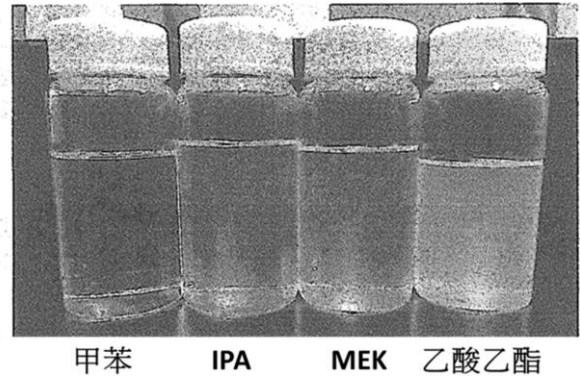


圖 12. 疎水化 CNF 在各種溶劑中的分散性(河崎雅行，2018)

(二)、機能性片狀產品

機能性片狀產品是主要的 TEMPO 氧化 CNF 的利用方式之一。CNF 在紙及膜上進行塗布則可提升氣體如氧氣等的遮蔽性，可以達到用全生物質材料替換其中使用石油基樹脂膜的包裝材料(作為 NEDO 計畫開發項目)。來自生物質衍生的聚乳酸(PLA)樹脂膜對氧氣等的氣體具有較低的遮蔽性，但是通過均勻的 CNF 塗布，乾燥後所得到的複合膜可以改善諸如對氧氣等的遮蔽性質。但是上述之高氣體遮蔽性僅在低濕度環境的條件下較為有效，在高濕度條件下則對氣體遮蔽性呈大幅度的降低。如通過 CNF 分散液中添加，將層狀無機粒子及 CNF 與 CNF 的交聯的耐水化技術進行膜耐水化賦與，則 CNF 膜厚度為 $1\ \mu\text{m}$ 或以下時，在高濕度下對氧氣的遮蔽性提高到目標的水準(如圖 13)。

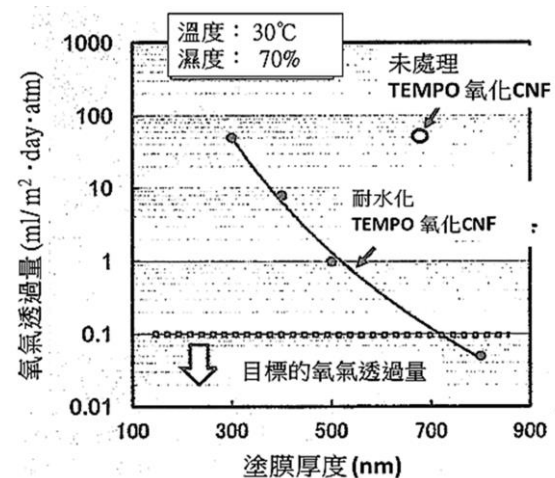


圖 13. 耐水化 TEMPO 氧化 CNF 在高濕度下的氣體遮蔽性

TEMPO 氧化 CNF 的表面具有高密度的羧基，以配對離子的金屬離子進行 CNF 的表面改質比較上是容易的，依據所用的金屬種類可賦予 CNF 新的機能。例如吸附抗菌及消臭等觸媒活性機能的金屬奈米粒子製造的片狀物等可應用在各種過濾器、具抗菌·消臭機能的日用品(Martins et al.,

2013)及家電製品等利用。其中，使用上述 CNF 增強的抗菌除臭機能尿布，已經進行商業化(圖 14)(河崎雅行，2018)。作為其他功能性片材，可以製造如塑料薄膜的彈性、且高度透明的片材，此外，因具有如石英玻璃之低線熱膨脹率，可期待作新的透明性顯示體的利用。

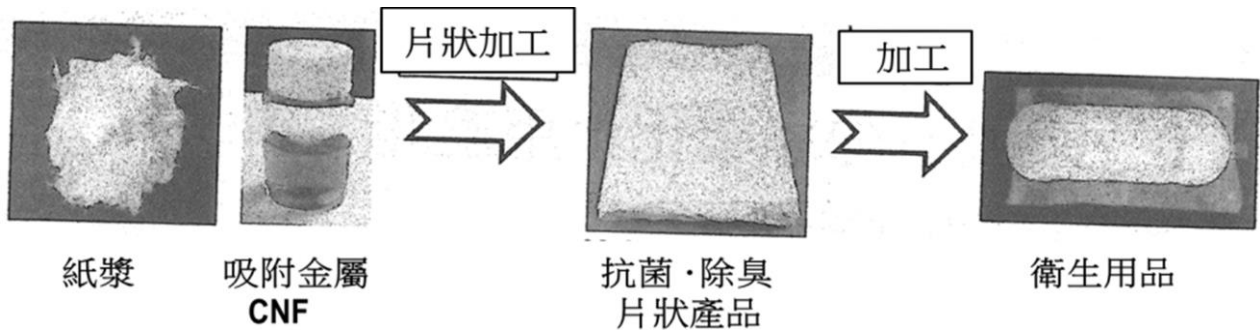


圖 14. 利用金屬吸附 CNF 進行抗菌·除臭片狀產品的開發(河崎雅行，2018)

(三)、奈米複合材料

藉由 CNF 與塑膠或和橡膠等的複合製備奈米複合材料，可得到輕量且高強度的複合材料。如應用於汽車構件以達到汽車輕量化，並預期可提升燃油效率。

CNF 與樹脂複合等處理可提升樹脂的機能性，在複合化時必須使其在樹脂中 CNF 均勻分散是重要的。但是，具有高親水性 CNF 是難以在疏水性溶劑及樹脂中均勻分散。

如前述 CNF 溶劑分散同樣的，有必要對 CNF 本身進行疏水化的表面改質。由於在 TEMPO CNF 表面上具有羧基之故，很容易的將 TEMPO CNF 進行表面改質使其疏水化，而在樹脂達到完全分散的狀態，以求得透明性而可適用於樹脂應用用途。但是，一旦分散在水中的 CNF 水分散體將其疏水化是複雜的製造過程複雜，難以在價廉的聚丙烯、聚乙烯、尼龍等泛用樹脂上適用。

富士工廠生產的 CNF 增強樹脂其製造工程簡便，可生產廉價的產 CNF 增強樹脂。如圖 15 所示的 CNF 尼龍強化樹脂與單獨尼龍樹脂相比較，其強度特性顯示有大幅度的提升。其他樹脂補強材料如碳纖維、芳綸纖維及二氧化矽和碳黑等無機材料作為樹脂和橡膠等的配合材料，但是若有 CNF 的添加，被期待有改善除了輕量和提升強度以外的特有的機能性。

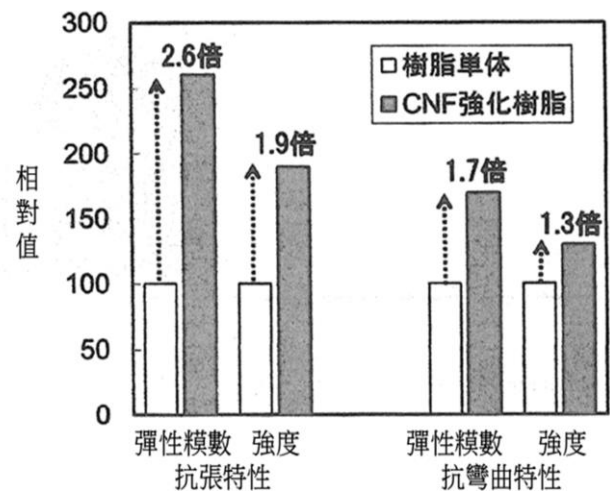


圖 15. NF 強化樹脂的強度特性(尼龍樹脂 CNF 添加率 10%)
(河崎雅行，2018)

六、 結論

木質生物質在日本也是豐富存在的資源，並且使用為生產的 CNF 的可再生可能的新材料廣受各領域產業的關注。日本製紙公司以所開發的 TEMPO 氧化法、CM 化學法、京都製程等進行各種 CNF 製備並進行實用化探討。

現今為了進一步上述材料的實用化擴散至全世界，首先，必須嘗試大幅降低 CNF 的製造成本，並同時強化與使用客戶合作進行 CNF 的用途開發。此外，為了開拓海外市場，進行 CNF 品質的國際標準化及奈米料的安全性認證是非常重要的，但僅靠企業單獨因應進行是極為困難，與大學和研究機構的合作是不可或缺的。由 CNF 的實用化，推展木質生物質資源作為新的工業材料，而建立了下游和上游企業組織成新產業架構，更待從而可強化了日本的森林產業。此外，也期待日本的企業、大學、和公家研究機構等更進一步進行對木質生物質資源的研究開發。

七、參考文獻

1. 磯貝明 2009 TEMPO 酸化セルロースナノファイバー。高分子 58(2): 90-91
2. 矢野浩之 2011 セルロースナノファイバーの製造と利用。紙パルプ技術タイムス(6): 29-34
3. 磯貝明 2012 セルロースナノファイバーに関する研究開発の動向と最前線。紙パルプ技術タイムス(6): 31-40
4. 河崎雅行 2018 纖維素奈米ファイバーの實用化に向けた検討。紙パ技協誌 72(1): 59-65
5. 河崎雅行 2015 纖維素奈米ファイバーの實用化に向けた検討—機能性添加劑の開発。紙パ技協誌 69(1): 54-57
6. 中谷丈史, 佐藤伸治 2018 粉末化纖維素奈米纖維の製造方法。紙パ技協誌 72(2): 197-201
7. 酒井紅 2018 リン酸エステル化によるセルロースナノファイバーの製造とその応用展開。紙パ技協誌 72(1): 55-58
8. 河崎雅行, 石塚一彦, 川崎賢太郎 2018 TEMPO 酸化 CNF の紙製品への適用。紙パ技協誌 71(4): 394-398
9. Martins ,N. C. T., F. S. R. Carmen, C. P. Neto, A. J. D. Silvestre, J. Causio, G. Baldi, P. Sadocco and T. Trindade 2013 Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 17:111-119.

*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