

熱裂解氣相層析質譜儀(Py-GC-MS)應用於紙廠抄紙系統中之黏著物分析及鑑定

◎林業試驗所木材纖維組·何振隆(chenlung@tfri.gov.tw)、徐光平、李淑靜、王益真
◎國立中興大學森林學系·蘇裕昌

前言

中國為東方文明古國，紙為東漢先賢蔡倫於西元105年首先發明，紙的發明，使人類活動得以記載，並流傳於後世。人類生活的每一個環節均與紙製品密切相關，舉凡食、衣、住、行、育、樂等均有紙張之應用，且生活水準愈高，文化愈進步，對紙製造之需求量就愈多，是以有「一國之紙張消費量，可反應其精神文明之發展程度」之說法。近年來，臺灣紙張及紙板消費規模由1970年代僅42.5萬噸，至近二年(2015~2016年)已達426及420萬噸，於2015年依據RISI(美國銳思林紙產品諮詢公司)各國紙張及紙板生產數量排列，臺灣排名為第21名；臺灣區造紙工業同業公會統計，於2015年臺灣每人每年平均紙業消費量為181.6公斤，而全球每人平均只有56.6公斤，臺灣排名為第12名。然而自西元1970年起，臺灣漿紙業者，因受限於林業政策，使得廢紙成為國內造紙產業之主要料源。因此，臺灣之漿紙廠，以大量使用廢紙做為原料，低品質的廢紙，像是標籤及自黏貼紙等具有黏著性或有背膠等的高分子物質夾雜物，混入廢紙原料的比率增加，再加上白水的密閉化、抄紙系統中性化以及紙機高速化等背景原因，黏著物障礙的發生情形有明顯的增加。黏著物的殘留，會影響製程效率及紙的品質。現今分析鑑定黏著物之成分及推斷其可能來源的方式，大都以FT-IR鑑定為主，但因紙漿圖譜與高分子黏著物圖譜相

似，故要分析鑑定黏著物之成分較為困難。因此，熱裂解氣相層析質譜儀(pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, Py-GC-MS)為近年來發展的一種可快速分析高分子化合物的方法，其可應用於分析鑑定黏著物之成分及推斷其可能來源，以尋求減少黏著物含量時的參數依據。因此，本篇報告為介紹廢紙回收系統中可能形成之黏著物、黏著物所造成之問題、Py-GC-MS之介紹，以及本實驗室所開發出之Py-GC-MS應用於紙廠抄紙系統中之黏著物分析實例等，使製漿工業能有一簡單且可靠之黏著物分析測定方法。

廢紙回收系統中黏著物之介紹

黏著物因造紙系統之不同，會產生不同之黏著物。黏著物主要來源包括：造紙系統中各種高分子添加物、廢紙中的各種高分子接著劑、顏料黏著劑及油墨的增黏劑等，以及來自於漿料中的天然樹脂，皆為高分子化合物(圖1)。

現今臺灣漿紙原料以廢紙為最大宗，因此以廢紙所生產之脫墨漿、工業用紙板及家庭用紙等紙種，經常發現有黏著物發生的困擾，然而，此等均為廢紙再生利用時所會面臨之問題。因此於回收紙漿之漿料系統，常發現之黏著物有：石蠟烴(paraffin hydrocarbon)、聚乙烯醇(polyvinylacetate, PVA)與聚苯乙烯(polystyrene)等。於脫墨工廠中則主要為來自感壓膠帶的聚丙烯酸酯(polyacrylate)膠合劑以及書背膠的乙烯醋酸乙

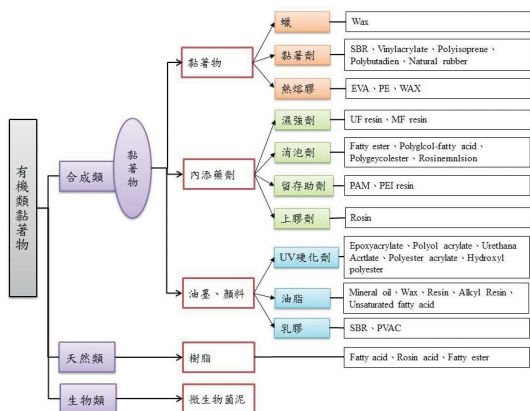


圖1 有機類黏著物的主要來源。

烯酯(ethylene vinyl acetate, EVA)共聚合物質的背膠和膠帶基質的塑膠片。因此於廢紙回收系統中黏著物可分為七大類型，包括膠合劑、塗佈顏料中的黏著劑、油墨殘渣、殘存脫墨殘渣、木材中的樹脂、松香以及濕強劑等。各類黏著物中之主要成分如圖2所示，其中以膠合劑所導致的黏著物影響最為嚴重。

黏著物所造成之問題

抄紙系統中之黏著物，均為高分子化合物，會因高剪力及溫度等操作條件下，使各成分之間產生不同的凝聚或凝集反應，使黏著物粒子凝聚變大或變黏，而引起抄紙系統內各種問題的發生，如：

1. 紙品外觀缺陷：紙品會出現黑色斑點，進而影響紙品外觀或其他紙張性質。
2. 污染抄紙系統：在抄網、毛毯、帆布及壓輥等上面附著黏著物，會使抄網或篩網阻塞及污染網布等。
3. 操作產生障礙：在抄紙工程與印刷工程時會發生斷紙，影響抄紙效率與抄紙設備的壽命。

Py-GC-MS之介紹

熱裂解氣相層析質譜儀(Py-GC-MS)可快速分析高分子化合物，屬微量檢測分析法。其基本原理為將樣品(高分子)置於熱裂解儀內，於無氧、高溫狀態下，經瞬間加熱，使樣品迅速裂解成可揮發性小分子，而這些具揮發性小分子，經由氣相層析儀之管柱分離，再進入質譜儀，可得到許多裂解碎片並予以記錄，形成裂解圖譜。再者，從裂解圖譜的特徵，結合滯留時間，可以判斷樣品的組成、結構和性質，此即為熱裂解氣相層析質譜法。因此，此分析法之特點有樣品前處理簡易、分析時間短及樣品相當微量等特點。

Py-GC-MS應用於紙廠抄紙系統中之黏著物分析實例

本實驗室現以Py-GC-MS建置將近100多個高分子化合物之質譜資料庫，以利紙廠抄紙系統中之黏著物分析。如：A廠之頭箱部中黏著物，我們以多種常見之高分子標準品，如：polyol acrylate、styrene butadiene rubber

廢紙回收系統中可能形成黏著物的污染源	膠合劑、熱熔膠、增粘劑	SBR、PVA、EVA、Polyacrylates、PE、PP、Waxes、Tackifying Resins
	塗佈黏著劑 塗佈顏料	SBR(Carboxylated)、PVA、PVA _{OH} 、Polyacrylics、Starch、Casein、Etc.Clay、TiO ₂ 、CaCO ₃
	油墨殘渣 油墨中樹脂	Mineral Oils、SBR、PVA、Styrene-Acrylates、Epoxyacrylates(UV Cured)
	殘存脫墨劑	Resin and Fatty Acids、Metal Soaps、Nonionic Surfactants、Polyacrylates、Hydrocarbon Oils
	木材中樹脂	Resin and Fatty Acids
	松香、硫酸鋁	Resin and Alum
	濕強劑	Urea-Formalde、Melamine-Formaldehyde Resins、PAE

圖2 廢紙回收系統中可能形成黏著物的污染源。

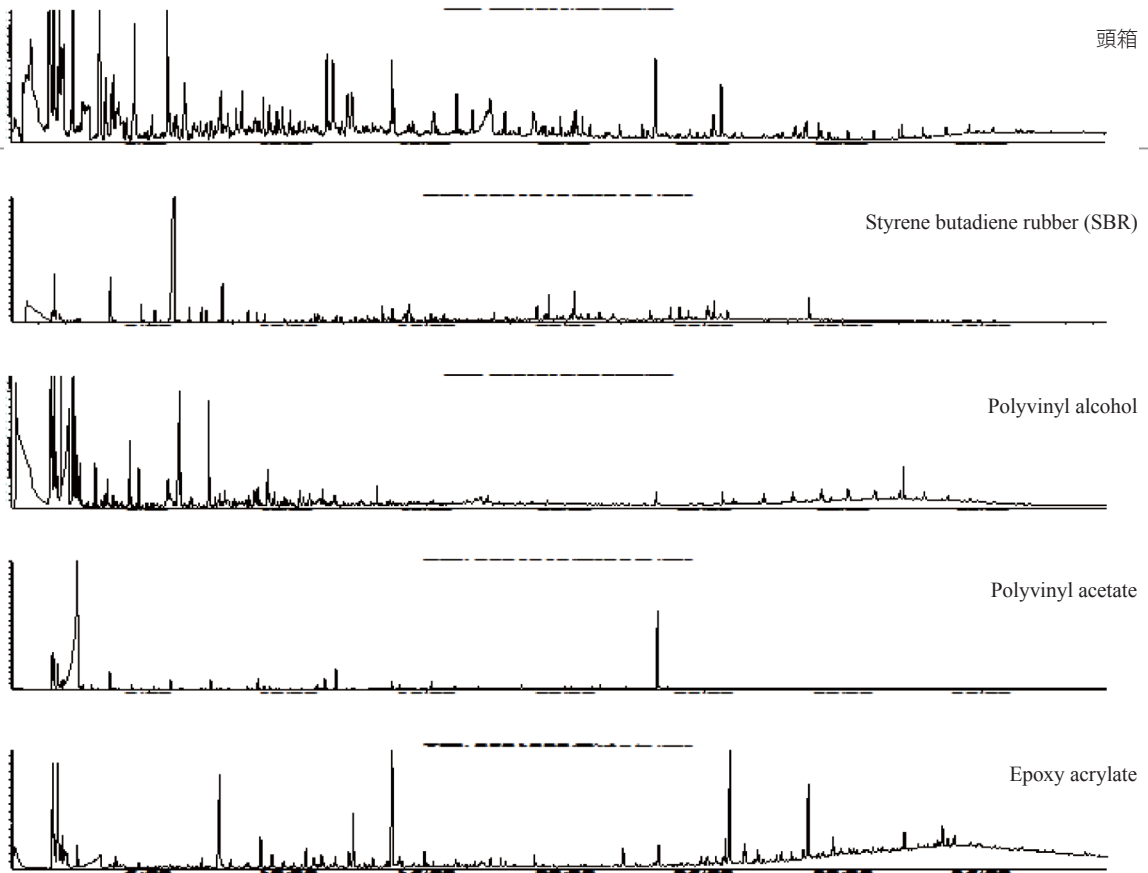


圖3 頭箱黏著物與含有四種高分子標準品之Py-GC-MS之氣相層析圖。

(SBR)、polyvinyl alcohol、ethylene vinyl acetate、polyisobutene、polyvinyl acetate以及 epoxy acrylate等予以比對其Py-GC-MS之層析圖，如圖3所示。這些標準高分子化合物中，其特徵峰之 m/z 可做為判斷頭箱中所含之黏著物成分。因此，於頭箱部中之Py-GC-MS之層析圖譜中，可發現其具有SBR、polyvinyl alcohol、polyvinyl acetate及epoxy acrylate等四種黏著物，而其中以SBR含量最多。SBR源自塗布接著劑，用於接著塗料於原紙上，其餘大部份的黏著物可能來自於上膠劑(松香、石臘)及濕強劑等。因此，為減少黏著物產生，建議於備漿過程中，應使用較省能的高效篩選機，篩去粒徑較小的小型黏著物；再者，pH值在偏鹼性時黏著物較易破碎，而使後續

工程產生黏著物機會變多，故若以中性偏酸的環境時，黏著物去除效率會提升。

結語

現今臺灣漿料原料為以廢紙回收為主，而再生漿料易產生黏著物，黏著物易造成紙品缺陷及操作障礙等問題。本實驗室已利用Py-GC-MS建置將近100多個高分子化合物質譜資料庫，並開發出利用Py-GC-MS檢測黏著物來源之方法。因此，從黏著物中取一微量樣品進行裂解分析，可判斷黏著物來源，以解決並減少黏著物產生。所以，此法可使製漿工業上有一簡單、可靠及非常便利之抄紙系統中黏著物分析及鑑定方法。⊗