

纖維材料的性質及紙張的機能性的賦與

蘇裕昌*

Properties of Fiber Materials and Functional Processing

Yu-Chang Su*

Summary

This article introduced the basic properties of nature and synthesis fiber materials such as artificial chemical and inorganic fibers. Principles of achieve multifunctional products were also discussed. Preparation of functional materials should knowing the demanded function of user, conditions in use, and varieties of physical and chemical properties of products while uses. While functional processing, firstly the functional properties of used fiber should be take into account, this action affect greatly on final product functional endowed with. Secondly, uniformly dispersed fibers and binding agent were in between, and papermaking equipment determined fiber alignment, or by changing the surface properties of wet paperweb during the process. In the final process by changing the shape and combination of other materials to achieve maximum functionalities.

Key words: natural fiber, functional processing, fiber processing, synthetic fiber

一、緒言

(一)、材料與機能性高分子材料

探究、尋找『物質』的性質，企圖活用其特有性質時才轉換成『材料』。一般我們將物質的性質稱之為「物質的性特有性質」，而將材料的特性稱之「材料的機能或性能」或單稱「材料的特性」。「材料的特性」可分為機能 (Function)與性能 (Performance)。

1. 性能，一般是指材料的強度、耐熱性、透明性、耐化學藥品性等，換句話說受到外部刺激如外力、熱、光、電磁氣等物理性的刺激、或化學藥品等化學性的刺激材料所具有的抵抗能力。
2. 機能，則是指防振、熱傳、電壓、分離、吸著等，將物質輸入 (Input) 時，其質與量或是兩者均變化而輸出 (Output) 的作用。利用『材料』時值所具備的特性為機能性高分子材料必要條件。

因此，機能性高分子材料因自外界的熱、光、電、壓力等對材料的刺激有所因應的能力，因此可將其定義為「材料作業或應用時，具備對應所刺激因子具有選擇性、特異性的因應或動作的機能」。機能性高分子材料是典型的系統材料，

例如，電腦的小型化、高速化扮演重要角色的集積電路 (IC、LSI、VLSI 等)，在製造時必須使用具抗性 (Resist material) 的高分子材料。但是光是使用具抗性的高分子材料無法組中電腦。換句話說，機能性高分子材料是啟動電腦系統重要關鍵材料之一。

機能性高分子材料以高分子化學中心，並不只限於應用化學工業的材料，可應應用在機械，電機/電子、物理、甚至醫學領域的材料，廣泛的在跨研究領域、跨業界領域上應用。因此，在材料開發時必須由不同領域的研究機關的共同研究、共同開發，才能得到適合機能性的材料。機能性高分子材料的開發研究必須有明確的目的，換句話說由需求面開始啟動 (飯田，1998)。

構造型高分子材料的開發屬於嘗試 (Sees) 型的研究成果中產生。機能性高分子材料開發研究目的較為明確，即因需求 (Needs) 而產生。如此定義機能性高分子的特性，為了開發更高性能、更高機能材料為目標。高分子材料主要研究方向 ①. 高分子材料的合成法。②. 活用合成高分子特性之加工法。③. 2 種以上高分子素材的混合，生產複合機能性高分子材料之關鍵技術。

(二)、機能性高分子材料的分類

一般，機能性高分子材料依照其起源、組成、結合狀態、構造、與合成法分類如表 1~ 表 4。

表 1. 機能性高分子材料依來源分類 (飯田, 1998)

天然高分子材料	合成高分子材料
動物性高分子材料	熱可塑性高分子材料
蠶絲, 羊毛, 皮革等	PE、PP、PS、PVC、Nylon、PS、
植物性高分子材料	PU
木材, 紙漿, 澱粉等	熱硬化性高分子材料
	酚膠樹脂, 尿素樹脂等

表2. 機能性高分子材料依照組成與結合狀態分類 (飯田, 1998)

同質高分子材料	異質高分子材料
由單一單體所聚合高分子化	隨機聚合物 (Random polymer) 嵌段聚合物 (Block polymer) 接枝聚合物 (Graft polymer) 結合的方式不同則性質完全不同

表3. 機能性高分子材料依照構造分類 (飯田, 1998)

無定形高分子	結晶性高分子
高分子鏈鎖複雜, 且無一定的配列呈固態玻璃狀。	高分子鏈有一定的配列形成微結晶, 高分子由微結晶領域及無定形狀態領域形成構造。

表4. 機能性高分子材料依照聚合反應的型式分類 (飯田, 1998)

附加聚合反應	縮合反應
游離基或離子進行聚合反應, 所形成之高分子鏈的鍵結, 的大部分為碳素-碳素鍵結。	加熱所引起之聚合反應所形成之高分子鏈的鍵結除碳素以外尚含有氮、氧等異原子。

(三)、機能性高分子材料的特性

機能性高分子材料的魅力在由分子量與分子量分布、分子形狀、集合狀態的不同其下列性質也隨之變化。

1. 黏彈性...高分子材料的最大特徵之一, 為固體材料但兼具液體的性質, 換句話說, 具有黏性、彈性兩種性質。

2. 低比重...較金屬材料等比重低為其特色。
3. 加工性...可利用在較低溫度的加工為其優點, 相反的, 不耐熱 (一般以 300°C 為極限)。
4. 生物可分解性...天然高分子容易分解, 但合成高分子則視構造而異。

二、機能性紙張的機能性賦與

(一)、機能性的賦與

製備具機能性材料必須首先由使用者提出需求機能、使用條件、及所需求機能紙之各種物理化學性質等, 再由製造者以知識、經驗及努力儘量配合選擇能滿足機能性的原料, 利用材料的物理、化學或形狀的特性、加以特殊填料添加、再以特殊抄紙機械、或紙加工、複合技術如塗布、含浸、貼合、層積等加工製程製成具有所需求機能性之機能紙。

要賦與紙張特殊機能必須先充分了解紙張本身的形態特性、及構成成分特性。紙張具有 ①. 平面性。②. 薄膜性。③. 多孔性。④. 具高比表面積。⑤. 為纖維的集合體。⑥. 與其他材料易配合性。⑦. 可重覆回收使用。⑧. 容易加工及多次加工等特性。

賦與紙張機能性紙的主要的方法 ①. 利用所使用的纖維材料(天然纖維、合成纖維、無機纖維、礦物纖維、金屬纖維)本身之特性。②. 利用紙本身之特性。③. 加工後賦與成品某種特性。④. 複合材料加工等(蘇, 1998), 如表 5。

1. 纖維的機能性

纖維本身可以因其組成、形態、表面特性的不同, 而具有各種的特殊機能性質。纖維的組成, 依其來源可以分為天然纖維、合成纖維、金屬纖維與無機纖維等, 各種纖維有不同之化學組成及結構。纖維的形態可以分為粗丹尼、細丹尼、異形斷面與中空等。各種纖維材料的表面特性可分為親水性、疏水性、微細構造、吸著性、帶電性、與生物體親和性等性質。

表 5. 賦與材料機能性之方法 (尾鍋, 1987a) (尾鍋, 1987b) (尾鍋, 2005) (蘇, 1998)

利用或複合纖維本身之機能	纖維之種類：天然、合成、金屬、無機、其他 纖維之形態：細、異形斷面、捲縮、其他 纖維的表面特性：親水、疏水、微細構造、吸著性、官能基、生體親和性、帶電性、其他
利用調整、或賦與二次展開物(紙)之機能	孔隙度：大小、個數、形態、分布 混合纖維之構造及性能：親水、疏水、荷電 構造物本身之強度：補強材
利用加工技術賦與機能	含浸、塗工、貼合、立體化組合、或層積等加工技術而產生之機能

2. 紙張本身的機能

紙張是一種由纖維所構成的二次元展開，如纖維中有間隙故必具有氣孔，此特性均依材料而異，依各種材料、及紙張的特性可尋求所需求之機能。加上混合使用纖維的特性、構造物、及強度等特性，形成所需求了紙本身的機能性。如利用其透氣性集及孔隙的大小及分布，可製備空氣可透過、但菌體不能透過的滅菌紙，或是可交換濕熱之熱交換紙或介質等。

3. 加工後的產生或複合之機能

紙張亦可以經由含浸、塗佈、貼合、層積化等加工方式，改變紙的形狀和特性，使其具有特殊機能，另外亦可添加高填料、或其他添加物而賦與特殊機能。如紙張導電性、絕緣性、難燃性、透明性、感光性、磁性記錄性、耐水性、撥水性、除臭性、粘著性及接著性等進行紙的機能性賦與。

4. 材料複合加工

將纖維與其他材料(有機材料、無機材料、金屬材料)複合、或與新素材配合製備複合材料，使紙製品具有特殊之機能。各種材料複合後可能賦與之機能，以紙為基質配合其他複合材料有機材料、無機材料、金屬材料等加工後賦與新機能之機能紙(尾鍋, 1987c)。

5. 各種材料機能的結合

依產品特性需求，將各種不同機能之紙張加以結合成組合不同機能之其他材料，而得到具有組合性機能的紙品。

(二)、紙張機能性賦與之方法

以上述各種方法賦與紙張機能性時，應對應造紙製程、及選擇賦與之部位、及賦與機能之方式才可。造紙工程可大分為①. 纖維的選擇、紙料調整工程。②. 紙料在水中均一分散、抄造、濕紙匹的成形工程。③. 乾燥工程。④. 後加工工程

等。四個步驟。

材料本身之機能化在一般的加工流程中，首先須改慮選擇具何種機能之纖維，此動作影響最終產品機能性賦與的最大。其次再將纖維均一分散後選擇形成纖維間結合的結合劑，及決定纖維配向的抄紙設備或抄紙技術，或變化濕紙至乾紙工程中間之表面特性加工。在最後加工後再行變更形狀或將產品組合以期能發揮機能性至最大。

近年來，可說一般機能化工程之重點均轉往複合材料，一種材料之缺點由另一種材料來補強、或強化兩者材料之優點，複合化之手法在造紙工程中有①. 纖維的選擇，在紙料調整作業中混合以複數的纖維、填充劑、或上膠劑，必要時更添加紙力增強劑、剝離劑、甚至他化學藥劑等。②. 在第2個階段中與上述單項材料之做法無甚大差異。③. 在濕紙至乾紙之工程中以抄合之方式進行複合。④. 塗佈、含浸、層積、著色等加工(蘇, 1998)。

三、纖維材料各論

(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*) 及醋酸菌 (*Acetobacter xylinum*) 所製造纖維素稱之為細菌纖維素 (*Bacterial cellulose*)。甚至一種海鞘 (*Ascidiacea*) 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螄 (*Viscose Rayan*) 及銅胺螺螄 (*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。

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 (Espadro)

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)

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 (Espadro)、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。

(二)、纖維的構造

1、纖維細胞壁的構造

正常的纖維細胞的胞壁由外至內，是由一次壁(P層)及二次壁(S1、S2、S3)等層所構成，兩個纖維細胞之間存在細胞間層(ML層, middle lamella);在 8 個、或 4 個細胞之間存在 1 個共有的區域稱之細胞角落 (Cell corner, 簡稱 CC)。細胞間層及細胞角落的占體積百分比均不大。P 層的厚度極小，僅 0.1 μm 左右;並且，由於 P 層和 ML 層緊密地生長在一

起(木質素、半纖維素的密度高)，在顯微鏡下較難分清，因而在植物解剖學中常把相鄰兩個細胞的 P 層及 ML 層一起稱為複合胞間層 (Compound middle lamella:CML)。S1 層在 P 層的內側，厚度較小，一般占胞壁厚度的 10%~20%，S3 層則更薄，一般僅占細胞壁厚度的 2%~8%，S2 層厚度占細胞壁厚度的 70%~90% 是細胞壁的主體，並且，S2 層的厚度隨樹齡、季節、部位等的不同而產生的變化幅度最大，故 S2 層是決定細胞壁厚度的最主要組成成分如圖1~圖2。

表 7. 各種植物纖維的長、寬、及長寬比

纖維種類	纖維長(mm)	纖維寬度(μm)	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	4.0	40	100
導管	1.0	22	44
闊葉樹木纖維			

所謂微細纖維的配向是指纖毛 (Fibril) 在細胞壁上與纖維的軸向之間的相交角度(或傾斜角)。在纖維細胞壁的不同層中作為細胞骨架的纖毛具不同的配向與傾斜角度。並且，不同材種中相應層次的微細纖維的取向等也會有差異。纖毛的傾斜角可以做為鑒別材種的微細結構特徵的重要依據。根據不同層次微纖毛的傾斜角及層次的厚度特徵所畫出的木材纖維細胞的微細結構模式如圖 2。纖維細胞壁 P 層上的微細纖維是隨機的(也有稱之為網狀的)，S1 層的微細纖維是左右螺旋向交叉排列的，傾斜角一般為 50°~70°，S2 層為單螺旋向·傾斜角為 10°~20°，S3 層的纖毛呈單螺旋向，但角度較大為 60°~90°，甚至存些幾乎與軸向垂直。因此，纖毛的傾斜角不同，直接影響纖維及木材原料的力學性質。傾斜角大，纖維(及木材)的抗壓性能佳，抗張性能則較差;相反，傾斜角，則抗張強度佳，抗壓強度差。傾角大小對纖維的收縮及膨脹性質也會有影響 (Geoffrey, 2009)。

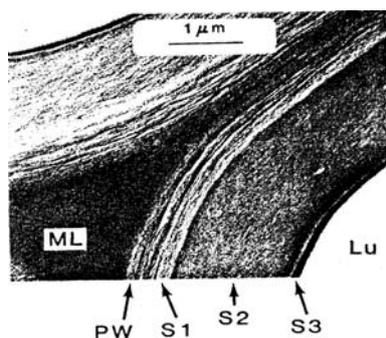


圖 1. 細胞壁的顯微構造

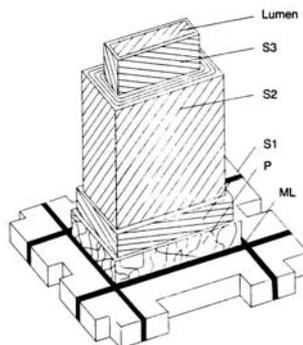


圖 2. 針葉樹材木質部細胞之構造

細胞壁各層的相對厚度及平均維纖毛傾斜角

細胞壁	相對厚度 (%)	平均維纖毛傾斜角
PW	1	Random
S1	10-2	50-70
S2	40-90	10-30
S3	2-8	60-90

(三)、纖維素微纖毛的顯微結構

微纖毛 (Microfibril) 這一名詞早在 20 世紀 40 年代就出現了，當時主要是用來描述直徑小於 45 nm 的微纖維絲的。儘管對微纖毛的顯微結構還有些不同認識，但是纖維素長鏈分子與細胞壁中微纖毛之間的結構關係則是清楚的。微纖毛構成了纖維細胞壁的骨架；微纖毛是由比它更小的結構單位-原微纖毛 (Proto-fibril) 所組成的，原微纖毛也稱為基本微纖毛 (elementary fibril)。原微纖毛則是由次原微纖毛 (Sub-elementary fibril) 所組成的，纖維素長鏈分子以一定的方式組成次原微纖毛。纖維細胞壁與纖維素大分子之間的微細結構關係可以用圖 3 表示。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體，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 (Kerr 和 Goring)。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 1nm 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。

纖維是長寬比大、細長的材料、一般具高纏繞性，此高纏繞性是來自纖維形態、構造。構成纖維素纖維的纖維素分子大約與纖維長度方向平行排列。但纖維素分子並非完全平行排列。纖維素纖維中的一些大小分子呈的規則的配列部分與其配列多少部分雜亂的集合構造，規則正確配列部分為結晶領域。纖維素是環狀葡萄糖分子鏈以兩個葡萄糖環重複單元所連結形成之直鏈高分具扁平的帶狀構造。聚合度約

為 10000 至 15000 (取決於纖維素來源材料)，重複單元德纖維二糖是藉由一個葡萄糖的 C1 的氧與相鄰環分子 C4 氧之間接的連接在一起共價鍵結合 (β 1-4 鍵) 即 β 1-4 糖苷鍵連結而成。羥基和相鄰分子氧之間的分子內氫鍵導致穩定纖維素鏈的線性配置的安定性(圖 4a)。在纖維素生成期間，凡德瓦爾力和羥基和相鄰分子氧之間的分子間形成之氫鍵促使纖維素鏈的平行堆積形成初級原微纖毛 (Elementary fibril)，進一步的聚合成較大的微纖毛 (直徑 5 - 50 奈米，長度幾微米)。分子內和分子間的氫鍵促使纖維素成一個相對穩定的高分子聚合物，並提共纖維素纖維的高軸向剛度。對於樹木，植物，一些海洋生物 (囊)，藻類和細菌 (及一些細菌分泌纖維素纖維創造外部網絡結構) 等而言這些纖維素纖維是主要的增強成分或因子。在這些纖維素微纖毛中纖維素鏈被配置在一，其中的在一個高度有序 (結晶) 結構區，和無次序 (非晶形) 區域。在這些結晶和無定形成分的構造與分布的有些部分尚未被證實 (圖 4b)，但是，在微纖毛中的纖維素結晶區萃取，可取得纖維素奈米晶體 (CNCs) (圖 4c)。

目前，最廣為被接受的微纖毛的型號是延伸鏈模型。非結晶區沿著在一個均一的結構分布，而不是作為聚集體的交替的建議是由“流蘇膠束模式”的區域的微纖毛分佈。使用電子顯微鏡和酸水解，顯示纖維素微纖毛形式存在的 >600Å 離散的結晶區域，通過較少有序非晶結構域分離。此外，微晶纖維素是以特定尺寸(30-35Å)的堆疊，因而可觀察到的各種不同纖維素的的不同尺寸。微纖毛的大小隨纖維素的起源有所不同，不同研究者也提出相異的結果。Valonia 海藻纖維素具有 22 nm x 18 nm 大小的橫斷面。綿花纖維或木材纖維素則為 5 nm x 10 nm 的大小的橫斷面。多束微纖毛 (Microfibril) 集合成纖毛 (Fibril)。細菌纖維素、或綿花幾

乎完全由纖維素組成，纖毛與纖毛間大概是由多數的不規則存在，以氫鍵結合形成接近連續相的構造。相反的，木材纖維中纖維素佔的百分比不超過 50%，其餘的為無定形的木質

素及半纖維素。在化學紙漿的製造時，將這些無定形物質的大部分溶出，而在纖毛間產生間隙，規則性纖維素分子的排列因此變得較不規則。

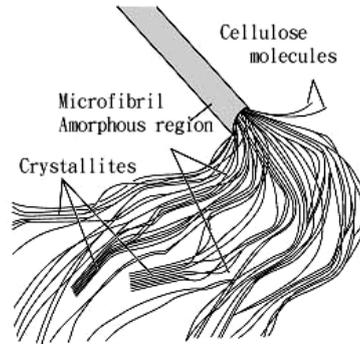
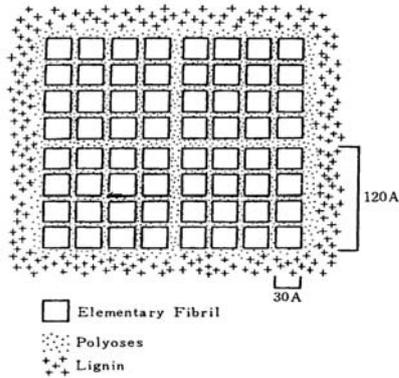


圖 3. 微纖毛的模式圖及概念圖及微纖毛 (Microfibril) 微細構造之示意圖 (Kellomäki, 1998) (Immergut, 1963)

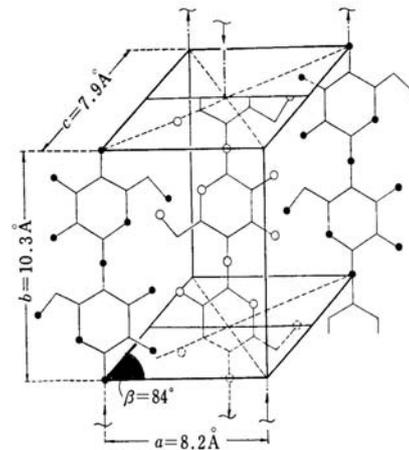
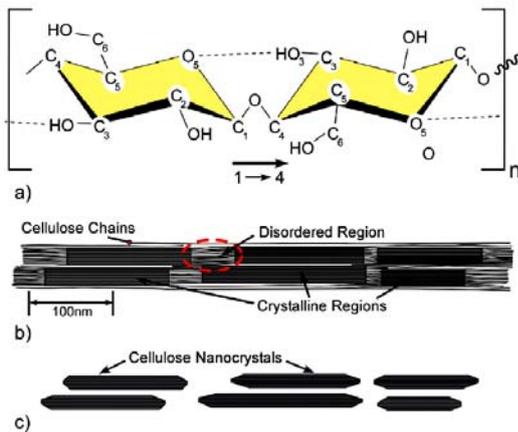


圖 4. 纖維素、纖維素纖毛、及纖維素微晶的基本構造示意圖(Moon et al., 2011)

圖 5. 纖維素的單位胞 (Unit cell) Meyer-Misch 模型及細胞壁逐次分解圖 (Immergut, 1963)

- (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。

(三)、纖維素纖維的物理性質

纖維素的結晶單位胞的大小依據古典的 Meyer-Misch 模型為 $8.35 \times 7.8 \times \sin 84^\circ \times 10.3 \text{ \AA} = 680 \text{ \AA}$ (如圖 5)。單位胞內有2個葡萄糖分子存在，結晶密度約 1.58 g/cm^3 ，相對的為高數值，但是纖維素纖維的外觀密度僅 1.4–1.5 左右的低數值。

此差異的原因為纖維素纖維存在有非晶領域、及微小的纖毛與纖毛間間隙之故，因此體積增加而降低密度。紙漿製成紙匹、或紙張時，紙張的抗張強度受纖維間結合面積與單纖維強度強烈的影響。

單纖維的抗張強度在化學紙漿中以牛皮漿較亞硫酸紙漿大，市售的針葉樹紙漿的牛皮漿纖維約為 20gf、亞硫酸紙漿

纖維約為 15 gf 以下的破斷荷重。但是，在實驗室中，小心自木片調製之全纖維素可得到 50 gf 以上的數值。求取單纖維的斷面積雖不易，但依據測定者的數據約為 200 -400 μ^2 ，以此求出的楊氏係數為 20 - 50 X 10¹⁰ dyn/cm² 左右。影響纖維抗張強度的主要因子為纖維素的聚合度、纖維的傾斜角，聚合度越高、纖維的傾斜角越小的纖維的其楊氏係數越高。同樣是雲杉纖維，纖維的傾斜角有接近 0° 也有 40° 的，其楊氏係數的差異接近 3 倍 (Salmkn and Ruvo,1985)。纖維素為親水性隨相對濕度的變化，水分在其上吸著與脫著，由於水分的吸著反應纖維內氫鍵結合的一部分被切斷，纖維發生膨潤的同時會降低纖維與纖維間的結合強度。目前的試驗標準條件為 23°C、50% RH 平衡吸著量木材紙漿約為 8%、木綿約為 6% 左右。水分吸著量的多寡視纖維素的結晶性的高低而異。由平衡吸著量可測出纖維素的可到達性 (Cellulose accessibility)。隨著吸著量的增加纖維間結合數目的降低，因此，楊氏係數的高低顯示高水分依存性。但是，隨水分吸著量的增加，纖維素分子的運動隨之被促進，纖維內的應變被緩和，而使應力分布平均。木綿或麻纖維的乾燥強度較濕潤時的強度高 5~15%。以自由減衰振動法測定之相對彎曲剛性 (Bending stiffness) 也因測定環境的相對濕度增加而降低，而顯示纖維的可塑化的傾向。

纖維素與多數的合成高分子不同，是向對的對溫度依存性極小的纖維。纖維素不具明確的玻璃轉換溫度 (Glass transition temperature) 與軟化點，在 50°C 到 200°C 間有幾個不明確的轉折點，因此，纖維素纖維不因高溫而軟化，也不會因低溫硬化，但是若在超過 200°C 的環境長時間放置則會漸漸進行熱分解反應而產生劣化。纖維素纖維的劣化對溫度的依存性低，但並完全不影響，紙漿纖維的彎曲楊氏係數隨溫度的提高而有降低之傾向(白田，1988)。

(四)、纖維素纖維的電氣特性

纖維素本身為中性、不具有解離基，是屬於非離子性的絕緣體，可利用此性質可以製備電容器的絕緣紙。但是，木材紙漿中含有葡萄糖醛酸木聚糖 (Glucouronoxylan)，製漿、漂白作業時纖維素被氧化而生成微量的羧基。因此，在表面上測量電導度時，其電壓隨電流增加增加，但隨時間的增加而降低，相反的，溫度的增高則增加電流對電容器用紙施以 103 V/cm 的電壓則有 7 X 10⁻⁵ mA 左右的電流被測出。紙漿在水中則纖維發生膨潤，表面的纖維部分呈鬆弛狀，其一端突出於水中，而與膠體粒子一樣的產生界面動電

現象，纖維素纖維的表面顯示負的荷電。一般木材紙漿纖維的表面電位 (Zeta potential) 約為 -20~30 mV。

(五)、纖維素纖維的化學的性質

纖維素為葡萄糖及基以 β -1,4 結合形成的的長直鏈構造，與多價醇基本上具有相同的化學反應性。主要的結合為糖苷結合 (如圖 4)，因此纖維素在鹽酸、硫酸等稀礦酸下加熱則容易進行酸加水分解反應，引起纖維素的解聚合。每個葡萄糖基單位有 3 個醇性氫氧基，經過酯化反應、或醚化反應可以分別形成纖維素衍生物。另外，與鹼或胺反應可行成附加化合物。纖維素為親水性，遇鹼溶液則進行強膨潤、不溶於水、或鹼溶液，纖維素僅溶解於如銅氨溶液之強鹼性錯鹽溶液等溶劑。

近年發現可以溶解纖維素的幾種溶劑如強極性具 SO₂-Amine 溶液、N₂O₄-DMSO、三聚甲 醛 (Paraformaldehyde)-DMSO 等溶劑。纖維素遇酸性的重鉻酸鉀溶液、或過錳酸鉀溶液容易被氧化。纖維素對空氣中的氧氣比較安定，在與鹼的共存下纖維素加熱則與空氣產生氧化反應而發生解聚合。另外，以 5% 左右程度的鹼水溶液中以 120°C 以上的溫度將纖維素加熱，則纖維素鏈的還原性末端的葡萄糖殘基被降解、脫離、最後分解成羧酸等低分子物，接連的反應重複的降解反應，此反應稱之剝皮反應，這反應對纖維素分子定量性的發生。一般，纖維素纖維具高結晶性，結晶性領域內的反應速度多數顯著的較低、且易進行不均一反應反應。另外，如綿花等纖維素純度高的纖維、木材紙漿纖維因含有葡萄糖醛酸木聚糖 (Glucuronoxylan)、葡萄糖甘露聚糖 (Glucmannan) 等半纖維素，上述之反應不會定量性的反應發生(白田，1988)。

(六)、纖維素的附加反應 (Addition reaction) 生成物

纖維素 I (或天然纖維素) 浸漬於強鹼或強酸之水溶液時，在某一定濃度範圍內纖維素會吸取鹽基或酸而成一種纖維素之附加化合物。一般而言，附加化合物不安定，易受水洗作用而分離、或其他作用與鹽基或酸解離而使纖維素再生，此種再生之纖維素之構造(結晶構造)與原來者不同，稱之再生纖維素 (Regenerated cellulose)。纖維素之附加化合物可分：①. 鹼附加生成物，②. 氨 (Ammonia) 附加化合物，③. 胺 (Amine) 附加生成物，④. 四級銨鹽基附加生成物，⑤. 酸附加生成物 (Immergut, 1963)。

1. 鹼性纖維素 (Alkali cellulose ; soda cellulose)

纖維素纖維以12%~18% 溶解之鹼液處理，即形成鹼性纖維素。此種鹼纖維素經水洗或酸處理，除去鹼後形成與原來性質不同之纖維素具有與原有纖維素不同之結晶構造。此鹼附加反應若將纖維素浸漬於18% NaOH 溶液引起膨潤作用的操作。由於處理條件的不同產生之鹼纖維素亦與一般之鹼纖維素有不同結晶構造亦有所不同。此種再生纖維素帶光澤，而且增強纖維的抗張力又容易染色，此種處理稱為絲光處理 (Mercerization)。表7為不同鹼纖維素之性質比較。

表 7. 幾種鹼性纖維素的化學式及比重

纖維素種類	化學式	比重
Soda cellulose I	$C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$	1.51
Soda cellulose II	$C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot H_2O$	1.50
Soda cellulose III	$C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 2H_2O$	1.51
Soda cellulose IV	$C_6H_{10}O_5 \cdot 0.3NaOH \cdot H_2O$	—
Soda cellulose V	$C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 4.5\sim 5H_2O$	1.41~1.46

鹼纖維素(Soda cellulose)與鹵化烴基〔 CH_3Cl (alkyl)〕、或烯氧化物 (alkylene oxide) 會形成纖維素酯 (cellulose ether)，與二硫化碳 (CS_2) 作用生成磺原酸鈉纖維素，此種物質溶於鹼液中形成黏膠溶解紙漿 (Viscose)，故鹼纖維素為製備黏膠溶解紙漿之第一個中間生成物(圖 7)。

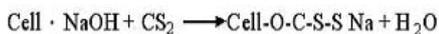
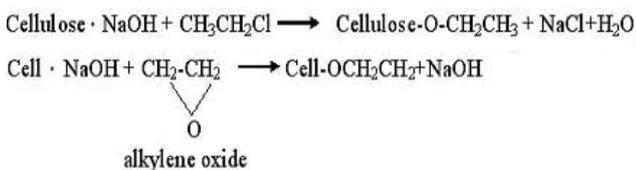


圖 7. 自纖維素纖維製備黏膠溶解紙漿(Viscose)

2. 氨纖維素 (Ammonia cellulose 氨的附加生成物)

液態氨處理纖維素纖維時，纖維素會引起膨潤作用，一旦氨氣除去時，此膨脹作用即消失，此種現象與鹼引起之膨潤作用 (Mercerization) 相同，在溫度在零下30°C以上時，生成氨纖維素 I (Ammonia cellulose I ; $C_6H_{10}O_5 \cdot NH_3$)，溫度在零下30°C以下時，生成氨纖維素 II (Ammonia cellulose II ; $C_6H_{10}O_5 \cdot 2NH_3$)。

3. 硝酸纖維素附加物

纖維素浸漬於62% 濃硝酸溶液時，會生成硝酸纖維素附加物 ($C_6H_{10}O_5 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$)。

4. 銅胺、銅乙二胺纖維素

氫氧化銅的氨水溶液即銅胺溶液 (Copper-ammonia solution)，此種液體與纖維素作用產生銅胺纖維素。銅乙二胺 (Copper ethyl diamine) 與銅之錯化合物很相近，與纖維素作用時亦生成纖維素銅乙二胺附加物。以上二種銅錯化合物溶液能迅速溶解纖維素，一般用於測定纖維素之黏度時溶解纖維素之用，以前亦用此法所得纖維素作為纖維絲(人造絲)之生產。

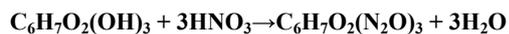
(七)、纖維素的衍生物

1、纖維素酯 (Cellulose ester)

纖維素是一種多價醇類 (Polyols)，在葡萄糖殘基上含有三個羥基，此種羥基 (-OH group) 可供酯化反應。重要之纖維素酯有①. 纖維素硝酸酯 (Cellulose nitrate)。②. 纖維素醋酸酯 (Cellulose acetate)。纖維素酯之性質依酯化時所採用之酸而有所不同，同一種酸也因其酯化程度大小而有所不同。

(1)、硝酸纖維素 (Nitrocellulose ; Cellulose nitrate)

纖維素硝酸酯化反應式：



單獨以濃硝酸處理纖維素即，一般無法使硝化反應進行，工業上一般採用混合酸處理即1份 HNO_3 加上1~3份 H_2SO_4 處理如21% HNO_3 + 61% H_2SO_4 +18% H_2O ，其硝化反應式如下。



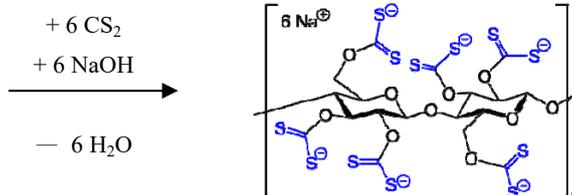
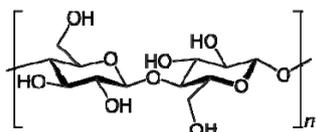
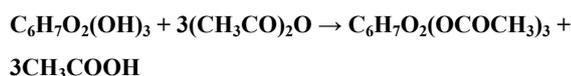
三硝基纖維素含氮量 14.14%，二硝基纖維素含氮量 11.13%，一硝基纖維素含氮量 6.77%。表8為不同酯化度之硝在纖維素的溶解性及用途。

表 8. 硝化纖維素之含氮量與溶解性及用途間的之關係

硝化纖維素	N %
綿火藥	14.0
	13.5
	13.0
	12.5
炸藥(Dynamite)	12.0 ester
薄膜人造漆、纖維	11.5 98.8% 10% ethanol
Celluloid (plastics)	11.0
	10.5 95% ethanol
	10.0

(2)、醋酸纖維素 (Cellulose acetate ; Acetyl cellulose)

纖維素之乙醯化藥劑可以使用醋酸、氯化乙醯、無水醋酸、乙醯酮 (Acetyl ketone) 等，其中以無水醋酸使用最廣。



上述的反應稱之纖維素的磺原酸化 (Xanthation) 反應如上式。磺酸化反應中其置換度隨二硫化碳增加而提高，在20°C ~ 30°C 及減壓狀態下，使二硫化碳呈氣相，在二硫化碳 (30~40%) 添加量下，反應 2~3 hr可得到置換度0.5左右 (即r價50)。二硫化碳量增加到 85% 左右，則置換度達1.0 (r價100)，二硫化碳添加量為500% 則得到置換度3.0 (r價300) 之產品。事實上工業上採用之置換度為 (0.4~0.5) 左右，纖維素的磺酸鈉與強酸作用會迅速分解使纖維素再生，其反應式如下。

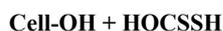
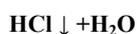
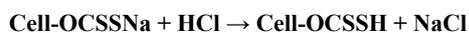
此酯化反應常加入硫酸為催化劑，以促進乙醯化即酯化的速度。除了硫酸外也常加冰醋酸做為稀釋劑。

醋酸纖維素的製造步驟：

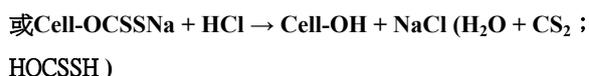
①.纖維100份、②.無水醋酸 400份、③.冰醋酸 400份、④.硫酸 10份，等混合均勻後，在30°C以下處理 4~40小時，酯化反應較易達成三乙醯基纖維素 (Cellulose triacetate)。但其物理性不良，則在應用上無特殊及多大用途。一般人造纖維或薄膜、塗料所利用之醋酸纖維素之置換度介於3~2之間，此種物質易溶於丙酮。

(3)、纖維素磺原酸鈉(Cellulose sodium xanthate ; Cellulose sodium xanthogenate)

纖維素在常溫下以18% 之NaOH 溶液中浸漬2~3小時，使形成鹼纖維素，此物質經壓榨及老化熟成 (Aging) 處理使纖維分子量降低後加入二硫化碳 (CS₂) 則形成帶黃色之纖維素即為Na-xanthogenate，此物質溶於水使形成溶解紙漿 (Viscose)。溶解紙漿為人造纖維螺縈(Rayon) 及玻璃紙 (Cellophane ; 薄膜) 之原料。



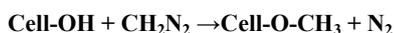
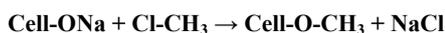
↓



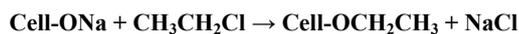
(4)、纖維素醚(Cellulose ethers)類衍生物

a. 甲基纖維素 (Methyl cellulose)

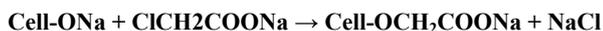
纖維素之甲基化常用之藥劑為Dimethyl sulfate、Methyl chloride、Diazon methane (CH₂N₂)等，進行纖維素的甲基化其反應式如下，甲基纖維素之用途、依其質換大小而定，一般用於薄膜 (film)、黏著劑 (binder)，膠料及洗劑及其他用途補助劑等，纖維素甲基化反應式如下。

b. 乙基纖維素 (Ethyl-cellulose ; EC) ; Cell-O-C₂H₅

製備乙基纖維素的方法與甲基纖維素類似，常以氯化乙基 (Ethyl chloride) 及乙基硫酸鹽 (Diethyl sulfate) 做為乙基化劑，其反應式如下，其用途為膠料、塗料、薄膜 (Film) 等。

c. 羧甲基纖維素 (Carboxymethyl cellulose ; CMC ; Cell-O-CH₂COOH)

羧甲基纖維素簡稱為C.M.C，是一種常用之膠料，用於食品添加劑、洗劑之補助劑。其羧基反應是採用用鹼纖維素與單氯醋酸 (Monochloro acetic acid) 醚化而成而得。



二、化學纖維

化學纖維為高分子量的高分子所構成，化學纖維中，再生纖維是利用以天然高分子為原料應用各中的方法，先將纖維漿化、溶解後再以適當的方法將纖維製備成紗或線，所得纖維的分子之化學構造幾乎與原料的天然高分子為同一種類如嫻綫纖維等。半合成纖維的原料也使用天然高分子材料，但這些材料經合成化學的化學反應，變化其化學構造在紡成紗，所得到的纖維的構成分子之化學構造與原料天然高分子材料不同。但是與上述兩種相反的，合成纖維是由分子量小的分子 (單體或低分子化合物) 經合成化學聚合反應，聚合成長的合成高分子化合物再以此為原料所製成的纖維(三石，1988)。

(一)、化學纖維的定義

表 9 化學纖維或人造纖維(Man-made fibers)的種類。表 10 各種主要化學纖維的定義及製法簡略說明。

(二)、化學纖維的製造方法

上節概略的顯示各種主要化學纖維的製造方法。合成纖維的原料之低分子化合物由各種不同的合成方法製成，表中顯示幾個代表性製備例。化學纖維的製造上是由，①. 原料高分子以熔融、溶解等方法使其成為液狀，②. 再將此溶液自金屬製噴嘴的細孔中押出，③. 以適當的方法固化形成纖維。此操作稱之為紡絲。經紡絲的纖維以原型或再經適當的方法延伸提高其分子的配向，以達到所需要的機械的性質之纖維。

目前使用之紡絲法將其大略分類可分為濕式紡絲、乾式紡絲、熔融紡絲三類。濕式紡絲法式是將原料高分子溶液將此溶液自金屬製噴嘴的細孔中押出後使其凝固的方法。乾式紡絲法是在熱空氣中押出使溶劑蒸發取得的纖維的方法。熔融紡絲法則是將高分子加熱使其成熔融狀再自細孔中押出冷卻固化的方法。紡絲的速度極快，最近的超高速紡絲可達6000~7000 m/min。

1. 構造與物性

纖維是由多數細長之高分子所凝集形成，纖維構造自1930年代起所顯示的纖維素分子構造所談的單位胞 (Unit cell) 構造，那是由幾由多數的結晶領域與非晶領域所組成的幾條鏈狀的高分子所形成的束狀構造，結晶領域內分子鏈在延伸狀態時與纖維軸方向有相同的配向。但1957年聚乙烯等的單結晶電子線繞射的結果，顯示分子鏈為折疊狀 (Folding) 構造，此結果與以往的鏈狀高分子延伸狀成束的概念完全不同。一時期甚至有極端的向法認為，纖維構造全為分子鏈呈摺疊的構造所構成。現在，一般最為接受的纖維構造之概念為，形成纖維的鏈狀分子的分子內由於分子間的凝集形成微結晶之分子末端與具兩末端非晶領域一部分分子之絲帶分子 (Tie molecule) 結合所構成如圖 8。為了提高具如此的基本構造的纖維高強度、高彈性率化，以增大絲帶分子的數目、且可伸展的形態為高分子纖維產品設計的基本考量，因此沿此原則可增加分子的數目且又一定的配向製成各種不同的產品。

另外的一種是有機高分子類、具剛直性的分子構造高分子所形成的纖維如芳香族聚醯胺 (Aramid) 等高性能的纖維，這是使用剛直性高分子，事先防止高分子鏈摺疊的方法。也有曲繞性的高分子使其具高度配向之高性能纖維、超高分子量 PE (Polyethylene) 纖維即是此種例子。此時如何製備分子鏈為折疊狀 (Folding) 構造、如何在纖維形成時使分子鏈延伸

等。此兩者均配合工業上的用途均已發展。

表 9. 化學纖維或人造纖維(man-made fibers)的種類(三石, 1988)

-
1. 再生纖維素纖維(Regenerated cellulosic fibers)
 - (1). 再生纖維素纖維
黏膠(Viscose)：縲縲(Rayon)、高強度黏膠纖維 (Polynosic)
銅胺法: Cupra*、直接法: Tencel*
 - (2). 再生蛋白質纖維：乳酪素纖維
 2. 半合成纖維
醋酸纖維素纖維 (Acetate、Diacetate、Triacetate)
Promix(共聚丙烯酸腈和酪蛋白質接枝纖維)
 3. 合成纖維(Synthetic fibers)
 - (1). 聚醯胺纖維
 - a. 尼龍(脂肪族聚醯胺) 6、66、其他
 - b. 全芳香族聚醯胺 (Aramid fiber ; Aromatic polyamide fiber)
 - (i). 對位 (Para-) 型: PPTA ,
 - (ii). 鄰位 (Meta) 型: PMPIA
 - (2). 聚酯(Polyester)纖維
 - a. 聚對苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate ; PET) 纖維
 - b. 全芳香族具芳酯 (Polyarylate)
 - (3). 丙烯酸 (Acrylic) 纖維
 - a. 聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile ; PAN) 纖維
 - b. 丙烯酸類纖維 (PAN- 氯化乙炔共聚物纖維)
 - (4). 聚烯烴 (Polyolefin) 纖維
 - a. 聚乙烯纖維
 - b. 超高分子量聚乙烯纖維
 - c. 聚丙烯纖維
 - (5). 聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA)纖維
 - (6). 聚氯乙烯類 (Polyvinyl chloride、PVC) 纖維
 - a. 聚氯乙烯纖維
 - b. 聚偏二氯乙烯 (Polyvinylidene chloride、PVDC) 纖維
 - c. Polychlal纖維 (PVC-PVA接枝纖維)
 - (7). 聚氨基酯 (Polyurethane) 纖維：氨綸 (Spandex)
 - (8). 聚甲醛 (Polyoxymethylene) 纖維
 - (9). 聚四氟乙炔 (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 纖維
 - (10). 苯甲酸酯纖維 (聚亞烴基對苯甲酸酯Polyalkylene para-oxybenzoate) 纖維
 - (11). 複數環高分子高強度 / 高彈性率纖維
 - a. PBZ纖維
 - (i) PBT (Poly(p- phenylenebenzobisazole) 纖維
 - (ii) PBO (Poly(p- phenylenebenzobisoxazole)) 纖維
 - 聚醯亞胺 (Polyimide) 纖維
-

表 10 各種主要化學纖維的定義及製法簡略說明(三石, 1988)

名稱	主要化學纖維的製法簡略說明
黏膠 Viscose	由黏膠法製造之以再生纖維素為主要原料製成的纖維。其平均聚合度為400以上結晶度高的纖維，纖維的斷面若為均一的圓形者稱之高強度黏膠纖維 (Polynosic)。
醋酸纖維素 Cellulose acetate	銅胺製造之再生纖維素為主成分之纖維。酯化度 45.0 以上的醋酸纖維素所製成之纖維。酯化度59.50% 以上的形成之纖維也稱之三醋酸纖維素 (Triacetate) 纖維。
Promix	由含有蛋白質高分子所形成之纖維。蛋白質含量30%~60%、其他成分為乙烯類單體。 (—CH ₂ CHR—)。
尼龍 Nylon	單量體相互的結合部分主要為聚醯胺結合(—CO·NH—)之長鏈狀合成高分子所形成纖維。
維綸 Vinyon	以聚乙烯醇為基本構成單位 (—CH ₂ ·CHOH—)重量百分比為 65% 以上，為含長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
聚氯乙烯 PVC	以氯化乙烯單體 (—CH ₂ ·CHCl—)為主成分形成之長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
聚偏二氯乙烯 PolyVinylidene chloride	以含有聚偏二氯乙烯單位(—CH ₂ ·CCl ₂ —)形成之聚合物為主成分形成之重量百分比65以上%之長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
聚酯 Polyester	單量體相互結合部分主要為酯結合(—CO·O—)之長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
腈綸(壓克力) Polyacrylnitrile	丙烯腈為構成單位 (—CH·CHCN—)長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
腈綸類(壓克力類) Polyacrylnitrile	丙烯腈為構成單位重量百分比で40~50%未滿含む長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
聚乙烯 Polyethylene	以乙烯 (—CH ₂ ·CH ₂ —)為主要構成單位長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
聚丙烯 Polypropylene	以丙烯 (—CH ₂ ·CHCH ₃ —) 為主要構成單位長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
聚氨酯 Poly urethane	單體相互結合部分或基本基材聚合體相互的結合部分主要為氨基(urethane)結合 (—O·CO·NH—) 之長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
Polycarlial	以氯化乙烯 (—CH ₂ ·CHCl—) 為構成單位單位其重量百分比為35%~65%，其他成分主要為含乙烯醇(—CH ₂ ·CHOH—) 單位之長鏈狀合成高分子所形成之纖維。
聚苯甲酸PolyBenzoate	以亞烷基對苯甲酸酯 (polyalkylene para-oxybenzoate)為構成單位(—O—⊙—COO(CH ₂) _m —)為主成分所形成之具有醚結合(—O—)與酯結合(—CO·O—)交互出現長鏈狀合成高分子所形成之纖維。

⊙ : Benzene ring

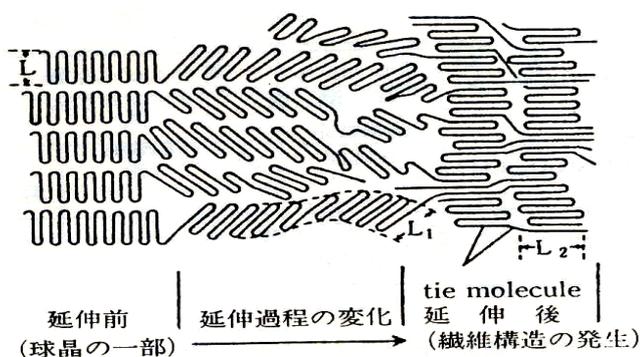


圖 8. 摺疊分子的延伸的變化與其產生的纖維構造(三石, 1988)

三、無機纖維

(一)、無機纖維的分類 (北村, 1988)(北村, 2000)(阿波製紙, 2015)

依照無機纖維構造可將無機纖維分類成非晶質纖維 (Amorphous fibers)、多晶質纖維 (Polycrystalline fibers)、及單晶質纖維 (Monocrystalline fiber)等如表 11 所示。非晶質纖維有在高溫下呈液態構造，與在常溫下保持玻璃質的玻璃纖維、熔融石英纖維 (Fused silica fiber)、鋁-矽纖維 (Aluminum - silica fiber)、岩綿等，與將前驅體燒結成的製法中降低燒成溫度以防止結晶化之基拉諾(Tyrano) 纖維、矽纖

維等結非晶質纖維等。非晶質纖維因不具粒狀，即使彈性係數低也具有高強度。多晶質纖維以將前驅體燒結的方法為主，一般融解困難的物質均由此方法將其長纖維化。因由微細結晶形成，而具高耐熱性、高強度、高彈性率者多。單晶

質纖維則幾乎為短纖維，廣義的被歸類在晶鬚 (Whisker)中之高強度纖維中，依序將非晶質纖維、多晶質纖維、單晶質纖維等各纖維的製法及物性進行說明(北村，1988)(北村，2000)。

表 11. 無機纖維的分類(北村，1988)

非晶質纖維	玻璃纖維	玻璃纖維 (E,A,C,L,D,S,M) 、耐鹼、超耐鹼玻璃纖維、石英纖維、鋁-矽纖維 (Alumina- silica) 磷酸鈣纖維
	Tyranno Fiber	
多晶質纖維	碳化矽纖維、鋁纖維、鉛纖維、活性碳纖維、碳纖維、(PAN、Pitch)、氣相法碳素纖維	
單晶質纖維	碳化矽玻璃晶鬚、氮化矽晶鬚、鋁晶鬚、石墨晶鬚、鈦酸鉀纖維、石膏晶鬚、鎂晶鬚、磷酸鹽纖維、 (Oxysulfonic magnesium) 硼酸氫鎂 (Magnesium hydroborate) 石綿、矽灰石 (Wollastonite)	

1.非晶質纖維

表12 顯示各種非晶質纖維的物性，以下分項說明各種此類纖維的特性。

表12. 顯示各種非晶質纖維的物性(北村，1988)(北村，2000)

	石英	E玻璃	A玻璃	C玻璃	L玻璃	D玻璃	耐鹼	鋁-矽	岩棉	磷酸鈣	Tyranno
纖維徑(μm φ)	1~15	1~15	3~15	0.5~15	3~15	3~15		2~	2~20		8~
比重	2.2	2.54	2.50	2.49	4.30	2.16	2.78	2.6			2.3
抗張強度(kg/mm ²)	600	350	280	280	170	246	250	134	~200	100~20	290
彈性率(t/mm ²)	7	7.4	7	7.0	5.1	5.3	7.5	12	~7	0	21
										8~9	
融點(軟化點)(°C)	1660	846	710	749	579	771		1,760	1,200	1400~1	
耐熱溫度(°C)	1150							1,260	600~100	600	>1,300
熱傳導率(Kcal/mhk°)	1.08	0.89	0.81						0		
熱膨脹率(x10 ⁻⁶ /°C)	0.55	5.0	8.5	7.3		3.1			0.04		3.1
比電阻 (Ω.cm)	10 ¹⁹	10 ¹⁴	10 ¹⁰	10 ¹²		10 ¹²		10 ¹³			10 ⁸ ~10 ⁻¹
誘電率(1MHz)	3.7	5.8	6.5	6.24	9.49	3.56					
損失(正接)(1MHz)	9x10 ⁻⁴	1x10 ⁻³	7x10 ⁻³	5x10 ⁻³	7x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴					
折射率		1.547	1.52	1.54		1.47					

(1). 玻璃纖維

最具代表性的玻璃纖維是 E 級玻璃纖維，另外尚有在 A 級玻璃纖維中加入 B₂O₃，以提升耐風化性的短纖維用玻璃纖維。具耐酸性特性的 C 級玻璃纖維、含 37% PbO、具放射線遮蔽能力的 L 級玻璃纖維，具低誘電衰減性應用於電機/電子領域的 D 玻璃纖維，加入二氧化鋯 (Zirconium

dioxide; ZrO₂) 或氧化鏷 (Lanthanum oxide; La₂O₃) 等的耐鹼性玻璃纖維等。耐鹼性玻璃纖維在耐鹼性試驗時直徑減少率較E 級纖維極小。但抗張強度、與直徑減少率之比顯示有相當大的相對的降低率。

玻璃纖維的直徑約一般為10 μm 左右，抗張彈性率為 7~8 t/mm，在無機纖維中算低的，抗張強度相當高約為 250 ~ 470 kg/mm²。這是因為玻璃纖維的構造之內部具無定形隨機網目

構造，相對的其表面的徑度方向呈半配向性，加上壓縮力則構造會隨之傾斜，此構造是被認為玻璃自普通熔融物纖維化時在急速冷卻時所衍生，且玻璃纖維在無機纖維中斷裂伸長度較大者，約為 3~4% 左右。玻璃表面吸附有空氣中水分因此表面覆蓋著-OH 基。此 -OH 基 與其他物質結合結合期間可能形成氫鍵結合。實際上直徑 10 μm 左右程度纖維幾乎不會接著。為了活化氫鍵結合，在造紙時容易成形，開發直徑為次微米 (Sub-micron)，直徑為 0.5~0.8 μm 的短纖維，性質極柔軟、即使在沒有膠黏劑的狀況下也可進行抄紙。

(2). 石英纖維

石英纖維是將 SiO_2 熔融後使其成型為纖維狀熔融石英纖維，或將玻璃纖維以酸處理，將矽以外的成分溶出後燒結而成之矽纖維。後者為具有 96% 上的矽成分之多孔質材料。熔融石英玻璃的純度則在 99.5% 或以上，熔融石英纖維的彈性係數雖低，但在長纖維中為具最高抗張強度。熱膨脹係數極小，僅次於碳素纖維。電氣性質超佳，作為印刷電路板的素材料相當優越，使用熔融石英纖維之紙已經被開發。

(3). 鋁-矽纖維

鋁-矽纖維是由鋁含量 41~56% 的熔融物質時其呈細流化流出利用熔噴或熔紡 (blowing or spinning) 急速冷卻將其纖維化的製品，此時含一部分未纖維化稱之短纖(Short)的材料。製品中含有不能提供斷熱性能或強度性質之成分，其含量隨製造工廠及製品種類而異。此種纖維主要應用為斷熱用途，其耐熱性與鋁含量相關，鋁含量多的纖維可耐熱到 1400~1500 $^{\circ}\text{C}$ ，標準級可耐熱到 1260 $^{\circ}\text{C}$ ，添加鹼土金屬氧化物製造的纖維耐熱溫度則只有 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。提高成型產品的耐熱強度必須降低黏著劑的使用量。因此盡可能使用細纖維、或使用無機黏著劑、或配合軟化點低的無機纖維以改善耐熱強度。鋁-矽纖維纖維在 980 $^{\circ}\text{C}$ 開始生成莫來石 (Mullite)、從 1300 $^{\circ}\text{C}$ 起生成方石英 (Cristobalite) 的結晶。但是，自此溫度生成的結晶微細，電顯觀察下表面表面狀態的變化。化學性質不耐高溫鹼、耐酸性優，作為面材防止亞硫酸的結露之使用。

(4). Tyranno 纖維 (碳化矽纖維)

以聚鈦矽聚碳 (Polytitanocalbosilane) 的前驅體燒結得到的長纖維，連續陶瓷纖維、Si、Ti、C、O。纖維直徑在 8 μm 以上，抗張強度 2.8 - 3.0 GPa 非晶質。此非晶質構造能維持到 1300 $^{\circ}\text{C}$ 。密度 2.3~2.4 相對的較低、破斷伸度 在 1.4-1.5。耐氧化性較碳素纖維、或碳化矽纖維優。為相當高價的纖

維，依製造條件其電導度可調節在 $10^8 - 10^{-1}$ 之間。其中某種電導度者能顯則性的吸收特定波長的電磁波而聚光透過性質。而且，纖維表面上形成特殊的構造，能使之賦與成深藍、胭脂色、紅紫色等色彩。添加 Tyranno 纖維增強強度，可發揮在環境保護領域的一個非常重要的作用，如超高的未來高速交通，節約能源，二氧化碳和氮氧化物減少，淨化廢氣，SiC 纖維在 1800 $^{\circ}\text{C}$ 下仍維持超高溫優越特性。SiC 複合材的中間製程材料能因應多樣編織的設計。一般在氧化條件下 C/C 複合材超過 400 $^{\circ}\text{C}$ 則強度大幅降低。SiC / SiC 複合材則在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 為止物性不會降低。與他陶瓷材料不同異、具有與金屬構造物的相似破壞機制、耐溫 1000 $^{\circ}\text{C}$ ~1500 $^{\circ}\text{C}$ 能作為替代「金屬材料」的使用。

(5) 其他的玻璃質纖維

- a. 岩棉 (Rock wool) 可以應用在 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右的斷熱、保溫、吸音等用途上。此種纖維使以金屬精鍊的爐渣，特別是高爐礦渣 (slag) 為主要原料，在其中加入矽石、白雲石礦 (Dolomite)、石灰岩後在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 左右熔融生成在將其纖維化。纖維徑平均 7 μm 左右、長度 10~100mm。
- b. 維持生體機能性的纖維有仿磷酸鈣類纖維被開發成功。在氫氧化鈣中加入磷酸氫，調整 Ca/P 摩爾比在 0.6 - 1.7 之間，在經熔融紡絲得到強度 100~200 kg/mm^2 的纖維。此種纖維能賦予人工關節等植入 (Implant) 材料中其具有韌性與生體親和性的素材。

2. 多晶質纖維

多晶質纖維的代表性產品為前驅體以燒結法製成之鋁纖維、碳化矽纖維、碳纖維等。最近以氣相法碳纖維較為人重視，各種纖維之物性如表 13。

(1). 碳纖維

分為以聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile; PAN) 為原料與以瀝青 (Pitch) 為原料的碳纖維。PAN 類碳纖維是以丙烯腈單體與乙烯 (Vinyl) 單體的共縮合體紡絲製得，在 200~300 $^{\circ}\text{C}$ 的空氣氧化耐熔處理，接著在不活性氣體中以 800~1100 $^{\circ}\text{C}$ 下碳化製造。再經表面上膠處理即得為售碳素纖維。

PAN 類碳素纖維具下述特徵，(1). 高機械強度、彈性率，抗張・耐壓縮兩者均佳。(2). 幾乎不會蠕變疲勞。(3). 耐衝擊性低。(4). 電導度、熱傳導度，比熱等均介於金屬與非金屬的中間位置或接近金屬。(5). 膨脹率極小，約為 0.2×10^{-6} /

℃ ~ -0.7~-1.2 x 10⁻⁶/℃。(6). 低密度、X 線的透過性佳。(7). 熱強酸及氧化性(高溫)環境下弱。空氣中氧化開始溫度約 350℃。碳纖維具有芳香族網目構造，纖毛長度、配向性對抗張強度或電導度性質有大影響。瀝青類碳纖維分為等方性與異方性等兩類。

異方性碳纖維是液晶在纖維軸方向配列，最近視常上有高強度、高彈性率之碳纖維。與此相對的等方性的纖維價格較低，稱之汎用等級碳纖維彈性率高但強度略低，結晶未有排

列因此較易折斷。碳纖維的導電性也是特色之一，導電紙的開發，是因電子的傳導在碳纖維構造中芳香族部分平面內良好，但在此之外則電阻變大抵抗。因此，纖毛呈年輪狀配列之纖維，纖維內的導電率大，重疊纖維間的接觸則電阻大。相反的，由網平面中心向放射狀配列的放射構造的瀝青類碳纖維其接觸相對的電阻較小。

表 13. 多晶質纖維的物性(北村，1988)(北村，2000)

	PAN碳	瀝青碳	氣相碳	活性碳	碳化矽	碳化矽	碳化矽	碳化矽
纖維徑(μmΦ)	6~9	~10	~10	~10	10~15	5	9	20
比重	1.8	2.0	~2		2.55	5.7	3.2	3.9
引張強度(kg/mm ²)	280	210	250	30~40	280	35~140	260	210
彈性率(t/mm ²)	34	38	33	1~1.4	18	15	25	39
融點(°C)	3650	3650	3650		2690	2650		2040
耐熱溫度(°C)	2760	2760	2760		1300		1,250	
熱傳導率 (Kcal/mhk°)	-1.0	1.7			36	1.7	2	
熱膨脹率(x10 ⁻⁶ /°C)					3.7	7.2	8.8	6.0~6.5
比電阻 (Ω.cm)	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻³ ~10 ⁻⁵	導電性	>10 ¹³	10 ⁶	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴
誘電率(1MHz)					40		4.9	9.6
損失(正接,1MHz)							0.015	0.001

(2). 氣相法碳素纖維 (VGCF)

此類纖維因形態或生成法的類似性被稱為「石墨晶鬚 (Graphite Whiskers)」。但是，並非屬於單結晶而是具有優越配向性的碳多結晶體，為了與晶鬚區別特以氣相法碳素纖維 (Vapor grown carbonfiber: VGCF) 稱之。此纖維是在氫氣與碳化氫(煙)的混合氣體，在維持在1100℃的反應管導入，首先，細碳纖維在基板表面的由分散鉄粉等超微粒觸媒粒子上成長，其後在碳纖維的厚度方向成長。碳素纖維的成長沿著纖維軸直徑 10 mm 以下的管的周圍成常長直線性的碳素面。接著，碳素纖維上碳化氫的熱分解發生化學蒸氣沉積 (Chemical Vapor Deposition ; CVD)，因而在厚度方向成長。此纖維的成長速度約為 50 μm/sec，較一般經晶鬚線著的快速。長寬 100 的僅在數秒間內形成，極微小的觸媒粒子在碳化氫的環境下，數秒內程度就由浮遊流動觸媒法，供給價廉的纖維。厚度 10 μm 的碳纖維其抗張強度為 250 kg/mm²，彈性率 33 t/mm²，雖然較黑鉛晶鬚，但較一般的碳纖維具有相近的強度。此氣相法碳纖維經在 3000℃ 的熱處理轉換成

黑鉛構造其抗張強度可提升到700 kg/mm²。除機械的強度外，電傳導度也是碳纖維中最高，室溫下的抵抗率為 1000 μΩ.cm。

3000℃ 處理石墨化的產品 此值為 60μΩ.cm 是因為在 3000℃ 下的熱處理約略生成為完全的黑鉛構造，石墨層面與纖維軸正確的呈平行配列之故。熱傳導率在室溫附近為約無銅的 4 倍高的數值。這種纖維作為主體材料 (Host materials)，具有與金屬相若的高導電性纖維狀黑鉛層間化合物，與氟反應可以作為鋰電池用正極活物質等有用氟化碳纖維的製備，除此之外，作為重視經濟性的汎用複合材料領域、建材、替代石棉 (Asbestos) 均可應用。

(3).活性碳纖維

活性碳纖維使使用縲綫、壓克力纖維，或酚類纖維等為原料，經過碳化與活化工程致備。使用高溫會融著的原料時先在 200 - 300℃ 左右以酸進行不融化處理，如縲綫、壓克力纖維等在 800 -1500℃ 下碳化，接著在 800 - 900℃ 進行活化。酚膠纖維在 1100-1200℃ 進行1段碳化活化作業。縲綫

則使用 $ZnCl_2$ 、或 H_3PO_4 。為脫水、碳化、活化的觸媒。粉狀活性碳纖維較粒狀者吸著速度快 100 - 1000 倍，吸著容量高 1.5 - 10 倍。成型體的通氣抵抗約 1/3 為其特色。酚性類纖維為例，直徑 $10\mu m$ 、由約 $200 \text{ \AA}(x10^8)$ 直徑的微結晶所構成，表 14 顯示各種等級活性碳纖維的吸著性能。抗張強

度隨活化度而異，基重 2000 g/m^2 者為 35 kg/mm^2 。由調整活化條件，可以製備出具有吸著分離苯與環己烷的分子篩效果的活性碳纖維。活性碳纖維外觀為黑色，微細纖維會剝離掉出，大部分的用途具使用各種不同的加工。

表 14. 活性碳纖維的吸著性能(北村，1988)(北村，2000)

項目 \ 等級		07	10	15	20	25
比表面積	m^2/g	700	1,000	1,500	2,000	2,500
細孔半徑	A°	7	9	12	16	22
細孔容積	ml/g	0.12	0.22	0.50	0.75	1.20
苯吸著力	Wt%	14	22	45	65	90
碘吸著量	mg/g	750	950	1,550	2,000	2,400
亞甲機藍脫色力	ml/g	0	0	270	340	380
pH值		7	7	7	7	7
灰分	%	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05
著火溫度	$^\circ C$	470	470	470	470	470

(4). 鋁纖維、碳化矽纖維、鋳纖維

這類纖維的性質如表 15 所示，高強度、高彈性、高耐腐蝕性的特性，因皆為高價。因此其用途僅限於高附加價值產品之使用。

3. 單晶質纖維

單晶質纖維除了藍寶石纖維 (Sapphire fiber) 是採用融體拉伸法製成，其他的纖維均為晶鬚狀的微細纖維，為次微米直徑的單結晶質，無欠陷的晶鬚可以期待具極高強度，具有長纖維無法使用的射出成型、或壓出成型之複合材料的製造也為可能的優點點。由製紙的觀點，一般長度在 $200\mu m$ 以下的多數纖維，在抄紙時能得到充分纏的繞者很少。但是只要有是當黏著劑 (Binder) 的配合，除了可以使用晶鬚製紙以外，也可以用濕式法製備纖維強化金屬胚 (FRM perform)。晶鬚的製造法可以大分為氣相法、與液相法兩類。以氣相法製備者以轉位密度低、空洞、內部及表面欠陷少，是完全性高的單結晶，具有較多晶質纖維多倍的強度，但是，製造成本高。與此相對的，液相法晶鬚，粗纖維者為具有纖維狀的平行裂開的纖維束。因較液相法有較快的生成速度，不但欠陷多、強度或韌性皆較差，但有製造成本低的優勢。表 15 為單晶質纖維的物性。

(1). 碳化矽、氮化矽晶鬚

高強度、高彈性率的耐熱、耐腐蝕性優。市販細晶鬚的強度最高如表15所示。但是，大直徑晶鬚或具缺陷者強度低，具寬廣分布。晶鬚強化鋁 (纖維強化金屬；FRM) 除了強度以外耐熱、耐摩耗、高彈性等特色。

(2). 鈦酸鉀纖維

鈦酸鉀如以 $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n=1, 2, 4, 6, 8$) 所顯示為數種化合物。做為強化用途市售者為 $n=6$ 等級，具燧道狀構造。實用性的製造方法為融體法、燒成法、溶融法等。使用本纖維的強化塑膠，(1). 微細直徑的晶鬚可以作為手錶的齒輪時或厚度薄的精密零件。(2). 低硬度(摩斯硬度=4；Mohs hardness) 不會傷及接觸對方之耐摩耗材料。(3). 降低成型收縮率及膨脹係數，強化等方性可提升尺寸安定性之零件。另外，鈦酸鉀纖維為親水性，在水中分散真空過濾後不需添接著劑即可製備紙狀成型體。此種紙張具高紅外反射率、絕緣性以外，因纖維直徑微細適合製作為薄且緻密的過濾器之材料。此外，經表面處理等賦與導電性的鈦酸鉀纖維系纖維開發成比電阻抵抗 $10^4, 1\sim 5, 10^{-1}\Omega.cm$ 等級的產品。

(3). 岩綿

岩綿是天然無機微細纖維，代表性岩綿 (Chrysotile) 其

化學式為 $3 \text{ MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。400°C 以上開始失去結晶水，700°C 時生成苦土橄欖石(Forsterite) 失去抗張強度。單纖維的直徑極細 (200 - 400 x10⁻⁸)、中空構造。是無機纖維中最具柔軟性，因結晶水的存在其抄紙性佳。

(4).其他的單晶質無機纖維

幾種單結晶質無機纖維被開發成功應用，如石膏纖維雖有耐水性的問題但是耐熱性優、經濟性的纖維。矽灰石

(Wollastonite) 纖維使用天然纖維製成，纖維的長寬比 (為20-40)小之故，作為紙加工應用稍難。

鎂纖維、硼酸鎂 ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) 纖維為目前開發應用中的纖維，由濕式抄紙觀點具耐水性及纖維長、纖維直徑為重要的因子，為了滿足上述要求多數單晶質無機纖維的開發目前進行中。

表 15. 單晶質纖維的物性(北村，1988)(北村，2000)

	SiC	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	K ₂ TiO ₆	CaSO ₄	Na ₂ Ca ₂ P ₂ O ₈	MgO	Mg ₂ B ₂ O ₅	MOS*	石綿	矽灰石
纖維徑(μmΦ)	0.05~1.5	0.1~1.	1.0	<1.0	2	1~5	3~10	~1.0	<1.0	0.03	1~6
纖維長(μm)	5~200	6		20~50	60	50~400	200~300	10~500	10~100	<500	20~50
比重	3.18	5~200 3.18		3.5	3.0		0	2.91	2.3	0	2.9
抗張強度 (kg/mm ²)	2100	1400	2100	700	210	260	100~800			56~7 5	270~410
彈性率(t/mm ²)	49	38.5	43.4	28.0	18.2	12.4	—	5.5			30~53
硬度(Mohs)	9	9		4	2~3	~4					5.5
										2.5~4	
融點(°C)	2700(分)		2040	1371	1450	740	2,825	1,340		1,550	1,200
耐熱溫度(°C)			1,600	1,200	1000		1,600	1,000	250~30	550	
熱膨脹率 (x10 ⁻⁶ /°C)	4.5	2.5						~6	0		
比抵抗(Ω.cm)	半導體	絕緣	絕緣體	3x10 ¹⁵			1x10 ¹⁷	1x10 ¹²		5x10 ⁵	
誘電率 (100KHz)損失 (正接, 1MHz)		體		3.6			17~34	—			
							4x10 ⁻⁷	—			

伍、參考文獻

- 蘇裕昌 1998 機能紙系列介紹 (一) 總論。漿紙技術 1 (4): 43-50。
- 三石幸夫 1988化學-合成纖維。最新紙加工便覽。(株) テックライムス出版Pp.61-65。
- 小林良生 1980 機能紙及研究開發の先端技術。紙パ技協誌 39(6):527-537。
- 小林良生 2005 高機能紙の新展開。第二篇機能紙用纖維，第2章 最近機能紙用化合物。小林良生監修，シーエ

ムシー出版、發行Pp.43-55.

- 白田誠人 1988セルロース纖維。最新紙加工便覽。(株) テックライムス出版Pp.57-60。
- 北村孝雄 1988 無機纖維。最新紙加工便覽。(株)テックライムス出版Pp.76-79。
- 北村孝雄 2000高機能紙の開發。第二章無機纖維。稻垣寛小林良生監修，シーエムシー出版、發行Pp 62-82.
- 阿波製紙 2015 無機纖維。
http://www.awapaper.co.jp/products/detail/s_m01e.html
- 尾鍋史彦 1987a 製紙における新素材利用の現状と課題。紙の周邊技術 (3):19-26。

10. 尾鍋史彦 1987b 多様化する新素材の分類法について。紙の周縁技術 (4):62-70。
11. 尾鍋史彦 2005 高機能紙の新展開。第二篇機能紙用繊維・第1章天然繊維の機能化・機能紙化。小林良生監修，シーエムシー出版、発行Pp. 33-40
12. 飯田高三 1998 有機機能性高分子材料。3. 繊維工業における高分子材料。理工出版社出版 Pp.1-13 & Pp.42-81.
13. 東レリサーチセンター編集2005機能性包装材料開発の最新動向。東レリサーチセンター研究部門発行
14. Geoffrey D. 2009 Wood and fiber morphology in “Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1” Wood Chemistry and Wood Biotechnology Edited by Monica Ek Gellerstedt, Gunnar Henriksson. Pp 60-65.
15. Kerr A. J., D. A. Goring 1975 The ultrastructural arrangement of the wood cell wall. Cellulose chemistry and Technology 9: 563-573
16. Thomas R. J. 1976. Anatomical features affecting liquid penetrability in three hardwood species. Wood and Fiber 7: 256-263
17. Lorna J. Gibson 2015 The hierarchical structure and mechanics of plant materials. J. R. Soc. Interface. <http://rsif.royalsocietypublishing.org/> on June 26, 2015
18. Lennart Salmkn and Alfde Ruvo 1985 A model for the prediction of fiber elasticity. Wood and Fiber Science (3) : 336-350
19. Moon R.J., A. Martini, J. Nairn, J. Simonsenf and J. Youngblood 2011 Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chem. Soc. Rev., 40, 3941–3994
20. Immergut E.H. 1963 Chapter 4 Cellulose in The Chemistry of Wood. B. L. Browning, Ed. Interscience (Wiley), New York, Pp.103-190

* 蘇裕昌，國立中興大學森林學系教授

* Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry,
National Chung-Hsing University