

# 纖維素的基礎及化學特性

蘇裕昌\*

## Basics of Cellulose and its Chemical Characteristics

Yu-Chang Su\*

### Summary

Cellulose is one of the main components of plant cell wall, cellulose, lignin, hemicellulose coexist in cell wall to form a matrix structure in plant for supporting functions. Cellulose is greatest production of bio-resources accumulated on the Earth, accounting for of 40% of world's 1 trillion ~ 2 trillion tons accumulation amounts, in other words, accumulated cellulose resources is 4,000 hundred million ~ 8,000 million tons. Generally, yearly growth of biomass resources is about 4 ~ 15% of accumulation amount, therefore, cellulose year's growth is 160 billion tons ~1200 billion tons.

Although cellulose is non-edible polysaccharides for humans, but can be used for the production of a variety of healthy foods or food substitutes and as all other possible bio-degradable materials. Cellulose is one of natural polymer prepared from biomaterials, but even made from same materials also has many diversity, depending on the source, harvest time, parts of materials ,preparation methods and etc., to control the cellulose with same purity, molecular weight, molecular weight distribution, dimensional shape, dimensional shape distribution. is very difficult.

Modification of cellulose were often made to meet a variety of applications, From break down plant to the making end products preparation process often consume high energy , For this, process evaluation were often made to reduce the environmental impact. Thus to achieve effective utilization of cellulosic resources, to grasp characteristics of cellulosic biomass material and the coexistence non-cellulosic components ,and controlling preparation processes variables are key factors for effective utilization of cellulosic resources.

**Key words:** Cellulose, Cellulosic resource, Chemical properties of cellulose

### 一、生活週邊的纖維素

生活週邊充滿來自不同纖維素材料，自泛用材料、到高機能尖端科技材料、醫療材料為止在寬廣的範圍上利用。如衣類棉製品、纖維素海棉、住宅、家具、紙張、瓦楞紙箱、家電製品的印刷電路基板、食品、化妝品、藥品、牙膏、人工透析用的中空纖維、液晶面板等都以纖維素維主要成分或做為添加成分，非得用纖維素不可的案例很多。

來自化石資源石油的塑膠材料的出現與開發，貢獻了文化生活與物質生活的提升。相反的，大量生產、大量廢

棄而無法以生物分解垃圾設的增多，導致大氣中二氧化碳的增加，而招致地球溫暖化等問題的發生，目前其對策還是日以繼夜的持續的在探討中。由於石油類的塑膠材料的急增，衣料用纖維的一部份採用合成高分子替代，記錄媒體由紙往電子媒體變遷，雖然全部材料中纖維素材料所佔的相對的比率降低，但由全生產量觀察，棉製品、紙製品是隨人口的增加仍然有隨之增加的趨勢。

### 二、纖維素的化學構造

纖維素物質的定義可以稱為「D-葡萄吡喃糖

(Glucopyranose) 以  $\beta$ -1,4 配糖結合之同多醣類 (Homopolysaccharide)」。所謂 D-葡萄糖吡喃糖是指形成 6 圓環的 D-葡萄糖。光學異構物中的鏡像異構物與 (Enantiomer; 對掌體物性相同) 的相關關係的 L-葡萄糖並不存在於自然界。單糖的葡萄糖以 20°C 的水溶解則 63% 為  $\beta$ -葡萄糖、36% 為  $\alpha$ -葡萄糖, 殘餘的 1% 不會形成環狀構造而以鏈狀構造存在平衡 (圖1.1)。換句話說,

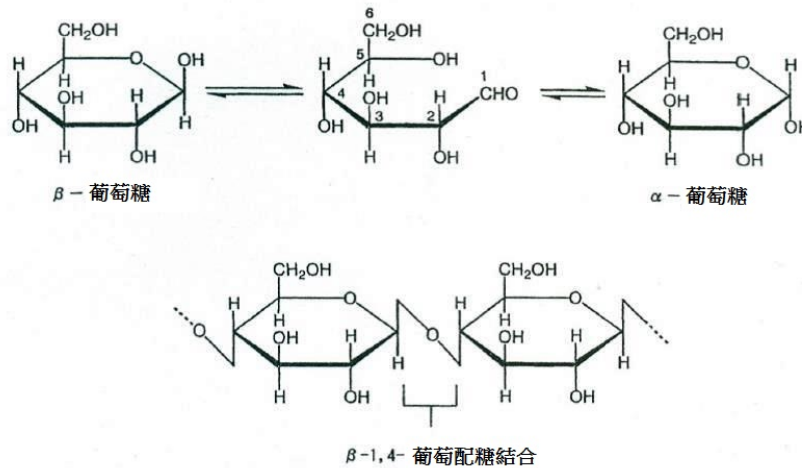


圖 1. 水溶液中葡萄糖的構造及  $\beta$ -1,4配糖結合

所謂半縮醛是醛基或酮基與醇性氫氧基間形成之不安定(即可能會有可逆反應)結合 (圖 2)。如葡萄糖 C 1 位置的醛基與 C 5 位置的氫氧基的距離較近時在水溶液中容易生成 (圖 1)。此  $\beta$  型葡萄糖的 C1 位置與另外的葡萄糖的 C 4 位置之間以脫水縮合形成之結合為  $\beta$ -1,4 配糖結合 ( $\beta$ -1,4 glucosidic linkage)。配糖糖苷結合是如圖2 所示的半縮醛在酸觸媒下再與 1 分子的醇性氫氧基反應形成縮醛。纖維素的葡萄糖如何連結形成配糖結合, 可以說是指  $\beta$ -葡萄糖的 C 1 位置的半縮醛氫氧基與另外的葡萄糖的 C 4 位置的氫氧基間生成之縮醛結合。

圖 2 的縮醛結合與所謂的半縮醛不同, 一旦形成安定的構造後在中性 ~ 鹼性的條件下也不會開裂為其特色。相反的, 在酸性條件下原來的半縮醛會再回復為醛基。如上述, 纖維素具有  $\beta$ -1,4 配糖結合必然的在酸性條件下因配糖結合的開裂而降低分子量。相對的, 雖有例外基本上在鹼性條件下纖維素分子呈安定狀。另外, 同多醣類的纖維素是指僅由單一構成糖即葡萄糖所構成, 澱粉也是僅由葡萄糖形成之單一多醣類 (Homo-polysaccharide)。纖維素與質澱粉的化學構造的不同, 前者為  $\beta$ -1,4, 後者為  $\alpha$ -1,4 結合。葡萄糖以外的糖例如除了葡萄糖以外還有其

這 3 種構造在水中會很容易的相互變換到其他構造。乾燥固體 (結晶) 狀態下則呈固定的構造, 構造與構造間不會相互轉換。 $\beta$ -葡萄糖與  $\alpha$ -葡萄糖間的關係稱之異構物 (Anomer)。C 1 位碳素的醛基與 C 5 位的氫氧基之間形成半縮醛 (Hemiacetal), 只有 C 1 結合位置的立體的位置是不同的對映異構物(光學異構物的一種: 物性不同)的關係。

他種類的構成糖即甘露糖, 如含有葡萄糖甘露聚糖的多醣類是屬於非同質聚醣類 (Hetero-polysaccharide)。

表示纖維素的化學構造雖有幾種方法, 其中的 4 例如圖 1.3 所示。纖維素是直鏈狀的多醣類, 具有還原性的醛基、或分子內形成半縮醛的末端部分稱之還原性末端, 對極顯示不具還原性的末端稱之非還原性末端。形成纖維素 1 分子的葡萄糖單元的數目, 加上兩末端則聚合度為  $x + 2$  (Degree of polymerization; DP)。纖維素分子量是中間部分的葡萄糖單元的分子量 169 乘以  $x$  個, 再加上兩末端的分子量即為  $162X + 342$ 。由圖 3 纖維素分子具有多數的氫氧基, 這是具親水性的主要原因。另外, 纖維素分子以立體性的表現時 (如圖 3 的最下部), 對椅子型葡萄糖吡喃環的水平 (Equatorial) 方向全部配置氫氧基, 垂直 (Axial) 方向則面對 C-H 基, 將纖維素分子假設為平面性的絲帶狀, 則垂直方向的 C-H 基為疎水性面, 水平方向為具多 OH 基的親水性面 (圖 4)。如上述, 纖維素為具有分子內疎水性與親水性的兩部分的高分子。纖維素分解酵素 (Cellulase) 是吸著在纖維素的疎水面上以凡德瓦爾力結合。

### 三、纖維素中存在的次要官能基

根據纖維素的化學構造 (圖 3)，纖維素分子中除了主要官能基氫氧基以外每 1 條纖維素分子鏈具有 1 個還原性末端的醛基 (或僅將其形態變化的半縮醛氫氧基)，實際上，幾乎沒有純度100% 的纖維素，依據精製的程度非纖維素成分如半纖維素、木質素(或木質素漂白殘渣)等的含量約為 數 % ~ 到十數 %。除此之外，由植物將纖維素分離出時、進行化學精製處理過程時，纖維素的 C 6 位置的 1 級氫氧基氧化為醛基、羧基等，C 2 位置、C 3 位置

的 2 級氫氧基被氧化為酮，還原性末端醛基被氧化為羧基，這些存在官能基為纖維素中次要官能基，在纖維素材料改質、利用時，這些次要官能基官能基也占有重要的角色、或也可能形成重要的問題。纖維素 (紙漿) 中羧基量、醛基量的例如 表 1 所示 (Parks and Hebert, 1972)。固體纖維素中的羧基量可以由電導度滴定測定，醛基量是以次氯酸鹽先進行選擇性的氧化變換成羧基後由電導度滴定的增加量求得。醛基量接近零的試料，分子量極端大、還原性末端少之故，在製漿、漂白過程應會被氧化成羧基。

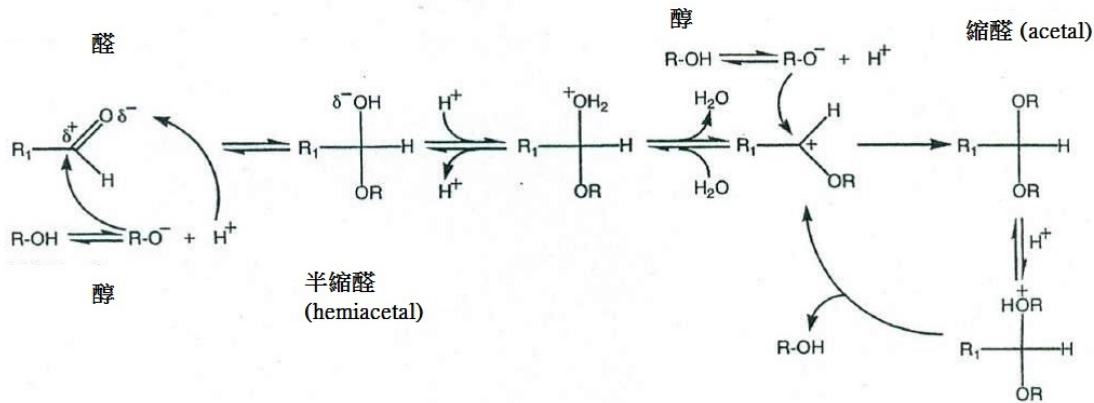


圖 2 半縮醛及縮醛的生成機制

表 1 各種純度纖維素樣品中的羧基量及醛基量 (Parks and Hebeert, 1972)

	纖維素純度(%)	羧基量(meq/100g)	醛基量(meq/100g)
針葉樹亞硫酸紙漿	96.0	2.69	0.39
	90.7	3.69	1.02
	88.3	3.61	1.38
	93.3	2.84	0.61
	88.5	3.09	1.35
針葉樹漂白亞硫酸鹽紙漿	86.0	2.93	0.52
	86.2	3.04	0.00.
	86.9	2.89	0.25
	94.2	1.88	0.32
闊葉樹亞硫酸紙漿	90.0	3.40	1.25
	91.0	3,83	0.87
闊葉樹漂白亞硫酸鹽紙漿	85.7	4,81	1.08
	87.8	4.71	2.26
	86.8	8,72	1.27
棉絨紙漿	>98.0	<100	---

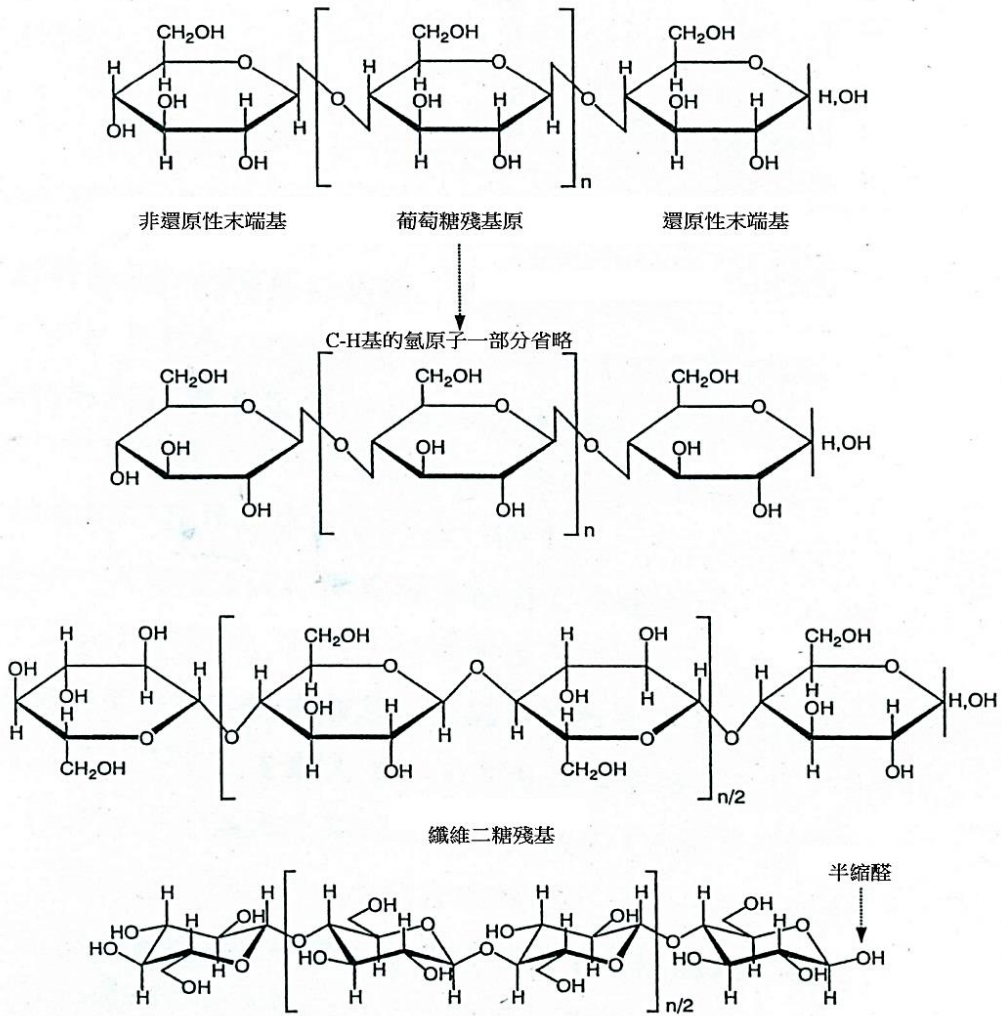


圖 3. 纖維素的化學構造表示方法

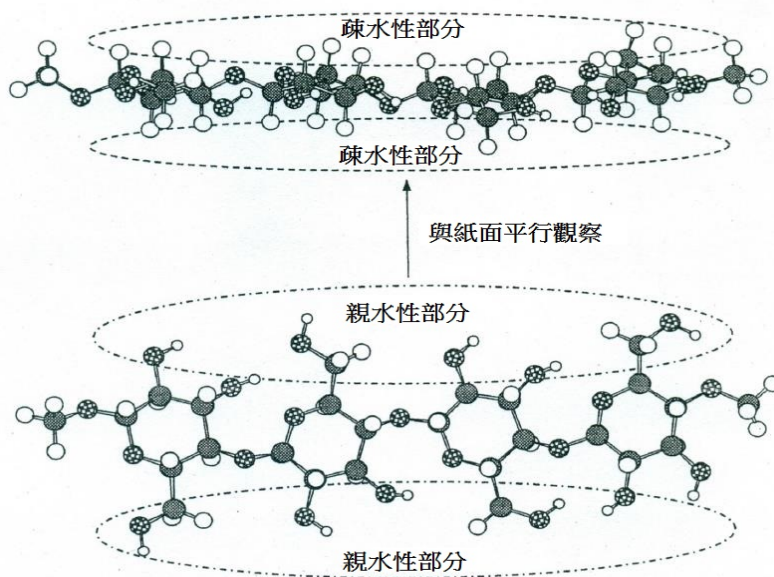


圖 4 纖維素分子的親水性部分及疎水性面部分

例如纖維素纖維以水分散進行染色、或添加劑添加時，即抄紙工程紙漿懸濁液加入各種添加劑在賦與紙上膠度(對水滲透性質的控制)、乾燥強度、濕潤強度等作業時，主要是添加劑與纖維素表面的羧基間的靜電性相互作用(離子結合)所支配，這些添加劑成分有效的在纖維素纖維上的定著才能貢獻機能性的發生。相反的，紙張與樹脂製造印刷電路板時基板，纖維素中羧基提升導電性之故，是使電氣回路短路的原因而降低品質。

#### 四、纖維素的平均分子量與分子量分布

同樣是纖維素材料在實際利用時纖維素材料的性質不同對材料應用時有很大的差異。例如形態狀性的因子，纖維形態、纖維長、纖維長分布、比表面積、表面形狀、斷面形狀等在任何狀況下均很重要。舉例說明如在制備人工透析用的纖維素中空的絲狀物是以純度高的棉纖維以纖維素溶劑將其溶解，成形為微細的吸管狀則可產生血液淨化的機能，原有棉纖維的形態則不具上述機能。

此外，自微米到奈米等級纖維素的結晶構造、結晶度、結晶大小、結晶-非晶分布等，受纖維素的固有的特性所支配。另外，分子級纖維素的次要的官能基的量、與分布，非纖維素成分的種類與量及其分布狀態等及纖維素的分子量(或聚合度)是影響纖維素性質之基本性因子。分子量為纖維素類材料支配其力學特性及持續性，高度分子量降低下則形狀也會變化粉體狀。

無論天然高分子、合成高分子其分子量均非均一，均具有相當範圍的分布。假設有  $n_i$  個分子其分子量為  $M_i$ ，則算術平均分子量為( $M_n$ )，重量平均分子量 ( $M_w$ )及多分散度 ( $D$ ) 如下式所示。

$$M_n = \frac{\sum M_i \times n_i}{\sum n_i} \quad M_w = \frac{\sum M_i^2 \times n_i}{\sum M_i \times n_i} \quad D = \frac{M_w}{M_n}$$

纖維素的分子量常採用聚合度 (DP) 表示，各分子量除以葡萄糖單元的分子量162，即為算術平均聚合度 (DPn) 或重量平均聚合度 (DPw) 等表示。若不具分子量分布則  $D=1$ ， $DP_n = DP_w$ ，但是幾乎所有的纖維素的  $D > 2$  之故所以  $DP_n > DP_w$ 。影響纖維素類材料的力學性質因子以  $DP_w$  為較重要的數值。測定  $DP_w$  可由測定纖維素分子的還原性末端的醛基量測定之可求取  $DP_w$  或為其近似值，但要能使纖維素完全溶解於溶劑為前提，測定此溶液

的粘度，或採用排除體積管柱分析儀器分析求得。

測定分子量所採用之纖維素溶劑的條件，必須是不能使纖維素的分子量在溶解過程或測定中降低。標準的方法是將纖維素以 0.5M 脛化銅乙二胺水溶液  $[Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2(OH)_2]$  溶解，在求取固有粘度  $[\eta]$  後，再依下述的 Mark-Houwink- Sakurada 粘度方程式，求得纖維素的粘度平均聚合度 (DPV)。

$$[\eta] = K_m D^\alpha$$

$K_m$ 、 $\alpha$  約為常數，如纖維素等剛直的分時擴散溶解之故其值約為 1 之近似值。DPV 值介於  $DP_n$  與  $DP_w$  中間的數值，一般較接近  $DP_w$ 。本方法被廣泛的應用在判定是否適用之聚合度，在製漿漂白條件或製紙原料、纖維原料、醫療材料、食品材料等之判定基準上使用。排除體積管柱分析機器分析則必須具備高速液體管柱分析儀、分析用管柱、檢出器等分析系統設備。

最近採用一種非水系纖維素溶劑氯化鋰/N,N-二甲基乙醯胺 (Lithium chloride / N, N- dimethylacetamide)  $[LiCl/(CH_3)_2NCOCH_3]$  將纖維素溶解，採用多角度雷射光散射檢出器(Multi Angle Light Scattering ; MALS) 直接求取  $DP_w$  及  $DP_n$  的方法被提出，可直接得到纖維素分子量、分子量分布、羧基分布等相關資訊。纖維素聚合度的數值常以粘度法測得但未必完全正確，必須進行充分的相對比較評估。生合成之植物中纖維素的聚合度，無法不將其破壞後取出纖維素雖然其聚合度被認為是 10,000 以上。相反的，高結晶性微生物纖維素，即使經單離-精製之海鞘纖維素 (Ascidian cellulose) 試樣也很難以纖維素溶劑完全溶解，雖然被認為  $DP$  為 5,000 以上，但仍無法明確正確的數值。經一般精製之棉纖維素(棉絨纖維素) 之  $DP$  為 500~5,000，來自木材的漂白化學紙漿之  $DP$  則約為 500~2,000 左右。紙張的強度與纖維素的的聚合度間的相關，但  $DP$  只要有 500 以上則力學性不會有大的差異， $DP$  在 500 以下則會急遽的降低。

#### 五、纖維素製品的種類及性質

生活環境中充滿了纖維素製品，標準的纖維素的意思未必是完全相同的試樣。由高純度纖維素纖維之觀點如棉纖維素之市售濾紙用紙漿其聚合度依其精製條件(漂白條件)而變化約在 500~1,000 左右。市售的微結晶纖維素粉

末與一般的纖維狀天然纖維素比較，其聚合度約低 200~300，粉體粒子的大可以調整到各種大小，由聚合度、化學構造、結晶構造、結晶化度等觀點試料間的差異不小，依據使用目的也有所謂稱之標準纖維素的樣品。微結晶纖維素是棉纖維素或漂白木材纖維素經稀酸進行部分的加水分解降低其聚合度，同時提高纖維素的純度，在經後處理如粉體化的試料可在食品、醫藥錠劑等應用。市售纖維

素的特性如表 1 與表 2。另外，在實驗室中經單離、精製，依據其來源可得到特有的分子量，結晶構造，結晶度，微纖毛形態等有不同的纖維素試樣。另外，纖維素以約 85% 的磷酸溶解，在室溫下進行均一的酸加水分解，可得到比較的高收率聚合度 = 15 到聚合度 = 7 的纖維素寡量體。各種纖維素的基本性質顯示如表 3 (磯貝明, 2003)。

表 2 纖維素的種類及性質

試樣	來源	純度(%)	結晶形態	結晶度(%)	聚合度DP <sub>v</sub>	說明
(市售品)						
棉絨纖維素	棉	>95	纖維素I	80	500~5000	濾紙用紙漿
漂白硫酸鹽紙漿	針葉樹材	>85	纖維素I	60	1000~1500	製紙用紙漿
	闊葉樹材	>85	纖維素I	60	800~1200	製紙用紙漿
微晶纖維素粉末	棉	>98	纖維素I	85	200~300	Avicel *
微晶纖維素粉末	針葉樹材	>96	纖維素I	80	200~300	CF1濾紙粉末
嫫綫*	針葉樹材	>95	纖維素II	24	400	自黃原酸鹽溶液再生*
本-伯格嫫綫*	棉	>95	纖維素II	46	600	自銅氨溶液再生*
(非市售品)						
細菌纖維素	酢酸菌	>95	纖維素I	80	>5000	由酢酸菌的培養生產
藻類纖維素	藻類	>95	纖維素I	95	>5000	Valonia、Cladophora*藻類生產
海鞘纖維素	海鞘	>95	纖維素I	95	>5000	純纖維素Iβ型結晶
低聚合度纖維素	棉、木材	>98	纖維素II	80	15	自85%磷酸-水溶液溶解再生
低聚合度纖維素	棉、木材	>98	纖維素II	80	7	自85%磷酸-甲醇溶解再生
非晶纖維素	棉、木材	>98	非晶	0	<50	乾燥條件下以球磨機粉碎
非晶纖維素	棉、木材	>98	非晶	0	200~2000	自SO <sub>2</sub> /Amine/DMSO溶解-再生

黏液嫫綫：Viscose rayon，本-伯格嫫綫嫫綫 (Ben-Berg rayon)：是銅氨嫫綫 (Cuprammonium rayon) 的一種  
 黃原酸鹽嫫綫：Zanthate rayon，\*Valonia, Cladophora：含高纖維素之藻類，CF1濾紙：表面光滑的棉絨濾紙  
 \*Avicel：由高純度解聚α-纖維素所製成

表 3 纖維素的基本性質 (磯貝明, 2003)

聚合度	1000~10000 (天然纖維素)，250~800 (再生纖維素)
平整聚合度	200~300 (高等植物纖維素)，80 (絲光化纖維素)，40 (再生纖維素)
結晶度	50~95% (天然纖維素)，25~50% (再生纖維素)
密度	1.5~1.9 g/cm <sup>3</sup> (天然纖維素)，1.5~1.69 g/cm <sup>3</sup> (再生纖維素)
比電阻 (相對濕度 65%)	105~109 Ωcm (天然纖維素)，1010~1015 Ωcm (再生纖維素)
比誘電率 (相對濕度 65%)	3~6 (天然纖維素)，3~7 (再生纖維素)
折射率	1.6~1.7 (天然纖維素)，1.5~1.6 (再生纖維素)
熱分解開始溫度	200~270°C
燃點	390~420°C
最高火焰溫度	850°C
65%相對濕度下平衡含水率	7~8% (天然纖維素)，12~14% (再生纖維素)
纖維飽和點含水率	15% (棉纖維素)，12% (棉絨)，26~30% (嫫綫)
保水值	50~80% (天然纖維素)，70~140% (再生纖維素)
羧基含量	< 0.01 meq/g (棉絨)，0.02~0.03 meq/g (溶解亞硫酸鹽紙漿)
	0.01~0.03 meq/g (前加水分解硫酸鹽紙漿)
	0.02~0.10 meq/g (製紙用漂白硫酸鹽紙漿)
醛基含量	< 0.03 meq/g
氮氣吸著法的表面積	0.35 m <sup>2</sup> /g (熱乾燥針葉樹亞硫酸紙漿)
	5.3 m <sup>2</sup> /g (冷凍乾燥針葉樹亞硫酸紙漿)
水蒸氣吸著法的表面積	0.6~0.72 m <sup>2</sup> /g (棉纖維素)，0.3~0.4 m <sup>2</sup> /g (黏液嫫綫)
	1000 m <sup>2</sup> /g (未乾燥針葉樹紙漿)，135m <sup>2</sup> /g (棉纖維素)

---

平均纖維長	292 m <sup>2</sup> /g(黏液螺縲), 135 m <sup>2</sup> /g(CF1) 171 m <sup>2</sup> /g (絲光處理 CF1) , 434 m <sup>2</sup> /g(共晶纖維素)
纖維寬度	3.1~3.4 mm (針葉樹紙漿), 0.85~1.2 mm (闊葉樹紙漿) 2.7 mm (竹漿), 1.41 mm (麥桿), 1.7 mm (蔗渣) 9mm (棉絨) 31 μm (針葉樹紙漿), 20~21μm (闊葉樹紙漿) 14 μm (竹紙漿), 15μm (麥桿), 20μm (蔗渣) 19 μm (棉絨)

---

平整聚合度：Level off degree of polymerization, 絲光處理纖維素：mercerizing cellulose  
保水值：以 3000G 離心分離後之纖維素含水量對絕乾重量以 % 表示之數值

## 六、參考文獻

1. 磯貝 明 (2001) セルロースの材料科學, 東京大學出版會出版。
2. Klemm, E. et al. (1998). Comprehensive cellulose chemistry, Functionalization of cellulose Vol.2 .
3. 岡島邦彦 (2000). セルロースの事典 (セルロース學會編), Pp.8, 朝倉書店。
4. Parks, E. J. and Hebeert, R. L. (1972). Thermal analysis of ion exchange reaction products of wood pulps with calcium and aluminum cations. Tappi J., 55 (10):1510-1514.
5. 磯貝 明 (2003) セルロースの科學。1. セルロースとは。磯貝 明編集, 超倉書店發行 Pp.1-9。
6. 磯貝 明 (2008) セルロース利用技術の最先端, 第一章セルロースの化學構造と基本特性。磯貝 明兼修, ッエムッー出版 Pp1-4。

---

\* 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