

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

解聚全組成分離高值化產品技術開發

計畫編號：NL1050518

受委託機關(構)：財團法人紡織產業綜合研究所

計畫主持人：朱政崑

聯絡電話：02-22670321 分機 3311

E-mailaddress：ckchu.0591@ttri.org.tw

核研所聯絡人員：許銘軒

報告日期：105 年 11 月 30 日

目 錄

目 錄.....	1
中文摘要.....	2
英文摘要.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	4
一、材料基本介紹.....	4
二、碳纖維形成.....	8
貳、研究方法與過程.....	13
一、文獻回顧.....	13
二、木質素基碳纖維的製備.....	17
(一)蒸汽爆破法.....	17
(二)醋酸製漿法.....	18
(三)複合有機物.....	19
(四)其他方法.....	19
三、研究製作方式.....	20
四、熱穩定和碳化.....	30
五、纖維紡絲.....	37
六、纖維碳化.....	46
七、改質方式.....	57
八、纖維比較.....	60
九、機械性質.....	62
參、主要發現與結論.....	68
一、原料.....	68
二、纖維化.....	70
三、碳纖維燒解.....	72
四、使用範圍.....	75
肆、參考文獻.....	84

中文摘要

本計畫將使用行政院原子能委員會核能研究所提供之木質素作為紡絲原料，結合濕式紡絲製程技術試製出木質素系纖維，以供後續利用碳纖維熱處理製程技術試製出木質素碳纖維所用，並運用SEM、TGA、分子量進行一系列木質素系碳纖維製程研究，並對木質素系碳纖維進行物性分析，評估所試製出的木質素系碳纖維與市售不同原料之碳纖維的特性比對 2 組材料報告。

本計畫對木質素添加纖維素之木質素纖維與純木質素纖維燒成碳纖維時之材料力學特性評估兩者性質，得到木質素纖維可以獲得碳纖維在纖維表面則添加纖維素碳纖維優於純木質素碳纖維，機械性質方面添加纖維素碳纖維亦優於純木質素碳纖維 1/3。

對於木質素系纖維與碳纖維應用方面評估市場端商品，包括纖維方面在製紙使用在石化類樹脂的包裝材料增加強力與防止氣味溢散、紡織品應用在纖維內部補強PET與PLA強力與耐磨性，在補強性材料更是可得到高附加價值的產品方面應用。

英文摘要

This project will assess the feasibility of using bio-refined lignin as the precursor of carbon fibers. Lignin with various amount of cellulose will be dissolved in ionic liquids and then evaluated the fiber formation behaviors using wet spinning process. The physical and mechanical properties, such fiber diameters, fiber morphology, and tensile strength, of as-prepared lignin-based fibers will be evaluated. Furthermore, the carbonization process of lignin-based fibers will be carried out to evaluate the feasibility of carbon fiber formation using lignin-based fibers as the precursor. The carbonization conditions including stabilization condition, carbonization temperature, atmosphere, and time will be studied and further evaluated the physical and mechanical properties including carbon content, fiber morphology, and tensile modulus and strength to discuss the feasibility of lignin-based fibers and carbon fibers. The properties of hemi- lignin carbon fiber and lignin-based carbon were better than that of lignin-based carbon fiber 1/3GPa. The properties of the produced lignin-based carbon fibers will be compared with that of the commercial carbon fibers to figure out the possible applications of lignin-based carbon fibers and the future research direction.

壹、計畫緣起與目的

碳纖維被譽為 21 世紀最具潛力的材料。而依照碳纖維的前驅物母材料來區分，可區分為聚丙烯腈(PAN)系碳纖維、瀝青系碳纖維和纖維素系列(Rayon)碳纖維，大多數人只聽過以丙烯腈(AN)單體抽出高分子纖維，再經過一系列的熱處理製程轉化為碳纖維的 PAN 系碳纖維，而超高模數為用途的碳纖維大都是以瀝青系碳纖維為主，而中高階碳纖維則以後面兩者為主，碳纖維的製備與其具有的獨特性能的相關應用已逐漸展開。目前，世界因應石化與環保議題，故木質素的利用與相關應用已逐漸受到重視，如何有效導入此素材替環保產業注入一股新活水，是身為化工與紡織人必須關注與努力的課題。本研究從碳纖維之基本介紹、研究主題、碳纖維之基礎特性介紹與木質素技術發展的關鍵因素及本計畫依據行政院原子能委員會核能研究所提供之木質素作為紡絲原料，結合濕式紡絲製程技術試製出木質素系纖維，以供後續利用碳纖維熱處理製程技術試製出木質素碳纖維所規劃之研究方向做逐一介紹。

一、材料基本介紹

碳纖維即是纖維狀的碳材料，其組成約有 90%以上由碳原子所構成的，碳原子以纖維軸向作連續性排列，故有良好的機械性質。碳纖維的最大特色為質量輕且強度高，其比重是鐵的 1/4 倍，但是

拉伸強度卻為鐵的 10 倍，拉伸模數是鐵的 7 倍，這些特性正是碳纖維能取代金屬並且達到輕量化需求。由於碳纖維具有高強度、高模數、耐高溫、抗腐蝕、高導電、高導熱、低膨脹、尺寸穩定性高、具潤滑性和生物相容性等特性，通常被當作增強材料與環氧樹脂等合成樹脂基材形成碳纖維強化塑料(CFRP)被廣泛運用在飛機上，高性能碳纖維在紡織領域來說屬於重要的高科技工程材料之一；由於碳纖維的輕與耐疲勞性高，且複合纖維後具有高強度，高彈性模數和高剛度[1]，因此廣泛使用在航太與高級汽車交通工具。而且使用碳（CF）和石墨纖維（GF）作為複合材料產品的加強材料在 20 世紀年代一直以來作為航空器優於使用金屬材料的應用在航太工業，隨著世紀的更換與時代進步，碳纖為複合材料在先進材料中的應用優勢變得愈來愈明顯。以空中巴士 A380 以及波音 787 兩個機型為例，每架上都使用超過 50%的 CFRP。尤其是波音 787 主翼以及艙體全部採用 CFRP，將近 50%為 CFRP 材料，可以大幅減輕飛機的重量減少油耗【2】。在其他應用方面，今天的碳纖維複合材料製品無論在運動器材，海洋船舶，建築，飛機和汽車行業常常被使用，每年產率約 2 萬噸/年，然而全球碳纖維生產增長迅速每年約有 10% 以上成長率，但是碳纖維生產和需求的成本限制了其廣泛使用。基本問題在於製作的成本與加工製作成品成本等的綜合作用。

根據其機械性能，碳纖維分為兩組；通用(GP)或高性能(HP)。用於生產碳纖維的前驅在確定最終性能及其分類極其重要的。音調，從石油或煤，和聚丙烯腈(PAN)衍生是最重要的類型中使用的商業化生產的碳纖維的前體材料。市售的碳纖維的幾乎80%的前提是使用PAN作為起始原料，因為它的優異的特性的相比，這些基於瀝青的碳纖維。從生產的PAN碳纖維是昂貴的；並因此具有有限的應用到高性能的結構材料。有需要一種低成本的前體材料，可以產生具有優於間距的和接近那些PAN的性質的碳纖維。

目前製作碳纖維有主要三種類型的材料：Pitch（石油瀝青），Rayon人造棉系纖維(植物纖維)和PAN聚丙烯腈（Polyacrylonitrile，）[1]三種，並且已在商業化生產。但是PAN的材料製備是相當昂貴的，由於原料的成本，產量和製作成石墨化時，限制其一般民生應用的使用率。而在天然界中反而木質素是容易得到的相對便宜，木質素它是一種高分子量的多環芳烴高分子與總報告的全球產量約26萬噸/年[5]。屬於製造紙的副產品，它是在化學回收過程主要是燃燒。

木質素 $C_9H_{10}O_2$ ， $C_{10}H_{12}O_3$ ， $C_{11}H_{14}O_4$ 是一種廣泛存在於植物體，分子結構中含有氧代苯丙醇或其衍生物結構單元的芳香性高聚物。木質素是由四種醇單體（對香豆醇、松柏醇、5-羥基松柏醇、芥子醇）形成的一種複雜酚類聚合物。木質素是構成植物細胞壁的成分

之一，具有使細胞相連的作用。在植物組織中具有增強細胞壁及黏合纖維的作用。其組成與性質比較複雜，並具有極強的活性。不能被動物所消化，在土壤中能轉化成腐殖質。如果簡單定義木質素的話，可以認為木質素是對羥基肉桂醇類的酶脫氫聚合物。它含有一定量的甲氧基，並有某些特性反應。木質素是植物細胞壁的主要組成部分。紙漿中根據所含木質素量可化學漿約 15%，機械木漿幾乎含有全部。它還用於製備香蘭素和二甲基亞砷，也可用作鞣料或膠黏劑等。用濃酸溶解植物纖維和用鹼提取木質素。前者以 72% 硫酸溶解，經有機溶劑提取後，使木質素沉澱而停止反應。後者以燒鹼溶液在 170~180°C 高溫下處理，提取木質素，在提取液中加酸酸化而沉澱分離。化學品或合成樹脂反應可得相應的木質素樹脂。因單體不同，可將木質素分為 3 種類型：由紫丁香基丙烷結構單體聚合而成的紫丁香基木質素 (syringyl lignin, S-木質素)，由愈創木基丙烷結構單體聚合而成的愈創木基木質素 (guajacyl lignin, G-木質素) 和由對-羥基苯基丙烷結構單體聚合而成的對-羥基苯基木質素 (hydroxy-phenyl lignin, H-木質素)；裸子植物主要為愈創木基木質素 (G)，雙子葉植物主要含愈創木基-紫丁香基木質素 (G-S)，單子葉植物則為愈創木基-紫丁香基-對-羥基苯基木質素 (G-S-H)。從植物學觀點出發，木質素就是包圍於管胞、導管及木纖維等纖維束細胞及厚壁細胞外的物質，並使這些細胞具有特定顯色反應（加間

苯三酚溶液一滴，待片刻，再加鹽酸一滴，即顯紅色) 的物質；從化學觀點來看，木質素是由高度取代的苯基丙烷單元隨機聚合而成的高分子，它與纖維素、半纖維素一起，形成植物骨架的主要成分，在數量上僅次於纖維素。木質素填充於纖維素構架中增強植物體的機械強度，利於輸導組織的水分運輸和抵抗不良外界環境的侵襲。

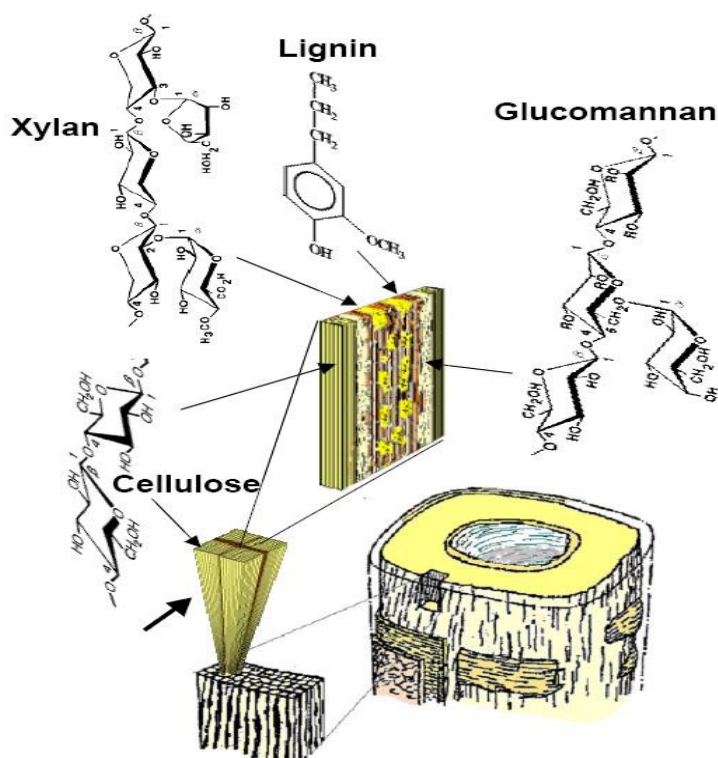


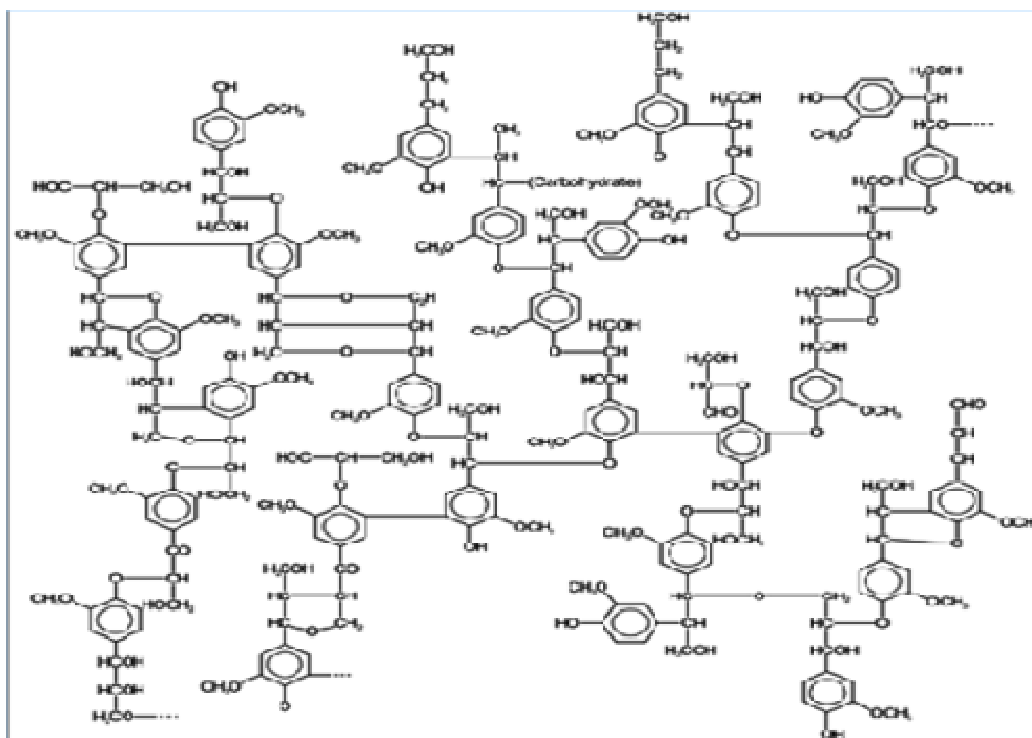
圖 1 植物內之木質素

二、碳纖維形成

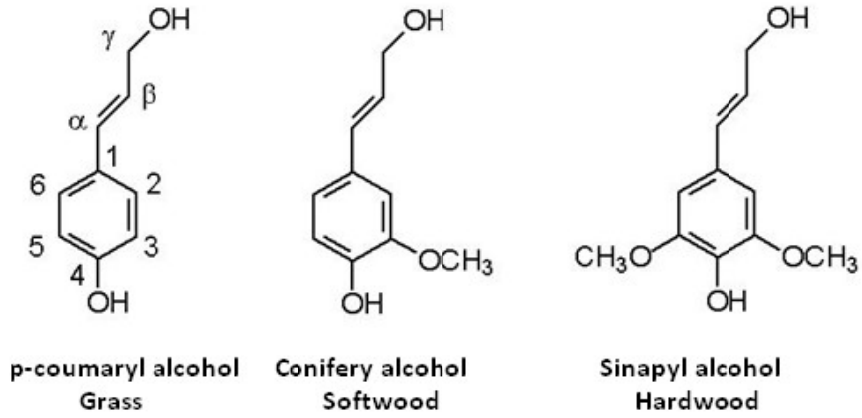
碳纖維是在先進複合材料的製造中一個重要的使用材料，因為碳纖維具有獨特的性能組合，具有高強度，柔韌性和抗疲勞能力。其原因在於這些纖維由沿纖維軸的碳原子的在生產過程中的順向的結果。因為碳纖維是由熱處理中的“碳化”處理的纖維製造而成。

而纖維的形成是經過紡絲或製作來完成的纖維或原料製作。在紡絲過程中，前驅原料簡單地溶解並擠出通過紡孔以形成纖維，材料溶解在一合適的溶劑中，纖維經過“聚合”的反應後，通過孔擠出以形成纖維。使得纖維內部聚合體之交聯與結晶，出紡嘴後順向與乾燥。

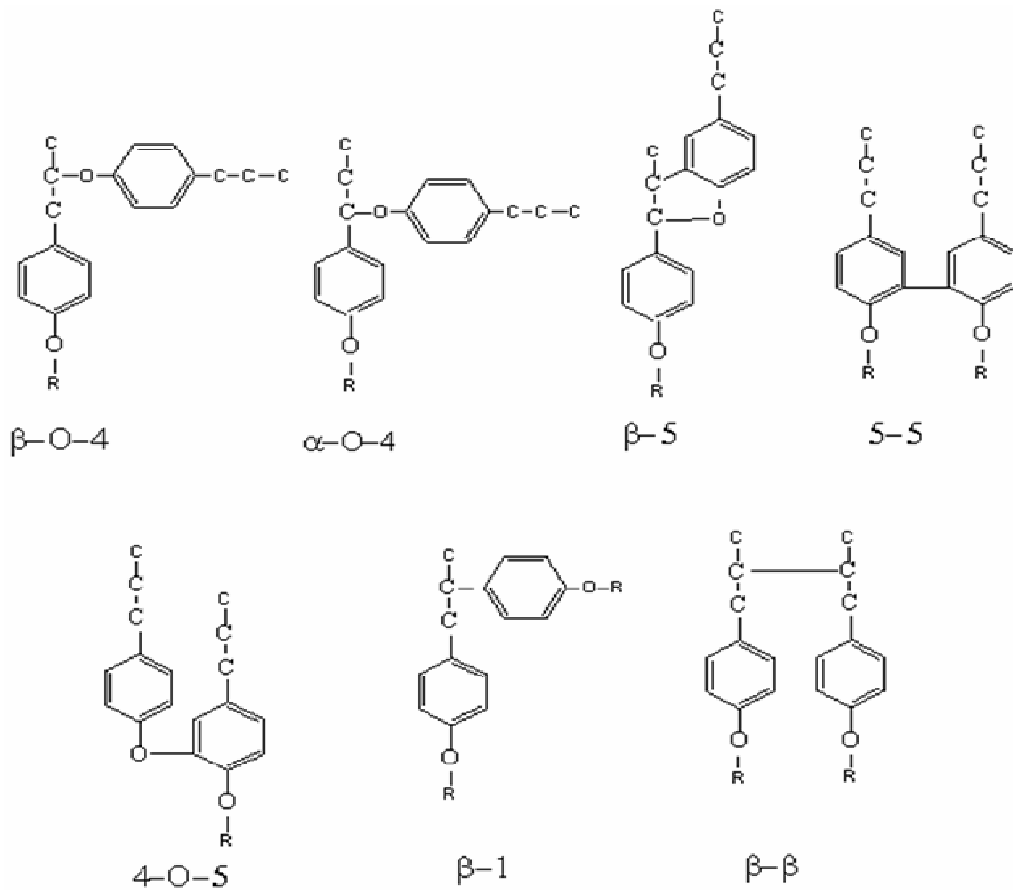
木質素用於生產碳纖維是潛在的前驅材料。木質素與 PAN 於生產商用碳纖維的幾個優點:木質素是現成的植物提煉相對便宜!具有高的碳含量 (60%) 結構富含苯基丙烷基，然而木質素也具有缺點:最明顯的是製作時的潔淨的環境，木質素由從硫酸鹽法製漿和木質素材料的生產製作時的黑色液體相當明顯。



木質素結構



一般的木質前驅單體



木質素化學結構

本計畫將從木質素基碳纖維的製備方法和主要性能特徵等幾個方面研究，對木質素基碳纖維的研究現狀進行較全面的實驗，並在此基礎上，對今後木質素基碳纖維的研究工作，未來使國內的研究者對當前木質素基碳纖維的研究有一個瞭解並有效利用木質資源提供參考。

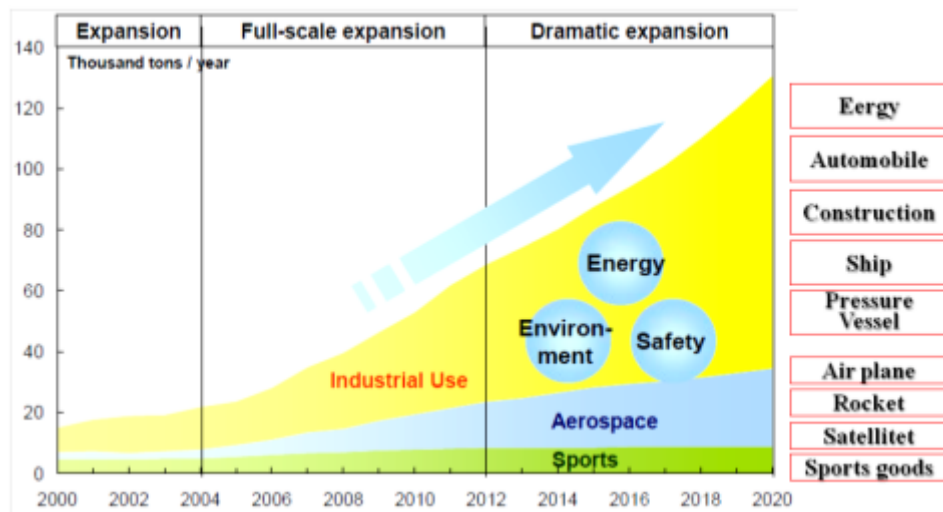
有人質疑，使用木頭提煉之木質素原料是否影響造紙的市場，對木質材料市場而言，最大應用為造紙業，最差則作為燃料使用，然而作為燃料這是非常低的成效，不但造成汙染，更降低材料之使用率！而木質素原料在造紙使用方面時，當木頭溶解分散後，它仍需有 2%分散劑，粘合劑和表面活性劑的輔助，因此回收再使用是最大的問題，因此，造紙廠回收能力有限無法有效勝任時則屬於廢棄物，因為造紙的副產物木質素則為一般副產品角色，因此製作碳纖維有相當程度的誘因，針對國內紙市場而言，未來國內造紙行業每年木質素可產生碳纖維生產需要足夠應付台灣目前碳纖維的材料，而不會影響造紙廠材料應用，值得研究！

貳、研究方法與過程

一、文獻回顧

碳纖維被譽為21世紀最具潛力的材料之一，碳纖維符合航太與軍事之需求而研發的一種材料，1960年代美俄雙方冷戰，因此兩國為太空競賽更加速雙方投入開發大量研發資源生產質輕而機械強度高的碳纖維材料，從碳纖維的發展歷史可知主要的技術先驅掌握國家以日本為主，日本的碳纖維研發也投入大量資源發展，1961年日本大阪研究所近藤昭男教授發展出以聚丙烯腈纖維氧化與碳化燒成碳纖維，之後1965年日本大谷杉郎發明以瀝青系的碳纖維，當時以美國一個國家就消耗其產量全世界60%以上，第一個木質素碳纖維在1964在日本被生產出來，1966年美國Union Carbide Company 聯合碳化物公司(UCC)發展則以嫻縈纖維(Rayon)氧化燒解而成技術為主，生產高強度之碳纖維，由於碳纖維材料與技術禁止對蘇聯國協的禁運輸，蘇聯對所領導的同盟國因此被迫自己發展碳纖維，東歐國家有：波蘭、白俄羅斯國，依各區的自然資源分佈研發各種特殊的碳纖維材料，波蘭以克拉科克夫區域出產的褐泥碳礦發展出以瀝青Pitch為基礎原料的碳纖維材料，白俄羅斯以國內很多的原始森林發展出嫻縈纖維(Rayon)材料或稱為Viscose人造棉。1971年日本東麗公司開始量產聚丙烯腈基碳纖維，產品型號T300且產量每年達12噸。1986年日本東麗公司開發出強度達7000MPa的T1000。根據日本東麗公司預測至2020年碳纖維及其複合材料的市場規模將大幅成長(圖3)，主要應用範疇將以能源、交通與建設用為主。因此，可預期的是原來應

用於航太與軍事用途的碳纖維複合材料將於未來5-10年間更是進入一般消費與民生市場，而變成市場新興主流。作為碳纖維生產的一名先驅的木質已經被研究超過50年。



資料來源：Torayca 網站

圖 3 日本東麗預測至 2020 年碳纖維應用市場規模

根據國際碳纖維會議 2013 年在美國紐約會議提出採用可再生原料降低生產低成本、高產量碳纖維是今後未來發展趨勢。來自世界各國院校的教授介紹了碳纖維的新用途、新工藝、新發現，以及對未來碳纖維市場的展望。因此碳纖維發展的未來目標是低成本生產以便更多地應用在汽車上，低成本碳纖維需要滿足的條件是每公斤 10 美元，理想目標是每公斤 5 美元，強度至少達到 1.72Gpa，模數至少達到 170Gpa。美國橡樹實驗室多位專家先後強調，用 Lignin 木質素為原料製造低成本碳纖維是趨勢，因為木質素是可再生資源，

而原先採用的聚丙烯腈基碳纖維與石油系原料，為不可再生資源，因此 Lignin 木質素逐漸受到重視，他們預計用木質素做的網狀碳纖維成本可以控制在每公斤 4~5 美元。而且目前橡樹實驗室已經在用木質素取代傳統的聚丙烯腈製作碳纖維，他們提出的短期目標是完成年產 25 噸的低成本碳纖維。陶氏化學和福特汽車也在共同研發低成本、高產量碳纖維和碳/碳複合材料，以便應用在新一代汽車產業上。

在商業用途當中，纖維內的含碳量必須是超過 92%的碳才能算為高模數碳纖維，但是碳纖維有可能為與平行纖維軸與垂直軸的兩種型式，因此與平行纖維軸的纖維有高的碳彈性模數，彈性模數產生碳纖維有高的抗拉強力與加工性質。碳纖維材料在先進的複合材料的製造過程中目前是一種重要的使用材料之一，由於碳纖維是輕便的並且有高的強力和抗疲勞性，因此一直以來受到專家學者與業者之探討與生產，也得到政府和大眾的關注。在 1994 年 Chung 研究員生產碳纖三種材料中，木質纖維屬於價格較低成本且環保材料，在生產碳纖製作過程期間會沿著纖維軸的碳環層的定方向疊層賦予相當大前途，因此有相當多的資金與研究投資開發較價格較低廉與自然界容易獲得的材料來源生產[3]。

因此確定碳纖維強力與形式相當重要，從石油或者木質或 PAN 得到關係著材料性質，壓克力(PAN, polyacrylonitrile)一直以來是過

去常常商業上生產碳纖維的材料類型，在台灣幾乎佔了 95% 的製造，國際上有 80% 的碳纖維被使用在複合材料，不過由 PAN 生產的碳纖維流程與原料是較貴的，因此讓人想到接近 PAN 的較低成本木質素材料的需要。而木質素因為價廉與取得容易，是有潛力成為碳纖維的生產的一份先驅素材，容易提供商業的碳纖維的生產是木質素材料的優勢之一，不過，木質素有幾個不利條件，一. 乾淨的環境與 100% 純碳纖維產品。因為植物纖維 celluloses 抽出過程是從木頭變換的與 PAN 化合物的式不同的發展，以前在 Heiningen 研究中，溶液由鈉碳酸鹽和硫化鈉的混合物製作，因此木質素材質有未被充分利用[3]。

木質素為木材的三大主要成分之一，因此在木材中的含量僅次於纖維素的含量。此木質素基碳纖維研究不僅拓寬了木質素的利用方向，而且還可以提供當前市場上碳纖維供求的選擇，具有高度的效益和需求。第一個商業木質的碳纖維被在日本化學公司工廠生產 20 世紀 70 年代。這種碳纖維產品的不幸的機械特性迫使這項工程被拋棄。ORNL 協會最近研究低成本中以貝克[4]的研究在實驗室被從木質素與石油瀝青在碳纖維的製造比較，發現所使用的複合其他材料之木質素纖維結果在 250°C 可熔融紡絲，可得到較高品質的碳纖維(表 1)。根據 ORNL 斷定木質素碳纖維可能灰分太高，纖維化時穩定性高，容易使之碳化成為碳纖維，因此碳纖維可透過相關材料與纖

維可以使用熔融紡或者濕紡型態得到好的特性[2]。木質素碳纖維的物理結構和機械特性，仍然被汽車製造業期望之下，但是成本仍為在運輸過程中使用木質素碳纖維作為複合材料的使用性是有高的期待，但是在商業行為上有一定課題是需要被克服的--低成本與廢棄物，例如製作過程中產生碳水化合物與廢棄物。

表 1 木質素碳纖成份

項目	數值
Lignin Content(w%)	99%
Ash Content(w%) 灰份	<0.1%
Volatile Material(w%) 揮發性物質	<5%(在 250°C)
Particulate Matter(w%) 顆狀物	100% 去除 >1 μ m

二、木質素基碳纖維的製備

(一) 蒸汽爆破法

木質素基碳纖維在 1965 年大谷教授是由紙漿原料中硫代木質素和木質素磺酸鹽組成，但由於此木質素在製備碳纖維過程中穩定性較差，因此白石信夫教授相對採用蒸汽爆破法將木質素改質，利

用木質素與苯酚加熱後得到具有流動性的紡絲液製備碳纖維，結果得到更經濟更有佳品質。因此在利用蒸汽爆破法製備 *Betula platyphylla* 木質素，一直以來採用氫化處理方法對木質素進行熱溶化改性得融融的 HHL 黏稠性材料，使用紡絲得到優質的原絲，再進行熱穩定處理，最後以 1000°C 在氮氣環境中碳化得到碳纖維。

後來 SUDO 教授用相同的方法製備木質素後如表 2[1]，採用苯酚酚化方法對木質素進行改性，再經紡絲、熱處理和碳化方法得到的碳纖維，比對發現在相同性能的情況下，碳纖維的產量由原來的 15.7% 提高到 43%，這表示明苯酚酚化法要優於氫化處理法[6]。

(二) 醋酸製漿法

Uraki 教授採用醋酸製漿法使用有機溶劑型木質素為原材料製備碳纖維[7]，在此實驗的整個製備過程中，材料沒有採用化學試劑進行改性，因此不會帶來環境問題，在紡絲的過程中，發現紡絲液的可紡性是由木質素的分散性和木質素在製作漿料溶劑時，部分羥基被乙醯化作用所引起的，因此此方法製得的碳纖維只能屬於一般“一般中低階”等級標準，因此機械性能相對差一些。相對 Kubo 教授同樣採用醋酸以軟木木質素作為原材料製漿法得到的溶液，經過除去木質素中不溶的高分子分餾物和不穩定物質後，在 350~370°C 的溫度下直接紡絲，所得到的原絲在沒有進行預氧化而直接碳化處理的條件下得碳纖維。雖然性能要比經過預氧化處理的性能低，

但是仍能達“一般中低階”通用等級的標準，並且由於它沒有進行預氧化處理而降低了碳纖維的生產成本。在後來的實驗中，Kubo 等發現將醋酸鎳(作為催化劑)與通過醋酸製漿法得到的木質素按一定比例混合後為原料製得的碳纖維，在結構與結晶度方面有所提高，但因碳素內殘留催化劑而使得碳纖維的強度降低。

(三)複合有機物

木質素不僅可以單獨用於製備碳纖維，還可以與其他材料複合製備再碳化成為碳纖維。例如 Kadla 探討了在採用木質素製備紡絲液時依照比例加入聚乙烯進行混合紡絲，發現紡絲液的可紡性能提高;但是當聚乙烯的含量超過 5%，木質素與聚乙烯混合物的穩定性變差[8]，而碳纖維產量反而可提高到 45%。而 Kubo 教授將木質素置於溫度為 160°C 的真空環境中熱處理 30 分鐘後，分別與聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚丙烯(PP)共混練後在 130~240°C 條件下可以熔融紡絲，再經過 250°C 溫度下熱處理 1 小時後得到纖維，再以 1000°C 的氮氣氣氛爐環境中碳化而得木質素基複合碳纖維 [9]。Uraki 等 [11] 採用熱塑性的軟木醋酸木質素為原料經 220°C 的溫度紡絲經熱穩定處理後得到木質素纖維原絲;然後將原絲置於以 1000°C 的氮氣氣氛爐環境中碳化得到碳纖維。

(四)其他方法

Dave 等 [12] 研究了木質素與石油瀝青以 3:1 比例共混練製備

的碳纖維在碳化過程中木質素分子基團的變化情況，為木質素碳纖維的結構研究鋪墊了堅實的基礎。大陸馬曉軍〔13,14〕發表了以木材苯酚液化物碳素纖維材料的製作，但它是以木材整體作為原材料製備碳纖維。在苯酚液化木材體系中，木質素反而是容易液化的，其次半纖維素，而纖維素是最難液化的〔16〕。因此，在製備過程中，對製備條件要求相對較高，能量需求較大，同時生成物的產量偏低，不利於成本的降低。

表 2 相關文獻碳纖維物性比較表

Lignin Sources	Fiber Diameter (μm)	Elongation (%)	Tensile Strength (MPa)	Modulus of Elasticity (GPa)	Reference
Hydrogenated HW Lignin	7.6 \pm 2.7	1.63 \pm 0.29	660 \pm 230	40.7 \pm 6.3	Sudo (1992)
Phenolated HW Lignin	NA	1.4	455	32.5	Sudo (1993)
HW Lignin from HAc Pulping	14 \pm 1.0	0.98 \pm 0.25	355 \pm 53	39.1 \pm 3.3	Uraki (1995)
S. W Lignin HAc Pulping	84 \pm 5	0.71 \pm 0.14	26.4 \pm 3.1	3.59 \pm 0.43	Kubo (1998)
HW Alcell Lignin	31 \pm 3	1.00 \pm 0.23	388 \pm 23	40.0 \pm 14	Kadla (2002)

三、研究製作方式

螺螄基木質素碳纖維:

對於生產碳纖維而言，植物類是以纖維素基螺螄毫無疑問的是

重要的來源，螺縈在進行裂解過程中並不需要熔解，但是天然纖維中像棉花和苧麻不適合用來生產碳纖維，原因是這些纖維屬於不連續纖維，無方向性，內含一些不純材料，所製作成之碳纖維成功率低且機械性質差。而螺縈纖維早期為第一種用來製造碳纖維最普遍紡織方式，因為它是屬於再生的螺縈，因此人造絲螺縈纖維已經廣為做碳化之用。再生螺縈纖維形成碳纖維包括三個步驟：（1）低溫分解（ $<400^{\circ}\text{C}$ ）（2）碳化反應（ $<1500^{\circ}\text{C}$ ）（3）石墨化反應（ $>2500^{\circ}\text{C}$ ），由螺縈材料裂解所得之纖維素（Cellulose）之分子量，決定裂解過程之起始反應的角色。因此製作時緩慢的加熱速度可得較高碳纖維之產率，這些化學組成份改變分解過程之途徑，因而在低溫時較快之裂解反應發生，並造成較高產率之碳纖維。但是螺縈材料與 PAN 相比，不但成本高，燒解成功率並不一定符合需求，因此木質素複合其他成分製作方法是比較適合於植物類碳纖維製作。

木質素屬於芳香族化合物，為複雜酚類聚合物的多種成分聚合體，木質素無毒，性能優異，在工業上應用日益廣泛。分離方法有：1. 濃酸溶解植物纖維，以 72% 硫酸溶解多糖類化合物，使木質素沉澱而出；2. 用鹼提取木質素，以燒鹼溶液在 $170-180^{\circ}\text{C}$ 高溫下處理試料，提取木質素，然後在提取液中加酸酸化而使沉澱分離。由於木質素是從植物和木材螺縈中纖維素單元內含有氫和氧，此結構在消去五個水分子後，造成重量損失高達 70—90%。這種過多的重量損失歸

因於包括 CO₂、CO、醇、酮及一些含碳化合物之鏈分解反應，另中間去氫反應產生左旋的葡萄糖（Levoglucozan）。裂解反應是在鈍氣進行的，在後續裂解過程中左旋的葡萄糖分解成揮發性碳化合物造成進一步碳的損失。

研究木質素生產碳纖維的原料，在理想狀況下的是木質素需有足夠的質量，尤其研究在副產物為從“半纖維素”木質素材料作為材料時，此計畫研究的範圍涉及幾個任務，因此採用方式為複合有機物方式，結合其他材料製作溶液再濕式抽絲：

1. 木質素混練:木質素需用溶液和水為萃取溶劑從混合再過濾提煉，方式為:以乙酸鈉溶解木質素在複雜的混合物中——形成乙酸和木質素碳水化合物複合物。
2. 過濾:由於涉及酸化形成的溶液，水解裂解木質素成碳水化合物複合物，除去木質素不純物和最後去除可溶性雜質。
3. 木質素抽絲:這個任務的目的是所使用的木質素樣品作為前驅隨後轉化為木質素纖維製造碳纖維。

由於本研究目前主要階段在於探討木質素的沉澱前期工作。具體地說，它被設計來選擇適當的 pH 為沉澱木質素。最初，比較了分離木質素的兩種方法之間進行比較。木質素從碳水化合物通過中和通過用乙醇，隨後用磷酸沉澱以下磷酸分離的方法。第二種方法

為“水解法”，同時溶解材料參與並沉澱水解用硫酸裂解木質素碳水化合物。然後用木質素的纖維樣品進行燒解分析它們的物理性能，再與其他技術產生的碳纖進行性能檢驗比較。

灰份含水率測試

- 酸洗木質素之含量：將材料放入 50mL 之燒杯中，加入 H_2SO_4 並攪拌成糊狀，之後每小時加入 2mL H_2SO_4 攪拌反應，連續 3 小時，真空抽氣過濾稱重，以熱水清洗並過濾，於低溫烤箱中烘乾 24 小時，放入乾燥器中冷卻後，秤重並計算木質素含量。
- 木質素含量：酸洗木質素，將酸洗木質素放入高溫烤箱 4 小時後取出，放入乾燥中冷卻並秤得灰分之重量，然後計算酸洗木質素與灰分之差值即為木質素之含量。
- 將已秤重量之試樣置於坩堝中，將材料置於大型烘箱中，以低溫 $50\pm 5^\circ C$ 之溫度烘乾 3~5 天後稱重含水率。
- 灰分的測定：將樣品 10mg 在 $105^\circ C$ 除水後再燒至 $800^\circ C$ ，灰分百分比為 $(800^\circ C \text{ 後剩餘重量} / \text{除水樣品重}) \times 100$ ，灰分比例有助於後續纖維碳化，成品重量與強度卻是成反比。

濕式紡絲流程：



圖 4 本計畫抽絲處理流程

木質素溶液製作：

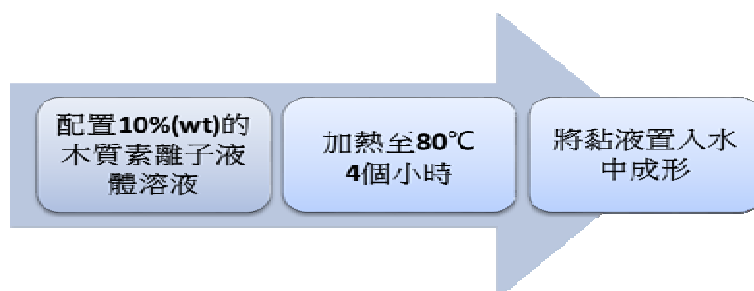
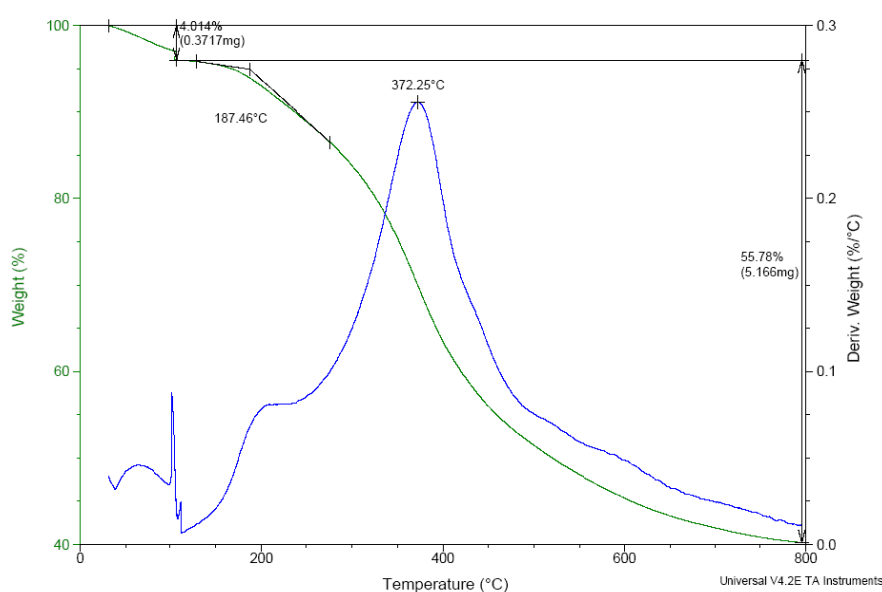


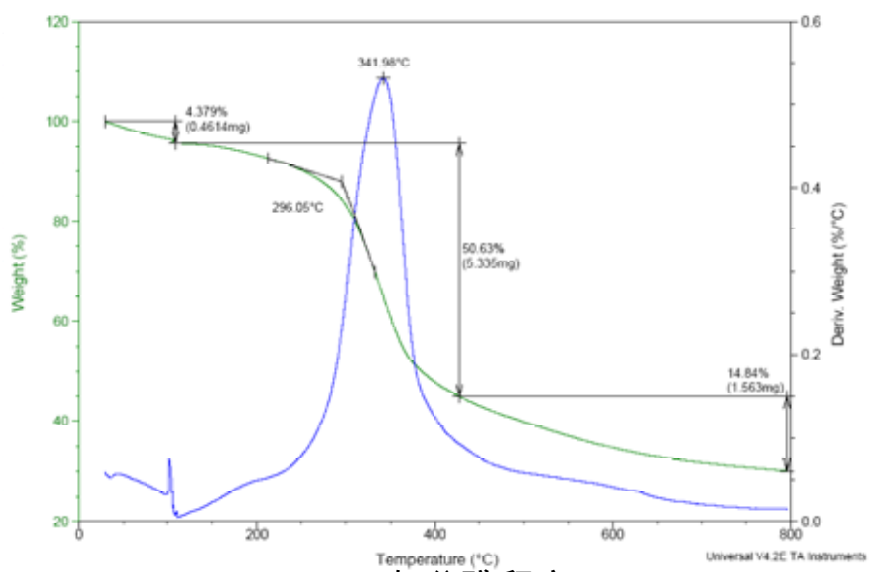
圖 5 木質素溶解流程

- 抽絲溶液製作：將材料放入燒杯中，加入離子溶液並攪拌成糊狀，之後每小時加入離子溶液攪拌反應至 10Wt%
- 灰分含量：將所得之酸洗木質素放入高溫烤箱灰化 4 小時後取出，放入乾燥中冷卻並秤得灰分之重量。
- 加熱至 80°C 連續 4 小時，進行過濾形成黏液

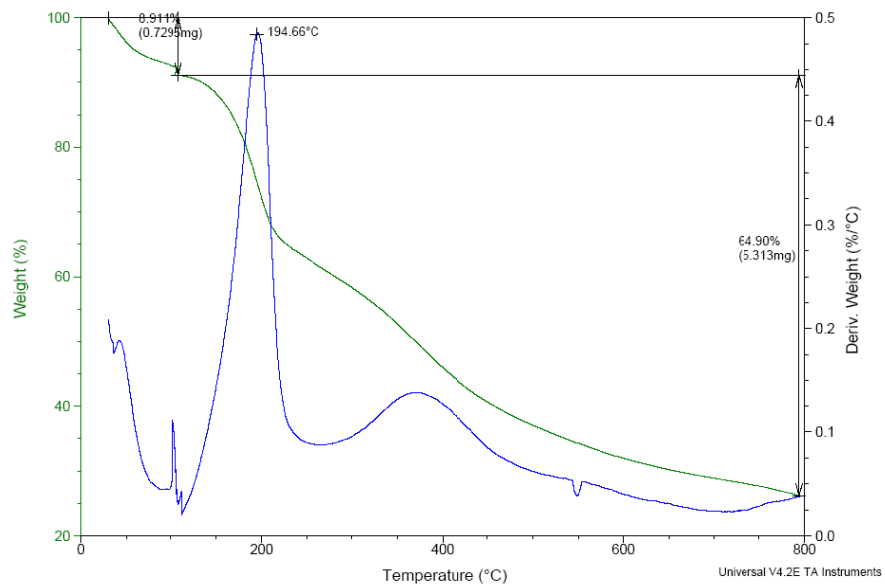
纖維素材料一般可以在丙酮、乙醇混合溶液中進行溶解，經過脫泡、過濾程序，超過 3 μm 的雜質與不溶解材料將在此階段濾掉，接著可以進入下一階段之抽絲、乾燥、捲取一直到集束為止，一般良率大約為 95% 以上。



INER-LC-2 灰分殘留率：41.89%



INER-LC-3 灰分殘留率：31.53%



INER-LC-4 灰分殘留率：28.75%

圖 6 三種木質素灰分檢測

灰分殘留量：LC2>LC3>LC4

熱穩定性：LC3>LC2>LC4

表 3 實驗結果與說明

木質素樣品	成形情況	討論
INER-LC-2	尚可	雖然此三種樣品可成形，但是成形強度不高，所以建議後續加入易成形的材料(如木漿纖維素)以利後續抽絲流程
INER-LC-3	尚可	
INER-LC-4	尚可	
INER-LC-5	可	木質素無需添加其他材料，只要利用離子水溶解即可後續抽絲流程

- 前三種加入其他纖維素，可以複合成分加以抽絲！
- 現階段 LC2 跟 LC3 灰分殘留較多比較有機會得到碳纖，所以 LC2 跟 LC3 然比較適合作後續實驗。

分子量檢測:

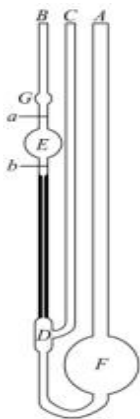


圖 7. 烏氏黏度計與黏度測定

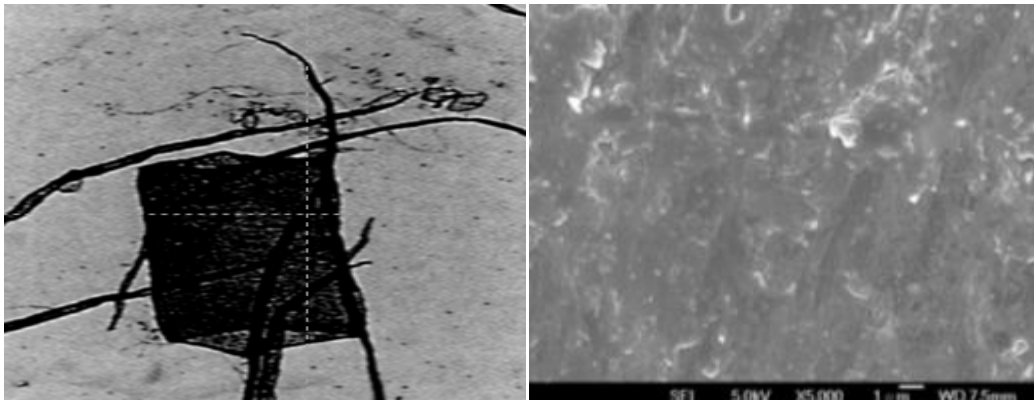
- 依照 ASTM1795-96 調配 0.5M 之乙二胺銅水溶液，並選定適當之乙二胺銅(cupriethylenediamine hydroxide solution)纖維素濃度，固定於 25°C 以烏氏黏度計搭配黏度測定槽測量(如圖)測量溶液通過 a-b 的時間並取得內生黏度後，再配合 ASTM D4243-99 算式得到纖維素的聚合度。
- ASTM D4243-99 公式如下：
- $DP_v = [\eta] * 1000 / 7.5$
- DP_v ：聚合度
- $[\eta]$ ：內生黏度 (dL/g)

紡絲前分子量	LC2	LC5
平均滯留時間 (秒)	13.76	17.56
相對黏度(t/t0)	1.03	1.31
t0=13.33 秒		
內生黏度 ($[\eta]$)	0.084	0.57
聚合度 (DP_v)	11.2	76
分子量(DP_v*162)	1814	12312

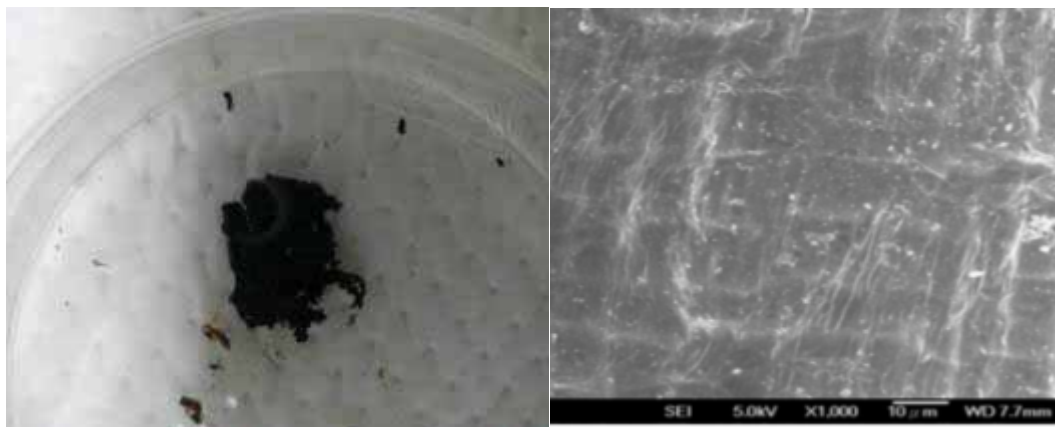
紡絲後分子量	LC2	LC5
平均滯留時間(秒)	13.74	17.42
相對黏度(t/t0)	1.03	1.306
t0=13.33 秒		
內生黏度 ($[\eta]$)	0.084	0.564

聚合度 (DP _v)	11.2	75.2
分子量(DP _v *162)	1814	12182

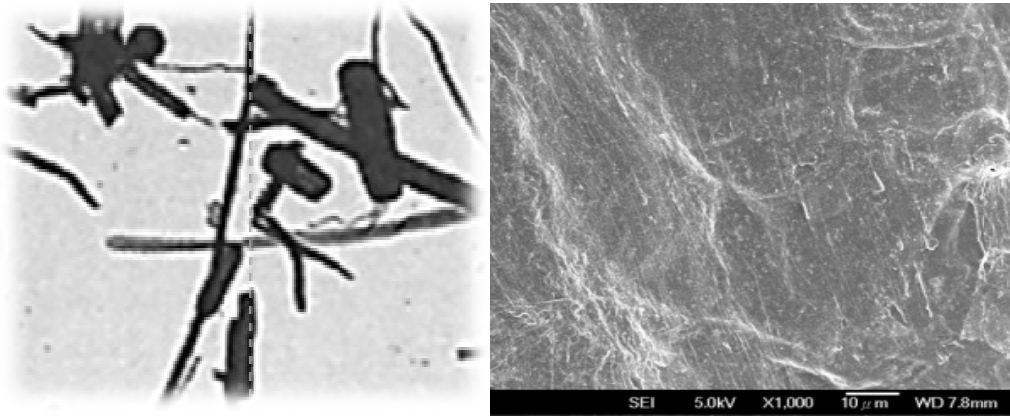
紡織所使用實驗方式根據木質素進行溶解試製，溶解實驗 110 分鐘，在 160°C 的間接加熱，循環紡絲槽進行冷卻。得到如圖 8 三種材料與 SEM 斷面圖，由圖 8 之(C)可發現與(A) (B)不同處在於直鏈層狀材料較多，不易溶解！而(B)之材料溶解性較強，熱穩定較高，含意為升溫抽絲時斷絲情況較低!因此建議採用(B)之材料。



(A) LC2 材料



(B) LC3 材料



(C) LC-4 材料

圖 8 溶解後原料之 SEM 圖

木質素用於碳纖維生產，由於纖維素溶解提煉處理時，纖維素會轉化為乙醇和乙酸，而且煉取的木質素未被 100% 溶解而充分利用，因此此研究過程未來可提供了一個機會將討論研究，以獲得適合於碳纖維的製造中木質素碳纖為可能性。由於纖維素提取過程的經濟可行性可能可以提高提供木質素可被回收作為副產物，因此也為傳統の木漿工業有機會出現一個額外的產品來源。在此計畫中，我們正在開發從木質素基製造高品質，低成本的碳纖維的過程。我們的目標是設計出的方法來提高木質素基的前驅物的加工，使木質素纖維可以製造出來，經由紡絲和拉伸到熱解成碳纖維。

四、熱穩定和碳化

碳纖維之前已有木質素製作，由於不含任何化學改質，經過熱紡絲後隨之產生碳化是無法成絲，因此必須經過處理改質後成為長絲才有可能產生碳纖維。由於溶解後的木質素為了形成具有優良的可紡性微細長絲，因此必須在真空下的預處理，在 2002 年 Kadla 以往 lignin-polyethylene oxide(PEO)混合與聚環氧乙烷，木質素(PEO)進一步促進纖維紡絲，但在 PEO 水平大於 5%時，不能沒有單獨的纖維溶合在一起穩定的混練物。產生碳纖維約有 45%的成功率，造成拉伸強度和模數與纖維直徑的降低，並且比得上那些從苯酚分解木質素產生小的直徑碳纖維。鑑於機械性能的，拉伸 400-550 兆 Pa 和模數 30-60GPa，木質素應進一步研究作為普通級碳纖維的前體。近年來大量的研究已經在製造碳纖維從木質素在美國完成。在以往日本從木質素溶解在聚乙烯醇的鹼溶液再由紡絲的方法加入增塑劑製作而成纖維。同樣，木質素目前證明是可以轉換成一個熔融的粘性材料與再由裂化，酚化，或氫熱紡絲合適的性質在真空進行預熱處理再改質。這些改質方法似乎可以通過消除從木質素羥基和羥基甲基的官能團，未來這些將詳細分析可以取得。在 2002 年 Nippon Kayaku Co.公司所製作得的碳纖維表現出優異的特性因此研究人員

也已經可以生產的碳纖維與有機溶劑木質素由乙酸水溶液製漿得到適於中階市場。

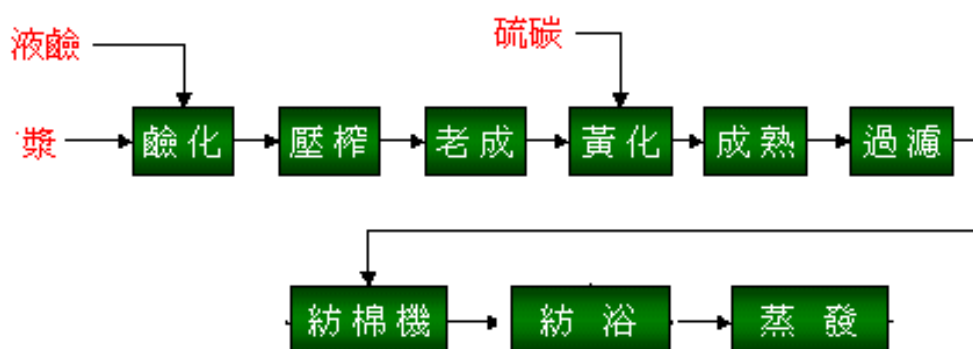
木質素灰份含量，木質素被選定為進一步研究研究主要是環保與品質，各種木質素樣品被選定為前驅體材料由溶解質紡絲製備木質素纖維。雖然纖維素材料之裂解已廣為研究，一些分解產物亦被判定，但對於纖維素完全轉變為碳纖維之詳細機構，需使用使用紅外線光譜儀、熱重分析儀與氣體釋出之數據來研究再生纖維素纖維之裂解，與纖維加熱至 500°C 之結構變化。未來的結果，裂解的過程包括四個步驟，主要的裂解反應係在 210°C 與 320°C 之間發生，此階段約有 90% 之重量損失在此發生，重量損失變化在 70—90% 之間。這與生料材質、加熱速度有關，加熱速度儘量放慢，以避免過多的焦油形成並沉積在纖維上面，這些焦油會造成碳纖維之脆性及纖維結構之分裂。

低溫裂解之四個步驟。步驟 I 為溫度 25°—150°C，在這溫度範圍內纖維所吸收之水分被除去，造成大約 12% 之重量損失。另外，在進行此步驟時可觀察到，在側面分子排列有增加的趨勢。步驟 II 為溫度 150°—240°C，在這階段，纖維內存在的氫及氫氧鍵反應生成水而分裂，在纖維內部有雙鍵形成。此階段維去水過程主要是分子內之反應。步驟 III 為溫度 240°—400°C，纖維熱分解反應開始進行，熱裂解從之熱分解所造成，在接合發生時導致大量焦油、H₂O、

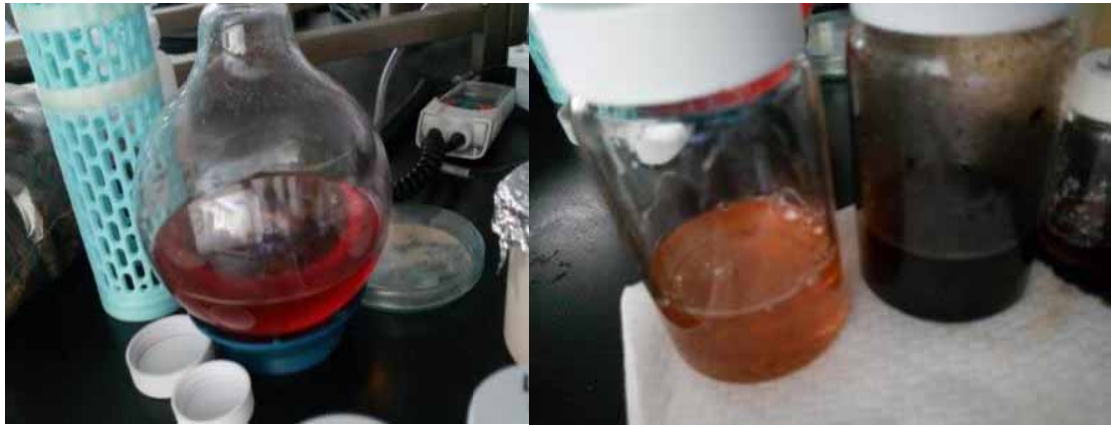
CO、CO₂ 之生成。步驟IV為溫度>400°C，每個纖維素單元切斷成含 4 個碳原子之殘留物，超過 400°C，進行縮和反應除去氫氣再聚合成碳高分子，而生成像石墨之結構。

木質素纖維碳化可行性評估

實驗方法



1. 木質素纖維的製造方法為黏膠法：將纖維素或漿液與木質素粉末放在浸漬槽中，加入氫氧化鈉溶液及二氧化硫，纖維素和氫氧化鈉及二氧化碳反應成黏膠狀液體為纖維素黃酸鈉，加入硫酸紡絲浴中，以氫氧化鈉中和，經凝結後與纖維素黃酸鈉進行分解為木質素纖維溶液。
2. 纖維是以木質素、水和溶劑氧化胺混合，攪拌完全溶解，在溶解過程中不會產生任何衍生物和化學作用直接紡絲，其分子結構是簡單的碳水化合物，生產中所使用的氧化胺溶劑可反復使用，生產中原料漿液所含的纖維素分子不起化學變化，無副產物。
3. 纖維紡絲製作：先製作製成 LC-2 & LC-5 纖維素離子溶液(薄膜)，取樣測試 DSC。



(A)溶解

(B) 木質素溶液

圖 9 木質素纖維溶液原料



半木質素 (LC-2) 樣本

純木質素(LC-5) 樣本

圖 10 溶液製膜

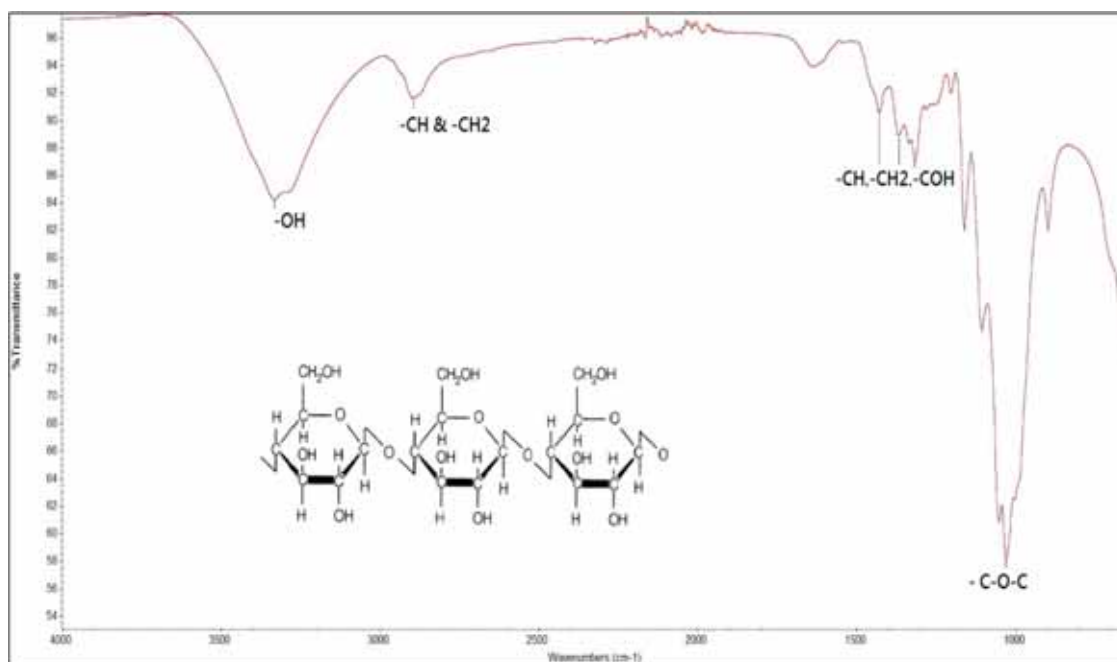


圖 11 半木質素原料 (LC-2)之 FTIR 分析

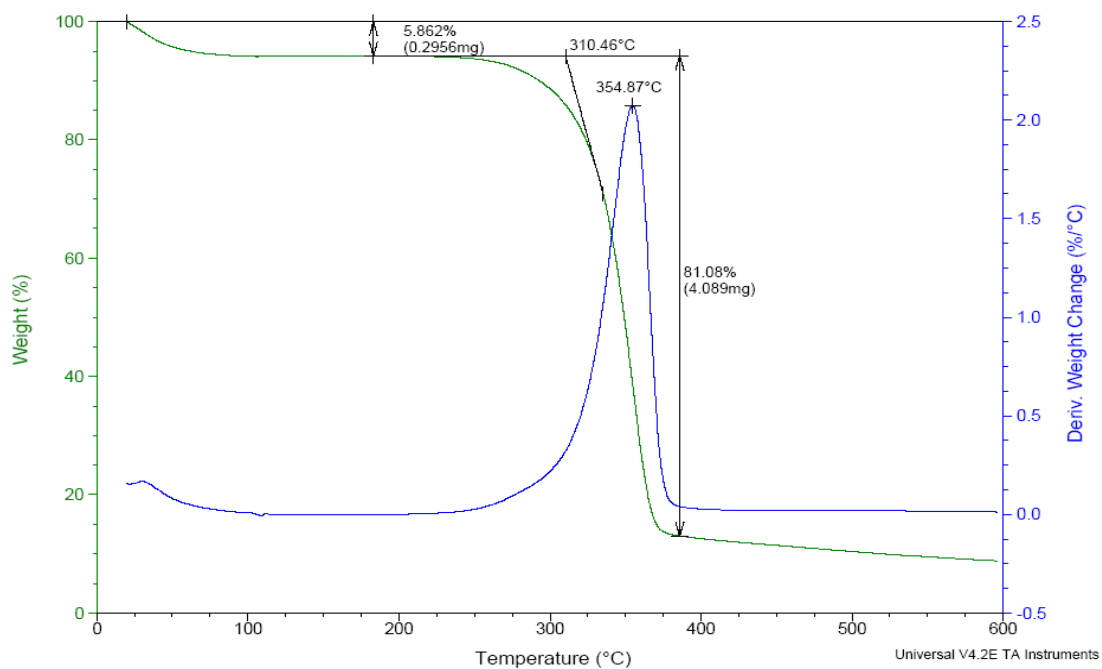
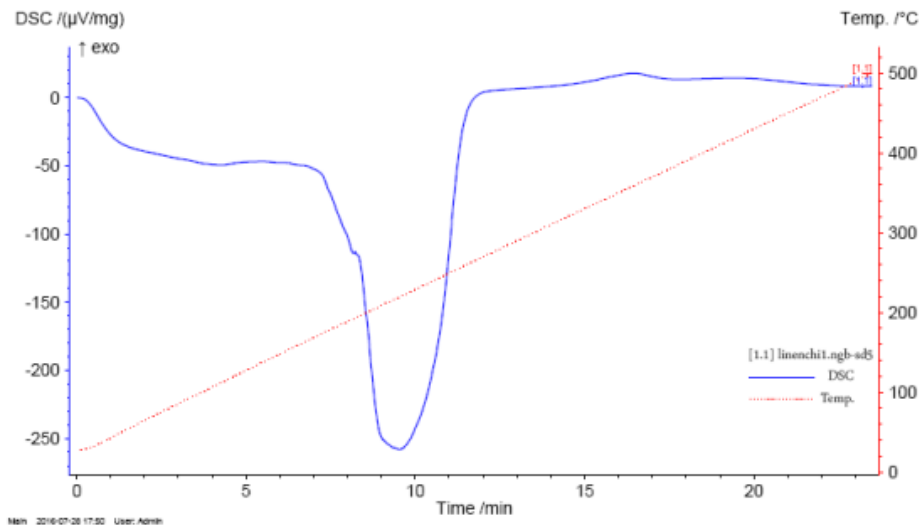


圖 12 LC-2 原料之 TGA 檢測



DSC 檢測

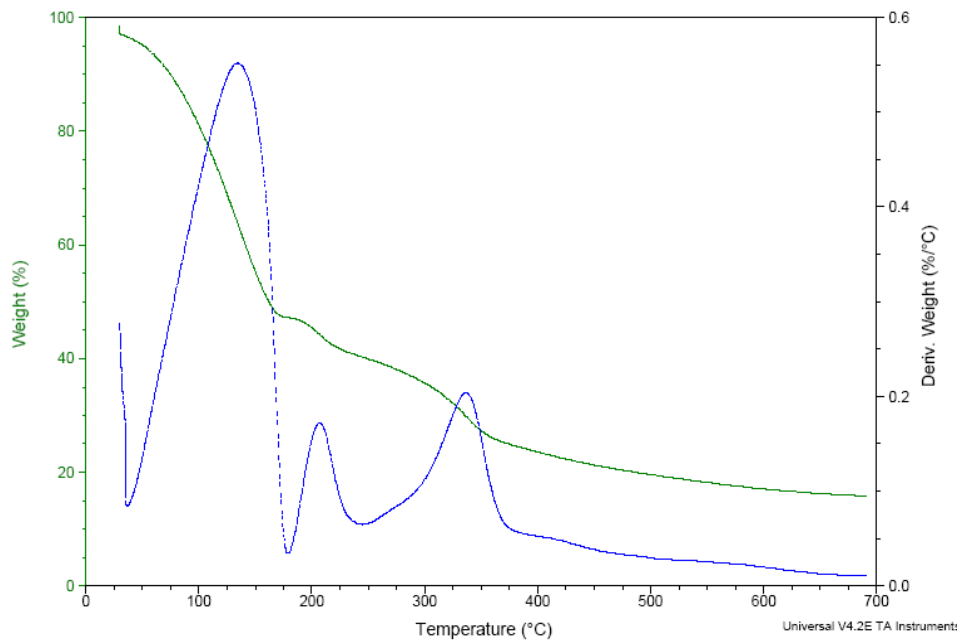


圖 13 LC-5 原料之 DSC & TGA 檢測

LC-2 材料試製:用動態燃燒與熱分析儀的結果比較(圖 12),可看出纖維在 310°C 時開始被燃燒,一直至 380°C 才被燃燒殆盡,由圖 13 可看出 LC-5 木質的熱反應主要發生在 360°C,圖中的可看出在此溫度前與 LC-2 不同不有一種物質,在 354°C 之後呈現的下降方向,

而伴隨著產生之熱裂解，由於縮合聚合導致木質燃燒後有時會產生許多黑色碳微粒。

原料方面結論：

1. 根據溶液黏度顯示 LC-5 可以製作成纖維較 LC-2 高
2. 由 TGA 顯示 LC-5 抽成纖維後燒製碳纖維率較高，原因在於含有纖維素之物質官能基可以有主鏈產生。

五、纖維紡絲

下一階段實驗使用如圖 14 濕式抽絲示意圖與實際實驗機執行抽絲，使用配備實驗室混合擠壓機進行木質素的纖維熱擠壓噴絲嘴。最大捲繞速率是 4 米（噴嘴的大小和捲取速率可獲得的最小纖維直徑為約 30 微米 1.5D），溫度範圍:130°C 和 240°C，溫度取決於纖維先驅物共混摻，出紡嘴時之調整均勻性與吐出量而定。

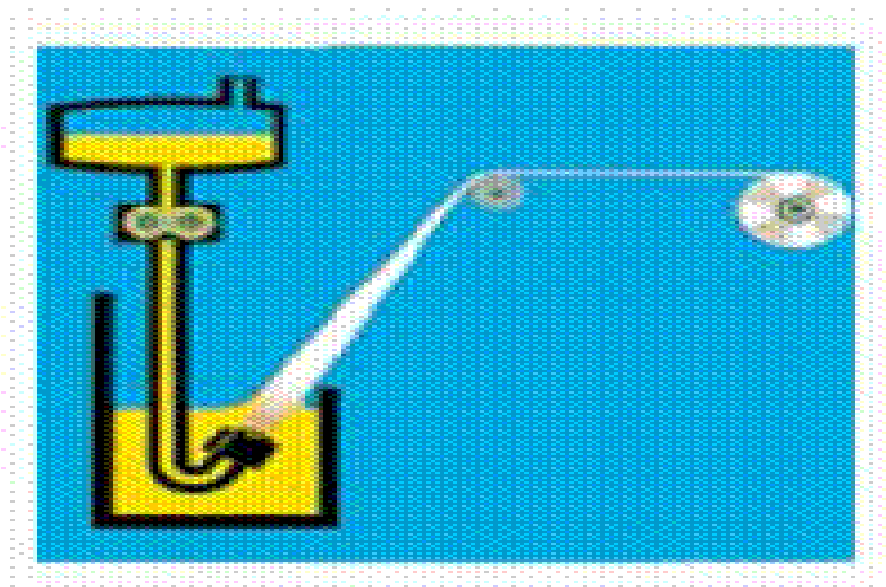


圖 14 濕式紡絲示意圖



圖 15 濕式抽絲機與捲取實驗機

- 紡絲溶液原料：

使之溶解 LC-2 與 LC-5 材料凝膠與纖維素漿液混合過濾後溶劑製作不同 IV 熔融指數(圖 16 &圖 17)，因溶液粘度高時需適當提高溫度改善流動性，材料紡絲溫度為 200°C 附近，速度約為 1~3m/min (圖 18)，在輸送過程中才不會引起溶液中纖維素抽絲的斷絲現象。



圖 16 紡絲溶劑原料



圖 17 紡絲液固定於擠出機上方



圖 18 設定溫度與速率

圖 19 &圖 20 為加熱與押出熔融的溶液由紡嘴流下，絲嘴內有許多微細紡嘴成為纖維狀，經圖 19 水槽內液體急速冷卻後，進行導絲處理，然後由導絲片將纖維集束成股，再經捲取器將纖維捲取成線軸管 Bobbin(cake)。進一步烘乾後，即可進行下一段加工。一般纖維股之粗細，可以由速度來延伸與拉伸，目前尚未固定在單一纖維粗細。

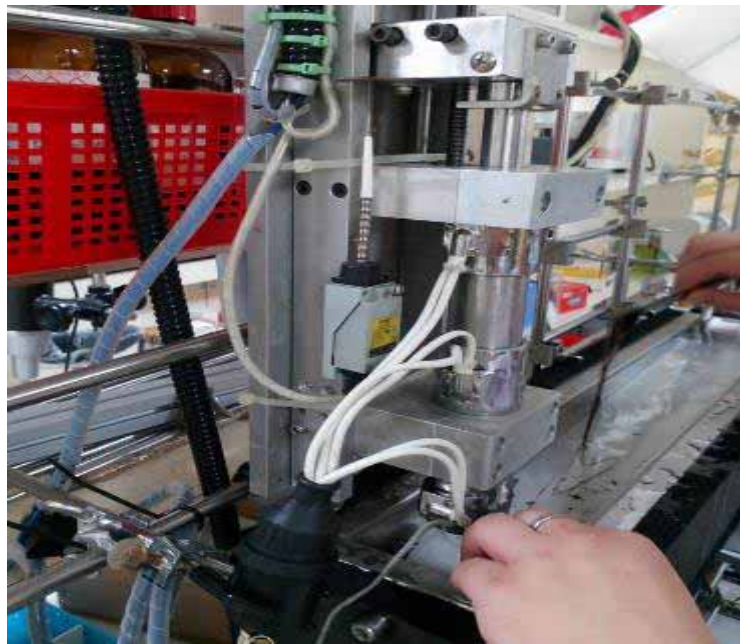


圖 19 加熱與押出



圖 20 紡絲出紡嘴



轉速比

圖 21 捲取調整延伸率

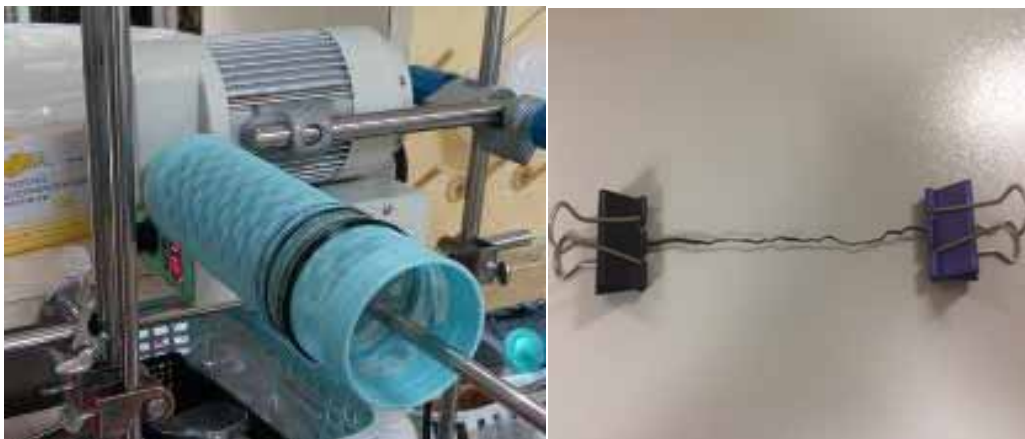


圖 22 纖維絲成品

纖維絲檢測報告

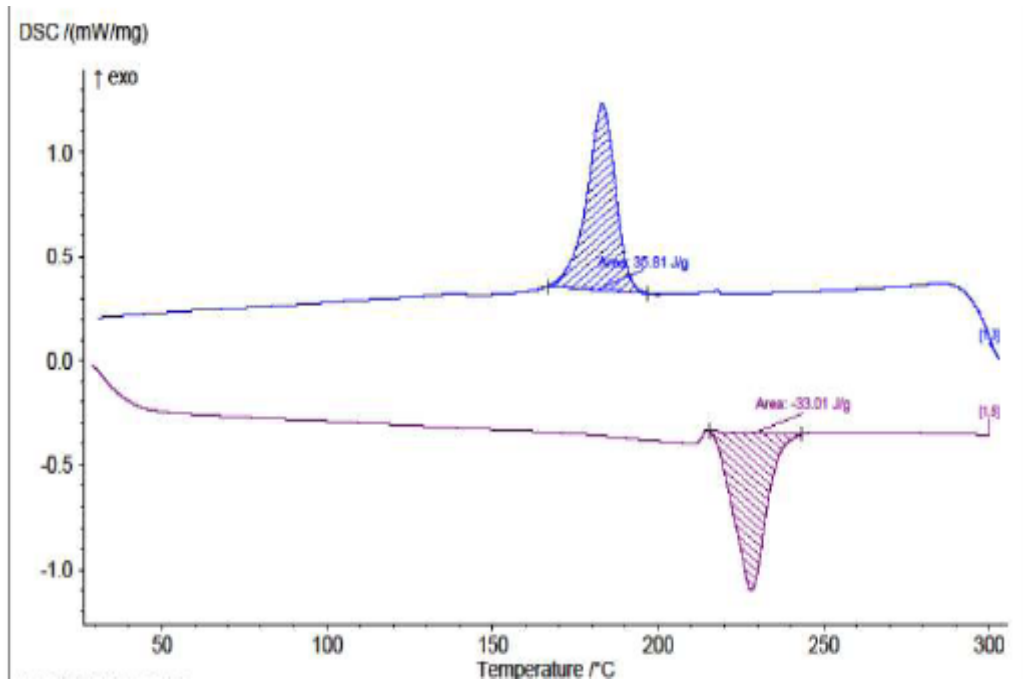


圖 23 半木質素(LC-2) DSC

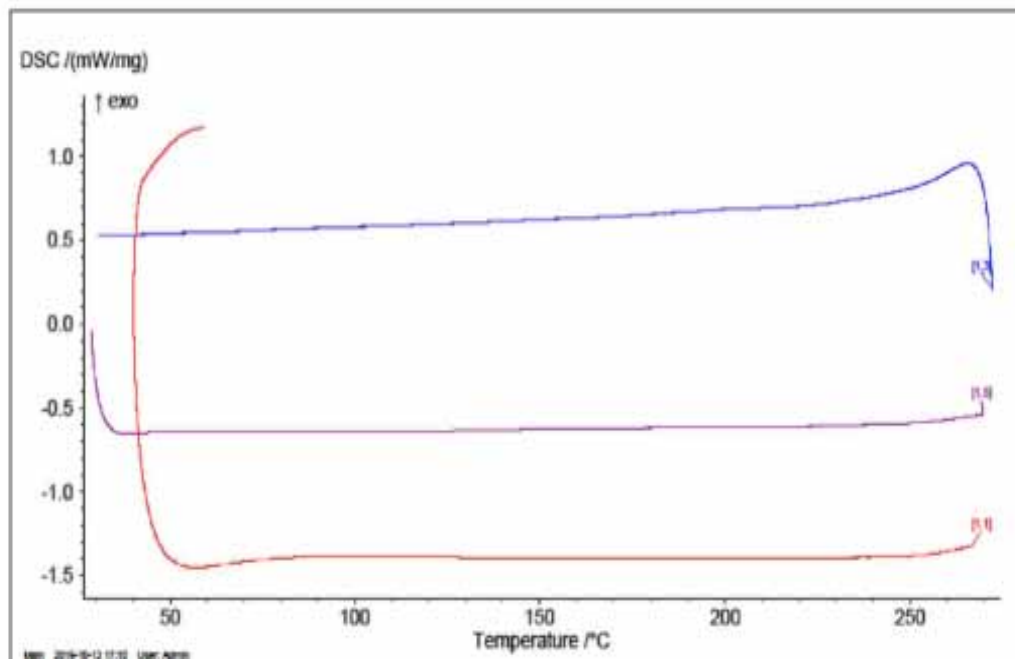


圖 24 純木質素(LC-5) DSC

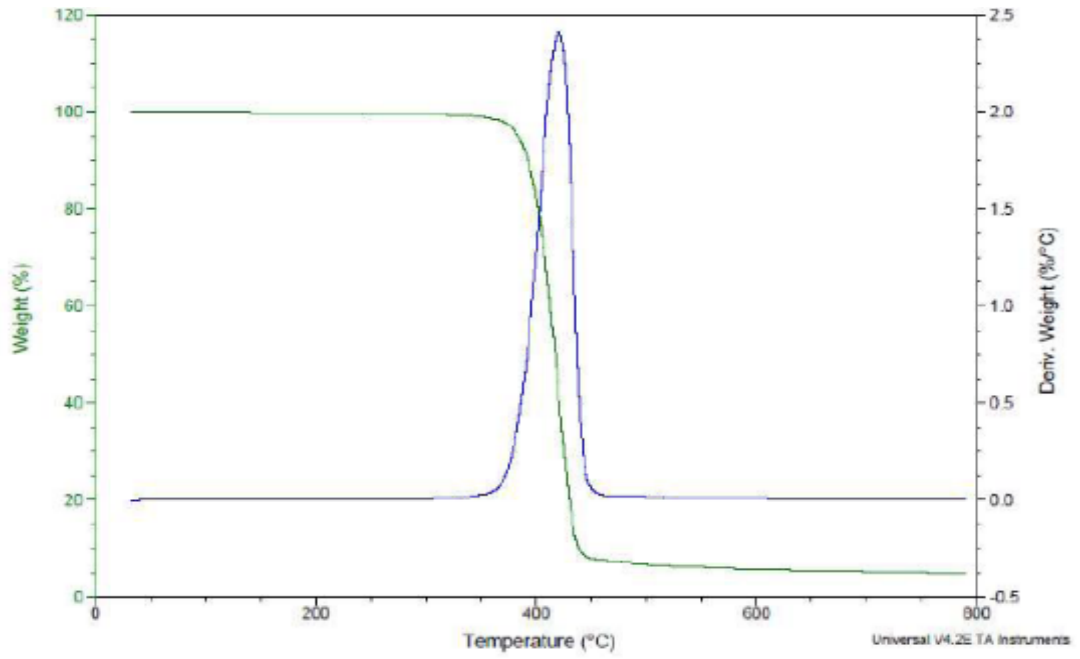


圖 25 半木質素(LC-2) TGA

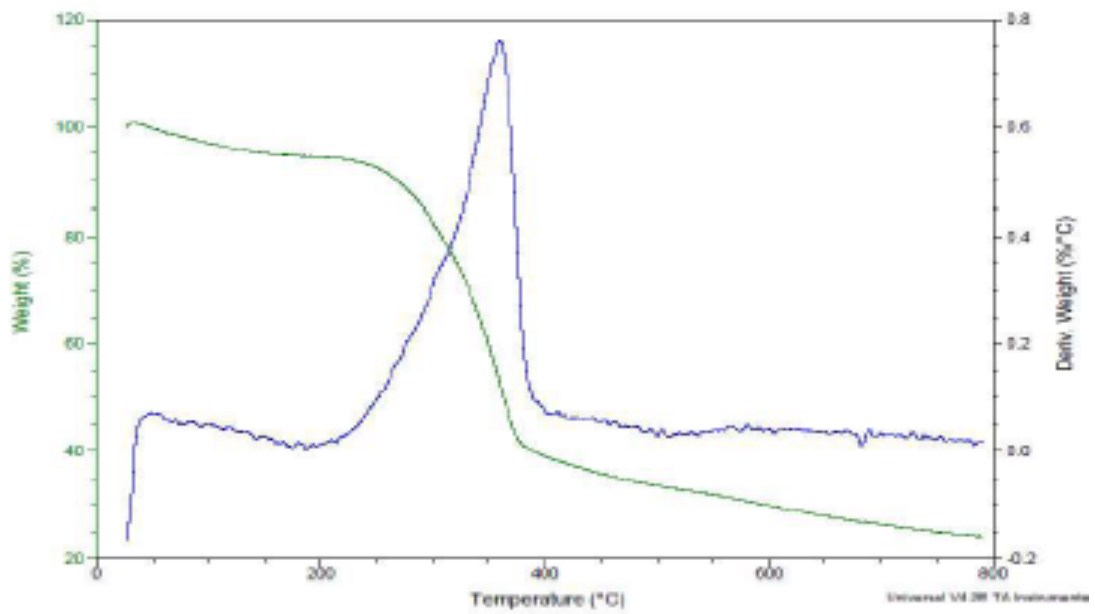


圖 26 純木質素(LC-5) TGA

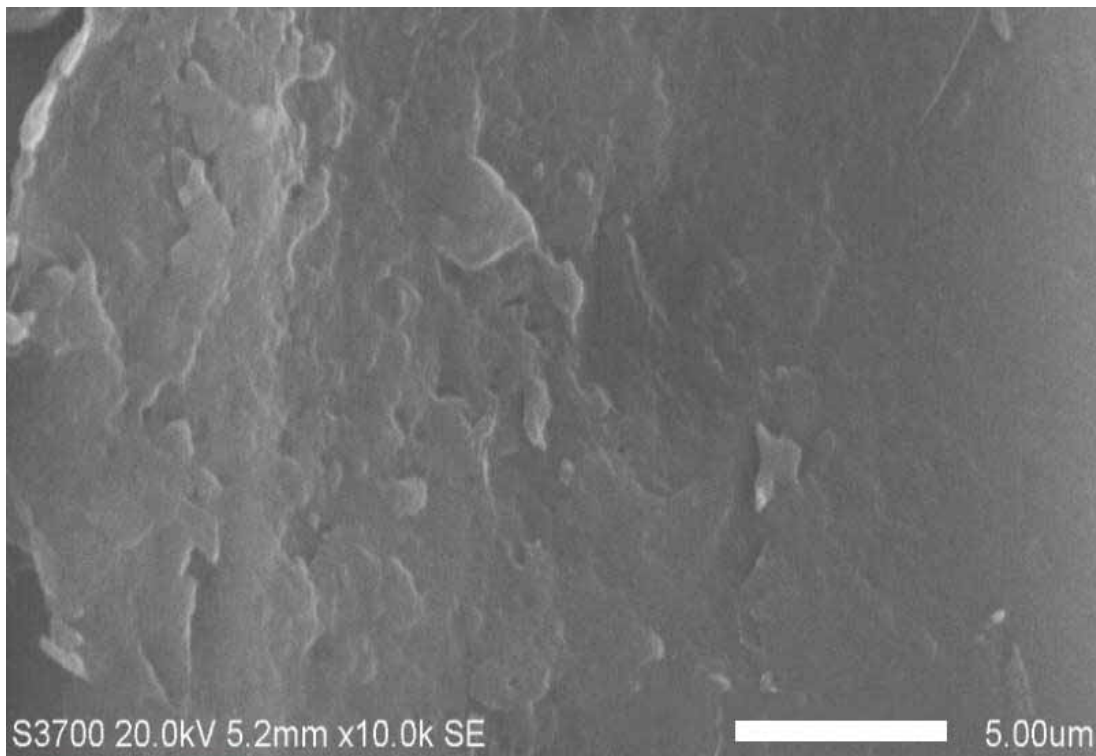


圖 27 半木質素(LC-2) SEM 圖

由圖 27 半木質素(LC-2) 木質素纖維 SEM 觀察到層疊交鏈多，含意為側鏈較多，分子大小因子包括在黏度大小的、形狀及醣類，產生-COOH 上的負電荷會互相排斥，使得鏈與鏈不易互相靠近，以致結合區不能形成同分子量之聚合物，因此帶支鏈結構的分子佔據較大的運動空間，具有較高的黏度未來燒解時可能出現低溫產生斷鏈保留主鏈結構。

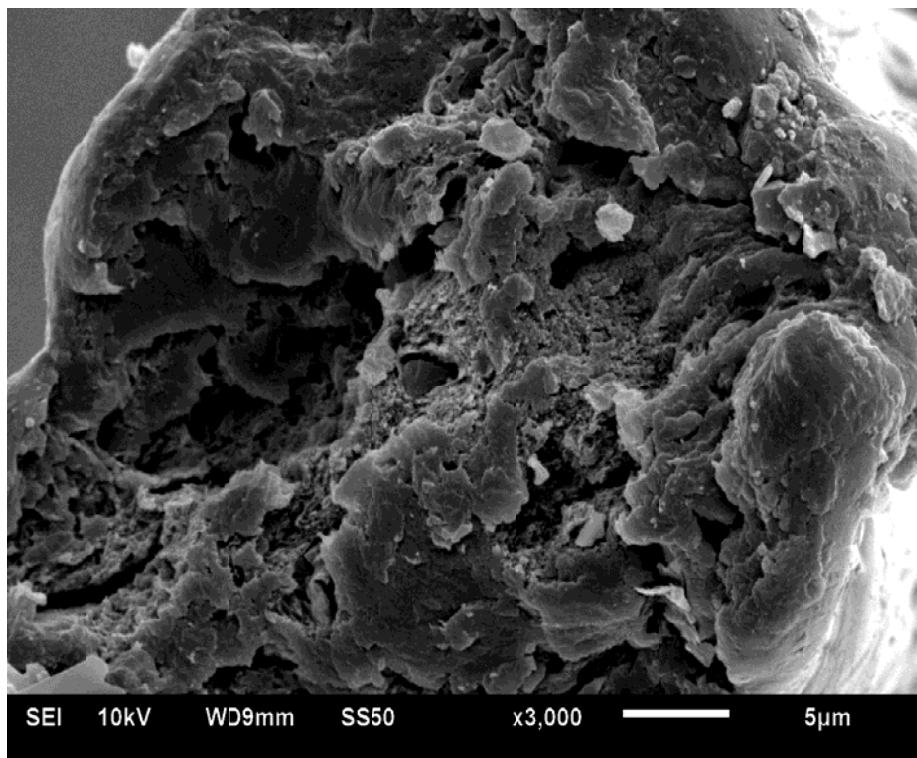
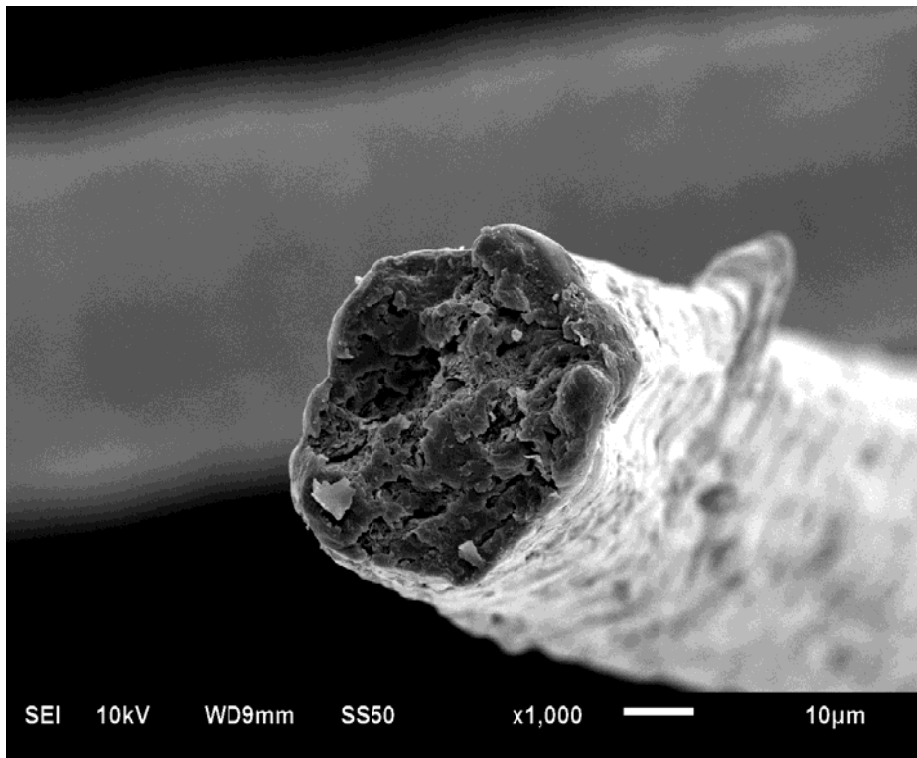


圖 28 LC-5 SEM 圖

由圖 28 LC-5 SEM 觀察到交鏈少，以致結合區形成高分子量之聚合物，因此鏈節結構的直鏈分子佔據較大的運動空間，使得直鏈與直鏈排列互相靠近產生高強力，具有較高的強力與耐燃性，未來燒解時不容易出現低溫時產生斷鏈，高溫燒解時即斷裂。

六、纖維碳化

在纖維燒成碳纖維階段，碳化中間過程必須經過一連串的步骤加以穩定碳化製作，處理過程適當將影響後續燒結之結果的碳纖維機械性質，穩定化過程將使纖維在通過高氧氣環境下，溫度範圍從 180°C 到 300°C，控制加熱速度一般為每分鐘只在 1~2°C 溫度範圍，並在低溫狀況施以一定之張力做熱處理，這時纖維之化學結構將發生縮合反應，分子束由原線性分子結構聯接因受熱開環閉環接轉成為新環狀穩定分子結構，此時整體材料因此熔點隨著分子結構變化逐漸升溫，此時纖維產生收縮時容易斷裂，在高溫時產生灰燼消失。

穩定碳化過程主要有三種反應：(1)環化反應(Cyclization)；(2)脫氫反應(Dehydrogenation)；(3)氧化反應。纖維進行穩定化過程中，纖維的顏色會伴隨分子結構改變，絲由原色轉為褐色、最後之漸轉變為深黑色，顏色的變化亦表示母材料纖維內部的分子結構在改變，由分子結構形成碳鍵到縮環之結構反應到梯形結構。木質素纖維在加熱過程，促使脫氫反應而造成雙鍵之形成，最後生

成穩定之梯形分子結構這些反應過程中皆屬放熱型反應，脫氫及環化反應，由於低溫狀況在長軸方向受到機械拉力的熱處理可阻止收縮發生，因此纖維之直徑反而減小。

半木質素(LC-2)材料試製:用動態燃燒與熱重分析儀的結果比較，可看出纖維在 380°C 時開始被燃燒，一直至 400°C 被燃燒殆盡，可看出木質的燃燒反應主要發生在 380°C 之前，TGA 圖中的可看出在此溫度前只有一種物質，在 354°C 之後呈現的下降方向，而伴隨著產生之熱裂解，由於縮合聚合導致木質燃燒後有時會產生許多黑色碳微粒。未來燒解時處理溫度 150°C~250°C 預處理、升溫速率 0.3°C/min~5°C/min、碳化溫度 100°C/60min 持溫時間 0hrs~2hrs，完成木質素纖維與木質素/複材纖維穩定化碳化處理。

LC-5 材料試製:用動態燃燒與熱重分析儀的結果比較，可看出纖維在 400°C 時開始被燃燒，一直至 500°C 才被燃燒，由圖 25 則可看出 LC-2 木質的燃燒反應主要發生在 400°C 之後，圖中的可看出在此溫度前只有單一種物質，在 500°C 之後呈現的下降方向，而伴隨著產生之熱裂解，由於縮合聚合導致木質燃燒後有時會產生許多黑色碳微粒。未來燒解時熱處理溫度 500°C 之後、升溫速率 0.3°C/min~5°C/min、持溫時間 0hrs~4hrs，判斷可完成木質素纖維與木質素/複材纖維穩定碳化處理試製。

將預氧化完之纖維置於氮氣氣氛之高溫爐中，以100°C/h升溫至

800°C，製得碳纖維。碳化的三個過程中原料，初步形成環狀結構，是以木質素纖維為原料，首先大分子本身環化，經過梯形結構再縮合成層狀結構。

1. 氧化：於溫度 150~250°C 對原絲進行預氧化處理（溫度設定主要依據材料之 DSC 與 TGA 設定時間與溫度），和防火樹酯於凝固浴中浸泡 24 小時後，使用 2°C/min 緩慢升溫至 250°C，氧化爐持溫 1 小時(圖 29)。



圖 29 氧化爐

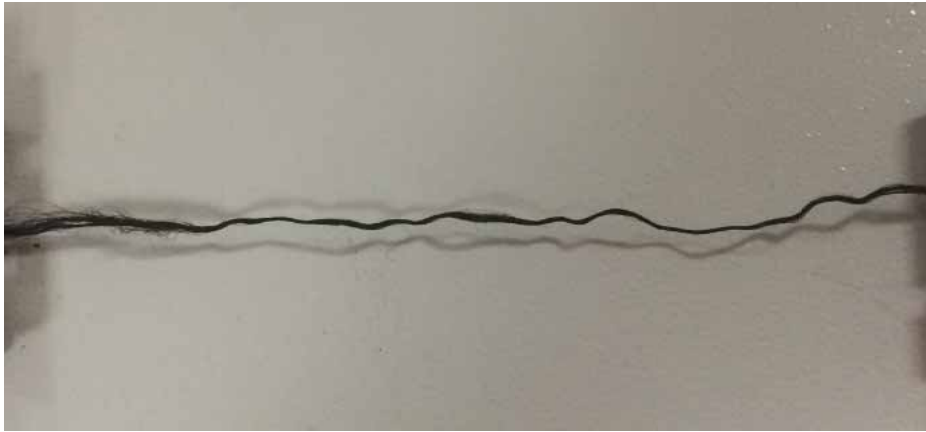
本階段工作主要以木質素作為木質素LC-5原料與LC-2木質素/纖維素(半木質素)共混後預氧化與碳化工程製備；木質素碳纖維之所以受到關注，原因在於台灣並不生產PAN材料，相對優質碳纖維前置材料取得不易，因此期待由一般木頭取得木質素加

以處理得到碳纖維原料。木質素原料除LC-5為純木質素外，尚包含半木質素(LC-2)，但是於製作溶液階段已發現不易成絲，因此將市售纖維素加入到核能所提供之LC-2木質素中共混製備碳纖維前置物；主要是將低聚合將木質素加入低聚的纖維素中再聚合形成適當溶液可通過紡嘴成連續絲狀條狀纖維，由濕法紡絲抽絲的到原絲，經預氧化與碳化可以製備出碳纖維。未來此方式還可以將納米碳管與木質素混合製備更優質碳纖維以此來增強碳纖維的強度模量、導電性及熱學性能。目前雖然共混合可製得碳纖維，但是價格甚高，因此建議未來產品開發可往更高單價商品開發。

2. 碳化程序: 將預氧化完之纖維置於氮氣氣氛之高溫爐中(圖 30)，以 180°C/h 升溫至 800°C，於 1200~1400°C 溫度下，使用惰性氣體進行碳化處理，製得碳纖維 (圖 31)。



圖 30 高溫爐



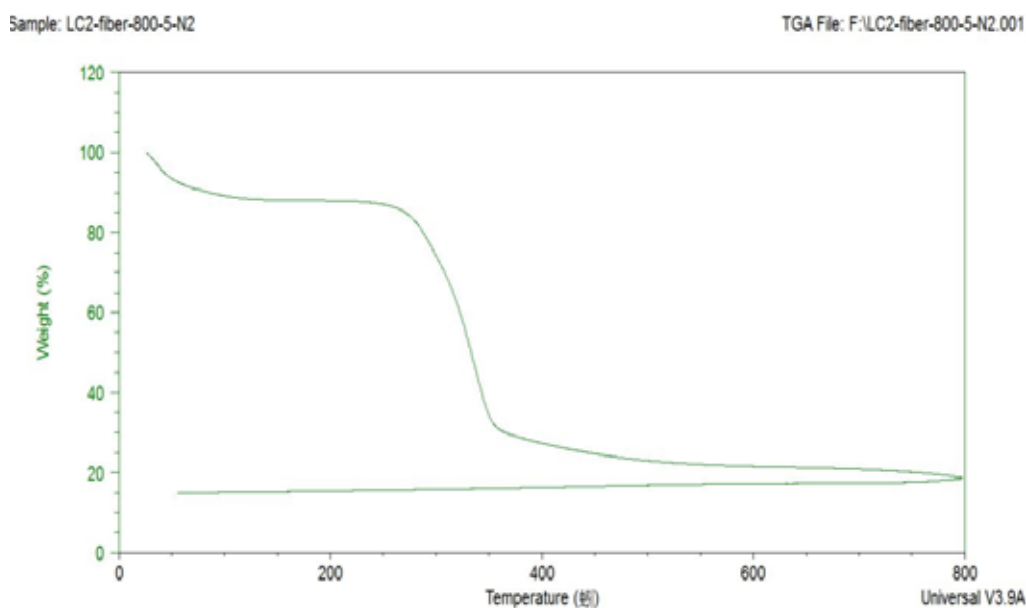
氧化後纖維



碳化後纖維

圖 31 實驗碳纖維

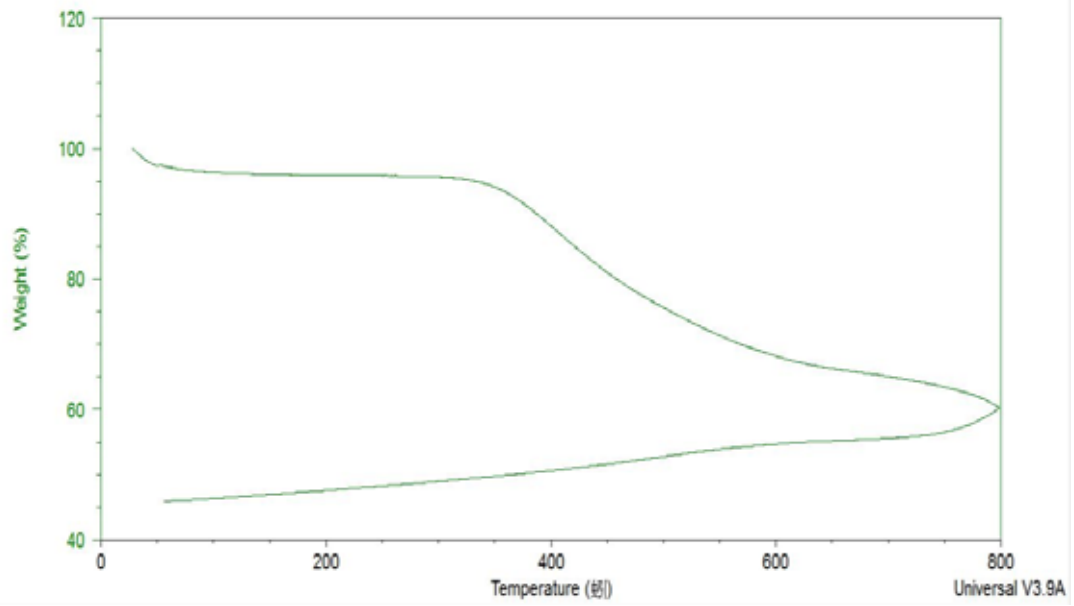
在碳纖維碳化階段製作時，燒解階段之前藉由熱重分析儀(DSC)與 TGA 即可稍加了解其燃燒的動態變化(圖 12, 13 & 32)，例如 LC-5 在 350°C 之後質量之減少而漸漸趨於平緩纖維 400°C 完全燃燒，在 400°C 之前燃燒較為劇烈，由於木質素的燃燒較為不完全，在氧化階段纖維素燃燒到最後還有殘留物的存在，但是一直到達 400°C 則燃燒殆盡；而至 800°C 能有大約 10-30% 之殘留物存在，而由圖 24 DSC 與圖 32 與圖 33 之 TGA 可了解到內容物只剩下碳(C)結構，再由圖 33 觀察出因為纖維碳化時會將不純物與機械性質先碳化，因此容易產生斷絲現象 (圖 33)，直接碳化纖維材料時，因為溫度直接作用會產生增加表面與內部空孔之產生 (圖 34)，由圖 35 則可發現利用兩種成分之半木質素(纖維素+木質素)可以有效改善表面與內部空孔現象。



LC-2 TGA

Sample: LC5-fiber-161007-800-5-N2

TGA File: E:\161102\LC5-fiber-161007-800-5-N2.001

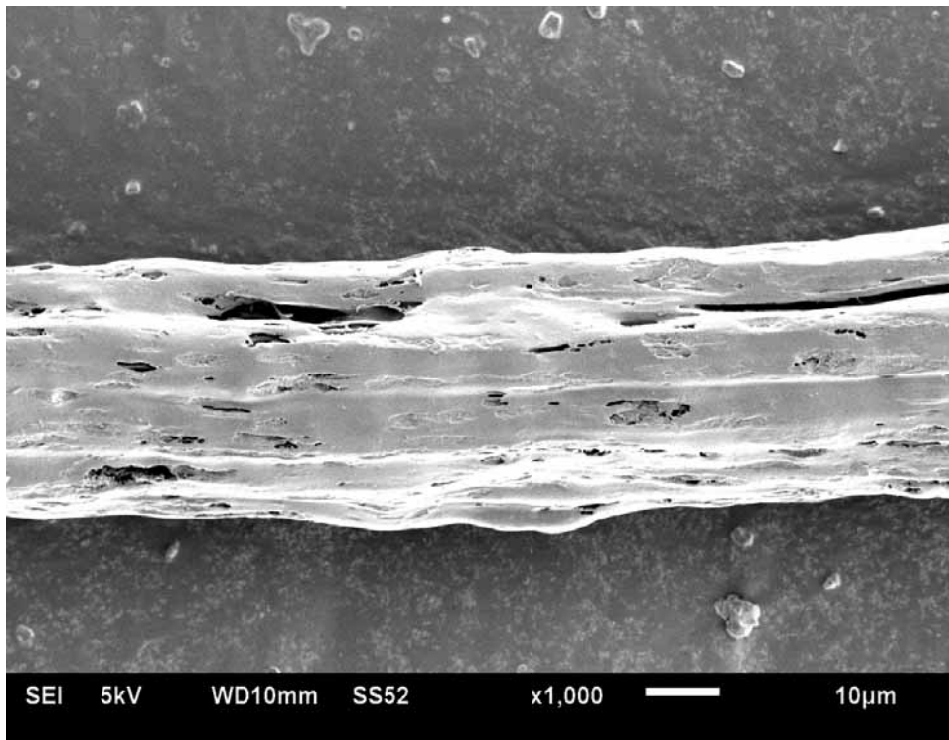


LC-5 TGA

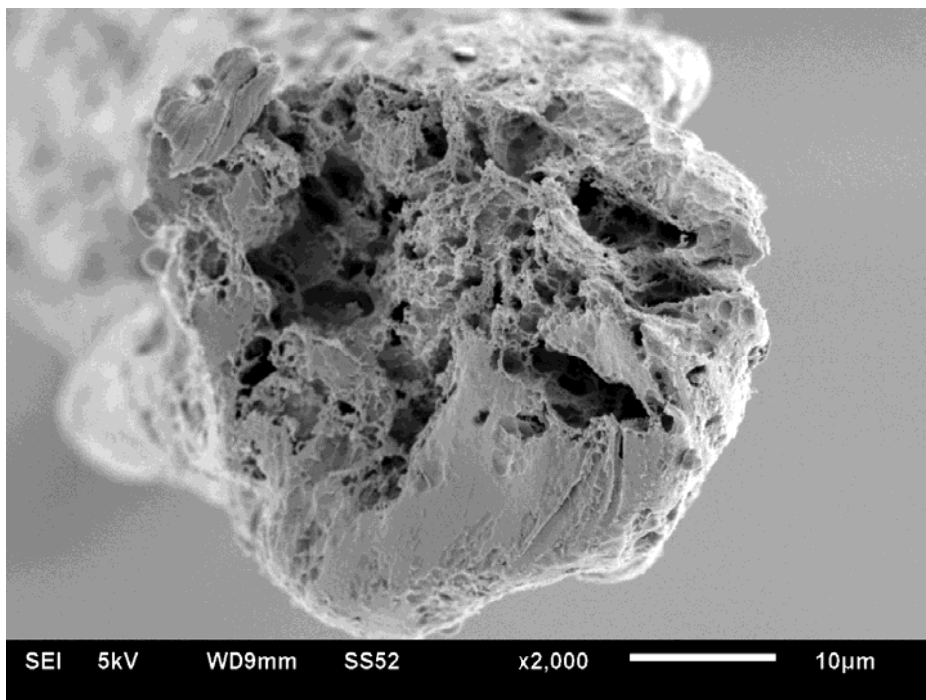
圖 32 碳纖維 TGA 圖



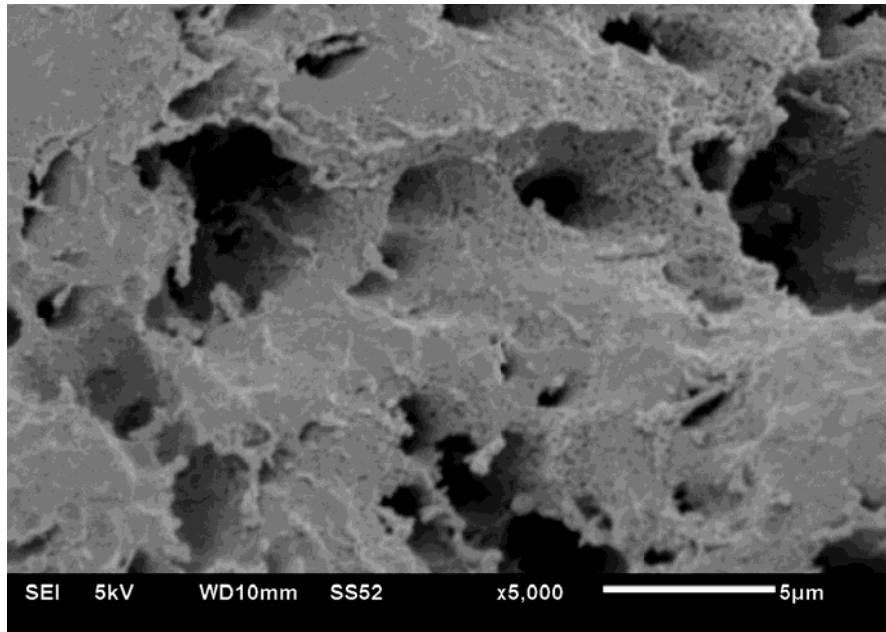
圖 33 斷絲現象



(A)純木質素 LC-5 碳纖維表面

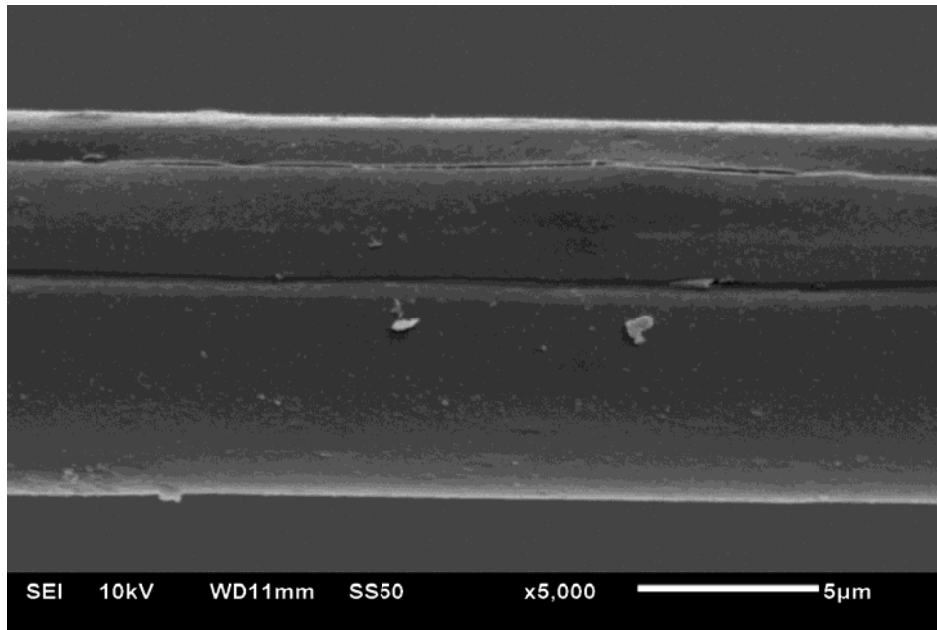


(B)LC-5 碳纖維斷面

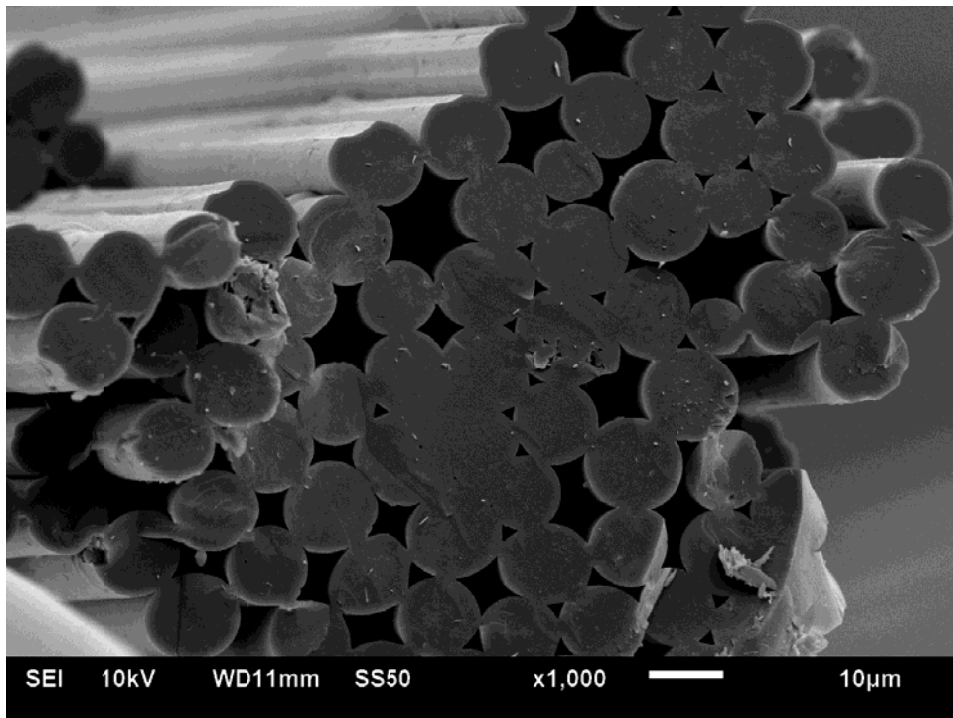


(C)空孔

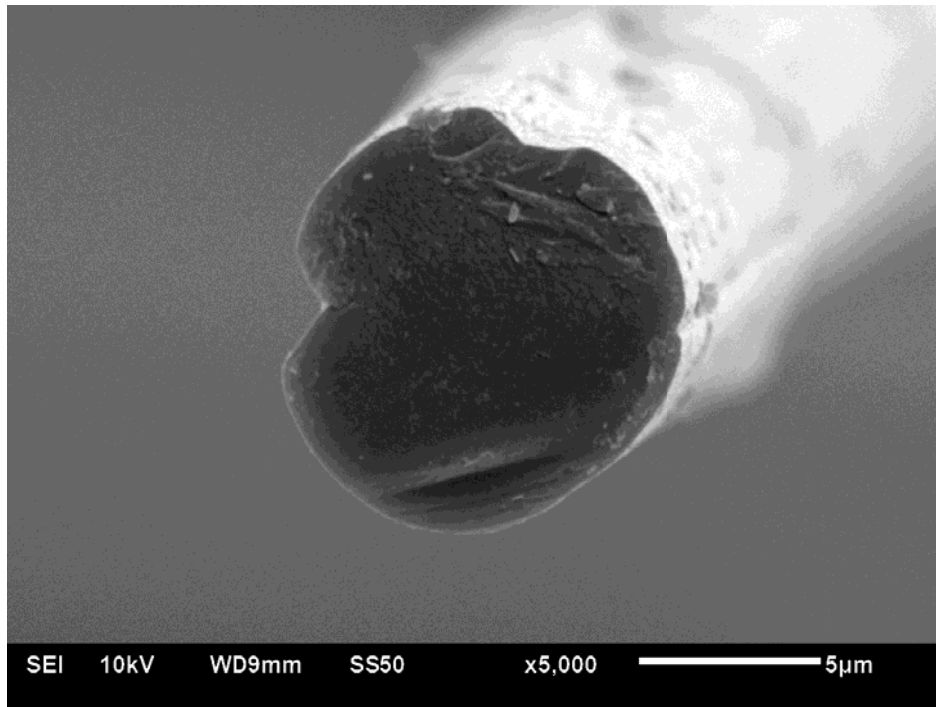
圖 34 純木質素(LC-5)碳纖維



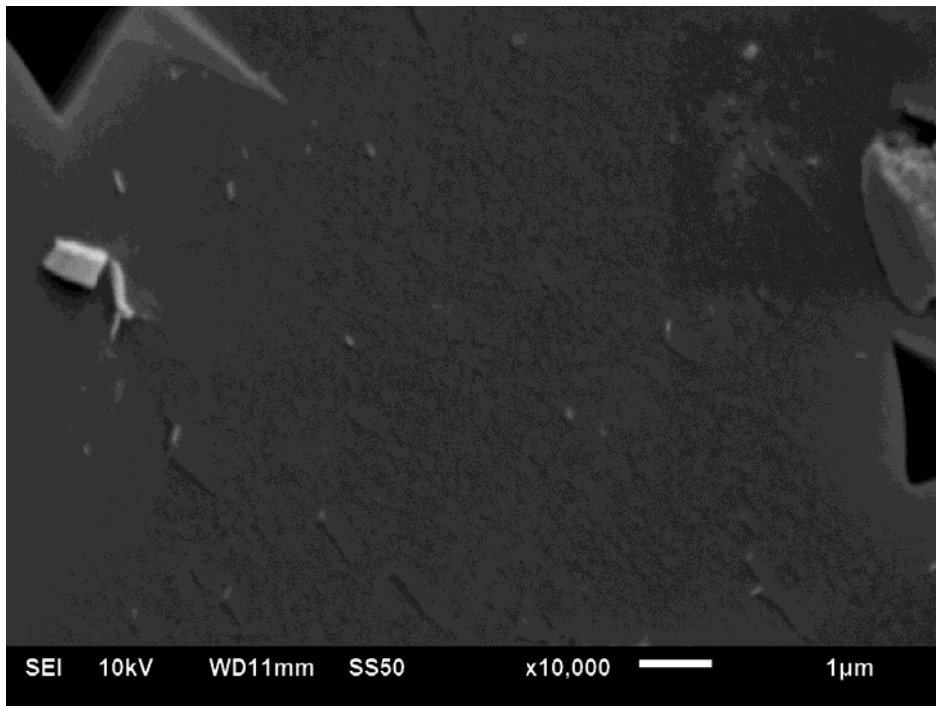
(A) 半木質素(LC-2)碳纖維表面



(B) 半木質素(LC-2)碳纖維束橫斷面



(C) 半木質素(LC-2)單根碳纖維橫斷面



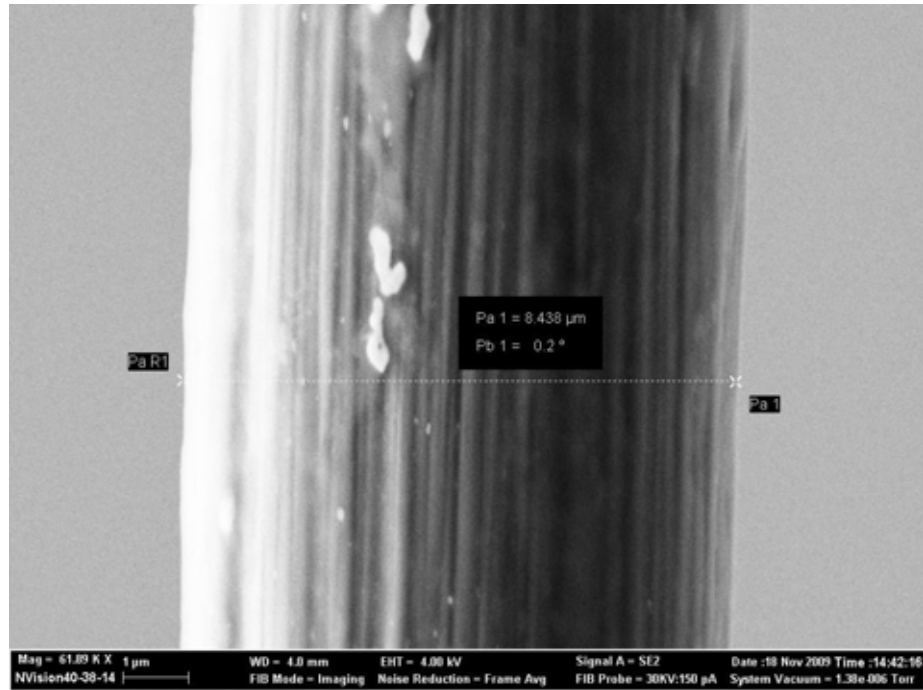
(D) 半木質素(LC-2)單根碳纖維橫斷面 SEM

圖 35 半木質素碳纖維斷面圖

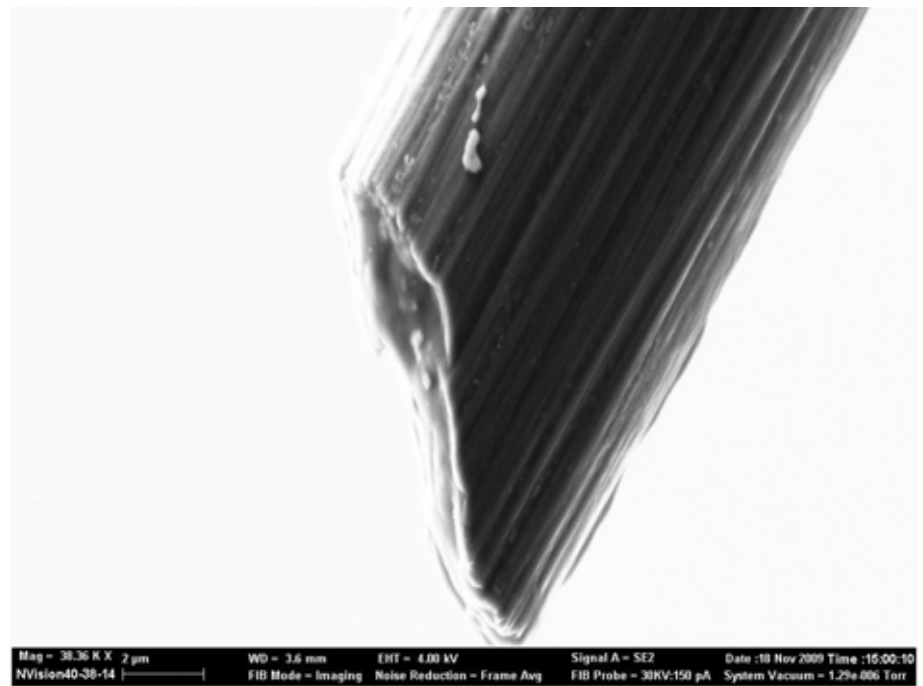
七、改質方式

原料改質:採用特定木材對纖維素和半纖維素&木質素進行降解，接著用化學試劑在一定條件下將其大分子轉為小基團。這種方法不僅增加選用木質素的方法，而且減少了對環境的污染。木質素原絲的品質是製備碳纖維的關鍵。木質素的來源製備方法和處理方式與木質素原絲的品質密切相關。由於天然木質素分子結構複雜 不宜直接紡絲需要對其進行改質或改性處理或者與具有高分子量的聚合物共混摻後才能符合紡絲要求。通常，具有高的分子量的聚合物將顯示出高玻璃化轉變溫度。因此木質素的分子量，因為它涉及到玻璃化轉變溫度和擠出的溫度，增加木質素分子量是影響生產的碳纖維的一個重要性質。

木質素價格雖便宜，大自然中材料豐富，雖可使用在碳纖維製作，但是性能不盡人意，因此未來可能需要進行改性:1. 合成 PAN-lignin 共聚合物，此反應的產率為 $>60\%$ ；2. 木質素添加塑化劑，直接熔融抽絲，此反應的產率為 $>50\%$ 。

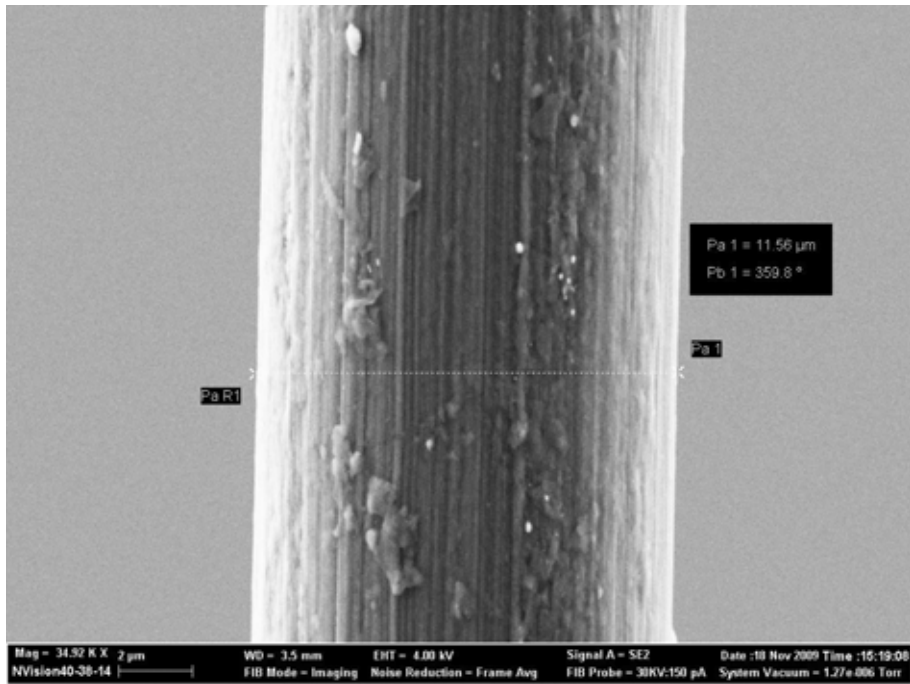


(A) PAN 系碳纖維直鏈

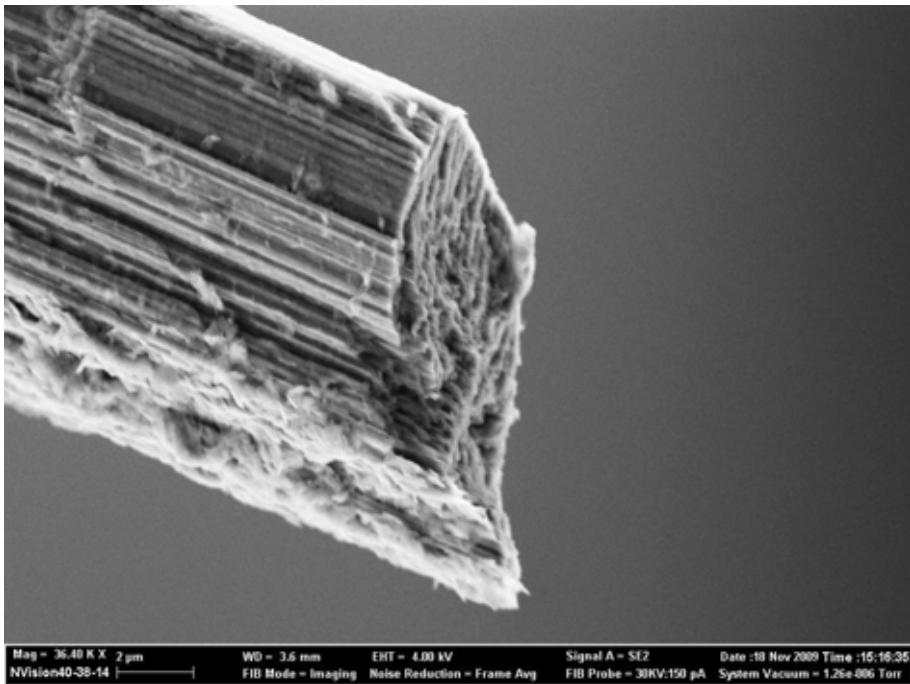


(B) PAN 系碳纖維直鏈斷面平齊

圖 36 市售 PAN 系碳纖維優化程度



(A) 瀝青碳纖維直鏈差異不大



(B) 瀝青系碳纖維斷面有側鏈

圖 37 市售瀝青系碳纖維

八、纖維比較

針對纖維直徑方面:本研究中的碳纖維的單根纖維直徑在 4 和 10 μm 之間。產生這些直徑是因為木質素纖維捲繞在捲繞管上(圖 38),再複合後變成複絲。木質素抽絲後於水中固化同時仍是容易流動,如果它們被快速拉長延伸,則會產生縮小直徑現象(頸縮)。但是於實驗機試驗時是不能有效控制拉伸比,主要因為實驗機距離短,因為實驗設備縮小,產生距離短必須時常改變控制擠出速度與捲繞速度,實際設備是可以改善產能與均勻性。所有商業碳纖維的直徑非常小,例如商業 PANEX 35 的直徑為 7.2 μm ,而由瀝青製造的 P25 的直徑為 11 μm 。



圖 38 單股捲繞紗管

由瀝青製成的碳纖維的纖維直徑為約 11.6 μm 。圖 37 中顯示的

橫截面說明瀝青基碳纖維呈現直條平行狀纖維結構，但比圖 36 之 PAN 製造的碳纖維有更多空孔與片狀結構，目前比對圖 34 & 35 木質素碳纖維卻是結合兩者斷面！未來需更多實驗後才能判斷出趨向何種材料！



(A)抽絲後複絲碳纖維



(B)燒解後複絲碳纖維

圖 39 碳纖維成品

九、機械性質

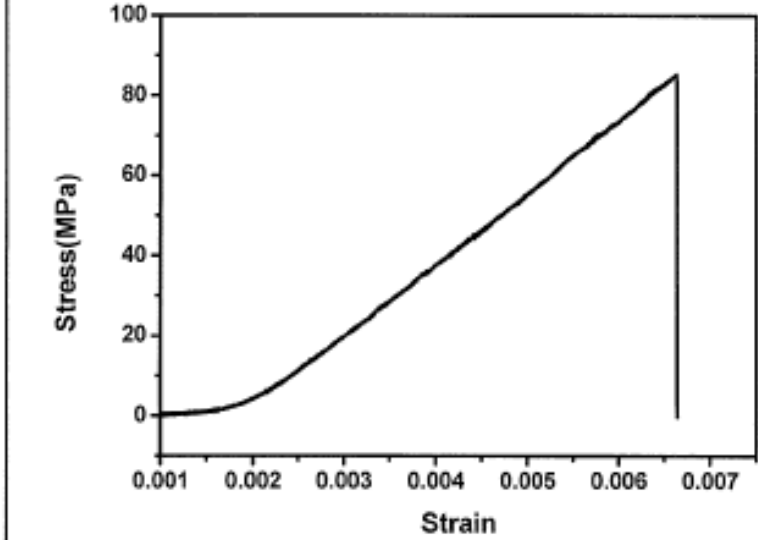
拉伸測試(抗拉強度)



單纖拉伸測試

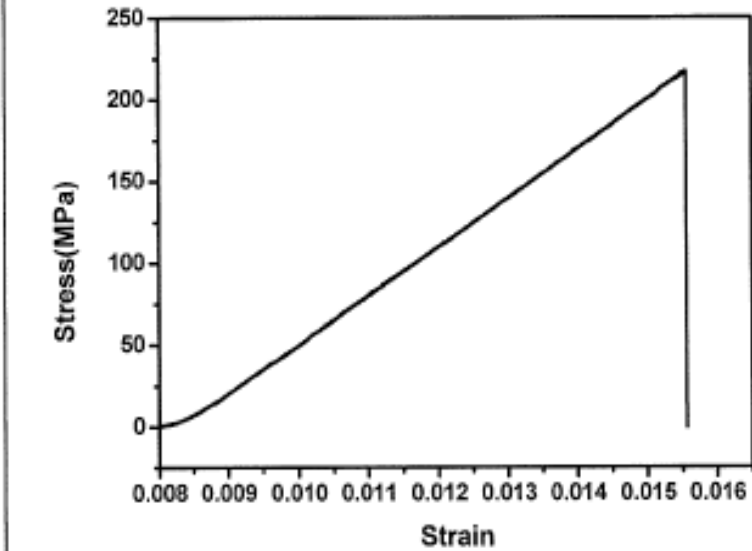
圖 40 強度測試(抗拉強度)

LC2-5 (強度85.4MPa 模數17.9GPa)



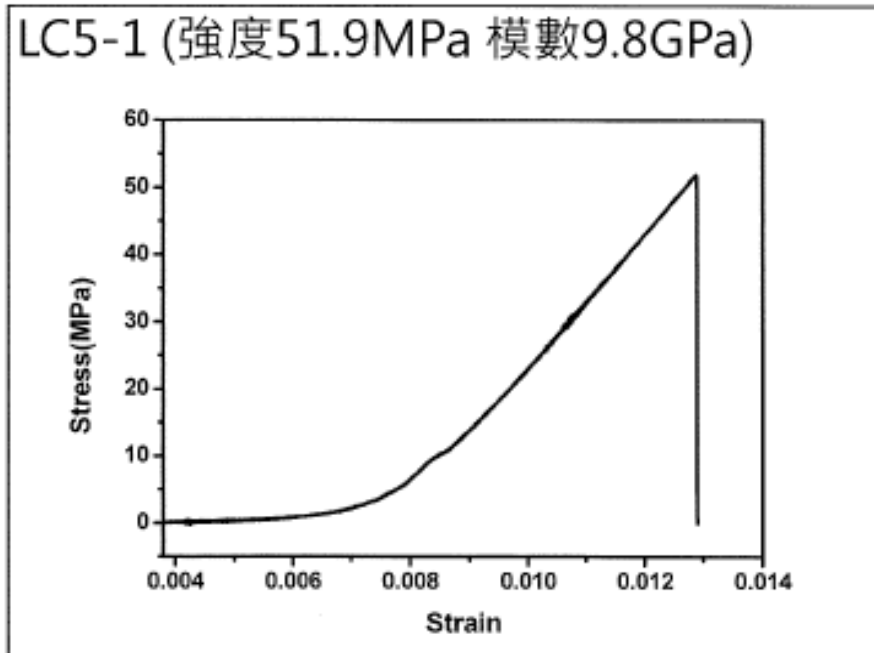
LC-2 平均強度與模數

LC2-1 (強度217MPa 模數30GPa)

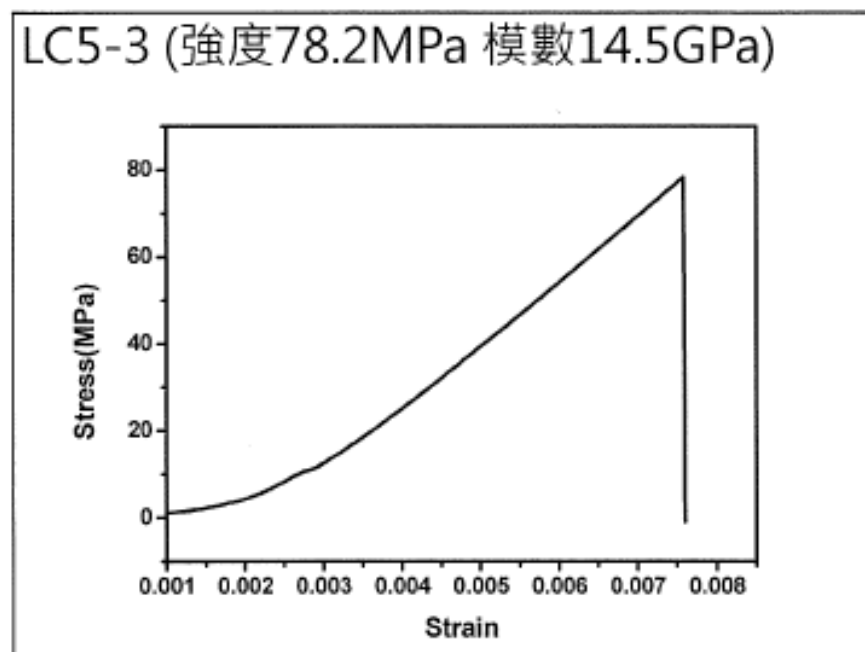


LC-2 最高強度與模數

圖 41 半木質素(LC-2) 應力-應變測試



LC-5 平均強度與模數



LC-5 最高強度與模數

圖 42 純木質素(LC-5)強度試驗

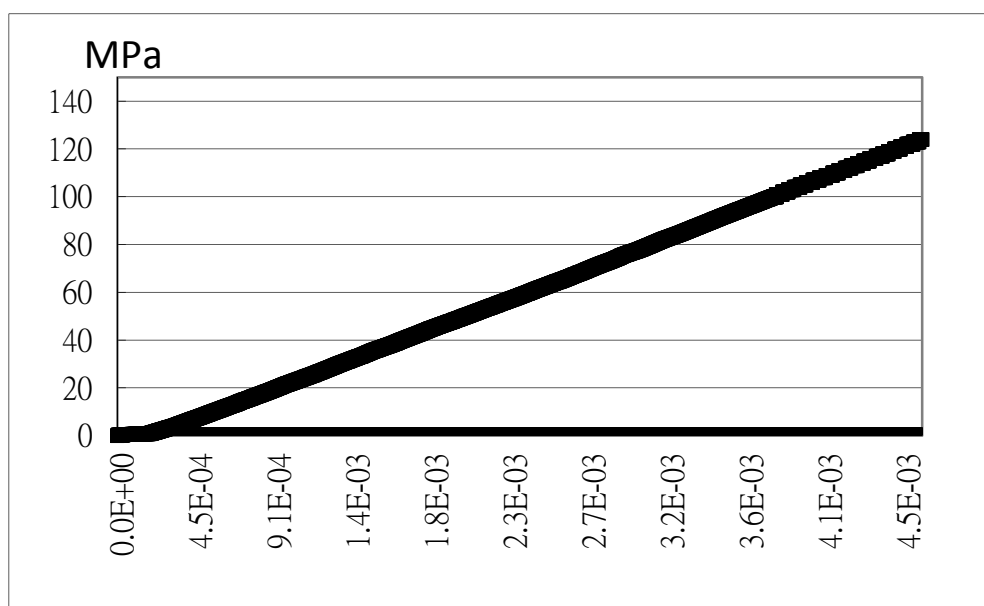


圖 43 同實驗方式瀝青強伸度曲線(紡織所製作之碳纖維)

拉伸測試(抗拉強度):碳鋼的抗拉強度為 324MPa，由 Kubo[8]生產的碳纖維的拉伸強度非常低(150MPa)，與在本研究中生產的碳纖維類似。然而 Sudo[8]從木質素生產的碳纖維 660MPa。因此 PAN 基碳纖維具有最高的拉伸強度 4,137MPa，而來自石油瀝青的碳纖維 150MPa 小於一半。

商業碳纖維的彈性模量在約 172 至 242GPa 之間變化(圖 43)，這取決於前驅體材料。在以往文獻中報導的實驗性碳纖維的彈性模量為約 40 至 50GPa。我們所實驗之木質素碳纖維的實驗樣品強度約 80MPa(圖 42)，半木質素碳纖只有一次在 217MPa(圖 41)，明顯低於商業材料。商業碳纖維的伸長率值從約 0.91%的瀝青變化到 1.71%的 PAN。而木質素的碳纖維的伸長率為約 0.1~0.4%，均無接近於

來自瀝青 0.9 與 PAN 的碳纖維 1.7%。但是與 Shmidl[19]的 0.32% 伸長率相當低，因此纖維木質素伸長率大約在 0.3 以下，傾向於應力軸。以往資料顯示 PAN 基碳纖維具有最高的強度和拉伸能。相比之下，木質素基碳纖維具有任何前體的最低強度和拉伸能量吸收。商業瀝青基碳纖維的相對對於 PAN 的值為 20%。木質素基碳纖維，木質素所有的值大多落在相同的直線，木質素樣品僅為 PAN 的 15%。而純木質素生產的碳纖維僅為 PAN 的 7%。

碳化碳纖維製作結論：

1. 木質素由碳鍵、烷基芳基醚鍵連接的肉桂醇的無規則聚合物，不具備熱熔性，因此不適合直接使用於熔融紡絲抽絲，需經過適當的預處理使其適合的熱熔性，才能進行熔融紡絲，製作碳纖維。
2. 紡絲程序：木質素經處理後，藉由擠壓紡絲製得木質素纖維原絲，再經由預氧化熱穩定程序及碳化處理，可製得碳纖維。
3. 直接製得的碳纖維因單一材料形成碳化時容易產生空孔，表面太過於粗糙，強力不足，無法達到高模數與高強力；反而添加纖維素之半木質素製得之碳纖維優於純木質素碳纖維。
4. 在純木質素材料中，實驗的木質素碳纖維而用於製備木質素纖維的樣品具有層狀結構，還可能在實驗室中由灰塵污染木質素，纖維的橫截面顯示了纖維結構深處的缺陷，並且認為缺陷結果的主

要原因導致揮發性物質含量過高。認為揮發性物質的釋放導致在本研究中在碳纖維樣品中觀察到的許多孔或表面不規則。與揮發性材料釋放相關的問題可以通過降低熱穩定化或碳化過程期間的加熱速率來解決。

5. 在實驗室研究中，表面缺陷的另一個可能的原因是揮發性物質的含量。在實驗樣品中，木質素前驅體材料中的灰分和顆粒物質含量太高。雖然木質素前體材料中的雜質是可能性高，但是這不應被認為是導致在碳纖維觀察到的缺陷的主要原因，而材料之層與層結構強力才是影響強度因素。

參、主要發現與結論

一、原料方面

由於纖維素是自然界中最純的纖維，其中因為不含木質素，其纖維上只有油脂，但其木質素的分子量很大，且結晶度極高，因此在溶液中的溶解現象並不明顯。根據木質素 SEM 圖發現纖維與木質素分子間因氫鍵的吸引力而形成結晶的-O-H-官能基會於分子間互相吸引，因此利用離子溶液目前可打破纖維素的結晶性，更會打斷纖維素分子間原本形成的-O-H...O 轉而形成-O-H...X，因此高度結晶的纖維素就可以在常溫、常壓下溶解，但是有些木質素溶解現象較差，原因是木質素未完全分離所造成，根據 DSC 或者 TGA 與其他原物料試驗效果得到 LC5>LC2，其試驗的結果均以 LC5 效果較佳，無論溶液的色澤與分子長鏈，在溶解效果 LC2 遠不及 LC-5，可能因為木質素純度高，對於的阻擋溶解甚具。在原料溶解後過濾 LC-5 木質素的部分分子仍然殘留在溶液上而被濾紙阻隔，因此使離子無法順利的與木質素內的分子接觸所致，需要長時間攪拌與適時升溫。

未來因為成本考量可以考量 LC-2 材料以改質方式或複合原料方式，目前已使用纖維素添加 LC-2 即可以達到抽纖維產品。經碳化後製作得到碳纖維後，經物性與表面與斷面是 LC2> LC5，因此建議仍使用木質素與纖維素並存材料製作碳纖維可得到較好的品質。或者使用激活劑降低變軟並且修改木質改進可以產生熔融。因此氫化程度將

影響未來碳纖維的抗拉力，但是如沒有被氫化的木質含量太高則無法抽成絲。因此氫化作用的裂解過程和熱處理過程可以減少木質素分子間的相互聯繫，提高了流動性，其木質素基碳纖維的表面形態可能呈現無缺陷，但是內部分子可能無方向性，因此性能要比瀝青與 PAN 質的碳纖維的低。

木質素可以不經過任何化學改性，只需要進行簡單的熱處理後就可以以大於 40m/min(RPM)的速率連續紡絲，木質素纖維在溫度為 150°C 中進行氫解預熱處理，再進一步製備了碳纖維，發現這種碳纖維在性能上與商業活性碳纖維相似，但是在拉伸強度上與瀝青基碳纖維無法相比。

以往研究碳纖維時，針對瀝青基碳纖維本所所研製的強度尚未達到 1GPa，針對瀝青紡絲方面需要以非常慢的氧化速率(0.01 °C/min) 進行預氧化處理後才能保持纖維的完整性並且製備出的碳纖維強度較低(目前 125 MPa)，碳纖維也只有 PAN 之 32%。然而，文獻上木質素可以乙醯化得到在 70-100°C 熔融纖維木質將以熔融紡絲[18]，在乙醯化過程透過使用氯化物，經處理酸性的乙酸酐可以減少玻璃轉變溫度幫助紡製木質纖維(熔融紡)。使乙酸的軟木木質使成漿，使成漿可以生產木質碳纖維。主要的差別從乙酸在碳纖維的生產過程中使成漿過程直接獲得的天然硬木木質。與溶解方式研究對比起來，濕式紡絲必須除去高硬質

的分子不同，透過乙醃化這種技術熔融紡絲，可以直接的碳化碳纖維，因此可以避免加熱穩定過程。

二、纖維化抽絲方面

目前，用於製備碳纖維的前驅體材料主要為瀝青、Rayon(纖維素)和聚丙烯腈(PAN)。其中聚丙烯腈已廣泛用於商業，幾乎 80% 的商業碳纖維是由聚丙烯腈製作得到，然而這些石油基的前驅體及相關製造過程需要耗費較高成本，使得碳纖維仍是一種特殊的材料，應用受到限制。此外，隨著石化業的開採、加工、使用以及廢棄物對生態環境的負面影響加劇，開發可再生和易降解的生物質材料已成為一種必然的趨勢，而瀝青和聚丙烯腈(PAN)屬於石化業之副產物，而木材是一種可再生的綠色材料，其中含有豐富的纖維素和木質素，是製備碳纖維的良好材料。而且木質素作為構成木材的三大主要成分之一，在木材中的含量僅次於纖維素，每年僅提供造紙業提供的木質實屬不足！而台灣生產纖維素纖維只有兩家，且完全引進國外的紙板加以溶解製作原料溶液。

紡絲生產:針對纖維素或者木質素纖維製作，針對濕式或熔融抽絲方式加以設計原料與配方，木質素纖維所需的紡絲溫度在 185°C 至 208°C 之間變化，LC-5 木質素纖維抽絲可以容易得到，但是非常脆，相比之下，木質素 LC-2 紡絲溫度與時間均不同，木

質素原料須經過多次熱處理後成為適宜的加工材料、經濕式紡絲流程加以預紡絲形成木質素原絲後、再經過預氧化、碳化處理後得到木質素基碳纖維。

木質素已經用乙酸和乙醇溶劑溶解製備碳纖維，主要於溶解粗硬的木質素的製漿方法。軟木質素從酸製漿時，然後將低分子量級分在低級乙酸中再溶解，而濃度比是在製漿過程中重要因素，首先須溶解粗木質素的成較低分子量，然後再沉澱，重複使用上述技術溶解木質素，直到可以通過直接濾網完全混合，碳化製備碳纖維。

木質素一般都可以製作成木質素纖維，但是之前已證明何以使用共混物作為碳纖維生產的前體的適用性。利用市售的纖維素與搭配木質素無須化學改性問題，在實驗中所需的紡絲溫度在 140°C 和 180°C 之間變化。通過紡絲和碳化來生產碳纖維。在 2002 年 Kadla [1]將 PEO 添加到商業硬木木質素(純木質素)中來熔融紡絲製作纖維。只要加入 3 至 5% 的 PEO，木質素-PEO 共混物(純木質素)可以容易地轉化為纖維。高於 5% 的 PEO 添加，在熱穩定化期間發生纖維熔合。然而共混物中加入 PEO 改進了纖維紡絲，但是碳纖維的物理性能沒有改善。

本計畫木質素最重要於作為碳纖維的前驅的規格，包括灰分含量，揮發性物質，顆粒物質和木質素純度的規格。然而，分子量是重要

的參數，影響玻璃化轉變溫度（Tg）對於的木質素是否可以使用紡絲是關鍵的溶體紡絲。木質素的玻璃化轉變溫度（Tg）的差異，已知幾種其他因素如交聯度，鏈柔性，分子結構和側鏈會影響玻璃化轉變溫度（Tg）。根據 Sudo & ORNL 教授提出由於木質素結構的纖維素變化會帶來的較低的玻璃化轉變溫度（Tg）值。木質素和木質素混合可以使用利用紡織所實驗室混合擠出機得到連續細的單根纖維。相較之下，針葉樹類的軟木木質素不能經過熔融紡絲加工工程得到木質素纖維。而木質素和纖維素形成的半木質素碳纖維是適合作為製作碳纖維的前驅材料。

三、碳纖維燒解方面

木質素纖維在碳化階段，木質素碳纖維缺陷。初步木質素纖維，穩定化和碳化研究在本研究商業材料的顯微照片比較。相對於商業材料的碳化後的實驗室樣品的顯微照片中看到仍有大的缺陷。這些缺陷既存在於內部結構中，也存在於實驗室製備的碳纖維的表面。碳纖維的實驗室樣品中的缺陷應該是由木質素高揮發性材料含量或者混合以及在碳化過程期間過高的加熱速率引起的。改善碳纖維製備方式:加強溫度對紡絲、預氧化、碳化以及石墨化等各階段生成的纖維內部分子的取向度、分布形態和結構等微細構造方面的研究，特別是在碳化過程中，實現通過溫度精確控制木質素中含有的

氫、氧等元素組成的氣體的產生和排放，從而改善碳纖維的性能。搭配瀝青基碳纖維在熱處理時對初始纖維施加張力等生產工藝，有效地開發出木質素基碳纖維的最佳製備參數。

在本研究中用於生產碳纖維的方法由兩個步驟組成。在第一步驟中，溶解木質素通過濾網製作溶液得到溶液，並將溶液加熱至約 200 °C 的溫度來製作濕式紡絲的木質素纖維。第二步驟在 800~1000 °C 的惰性氣氛中穩定碳化纖維製作成碳纖維。在兩個過程中，樣品受到約束無法自由收縮和改變形狀。熱穩定化和碳化過程的細節。最後，使用掃描電子顯微鏡（SEM）研究木質素基碳纖維的結構。

在碳化之前，木質素纖維穩定在空氣中將木質素纖維轉化為氧化纖維，氧化與碳化過程在兩個加熱階段中進行。首先，以 1 °C / min 的速率將木質素纖維從室溫加熱至 105 °C。然後將木質素纖維在 105 °C 下保持 1 小時以除去樣品中的水分。二，木質素纖維以 100 °C / 60min 的速率從 >101 °C 加熱至 180 °C。在最後，木質素纖維樣品在 200 °C 保持 24 小時以氧化木質素並提升玻璃轉變溫度（T_g）值，從而減少碳化期間低分子量材料的蒸發。

為了將木質素纖維轉化為碳纖維，需要穩定加熱碳化階段，該步驟防止木質素纖維軟化，這將導致纖維變形。熱穩定化涉及木質素的氧化。所得反應提高木質素軟化溫度）。碳化的目的是除去碳以外的所有元素，以便產生具有高碳含量的石墨狀結構，在碳化過程

中必須排除氧氣，為防止木質素和隨後的碳纖維的燃燒。在碳化過程，穩定的木質素纖維通過碳化方法。將樣品在氮氣流中以 100°C/60min 的速率從室溫加熱至 800~850°C。一旦樣品達到 <1000°C 的最高溫度時，將樣品在該溫度下保持 20 分鐘。在碳化步驟之後，降低爐溫並使樣品冷卻 8 小時。使得木質素纖維在隨後的碳化期間保持纖維形式。

對於瀝青，在惰性氣氛中以加熱速率 (5°C/ min) 碳化過程，可能發生重組其結構的反應[3]，木質素纖維也發生類似的反應。因為分子間交聯通過木質素結構發生。在 PAN 的碳化過程中，釋放水蒸氣，氨，氰化氫 (HCN)，一氧化碳，二氧化碳，氮氣和可能的甲烷。與 PAN 和瀝青類似，本實驗中的重量損失與低分子量分子的損失有關。以木質素作為材料，由於僅碳 (C)，氫 (H) 和氧 (O) 存在，在碳化過程期間，可能的降解產物是水蒸氣，一氧化碳，二氧化碳，以及可能的氫和甲烷。

在本研究生產的碳纖維的 SEM 顯微照片示於圖 37~38 中得到最終碳纖維產品的 SEM 照片，並且清楚地示出了樣品的形態和微結構。顯示了兩種前驅體的顯微照片，包括來自混合與純木質素的實驗樣品。這些顯微照片說明在實驗室中使用的碳化過程顯著改變碳纖維的表面。在實驗室中製備的碳化纖維樣品的表面特徵顯示出許多缺陷和缺陷。這些缺陷的主要原因被認為是由揮發

性物質與雜質的釋放引起的。

四、使用範圍方面

目前複合材料的設計，趨向大型化及輕量化，如何在更好的結構性能設計下，減輕結構體重量，是複合材料產品升級的關鍵。目前作法包括提昇模擬設計技術(降低設計安全容忍度)、使用高剛性的碳纖維材料、改善複合材料製程技術。以目前對設計端而言，最方便的便是採用高剛性的碳纖維材料，因為結構可以在安全容忍度內達到減重的效果，又不需要調整複合材料製程。以日本為例，依輕量化、高性能化需求，未來 10 年內，評估最有機會大量採用碳纖維複合材料的應用面為家用車市場、太陽能電池、大型風力發電機組以及大型民航機。

由於市售的碳纖維有多種補強用途，然而碳纖維有多種類型，而且碳纖維具有高彈性模數的原因是在於層與層是平行於纖維軸的結果，而碳纖維的彈性模數則是平行軸方向高比垂直軸方向的軸向纖維，因為平行於纖維軸的碳層的對準程度越大。具有高模纖維碳纖維具有高強度和高抗張力，本次研究則只針對軸向纖維強力，目前得到最大強度 217MPa，模數為 30GPa，東麗高強度碳纖維 T300 產品，強度為 3.5GPa，模數為 230GPa。

TORAYCA - TYPICAL FIBER PROPERTIES										
FIBER TYPE	Number of Filaments	Sizing Type	Tensile Strength		Tensile Modulus		Elongation %	Yield g/3000m	Density g/cm ³	Standard Spool Size (kg)
			ksi	MPa	Msi	GPa				
T300	1,000	4.5	512	3,530	33.4	230	1.5	66	1.76	1.0
	3,000 ¹⁾	4.5						198		2.0
	6,000 ¹⁾	4.5						396		2.0
	12,000 ¹⁾	4.5						800		4.0
T300J	3,000 ²⁾	4	611	4,210	33.4	230	1.8	198	1.78	2.0
	6,000 ²⁾	4						396		2.0
	12,000	5						800		4.0
T400H	3,000	4	640	4,410	36.3	250	1.8	198	1.80	2.0
	6,000	4						396		2.0
T600S	24,000 ³⁾	5,6	600	4,140	33.4	230	1.8	1,700	1.79	6.0
T700S	12,000 ³⁾	5,6,F	711	4,900	33.4	230	2.1	800	1.80	6.0
	24,000 ³⁾							1,650		6.0
T700G	12,000 ³⁾	3	711	4,900	34.8	240	2.0	800	1.80	6.0
	24,000 ³⁾	3						1,650		6.0
T800H	6,000	4	796	5,490	42.7	294	1.9	223	1.81	2.0
	12,000	4.5						445		4.0
T800S	24,000 ³⁾	1	853	5,880	42.7	294	2.0	1,030	1.80	4.0
T1000G	12,000	4	924	6,370	42.7	294	2.2	485	1.80	2.0
M35J	6,000	5	683	4,700	49.8	343	1.4	225	1.75	1.0
	12,000	5						450		2.0
M40J	3,000	5	640	4,410	54.7	377	1.2	113	1.77	0.5
	6,000 ¹⁾	5						225		1.0
	12,000 ¹⁾	5						450		2.0
M46J	6,000 ¹⁾	5	611	4,210	63.3	436	1.0	223	1.84	1.0
	12,000 ¹⁾	5						445		2.0
M50J	3,000	5	597	4,120	69.0	475	0.8	109	1.88	0.5
	6,000	5						218		1.0
M55J	6,000	5	583	4,020	78.2	540	0.8	218	1.91	0.5
M60J	3,000	5	569	3,920	85.3	588	0.7	103	1.93	0.2
	6,000	5						206		0.4
M30S	18,000 ³⁾	5	796	5,490	42.7	294	1.9	760	1.73	4.0
M30G	18,000 ³⁾	1	739	5,100	42.7	294	1.7	760	1.73	4.0
M40	1,000	5	398	2,740	56.9	392	0.7	61	1.81	0.15
	3,000	4						182		1.0
	6,000 ¹⁾	5						364		1.5
	12,000 ¹⁾	5						728		4.0

資料來源:TORAY

PAN 碳纖維的商業製造中的主要前驅材料。其高性能歸因於平行於纖維軸的鏈層的能力。目前 PAN 系的碳纖維在複合材料中的使用受製造的高成本的限制，極需要可使用於製造且具有接近 PAN 基碳纖維的物理性能的低成本碳纖維。木質素是一種可能的材料，因為其高碳含量，碳環結構和低成本。

木質素之前在相關於文獻中描述過幾種木質素碳纖維，包括從牛皮紙獲得的硬和軟木質素，通過漿分離的木質素，改質木質

素和木質素聚合物共混物都有(半木質素)。未來有可能“木質素-聚合物共混物”包括木質素與 PET、PP、PA 和 PEO 的混合物，甚至與 PBT 結合。

以風力發電葉片為例，目前 1.5MW 的葉片，總長約 35 米，葉片主體是以玻璃纖維製作，因此風力發電葉片需大量採用中高模數碳纖維以提昇剛性，減少變形量，維持葉片壽命並提昇風力轉換效率。高模數碳纖維具有輕量化、高性能化之特性，可作為大多數結構材料的最終選擇。目前高模數碳纖維在航太產業、風力葉片、自用車、工程用途、土木補強、電子產業、運動產業中，均已被逐漸提昇設計比例，唯高模數碳纖維仍須解決供需失衡、購買管制、製程調整、產品設計等問題，最重要的是價格必須能降低至符合市場解決方案，如此，新世代的複材產品才能快速被消費大眾接受，並引領台灣複材產業投入創新開發、產品升級，使整體產業能掙脫限制，朝向高毛利化、高附加價值化發展。石油資源的日趨匱乏，其木質素基碳纖維的生產加上開發及應用前景有廣闊的可能。不過受材料自身性能的限制要成為名副其實的高性能材料還要進行更多的研究。

抄紙:以水作為纖維運輸的載體，其機理是利用纖維之間相互

交織產生摩擦力、纖維表面分子之間產生結合力和纖維含有物產生的膠結力等的作用下製成一定強度的纖維氈。造紙主要可分為製漿抄造加工，賦予紙張某些特殊性能。濕式不織布用助劑在現代化造紙工業生產中，特別是在提高質量、增加品種方面有著重要的作用。造紙:導電加工的開發及特殊用途發展的需要，將進一步推廣隔離研製與補強開發。以下為一些以往圖片與特性：一般只降低 15dB，本所曾製作混織布達 >45dB，利用夾層方式可達 >50dB。



一般金屬混織布檢測



碳纖混織布 >45dB

圖 44 電磁波隔離材料

建築隔離：吸音材廣泛使用於噪音防治與室內吸音設計，在台灣市面上吸音材料之種類繁多，其中不乏國內所製造與國外所進口者，可將針對密閉空間用吸音材料開發，針對不同不織布製作材料，觀察其吸音率在不同頻率下之變化情形測定吸音率。常用纖維吸音材料為纖維&泡棉吸音材料：因為吸音纖維是由無數個空氣組成的微孔，可以對到達吸音棉的聲波進行緩衝後再吸收，使有吸音棉的那一側平面，不再有聲波反射出去。LC-5 碳纖纖維吸音材料開發：針對 LC-5 纖維裡頭夾有數以萬計的微小空氣泡，當聲波進入氣穴時，藉由纖維和空氣的磨擦，讓聲波振動能量轉換成熱能而抵銷，進而達到完全吸音的效果。如正做成硬板吸音材的吸音原理是利用聲音入射到此板，使此板發生振動，聲能轉變為動能，藉由板材內之阻尼而消散能量。一般而言，多孔纖維吸音材料對於高頻聲音的吸收比低頻聲音的吸收效果好。但是，絨毛或板狀吸音材料則對於低頻聲音有較好之吸收效果，尤其 500Hz 以上中頻時吸音力大，但是在反射面之影響逐漸降低現象，在高頻時排列密度影響吸音軸之吸音力，且密度越大，對吸音力越小。

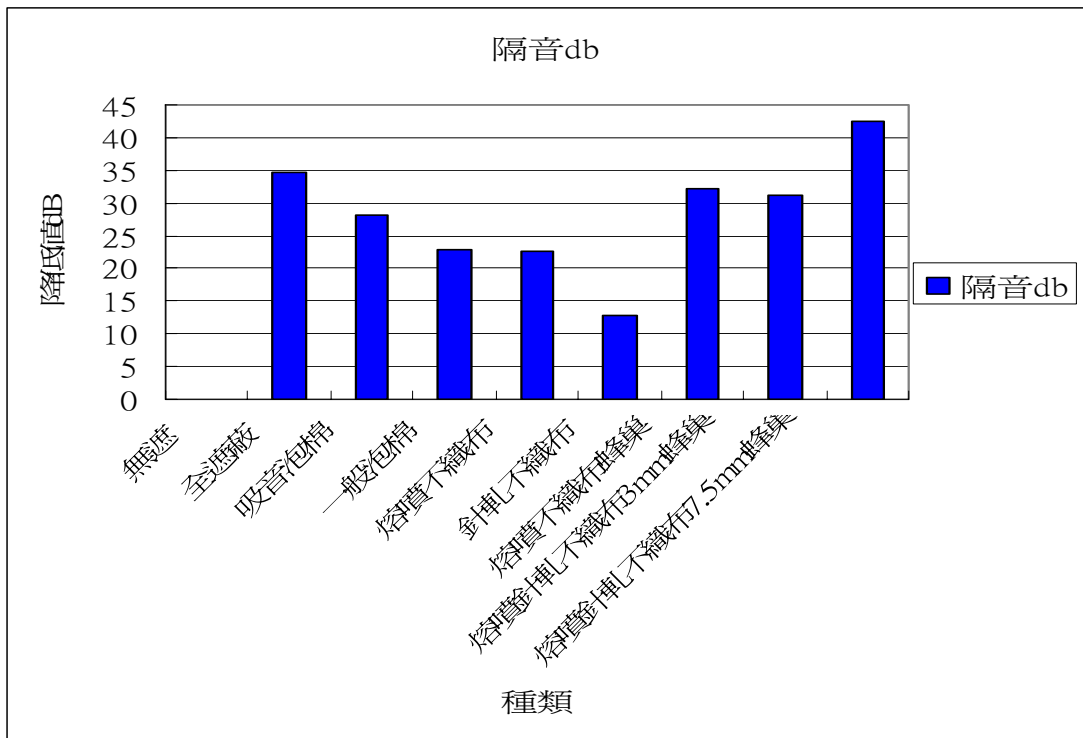


圖 45 以往吸音測試報告

多孔性隔離功能:無機纖維紙+多孔性特徵。耐藥性良好的隔離材，作為電池隔膜正在廣泛開發，另外，作為“過濾體”、“激活劑載體”等也有很大希望，有的已達到實用化階段，可以藉此達到吸附功能，因為一般業界將無機材料著眼於無機材料的多孔性、吸附性從而試製具有脫色、脫臭、分離等機能的紙張。並期待著能在排水處理、成份分離、生鮮蔬菜、果實保鮮等領域廣泛應用。尤其含有 80-90%的單一材料燒結性的材料，可保持燒成前的形狀，因而具有陶瓷的特徵。基材影響成品的特性，因混入的燒毀性有機物，燃毀後產生空隙，所以燒成物是多孔性的，這種多孔性和成形加工性，可利用在激活劑載體、吸附材等領域中。

3D 列印：導電 3D 列印材料，以 PLA 為基底目前混合石墨烯 (Graphene)、奈米碳管等導電材料製作而成，屬於高單價，將 3D 列印與電子電路結合起來，3D 列印材料與其他材料做搭配，可提供自行設計的電子組件，像是電位器(可變電阻)、LED 電路、電容式觸摸傳感器等等列印材料。



圖 46 3D 列印材料

針對高值化纖維素材料未來市場發展方向應該存在生活中應用，把書寫、包裝、擦拭作為它的基本功能，並成為基礎工業材料而獨自地發展起來。無機纖維紙可以說是紡織與造紙工業出現的“未來材料”，期待著在和原來的完全不一樣的領域中廣泛地發展而成為所謂的“高值化材料”。紡織所基於經濟部整合碳材料開發，開發碳纖維關鍵製程技術，透過分子結構設計與製程改質之方法開發具有高純度及低軟化點的可紡性，並進行相關紡

絲製程的開發研製，並規劃於 3-5 年內陸建立相關雛量級實驗場域，期待透過原子委員會核能研究所與紡織所投入開發木質素碳纖維之技術能量，在台灣發展碳纖維相關產業的關鍵因素來自於目前對於如何開發一關鍵製程技術，將上游充沛的原物料供應轉化為高值化產品用原料，以逐步拓展至紡織產業中，並藉由台灣扎實的紡織產業基礎能量與下游原有之品牌行銷能力，串聯起上下游產業鏈並且建立技術平台向下扎根開發利基產品，快速拓展碳纖維的應用範疇。建立在台灣木質素碳纖維技術開發，提升台灣發展碳產業之核心競爭力。

結論

1. 優化木質素的獲得，針對前驅體中的百分比的配比可提高商品品質。
2. 目前木質素基碳纖維的預氧化處理速率過慢，如何提高氧化與碳化速率是實現工業化生產的另一重要因素
3. 木質素基碳纖維屬於難石墨化碳素提高碳纖維內部結晶和取向性以提高碳纖維各項性能
4. 拓寬木質素基應用面 進一步研發木質素與其他聚合物混合製備木質素基碳纖維 並改善碳 纖維表面活化處理工程，提高木質素碳纖維附加價值。
5. 希望在不久的將來 木質素基碳纖維作為一種新型 廉價的高性能材料被廣泛應用到人類生活中。開發產量高的紡絲機構可將納米碳管與石墨烯，纖維則可從實驗室推廣向市場產業化的推廣效果
6. 結合碳纖維的應用現狀，在木質素基碳纖維的基礎上，開發木質素與其他材料複合而成的木質素基複合碳纖維。
7. 為何如與一般 PET 與樹酯的複合，克服由於木質素的難石墨化特性而限制木質素基碳纖維性能進一步提高的弱點，增強碳纖維拉伸強度等機械性能。

肆、參考文獻

- [1] F Kadla, S Kubo, R.A Venditti, R.D Gilbert, A.L Compere, W Griffith, “Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications”, Carbon, Volume40(15), pp.2913–2920, 2002
- [2] <http://finance.people.com.cn/BIG5/n/2014/0415/c348883-24896685-2.html>
- [3] D.L.Chung, “Carbon Fiber Composites”, Butterworth-Heinemann, Published by ElsevierInc.Ch.1, pp3-11, 1994
- [4] Baker, F.S.; Griffith, W.L. , Compere A.L., “Low-cost carbon fibers from renewable resources”, Auto motive light weight materials, FY2005 Process Report, PP.187-196, 2005
- [5] A.Van Heiningen, “Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery”, Pulp & Paper Canada, 107(6), pp.38-43,.2006
- [6] Sudo K, Shimizu K, Nakshima N, “A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon fiber precursor”, Journal of Applied Polymer Science, 48(8), pp.1485–1491, 1993
- [7] Urakiy, Kubo S, Nigo N, “Preparation of carbon fibers from organosolv lignin obtained by aqueous acetic acid pulping”, Carbon, 49(4), pp.343-350,1995
- [8] Kadla J F, Kubo S, Vendittir A, “Lignin-based carbon fiber for composite fiber applictions”, Carbon, 40(15), pp.2913–2920, 2002
- [9] Uraki y, Kubo S, Nigo N, “Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping”, Carbon, , 36(7), pp.1119-1124.1998
- [10] Kubo S, Kadla J F., “Lignin-based carbon fiber Effect of synthetic polymer blending on fiber properties”, Journal of Polymers and

- the Environment, 13(2), pp.97--105, 2005
- [11]Urakiy, Kubo S, Nigo N, “Catalytic graphitization of hard wood acetic acid lignin with nickel acetate”, Journal of Wood Science, 49(2), pp.188-192, 2003
- [12]Urakiy , Nakatania, Kubo S, “Preparation of activated carbon fibers with large specific surface area from softwood acetic acid lignin”, Journal of Wood Science, 47(6), pp.465--469., 2001
- [13]Vipul Davé, Abaneshwar Prasad, Hervé Marand, Wolfgang G. Glasser, “Molecular organization of lignin during carbonization”, Polymer, 34(15), pp.3144--3154., 1993
- [14]馬曉軍, 趙廣傑. “木材苯酚碳素纖維材料的研究.林產工業, 林業大學學報, 33(3):13--14., 2006
- [15]馬曉軍, 趙廣傑, “木材苯酚液化產物製備碳纖維的初步探討”, 林產化學與工業, 27(2):29-32, 2007
- [16]馬曉軍, 趙廣傑, “木材苯酚液化物碳纖維原絲的力學性能, 北京林業大學學報, 30(2):133--137., 2008
- [17]馬曉軍. “木材苯酚液化物碳素纖維化材料的製備及結構性能表徵”, 北京, 林業大學博士學位論文, pp.75-77, 2007.
- [18]Eckert, R.C., Abdullah, Z. “Carbon fibers from kraft soft wood lignin”, United States Patent US0318043A1, 25 Dec., 2008.
- [19]Schmidl, G.W. Molecular Weight Characterization and Rheology of Lignin for Carbon Fibers.; Ph. D. Dissertation, University of Florida, Gainesville, 1992.