

永續化學與生活—

可再生性原料之利用

劉廣定

製造各種產品所用原料大致分為「可再生性(renewable)」與「消耗性(depleting)」兩類。可再生性原料通常得自農(耕)、林、漁、牧業的收穫或是生物生命過程產生的廢物；消耗性原料之來源則是石油、天然氣、煤和礦物等。永續化學十二原則中有一項即是：只要技術成熟與經濟上划算，就須使用可再生性原料而非消耗性原料。本文擬以木材和造紙為例，介紹可再生性原料之利用。

樹木的化學組成

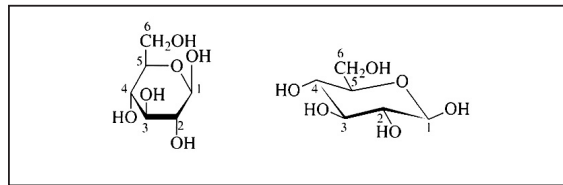
只要環境合適，樹木就如所有植物一樣，可以因人工栽植或自然生長而不斷再生，還能吸收空氣中的二氧化碳；製成的木材用畢但未腐壞，可回收再用；若腐壞了，則可為微生物所分解。因此只要人類不予濫伐，木材是對環境友善，符合永續化學原則的好原料，全球年消耗量逾 10 億噸。一般而言木材可分為軟木(softwood)與硬木(hardwood)兩大類。前者為裸子植物如松、柏、杉等針葉樹；後者為

被子植物如白楊、樺木、櫻桃木、楓樹等闊葉樹。唯須說明，並非所有「硬木」都比「軟木」硬〔註一〕，通常建築用和戶外用的木材多屬於軟木。

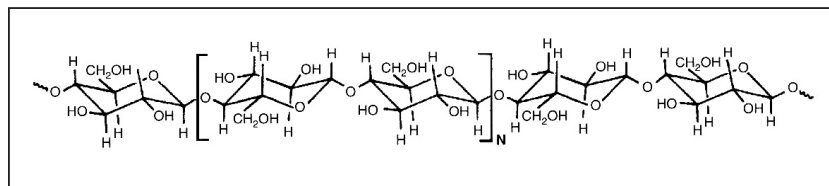
樹木的化學組成除了水份以外，大致可以分成纖維素(cellulose)，半纖維素(hemicellulose)，木質素(lignin)和可萃取物(extractives)等四類。纖維素是以β-葡萄糖(C₆H₁₂O₆) (圖一)為單體構成的聚合物，也可看做約五千個長約 1 nm 之纖維雙糖(Cellobiose, C₁₂H₂₂O₁₁)構成的聚合物(圖二)。纖維素分子內有氫鍵，纖維素與纖維素分子之間也有氫鍵(圖三)。

半纖維素乃由幾百個除葡萄糖外，還有木糖(xylose)、甘露糖(mannose)、半乳糖(galactose)、阿拉伯糖(arabinose)、鼠李糖(rhamnose)和 4-甲氧葡醛酸(4-O-methylglucuronic acid)等其他單糖組成，有支鏈，且可含乙醯基(CH₃CO)等的聚合物。圖四為軟木所含之一種半纖維素，圖五為硬木所含之一種半纖維素。

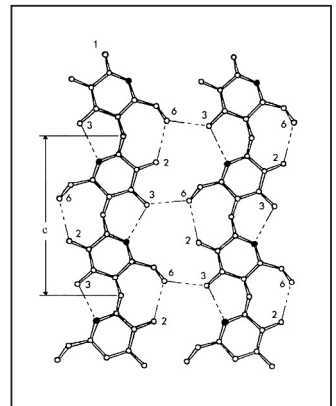
木質素為含有許多取代苯環的三度空間大分



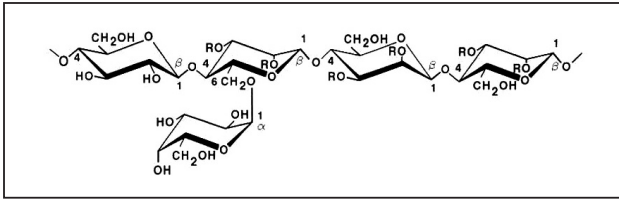
圖一：環上的碳原子未用 C 標出。



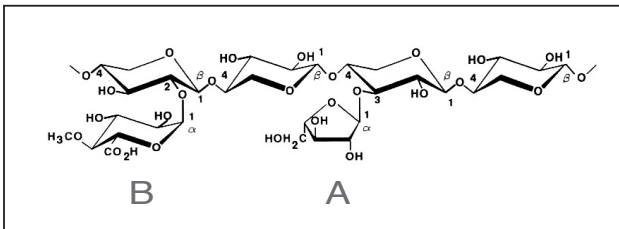
圖二：N ≅ 5000，[]為纖維雙糖。



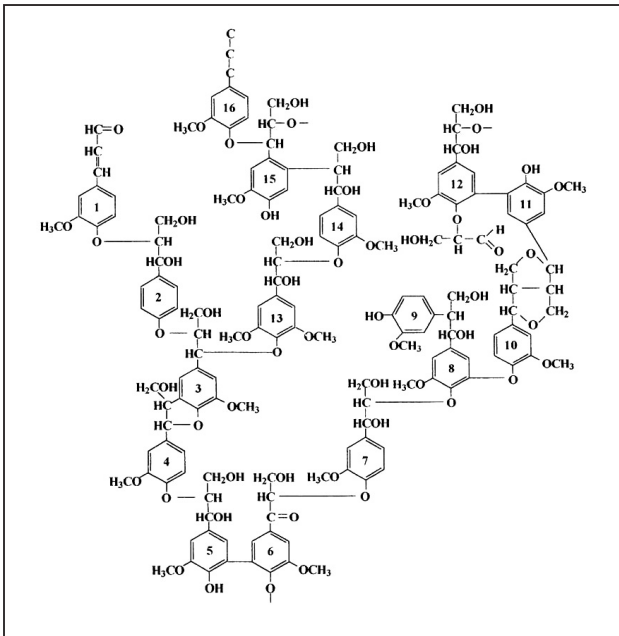
圖三：纖維素部分結構，纖維雙糖長度c=1.036 nm，圖中...表示氫鍵。



圖四：主鏈含乙醯甘露糖，支鏈為半乳糖。



圖五：主鏈為木糖，支鏈為阿拉伯糖 (A) 與 4-甲氧葡萄糖酸 (B)。



圖六：木質素部分結構圖。

子，組成複雜，因樹而異。圖六為某一種軟木所含木質素部分結構的平面圖。

可萃取物指可溶解於有機溶劑之有機物成分。有樹脂 (resin)，蠟質 (waxes)，脂肪與其醇、酸衍生物，以及酚類和萜類化合物 (terpenes) 等。無論軟木或硬木，可萃取物都佔不到 10%，其他三種主要成份如表一。

表一：軟木與硬木的主要成份

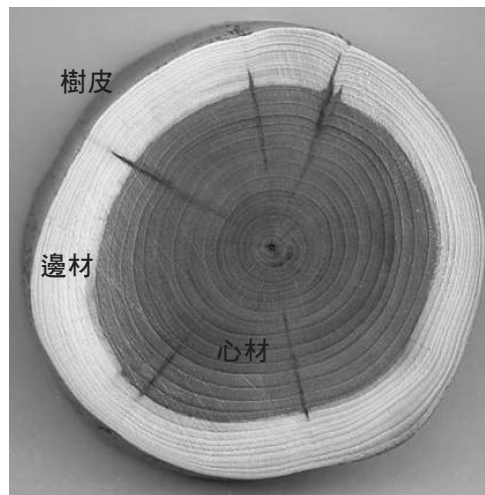
	纖維素 (%)	半纖維素 (%)	木質素 (%)
軟木	40~45	20	25~35
硬木	40~45	15~35	17~23

樹有樹皮 (bark)，內為邊材 (sapwood) 和中心主要部分的心材 (heartwood)。如圖七。一般刨去樹皮，裁去部分邊材，乾燥除去水份和一些可萃取物後，即成以心材為主要的原木木材。然因纖維素與半纖維素都含有許多易與水分子形成氫鍵的羥基 (OH)，無法將水份完全除盡。

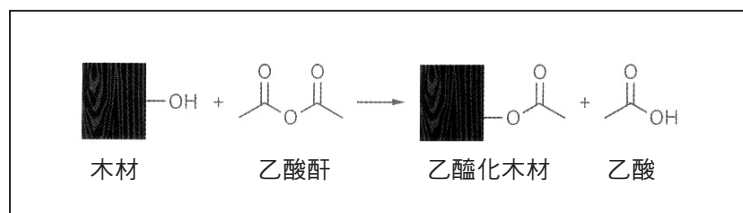
追求永續之木材加工舉例

人類自古即知構木為巢，以避風雨及野獸之侵害，也就是「有巢氏」傳說之由來。迄今木材仍是主要建材之一，森林廣泛的地區更多用木材製造器物傢俱等。然除一些含有較多量防蟲抗腐成份的木材，如樟木之樟腦、或檜木與扁柏之酚類化合物，戶外使用時較易腐壞。以往用防腐劑處理仍不能長久耐用，且可能有礙人體健康。近年來由於塑膠工業和金屬工業發達，故家庭的門窗外牆，戶外與公共場所 (如公園) 的亭椅欄架等，常以不易腐壞的塑膠 (如聚氯乙烯 PVC) 和金屬 (如鋁) 代用。唯自永續發展的觀點來看，生產塑膠和金屬 (尤其是常用的鋁)，碳排放量 (carbon footprint，或稱「碳足跡」，註二) 很大，遂有許多相關之研究。

2012年 8月6日的《化學與工程新聞》報導將木材乙醯化之量產已經成功。



圖七：樹幹橫切面。



圖八：木材乙醯化。

就如醇類化合物與乙酸酐（或稱醋酸酐）作用生成酯一樣，木材中纖維素及半纖維素的羥基也會進行乙醯化。（圖八）乙醯化後木材中含水量變得很低，不受黴菌侵蝕。原因可能是缺水而乙醯化的纖維素及半纖維素無法為黴菌所水解，也可能是黴菌對於乙醯化纖維素等失去生物活性而不能將之分解。唯此乙醯化後的木材性能稍差約 10%，又因含有微量乙酸（或稱醋酸），須用不鏽鋼釘以免鏽壞。

再者，鋸木業的廢棄木料，損壞的木質器物與建築用木材都應回收和再利用〔註三〕。可將廢木材與回收或新製的塑膠混合製造「塑膠木材（plastic lumber）」。例如回收高密度聚乙烯瓶，將之製成聚乙烯購物袋。然後又把廢棄的塑膠購物袋再次回收、重新處理，和廢木材製造塑膠木材。這種塑膠木材相當耐用，尤其適合戶外用途（圖九）。並可回收再用。

蔡倫造紙與永續化學

「紙」是中國對世界文明發展產生巨大影



圖九：公園中用塑膠木材製造的通路與欄杆。

響的四大發明之一，乃蔡倫在東漢和帝元興元年（公元 105 年）所發明。最早的記載見於《東觀漢紀》卷二十：「蔡倫字敬仲，桂陽人，為中常侍。……造意用樹皮及敝布魚網作紙。……元

興元年奏上之。帝善其能，自是莫不用，天下咸稱蔡侯紙。」

因蔡倫利用樹皮、破布，舊漁網和織布剩下的麻頭等「廢棄物」製成有用物品，故是歷史記載中永續化學發展的最早實例。

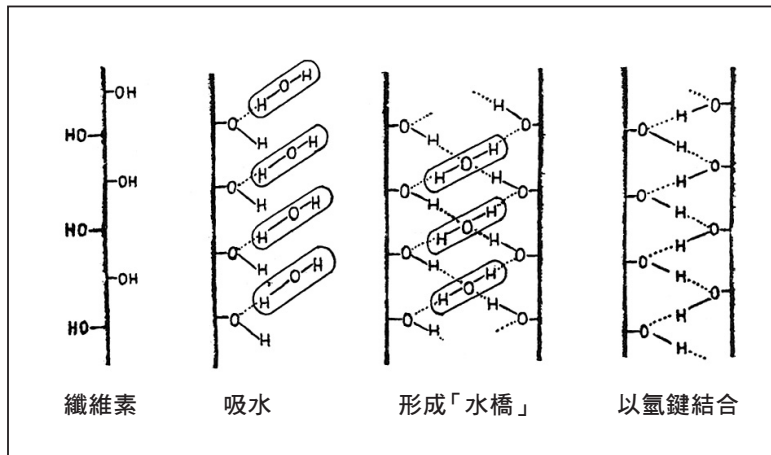
為什麼這些「廢棄物」可以做成「紙」呢？先看看從樹木製紙的簡單原理過程：將其中的「木質素」和可萃取物除去後，由纖維素所形成的纖維即從木材中分離出，接著將纖維在水中打散而吸水膨脹，並使打散的纖維素均勻地攤開。此時，水分子會進入纖維素與纖維素之間，再經過脫水，纖維素就會因為「氫鍵」而結合在一起，形成了「紙」。（圖十）

蔡倫所用之破布、舊漁網和麻頭都是以纖維素為主要成分。樹皮中除纖維素外還有木質素。現代的方法是用鹼水（氫氧化鈉）浸煮而將兩者分離。當時很可能由於他用的破布、舊漁網等都曾經過多次洗滌，但其中仍混有洗滌用的草灰（含碳酸鉀）而具鹼性，或他先用草灰洗滌原料但未完全沖洗除淨。故在水中能將樹皮內不溶於鹼的纖維素與可溶於鹼的木質素分離。纖維素部分以水浸春搗後分解，再經抄紙，濾去水份就能形成「紙」。

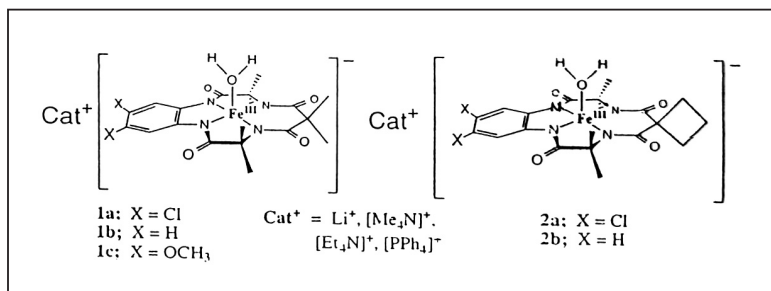
追求永續之造紙過程舉例

傳統的造紙工業，加鹼蒸煮所得的紙漿仍含一部分木質素而呈棕褐色，須再通入氯氣以除去紙漿中殘餘的木質素，以達漂白之目的。但此過程用氯氣有危險性，又會產生有毒的戴奧辛，對環境有害，均不符合永續化學原則。

另一除去紙漿中殘餘的木質素的方法是氧



圖十：形成紙的示意圖。



圖十一

化。但多數氧化劑不符永續化學原則，且有破壞纖維素結構之虞。過氧化氫氧化後產生水， $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + [\text{O}]$ 符合永續化學原則。但有氧化能力較低的缺點。

美國卡內基美隆大學化學系柯林斯 (Terrence J. Collins) 教授發明了特別設計的四胺大環配位基 (Tetraamido macrocyclic ligand, 簡稱TAML) 製成鐵離子之錯合物(圖

十一)，可活化過氧化氫，氧化紙漿中殘餘之木質素。既達漂白目的，又對環境無害，對造紙工業有重大貢獻。他因而獲得1999年「永續化學總統挑戰獎」的「學術獎」。這類錯合物還有許多其他用途，造紙業也還有其他與永續化學相關的實例。限於篇幅，下次再向讀者介紹。

註一：木材的硬度一般的定義是將一直徑為 11.28mm 的鋼球一半押進木材所需之力，稱為 Janka 硬度。不同國家若所用「力」之單位不同，則數值有異。

註二：碳排放量有時直譯為「碳足跡」，其意義為整個製造過程或行為過程所釋出二氧化碳與甲烷換算成「相對溫室效應影響力」(global warming potential)，有時為求方便，只考慮二氧化碳排放量。

註三：《科學月刊》第43卷(第6期)474-477頁。

劉廣定 台灣大學化學系名譽教授