

# 漂白方法對手工造紙原料紙漿 顏色安定性之影響

王國財<sup>1)</sup>

## 摘 要

在本試驗中以竹漿、稻草漿及構樹皮、三椏皮、雁皮樹皮為原料分別製漿後，以六種漂白方法進行漂白，漂白後之紙漿分別以乾熱、濕熱及光照三種方式進行加速劣化並測定紙漿顏色之變化。試驗結果顯示構樹皮漂白藥具最好的抗乾熱、濕熱性，而稻草漿之耐光性最佳。以次氯酸鈉單段漂白時，其顏色安定性以添加氫氧化鈉維持最終 pH 在 11 以上者要較最終 pH 在 9-10 者為優。以 H-P (次氯酸鈉-過氧化氫) 二段漂白，P 段之溫度由室溫升高至 70°C 時，可增加顏色之安定性。在 H 段後以氫氧化鈉處理者，對耐劣化性無顯著之促進效果。以 C-E-H (氯化-鹼萃-次氯酸鈉) 三段漂白之紙漿具有較佳之耐光照性質。

關鍵詞：手工紙原料紙漿、顏色安定性、漂白、加速劣化。

王國財 1995 漂白方法對手工造紙原料紙漿顏色安定性之影響。林業試驗所研究報告季刊, 10(3):369-376。

## The Effect of Bleaching Methods on the Color Stability of Different Pulp for Handmade Paper

Kuo-tsay Wang<sup>1)</sup>

### [Summary]

The raw materials for handmade paper include bamboo, rice straw and the bast fibers of *Broussonetia papyrifera*, *Edgeworthia papyrifera*, and *Wikstroemia* spp. were pulped, then bleached with H(Hypochlorite), H(final pH > 11), H-P (Peroxide at room temp.), H-P(70°C), H-B(Sodium borohydride) and C-E-H (Chlorination - Caustic extraction - Hypochlorite). The bleached pulps were artificially aged with 3 methods: dry air at 105°C, humid air(87% RH) at 85°C and exposure under a UV-light at 45°C. The PC numbers and the color differences of the aged pulps were evaluated. The results indicate that the *B. papyrifera* pulp is the most stable one both when heated under dry and humid conditions. And the rice straw pulp has the best light resistance. The pulps bleached with single stage hypochlorite at a final pH > 11 are more stable than those of conventional hypochlorite bleaching i. e. at a final pH between 9 to 10. In consideration of the color stability of pulps, the temperature of P-stage in H-P bleaching sequence at temp. of 70°C is much better than that at room

<sup>1)</sup> 台灣省林業試驗所木材纖維系 Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute.  
1995年5月送審 1995年7月通過 Received May 1995, Accepted July 1995.

temperature. No any benefit was obtained when the pulps were treated with sodium borohydride after the conventional hypochlorite bleaching. The pulps with the greatest resistance to color reversion under the UV exposure were those pulps which had been bleached with C-E-H sequence.

**Key words:** pulps for handmade paper, color stability, bleaching, accelerated aging.  
**Wang, Kuo-tsay** 1995 The Effect of Bleaching Methods on the Color Stability of Different Pulps for Handmade Paper. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series, 10(3): 369-376.

## 一、緒言

近年來書籍及文件之保存性受到圖書館、博物館人員之普遍重視，作為傳承中華文化資產之主要媒介之一的手工紙，其保存性與耐久性亦受各方之重視（張上鎮，1988；谷雲川，1989；李鴻麟，1990；谷雲川，1992），而手工紙之保存性質則受所使用原料（李鴻麟，1989）與製程方法之影響。本試驗中選用手工紙廠常用之原料，包括構樹、三桠、雁皮、竹漿及稻草，這些原料除了其自身特性上之差異外，在製程中，尤其是漂白方法與條件對保存性之影響值得深入研究。一般而言，手工紙廠之規模小，漂白場所及設備有限，無法如一般業廠一樣行多段漂白，因此在漂白序列之設計上須考慮其簡單性與可行性。目前臺灣手工紙廠之原料漂白大部分以次氯酸鈉行單段漂白，就這個基礎上，本試驗以之為對照組，其它五種漂白方法為高 pH 次氯酸鈉單段漂白、H-P（次氯酸鈉-過氧化氫室溫漂白）、H-P（70℃）、H-B（次氯酸鈉-硼氫化鈉）二段漂白及 C-E-H（氯化-鹼萃-次氯酸鈉）三段漂白。紙漿保存性之測試除自然老化（Rapson, 1989）外，通常以加速老化之方法為之，加速老化之方法可考慮加熱、加濕及照光等因素（Bailey, 1993；Gurnagu, 1993）。本試驗即採用乾熱、濕熱及照光等三種加速劣化方法來處理經各種不同漂白方法漂白之手工造紙紙漿，以明瞭各種劣化條件與原料及漂白方法間之相關性，並測定劣化前後白度與顏色之變化，作為劣化評估之標準。

## 二、材料與方法

### (一)試驗材料

本試驗採用常用的手工造紙原料五種，包括三種槲皮，即構樹（*Broussonetia papyrifera*

）、二桠（*Edgeworthia papyrifera*）及雁皮（*Wikstroemia* spp.），分別自泰國、大陸及菲律賓進口。另外兩種為梨果竹及稻草漿板。梨果竹採自林試所中埔分所，稻草漿板則為外購自民間紙廠。

### (二)試驗方法

1. 製漿：構樹、三桠及雁皮三種樹皮之製漿皆於常壓下進行，升溫至沸騰為1.5小時，沸騰後保持2小時，洗漿後於打散機解纖、脫水並測定其卡巴值以備漂白。至於蒸煮藥品，三桠、雁皮及構樹分別使用對絕乾樹皮12%、15%及12%之NaOH，為了去除構樹皮中之樹脂，在構樹皮蒸煮時另外添加了10%之 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，3% Na-TPP為螯合劑，4%之R-101及1%之NS-210為樹脂分散劑。梨果竹於160℃蒸煮4.5小時，使用的藥品為NaOH 25%、AQ 0.1%，至於稻草漿板由於外購自民間紙廠，僅知其採用蘇打法蒸煮，其餘條件不明。五種紙漿分別測定其卡巴值，如Table 1。

2. 漂白：五種手工造紙原料未漂紙漿分別以下列6種方法漂白：

(1)次氯酸鈉單段漂白：於漂白時添加NaOH以維持其最終pH在11.0以上，漂白濃度5%，其餘漂白條件及收率如Table 2。

(2)次氯酸鈉單段漂白：漂白時僅添加漂液，不另行添加鹼調整最終pH。漂白濃度5%，其餘漂白條件及收率如Table 3。

(3)次氯酸鈉-過氧化氫（常溫）兩段漂白：首段以次氯酸鈉漂白，採用與Table 3所列相同之條件，第二段過氧化氫漂白使用0.5%之 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、0.5% NaOH、4%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 及0.05%  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，漂白終了以10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 緩衝pH至6.0後洗漿。其餘條件如Table 4。

(4)次氯酸鈉-過氧化氫（高溫）兩段漂白：首段採用與Table 3所列相同之條件，第二段過氧化氫漂白使用之藥品亦與前同，惟漂白溫度改為70℃，時間縮短為2小時，其餘條件如Table 5。

(5)次氯酸鈉-硼氫化鈉兩段漂白(H-B) (6)氯化-鹼萃-次氯酸鈉三段漂白(C-E)  
 :首段採用與Table 3所列相同之條件,次段硼-H):三段漂白之條件及收率如Table 7、8、  
 氫化鈉漂白使用0.5%之NaBH<sub>4</sub>,其餘條件如 9。  
 Table 6。

Table 1. Kappa no. of unbleached pulps.

pulps	<i>Wikstroemia</i> spp.	<i>Edgeworthia</i> <i>papyrifera</i>	<i>Broussonetia</i> <i>papyrifera</i>	Rice straw	Bamboo
Kappa no.	50.6	24.6	6.1	14.3	8.7

Table 2. Conditions and yield of one-stage hypochlorite bleaching. (final pH &gt; 11)

Pulps	NaOCl, % as active Cl <sub>2</sub>	NaOH %	Initial pH	Temp. °C	Time hr.	Final pH	Yield %
A	10.11	1	11.7	30	6	11.8	92.8
B	4.91	1	11.8	29	2	11.6	91.9
C	1.82	1	11.7	31	2	11.6	93.9
D	4.23	2	11.9	31	21	11.8	87.0
E	2.60	2	12.0	30	21	11.6	93.3

Note: A: *Wikstroemia* spp. B: *Edgeworthia papyrifera* C: *Broussonetia papyrifera* D: Rice straw  
 E: Bamboo

Table 3. Conditions and yield of one-stage hypochlorite bleaching.

Pulps	NaOCl, % as active Cl <sub>2</sub>	Initial pH	Temp. °C	Time hr.	Final pH	Yield %
A	10.11	12.0	31	5	9.5	96.6
B	4.91	11.4	30.5	3	10.4	92.8
C	1.21	10.6	32	1	9.6	93.4
D	5.71	11.5	31	4.5	8.4	88.6
E	3.46	11.2	30	4.5	9.3	94.2

Note: Same as Table 2.

Table 4. Conditions and yield of P-stage (room temp.) in H-P two-stage bleaching.

Pulps	Cons. %	Initial pH	Temp. °C	Time hr.	Final pH	Yield %
A	5	10.9	23	5	9.7	93.6
B	5	10.9	23	5	10.9	84.6
C	5	11.0	23	5	11.0	90.3
D	5	10.8	23	5	10.8	72.6
E	5	10.9	23	5	10.9	89.6

Note: Same as Table 2.

Table 5. Conditions and yield of P-stage (70°C) in H-P two-stage bleaching.

Pulps	Cons. %	Initial pH	Temp. °C	Time hr.	Final pH	Yield %
A	5	10.9	70	2	10.2	92.5
B	5	10.9	70	2	10.6	83.2
C	5	11.0	70	2	10.7	89.9
D	5	10.9	70	2	10.5	72.8
E	5	11.0	70	2	10.7	91.2

Note: Same as Table 2.

Table 6. Conditions and yield of B-stage in H-B two-stage bleaching.

Pulps	Cons. %	Initial pH	Temp. °C	Time hr.	Final pH	Yield %
A	5	9.3	30	2	9.8	92.5
B	5	9.2	30	2	9.9	86.6
C	5	9.3	30	2	9.9	89.9
D	5	9.3	30	2	9.7	74.2
E	5	9.4	30	2	9.9	89.7

Note: Same as Table 2.

Table 7. Conditions of C-stage in C-E-H three-stage bleaching.

Pulps	Cons. %	Cl <sub>2</sub> , % as active Cl <sub>2</sub>	Initial pH	Temp. °C	Final pH
A	3	8.09	2.9	30	2.1
B	3	3.93	2.9	30	3.5
C	3	0.97	3.8	30	3.8
D	3	4.28	2.9	30	2.6
E	3	2.60	2.9	30	2.7

Note: Same as Table 2.

Table 8. Conditions of E-stage in C-E-H three-stage bleaching.

Pulps	Cons. %	NaOH %	Initial pH	Temp. °C	Time hr.	Final pH
A	10	4.14	12.5	60	1	11.8
B	10	2.27	12.3	60	1	11.8
C	10	0.94	12.0	60	1	11.5
D	10	2.43	12.3	60	1	11.7
E	10	1.67	12.2	60	1	11.8

Note: Same as Table 2.

Table 9. Conditions and yield of H-stage in C-E-H three-stage bleaching.

Pulps	Cons. %	NaOCl, % as active Cl <sub>2</sub>	Initial pH	Temp. °C	Time hr.	Final pH	Yield %
A	5	2.53	11.2	30	3	10.0	86.0
B	5	1.23	11.0	30	2	10.2	75.8
C	5	0.30	11.2	30	1	11.0	87.0
D	5	1.43	11.9	30	3	9.6	65.7
E	5	0.87	11.2	30	3	10.8	89.8

Note: Same as Table 2.

### 3. 加速劣化試驗

漂白後的紙漿以蒸餾水抄製成漿板，氣乾後測定 ISO 白度及 L、a、b 值，再以下列三種劣化條件處理後，測定其白度及 L、a、b 值，並據以求計 PC 值 (post color no.) 及色差值  $\Delta E^*$ 。三種劣化條件如下：(1) 乾熱加速劣化：105°C、18 hrs.，其 RH < 2%；(2) 濕熱加速劣化：85°C、87% RH 下處理 16 hrs.；(3) 照光加速劣化：於 Atlas UVCON 人工加速耐光試驗機中，以 FS-40 紫外線燈管連續照射 18 hrs.，其溫度為 45°C。

### 三、結果與討論

(-) 不同漂白方法對雁皮紙顏色安定性之影響

臺灣地區手工紙廠使用的雁皮皆為自菲律賓進口之瑞香科植物，產地名為 Salago，實際上在菲律賓稱之為 Salago 者約有 9 種之多，其中重要者有 蕁花屬之 *Wikstroemia indica*、*W. lanceolata*、*W. meyeniana*、*W. ovata* 及 它屬之 *Phaleria cumingii* 和 *P. perrottetiana* 等，

在手工紙廠將該類樹皮纖維作為製紙之主要配料。

一般之蒸煮試驗 (林郁卉, 1988) 採用蘇打法、蘇打-AQ 法及阿爾卡相法 (Alcaper process) 時，其紙漿之卡巴值為 63-78。本試驗中採用蘇打法蒸煮，卡巴值亦達 50.6 (Table 1)，對漂白級紙漿而言，未漂級之卡巴值顯然偏高，如何降低雁皮紙漿之卡巴值也是未來努力方向之一。

常雁皮紙漿以多種方法漂白時，其漂白條件詳見於 Table 2-9，漂白紙漿劣化處理後 PC 值及色差值列於 Table 10。其中，由於雁皮紙漿之卡巴值高，以單段次氯酸鈉漂白時，不易達到一般手工紙所要求之白度標準 (約 70-80%)，須於次氯酸鈉漂白後，再施以過氧化氫漂白或進行 C-E-H 三段漂白，才能使白度達 70% 以上。各種漂白紙漿在乾熱劣化處理後，以 H-B 及 C-E-H 二種漂白漿之白度變化較小，其 PC 值分別為 0.28 及 0.54，在高 pH 下以次氯酸鈉漂白之紙漿，乾熱處理後，白度稍為增高，色差值亦較小。

Table 10. Color reversion of *Wikstroemia* spp. pulps.

Aging methods and color reversion		H pH > 11	H	H-P 28°C	H-P 70°C	H-B	C-E-H
ISO Brightness before aging		62.0	62.9	68.9	71.5	64.8	73.0
A	P.C.No.	-0.63	2.04	1.48	0.75	0.28	0.54
	$\Delta E^*$	0.75	1.57	1.34	0.84	1.54	1.69
B	P.C.No.	10.91	16.89	11.50	6.79	12.73	8.17
	$\Delta E^*$	5.91	8.16	6.85	5.03	6.33	6.10
C	P.C.No.	23.78	21.51	18.89	16.07	18.61	9.88
	$\Delta E^*$	10.31	10.24	11.59	11.44	10.26	7.84

Note: A: 105°C, < 2% RH, 18 hrs. B: 85°C, 87% RH, 16 hrs. C: 45°C, UVCON, 18 hrs.

(二)不同漂白方法對三桉紙漿顏色安定性之影響

三桉與雁皮為同屬瑞香科之植物，不僅造紙之特性類似，其漂白對濕熱及照光劣化處理後之顏色變化特性也極為類似 (Table 11、10)，只是 PC 值及色差值都較小，主要肇因於三桉未漂漿之卡巴值約只未漂雁皮漿之半，易於漂白，漂白後之原始白度較高，所留存之不純物質也較少所致。在乾熱劣化處理時，以 H (pH > 11

)及 H-B 二種漂白紙漿之 PC 值及色差值較小，即在高 pH 下行次氯酸鈉漂白或 H 段的氧化反應後施以硼氫化鈉的還原處理，對乾熱之抵抗效果較 II 段後施以過氧化氫處理為佳，但在抗濕熱方面則剛好相反，即 H-P (70°C) 之效果較好，至於照光處理後，仍以 C-E-H 三段漂白漿之 PC 值及色差值為最小。

Table 11. Color reversion of *Edgeworthia papyrifera* pulps.

Aging methods and color reversion		H pH > 11	H	H-P 26°C	H-P 70°C	II-B	C-E-H
ISO Brightness before aging		65.5	69.2	73.3	77.2	71.0	79.1
A	P.C.No.	0.33	1.40	1.11	1.12	0.35	1.48
	$\Delta E^*$	1.11	2.07	2.02	1.99	1.41	2.89
B	P.C.No.	5.16	6.75	4.91	3.32	4.57	4.45
	$\Delta E^*$	3.23	4.59	4.12	3.51	3.54	4.74
C	P.C.No.	11.75	12.26	12.10	12.47	10.20	4.65
	$\Delta E^*$	7.86	9.01	10.52	10.02	8.64	6.27

Note: Same as Table 10.

Table 12. Color reversion of *Broussonetia papyrifera* pulps.

Aging methods and color reversion		H pH > 11	H	H-P 28°C	H-P 70°C	H-B	C-E-H
ISO Brightness before aging		69.6	70.8	76.3	78.9	74.4	82.3
A	P.C.No.	0.89	0.73	0.53	0.49	0.55	0.33
	$\Delta E^*$	0.77	0.94	0.90	0.63	0.92	0.91
B	P.C.No.	1.49	3.20	2.10	1.16	2.29	1.50
	$\Delta E^*$	1.33	2.60	2.29	1.58	2.29	2.23
C	P.C.No.	7.05	8.13	7.73	7.55	7.82	1.57
	$\Delta E^*$	6.23	6.57	7.89	8.80	7.99	3.08

Note: Same as Table 10.

(二)不同漂白方法對構樹紙漿顏色安定性之影響

本試驗中構樹未漂漿之卡巴值 6.1，非常易於漂白，各種漂白紙漿對於乾、濕熱及照光的抵抗性 (Table 12) 要較前述之雁皮、三桉漿為優。在乾熱及照光的劣化抵抗方面以 C-E-H 三段漂白漿之 PC 值為最小，其中尤以照光時為然

，其 PC 值及色差值與其它五種漂白方法有顯著之差異，即構樹紙漿施以 C-E-H 三段漂白時，具有良好的耐光性。

在耐濕熱方面仍以 H-P (70°C) 漂白漿之表現較其它漂白方法為優，此顯然與其它四種紙漿之情況相似，因此若在傳統的次氯酸鈉漂白後

再施以高溫之過氧化氫漂白時，對於濕熱劣化之抵抗性有相當的助益。

鈣不同漂白方法對稻草紙漿顏色安定性之影響

稻草紙漿雖然其卡巴值僅14.3，但與雁皮、竹漿一樣都不易以簡單之漂白方法將紙漿漂至白度70%以上。稻草漂白漿在耐乾熱表現較前述之三種樹皮紙漿為差，僅於高 pH 次氯酸鈉漂白時表現較佳，在抗濕熱方面亦如此，與前述二種樹皮相較時，只遜於構樹漿而優於三桠、雁皮漿。於 Table 13 顯示稻草之各種漂白漿大致皆具有優異之耐光照性質，除 C-E-H 三段漂白漿較構樹差外，各種漂白漿之 PC 值及色差值都比其它四種原料要小，顯示其優異之耐光性。在前人之研究中（李鴻麟，1990），大陸之彈翼筴及淨皮生宣具有良好之耐光照性質，感值與該紙種中含大量之稻草漿有關。就各種漂白方法而言，以 H

-P (70°C) 對三種劣化抵抗之綜合表現為最佳，其次則為高 pH 次氯酸鈉漂白漿。過程較為繁複之 C-E-H 三段漂白，效果反而不如前二種簡易之漂白。

(ii) 不同漂白方法對竹漿顏色安定性之影響

本試驗之竹漿係採 Soda-AQ 法製漿，卡巴值僅8.7，但漂白甚為不易（見 Table 14），其漂白漿之白度與雁皮漿、稻草漿相若。與前四種原料相比較，竹漿之耐乾熱性差，各種漂白漿之乾熱後 PC 值及色差值較大，若以耐濕熱而言，竹漿亦僅優於雁皮而遜於其它三種原料。就各種漂白方法來看，H-P (70°C) 漂白對竹漿之耐乾熱、濕熱有較好之抵抗，然 C-E-H 三段漂白對竹漿而言，反不若其它簡易之漂白方法，僅在耐光照方面稍優於其它漂白方法。

Table 13. Color reversion of rice straw pulps.

Aging methods and color reversion		H pH > 11	H	H-P 28°C	H-P 70°C	H-B	C-E-H
ISO Brightness before aging		62.0	62.1	67.4	65.8	63.7	71.0
A	P.C.No.	1.42	3.44	2.17	1.82	2.30	2.59
	△E*	0.81	2.04	1.57	1.26	1.51	2.14
B	P.C.No.	2.60	7.66	5.19	3.16	5.67	4.36
	△E*	1.52	4.00	3.03	2.10	3.28	3.40
C	P.C.No.	3.76	4.04	3.06	1.75	4.00	2.21
	△E*	2.16	2.53	2.40	1.39	2.90	1.94

Note: Same as Table 10.

Table 14. Color reversion of bamboo pulps.

Aging methods and color reversion		H pH > 11	H	H-P 28°C	H-P 70°C	H-B	C-E-H
ISO Brightness before aging		63.2	62.1	68.5	69.8	66.6	71.3
A	P.C.No.	2.62	3.23	2.32	1.60	2.87	3.44
	△E*	1.91	2.10	2.05	1.61	2.39	3.10
B	P.C.No.	5.82	10.18	6.73	4.72	7.43	8.56
	△E*	3.31	5.16	4.51	3.52	4.54	5.87
C	P.C.No.	8.06	9.01	8.47	6.80	8.91	5.63
	△E*	4.64	5.37	6.39	5.68	6.27	4.37

Note: Same as Table 10.

#### 四、結論與建議

綜合上述結果，可得以下結論

(-)就 PC 值而言，各種原料之耐乾熱性以構樹、三桠較優，竹漿與稻草漿較差；耐濕熱性以構樹、稻草最好，雁皮、竹漿最差；耐光照性則以稻草、構樹最優，而雁皮、三桠為最差。

(-)就各種漂白方法而言，以次氯酸鈉單段漂白時，添加鹼以維持其最終 pH 大於 11 者較最終 pH 在 9-10 者具有較好之耐劣化性，且行之簡單不會增加流程之困難，值得手工紙廠採用。若以 H-P 行二段漂白，則 P 段之溫度應由室溫提高至 70°C，對各種紙漿之顏色安定性非常有助益。H-B 二段漂白除了對三種樹皮之耐乾熱性有助益外，其它方面表現不盡理想。至於 C-E-H 三段漂白，對各種紙漿之耐光照性很有幫助，惟考慮其流程之複雜性，恐非一般小規模手工紙廠所能接受。

#### 引用文獻

谷雲川、王國財 1989 上膠手工紙保存性之研究。林業試驗所研究報告季刊，4(3)：95-103。

谷雲川、王國財 1992 手工紙保存性之研究。林業試驗所研究報告季刊，7(2)：161-1

67。

林郁卉 1988 紙張劣化性質之探討。國立中興大學森林學研究所碩士論文。

李鴻麟、張上銀、谷雲川 1989 原料對於紙張耐久性之影響。林業試驗所研究報告季刊，4(3)：137-152。

李鴻麟、張上銀、王國財 1990 手工紙耐久性之比較。林業試驗所研究報告季刊，5(4)：233-242。

張上銀、陳信泰、谷雲川、張慧齡 1988 宣紙耐光性之研究。林業試驗所研究報告季刊，3(2)：85-97。

Bailey, A. L., and L. J. Lamont 1993 A Standard Procedure for Accelerated Testing and Measurement of Yellowing by Light in Papers Containing Lignin. Tappi. 76(9):175-180.

Rapson, W. R., C. B. Anderson, and A. Magued 1989 Brightness of Naturally Aged Laboratory-bleached Pulps. Tappi. 72(11):147-151.

Gurnagul, N., R. C. Howard, X. Zou, T. Uesaka, and D. H. Page 1993 The Mechanical Permanence of Paper: A Literature Review. J. of Pulp and Paper Science. 19(4):160-165.