

## 手工紙耐久性之比較： I 使用環境因子對於上膠手工紙性質之影響

李鴻麟 張上鎮 王國財

### 摘要

本試驗目的在於瞭解使用環境因子對於手工紙性質之影響，尋找適宜之保存環境，使得文化藝術品的保存期限得以延長，進而做為改善手工紙耐久性之憑依，研製出耐久性更佳之手工紙。試驗項目包括利用加速耐光試驗箱、恆溫恆濕箱等五種不同的劣化環境，以加速紙張劣化。所分析的宣紙性質包括表面顏色之變化、pH值變化、纖維素黏度變化、纖維素化學成分的改變及耐摺力變化等。試驗的結果得知，八種宣紙經不同條件劣化後，表面顏色產生不同程度之色變，耐光性以淨皮生宣最優，耐溫、耐濕性則以熟臘筆最優；纖維素產生酸化作用，使得羧基類及羧基類衍生物含量增加，宣紙之pH值因而降低；纖維素之黏度變化以彷彿臺灣樟宣最嚴重；蟬翼箋之耐摺力最易受環境影響。有鑑各種宣紙在不同劣化條件中理化性質之變化與比較，在本文中均一一加以探討。

關鍵詞：手工紙、耐久性、耐光性、色變、酸化作用、黏度、耐摺力。

李鴻麟、張上鎮、王國財，1990，手工紙耐久性之比較：I 使用環境因子對於上膠手工紙性質之影響。林業試驗所研究報告季刊，5(4):233-242.

### Comparison on the Permanence of Handmade Paper: Part I. Effects of Environmental Factors on the Properties of Sized Handmade Papers

Hong-Lin Lee Shang-Tzen Chang and Kuo-Tsai Wang

#### [Summary]

The objectives of this research are to study the effects of environmental factors on the properties of sized handmade papers, and to compare the permanence of eight kinds of prepared and purchased handmade papers. Based on the results, the main elements of considerations for improving the permanence of handmade paper can be deduced. And the conservation of papers for Chinese painting and calligraphy can be expected to prolong significantly.

Handmade papers were separately exposed to five different aging conditions, i.e., four different combinations of humidity/temperature conditions in a constant temperature and humidity test chamber and a UV-light/constant humidity & temperature condition in a UVCON accelerated aging chamber. Changes in handmade

paper properties, including surface color, pH value, cellulose viscosity, chemical compositions and folding endurance, were examined. The experimental results reveal that a different degree of discoloration occur on the handmade paper surfaces and the amounts of carboxyl and/or carbonyl groups increase after the acidification of cellulose. Unsized handmade paper has the best photostability and the prepared modified-wax-emulsion-sized handmade paper has the best heat and moisture-resistance among all the handmade papers examined. One of the prepared handmade paper sized with rosin-alum has the severest deterioration in cellulose viscosity. The folding endurance of a commercial handmade paper sized with animal glue-alum is most susceptible to environmental influences. The effects of the five different exposure conditions on the changes of properties are also individually compared and discussed in detail.

**Key words:** handmade paper, permanence, photostability, discoloration, acidification, viscosity, folding endurance.

Hong-Lin Lee, Shang-Tzen Chang and Kuo-Tsai Wang. 1990. Comparison on the Permanence of Handmade Paper: Part I. Effects of Environmental Factors on the Properties of Sized Handmade Papers. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series. 5(4):233-242.

## 一、緒 言

宣紙是描繪記載中國書法、繪畫等藝術精品之重要材料，歷代文人之思想精華及藝術大師淋漓盡致不朽之創作，皆有賴其傳承與發揚光大。然而，遺憾的是宣紙本身是一種碳水化合物，這些曠世之藝術精品，極易受到外界影響而逐漸劣化，加上創作時使用的墨、色料以及接續時膠水內所含之明礬等，在在皆促使這些作品加速劣化，無法永被世人憐惜，因此，如何減緩紙張劣化速度，延長其保存與使用年限，已被各國所重視(Oye, 1988)。

影響紙張劣化的因子繁多，例如光線、溫度、濕度、大氣中的氯…等因子，皆能加速紙張劣化，而在紙張劣化過程中其理化性質亦產生了不同程度的變化，如紙張表面顏色變化(Leary, 1967; 1968), pH值的降低(Wilson, 1969), 紅外線光譜分析中羰基(carbonyl group)及羧基(carboxyl group)含量之增加(張上鎮等, 1988; Kim et al., 1990)，纖維素黏度降低(Desai, 1970)，紙力下降(Roberson, 1976; Browning, 1968)…等現象，而由這些訊息中可加以評估其紙張劣化速度之快慢及保存期限。此外，如何減緩紙張劣化速度與延長使用年限的研究亦受到重視，許多減少紙張劣化的方法被建議使用，諸如以鹼性上膠代替酸性上膠，使用二甲鋅(di-

methyl zinc)或甲基鎂碳酸鹽(methylmagnesium carbonate)處理(Usuda, 1985; Oye et al., 1988)，來改善紙張之劣化。上述之各種研究均有助於瞭解紙張之劣化情形，可做為今後造紙者之努力方向；然而，藝術創作者對於紙張之選用，往往決定於個人之喜好，對於何種材料耐久性較佳實欠缺瞭解，因此如能提供耐久性佳的紙張以供其使用，則可以使得文化資產流傳。

本所研製開灑的手工紙，經國內藝術家試墨後，認為品質極為優異，為了進一步瞭解這些手工紙在各種不同環境下的耐久性質，同時以市售大陸、本省產之宣紙比較其優劣性質，做為今後改善之憑依。因此，本試驗目的在於瞭解使用環境因子對於手工紙性質之影響，尋找適宜之保存環境，提高文化藝術品的保存期限，進而改善手工紙的耐久性，研製出耐久性更佳之手工紙。

## 二、材料與方法

### (一)試驗材料

本試驗選用之材料計有大陸產之蟬翼箋、淨皮生宣，本省產之臺灣華宣、臺灣蠻棉、千年不老棉，及本所自行研製之熟蠻箋、無蠻熟紙、彷彿臺灣蠻宣等八種，各種宣紙之主要原料及上膠方式如表1。各種宣紙裁成 $30.0\text{cm} \times 7.5\text{cm}$ 之試片，以供試驗用。

表 1 各種宣紙之基本性質

紙張名稱	鋼製美	淨皮生宣	台灣熟宣	台灣熟福	千年不老福	熟 膜 築	無織熟紙	仿台灣熟宣
製紙組成	刷皮機造 草 細 草 細	刷皮機造 NBKP + LBKP 草 細	刷皮、雁皮 雁皮、禦樹 LBKP	雁皮、禦樹 雁皮 30% LBKP	雁皮 雁皮 30% LBKP	LBKP 40% 雁皮 30% 馬尼拉麻 30%	LBKP 40% 雁皮 30% 馬尼拉麻 30%	LBKP 40% 雁皮 30% 馬尼拉麻 30%
動物膠	-	松香皂 明 雪	松香皂 明 雪	松香皂 明 雪	變性脂 乳 液	動物膠 AKD 乳液	松香皂 明 雪	松香皂 明 雪
含水量/g	28.40	28.00	36.01	18.40	16.80	36.02	32.80	37.60
白度 %GE	65.3	75.8	72.3	55.3	64.9	66.2	65.3	68.1
pH值	4.30	6.22	6.26	6.46	6.13	8.17	8.55	5.39

## (二)試驗方法

為了瞭解各種不同環境對於宣紙性質之影響，茲將試片分為五組，分別置於不同環境下進行試驗，第一組試片放置於Altas UVCON耐光試驗器內，其燈源為FS-40太陽燈，這種燈管含有大量之紫外光，試片與燈源之距離為5cm，試驗條件控制為45°C，~40%RH；第二、三、四、五組將試片分別放置於日本東洋製作所生產之恆溫恆濕器(constant temperature humidity chamber, Advantec AG-2)中，試驗條件控制為45°C，40±3%RH；45°C，80±3%RH；80°C，40±3%RH；80°C，80±3%RH等四組，在連續放置1日、4日、8日、16日、24日後，依照下述方法分析紙張各項性質之變化。

## (三)分析方法

## 1.表面顏色測定

紙樣表面之顏色以東京電色株式會社(Tokyo Denshoku Co. Ltd.)生產之色差計(color and color difference meters, TC-3600)測量，所使用之光源為C光源，光學條件為積分球方式。將試樣直接置於測試窗上，由儀器上讀得X,Y,Z,三刺激值(tristimulus values)，縱、橫各取三點，分別測試五張試樣，並求其平均值。再依據TAPPI T 524 om-79標準內所使用之CIE LAB色彩體系計算出色差值(color difference, ΔE\*)。

$$\Delta E^* = [(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]^{1/2}$$

ΔE\*：色差值

L<sub>0\*</sub>·a<sub>0\*</sub>·b<sub>0\*</sub>：宣紙對照組之L\*, a\*, b\*值  
L<sub>t\*</sub>·a<sub>t\*</sub>·b<sub>t\*</sub>：經過t時間處理後宣紙之L\*, a\*, b\*值

白度(%GE)：依照TAPPI T 452 om-83標準方法測定

## 2.宣紙之pH值測定

依照TAPPI T 509 os-77標準方法測定

## 3.宣紙之纖維素黏度測定

依照TAPPI T 230 cm-82標準方法測定

## 4.宣紙之耐摺力測定

依照TAPPI T 494 cm-81標準方法測定

## 5.紅外線光譜分析

將經過劣化處理的試片，以解剖刀輕輕的刮下宣紙表層之纖維素，以適當的粉末樣品(1.5mg)與溴化鉀(KBr)(198.5mg)混合製成薄片(disc)，然後立即以紅外線光譜儀(infrared spectrophotometer, Perkin-Elmer Model-783)分析其化學結構，所測定的光譜範圍為4000~700cm<sup>-1</sup>。

## 三、結果與討論

## (一)宣紙表面顏色之變化

將八種宣紙放置於不同條件處理後，宣紙表面顏色即產生了各種不同程度之變化，表2、3係八種宣紙在五種不同條件下連續放置4天及24天後之白度保留率(%)及色差值(ΔE\*)之變化情形，比較五種處理條件對於宣紙表面顏色的變化得知，以80°C，80±3%RH處理，所引起的色差值及白度保留率變化最為明顯。比較溫度變化對於宣紙表面顏色的影響，在80°C，40±3%RH及80±3%RH兩種溫度條件下經過24天劣化後，以蟬翼箋顏色變化最明顯，其白度保留率及色差值在80°C，40±3%RH為72.4%及9.41，在80°C，80±3%RH為46.2%及20.12；最輕微者為熟膜築，兩種條件的白度保留率及色差值分別為94.6%，1.84及82.3%，5.58；同樣的以相同溫度(45°C)，比較不同溫度變化對於宣紙表面顏色之影響，八種宣紙之變化均極輕微，其中亦以熟膜築的顏色變化最小，其白度保留率及色差值在45°C，40

$\pm 3\%$  RH為98.9%及0.31，在45°C， $80 \pm 3\%$  RH為97.9%及0.65，比較上述條件中溫度與濕度對於顏色變化之影響得知，宣紙表面顏色之變化在

低溫(45°C)及不同溫度( $40 \pm 3\%$  RH， $80 \pm 3\%$  RH)時，兩者差異較小，一但提高溫度(80°C)，則顏色變化受濕度的影響極大。

表2 各種宣紙經過不同條件劣化處理後之白度(%GE)變化

劣化時間 條件	白 度 % GE							
	蠟寫箋	淨皮生宣	台灣春宣	台灣蠻棉	千年不老棉	熟蠻箋	無膠熟紙	仿台灣春宣
對照組	65.3	75.8	72.3	55.3	64.9	66.2	65.3	68.1
4 天	45°C， $40 \pm 3\%$ RH	65.2 (99.8)	74.5 (98.3)	71.5 (98.9)	54.8 (99.1)	63.4 (97.7)	65.9 (99.5)	65.2 (99.8)
	45°C， $80 \pm 3\%$ RH	65.0 (99.5)	73.8 (97.4)	71.2 (98.5)	54.0 (97.6)	62.6 (96.5)	65.6 (99.1)	65.0 (99.5)
	80°C， $40 \pm 3\%$ RH	58.9 (90.2)	69.1 (91.2)	67.9 (93.9)	58.7 (98.0)	60.2 (95.0)	64.5 (97.9)	64.2 (98.5)
	80°C， $80 \pm 3\%$ RH	48.4 (74.1)	63.1 (83.2)	59.9 (82.8)	49.8 (90.1)	52.7 (81.2)	59.4 (89.7)	56.7 (86.8)
	45°C，UVCON $\sim 40\%$ RH	68.1 (104.0)	76.5 (100.9)	60.9 (84.2)	57.0 (103.1)	56.1 (86.4)	51.4 (77.6)	51.6 (79.0)
	45°C， $40 \pm 3\%$ RH	65.0 (99.5)	72.8 (95.0)	70.9 (98.1)	53.9 (97.5)	61.5 (94.8)	65.5 (98.9)	65.0 (99.5)
24 天	45°C， $80 \pm 3\%$ RH	63.9 (97.9)	71.7 (94.6)	69.3 (95.9)	53.4 (96.6)	61.1 (94.1)	64.8 (97.9)	63.6 (97.4)
	80°C， $40 \pm 3\%$ RH	47.3 (72.4)	63.1 (83.2)	63.7 (88.1)	52.0 (94.0)	55.9 (86.1)	62.6 (94.6)	60.8 (95.3)
	80°C， $80 \pm 3\%$ RH	30.2 (46.2)	55.5 (73.2)	52.0 (71.9)	43.0 (77.6)	42.9 (66.1)	54.5 (82.3)	50.5 (77.3)
	45°C，UVCON $\sim 40\%$ RH	69.6 (106.6)	76.7 (101.2)	63.8 (88.2)	64.2 (116.1)	59.1 (91.1)	52.3 (79.0)	51.2 (78.4)
	45°C， $40 \pm 3\%$ RH	65.0 (99.5)	72.8 (95.0)	70.9 (98.1)	53.9 (97.5)	61.5 (94.8)	65.5 (98.9)	67.4 (99.0)
	45°C， $80 \pm 3\%$ RH	63.9 (97.9)	71.7 (94.6)	69.3 (95.9)	53.4 (96.6)	61.1 (94.1)	64.8 (97.9)	66.9 (98.2)
天	80°C， $40 \pm 3\%$ RH	47.3 (72.4)	63.1 (83.2)	63.7 (88.1)	52.0 (94.0)	55.9 (86.1)	62.6 (94.6)	60.8 (95.3)
	80°C， $80 \pm 3\%$ RH	30.2 (46.2)	55.5 (73.2)	52.0 (71.9)	43.0 (77.6)	42.9 (66.1)	54.5 (82.3)	45.5 (77.3)
	45°C，UVCON $\sim 40\%$ RH	69.6 (106.6)	76.7 (101.2)	63.8 (88.2)	64.2 (116.1)	59.1 (91.1)	52.3 (79.0)	50.0 (78.4)

\* 括號內之值為對照組之百分比

表3 各種宣紙經過不同條件劣化處理後之色差值( $\Delta E^*$ )

劣化時間 條件	色差值, $\Delta E^*$							
	蠟寫箋	淨皮生宣	台灣春宣	台灣蠻棉	千年不老棉	熟蠻箋	無膠熟紙	仿台灣春宣
45°C， $40 \pm 3\%$ RH	0.51	0.65	0.40	1.06	1.79	0.13	0.53	0.13
24 天	45°C， $80 \pm 3\%$ RH	0.14	0.93	0.54	0.84	1.75	0.34	0.91
	80°C， $40 \pm 3\%$ RH	3.39	3.30	2.25	1.58	2.31	1.25	1.04
	80°C， $80 \pm 3\%$ RH	8.49	5.48	5.92	2.88	5.99	3.10	4.49
	45°C，UVCON $\sim 40\%$ RH	1.71	1.30	5.37	3.22	4.56	7.22	9.08
	45°C， $40 \pm 3\%$ RH	0.57	1.49	0.65	1.17	2.51	0.31	0.58
	45°C， $80 \pm 3\%$ RH	0.74	1.74	1.42	1.08	2.29	0.65	1.13
天	80°C， $40 \pm 3\%$ RH	9.41	6.36	4.38	2.09	4.64	1.84	1.98
	80°C， $80 \pm 3\%$ RH	20.12	9.11	9.71	7.11	11.17	5.58	7.90
	45°C，UVCON $\sim 40\%$ RH	2.10	1.44	3.37	8.83	2.76	6.67	6.89
	45°C， $40 \pm 3\%$ RH	0.57	1.49	0.65	1.17	2.51	0.31	0.43

又比較宣紙表面顏色受溫、溫度的影響得知：溫度對於色變(discoloration)的影響遠大於濕度，其中尤以蟬翼箋為最，其白度保留率及色差值在80°C, 80±3%RH為46.2%及20.12，在45°C, 80±3%RH為97.9%及0.74；兩種不同條件下紙張之顏色已有極大的差異。至於在較低溫度(40±3%RH)下，比較溫度的變化其結果亦同。所以，由以上結果得知，溫度、溫度增加則白度保留率下降，色差值增大亦即色變增加，而色變受溫度之影響大於濕度。而其他七種宣紙表面顏色之變化亦受溫度與溫度之影響而有不同程度的變化。

再比較照光對於宣紙表面顏色變化之影響，八種宣紙中以自製的熟蠟箋、無蠟熟紙、仿臺灣蠻礬宣與臺灣蠻礬顏色變化最嚴重，其中又以仿臺灣蠻礬為最，其白度保留率與色差值，在45°C, UVC/CON, ~40%RH經過24天劣化後為73.4%及8.87，其次則是臺灣蠻礬，其白度保留率與色差值變化分別為116.1%，8.83；而大陸產之蟬翼箋及淨皮生宣則顏色變化最輕微，其白度保留率及色差值變化，蟬翼箋為106.6%, 2.10，淨皮生宣為101.2%, 1.44，耐光性以大陸產之蟬翼箋及淨皮生宣最優。

由以上試驗結果得知，本所自製的熟蠟箋及無蠟熟紙，其宣紙表面顏色耐高溫及高濕性極為優異，惟耐光性較差，如能改良這兩種宣紙的耐光性則更趨於理想。

#### (二)宣紙之pH值及化學成分變化

隨著紙張逐漸劣化，紙張之pH值亦逐漸下降，pH值之變化一直被視為影響紙張耐久性之重要因素。八種宣紙在不同條件下劣化後，其pH值之變化如表4。比較各種條件對於宣紙之pH值變化得知，在低溫(45°C)及不同濕度之條件下，pH值之變化較小，以蟬翼箋為例，在45°C, 40±3%RH及45°C, 80±3%RH兩種條件下經過24天劣化後，其pH值分別為4.21及4.16，兩者間pH值之變化極小，而其他七種宣紙pH值之變化亦類似，提高溫度則pH值稍微下降。又在80±3%RH條件下，比較45°C及80°C兩種溫度變化對於宣紙pH值的影響，經過24天劣化後，蟬翼箋其pH值變化由4.16驟降為3.68，可見得高溫時紙張之酸化程度增大，因此其pH值較低。又八種宣紙中對於溫度的變化以蟬翼箋最敏感，提高溫度其pH值降低了0.48，而淨皮生宣之pH值變化則最小，在45°C, 80±3%RH時pH值為6.06，在80°C, 80±3%RH為6.00，兩者pH值相差僅0.06。至於比

較照光對於八種宣紙pH值之影響，試驗結果仍以蟬翼箋變化最小，其pH值在45°C, UVC/CON, ~40%RH為4.20(對照組為4.30，兩者差0.10)，而pH值變化最大的則是無蠟熟紙與熟蠟箋，兩者經照光後其pH值分別降為6.90及6.54，與對照組(pH值分別為8.55、8.17)比較，分別相差1.65及1.63，此結果與宣紙顏色之變化相雷同，顯示蟬翼箋之耐光性極為優異。

宣紙pH值之降低，主要是纖維素在劣化反應過程中，產生許多含有羧基類及羧基類之衍生物，張上頰等，1988；Kim, 1990)。有關紙張受光影響而產生之劣化反應機構，筆者之一在“光對文化用紙表面顏色之影響及其評估法”之報告中曾予以探討(張上頰與顧文君，1989)。光能必需被紙張之成分吸收，才能產生光劣化反應，一般而言，雖然紙張之纖維素並不是良好的光吸收體，但是在製漿、漂白過程中，往往經由化學藥品的作用，產生了許多羰基(carbonyl)、羧基(carboxyl)、蒽醌(quinones)…等發色官能基(chromophores)及金屬離子不純物，這些官能基可吸收光能而導致光劣化反應。此外，紙張中之添加物如上膠劑(sizing agent)等一樣亦會吸收光能量而產生光劣化反應，紙張之光劣化反應實為一光氧化反應，可以依二種途徑，即直接光劣化反應或間接誘導光劣化反應，產生許多自由基、過氧化物、羧基類與羧基類之劣化衍生物，使得紙張變色、酸化，甚至於變脆，喪失了原有的性質而不堪使用。

為了進一步瞭解紙張劣化過程中官能基之變化對於紙張性質之影響，以紅外線光譜儀進行分析比較。圖1是仿臺灣蠻礬宣在五種不同條件下經過24天劣化後，其表面纖維素之紅外線光譜分析圖。比較五種不同條件之光譜變化得知，隨著溫度、濕度、光線等不同條件變化，45°C, 40±3%RH及45°C, 80±3%RH兩種劣化條件之光譜變化最輕微；而80°C, 40±3%RH及80°C, 80±3%RH兩種劣化條件之圖譜位於1720cm<sup>-1</sup>處出現額外的吸收峰，以肩帶(shoulder)的方式附於1630cm<sup>-1</sup>寬廣的吸收帶上；至於以45°C, UVC/CON, ~40%RH條件劣化之圖譜則在1720cm<sup>-1</sup>處出現一明顯的吸收峰，此1720cm<sup>-1</sup>吸收帶即為羧基類及羧基類衍生物之特性吸收峰，這表示經過劣化處理後，宣紙表面之羧基類及羧基類衍生物含量增加。比較在五種不同劣化條件下所測得之紅外線圖譜變化得知，以45°C, UVC/CON, ~40%RH所誘發的化學變化最為明顯，這結果顯示

所使用的照光條件在劣化過程中會產生相當豐富的羧基類及羧基類衍生物，酸化最為嚴重，所以使宣紙表面的pH值顯著地降低(表4)。

至於淨皮生宣、臺灣蠶棉、千年不老棉、熟蠶箋、無蠶熟紙等紅外線圖譜之變化亦類似。而蟬翼箋由紅外線光譜分析圖中(圖2)，

其圖譜之變化較小，但由各種不同劣化條件之圖譜變化可以發現，位於 $3350\text{cm}^{-1}$ 及 $1630\text{cm}^{-1}$ 之吸收峰寬幅明顯的變大，此結果顯示蟬翼箋經過劣化後其宣紙表面之官能基(functional group)已產生變化，至於欲進一步瞭解其官能基之確實構造，實有賴於其他靈敏儀器之分析與鑑定。

表4 各種宣紙經過不同條件劣化處理後之pH值變化

劣 化 時 間 條 件	pH 值							
	蟬翼箋	淨皮生宣	台灣蠶棉	台灣蠶棉	千年 不老棉	熟蠶箋	無蠶熟紙	仿台灣 蠶宣
對照組	4.30	6.22	6.26	6.46	6.13	8.17	8.55	5.38
4 天 45°C, 40±3%RH	4.27	6.20	6.23	6.38	6.12	7.92	8.52	5.31
4 天 45°C, 80±3%RH	4.30	6.16	6.14	6.36	6.10	7.58	8.48	5.34
4 天 80°C, 40±3%RH	4.05	6.14	6.11	6.10	5.85	7.57	8.43	5.02
4 天 80°C, 80±3%RH	3.85	6.10	6.09	6.00	5.87	7.50	8.29	4.99
4 天 45°C, UVCON ~40%RH	4.25	5.86	5.95	5.86	5.27	6.69	6.95	4.34
24 天 45°C, 40±3%RH	4.21	6.14	6.19	6.18	6.05	7.85	8.48	5.22
24 天 45°C, 80±3%RH	4.16	6.06	6.13	6.14	6.08	7.72	8.40	5.15
24 天 80°C, 40±3%RH	4.15	6.02	6.07	5.99	5.73	7.61	7.76	4.96
24 天 80°C, 80±3%RH	3.68	6.00	6.03	5.94	5.62	7.43	7.65	4.89
24 天 45°C, UVCON ~40%RH	4.20	5.73	5.80	5.59	5.22	6.54	6.90	4.33

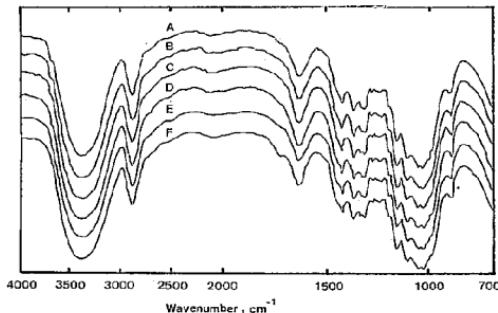


圖1. 仿台灣蠶宣經過不同條件劣化24天後之紅外線光譜

A：對照組；B：45°C, 40±3%RH；C：45°C, 80±3%RH；D：80°C, 40±3%RH；E：80°C, 80±3%RH；F：45°C, UVCON, ~40%RH

## (二)宣紙纖維素之黏度變化

宣紙在劣化過程中，纖維素受外界環境影響產生酸化作用，除了含有羧酸類及族基類衍生物外，纖維素分子鏈之聚合度(degree of polymerization)亦因為受到酸加水分解、熱分解、光氧化反應等作用而降低(Usuda, 1984；Kringstad & Lin, 1970)。一般而言，分子鏈之聚合度愈小，其纖維素溶液之黏度亦必愈低。八種宣紙經過劣化處理後，以銅乙二胺(cupriethylenediamine)溶液溶解後，再以Canon-Fenske玻璃毛細管測量其黏度，測試的結果如表5。比較溫度與濕度變化對於宣紙黏度的影響，在45°C, 40±3%RH及45°C, 80±3%RH兩種條件下經過24天劣化後，以臺灣蠶蠶宣之黏度變化最大，其黏度保留率在45°C, 40±3%RH為80.8%，在45°C, 80±3%RH為80.8%，在45°C, 80±3%RH為78.3%，黏度變化最小的是無繭熟紙，兩種條件的黏度保留率分別為98.4%、96.8%，至於在80°C, 40±3%RH及80°C, 80±3%RH兩種條件下經過24天劣化後則以臺灣蠶蠶宣的黏度變化最大，兩種條件的黏度保留率分別為49.5%、33.8%，而黏度變化最小的則仍是無繭熟紙，其黏度保留率分別為91.9%、87.9%，至於熟蠶蠶之黏度保留率亦在81.9%以上，由此可知自製之鹼性上膠手工宣紙，在高溫、高濕環境下具有優異之耐久性。仿臺灣蠶蠶宣與熟蠶蠶，無繭熟紙之原料相同，上膠時分別採用酸性與鹼性上膠，經劣化後明顯的看出以鹼性上膠劣化程度較小，這與筆者之一在上膠手工紙保存性之研究結果相同(谷澤川與王國財, 1989)。因此，欲製得耐久性良好之紙張實宜採用鹼性上膠。

至於溫度與濕度對於紙張黏度之影響程度，由試驗結果得知，以溫度之影響較大，以仿臺灣蠶蠶宣之黏度保留率變化為例，在80°C, 80±3%RH為33.8%，在45°C, 80±3%RH為79.9%，兩者相差達46.1%，而在80°C, 40±3%RH為49.5%，45°C, 40±3%RH為89.3%，黏度保留率相差為39.8%。至於在低溫(45°C)或高溫(80°C)情況下比較溫度變化對於黏度之影響，45°C, 40±3%RH與45°C, 80±3%RH相差9.4%(分別為89.3%, 79.9%)；80°C, 40±3%RH與80°C, 80±3%RH相差15.7%(分別為49.5%, 33.8%)，由上述結果顯示溫度對於纖維素黏度之影響大於濕度，其他七種宣紙黏度之變化亦同。由以上試驗結果得知，宣紙纖維素之黏度保留率隨著溫度、濕度增加而降低。

再比較照光對於宣紙黏度變化之影響，八種宣紙中仍以仿臺灣蠶蠶宣黏度變化最嚴重，其黏度保留率在45°C, UVCON, ~40%RH經過24天劣化後為29.5%，而大陸產之蟬翼箋及淨皮生宣則黏度變化最輕微，其黏度保留率之變化，蟬翼箋為55.2%，淨皮生宣為61.6%，至於其他五種宣紙黏度的變化亦以照光這一組最嚴重，黏度保留率的分佈介於31.2%~42.8%之間，可見紫外光對於宣紙纖維素之劣化影響極大。因此，宣紙作品之保存或展示應避免受到含有紫外光之光源照射。又大陸產之蟬翼箋及淨皮生宣在照光條件下其表面顏色變化輕微(表2、3)，而黏度的變化在八種宣紙中亦最小，此結果可以證明其具有優異的耐光性質。

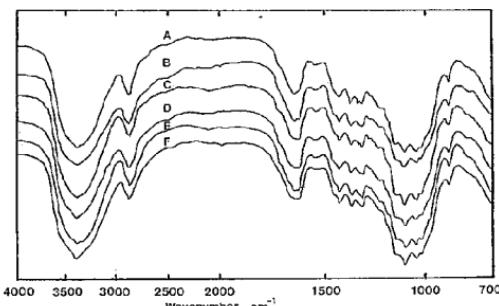


圖2. 蟬翼箋經過不同條件劣化24天後之紅外線光譜

A：對照組；B：45°C, 40±3%RH；C：45°C, 80±3%RH；D：80°C, 40±3%RH；E：80°C, 80±3%RH；F：45°C, UVCON, ~40%RH

### 論宣紙之耐摺力變化

紙張在劣化過程中，紙力亦逐漸地降低，其中以耐摺力最為敏感，可做為判斷紙張劣化程度之依據(Roberson, 1976; Browning 1968)，八種宣紙劣化後其耐摺力的變化如表 6。五種劣化條件對於耐摺力的影響以蟬翼箋最大，其中又以 80 °C, 80 ± 3 % RH 為最，耐摺力由對照組 153(100 %)驟降至 1(0.7 %)，此結果顯示其紙力易受外界環境影響，這對於書畫在日後維修及再裱褙，實有不利之影響。又蟬翼箋與無膠熟紙中添加了動物膠(gelatin)，對於紙力的提升實有助益，然而動物膠在高溫(80 °C)高濕(80 ± 3 % RH)的環境下卻易於破壞而水解，例如無膠熟紙經過 24 天劣化後其耐摺力的變化為：80 °C, 80 ± 3 % RH 為 255 (16.7 %), 45 °C, 80 ± 3 % RH 為 1103(72.4 %)，提高溫度使紙力驟減了 55.7 %，至於在 80 °C, 40 ± 3 % RH 與 45 °C, 40 ± 3 % RH 紙力之變化為 38.6 % (分別為 43.3 %, 81.9 %)，可見高溫對於添加動物膠之無膠熟紙紙力具有嚴重之破壞。同樣的，添加動物膠的蟬翼箋，其耐摺力變化亦同，在最輕微的劣化條件下(45 °C, 40 ± 3 % RH)，耐摺力已降低至 45(29.4 %)，而在 80 °C, 80 ± 3 % RH 條件下，耐摺力更低至 1(0.7 %)，所以由試驗結果得知，溫度與溫度變化對於添加動物膠宣紙之耐摺力影響極大。

再比較各種宣紙於五種劣化條件中耐摺力的變化情形，五種條件中以 45 °C, UVC ON, ~ 40 % RH 之耐摺力保留率最低，80 °C, 80 ± 3 % RH、80 °C, 40 ± 3 % RH 次之，45 °C, 80 ± 3 % RH 再次之，而以 45 °C, 40 ± 3 % RH 最大，照光或提高溫度、濕度，耐摺力將降低。此結果實與紙張顏色、pH 值、黏度及紅外線光譜所得到的結果相類似。

至於纖維素黏度與耐摺力的變化，因不同宣紙而異，此現象係宣紙為手工抄紙，纖維之排列走向與分布情形，紙張之厚薄…等，往往因抄紙者之熟練情形，抄紙習慣…等而影響，使得宣紙之組成(formation)並不是均質，再加上各種宣紙之耐摺力大小相差極大，以耐摺力保留率做為比較不同宣紙劣化快慢之依據，實極易造成錯誤，例如：仿臺灣書宣之耐摺力變化，在 45 °C, UVC ON, ~ 40 % RH 條件劣化 24 天後，其耐摺力保留率為 25 %，為八種宣紙中之耐摺力保留率值最大；然而，以黏度計測定其纖維素黏度保留率變化，其結果卻相反(黏度保留率為 29.5 %，為八種宣紙中數值最低者)，因此，以耐摺力保留率

做為比較不同宣紙劣化之快慢，實有賴其他試驗加以佐證。

### (五)宣紙耐久性之比較

大陸產之蟬翼箋及淨皮生宣的耐光性均佳，由於缺乏這二種手工紙之原料及抄製的有關資料，其耐光性佳之原因難以予以深入分析，推測其因可能是這兩種宣紙在製漿及漂白過程中採用較溫和的條件，對於纖維的破壞程度較小，因此，在 UVC ON 照光試驗中產生的光劣化反應較輕微，而具有較佳之耐光性。比較兩者之纖維組成十分類似(表 1)，均由韌皮纖維與草漿所組成，而其上膠藥品似乎有所不同，以至於兩者 pH 值有所差異，蟬翼箋之 pH 值為 4.30，而淨皮生宣之 pH 值為 6.22，由於蟬翼箋為酸性上膠手工紙，因此在高溫高濕條件下(80 °C, 80 ± 3 % RH)容易酸化、水解，產生較嚴重之劣化，故經過 24 天劣化後，其白度保留率與色差值變為 46.2 % 與 20.12(表 2、3)，pH 值亦降為 3.68(表 4)。比較兩種大陸產之手工紙，就溫度、濕度與光線等環境因子之影響變化，綜合而言，淨皮生宣之耐久性較蟬翼箋為優。

本所研製之熟臘箋、無膠熟紙及仿臺灣書宣等三種宣紙，其纖維組成均為 40 % 韌葉樹漂白硫酸鹽紙漿(LBKP)、30 % 雁皮及 30 % 馬尼拉麻，而其上膠藥品分別採用羧性臘乳液、動物膠與 AKD 乳液、松香皂與明礬，以至於三者之 pH 值不同，熟臘箋與無膠熟紙為鹼性上膠，其 pH 值分別為 8.17 及 8.55，而仿臺灣書宣為酸性上膠，其 pH 值為 5.38，三種宣紙無論在高溫高濕(80 °C, 80 ± 3 % RH)或照光(45 °C, UVC ON, ~ 40 % RH)條件下，均以仿臺灣書宣之劣化情形最為嚴重，其紙張經過 24 天劣化後，80 °C, 80 ± 3 % RH 與 45 °C, UVC ON, ~ 40 % RH 兩種劣化條件下，其白度保留率與色差值之變化分別為：66.8 % 與 11.44、73.4 % 與 8.87(表 2、3)，pH 值亦分別降為 4.89 與 4.33(表 4)，而黏度保留率變化分別為 33.8 % 與 29.5 % (表 5)。比較三種本所自製之手工紙，就溫度、濕度與光線等環境因子之影響變化，均以熟臘箋、無膠熟紙之耐久性較仿臺灣書宣為優；仿臺灣書宣與熟臘箋、無膠熟紙之原料相同，唯上膠時分別採用酸性與鹼性上膠，經劣化後明顯的看出以鹼性上膠劣化程度較小，因此，由試驗結果得知，欲製得耐久性良好的紙張實宜採用鹼性上膠。又熟臘箋之耐高溫、高濕性極為優異，雖然經過 80 °C, 80 ± 3 % RH 劣化 24 天後，其白度保留率與色差值之變化分別為：82.3 % 與

表 5 各種宣紙經過不同條件劣化處理後之纖維素黏度(mPa.s)變化

劣化時間	劣化條件	纖維素黏度: mPa.s						
		輝葉箋	淨皮生宣	台灣春宣	台灣春棉	千年不老棉	熟眼箋	無繩熟紙
	對照組	4.13	5.50	11.54	7.47	12.29	10.89	10.31
4 天	45°C,	3.84	5.41	9.93	7.36	11.93	10.72	10.23
	40±3%RH	(93.0)	(98.4)	(86.0)	(98.4)	(97.1)	(98.4)	(92.8)
	45°C,	3.53	5.14	9.45	6.82	11.41	10.26	10.16
	80±3%RH	(85.5)	(93.5)	(81.9)	(91.3)	(92.8)	(94.2)	(98.5)
	80°C,	2.78	5.04	9.30	6.66	9.33	10.05	9.47
	40±3%RH	(67.3)	(91.6)	(80.8)	(89.2)	(75.9)	(92.3)	(91.9)
天	80°C,	2.60	4.62	9.23	5.14	8.14	9.96	9.53
	80±3%RH	(63.0)	(84.0)	(80.0)	(68.8)	(66.2)	(91.5)	(92.4)
	45°C, UVCON	3.06	4.96	5.91	5.16	6.47	6.15	5.83
	~40%RH	(74.1)	(90.2)	(51.2)	(69.1)	(52.6)	(56.5)	(51.7)
	45°C,	3.38	5.12	9.22	7.09	11.98	10.16	10.14
	40±3%RH	(81.8)	(93.1)	(80.8)	(94.9)	(97.5)	(93.3)	(98.4)
24	45°C,	3.42	5.09	9.04	6.62	11.09	10.02	9.98
	80±3%RH	(82.8)	(92.5)	(78.3)	(88.6)	(90.2)	(92.0)	(96.8)
	80°C,	2.47	5.03	8.22	5.21	7.41	9.24	9.47
	40±3%RH	(59.8)	(91.5)	(71.2)	(69.7)	(60.3)	(84.8)	(91.9)
	80°C,	2.42	4.30	7.26	4.38	4.66	8.92	9.06
	80±3%RH	(59.6)	(78.2)	(62.9)	(58.6)	(37.9)	(81.9)	(87.9)
天	45°C, UVCON	2.28	3.39	3.60	3.20	3.87	3.50	3.54
	~40%RH	(55.2)	(61.6)	(31.2)	(42.8)	(31.5)	(32.1)	(34.3)
	45°C,	3.38	5.12	9.22	7.09	11.98	10.16	10.14
	40±3%RH	(81.8)	(93.1)	(80.8)	(94.9)	(97.5)	(93.3)	(98.4)
	45°C,	3.42	5.09	9.04	6.62	11.09	10.02	9.98
	80±3%RH	(82.8)	(92.5)	(78.3)	(88.6)	(90.2)	(92.0)	(96.8)

\* 括號內之值為對照組之百分比

表 6 各種宣紙經過不同條件劣化處理後之耐摺力(0.5kg MIT)變化

劣化時間	劣化條件	耐摺力: 0.5kg MIT						
		輝葉箋	淨皮生宣	台灣春宣	台灣春棉	千年不老棉	熟眼箋	無繩熟紙
	對照組	153	32	132	514	792	47	1 523
4 天	45°C,	103	29	116	432	746	24	1 310
	40±3%RH	(67.3)	(90.6)	(87.9)	(93.8)	(94.2)	(51.1)	(86.0)
	45°C,	89	26	106	399	750	23	1 214
	80±3%RH	(58.2)	(81.3)	(80.3)	(77.6)	(94.7)	(48.9)	(79.7)
	80°C,	6	21	103	333	710	25	1 174
	40±3%RH	(3.9)	(65.6)	(78.0)	(64.8)	(89.6)	(53.2)	(77.1)
天	80°C,	4	16	100	178	621	21	357
	80±3%RH	(2.6)	(50.0)	(75.8)	(34.6)	(78.4)	(44.7)	(23.4)
	45°C, UVCON	18	26	35	140	284	12	137
	~40%RH	(11.8)	(81.3)	(26.5)	(27.2)	(35.9)	(25.5)	(9.0)
	45°C,	45	27	99	430	631	21	1 248
	40±3%RH	(29.4)	(84.4)	(75.0)	(83.7)	(79.7)	(44.7)	(81.9)
24	45°C,	30	20	95	346	471	23	1 103
	80±3%RH	(19.6)	(62.5)	(72.0)	(67.3)	(59.5)	(48.9)	(72.4)
	80°C,	1	10	91	167	336	21	658
	40±3%RH	(0.7)	(31.3)	(68.9)	(32.5)	(42.4)	(44.7)	(43.3)
	80°C,	1	14	83	71	68	21	255
	80±3%RH	(0.7)	(43.8)	(62.9)	(13.8)	(8.6)	(44.7)	(16.7)
天	45°C, UVCON	2	2	6	4	2	4	2
	~40%RH	(1.3)	(6.3)	(4.5)	(0.8)	(0.3)	(8.5)	(1.1)
	45°C,	45	27	99	430	631	21	1 248
	40±3%RH	(29.4)	(84.4)	(75.0)	(83.7)	(79.7)	(44.7)	(81.9)
	45°C,	30	20	95	346	471	23	1 103
	80±3%RH	(19.6)	(62.5)	(72.0)	(67.3)	(59.5)	(48.9)	(72.4)

\* 括號內之值為對照組之百分比

5.58(表2、3)，黏度保留率變化為81.9%(表5)，而摺力保留率變化為44.7%(表6)，比較八種宣紙經過高溫、高濕劣化後之理化性質變化得知，以熟臘箋最為優越。因此，保留其耐高溫、高濕特性，再改善其較差之耐光性質，將可使熟臘箋品質更趨於理想。

至於省產之臺灣春宣、臺灣春棉與千年不老榆等三種宣紙，其纖維組成比較複雜，由構樹、雁皮、針葉樹漂白硫酸鹽紙漿(NBKP)、闊葉樹漂白硫酸鹽紙漿(LBKP)及草漿等混合而成，且均是酸性上膠手工紙(表1)，其紙張經過劣化後之各種性質變化不一，介於八種宣紙中之最優與最劣之間。所以，欲確切瞭解何種纖維組成對宣紙耐久性之影響，實有待進一步的試驗。

綜合上述比較結果得知，八種宣紙之理化性質變化，耐光性以淨皮生宣最優，耐高溫、高濕性以熟臘箋最優。

#### 四、結論

宣紙極易受到外界環境影響而逐漸地劣化，在使用、展示及保存期間，若能審慎控制這些促進劣化的環境因子，將可延長宣紙的使用及保存期限，綜合本試驗所測試項目得到結論如下：

(一)由加速耐久性試驗比較光線、溫度與濕度三種劣化因子對於各種宣紙理化性質之影響，其中以含有紫外光之光源照射所產生的變化最為嚴重，而溫度影響又大於濕度影響。

(二)比較宣紙表面顏色之變化：蟬翼箋、淨皮生宣之耐光性良好，經過照光劣化後所產生之色變最輕微；熟臘箋之耐高溫、高濕性則良好，經劣化處理後色變較輕微。

(三)宣紙經過劣化後，酸化作用使得宣紙之pH值降低，各種宣紙之pH值變化因劣化條件不同而異。

四宣紙之纖維素黏度變化，亦因不同劣化條件而異，其中以仿臺灣春宣的變化最為明顯，而淨皮生宣則較不受環境影響，黏度變化最為安定。

(五)宣紙之耐摺力極易受環境影響而降低，其中以蟬翼箋耐摺力之變化最為明顯。

#### 五、誌謝

本研究承行政院農業委員會經費支持，使本研究得以順利完成，特此致謝。

#### 引用文獻

- 張上鎮、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) : 85-92  
 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  
 張上鎮、顧文君 1989 光對文化用紙表面顏色之影響及其評估法 中華林學季刊 22(3) : 49-66  
 Browning, B.L. and Wink, W.A. 1968. Studies on the Permanence and Durability of Paper. I Prediction of Paper Permanence. Tappi. 51 (4) : 156-163.  
 Desai, R.L. 1970. Photodegradation of Cellulose -A Surface Effect. Pulp Paper Mag. Can. 71(14) : 51-52.  
 Kim, B.Y.; Isogai,A.; Onabe, F. and Usuda, M. 1990. Degradation Mechanism of Paper by UV Treatment. Japan Tappi. 44(2) : 62-68.  
 Kringsled, K.P. and S.Y. Lin. 1970. Mechanism in the Yellowing of High-Yield Pulps by Light. Tappi. 53(12) : 2296-2301.  
 Leary, G.J. 1967. The Yellowing of Wood by Light Part 1. Tappi. 50(1) : 17-19.  
 Leary, G.J. 1968. The Yellowing of Wood by Light Part 2. Tappi. 51(6) : 257-260.  
 Oye, R., Omori, K., Ushiyama, E. and Okayama. 1988. Studies on Conservation Process of Paper. Japan Tappi. 42(8) : 65-76.  
 Oye, R. 1988. Degradation of Library Materials and its Preservation. Mokuzai Gakkaishi. 34(10) : 781-787.  
 Roberson, D.D. 1976. The Evaluation of Paper Permanence and Durability. Tappi. 59(12) : 63-69.  
 Usuda, M. 1984. The Current of Book Preservation and the Mechanism of Degradation of Paper. Japan Tappi. 38(1) : 48-57.  
 Usuda, M. 1985. Deterioration of Paper. Japan Tappi. 39(12) : 19-23.  
 Wilson, W.K.; Hebert, R.L. 1969. Evaluation of the Stability of Record Papers. Tappi. 52: 1523-1529.