

南洋材製漿適性之研究(第二報)

柳桉材硫酸鹽紙漿之漂白性及漂白紙漿回色之研究

蘇裕昌^{1,3)} 粘青藍²⁾ 陳鴻財¹⁾

摘要

評估南洋材三種柳桉材—黃柳桉(*Shorea polita*)，淺紅柳桉(*Shorea richetia*)，紅柳桉(*Shorea albida*) 硫酸鹽紙漿之漂白性及漂白紙漿白度安定性，並探討各影響因子對紅柳桉硫酸鹽紙漿難漂白性及漂白紙漿回色之影響，同時檢討其解決方法。綜合試驗結果如下：

1.三種硫酸鹽紙漿漿料經傳統 C-E-D-E-D 五段漂白後白度，黃柳桉，淺紅柳桉紙漿漂白後白度可達 83% ISO 以上不具難漂性。紅柳桉紙漿漂白後白度僅 73%-78%，白度偏低具相當難度之漂白性，隨未漂漿卡巴值之升高而難漂性增高，未漂漿卡巴值在 20 以下則無難漂性之問題。三種漂白紙漿之白度安定性，黃柳桉，淺紅柳桉之 PC 價低，白度安定性佳。紅柳桉之 PC 價較高(1.91-4.65)，其值隨未漂漿卡巴值之升高而升高，白度安定性不佳。

2.影響紅柳桉硫酸鹽紙漿漂白性的因子有白度低下及其白度不安定原因，可推論如下：

(1)就醇苯抽出物而言，先抽除樹脂後再蒸煮之漿料，其漂白漿白度大量提升達 83% ISO，PC 價也降低至 1.39，故木片中樹脂對白度及白度安定性有相當程度之影響。未處理木片煮漿後脫脂，漂白後其白度提升較少，其 PC 價降低也較小，顯示木片中醇苯抽出物在蒸解反應有某些變性，大部份溶出後殘存之小部分不易被醇苯抽出，而影響其白度及白度安定性。在醇苯抽出物中影響漂白度因子，經添加試驗之結果，推論為酚性成分為最大，影響白度安定性之因子為乙酸乙酯不溶部及酚性部。

(2)依逐次抽出(苯、醇苯、甲醇及丙酮/水)抽出物之再添加試驗結果，顯示各抽出成分對漂白性及漂白漿白度安定性之影響程度，以極性較優者，即甲醇抽出物，丙酮/水抽出物有較大的影響能。全抽出物對漂白性與 PC 價之影響程度依其逐次抽出物，佔整個抽出物含量百分比相乘之計算值，有類似的結果。

(3)就木片冷熱水抽出物而言，木片抽除熱水溶物後蒸煮漂白，白度較高。若以 PC 價影響度而言，熱水處理後能降低 22.97% 之 PC 價，冷水只降低 10.21%。

(4)半纖維素對漂白漿之白度影響極大，經冷鹼萃處理將其除去後白度約提升 4%。對 PC 價之影響亦很大，冷鹼萃取處理後 PC 價減少 37%~42%，可見漂白漿中之半纖維素為造成難漂白性及白度安定性之一重大因子。並推論此原因為蒸煮後未漂漿中有較高木質素-碳水化合物之錯合物含有率所導致。

(5)經鹽酸處理除去金屬離子後，白度皆提升了3%，PC價也減少了10.22%~12.34%。

1) 台灣省林業試驗所木材纖維系，台北市南海路53號 Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute, 53 Nan-Hai Rd., Taipei, Taiwan, ROC.

2) 榮成紙業公司二林廠，彰化縣二林鎮廣興里廣興巷1-1號 Long Chen Paper Co., Erhlin Mill. 1-1 Kuang Hsin Lane, Kuang Hsin Li, Erhlin Town, Changhua County, Taiwan, ROC.

3) 通訊作者 Corresponding author

1996年10月送審 1996年11月通過 Received October 1996, Accepted November 1996.

可見金屬離子亦為影響白度及白度安定性之一因子。

3.以二氧化氯取代部份的氯氣的 C-E-D-E-D 漂白流程，能改善紅柳桉紙漿的最終白度及白度安定性。以臭氧段 (Z) 段取代氯氣 (C) 段的無氯元素漂白流程 Z-E-D-E-D 及 Z-E-C/D-E-D，及無氯漂白流程如 O-Z-E-P-Y 以臭氧添加量 1% 即可達到傳統五段漂白的水準，超過此量更可改善難漂漿的漂白性。

關鍵詞：南洋材、柳桉材、製漿適性、漂白性、難漂性、紙漿回色。

蘇裕昌、粘青藍、陳鴻財 1997 南洋材製漿適性之研究(第二報)—柳桉材硫酸鹽紙漿之難漂性及漂白紙漿回色之研究。台灣林業科學 12(1): 81-93。

Pulping Potentials of Tropical Woods (Part II.)

Bleachability and Brightness Stability of Kraft Pulp from Shorea Woods

Yu-chang Su^{1,3)}, Chin-nang Nien²⁾ and Hong-Tsai Chen¹⁾

【Summary】

The main purpose of this study was to elucidate the bleachability and brightness stability of kraft pulps from 3 Shorea wood species (*Shorea polita*, *Shorea richetia* and *Shorea albida*). Factors which influence the bleachability and brightness stability of those pulps are also discussed. The results are summarized as follows.

1. Kraft pulps from *Shorea polita* and *Shorea richetia* were easy to bleach, and after the conventional 5-stage C-E-D-E-D bleaching sequence, the brightness of the resulting pulps reached 83% ISO, but kraft pulp of *Shorea albida* only reached 73%-78% ISO in brightness. Kraft pulps of this latter species have bleaching problems. In comparison, the PC numbers of pulps from *Shorea polita* and *Shorea richetia* were small, indicating good brightness stability of bleached pulps. Those from *Shorea albida* (red shorea) had high PC numbers indicating unstable brightness characteristics.

2. The major factors responsible for lower brightness and higher PC numbers of kraft pulps from red shorea wood are summarized as follows:

(1) The alcohol-benzene extractives in the chips didn't show much influence on bleachability. Brightness of resulting pulp from extractive-free chips after conventional C-E-D-E-D bleaching reached 83%, and the PC number was quite low. After bleaching the extractive-free unbleached pulps the brightness and PC number showed little improvement. Assuming the solvent extractable extractives didn't affect bleachability and brightness stability to an appreciable extent, the presence of some polyphenol compounds which are difficult to extract should be one of the factors responsible for bleachability and brightness stability.

(2) The readdition experiment using extractives from the sequential extraction (benzene-alcohol/benzene-methanol-acetone/water) indicated the effect of each fraction on bleachability and brightness stability of the pulps. The more polar components, such as methanol and acetone/water extractives showed greater influences. The entire extractives exerted comparable effects on the bleachability and brightness stability as the sum of the products of individual fractions and the fraction's percentage.

(3) Removing the cold and hot water soluble extractives of chips increased the bleachability of the resulting kraft pulps. Hot-water-soluble extraction of wood chips decreased the ratio to

22.97%. Cold-water-soluble extraction of wood chips decreased the PC number 10.21% in the resulting pulp.

(4) Hemicellulose in pulps showed great influence in brightness and PC number. Using the alkaline extraction to remove hemicellulose resulted in a gain of 4% ISO in brightness, and a decrease in the PC number of 37%-42%.

(5) Removal of metal ions in the unbleached pulp increased brightness by 3% compared to untreated pulp, and decreased the PC number by 10.22%—12.34%, suggesting that metallic ions are also a factor responsible for bleachability and brightness stability.

3. Partial replacement of chlorine with chlorine dioxide in the C-E-D-E-D sequence improved the final brightness and brightness stability of the red shorea pulps. Substitution of chlorine with ozone in the elemental-chlorine-free sequences, Z-E-D-E-D or Z-E-C/D-E-D sequence, or total chlorine-free bleaching sequence, e.g. O-Z-E-P-Y at an ozone dosage of 1% with respect to o.d. pulp, reached the same brightness as that of the traditional 5-stage bleaching sequence. Exceeding this charge level, the hard-to-bleach characteristic of this species can be overcome.

Key words : tropical woods, shorea woods, pulping potentials, bleaching ability, hard-to-bleach pulps, color reversion.

Su, Y. C., C. N. Nien, H. T. Chen. 1997. Pulping potentials of tropical woods (Part II.) bleachability and brightness stability of kraft pulps from Shorea woods. Taiwan J. For. Sci. 12(1): 81-93.

一、緒言

國內外經濟快速成長，世界各地紙和漿需求量日益加大，木片原料已呈不足狀態，因而生長快速之南洋材已有採用的趨勢，關於南洋材之研究有很多(宇左見, 1979)，(張豐吉, 1981a, b)，(香山, 1984)，(蘇裕昌, 1990)可見其重要性。然而因南洋材多半具有高的抽出物含量，再加上本身高樹脂含量，會造成嚴重樹脂障礙及影響紙漿之漂白性(秋本等, 1980)、(近藤, 1982a, b)。牛皮漿製漿法所製漿料本身即具有難漂白性，再加上高白度紙級紙張要求日益提昇，此等難漂白性之解決為有效利用熱帶產南洋材上之重要課題。一般而言牛皮漿傳統漂白採五段處理，以多段漂白及增加漂白藥劑用量來解決牛皮漿難漂性問題，然而近年來由於環保意識之日漸高漲，使用氯氣及二氧化氯的漂白流程造成放流水顏色及毒性問題尚未解決(Gall *et al.*, 1976)，(Wong *et al.*, 1978)，(Voss, 1981)，故在國內外已漸進行採用無氯漂白之研究及應用(細谷, 1985)或在漂白流程中以二氧化氯部分或全部取代氯氣

(Allison, 1982)，(蘇裕昌等, 1995)，或以氧鹼、臭氧及過氧化氫漂白以企圖除去此難漂性問題及減低廢水之負荷(Liebergot, 1984)。前報中進行三種柳桉材製漿適性之評估時發現其硫酸鹽紙漿可能有漂障礙的發生(蘇裕昌等, 1992)。本論文以傳統五段漂白法 C-E-D-E-D，評估三柳桉樹種黃柳桉(*Shorea polita*)，淺紅柳桉(*Shorea richetia*)，紅柳桉(*Shorea albida*)之硫酸鹽紙漿漂白性，並探討影響紅柳桉紙漿難漂性及漂白紙漿白度不安定的因子，同時檢討以不同漂白流程改善難漂性及漂白紙漿白度安定性。

二、試驗材料及方法

(一) 試驗材料

本試驗的材料為三種南洋材：紅柳桉(*Shorea albida*)，淺紅柳桉(*Shorea richetia*)，及黃柳桉(*Shorea polita*)，試驗前三種試材先經人工去皮處理切成長 3—5 cm、寬 2—4 cm、厚 0.2—0.4 cm之木片，依 CNS-3041 測定其含水率後以塑膠袋密封備用。所用之柳桉材之硫酸鹽法紙漿試樣如 Table 1。

Table 1. Three shorea sulfate pulps used for preparing test specimens.

	A.A. (%)	Kappa no.
<i>S. albida</i>	23	30.3-20.1
<i>S. ichetia</i>	21	24.3
<i>S. polita</i>	18	25.1

(二) 試驗方法

1. 蒸煮條件：參照前報（蘇裕昌等，1992）

取三種試材之最佳製漿條件進行蒸煮，蒸解完成後，測漿料之含水率，算出紙漿之收率。並依CNS 5470 測定紙漿之卡巴值。

2. 漂白性及白度安定性之評估

(1) 卡巴值約 30之紙漿，以傳統的之 C-E-D-E-D 之漂白條件（如Table 2）進行漂白，依 CNS 11212 調製光學測定手抄紙試驗紙，以Elrepho 2000（data color）白度測定儀測定 ISO 白度。

(2) 紙漿回色（color reversion），以 PC 價為評估漂白紙漿回色之指標，即將試樣在 105 °C 之熱風下加熱 24小時，並依下式求取加熱 前後白度之差異算出 PC 價。

$$PC價 = 100 (K/S) - (Ko/So)$$

$$K/S = (1 - R_{\infty}) / R_{\infty}$$

K/S：紙張老化前之光吸收係數Ko/So：紙張老化後之光散射係數

R_∞：紙張之反射率（白度）

3. 有機溶劑之抽出

取固定量木片或漿料，分別以 10倍體積（w/v）苯、醇苯（甲醇：苯 = 1:2）、甲醇及丙酮/水（丙酮：水= 1:1），在溶劑沸騰溫度下進行木片的樹脂出（8 hr × 3次）。

4. 醇苯萃取物對漂白性及紙張白度安定性之影響

將依常法分割成各大小區劃（Su *et al.*, 1983）之醇苯萃取物，（未分離樹脂、乙酸乙酯不可溶樹脂、中性樹脂、酸性樹脂、酚性樹脂），分別在減壓的條件下，再添加 1% 加入以醇苯萃取完全後之三種柳桉材漿料或濾紙中，利用 Table 2 的漂白條件進行 C-E-D-E-D 五段漂白，比較五段

漂白之白度及 PC 價，藉以觀察樹脂全體及其小區劃（subfractions）對紙漿之漂白性及紙張白度安定性之影響。

5. 冷鹼萃取對紙漿之漂白性及紙張白度安定性之影響

取漂白漿料，在氮氣環境下分別以 0.3%、2.5%、5%、7.5%、10% NaOH 溶液 750 mL 處理 2 小時後再以 2 L蒸餾水洗滌後再以 10% 醋酸 750 mL處理 1小時。比較處理有無對漂白白度及 PC 價變化，藉以觀察冷鹼萃取後對紙漿之漂白性及紙張白度安定性之影響。

6. 木片之冷熱水處理對漂白性及紙張白度安定性之影響

將脫脂、未脫脂之紅柳桉木片或漿料經下列處理，而後加以煮漿，檢討萃取處理對之水溶物影響白度及白度安定性之影響。

(1) 冷水抽出：試料木片加入 50 倍量之蒸餾水，在 25 °C下浸漬 48 小時。

(2) 熱水抽出：試料木片加入50 倍量之蒸餾水，在沸騰水浴中處理 3小時。

經上述處理之木片再依製漿、漂白條件後所製漂白漿再測定白度及 PC 價藉以觀察木片中水溶物之抽取後對所得紙漿之漂白性及紙張白度安定性之影響。

7. 酸處理對漂白性及漂白紙漿白度安定性之影響

將未漂紙漿 20 g以1 L 0.1 N HCl，在 100°C 處理 30 min以去除紙漿中之金屬離子後，再以脫離子水充分洗淨、風乾後進行漂白試驗，比較有

Table 2. Conditions of the conventional 5-stage (C-E-D-E-D) bleaching sequence.

Treatment	Dosage (%)	Cons. (%)	Temp. (°C)	Time (hr)
Chlorination (Cl ₂)	kpa no. × 0.192	5	25	1
Extraction(E ₁)	2.5	10	70	1
Chlorine dioxide (D ₁)	1.0	10	70	2
Extraction(E ₂)	1.5	10	70	1
Chlorine dioxide (D ₂)	0.5	10	70	2

Conditions of O-Z-E-P-Y bleaching sequence.

	O (氧鹼)	Z (臭氧)	E (鹼萃)	P (過氧化氫)	Y (硫酸氫鈉)
Consistency (%)	10	35	10	10	5
Treatment temp. (°C)	110	室溫	60	80	60
Treatment time (min.)	60	2	60	100	20
Chemical	8 kg/cm ² O ₂ 0.1% Mg ⁺⁺ /MgSO ₄ 2% NaOH	1.5% -2.0% pH=2	2.0% NaOH	2% -4% H ₂ O ₂ 0.005% Mg ⁺⁺ /MgSO ₄ 0.5% NaOH 1% Na ₂ SiO ₃	0.8% Na ₂ S ₂ O ₄

Note : O : O₂, Z : O₃, E: NaOH, P: H₂O₂, Y: Na₂S₂O₄.

無處理紙漿之白度及 PC 價變化，藉以觀察酸處理對紙漿之漂白性及紙張白度安定性之影響。

8. 各漂白流程之漂白及漂白劑用量

(1) Z-E-D-E-D

臭氧 (Z) 之漂白條件：紙漿濃度 35%，室溫，O₃ 添加量 1.5% ~ 1.7%，其餘各段條件 E₁-D₁-E₂-D₂ 與 Table 2 之條件與藥品添加量同。

(2) O-Z-E-P-Y

依上表之條件進行紅柳桉硫酸鹽紙漿 O-Z-E-P-Y 漂白。

三、結果與討論

(一) 三種硫酸鹽紙漿之漂白性及白度安定性

Table 3 顯示三種柳桉樹在不同的蒸解度下，未漂紙漿經傳統五段漂白後有不同的漂白白度及 PC 價，低卡巴值紙漿有較佳之漂白性及白度安定性，其中黃柳桉及淺紅柳桉在不同之值下能漂白至約相等之白度 (83% 以上)，且白度安定性之差異亦不大，其 PC 價均在 74% 以下，白度安定性以 KP 紙漿而言尚稱良好。紅柳桉未漂漿在卡巴值 22 以上則漂白性有急劇下降趨勢，以傳統漂白只能漂至白度 77% 以下，卡巴值在 28 左右之未漂漿則漂白性呈更為下降之趨勢，漂白性隨未漂漿卡巴值之增加而變差，且 PC 價則

有相反之傾向 (Fig. 1)。以上述數據顯示紅柳桉未漂紙漿在一般五段 C-E-D-E-D 五段漂白條件下無法漂至理想之白度，顯示其具有難漂性之問題，同時漂白紙漿也有嚴重的回色問題發生。

(二) 抽出成分對漂白性及漂白安定性之影響

1. 樹脂成分 (醇萃抽出物) 對漂白性及白度安定性之影響

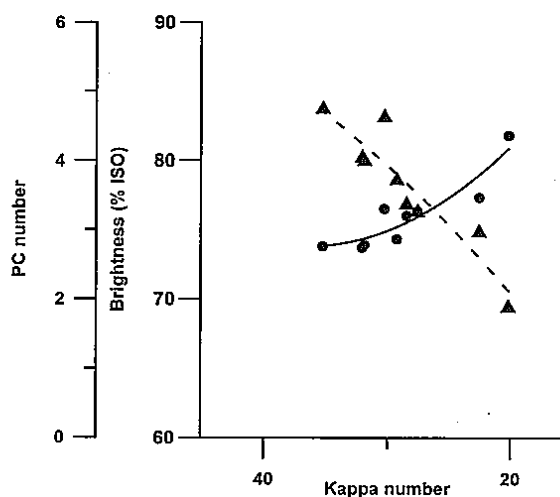


Fig. 1. Bleachability and PC number vs. kappa number of sulfate pulp from *Shorea albida* (red shorea). ●- brightness, -▲- PC number

Table 3. Bleachability and brightness stability of 3 shorea sulfate pulps.

	Kappa no.	Brightness	PC no.
<i>S. albida</i>	20.2	81.8	1.91
	29.3	74.3	3.74
	30.3	76.5	4.65
	35.3	73.8	4.77
<i>S. richetia</i>	17.4	85.3	1.01
	24.3	83.0	1.20
<i>S. polita</i>	15.4	86.0	1.36
	22.1	85.5	1.27
	25.1	84.0	1.74

Table 4 為未漂漿直接進行漂白及未漂漿經醇苯脫脂後再行漂白之比較結果。黃柳桉與淺紅柳桉脫脂漿與未脫脂漿有類似的漂白結果。白度有些微的提升，脫脂後之漂白漿的 PC 價分別降低 29.88% 及 27.71%。但未脫脂漂白漿料原有之白度已達堪用標準且具相當安定 PC 價（均在 1.5 左右），可以推論此二樹種之抽出成分不太影響漂白性及漂白漿之白度安定性。紅柳桉未漂漿經脫脂處理漂白後白度僅分別為 78.4% 及 77.5%，可以說沒有提升，其 PC 價減少與未漂漿之卡巴值有關，有 15% -23% 的減少，但其值仍相當高（高達 3.5 以上）。因此推論其影響因子除了醇苯抽出物外尚有其它因子，如木質素或其它極性較高之微量成分，如水溶性抽出物等。

2. 木片抽出與未漂漿抽出處理對漂白性及白

度安定性之影響

Table 5 A 為脫脂後木片再行蒸煮，B 為蒸煮後脫脂，C 為未處理漿料之紙漿經 C-E-D-E-D，五段漂白後之白度與漂白漿之 PC 價之情形。三樹種無論木片或未漂漿經醇苯抽出處理，漂白後紙漿白度有不同程度的提升，漂白漿之 PC 價亦有不同程度的降低。黃柳桉及淺紅柳桉而言，A 及 B 處理後漂白之漿料白度可達 85% 以上，二樹種 A 處理之 PC 價分別為 0.97 及 0.89，比 B 處理的 1.39 及 1.58 減低的更大。

紅柳桉高卡巴值未漂紙漿因其具難漂性之問題，漂白性更隨卡巴值之增加而變差，PC 價亦有相同之傾向。但低卡巴值紙漿經 A, B 處理之漂白性均有明顯的改善，顯示木片抽出物與未漂漿抽出物對漂白性及白度安定性之影響有不同程度的影響。經 A 處理卡巴值 20.15 之未漂漿漂白後白度高達 83.0%，PC 價也減少程度也相當大。高卡巴值試樣抽出對 PC 價減少影響程度遠大於白度提升。

綜合以上三樹種均顯示 A 處理較 B 處理有較佳之結果。推論三樹種之木片醇苯抽出物及未漂漿之抽出成分對漂白性及白度安定性有相當程度之影響，木片中之醇苯抽出物在蒸解過程中可能有某些變質，而其大部分在蒸解過程中溶出，小部分殘存漿中樹脂不易被醇苯抽出，導致其經抽出之紙漿較木片醇苯處理製得紙漿有較差的漂白性及白度安定性。

Table 4. Bleachability and brightness stability of extractive-free shorea sulfate pulps.

	Kpa no.	Brightness	PC no	PC reduction ²⁾	
<i>S. albida</i>	A ¹⁾	25.1	84.0	17.4	
	B ²⁾	25.1	84.5	1.22	29.88%
<i>S. richetia</i>	A ¹⁾	24.3	81.9	1.66	
	B ²⁾	24.3	83.0	1.20	27.71%
	A ¹⁾	27.3	78.3	4.58	
	B ²⁾	27.3	78.4	3.51	23.36%
	A ¹⁾	30.3	76.5	4.65	
	B ²⁾	30.3	77.5	3.92	15.70%

¹⁾ A: Control, B: Extractive-free pulp.

²⁾ PC reduction (%) = $\frac{A(\text{PC no.}) - B(\text{PC no.})}{A(\text{PC no.})} \times 100\%$.

Table 5. Effect of extraction of wood chips or pulps on bleachability and brightness stability.

		Kpa no.	Brightness	PC no.
<i>S. albidia</i>	A	20.1	83.0	1.39
		27.3	78.4	3.51
	B	25.3	78.2	2.18
		30.3	76.5	3.92
	C	22.2	81.8	1.91
		30.3	77.5	4.65
<i>S. richetia</i>	A	13.8	86.5	0.89
	B	21.5	83.1	1.58
	C	24.3	81.1	1.66
<i>S. polita</i>	A	14.7	87.1	0.97
	B	21.4	85.6	1.39
	C	25.1	84.0	1.74

Note: A: Wood chip extraction, B: Pulp extraction, C: Control.

(三) 木片醇苯抽出物對紙漿漂白性及白度安定性之影響

1. 木片醇苯抽出物之各區劃對白度安定性影響

如上節所示醇苯抽出物對白度安定性有相當程度的影響，因此將三樹種之樹脂或其各分劃部分如乙酸乙酯不溶部 (EtOAc insolubles)、中性部 (neutrals)、酸性部 (acids)、酚性部 (phenols) 等，分別以同一樹脂添加量添加於濾紙上觀察樹脂對白度及白度安定性之影響，結果如 Table 6。應用於添加樹脂之濾紙白度為 84.4% ISO，其 PC 價為 0.4，顯示濾紙具相當安定之白度安定性。在相同的添加量下添加後不再經漂白後直接評估其對白度及 PC 價的影響，紅柳桉樹脂並非顯示最大值。而以淺紅柳桉為最大。紅柳桉之樹脂在添加於濾紙上時以乙酸乙酯不溶部分，影響白度最大，大於全樹脂也最具不安定性。淺紅柳桉各樹脂分劃，對白度及白度安定性之影響也是乙酸乙酯不溶部大於總添加者，也有較高之 PC 價。黃柳桉則以酚性樹脂之添加導致最高的白度下降及高 PC 價，其次再為乙酸乙酯不溶部，由上述數據雖說尚不能推斷影響漂白為那一樹脂分劃，但可明顯斷定影響白度安定性較大的區劃，淺紅柳桉為乙酸乙酯不溶部，黃柳桉則為酚性樹脂及乙酸乙酯不溶部。

2. 醇苯抽出物各區劃添加於脫脂紙漿後對漂白性之影響

如上節所述，分別將同量之各種樹脂及其樹脂分劃 (subfractions) 分別加入脫脂紙漿，然後再以 Table 2 之漂白條件進行 C-E-D-E-D 五段漂白，其結果顯示如 Table 6。紅柳桉無論添加任何部分，其漂白性均差，只能達 76% ISO 左右，檢討其中影響白度及白度安定性則以酚性樹脂影響最大，在 1% 樹脂添加量下對白度及 PC 價之影響值分別為 3.7% 及 0.6%。為三樹種之最高值，顯示其難漂性質。淺紅柳桉及黃柳桉同樣的以酚性樹脂為影響漂白性及白度安定性最大之樹脂區劃。此試驗為木片醇苯抽出物中各區劃以一相同量對漂白性之影響，實際上木片蒸解後其殘留在紙漿抽出物之總量及各小區劃之百分比性質均不等，而且再添加之樹脂均分散於纖維之表面，容易在漂白過程中脫離，因此本結果僅顯示各樹脂區劃對白度及白度安定性之影響潛能的大小。紅柳桉之醇苯抽出物顯示較高之潛能，因而推論此等醇苯抽出成分亦為影響難漂性及白度安定性之因子。

(四) 木片逐次抽出對漂白性及白度安定性之影響

1. 木片及紙漿之逐次抽出

Table 6. Effects of alcohol-benzene extractives and their subfractions on bleachability and brightness stability.

		Alc-ben	EtOAc insols.	Neutrals	Acids	Phenols
<i>S. albidia</i>	B ¹⁾	10.8	19.5	3.0	8.8	12.0
	2)	0.9	0.2	0.6	0.3	3.7
	PC ¹⁾	0.8	1.4	0.5	0.2	0.7
	2)	0.1	0.1	0.5	0.4	0.6
<i>S. richetia</i>	B ¹⁾	20.8	27.5	2.9	18.8	8.1
	2)	1.4	2.2	1.6	0.7	2.4
	PC ¹⁾	0.8	0.8	0.4	0.6	0.3
	2)	0.2	0.2	0.2	0.0	0.5
<i>S. polita</i>	B ¹⁾	13.6	19.2	2.5	11.8	28.3
	2)	1.6	1.6	0.9	1.6	3.1
	PC ¹⁾	1.3	1.2	0.2	0.7	2.4
	2)	0.1	0.3	0.1	0.2	0.7

¹⁾ Changes of brightness or PC no. after extractives readdition (extractives addition: 1% on pulp).

²⁾ Changes of brightness or PC no. after extractives readdition and 5-stage bleaching (extractives addition: 1% on pulp).

上述結果顯示醇苯抽出物並非影響紙漿漂白性及白度安定性之唯一因子，極性大之抽出成分及半纖維素亦可能扮演一相當重要之角色，Table 7 為紅柳桉木片及未漂紙漿經苯-醇/苯-甲醇-丙酮/水一系列順次抽出之抽出結果。紅柳桉木片抽出物含量為 4.94% 含量很高，由於蒸煮去除了 82.03% 之樹脂，所以所剩之樹脂成分很低，然而這並不意謂著紅柳桉無樹脂障礙問題，因漿料中殘留抽出物成分集中於難以去除的苯，醇苯（中性成分）抽出成分，木片中苯，醇苯抽出物以製漿方法極難去除，其中所含之中性成分粘度極高，易造成樹脂障礙及白度穩定性不佳。

2. 苯，醇苯，甲醇，丙酮/水萃取物對紙漿漂白性及白度安定性之影響

Table 8 為紅柳桉未漂紙漿經苯，醇苯，甲醇，丙酮/水萃取後紙漿經五段漂白之漂白結果，顯示萃取後再行漂白其漂白性並沒有明顯的改善，PC 價則有些微的改善，經苯段萃取後其 PC 價有約 16.5% 之改善。再經醇苯萃取後則有 10% 左右之改善，緊接著甲醇萃取則沒有改善情形，再經丙

酮/水萃取單寧後則 PC 價有回升情形，此結果推論可能因萃取階段極性高之單寧成分被萃至纖維表面而引起顏色加深。

3. 苯，醇苯，甲醇，丙酮/水萃取物對紙漿白度及白度安定性之影響

在濾紙中加入紅柳桉之分段萃取之各抽出成分 1%~4%，觀察各樹脂成分對白度及 PC 價之影響情形。結果顯示添加後各樹脂成分對白度有不同程度之影響，雖添加之量對白度之影響有增大之傾向 (Figs. 2, 3)，按照樹脂中之成分含有率添加 1%~4% 在濾紙上後，其白度與 PC 價之變化與其依影響程度及含量計算之計算值相較有類似值 (Table 9)，顯示此實驗之信賴度及各影響因子沒有相乘性而僅有加成性質。

影響白度之程度依次為 甲醇抽出物 > 丙酮/水抽出物 > 醇苯抽出物 > 苯抽出物。對 PC 價之影響程度則依序為 甲醇抽出物 > 丙酮/水抽出物 > 苯抽出物 > 醇苯抽出物 (Figs. 2, 3)。

Table 7. Changes of extractives amounts of red shorea after sulfate pulping.

	Chip	Pulp ¹⁾	Reduction ²⁾
Benzene	0.637	0.305	52.19
Al-ben	2.167	0.313	85.56
MeOH	1.265	0.107	91.53
MeCOMe/H ₂ O	0.867	0.162	81.31
Total	4.936	0.887	82.03

¹⁾ Sulphate pulp with kappa no. 27.3.

²⁾ Percent on chip extractives.

Table 8. Effect of sequential extraction on bleachability and brightness stability of red shorea pulp.

Treatment	Kpa no.	Brightness	P.C no.
Control	22.6	79.5	2.848
B	22.6	77.8	2.371
B, M/B	22.6	79.3	2.076
B, M/B, M	22.6	78.9	2.085
B, M/B, M, A/W	22.6	79.9	2.465

Note: B: benzene, M/B: methanol/benzene, M: methanol, A/W: acetone/water.

Table 9. Effects of red shorea extractives on bleachability and brightness stability.

Solvent	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	PC no.
Filter paper	—	87.9	1.0	86.9	—	0.16
Calculated ¹⁾	—	77.7	10.9	75	11.8	0.63
Total extrs.	100	77.5	10.4	76.1	10.8	0.49
B	12.90	85.2	2.7	82.3	4.6	0.62
B/M	43.90	78.7	9.2	77.6	9.3	0.35
M	25.65	72.4	15.5	69.9	17.0	1.22
A/W	17.56	73.3	14.6	71.1	15.8	1.01

Note: (A): Percent on total extractives (%), (B): Brightness after 1% extrs. addition.

(C): Change of brightness after extrs. addition. (D): Brightness after aging.

(E): Difference of brightness of aged paper (after readdition of extrs.) with aged blank.

¹⁾ Calculated brightness = $87.9 - \Sigma(A) \times (C)$, Calculated brightness of aged paper = $86.9 - \Sigma(A) \times (E)$

Calculated brightness difference = $\Sigma(A) \times (C)$

Calculated brightness difference of aged paper = $\Sigma(A) \times (E)$

(五) 冷熱水抽出物對紙漿漂白性及白度安定性之影響

Table 10 為紅柳桉木片分別經冷熱水預處理及脫脂木片經冷熱水處理後再行製漿漂白之結果。脫脂(醇苯抽出後)木片經冷熱水處理者, 所得漿料之漂白性無論在白度及白度安定性均有某些程度的提升, 而熱水處理後在白度及白度安定性上均較冷水處理效果佳。僅以冷熱水處理木片亦有類似結果。就白度而言, 以脫脂木片經冷水處理後白度 80.4% ISO提昇 6.6% GE 最多, 然而

若顧及經濟及操作因素, 則以熱水處理木片所得紙漿白度 79.5% GE 最佳。若以 PC 價而言, 則以脫脂木片所製之紙漿再經熱水處理法較好, 其 PC 價減少率為 31.26%。若顧及經濟及操作因素, 則以冷水預處理之木片減少 26.07%最佳。木片經冷熱水處理後, 冷水可溶物影響PC價之程度只有 10%, 以脫脂木片之熱水抽出熱水可溶物則有 31.26% 之多。當以熱水預處理木片時, PC 價減少了 22.97%, 而以脫脂木片冷水處理時, 其 PC 價減少了 28.23%。可見紅柳桉低極性之樹脂成分

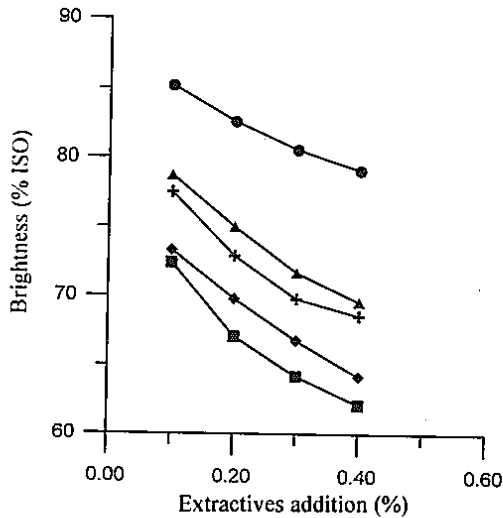


Fig. 2. Brightness of resulting pulps after additions of extractives and their subfractions.

Note: ● benzene, ▲ al-ben, ■ MeOH
◆ acetone/water, + total

(醇萃抽出物) 影響 PC 價不是特別大, 僅佔 23.47%。而脫脂木片經熱水處理時, 因其影響 PC 價之因子除醇萃抽出物外尚有熱水可溶物, 故 PC 價減低了 28.38%。

(六) 酸鹼處理對紙漿漂白性及白度安定性之影響情形

Table 11 為紅柳桉漂白漿經熱水處理及鹼萃處理後紙漿之白度及白度安定性之結果。就白度而言, 經 NaOH 處理後白度隨 NaOH 濃度增加而明顯增加, 其中 7.5% NaOH 處理後白度提昇 3.8% GE 最多, PC 價亦有類似傾向則以 10% NaOH 處理後減少 44.88% 最多, 但因其老化後白度皆較 7.5% NaOH 處理後低, 故以二者而論 7.5% NaOH 為最佳處理法, 則以 2.5% NaOH 處理後之白度 79.6% GE, PC 價減少 28.86 者為佳, 僅以熱水處理則減低了 PC 價 33.23% 之多, 在所有處理方法中以此法 PC 價減少最多, 若欲更加改善應可先以熱水處理後再行鹼萃以達更佳之結果。由上述結果推論其白度安定性改善之原因可能是因漿中水溶性樹脂成分或半纖維素 (細川, 1983), 及氯化有色物質 (Bergman, 1965)

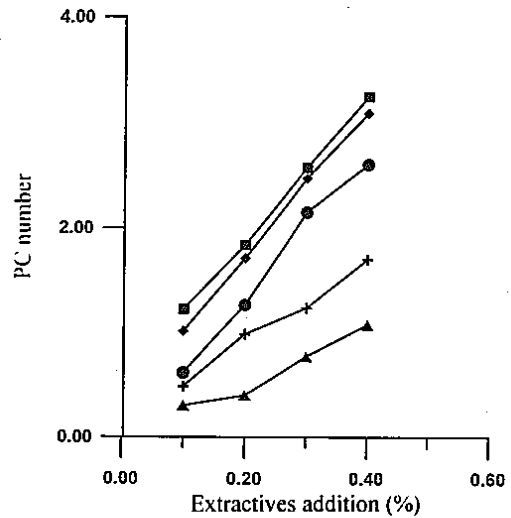


Fig. 3. PC numbers of resulting pulps after addition of extractives and their subfractions.

Note: same as in fig. 2.

被萃出所導致, 由此可推論紅柳桉紙漿中半纖維素應為影響紙漿之漂白性及回色之重要因子。漂白紙漿經冷鹼萃, 熱水及醇萃處理後紙漿之粘度有下降的趨勢, 且隨藥品量之增加而降低, 但處理前後並無很大差異。

Table 12 為 0.1 N 鹽酸處理漿料後漂白紙漿之白度及白度安定性之改善結果。以鹽酸去除酸可溶性金屬鹽離子及少數纖維素及半纖維素的降解物質後, 不論未漂漿之蒸解度其白度皆提昇了 3% ISO 左右, 且其 PC 價亦減少了 10.22%~12.34%, 說明金屬離子亦是影響白度及白度安定性之一因子。

(七) 漂白流程對紙漿漂白性及白度安定性的影響

Table 13 為進行紅柳桉紙漿之結果, 以各種漂白流程在 C-E-D-E-D 之漂白流程之第一段以部份二氧化氯取代氯氣, 其漂白 (Cl₂/ClO₂ = 7/3, 5/5) 性則有相當程度的改善。無氯元素漂白法 (element chlorine free; ECF) 在臭氧添加量 1.7% 的條件下則漂白性完全能改善。O-Z-E-P-Y 漂白流程亦能有效的改善難漂性及白度安定性。以各漂白流程改善難漂性之原因將另謄論文探討。

Table 10. Effects of water extraction of chips on bleachability and brightness stability.

Treatment	Kpa no.	Brightness	PC no.	PC red. (%)
Control	27.3	78.3	3.28	—
A	25.1	76.7	2.95	10.21
B	25.9	79.5	2.53	22.97
C	27.3	78.4	2.51	23.47
D	21.5	80.4	2.35	28.23
E	25.8	79.0	2.35	28.38

Note: A: Cold water extr., B: Hot water extr., C: Extractives-free chip, D: Cold water extr. of extractives-free chip, E: Hot water extractives-free chip, PC red.: PC number reduction.

Table 11. Effect of hot water and alkaline extraction on brightness and brightness stability of red shorea bleached pulp.

	Kpa no.	Brightness	PC no.	PC red. ²⁾ (%)
Control	27.3	76.3	3.28	—
Hot water ¹⁾	27.3	71.5	2.19	33.23
0.5% NaOH	27.3	78.4	3.51	-7.01
2.5% NaOH	27.3	79.6	3.26	0.06
5.0% NaOH	27.3	81.4	2.87	12.50
7.5% NaOH	27.3	82.1	2.62	20.12
10% NaOH	27.3	81.4	2.53	22.87

¹⁾ 100 °C.

²⁾ PC red.: PC number reduction.

Table 12. Brightness and brightness stability of red shorea pulp after acid treatment.

	Kpa no.	Brightness	PC no.	PC red. (%)
A	22.6	77.3	2.99	—
B	22.6	80.3	2.62	12.34
A	32.1	73.7	4.07	—
B	32.1	76.4	3.65	10.22

Note: A: Control. B: After acid treatment, pulps were processed with conventional bleaching.
PC red.: PC number reduction.

Table 13. Brightness and brightness stability of red shorea pulps with different bleaching sequences.

Sequence	<i>S. albida</i>	<i>G. arborea</i>
A	77.0 (4.09)	87.0 (1.91)
B	83.1 (2.28)	88.3 (1.55)
C	82.2 (2.14)	87.7 (1.45)
D	87.1 (1.28)	92.0 (1.05)
E	81.3 (1.39)	82.7 (1.17)

Note: A: C-E-D-E-D, b: C/D(7/3)-E-D-E-D. C: C/D(5/5)-E-D-E-D. D: Z-E-D-E-D. E: O-Z-E-P-Y. (): PC number.

四、結論

評估南洋材三種柳桉材—黃柳桉 (*Shorea polita*)，淺紅柳桉 (*Shorea richetia*)，紅柳桉 (*Shorea albida*) 硫酸鹽紙漿之漂白性及白度安定性，並探討各影響因子，半纖維素因子、金屬離子因子對紅柳桉硫酸鹽紙漿難漂白性及漂白紙漿回色之影響，同時檢討其改善方法。綜合試驗結果如下：

1. 三種硫酸鹽紙漿料經傳統 C-E-D-E-D 五段漂白後白度而言，黃柳桉，淺紅柳桉紙漿漂白後白度皆在 83% 以上，不具難漂性。紅柳桉紙漿漂白後白度僅 73%-78%，白度偏低具相當難度之漂白性，隨未漂漿卡巴值之升高而難漂性增高，未漂漿卡巴值在以 20 以下則無難漂性之問題發生。
2. 三種漂白紙漿之白度安定性，黃柳桉，淺紅柳桉之 PC 價低，白度安定性較佳。紅柳桉之 PC 價較高 (1.91 - 4.65)，其值隨未漂漿卡巴值之升高而升高，白度安定性不佳。
3. 影響紅柳桉硫酸鹽紙漿漂白性的因子有白度低下及其白度不安定原因，可推論如下：
 - (1) 就樹脂成分而言，先抽除樹脂後再蒸煮之漿料，其漂白漿白度提升達 83% ISO，PC 價也降低至 1.39，故木片中樹脂對白度及白度安定性有有相當程度之影響。未處理木片煮漿後脫脂，漂白後其白度提升較少，其 PC 價降低率也較小，顯示木片中醇苯抽出物在蒸解反應有某些變性，大部份溶出後殘存之小部分不易被醇苯抽出，而影響其白度及白度安定性。在醇苯抽出物中影響漂白度因子，經添加試驗之結果，推論為酚性成分為最大，影響白度安定性之因子為乙酸乙酯不溶部及酚性部。
 - (2) 依逐次抽出 (苯、醇苯、甲醇及丙酮/水) 抽出物之再添加試驗結果，顯示各抽出成分對漂白性及漂白漿白度安定性之影響程度，以極性較優者，即甲醇

抽出物，丙酮/水抽出物有較大的影響能。全抽出物對漂白性與 PC 價之影響程度依其逐次抽出物，佔整個抽出物含量百分比相乘之計算值，有類似的結果。

- (3) 就木片冷熱水抽出物而言，木片抽除熱水溶物後蒸煮漂白，白度較高。若以 PC 價影響度而言，熱水處理後能降低 22.97% PC 價，冷水只降低 10.21%。
- (4) 半纖維素對漂白漿之白度影響極大，經冷鹼萃處理將其除去後白度約提升 4%。對 PC 價之影響亦很大，冷鹼萃取處理後 PC 價減少 37%~42%，可見漂白漿中之半纖維素為造成難漂白性及白度安定性之一重大因子。並推論此原因為蒸煮後未漂漿中有較高木質素-碳水化合物錯合物 (LCC) 含有率所導致。
- (5) 就金屬離子而言，經鹽酸處理後白度皆提升了 3%，PC 價也減少了 10.22%~12.34%，可見其為白度及白度安定性之一大變因。
4. 在 C-E-D-E-D 五段漂白的第一段的氯氣漂白段二氧化氯取代，部份的氯氣的漂白流程中，可改善紅柳桉的最終白度及白度安定性。各紙種紙漿白度可提升至 ISO 83% 以上，PC 價可降至 2.0 左右。
5. 以臭氧 (Z) 段取代氯氣 (C) 段的漂白流程 Z-E-D-E-D 及 Z-E-C / D-E-D，以臭氧添加量 1% 即可達到傳統五段漂白的水準，超過此量則可改善難漂漿的漂白性，但對漂白紙漿的黏度及白度安定性有所影響。

引用文獻

- 張豐吉 1981 南洋材之紙漿製造。漿與紙雜誌 (2): 17-21。
- 張豐吉 1981 南洋材之紙漿製造。漿與紙雜誌 (3): 11-15。
- 蘇裕昌、谷雲川 1990 九種印尼產闊葉樹材製漿適性之評估。中華林學季刊 23(4): 69-81。

- 蘇裕昌、羅平定、谷雲川 1992 南洋材製漿適性之研究(第一報)三種柳桉材 (*Shorea* spp.) 製漿適性及樹脂障礙之形成。林業試驗所研究報告季刊 7(3): 273-289。
- 蘇裕昌 1995 難漂漿之低污染漂白流程。國科會專題計畫研究報告。
- 宇左見國典 1979 熱帶パルプ化。紙パルプ技術タイムス 24(6): 1-13。
- 香山疆 1984 南洋材のパルプ化。紙パ技協誌 38(4): 466-475。
- 秋本宏樹、住本昌之 1980 ペーパーパルプ製造時の温帯材成分の舉動(第一報)---晒シクラフトパルプ白色度の低下させる抽出成分について。木材學會誌 26(5): 347-357。
- 細川純 1983 オゾン漂白パルプ色戻りに關する研究(第四報)。木材協會誌 29(10): 716-721。
- 細谷修二 1985 化學パルプのオゾンによる無公害漂白。紙パルプ技術タイムス 28(11): 38-46。
- 近藤民雄 1982 牛皮紙漿之樹脂障礙。漿與紙 (3): 19-26。
- 近藤民雄 1982 南洋材牛皮紙漿之樹脂障礙。漿與紙 (4): 21-24。
- Allison, R. W. 1982. Efficient ozone and peroxide bleaching of alkaline pulps from *Pinus radiata*. *Appita* 36(7): 42-47.
- Allison, R. W. 1983. Production of bleached softwood pulp by low pollution process. *Wood Sci. Technol.* 17: 129-137.
- Bergman, J. 1965. Yellowing of pulp extractives. *Svensk Papperstidning* 9(5): 339-347.
- Gall, R. J., H. D. Partridge, D. J. Jaszka, and G. R. Roseman. 1976. Sequential chlorination — on the environment. *Tappi Journal* 59(4): 122-125.
- Liebergot, N., B. V. Lierop, and B. C. Garner. 1984. Bleaching a softwood kraft pulp without chlorine compound. *Tappi Journal* 67(8): 76-80.
- Su, Y-C., Tanaka, H., and Sumimoto, M. 1983. Pitch Problems in Making Japanese Paper Thirdrd ISWPC Proceedings, Vol.1.4 198-203. Toyko, Japan.
- Voss, R. H., J. T. Wearing, and A. Wong. 1981. Effect of softwood chlorination condition on the formation of toxic chlorinated compound. *Pulp and Paper Canada* 82(2): 97-103.
- Wong, Al., M. L. Bourhis, R. Wostradowski, and S. Prahacs. 1978. Toxicity, BOD and color of effluents from novel bleaching processes. *Appita* 31(7): 41-46.