

# 原料對於紙張耐久性之影響

李鴻麟 張上鎮 谷雲川

## 摘要

紙張極易受到外界環境因子影響而劣化，減少其使用與保存年限，因此，如何延長紙張壽命已是現今紙業界研究的重要課題之一。

本試驗目的旨在探討不同原料對於紙張劣化性質的差異，進而做為日後選材憑依。試驗項目包括利用日光燈、人工促進耐侯試驗箱、恆溫恆濕箱等方法加速紙張劣化，測試的性質包括：表面顏色的改變、pH值、1%氫氧化鈉可溶物量、裂斷長、耐摺力，表面微細構造觀測、紅外線光譜分析、纖維素分子量變化分析及木質素含量測定等。試驗結果顯示：未漂白紙張劣化後，紙張表面產生酸化作用使pH值逐漸下降。1%氫氧化鈉可溶物量、色差值與紙張劣化時間成正相關，而裂斷長、耐摺力與紙張劣化時間成負相關。未漂白紙張劣化後其強度保留率之相對關係為：相思樹>杉木>稻草>麻竹，而紙張劣化反應速率之相對關係為：麻竹>稻草>杉木>相思樹；紙張劣化後表面顏色改變之相對關係為：相思樹>稻草>杉木>麻竹，其他有關性質之變化與比較在本文中一一加以探討。

**關鍵詞：**紙張劣化、裂斷長、耐摺力、色差值、表面微細構造、紅外線光譜、分子量。

李鴻麟、張上鎮、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。

## The Effects of Raw Material on Paper Durability

Hong-Lin Lee Shang-Tzen Chang and Yun-Chuan Ku

### [Summary]

Paper is affected by environmental factors which reduce its permanence. How to maintain its durability thus become a main focus of pulp and paper industry. The objective of this research is to investigate the effects of raw material on paper durability. Papers were separately exposed to three different conditions, i. e., under fluorescent lamps, under xenon lamp weatherometer chamber and in temperature & humidity test chamber. The changes in paper properties including surface color, pH value, 1% NaOH extraction, breaking length, folding endurance, surface microstructure, chemical structure, cellulose molecular weight distribution and lignin content were monitored. The experimental results reveal that acidification occurs in unbleached paper surfaces during accelerated aging and leads to decreased pH value. One-percent NaOH extraction and color difference are proportional to accelerated aging time, but breaking length and folding endurance are in inverse proportions. After accelerated aging, the strength retentions of four unbleached papers in decreasing order are: Taiwan acacia (*Acacia confusa* Merr.) > China fir (*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook) > rice straw (*Oryza sativa* Linn.) > ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus* Munro.); the relative reaction rates of papers are: ma bamboo > rice straw > China fir > Taiwan acacia; the surface color changes of aging paper in

1989年4月送審

1989年6月通過

主審委員：王益真  
蘇裕昌

decreasing order are: Taiwan acacia > rice straw > China fir > ma bamboo. In addition, the effects of exposing papers made of the four different raw materials to accelerated aging conditions on the changes of chemical structure, cellulose molecular weight distribution and surface microstructure are also compared and discussed in detail.

**Key words:** accelerated aging of paper, breaking length, folding endurance, color difference, chemical structure, surface microstructure, molecular weight.

Hong-Lin Lee, Shang-Tzen Chang, Yun-Chuan Ku. 1989. The Effects of Raw Material on Paper Durability. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series. 4 (3): 137-152

## 一、緒 言

人類思想文明的急速發展與傳播，實源於中國發明了紙，使得思想的精髓得以方便記載與流傳，然而，亦隨著工業技術的精進，造紙工藝上有著明顯差異。從以往使用木質素含量低的棉、麻、樹皮等原料，以溫和條件造紙，到產業革命後，因社會進步繁榮，紙需求量遽增，傳統的手工抄紙已無法滿足需求量，代之的是長網紙機的使用，及大量使用木材為原料。

由於原料本身在製漿過程中係採用高溫、高壓之劇烈條件，纖維在理化性質上已產生了極大的變異，兼之採用酸性上膠法造紙，紙張在日後的使用環境下，極易受到外界的光、溫度、濕度等大氣因子影響，致使顏色改變、纖維素產生酸加水分解及非還原性末端基脫離而導致纖維間結合強度降低等均遠較傳統造紙方法嚴重，(白田誠人, 1985; 尾關昌幸等, 1985) 因此，如何減少紙張劣化程度，已是造紙界中研究的重要課題。改善紙張劣化的方法諸如：以中性上膠法取代酸性上膠法；降低紙張保存環境中的溫度、濕度；將紙張儲存在減壓真空乾燥器內並通入二乙基化鋅 ( $Zn(C_2H_5)_2$ ) 等方法(白田誠人, 1985)，均為研究範圍之一。

本試驗就造紙中最重要的原料問題加以探討，以不同原料在製漿造紙後，放置於不同條件下加速劣化，進而由紙張變化的性質，做為日後選材之參考，又為了避免漂白作業中各條件因子之影響，本試驗先針對未漂白紙進行研究。

## 二、材料與方法

### (一) 試驗材料

本試驗所使用的材料計有杉木 (*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook, 俗稱 China fir), 麻竹 (*Dendrocalamus latiflorus* Munro.

, 俗稱 ma bamboo), 相思樹 (*Acacia confusa* Merr., 俗稱 Taiwan acacia), 稻草 (*Oryza sativa* Linn., 俗稱 rice straw) 等四種，分別以硫酸鹽法 (sulfate pulping process) 製漿 (製漿條件與紙漿性質如 Table 1) 製漿後再經過荷蘭式打漿機 (Hollander beater), 將紙漿打至游離度 (freeness)  $400 \pm 20$  ml, 依照 TAPPI 205 os-71 標準方法抄造基重  $60 \text{ g/m}^2$  紙張。

### (二) 試驗方法

將四種不同原料之紙張，分別放置於下列環境中進行試驗：

1. 人工促進耐候試驗箱 (weather ometer, Atlas Electric Devices Co. model Ci-35)；燈源為水冷式氙弧燈 (xenon long arc water cooled lamp)，燈管係以硼珪內層濾光玻璃 (borosilicate inner filter) 與鈉鈣外層濾光玻璃 (soda lime outer filter) 組合而成，其能量分佈曲線如 Fig. 1，此種燈源係模擬太陽光穿透玻璃之光線，照光時間為每日 24 小時，連續照光，黑板 (black panel) 設定溫度為  $50^\circ\text{C}$  或  $60^\circ\text{C}$  兩種條件，照射度 (irradiance) 設定為  $0.35 \text{ W/m}^2/\text{nm}$  (在  $340 \text{ nm}$  波長處)，相對濕度控制為 75%，耐久性試驗在經過 1 小時，5 小時，10 小時，50 小時，100 小時，250 小時照光後，分別取出試樣並測定各性質之變化。

2. 日光燈照射：燈架之規格為  $130 \text{ cm}$  (長)  $\times$   $80 \text{ cm}$  (寬)  $\times$   $40 \text{ cm}$  (高)，其內裝設四盞東亞牌 40W 日光燈，試片與燈距為  $10 \text{ cm}$ ，燈架內之溫度經測量為  $35 \pm 3^\circ\text{C}$ ，每 1000 小時更換日光燈，照射後於 1 週，4 週、8 週、12 週、24 週時，取出試樣並測定各性質之變化。

3. 恆溫恆濕箱 (temperature & humidity test chamber)：將試樣放置於恆溫恆濕箱中，設定溫度與濕度為  $60^\circ\text{C}$ 、 $< 5\% \text{ RH}$  或  $60^\circ\text{C}$ 、 $75\%$

RH兩種條件，連續放置 100小時、250 小時後，取出試樣測定各性質之變化。

(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,  $\Delta E^*$ )，白度保留率 (brightness retention, %) 表示之。

$$\Delta E^* = [(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2]^{1/2}$$

$\Delta E^*$  : 色差值

$L_o^*, a_o^*, b_o^*$  : 未照光紙張之  $L^*, a^*, b^*$  值

$L_t^*, a_t^*, b_t^*$  : 經過 t 時間照光後紙張之  $L^*, a^*, b^*$  值

$$B.R. (\%) = Y_t / Y_o \times 100\%$$

B.R. : 白度保留率 (brightness retention)

$Y_o$  : 未照光紙張表面之白度

$Y_t$  : 經過 t 時間照光後紙張表面之白度

2. 紙張 pH 值測定

依照 TAPPI T 509 os-77 標準方法測定

3. 1% NaOH 可溶物之抽出

依照 TAPPI T 212 os-76 標準方法測定

4. 木質素含量測定

可分為木質素殘渣 (Klason lignin) 與酸可溶木質素 (acid soluble lignin) 兩種測定方法，前者係依照 TAPPI 222 os-74 標準方法測定，後者則是取前者濾過之澄清液，置於紫外線光譜儀 (ultraviolet spectrophotometer, Jasco UVIDE-650) 下，測定溶液在 205 nm 波長處之吸收度 (absorbance) 再依照下列公式計算。

$$\text{酸可溶木質素含量}(\%) = \frac{A}{110} \times \frac{D \times V}{1000 \times W} \times 100\%$$

A : 吸收度, D : 稀釋倍數, V : 溶液總體積  
W : 試樣絕乾重

5. 紅外線光譜分析

將經過劣化處理的試樣，以解剖刀輕輕的刮下表層使成粉末狀碎屑，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，所測定的光譜圖範圍為 1900—700  $\text{cm}^{-1}$ 。

6. 纖維素分子量變化分析

將經過劣化處理的試樣，以解剖刀輕輕刮下表層纖維使成粉末碎屑，然後根據 Ekmanis & Turbak (1986) 的方法分析纖維素的分子量。將適當的粉末樣品溶於二甲基乙醯胺 (N,N-dimethyl-acetamide) / 0.5% 氯化鋰 (LiCl) 溶劑中，配成 0.05% 濃度，同時以聚苯乙烯 (polystyrene) 做為標準品，配成 0.1% 濃度，然後置於凝膠滲透層析儀 (gel permeation chromatography, Waters) 分析其分子量分佈。

7. 紙張強度測定

將試樣放置於溫度 20°C，相對濕度 65% 之恆溫恆濕室內，一天後，依照 TAPPI T 511 su-69, T 494 om-81 標準方法，分別測定紙張之裂斷長與耐摺力，每種試樣分別測試十五次，再計算其平均值。

Breaking Length Retention (B. L. R.)

: 裂斷長保留率

$$B.L.R (\%) = B_t / B_o \times 100\%$$

$B_o$  : 未經過劣化處理紙張所測得之裂斷長

$B_t$  : 經過 t 時間劣化處理後紙張所測得之裂斷長。

Folding Endurance Retention (F. E. R.)

: 耐摺力保留率

$$F.E.R. (\%) = F_t / F_o \times 100\%$$

$F_o$  : 未經過劣化處理紙張所測得之耐摺力。

$F_t$  : 經過 t 時間劣化處理後紙張所測得之耐摺力。

8. 微細構造觀測

紙張微細構造變化係採用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 進行檢視，本試驗所使用的掃描式電子顯微鏡係 Hitachi 製 Model S-520，以 20 KV 進行觀測，試片均先予充分乾燥，然後再以離子濺鍍器 (ion sputter, Eiko Engineering, Model IB-2)，在試片表面塗上一層薄薄的金箔 (gold gild)，再進行觀

測。

### 三、結果與討論

#### (一)紙張表面顏色變化

紙張極易受到外界環境因子影響，而使表面顏色發生改變，未漂白紙張中由於含有較多的木質素，加上木質素易於吸收紫外光，產生光氧化作用，因此在紙張表面顏色變化上比較顯著。各種紙張經人工加速劣化後的結果顯示，未漂白紙張在照光後，紙張的白度保留率與色差值已明顯地改變，此結果顯示紙張的劣化可由紙張表面顏色的變化得到訊息。

比較溫度對於紙張表面顏色變化之影響，由Fig. 2、3中可明顯看出經60°C劣化後的紙張其色差值與白度保留率均大於50°C者，這表示溫度對於紙張表面顏色變化的影響極大，且溫度高者變化愈大。又由Fig. 2、4中比較光源對於紙張表面顏色變化之影響，紙張經過水冷式氙弧燈(xenon long arc water cooled lamp)照光250小時後之色差值，與紙張放置於日光燈下照射24週後之色差值相若，可見以水冷式氙弧燈照射其劣化情形較日光燈者嚴重，而光源不同則其對於紙張表面顏色變化之影響亦異。此外，濕度對於紙張表面顏色變化之影響亦大，由Table 2中可明顯看出，在相同劣化溫度下濕度較大者，其白度保留率與色差值之變化均大於濕度低者，這結果表示紙張在高濕度的環境下，對於紙張的性質影響較大，不利於紙張之儲存(臼田誠人，1984)。由以上試驗結果可得知，外界的環境對於紙張表面顏色變化之影響極大，欲減少紙張之變色，實宜審慎控制儲存環境。

比較四種紙張對於表面顏色的變化關係，由Fig. 2、4之色差值與Fig. 3、5之白度保留率可明顯的看出，未漂白紙張中以相思樹、稻草改變值最大，杉木其次，麻竹最小；雖然麻竹與相思樹紙漿中的卡巴值(Kappa No.)相近(分別為22.51、21.88)，但對於顏色的改變卻迥異，其原因可能是相思樹含有較多之Si等微量無機元素，這些元素是光敏感物質(photosensitizer)，在紙張劣化過程中，吸收能量轉換給纖維素，加速劣化反應，因而相思樹的表面顏色變化比較明顯。(Hon, 1981; Mckellar and Allen, 1979; 張上鎮、李鴻麟, 1989)

#### (二)1%NaOH可溶物量與pH值

紙張在劣化過程中，因為受到酸加水分解與熱分解等反應(Luner, 1988; 臼田誠人, 1985)，致使纖維的分子量逐漸降低，纖維間的結合強度因而亦逐漸降低。由Fig. 6與7所顯示，1% NaOH可溶物量隨著劣化時間增長而增加，且照光溫度高者溶出量愈多，此結果顯示劣化溫度高者，紙張破壞比較嚴重，紙張劣化速度較快，因此而有較大的溶出量。四種紙張中以稻草與麻竹溶出量較多，而杉木與相思樹較少，這結果顯示稻草與麻竹在紙張劣化過程中，其劣化程度可能較杉木及相思樹嚴重。

紙張劣化過程中由於酸化作用，產生了羧酸類及巰基類衍生物質(Desai, 1970)，因此，其pH值將隨著劣化時間增長而降低，劣化溫度高者其酸化愈嚴重，pH值將愈低，四種原料經劣化後的pH值變化關係如Fig. 8與9，由圖中可知稻草與麻竹在相同劣化條件下其pH值較杉木與相思樹高，這表示杉木與相思樹未漂白紙受光劣化而產生的羧酸類及巰基類衍生物質含量較多，因此其pH值較小。

#### (三)木質素含量與紙張劣化

木質素是一種光不安定的物質，極易在富含紫外光的環境下，吸收紫外光能，產生一連串的化學變化。未漂白紙張中由於含有較多的木質素，因此受到光的劣化與色變，將遠較漂白紙張嚴重。使紙張產生劣化與色變的主因是：木質素的發色基團(chromophores)吸收光能，而後在氧氣的作用下，產生了光氧化的化學變化，紙張因而產生劣化與色變(林耀瑞, 1983; 張上鎮, 1985)。試驗結果由Table 3可見：未漂白紙張在經過照光後，隨著照光時間之增長，木質素殘渣含量(Klason lignin)顯著減少，且溫度高者變化更明顯。同樣的，由酸可溶木質素含量分析：隨著照光時間之增長，酸可溶木質素含量逐漸增加，且溫度高者含量較多，由此可知在紙張劣化過程中，光與熱對於木質素的劣解具有促進作用。由Fig. 3、5中可察見，未漂白紙張的白度隨著照光時間之增長明顯地增加，由此可見光線對於未漂白紙張具有漂白作用，吾人可選擇適當的光源以進行紙漿之漂白(Green, 1986)。

#### (四)紙張表面化學成分變化

木質材料很容易受光影響產生光化學鏈鎖反應 (photochemical chain reactions) (張上鎮, 1985; Kringstad, 1969), 而導致化學組成之變化。四種不同原料所抄造的未漂白紙, 以解剖刀將其表面纖維刮成粉末後與溴化鉀均勻混合製成薄片, 經由紅外線光譜分析便可知其表面之化學變化。Fig. 10 為杉木未漂白紙在60°C、75%相對濕度之人工促進耐侯試驗箱經過50、100與250小時照光試驗後之紅外線光譜分析圖, 杉木未漂白紙之卡巴值 (Kappa No.) 經分析為32.51, 這表示未漂白紙仍含有些許殘存的木質素, 故 Fig. 10 A 中位於1510  $\text{cm}^{-1}$ 處仍有一微弱吸收峯出現, 經過50小時照光後, 此吸收峯即消失了, 這表示未漂白紙表面殘存的木質素受光之影響而破壞。再比較Fig. 10A 與Fig. 10.B的光譜得知, 杉木未漂白紙經過50小時照光後, 紅外線光譜在1725  $\text{cm}^{-1}$  處出現一額外的吸收峯 (Fig. 10 B), 以肩帶 (shoulder) 的方式附於1640  $\text{cm}^{-1}$  寬廣的吸收帶上, 此1725  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峯為羧酸類或羰基類劣化衍生物之特性吸收峯, 再由pH值的降低 (Fig. 8) 可證實紙張劣化過程中有羧酸類衍生物的產生。又1725  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峯隨著照光時間的增長而變得更加明顯, 經過 250 小時後, 1725  $\text{cm}^{-1}$  吸收峯相當強 (Fig 10D), 這表示劣化衍生物的含量隨照光時間的增長而增加。另外三種原料所製得的未漂白紙經過照光試驗後, 其化學成分變化均與杉木的類似, 於 1725  $\text{cm}^{-1}$  處均出現額外的吸收峯, 且吸收強度均隨照光時間之增長而增強。

Fig. 11為四種原料未漂白紙經過250小時照光後之紅外線光譜圖, 比較位於1725  $\text{cm}^{-1}$  吸收峯的強度得知, 以杉木製得之未漂白紙受光劣化而產生羧酸類或羰基類衍生物之含量最多, 故使得其 pH 值降得最烈 (Fig. 8), 而由 Fig. 11D 得知, 1725  $\text{cm}^{-1}$  吸收峯的強度最弱及 pH 值之變化較為緩和, 可說明以稻草製得之未漂白紙受光劣化而產生羧酸類或羰基類衍生物之含量最少。

#### 四 纖維素分子量變化

隨著紙張逐步劣化, 其內部纖維之分子量分佈情形亦有所不同。四種不同原料所抄造的未漂白紙, 以解剖刀將其表面纖維刮成粉末後, 溶於二甲基乙醯胺 / 0.5 % 氯化鋰溶劑中, 經由凝膠滲透層析儀分析便可知其分子量分佈情形。分析的原理係利

用溶質分子大小在管柱中 (column), 溶質愈小則愈能穿入膠體之孔隙, 而後在孔隙中滯留一段時間, 故流出較慢, 反之, 分子愈大者愈不能進入膠體之孔隙, 所以很快就流出管柱, 利用這原理, 比照標準品的分子量與滯留時間 (retention time) 關係, 計算出試樣的分子量分佈。Fig. 12 是以聚苯乙烯做為對照所測試得到之四種不同原料紙張未照光與照光 250 小時分子量的分佈圖。比較四種原料纖維素之分子量分佈, 相思樹、麻竹與稻草的分子量分佈呈現雙峯, 而纖維素之平均分子量則以杉木的為最大, 非均勻性指數 (polydispersity,  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) 以杉木的最小 (4.84), 而相思樹的非均勻性指數為最大 (6.67)。比較照光前後分子量的分佈曲線得知, 無論何種原料, 照光後曲線均由左向右移動, 亦即分子量大的物質減少, 而中、低分子量的物質增多, 此結果亦可由重量平均分子量 (weight average molecular weight,  $\bar{M}_w$ ) 與數量平均分子量 (number average molecular weight,  $\bar{M}_n$ ) 的減少得到印證, 顯然的紙張表層之纖維素受到光的影響而劣化, 其平均分子量均降低。又四種原料在經過 250 小時照光後其分子量分佈均變得較為寬廣, 非均勻性指數均變大, 其中以杉木未漂白紙之變化最為明顯, 由未照光的 4.84 改變為 6.79, 顯然的杉木未漂白紙表層纖維素受光影響而產生較嚴重的劣化分解。

#### 四 紙張強度變化

纖維與纖維間游離的羥基所形成的氫鍵是構成紙力的主要因子。紙張在劣化過程中, 因為受到酸加水, 熱分解等反應作用, 分子內逐漸脫水與形成複合體, 致使羥基數目減少, 紙力因而逐漸降低 (白田誠人, 1984)。各種紙力對於劣化的敏感程度尤以耐摺力最突出, 由耐摺力的對數值與時間呈線性關係中, 可以求得反應速率常數 (rate constant) K 值, 以判斷紙張間相對之劣化程度 (Roberson, 1976; Browning and Wink, 1968)。試驗結果如 Table 4 及 Fig. 13、14、15、16, 由 Table 4 中可見麻竹與相思樹之未漂白紙張, 其未照光紙張之反應速率常數值明顯的小於照光者, 亦即紙張經過照光後使反應速率加快, 減少了紙張的保存與使用期限。又以不同光源進行比較, 紙張經水冷式氬弧燈照射後, 其反應速率常數值較以日光燈照射者大, 足見光源對於紙張保存具有極大影響。再比較溫度

與濕度變化情形可見，劣化溫度、濕度高者其反應速率常數值亦大於低溫、低濕者，因此，紙張的保存實以低溫、低濕為宜(白田誠人，1984)。

四種原料紙張經劣化後，由未漂白紙張之反應速率常數值與紙力保留率(裂斷長與耐摺力)可明顯的看出麻竹的劣化速度最快，其紙張保存與使用期限將最短；稻草則其次，而相思樹與杉木則較佳。由以上紙力變化情形可知：原料與紙張的保存及使用期限具有極大相關，日後欲使紙張保存地長久些，必需謹慎選擇造紙之原料。

#### (二)微細構造觀測

使用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察紙張，可進一步瞭解劣化過程中紙張的變化情形，由 Fig. 17 中可以明顯的發現未漂白之麻竹紙張在經過照光 50 小時後(Fig. 17B)，纖維表面出現點狀物質，照光 250 小時後則小點分佈愈密(Fig. 17C、D)，可見紙張劣化過程是由纖維的表面逐漸向內，經過長時間劣化後而使得紙張嚴重破壞，其他三種紙張劣化結果亦同。由電子顯微鏡的觀測亦可做為評

估紙張劣化情形之參考。

## 四、結 論

紙張易受外界環境因子影響而逐步劣化，劣化速度，表面顏色與其他理化性質的變異因選用材料而異，綜合本試驗所測試項目得到下列結論：

(一)外界環境因子對於紙張劣化的影響甚鉅，要延長紙張使用期限，其使用或保存環境宜審慎加以控制之。

(二)紙張經過劣化後，酸化作用使 pH 值下降，降低最大者為杉木，相思樹次之，麻竹與稻草最小。1% NaOH 可溶物量以稻草最多，麻竹次之，杉木與相思樹最少。

(三)四種紙張劣化的反應速率關係大致為：麻竹 > 稻草 > 杉木 > 相思樹。

(四)紙張表面顏色的變化關係為：相思樹 > 稻草 > 杉木 > 麻竹。

(五)紙張強度保留率相對關係為：相思樹 > 杉木 > 稻草 > 麻竹。

## 致 謝

本研究承行政院農業委員會經費支持，本系約雇研究助理顧文君小姐協助紅外線光譜分析，使本研究得以順利完成，特此致謝。

Table 1 Pulping conditions and pulp properties of raw material.

species	Pulping condition						pulp properties		
	active alkali as Na <sub>2</sub> O (%)	liquor ratio 1/kg	sulfidity (%)	time to max. temp. (hrs.)	max. temp. (°C)	time at max. temp. (hrs.)	yield (%)	brightness (%GE)	kappa no.
F	28	4:1	25	1.5	170	1.5	14.1	24.5	32.51
M	17	4:1	25	1.5	160	1.5	43.7	31.0	22.51
A	15	4:1	25	1.5	170	1.5	45.2	20.5	21.88
R	12	7:1	25	1.5	165	2	36.4	37.0	9.51

F : China fir , M : ma bamboo , A : Taiwan acacia , R : rice straw

Table 2 Brightness retention and color difference of unbleached papers after exposure to temperature & humidity test chamber at 60°C, <5% RH and 60°C, 75% RH for 250 hours.

aging condition	ma bamboo		Taiwan acacia	
	irradiation time , hours			
	100	250	100	250
60°C , <5% RH	100.1	100.2	100.1	100.3
BR				
60°C , 75% RH	104.1	104.3	108.5	110.2
60°C , <5% RH	0.01	0.06	0.04	0.07
$\Delta E^*$				
60°C , 75% RH	1.92	2.10	2.48	3.05

BR : brightness retention ,  $\Delta E^*$  : color difference

Table 3 Lignin content (%) of unbleached papers after exposure to weatherometer and fluorescent lamp

species	control	weatherometer			fluorescent
		50°C 100 hrs.	60°C 100 hrs.	60°C 250 hrs.	lamp 12 weeks
China fir	4.92*	4.22	1.32	0.43	1.66
	(0.46)	(0.51)	(0.57)	(0.76)	
ma bamboo	3.41*	2.43	0.34	0.18	0.56
	(0.54)	(0.67)	(0.69)	(0.85)	

\* : Klason lignin , ( ) : acid soluble lignin

Table 4 The rate constant of four unbleached papers after exposure to weatherometer and fluorescent lamp

aging condition	species	rate constant $\text{hr.}^{-1} \times 10^3$	relative life
60°C < 5 %RH	M	0.63	9.38
	A	0.51	11.59
60°C 75%RH	M	1.41	4.19
	A	0.58	10.19
weather ometer 60°C 75%RH	F	4.07	1.45
	M	5.91	1.00
	A	2.67	2.21
	R	4.97	1.19
weather ometer 50°C 75%RH	F	2.84	2.08
	M	4.77	1.24
	A	2.00	2.96
	R	3.77	1.57
fluorescent lamp	F	0.13	45.46
	M	0.27	21.89
	A	0.17	34.76
	R	0.15	39.40

F : China fir , M : ma bamboo , A : Taiwan acacia , R : rice straw



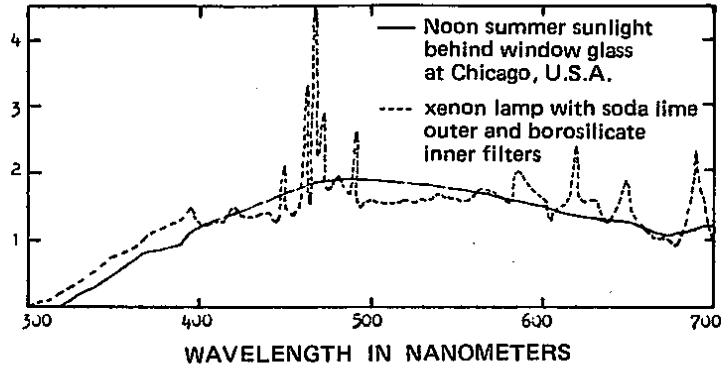


Fig. 1. Spectral energy distribution of irradiance energy from the xenon long arc lamp.

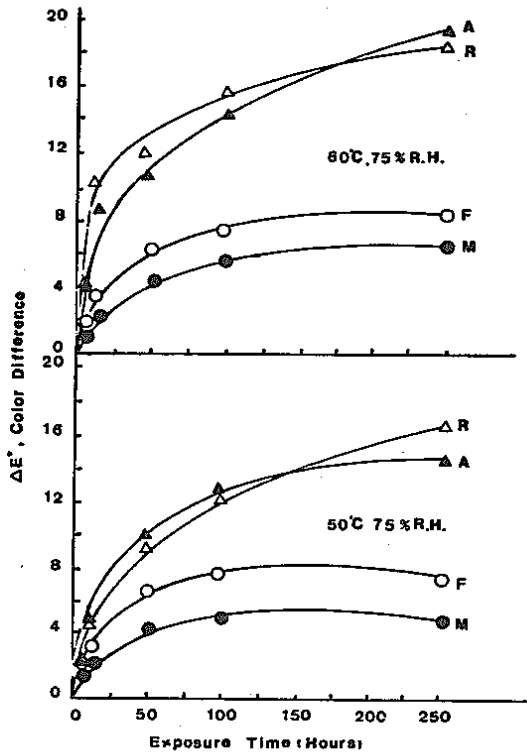


Fig. 2. Color difference of four unbleached papers after exposure to weatherometer at 60°C and 50°C for 250 hours. A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

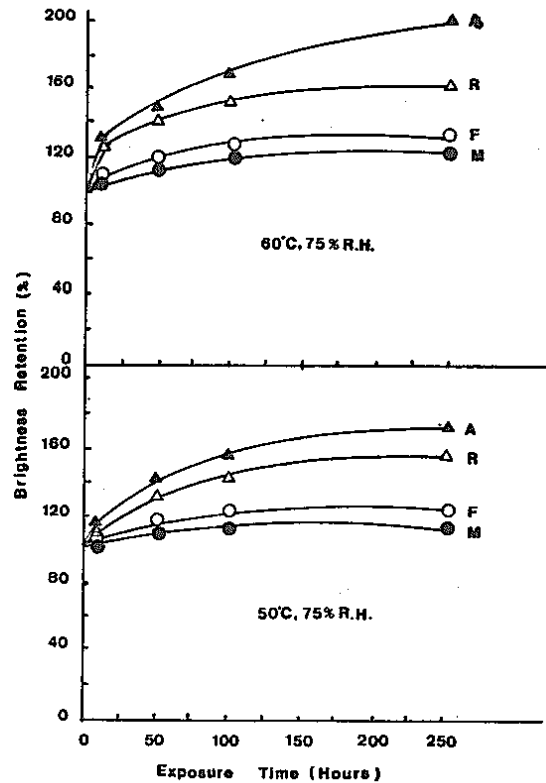


Fig. 3. Brightness retention of four unbleached papers after exposure to weatherometer at 60°C and 50°C for 250 hours. A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

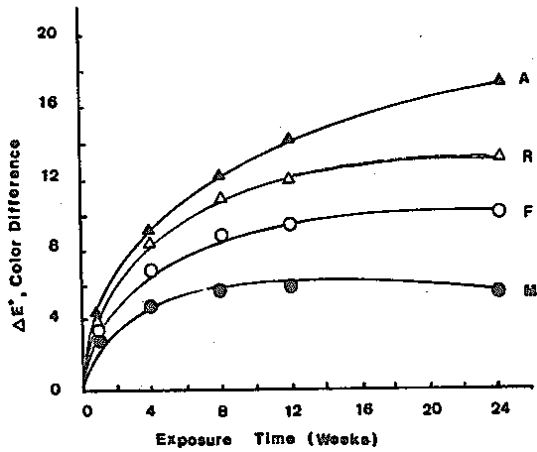


Fig. 4. Color difference of four unbleached papers after exposure to fluorescent lamp for 24 weeks.  
A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

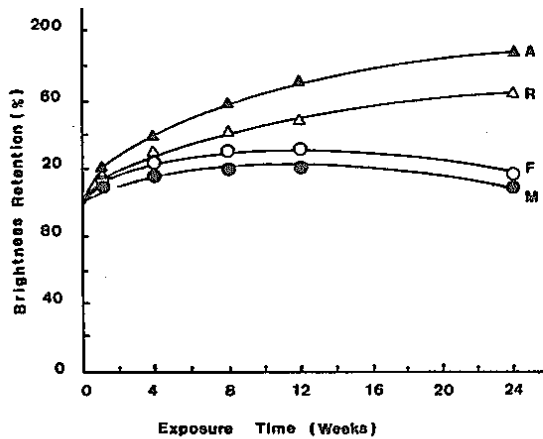


Fig. 5. Brightness retention of four unbleached papers after exposure to fluorescent lamp for 24 weeks.  
A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

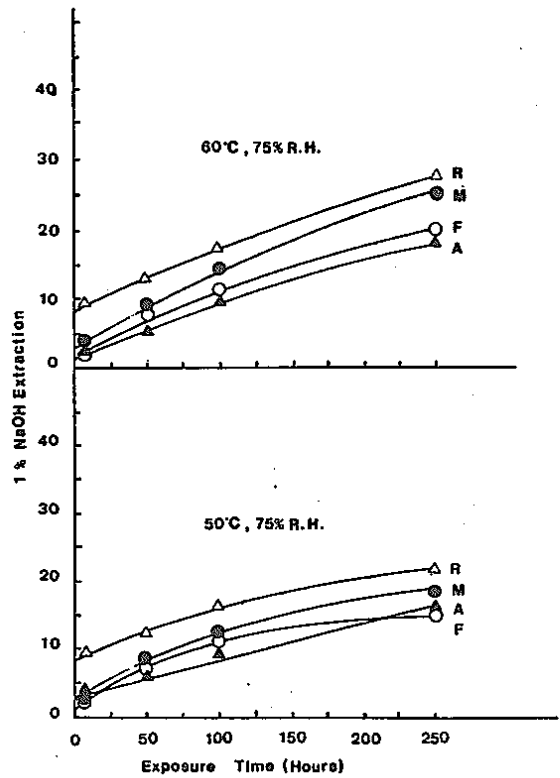


Fig. 6. One-percent NaOH extraction of four unbleached papers after exposure to weatherometer at 60°C and 50°C for 250 hours.  
A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

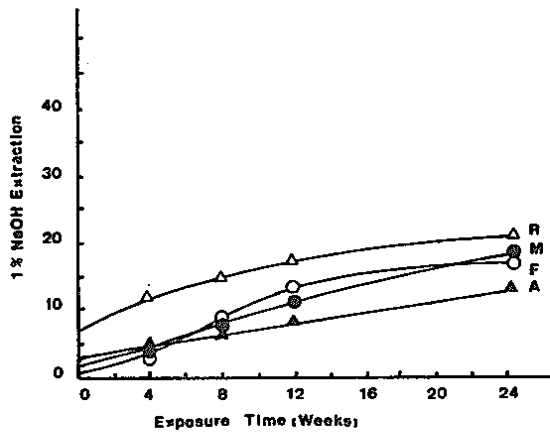


Fig. 7. One-percent NaOH extraction of four unbleached papers after exposure to fluorescent lamp for 24 weeks. A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

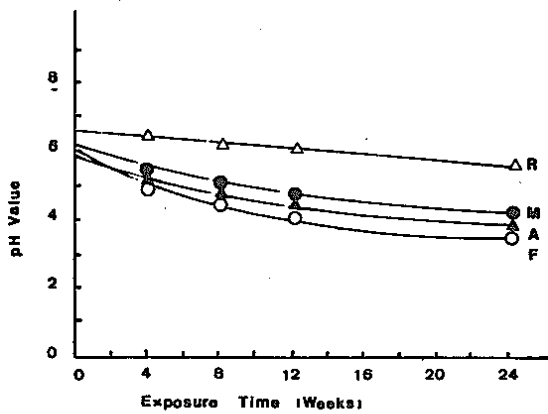


Fig. 9. The pH values of four unbleached papers after exposure to fluorescent lamp for 24 weeks. A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

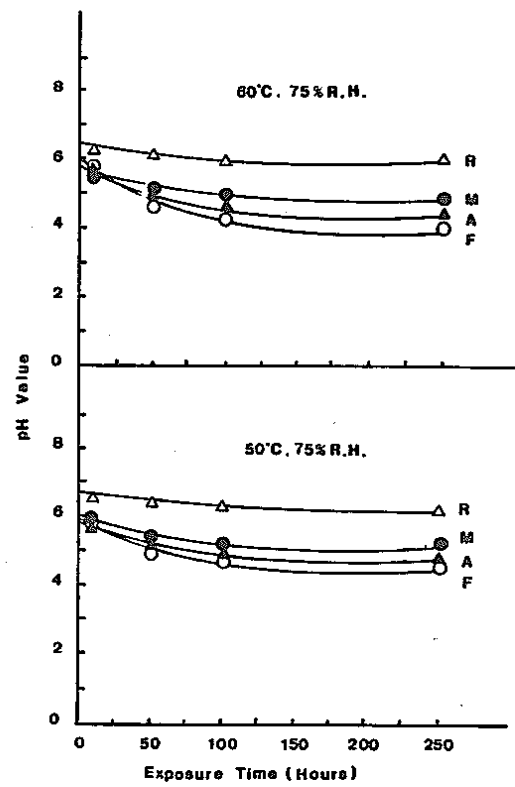


Fig. 8. The pH values of four unbleached papers after exposure to weatherometer at 60°C and 50°C for 250 hours. A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

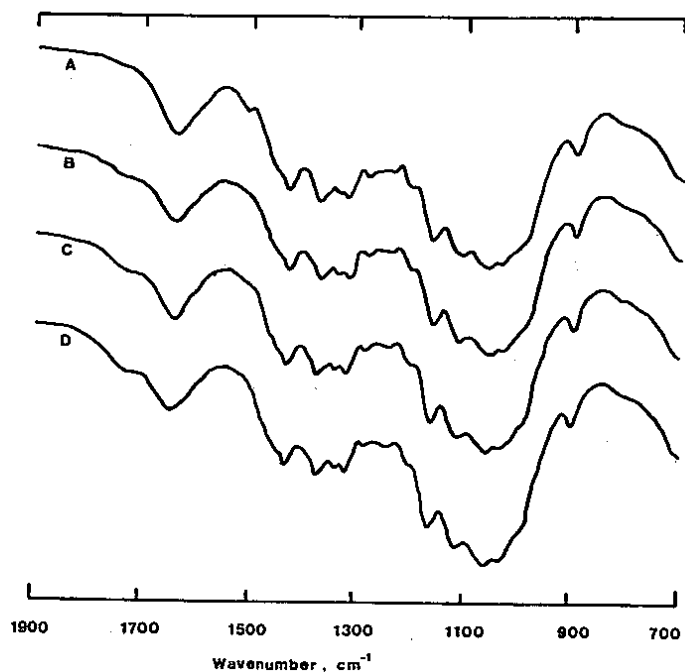


Fig. 10. IR spectra of unbleached China fir paper after exposure to weatherometer (60°C, 75% RH).  
A: Control, B: 50 hours, C: 1 00 hours, D: 250 hours.

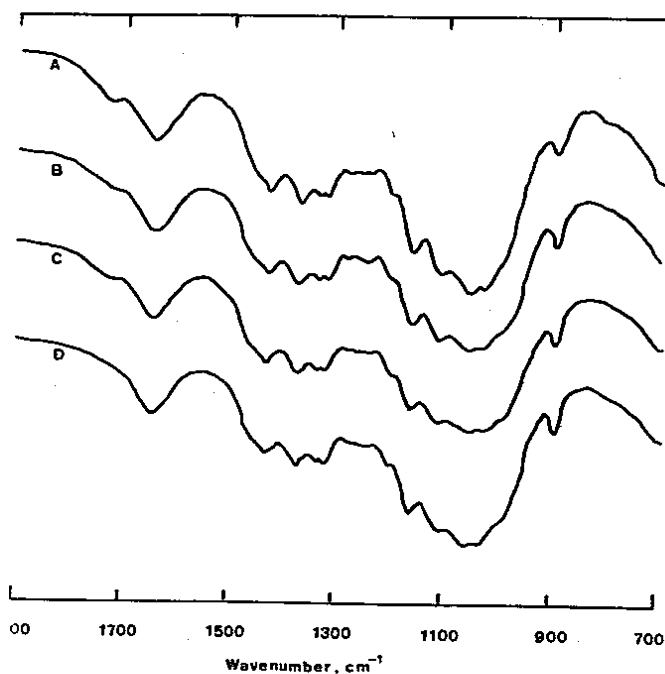


Fig. 11. IR spectra of four unbleached papers after exposure to weatherometer (60°C, 75% RH) for 250 hours.  
A: China fir, B: Taiwan acacia, C: ma bamboo, D: rice straw.

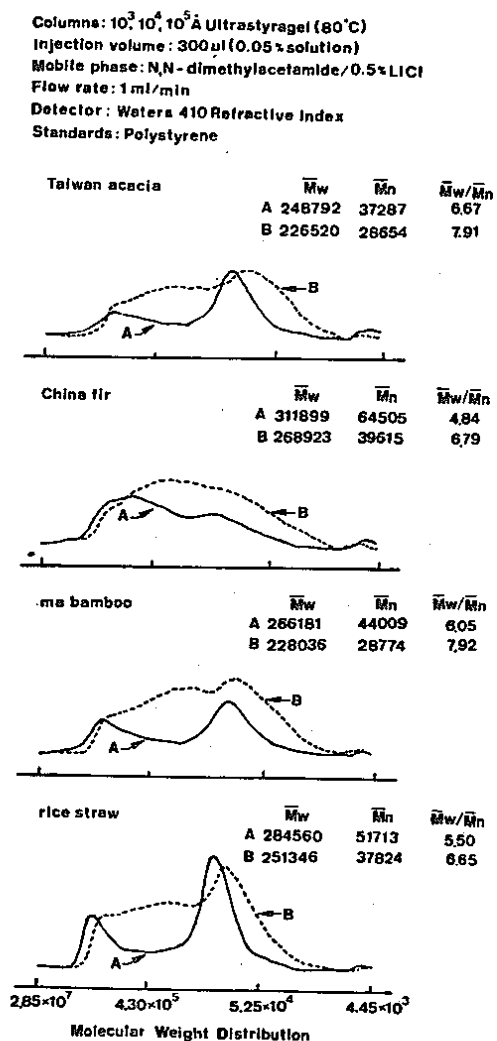


Fig. 12. GPC analysis of four unbleached papers after exposure to weatherometer (60°C 75% RH).  
 A: Control, B: 250 hours.

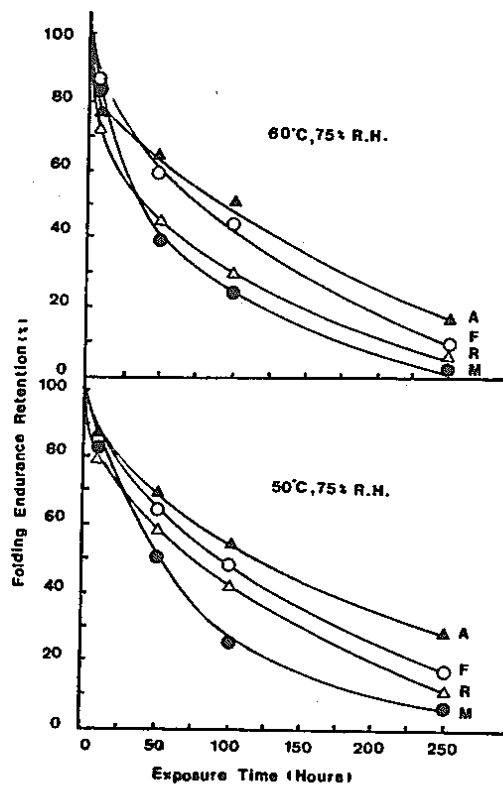


Fig. 13. Folding endurance retention of four unbleached papers after exposure to weatherometer at 60°C and 50°C for 250 hours.  
 A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

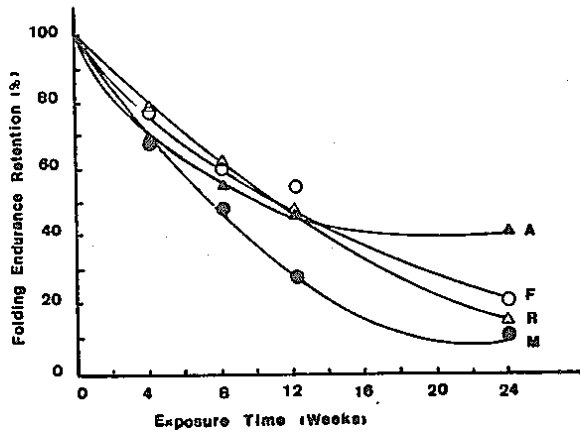


Fig. 14. Folding endurance retention of four unbleached papers after exposure to fluorescent lamp for 24 weeks. A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

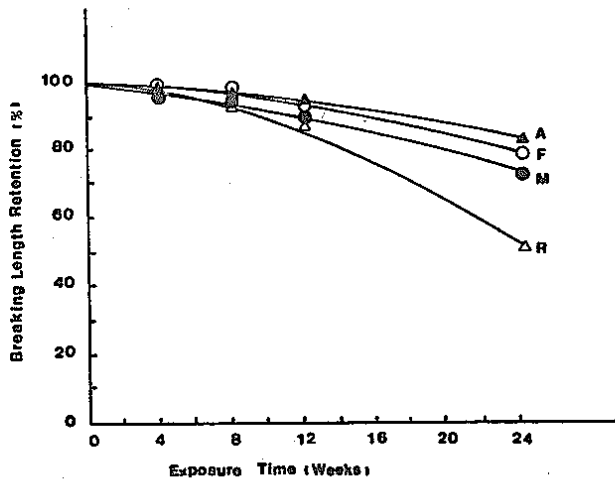


Fig. 16. Breaking length retention of four unbleached papers after exposure to fluorescent lamp for 24 weeks. A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.

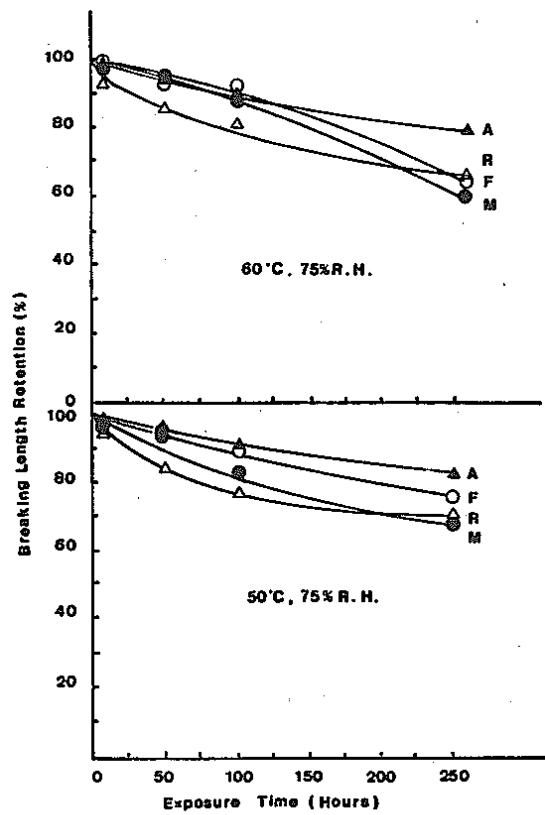
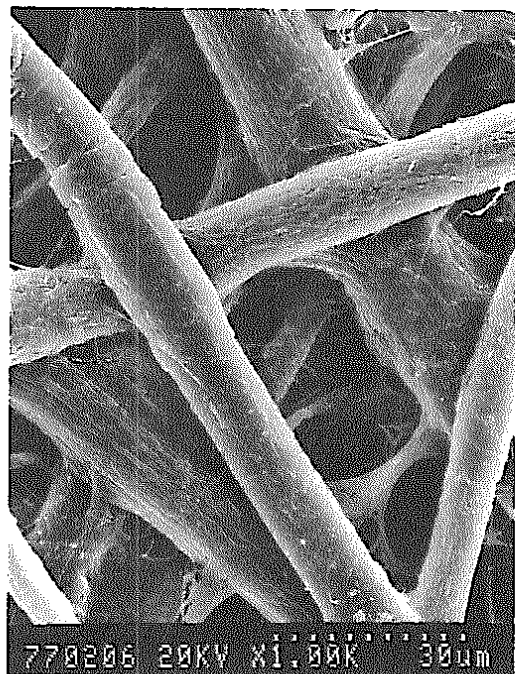


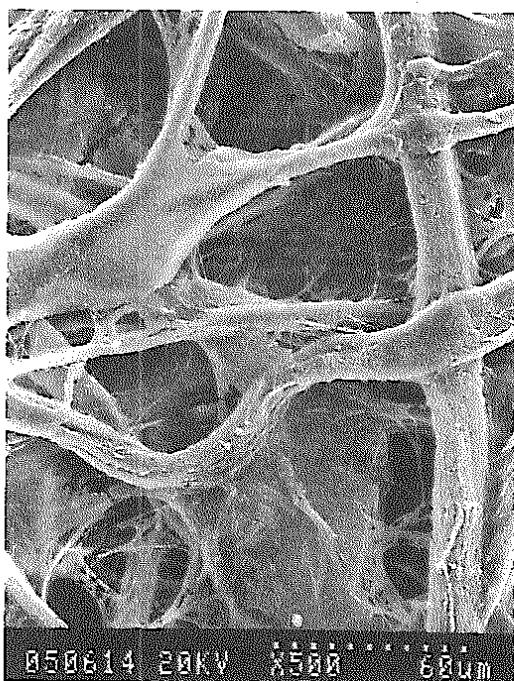
Fig. 15. Breaking length retention of four unbleached papers after exposure to weatherometer at 60°C and 50°C for 250 hours. A: Taiwan acacia, F: China fir, M: ma bamboo, R: rice straw.



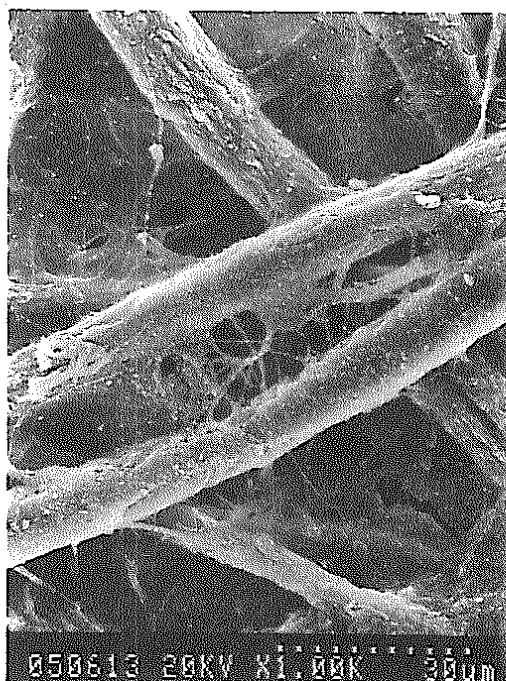
A(Control, x1000)



B(50 hours, x1000)



C(250 hours, x500)



D(250 hours, x1000)

Fig. 17. SEM micrograph of unbleached ma bamboo paper after exposure to weatherometer at 60°C 75% RH. A: Control, B: 50 hours, C,D: 250 hours.

### 引用文獻

- 白田誠人。1984。紙の劣化問題と現状の劣化機構。紙・技協誌。38(1) : 48-57。
- 白田誠人。1985。紙の劣化について。紙・技協誌。39(2) : 19-23。
- 尾關昌幸，大江禮三郎，三浦定俊。1985。紙の劣化速度に関する検討。紙・技協誌。39(2) : 37-46。
- 林耀瑞。1983。木質素光化學作用之原理。林産工業。2 : 124-141。
- 張上鎮。1985。木質素在木質材料劣化反應中的角色。林産工業。4(2) : 17-23。
- 張上鎮，李鴻麟。1989。尙未發表。
- Roberson, D. D. 1976. The evaluation of paper permanence and durability. Tappi. 59(12) : 63-69。
- 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。
- Hon, D.N.-S. 1981. Yellowing of modern papers. Adv. Chem. Ser. 193 : 119-141。
- Mckellar, J.F. and Allen, N.S. 1979. Photochemistry of man-made polymers. Appl. Sci. publishers. p. 52, p. 189。
- Luner, P. 1988. Evaluation of paper permanence. Wood/Sci. Techn. 22 : 81-97。
- Green, J. D. 1986. Light-induced bleaching of high-yield pulps. Part I sensitized bleaching of pulp sheet. J. of Wood Chem. and Techn. 6(1) : 45-71。
- Desai, R. L. 1970. Photodegradation of cellulose a surface effect. Pulp Paper Mag. Can. 71(14) : 51-52。
- Kringstad, K. 1969. Degradation of wood and high-yield pulps by light—a survey of the present state of knowledge. Tappi. 52(6) : 1070-1074。
- Ekmanis, J. and Turbak, A. 1986. GPC analysis of cellulose. paper no. 251, presented at the 1986 Pittsburgh Conference, Atlantic city, NJ. U.S.A.



## 本所研究人員在外界發表之報告或論文調查表

作者	出版年月	報告(或論文)題目	刊物名稱及卷期
楊政川	1989	森林生產力與林木基因資源保育 ——衝突或協調？	中華林學季刊 22(2)：3—10
許原瑞	//	直幹相思樹與耳英相思樹天然什 交種之枝葉形態特徵。	中華林學季刊 22(2)：67—74
楊政川	//	踐踏對森林遊樂區土壤和植群的 衝擊。	台灣林業15(6)
林國銓	//		