

研究報告

 γ - 射線照射對紙張物理化學性質的影響蘇裕昌^{1,4)} 趙國評^{1,3)} 陳鴻財¹⁾ 陳家杰²⁾

摘要

以不同劑量 γ - 射線照射文化用紙(濾紙、手工宣紙、機械宣紙、影印用紙)及工業用紙(表面紙板原紙、瓦楞芯紙原紙), 探討照射後各種紙張物理化學的變化, 以做為紙張 γ - 射線照射處理之參考依據。試驗結果顯示, 以 γ - 射線照射文化用紙, 在低劑量及中劑量照射下 (≤ 2.5 Mrad), 紙張強度有 10-15% 之強度損失, 在高劑量照射下 (> 10 Mrad), 則紙張物理性質有強度劣化, 其中以影印紙最為嚴重。工業用紙在 γ - 射線處理中, 在中低劑量下沒有明顯的強度損失, 甚至抗張強度有些微的提升, 高劑量下撕裂及耐摺強度有部分損失外, 環壓強度反而有增加之現象, 此原因推論為高能射線照射對紙張中所添加之高分子助劑有促進聚合的效果。因此可應用 γ - 射線做為此類紙張之滅菌處理。經照射後紙張的 pH 下降, 1% NaOH 抽出量增大, 粘度下降, 纖維聚合度下降均顯示劣化程度隨照射劑量增大而增強。即使在低劑量 (< 1 Mrad) 照射下, 雖然強度性質無明顯變化, 化學性質顯示紙張已經有相當程度之劣化, γ - 射線照射法應用於重要文化財之滅菌時有損傷之虞。照射後濾紙(纖維素)的結晶度沒有明顯的下降, 顯示劣化大部分發生在纖維素非晶區域。

關鍵詞: γ - 射線照射、紙張、物理性質、化學性質、劣化。

蘇裕昌、趙國評、陳鴻財、陳家杰。1999。 γ - 射線照射對紙張物理化學性質的影響。台灣林業科學 14(2): 119 - 130。

Research paper

Effects of Gamma Ray Irradiation on the Mechanical and Chemical Properties of Papers

Yu - chang Su,^{1,4)} Kuo - ping Chao,^{1,3)} Horng - tsai Chen¹⁾ and Chia - chieh Chen²⁾

[Summary]

This study evaluated the mechanical and chemical properties of γ - ray irradiated papers under various dosages of γ - ray irradiation. Papers for writing and painting such as filter paper, handmade painting paper, machine-made painting paper, and xerox paper were used for testing. Results showed that at low and medium levels of γ - ray irradiation (≤ 2.5 Mrad) mechanical properties of resulting papers showed a 10-15% decrease. At higher dosage (> 10 Mrad) the mechanical properties of papers were strongly degraded.

¹⁾ 台灣省林業試驗所木材纖維系, 台北市 100 南海路 53 號 Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute. 53 Nanhai Rd., Taipei 100, Taiwan, ROC.

²⁾ 行政院原子能委員會核能研究所, 桃園縣龍潭鄉 325 文化路 1000 號 Institute of Nuclear Energy Research, Atomic Energy Council. 1000 Wenhua Rd., Longtan Township 325, Taoyuan Co. Taiwan, ROC.

³⁾ 國立海洋大學水產養殖所, 基隆市 105 北寧路 2 號 National Taiwan Ocean University. Graduate School of Aquaculture. 2 Peining Rd., Keelung City 105, Taiwan, ROC.

⁴⁾ 通訊作者 Corresponding author

1998 年 10 月送審 1998 年 11 月通過 Received October 1998, Accepted November 1998.

ed and xerox paper showed the least retained strength. Papers for industrial usages such as liner board and corrugated medium base paper were also tested. Resulting papers showed no significant difference in mechanical properties at low dosages of irradiation. Samples with higher dosages of irradiation showed decreases in tearing and folding strength, but compression strength of these samples increased even at 25 Mrad irradiation. These results reveal that γ -ray irradiation is suitable for use as a sterilization method for this grade of paper. Chemical properties of resulting papers at every dosage of irradiation changed greatly, such as a decrease in pH values, an increase of 1% NaOH solubles, decreasing viscosities, and a decrease of DP; at higher dosages of irradiation, papers degraded to a greater degree. At low dosage of irradiation, no significant strength property changes were shown, but the chemical properties of irradiated paper showed a certain degree of degradation. No significant changes of cellulose crystallinity index were shown at any dosage of irradiation. Results reveal that degradation occurred at amorphous regions.

Key words: γ -ray irradiation, paper, mechanical property, chemical property, degradation.

Su, Y. C., K. P. Chao, H. T. Chen, and C. C. Chen. 1999. Effects of gamma ray irradiation on the mechanical and chemical properties of papers. *Taiwan J. For. Sci.* 14(2): 119-130.

緒言

γ -射線目前在實際上應用除醫學用途外，有滅蟲、微生物消除、植物種子突變等農業上之應用，及粉碎、促進高分子聚合、玉石變色等工業上的應用(Anonymous, 1990)。以 γ -射線照射滅菌滅蟲是利用放射性元素鈷六十($\text{Co}-60$)釋出高能量照射，可在常溫之下進行，適用於易吸濕樣品，因其具高穿透性所以在包裝好之狀態進行，滅菌後不會再引起二度污染，且能均一滅菌，無殘留毒物之可能，是一種以物理化學作用的滅菌法，只要應用得法不會對被照物產生破壞，甚至可改善基質的品質，例如含浸高分子之木質材料，利用 γ -射線照射促單體高分子聚合以改善其強度性質是一實際應用例。利用 γ -射線作為紙製品的殺蟲滅菌方法有輕便、價廉而且不吸濕等優點，但紙製品的主成分為纖維素、半纖維素，遇放射線照射會有劣化之情形。前報(Su *et al.*, 1998)討論 γ -射線照射針對文化用紙的滅菌性及照射紙張的光學性質進行探討，發現在2.5 Mrad的照射劑量下可得到充分的滅菌效果，但在高劑量照射時會促使紙張的顏色劣化，而使紙張白度下降，色差值變大，並由FT-IR圖譜顯示有羧基、羰基等容易改變紙張顏色官能基的形成。本論文變化各種照射劑量，進行對各種紙張如濾紙、書寫影印用紙、宣紙及工業用紙的表面紙板、芯紙等的原

紙的 γ -射線照射，探討照射對紙張物理性質及化學性質的影響，以作為建立紙製品或古代歷史文物滅菌、滅蟲之參考依據。

材料與方法

一、試驗材料：試驗採用文化用紙之濾紙、手工宣紙、機械宣紙、影印紙及工業用紙、表面紙板、瓦楞芯紙之原紙，各紙樣之基本性質顯示如Table 1。

二、試驗方法

(一) γ 射線的照射：以60°C的板狀鈷60($\text{Co}-60$)照射源在室溫下，空氣中、遮光或不遮光之條件下進行各種紙張的照射。照射劑量：1-25 Mrad，照射後考慮照射對試樣的影響，仍依調整試樣的一般條件在恆溫、恆濕室中(20°C, 65% RH)放置一週後才進行後續之試驗工作(Su *et al.*, 1998)。

(二)照射對紙張物理性質之影響

1. 紙張強度性質試驗

各種紙樣先於相對濕度65%，溫度20°C的恆溫恆濕控制室內調整24 h後，進行紙張物理性質測試。

(1)抗張強度指數(Tensile index) ($\text{kN} \cdot \text{m}/\text{g}$)：依CNS 1354紙之抗張強度及斷裂長度試

Table 1. Characterization of test specimens used ¹⁾

Property	Specimen					
	A	B	C	D	E	F
Basis wt. (g/m ²)	86.1	27.7	36.5	69.2	182	173
Brightness (% ISO)	92.0	78.6	82.3	84.4	25.7	23.1
Yellowness index	3.6	12.5	3.5	6.9	37.3	39.5
Opacity (%)	—	74.2	68.9	86.7	99.3	99.2

¹⁾A: Filter paper, B: Handmade painting paper, C: Machine-made painting paper, D: Xerox paper, E: Liner, F: Corrugated medium.

驗法測試。

(2) 撕裂強度指數 (Tearing index) (mN · m²/g) : 依 CNS 1355 紙之撕裂強度試驗法測試, 工業用紙、表面紙板及芯紙之原紙因厚度過厚, 本試驗不進行測試。

(3) 破裂強度指數 (Bursting index) (Kpa · m²/g) : 依 CNS 1353 紙及紙板破裂強度試驗法測試。

(4) 耐摺力 (Folding endurance) (次) : 依 CNS 1358 紙之紙板耐折強度試驗法測試。手工宣紙及機械宣紙因耐摺力過小, 採 0.4 kg 的荷重進行測試。

(5) 環壓強度 (Ring crush factor) (kgf · m²/g) : 依 CNS 2956 瓦楞芯紙及紙板環壓強度試驗法測試。

(6) 零跨距抗張指數 (Zero span tensile index) : 依 TAPPI T231 cm - 85 紙漿零跨距裂斷長試驗法進行測試。

2. 紙張的酸鹼度 (pH) : 依 CNS 5471 紙及紙板酸鹼度試驗法, 測定各種文化用紙張照射前後紙張酸鹼度的變化。

3. 銅價 : 依 CNS 11374 紙漿、紙及紙板銅價試驗法進行照射及未照射紙樣 (濾紙、宣紙、影印紙) 銅價之測定。

4. 紙張粘度試驗 : 依 TAPPI T 230 紙漿粘度毛細管粘度法, 測定四種漂白紙張 (濾紙、手工宣紙、機械宣紙及影印紙) 的粘度, 所測定出粘度再由下列二式求出其極限粘度 (intrinsic viscosity) 及紙漿之聚合度 (Shitola *et al.*,

1963)。

$$IV = 954 \log(V) - 325$$

$$DP^{0.905} = 0.75 IV$$

其中 IV = 極限粘度; V = 銅乙二胺粘度 (mPa · S); DP = 紙漿之聚合度。

5. 傅立葉紅外線光譜分析 : 試驗所使用傅立葉紅外線光譜儀 (FT-IR, Bio-rad, Model FTS-40), 配合多次全反射裝置 (ATR, attenuated total reflectance) 分析紙張的表面化學官能基的變化, 使用 KRS-5 晶片, 掃描次數為 64 次, 解析度為 8 cm⁻¹, 掃描範圍 4000 ~ 600 cm⁻¹。

6. 結晶度測試 : X-ray 繞射圖由單層平面紙張置入 X-ray 繞射儀中, 在 Cu 靶中照射, X-ray 管為 40 KV, 30 mA 下操作, 2θ° (10° ~ 50°), 依 $CrI = \left[\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] \times 100$ 式來計算相對結晶度 (Segal *et al.*, 1959), 其中 CrI = 相對結晶度; I₀₀₂ = 在 002 格子繞射之最大強度; I_{am} = 在 2θ° = 18° 時之繞射強度。

結果與討論

一、γ - 射線照射對文化用紙張物理強度的影響

Table 2 為未照射前四種文化用紙紙張物理強度表。照射後各種紙張的強度留存顯示如 Fig. 1。各種紙張顯示不同之強度留存率, 其中照射對濾紙之各種強度留存 (抗張、撕裂、破裂、耐摺) 較為平均。照射對手工宣紙、機械宣紙而言, 有較大的耐摺力損失, 影印紙則

Table 2. Mechanical properties of 4 kinds of printing and writing paper ¹⁾

Property	Specimen			
	A	B	C	D
Basis weight. (g/m ²)	86.1	27.7	36.5	69.2
Caliper(mm)	0.201	0.069	0.092	0.093
Tensile index(N · m/g)	15.60	17.55	15.80	41.50
Tearing index(mN · m ² /g)	11.40	9.91	12.45	7.48
Bursting index(Kpa · m ² /g)	5.60	1.18	1.19	3.92
Folding endurance(d. folds)	0.94	25.5 ²⁾	142 ²⁾	26.1

¹⁾A, B, C, D: same as in Table 1.

²⁾Test with 0.4 kgf load instead of 1 kgf load.

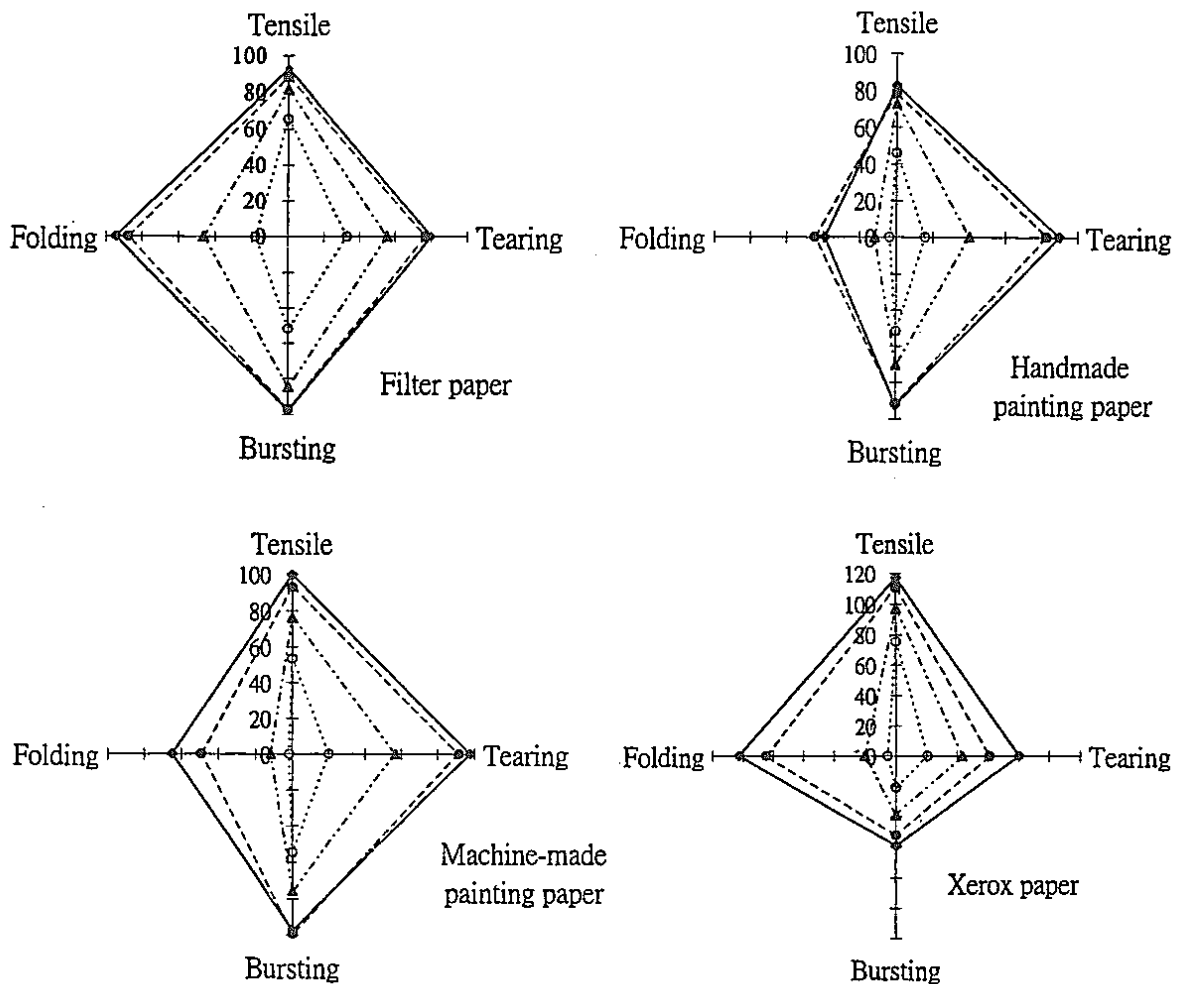


Fig. 1. Changes of mechanical properties of papers after γ -ray irradiation. outer \rightarrow inner as \diamond — : 1 Mrad. \bullet - - - : 2.5 Mrad. \blacktriangle - - - - : 10 Mrad. \circ - - - - : 25 Mrad.

有較大的破裂強度損失。濾紙試樣纖維素含量高，但因用途非為一般用紙，未經打漿，因此

其紙力並不是很好，雖無法代表一般文化用紙因照射之強度變化，但相反地，因為其中無添

加填料或其它成分，可視為纖維素物質經 γ - 射線照射劣化情形之代表。不同強度劑量照射有不同之強度損失，在滅菌劑量 2.5 Mrad 時 (Su *et al.*, 1998)，抗張、撕裂分別有 20 - 25% 左右之強度損，耐摺有 15% 左右的損失，破裂強度則僅有些微的強度降低之現象。在高劑量下 (25 Mrad) 照射後，但耐摺力有強度較大的劣化，其程度變大高達 80%，其餘抗張、撕裂、破裂各強度之損失依序約為 35%、70%、55%。

手工宣紙與機械宣紙之材料類似，但基重、材料、抄製方法、填料的的不同，有其不同的強度 (Table 2)，因此其劣化程度亦有所差異，以手工宣紙之劣化損失較為明顯。手工宣紙在中低劑量 (≤ 2.5 Mrad) 照射下各強度之損失約為抗張 20%、撕裂 20%、破裂 10% 左右；耐摺則高達 60% 以上。在高劑量 25 Mrad 之照射下，各強度之損失抗張與破裂強度約為 50%，撕裂僅存 20% 左右，耐摺強度則僅存 5% 左右。機械宣紙各強度之劣化傾向與手工宣紙相若，唯除耐摺力外其程度稍輕。影印紙與其他各種紙張較不同，在低劑量下 (< 1 Mrad) 各強度已有相當程度之損失，高劑量照射下除抗張強度外損失更為嚴重，各強度之損失分別為抗張 50%、撕裂 80%、破裂 80%、耐摺 90% 以上，其原因與照射前紙張之化學組成及照射後化學性質的變化有關。

Table 3 為各文化用紙照射前後的零跨距抗張強度值與相對強度。Gurnaghl *et al.* (1992) 提出零跨距抗張強度與纖維素的聚合度

成一比例的關係。一般而言，零跨距強度可做為纖維素極限強度的指標，特別是用在判定纖維劣化的程度 (Casey, 1981)。因此 γ - 射線照射對纖維本身之損傷程度可由此值做一簡單的評估，照射後不同紙張的纖維有不同程度之劣化。濾紙除纖維以外不含其他的添加物，因此所顯現對纖維本身強度的劣化影響較為單一，顯示在低、中劑量 (1 Mrad, 2.5 Mrad) 照射後只些微影響纖維之強度 (5% 以下)，但在高劑量 (10 Mrad, 25 Mrad) 的照射下則纖維有急遽的強度下降分別為 41.6% 及 65.1%。其他三種紙張手工宣紙、機械宣紙、影印紙，則因含有未知的其他不同含量添加物如上膠劑 (澱粉、松香等)、填料 (碳酸鈣、二氧化鈦等)、甚至濕強劑等，照射前纖維之強度亦不同，再加上上述之添加物的影響，其強度劣化程度因此不同。

另外三種文化用紙在低、中劑量之劣化情形相若，在低劑量 (1 Mrad) 強度損失約 5.4—10.8%，在中劑量 (2.5 Mrad) 為 10.4—14.4%，但在高劑量下則差異很大，其中以影印紙劣化最大，在 10 Mrad, 25 Mrad 的纖維強度損失分別為 42.2% 及 70.2%。四種紙張顯示不同之纖維強度損失，手工宣紙較機械宣紙有較小的纖維強度劣化，其原因與纖維的種類、物理性質與纖維形態、纖維化學組成有關。一般而言，宣紙用紙漿純度較高，纖維長較長，較少的半纖維素，較少的填料，因此有較高的強度保存率。影印紙可能含有部分的再生纖維或纖維長較短，半纖維素含量較高，因此照射後有

Table 3. Zero-span tensile strength of printing and writing paper after γ -ray irradiation¹⁾

Specimen	Dosage (Mrad)				
	0	1.0	2.5	10	25
A	95.3(100)	94.8(99.5)	90.4(94.7)	55.7(58.4)	33.3(34.9)
B	93.3(100)	83.2(89.2)	83.9(89.9)	75.8(76.6)	63.8(65.1)
C	105.2(100)	95.4(90.7)	90.1(85.6)	71.3(67.7)	57.4(54.6)
D	111(100)	105(94.6)	98.55(88.8)	64.2(57.8)	33.1(29.8)

¹⁾(): % based on control. A, B, C, D: same as in Table 1.

Table 4. Mechanical properties of papers

Specimen		Tensile index (N · m/g)	Tearing index (mN · m ² /g)	Bursting index (Kpa · m ² /g)	Ring crush factor (kgf · m ² /g)
Liner	MD ¹⁾	79.1	9.67	3.32	11.2
	CD ²⁾	28.9	11.4	3.32	15.4
Corrugated medium	MD ¹⁾	55.3	8.30	1.72	10.3
	CD ²⁾	20.5	9.66	1.72	16.4

¹⁾MD : machine direction.

²⁾CD : cross direction.

較大的強度損失。不同材料照射後一定有不同的影響，例如，木材在經 30 Mrad 照射處理，內部的劣化即相當顯著，應用在強度需求部位上有強度上之擔憂。在 80 Mrad 劑量下，處理木材約等於 1000 年左右之劣化(Nagazawa and Inaba, 1992)。絹本畫修補用之材料仿古一般採用 140 Mrad 劑量處理絹布，將新的絹畫用絹布脆弱化，以使之變成古絹的狀態，應用為古文化財的修補(Handa, 1992)。在高劑量照射紙張一定會有強度的劣化，必須視用途別適當調整。

紙張抗張強度與纖維的單纖維強度與纖維的結合強度呈正的相關(Page, 1969)，撕裂強度則與纖維的長度、纖維剛直性及纖維本身強度有關，而且大約與纖維長成比例相關關係，常被做為評估紙張強度劣化之指標(Ohba, 1987)。紙張的耐摺強度則與纖維的結合、纖維長以及抗應力性質有關(Van Wyk and Gerischer, 1982)。由上述各照射紙張的零跨距強度均下降，顯示纖維均由於照射有不同程度之纖維受到損傷，強度亦隨之變小。濾紙經照射後各強度呈大約比例性之減少，僅有撕力劣化程度較大。手工宣紙與機械宣紙之撕力劣化，沒有明顯的較其他紙張大，甚至較其他紙樣劣化為小，但其耐摺力劣化極大，其原因可能為宣紙採用之纖維為韌皮纖維，纖維強度較佳，經照射後其纖維強度有些許損失，因此對紙張強度影響較小。主要的強度損失原因可推論是由於纖維與纖維間之結合因照射處理變少、變弱及照射後之纖維之應力性質變差所導致。影印紙的耐摺及破裂強度損失很大，顯示

除了纖維強度損失外，其纖維間鍵結(結合力、結合面積)之損失亦較其他紙張為大(Van Wyk and Gerischer, 1982)。

二、 γ -射線照射對工業用紙物理性質的影響

Table 4 為工業用紙之表面紙板及瓦楞芯紙原紙之基本物理強度性質，經不同劑量 γ -射線照射後各強度性質的變化如 Fig. 2 及 Fig. 3。表面紙板在低、中劑量(1.0-2.5 Mrad)照射下各強度性質有極小的變化，甚至有些強度性質還有增大之現象，在高劑量下(10-25 Mrad)照射下，表面紙板的撕力及破裂強度有 30-50% 的劣化損失。但零跨距抗張強度幾乎沒有強度劣化之現象，瓦楞芯紙有相同之傾向。此原因推論為雖然照射對纖維本身有相當程度之損傷，由撕裂強度之劣化可說明，但此等工業用紙一般採用相當程度量的回收紙，並添加有濕強劑、乾強劑、上膠劑等之高

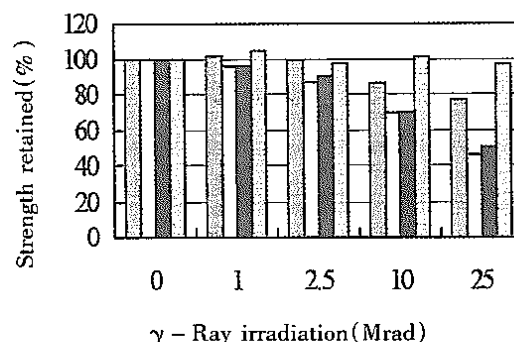


Fig. 2. Changes of physical properties of liner board-based paper after γ -ray irradiation. ■ Tensile index, □ Tearing index, ▒ Bursting index, ▨ Ring crush factor.

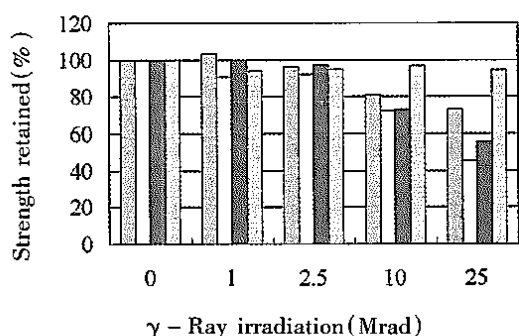


Fig. 3. Changes of physical properties of corrugated medium-based paper after γ -ray irradiation. \blacksquare , \square , \blacksquare , \boxtimes : same as in Fig. 2.

分子化合物，在照射後反而促使架橋作用，進而在紙層內有較佳的三次元構造，因而其有較佳的抗壓強度。做為評估紙器或其他食品容器之滅菌及滅蟲等消毒用途上， γ -射線照射應該是一個相當可行的方法。

三、 γ -射線照射對紙張化學性質的影響

前報(Su *et al.*, 1998)曾探討照射後的紙張光學性質的劣化， γ -射線照射劣解衍生物

有羧酸基、羰基等官能基的形成。更有上節所述說明 γ -射線照射會導致紙張的各種強度性質有不同程度的劣化，以下則針對文化用紙化學性質的變化加以詳細討論。

Fig. 4 為四種文化用紙在二種條件下(光線之有無)的 pH 變化情形。各種紙的變化幅度不同，以濾紙的下降幅度最大，其原因可推定為其他三種紙張均含有其他填料或高分子助劑之故，照光組下降幅度稍大。照射紙張在低劑量下 pH 值緩緩下降。高劑量下則有急遽之下降，pH 值隨著照射強度增大而遞減，尤其以濾紙為最明顯。一般酸性紙的劣化是以紙中的酸性基為起因，硫酸根的加水分解導致纖維素非結晶性領域的降解(Usuda, 1985)。文化用紙等經 γ -射線照射後變成酸性，且隨照射程度愈大而下降。照射劣化後呈酸性與一般酸性抄紙加入明礬的酸性雖有所不同，但照射導致紙張酸性化，對照射後紙張的保存有相當嚴重的負面效果。

Table 5 顯示照射對紙張粘度的影響，在低劑量時(1 Mrad)各紙張之粘度顯示急遽之下降，加高劑量粘度更趨下降。Table 6 為各照射紙張中纖維素聚合度之變化情形，以濾紙為

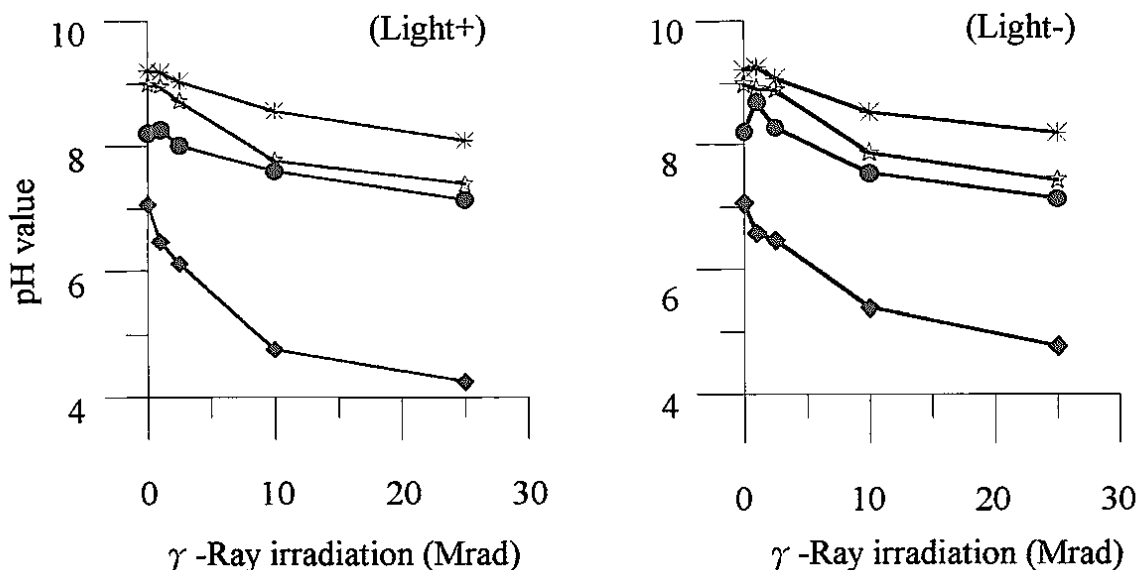


Fig. 4. Changes of pH of different grades of papers after γ -ray irradiation. \blacklozenge Filter paper, \bullet Xerox paper, \blacktriangle Machine-made painting paper, $*$ Handmade painting paper.

Table 5. Changes of viscosities of irradiated papers¹⁾

Specimen	Dosage (Mrad)				
	0	1	2.5	10	25
A	30.91	4.94	2.95	1.78	1.53
B	6.46	3.26	2.17	1.63	1.49
C	9.12	4.02	2.58	1.81	1.54
D	8.52	3.66	2.46	1.70	1.49

¹⁾mPa · s, A, B, C, D: same as in Table 1.

Table 6. Changes of DP of irradiated papers¹⁾

Specimen	Dosage (Mrad)		
	0	1	2.5
A	1664	452	149
B	619	205	—
C	840	326	73
D	796	272	53

¹⁾DP: Degree of polymerization; A, B, C, D: same as in Table 1.

例在 1.0 Mrad 的照射下，聚合度自 1660 左右下降至 450 左右。雖說手工宣紙、機械宣紙、影印紙中含有上膠劑、填料添加劑，所測得之纖維素粘度及聚合度較實際有偏低之值，但以相對粘度及相對聚合度之比較，亦顯示

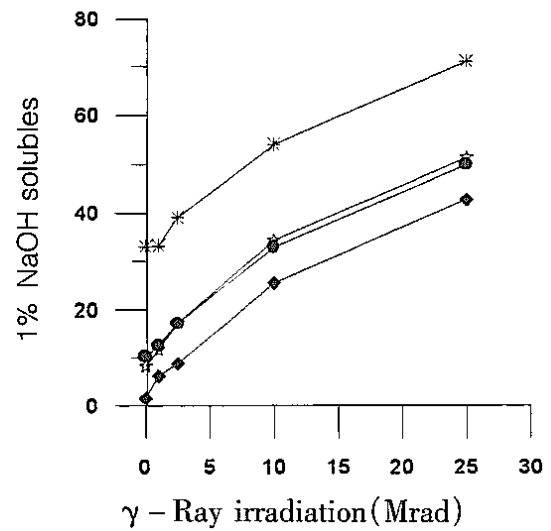
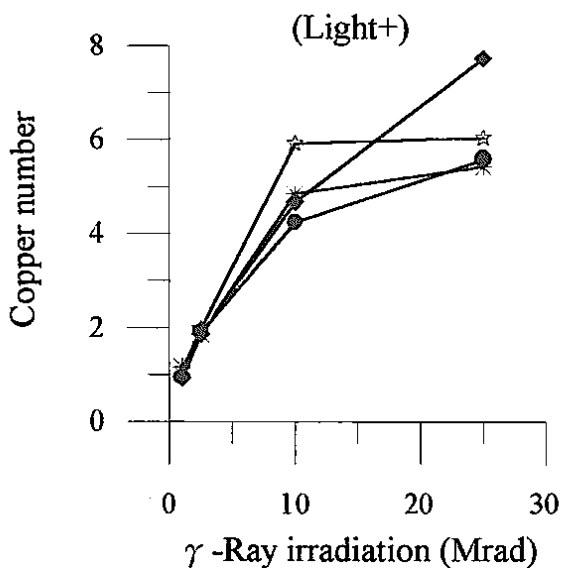


Fig. 5. Changes of 1% NaOH solubles of papers after γ -ray irradiation. ◆, ●, ☆, *: same as in Fig. 4.

γ -射線照射會導致紙張粘度及聚合度的下降。

Fig. 5 為顯示照射紙張 1% NaOH 抽出物量之變化情形，這個數值之多寡通常可做為纖維素試樣降解之指標。各劑量照射紙張之抽出量隨照射強度的增強而增多，顯示隨照射強度的增強，紙張的劣化程度隨之增加。

Fig. 6 為照射紙張之銅價的變化，隨照射

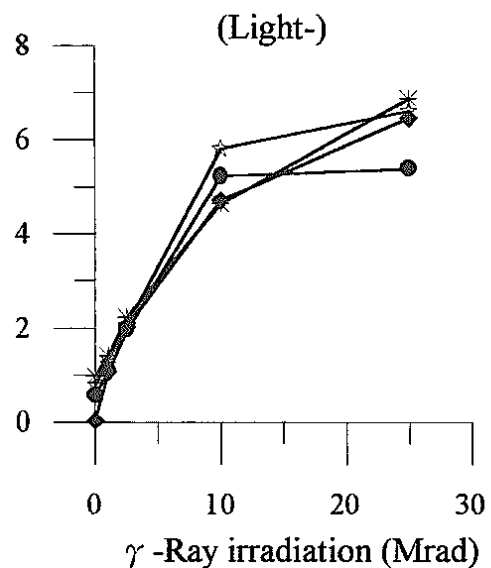


Fig. 6. Changes of copper number of papers after γ -ray irradiation. ◆, ●, ☆, *: same as in Fig. 4.

劑量增大而銅價增大，照光組與遮光組沒有明顯之差異。銅價的定義是定量 100 g 紙漿中，還原硫酸銅所得金屬銅之克數，亦即指紙張中含有還原性雜質如氧化纖維素、水解木質素多寡之指標，換句話說，銅價可做為纖維還原性末端基多寡之指標，銅價的增加亦即顯示新的還原性基的增加，即指纖維素經照射而劣化，葡萄糖殘基末端由於剝皮反應 (peeling reaction) 的低分子化產生羧酸基或葡萄糖分子開環反應所生成醛基的增多 (Usuda, 1984)。經 γ -射線照射後紙張的銅價增高，顯示照射後紙張中纖維素分子、氧化纖維素、水解木質素等的劣化衍生物量，隨照射劑量增加而增加。照射劑量大，纖維素分子中纖維素氧化劣解低分子化形成羧酸基、開環反應形成醛基等反應的官能基形成愈多，促使紙中水可溶性分子變多，因而有銅價的上升及 1% NaOH 抽出量增多。各種紙張在低劑量至高劑量 (10 Mrad) 均呈直線的增加，超過 10 Mrad 則增加幅度較小。銅價的上升可說明在低劑量照射時，即有急遽的劣化反應。

綜合前述，經照射後的紙張其 pH 下降，1% NaOH 抽出物量的增大，銅乙二胺粘度的下降，纖維聚合度的下降及單纖維強度的下降，均明白顯示 γ -射線照射對文化用紙的劣化程度隨照射劑量的增大而增強，雖然在低劑量照射時強度性質沒有明顯的劣化，但即使在低、中劑量 (1-2.5 Mrad) 即滅蟲、滅菌劑量的照射下，粘度、聚合度等的下降，銅價的增高

及 FT-IR 圖譜亦顯示有劣化衍生物羧酸基或醛基官能基的形成 (Su *et al.*, 1998)，顯示已有相當的劣解反應，評估以 γ -射線照射作為歷史文物或古文化財的滅蟲、滅菌處理，即使可達到很好的滅菌效果，但可能會導致古文化財的劣化促進等，宜審慎考慮。

O'Connor *et al.* (1957) 提出在高結晶性纖維素 7.0-9.5 μm 間的吸收帶有較尖銳的吸收帶，相反的結晶度低者在此範圍內之吸收帶較為寬廣。亦提出的 6.9 μ (1430 cm^{-1}) 為纖維素結晶領域吸收帶，11.0 μ (900 cm^{-1} 附近) 為非晶領域吸收帶，由 11.0 μ 吸收帶的增強判定結晶度的變小 (O'Connor *et al.*, 1958)。Fig. 7 為在高劑量 (10 Mrad, 25 Mrad) 照射前後的 FT-IR 圖。Fig. 7 顯示照射前後此波段之吸收帶均相當尖銳，可推定纖維素沒有明顯之變化。另外 Schultz *et al.* (1985) 提出幾個以 FT-IR 圖譜之吸收帶，波峰、波谷比例法 (peak valley method) 可做為判定纖維素結晶度的指標，且呈有高相關係數。如 1108 cm^{-1} / 1091 cm^{-1} 、1430 cm^{-1} / 1403 cm^{-1} 、1459 cm^{-1} / 1403 cm^{-1} 等各吸收帶比值之變化推定結晶度之變化，結晶度與比值大小呈反比例，Table 7 顯示經照射後，此等吸收峰之比例顯示結晶度有些許之變化。

Fig. 8, Table 7 為濾紙經 γ -射線照射各照射劑量照射前後的 X 線繞射圖，顯示照射前後濾紙中纖維素的結晶度之變化不大。因此照射後結晶度的下降，大部分的劣化是發生在

Table 7. Changes in crystallinity of cellulose of γ -ray irradiated filter papers

	Dosage (Mrad)				
	0	1.0	2.5	10	25
Relative crystallinity (%) ¹⁾	91.15	91.07	89.23	89.6	89.8
1107 cm^{-1} / 1091 cm^{-1} ²⁾	0.710	-	0.824	-	0.927
1431 cm^{-1} / 897 cm^{-1} ²⁾	4.274	-	4.062	-	3.951
1459 cm^{-1} / 1403 cm^{-1} ²⁾	1.228	-	1.217	-	1.170
1431 cm^{-1} / 1403 cm^{-1} ²⁾	1.882	-	1.631	-	1.359

¹⁾X ray diffraction results.

²⁾peak/valley relative absorbance ratio of FT-IR band.

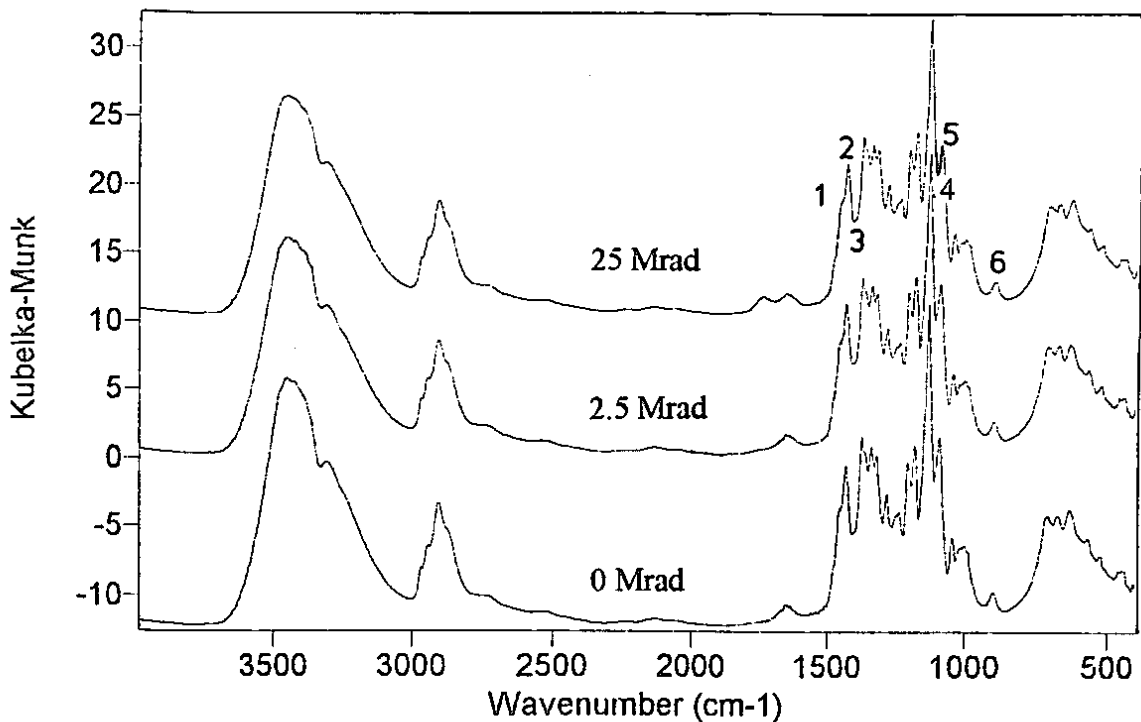


Fig. 7. FT-IR spectra of irradiated filter papers. 1: 1459 cm^{-1} , 2: 1431 cm^{-1} , 3: 1403 cm^{-1} , 4: 1107 cm^{-1} , 5: 1091 cm^{-1} , 6: 897 cm^{-1} .

纖維素非晶區域。半纖維素或纖維素非結晶區之纖維素，較具有高次構造的結晶纖維素有較大的不規則性，可以說非結晶區纖維素的安定性較低，較易受光、熱甚至射線而劣化。紙張

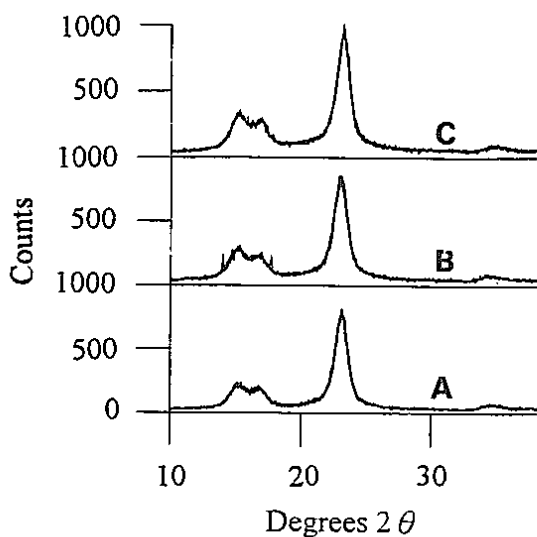


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of γ -ray irradiated filter papers. A: control; B: 10-Mrad irradiation; C: 25-Mrad irradiation.

在紫外線照射時受影響聚合度下降之因子，如多醣、氧氣電荷移動錯合物、過氧化物、羰基及一單峰氧(singlet oxygen)等攻擊，纖維素的結晶度並無降低，而使纖維素低分子化，但 X 繞射結果顯示主要降低部分為纖維素的非晶領域及半纖維素的主鏈的開裂(Kim *et al.*, 1989)。 γ -射線照射輻射之能量較紫外線高了很多，且除了自水分中放射分離產生之還原性基，如 $[H_2\cdot]$ ， $[OH\cdot]$ ， $[H_2O_2]$ ， $[H_2O\cdot]$ 等(Suzuki *et al.*, 1980)，尚有其他影響纖維素降解之活性基，但經照射紙張纖維素的結晶度雖下降，但下降幅度很小(Fig. 8, Table 7)，因而推定主要的劣化反應如粘度的降低、聚合度的下降等主要發生在纖維素非晶區域。

結論

本論文以不同劑量的 γ -射線照射各種紙張如文化用紙(濾紙、手工宣紙、機械宣紙、影印用紙)、工業用紙(表面紙板、芯紙)，探

討照射對紙張之物理及化學性質的影響，以做為評估以 γ - 射線做為紙張滅菌法之參考。綜合試驗結果如下：

一、經照射後文化用紙之紙張強度性質在低劑量 (<1 Mrad) 處理時紙張性質無明顯之變化。中劑量處理時 (1-2.5 Mrad) 強度性質有少量的損失，高劑量照射 (> 10Mrad) 則嚴重影響紙張強度性質。

二、工業用紙無論表面紙板原紙或芯紙，在低劑量及中劑量之照射下 (1-2.5 Mrad)，抗張強度、破裂強度及環壓強度等沒有劣化損失，甚至有些微的上升，高劑量照射下亦只有撕力及耐摺有 50% 左右的損失，遠較文化用紙為小，其主要原因推論為是因為在照射時造紙過程所添加之高分子助劑的架橋作用，改善了三次元構造之故。因此對於農產品或食品、果汁包裝用之紙箱、紙盒，可採用 γ - 射線照射做為滅菌法。

三、照射後紙張的 pH 下降，1% NaOH 抽出物量增大，銅乙二胺粘度下降，纖維的聚合度下降，銅價的上升等，均明白顯示 γ - 射線照射文化用紙的劣化程度隨照射劑量增強而增大。

四、即使在低劑量照射下，雖然強度性質沒有明顯下降，文化用紙亦顯示有劣化衍生物的形成、酸鹼度下降、聚合度下降、粘度下降，對於 γ - 射線照射做為古文化財之滅菌法會有顏色變深、強度變弱等光學性質及物理性質劣化反應發生，可能有損傷古文化財之虞。

五、經照射後濾紙的結晶度沒有明顯的下降，顯示劣化大部分發生在纖維素非晶區域。

謝誌

作者等在完成本研究之際，台灣大學森林系張上鎮教授允借 FT-IR 測試儀測定，並提供寶貴意見、行政院原子能委員會核能研究所提供 γ - 射線照射，及國立台灣科技大學化工系李正綱教授允借 X 射線繞射儀測定，特此致謝。

引用文獻

- Annoymous.** 1990. General application on radiative ray irradiation. Inst. Nucl. Energy Res. R. O. C. [in Chinese].
- Casey, J. P. ed.** 1981. Pulp and paper chemistry and chemical technology 3rd. ed. Vol. 3. J. Wiley. pp. 1789 - 1790.
- Gurnagnl, N., D. H. Page, and M. G. Paice.** 1992. The effect of cellulose degradation on the strength of wood pulp fibers. Nordic Pulp Paper Res. J. 3: 152 - 154.
- Handa, T.** 1992. Application of ray irradiation on silkbase painting perservation. Radiation Ray Industry. pp. 9 - 13. [in Japanese].
- Kim, B. Y., A. Isogai, F. Onabe, and M. Usuda.** 1989. Degradation mechanism of paper by UV treatment. Jpn. Tappi J. 44(2): 242 - 248. [in Japanese with English summary].
- Nagazawa, I., and M. Inaba.** 1992. Application of ray irradiation on woodcurving culture assets repairing. Radiation Ray Industry. 56: 4 - 8. [in Japanese].
- O'Connor, T. R., E. F. Dupre', and E. R. McCall.** 1957. Infrared spectro - photometric procedure for analysis of cellulose and modified cellulose. Anal. Chem. 29(7): 998 - 1005.
- O'Connor, T. R., E. F. Dupre', and Dimitcham.** 1958. The application of infrared absorption spectroscopy to investigation cotton and modified cottons. Textile Res. J. 29: 382 - 392.
- Ohba, F.** 1987. Trends of test and evaluation for paper. Jpn. Tappi J. 41(10): 970 - 976.

[in Japanese with English summary].

Page, D. H. 1969. A theory for the tensile strength of paper. *Tappi J.* 52(4): 674 – 681.

Schultz, T. P., G. D. McGinnis, and M. S. Berteran. 1985. Estimation of cellulose crystallinity using Fourier's transform – infrared spectroscopy and dynamic thermogravimetry. *J. Wood Chem. Tech.* 5(4): 543 – 557.

Segal, L., J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x – ray diffractometer. *Textile Res. J.* 29: 786 – 794.

Shitola, H., B. Kyrklund, L. Laamanen, and I. Palenius. 1963. Comparison and conversion of viscosity and DP – values determined by different methods. *Paperi Ja Puu.* 45(4A): 225 – 232.

Su, Y. C., K. P. Chao, H. T. Chen, and C. C. Chen. 1999. Effect of gamma ray irradiation on the optical properties of writing paint-

ing papers. *Taiwan J. For. Sci.* 14(1): 37 – 44. [in Chinese with English summary].

Suzuki, K., K. Inoue, N. Hanamura, and K. Mori. 1980. The influence of irradiation of gamma rays on the pulping and paper making Part 4. The influence of irradiation of gamma rays on the beating of pulp and the paper strength. *Jpn. Tappi J.* 34(2): 197 – 203. [in Japanese with English summary].

Usuda, M. 1984. The current trend of book preservation and the mechanism of degradation of paper. *Jpn. Tappi J.* 38(1): 48 – 58. [in Japanese with English summary].

Usuda, M. 1985. Deterioration of paper. *Jpn. Tappi J.* 39(12): 1119 – 1123. [in Japanese with English summary].

Van Wyk W., and G. Gerischer. 1982. The influence of recycling on the strength properties of machine made paper. *Paperi Ja Puu.* 9: 526 – 533.