

銅磷酸鹽處理對麻竹竹青綠色堅牢度之影響

吳昇原¹ 吳志鴻¹ 張上鎮¹

(91年10月9日收稿, 91年10月22日接受)

【摘要】麻竹 (*Dendrocalamus latiflorus*) 經由毒性較低的銅磷酸鹽藥劑 (CuP) 處理後, 可以獲得良好的保綠效果。為探討各種銅磷酸鹽處理條件對麻竹竹青綠色堅牢度的影響, 本試驗利用人工加速耐光試驗及室內與室外的實際曝露試驗評估銅磷酸鹽藥劑處理後麻竹竹青的綠色堅牢度。試驗結果顯示, 經過 32 天加速耐光試驗後, 不同的處理溫度對麻竹的綠色堅牢度並無顯著影響。綜合各種處理條件的結果顯示, 當麻竹以 1% 或 2% 的銅磷酸鹽藥劑 (CuSO₄:H₃PO₄=60:40) 在 60°C 下處理 3 hr 後, 可獲得較佳的綠色堅牢度。此外, 處理材於室外曝露 6 個月後, a* 值均為正值, 表示竹材使用於室外, 綠色堅牢度較差; 而室內放置 6 個月後的處理材, Δa* 值仍然小於 1, 相較於未處理竹材 a* 值的明顯變化 (Δa*=15.1), 顯示銅磷酸鹽處理竹材具有良好的綠色堅牢度。

【關鍵詞】銅磷酸鹽、竹青保綠、綠色堅牢度、人工加速耐光試驗、室內曝露、耐候試驗。

Effects of Copper-Phosphorous Salt Treatments on the Green Color Fastness of Ma Bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*)

Sheng-Yuan Wu¹ Jyh-Horng Wu¹ Shang-Tzen Chang¹

(Received October 9, 2002, Accepted October 22, 2002)

【Abstract】Ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) treated with low toxic copper-phosphorous salt (CuP) is capable of preserving the green color of culms. To evaluate the effects of various CuP treatment conditions on the green color fastness of ma bamboo, artificially accelerated lightfastness test and two exposure tests including an indoor exposure and an outdoor weathering were employed in this study. Results summarized from the effects of various treatment conditions demonstrated that the best green color fastness of ma bamboo culms was obtained by heating them in 1% or 2% CuP aqueous solution with a 60:40 ratio of CuSO₄ to H₃PO₄ at 60°C for 3 hr. On the other hand, comparing with the obvious color variations of untreated bamboo (Δa* = 15.1), the a* value of treated bamboo remained nearly the same after indoor exposure for 6 months. These results revealed clearly that the green color on the fresh bamboo epidermis faded readily when exposed to indoors, but the specimens exhibited excellent green color fastness after treating it with CuP.

【Key words】Copper-phosphorous salt, Green color conservation, Green color fastness, Artificially accelerated lightfastness test, Indoor exposure, Weathering.

I、前言

台灣位處亞熱帶地區, 高溫潮濕, 相當

適合竹子生長, 竹材資源十分豐富, 且已有長久的開發歷史, 除了可供建築、家具、圍籬、裝潢、運動器材等原料外, 亦可供為裝飾、雕刻及手工藝品之加工素材 (江錫琴等

¹ 國立台灣大學森林學研究所研究生及教授 (通訊作者)

¹ Graduate Students and Professor (Corresponding Author), Dept. of Forestry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan.

，1986)。又竹材擁有高雅亮麗的綠色竹青，外觀上十分吸引人，但伐採後之竹子經過乾燥或防腐處理，竹表皮中的葉綠素會隨著含水率的下降而減少或破壞（林昭明，1989），加上竹材含有多量的澱粉、蛋白質、及水分等有機物質，所以易受到蟲害與黴菌危害（張上鎮，1985），使得原本青綠色的色澤喪失，而轉變為黃褐色、淡褐色或其他顏色。因此，若能以化學處理的方式，使竹材保有綠色外觀，不但能提高其經濟價值，甚或能拓展竹材加工利用的領域。

首先開啟竹青保綠研究，是由張上鎮（1979）以酸性鉻酸銅（Acid copper chromate，簡稱 ACC）處理麻竹，使竹材保持綠色。之後，林昭明（1989）以醋酸銅來處理孟宗竹材，雖然能獲得良好的綠色效果，但是耐光性不佳。同時期，李鴻麟與張上鎮（1990；1991；1992）及張惠婷與張上鎮（1994）曾利用鉻鹽、鎳鹽和環烷酸銅等無機鹽保護劑處理竹材，皆獲得不錯的綠色效果，而且也具有良好的綠色堅牢度（Green color fastness）。其中，又以保力定 K-33（Boliden K-33）效果最佳，但保力定 K-33 是一種鉻化砷酸銅（Chromated copper arsenate，簡稱 CCA），配方中所含的砷具有毒性，並非理想的藥劑。因此，張上鎮與吳志鴻以週期表上與砷同族的磷（P）取代 CCA 配方中的劇毒性砷（As）化合物（Chang and Wu, 2000a；2000b），以鉻銅磷酸鹽（CCP）與鉻磷酸鹽（CP）來處理麻竹，保綠效果更勝於保力定 K-33，且有極佳的耐久性與綠色堅牢度，張上鎮與葉汀峰以鉻磷酸鹽處理孟宗竹材也獲得相同的結果（Chang and Yeh, 2000）。

雖然鉻銅磷酸鹽與鉻磷酸鹽具有優秀的竹青保綠效果，但是配方中所含的鉻（Cr）仍屬於重金屬，依然有害於人類與環境。因此，筆者曾進一步將 CCP 中的鉻（Cr）除去，換言之，即以硫酸銅與磷酸混合之銅磷酸鹽（Copper-phosphorous salt，簡稱 CuP）來處理麻竹，結果顯示此毒性較低的銅磷酸鹽對於麻竹具有不錯的保綠效果，且 CuP 處理材表皮之綠色堅牢度明顯較生材為佳（Wu *et al.*, 2002）。因此，為了進一步瞭解不同 CuP 處理

條件對竹材表皮之綠色堅牢度的影響，本試驗乃分別就 CuP 組成比例、藥劑濃度、處理時間、處理溫度對竹青綠色堅牢度進行探討，並利用人工加速耐光試驗，以及室內與室外兩種實際曝露環境進行竹材表皮綠色堅牢度的評估。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

1. 麻竹

本試驗所使用的試材為三年生的麻竹（*Dendrocalamus latiflorus* Munro；Ma bamboo），採自國立台灣大學實驗林清水溝實驗林區。採伐之新鮮竹材予以去節並裁製成試材，試材之尺寸大小為 5 cm × 1.5 cm × 0.4 cm，裁製後之新鮮竹材立即置入封口袋中，並於 4°C 黑暗的條件下儲存備用。

2. 化學藥劑

以硫酸銅（Copper sulfate, CuSO_4 ）與磷酸（Phosphoric acid, H_3PO_4 ）調配成不同濃度與混合比例的銅磷酸鹽保綠藥劑（表 1），調配時均以水為溶劑。

(II) 試驗方法

1. 竹材前處理

將試材以 4% 鹼性藥劑（ K_2CO_3 ）與 1% 界面活性劑混合於水溶液中，於 80°C 之下加熱 30 min，接著再以冷水沖洗 2-3 hr。

表 1 CuP 調配之濃度與比例
Table 1 Concentrations and ratios of CuP used.

$\text{CuSO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$	Concentrations (% , w/w)
100 : 0	2
80 : 20	2
60 : 40	0.5、1、2、4、8
50 : 50	2
40 : 60	2
20 : 80	2

2. 藥劑處理

為探討人工加速耐光試驗對不同處理條件之麻竹竹青綠色堅牢度的影響，本試驗除調配不同比例及濃度的 CuP 藥劑之外，並對處理溫度與處理時間兩項因素進行評估。探討處理溫度之影響時，分別於 25°C (常溫浸漬)、40°C、60°C 和 80°C 四種溫度下處理 6 hr；而評估處理時間的影響時，則於 60°C 下分別處理 1 hr、2 hr、3 hr、6 hr 及 9 hr。處理後之試材放入 60°C 烘箱乾燥，乾燥時間為 12 hr。室內與室外曝露試驗之麻竹處理條件，則依人工加速耐光試驗的結果，選擇綠色堅牢度較佳的處理條件進行處理溫度與處理時間兩項因素的評估，處理條件分別是 60°C 及 80°C 兩種處理溫度，及 3 hr、6 hr 及 9 hr 三種處理時間。

3. 人工加速耐光試驗

利用人工加速耐光試驗進行竹青綠色堅牢度之測試，將處理後的試材置於人工加速耐光試驗機 (QUV accelerated lightfastness tester, Q-panel Co.) 中，以 UVA-351 (Philip Co.) 為燈源，模擬室內環境的光源對竹青綠色堅牢度的影響。

4. 曝露試驗

(1) 室內放置試驗

將處理後之試材，直接置於一般室內下進行實際曝露試驗，用以評估竹材在室內環境下之竹青綠色堅牢度。室內環境之溫度與相對濕度分別為 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 及 $80 \pm 10\%$ 。

(2) 室外曝露試驗

經藥劑處理後的試材，放置於室外向南 45 度的耐候試驗架上進行室外曝露試驗，用以評估於室外環境之下的竹青綠色堅牢度。試驗時間是由 2000 年 10 月 1 日到 2001 年 3 月 30 日止，共 6 個月，平均溫度與相對濕度分別為 20.4°C 及 78.5%。

(III) 性質分析

1. 表面顏色測定

竹材表面顏色的測定，係採用光源為 D_{65} 的微電腦色差計 (Micro color meter, Dr. Lange Co.) 進行測量，測試時直接將試材放置於直徑 5 mm 的視窗上，由儀器上讀取 X、Y、Z

三刺激值 (Tristimulus values)，每組皆以 3 片試材進行處理，每片試材測量 3 點數據，再以 1976 年國際照明委員會 (CIE) 所制訂的 CIE LAB 色彩體系計算出竹皮的 L^* 、 a^* 、 b^* 及 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔE^* 等數值 (張上鎮, 1986; Chang and Wu, 2000a)。

2. 抗黴指數的評估

抗黴指數的評估依據 ASTM D3274 之抗黴性標準 (Mildew resistance, 簡稱 M.R.) 進行試驗，試驗時將試材置於室外耐候試驗架，並依據發黴程度將抗黴指數分為 11 個等級 (0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10)，其中，抗黴指數愈小表示發黴程度愈嚴重。

III、結果與討論

(I) 人工加速耐光試驗

若於一般自然條件下進行室內放置試驗需要長時間才能獲得結果，因此，為了縮短自然曝露試驗所需的時間，乃利用人工加速耐光試驗機來模擬室內環境 (張上鎮, 1993)，本試驗為了瞭解銅磷酸鹽 (CuP) 處理後之麻竹，對於長時間光照後竹青顏色的變化，分別以 1 天、2 天、4 天、8 天、16 天和 32 天來進行人工加速耐光試驗，並以色差計量測竹青顏色的經時變化。以下分別就 CuP 組成比例、藥劑濃度、處理時間、處理溫度對竹青綠色堅牢度進行探討。

1. 藥劑組成比例對竹青綠色堅牢度的影響

將麻竹以六種不同比例之 CuP (藥劑濃度 2%)，在 60°C 下處理 6 hr 後，經過 32 天人工加速耐光試驗後，其 a^* 值經時變化結果如圖 1 所示。經過 32 天照光之後，用來評估綠色效果的 a^* 值明顯增加，其中，未處理之生材經過 1 天照光後的 a^* 值由 -6.8 快速增加為 0.7 ($\Delta a^* = 7.5$)，然後再隨著照光時間的增加逐漸增大，32 天照光之後 a^* 值增加至 9.0 ($\Delta a^* = 15.8$)，顯示生材表面已非綠色。至於處理材方面，僅以硫酸銅 (CuSO_4) 處理的麻竹，經照光後 a^* 值立刻呈現漸增的趨勢，若是藥劑之中含有磷酸 (H_3PO_4)，照光後的 a^* 值則會先減小，之後，再隨照光時間的增加而增

大，此結果與 Dahlgren (1973) 利用 CCA 處理木材以及筆者 (Chang and Wu, 2000b) 利用 CP 或鉻酸處理竹材所得結果相似。推論其原因主要是因為藥劑在固化 (Fixation) 之前，因照光而導致光活化 (Photoactivation) 現象，因而促使內層藥劑滲出 (Migration) 並沉積 (Precipitation) 於竹材表面。此外，根據圖 1 人工加速耐光試驗的結果亦可發現，經 CuP 處理後之麻竹，竹青綠色堅牢度明顯較未處理材佳。其中，又以藥劑組成比例 60:40 ($\text{CuSO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$) 之 CuP 處理材所得的綠色堅牢度較佳，即 a^* 值變化最低，由原來的 -5.7 增加至 1.4 (Δa^* 值為 7.1)。

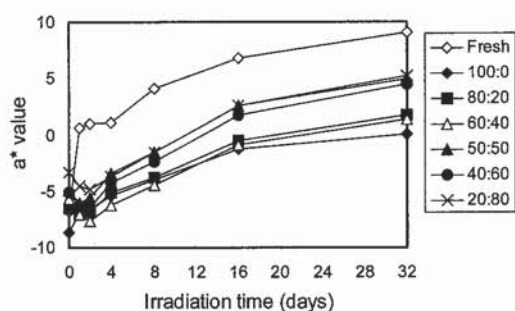


圖 1 不同比例 CuP 處理後的麻竹經加速耐光 32 天後 a^* 值之變化

Fig. 1 Changes in a^* of ma bamboo culms treated with CuP by using different $\text{CuSO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ ratios after 32-day lightfastness test.

2. 藥劑濃度對竹青綠色堅牢度的影響

為了探討藥劑濃度對於麻竹綠色堅牢度之影響，先將 CuP ($\text{CuSO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 60:40$) 調配成 0.5%、1%、2%、4% 及 8% 五種濃度，再將前處理後的麻竹含浸於其中，並在 60°C 下處理 6 hr。處理後的麻竹經過 32 天人工加速耐光試驗後，其 a^* 值的變化結果如圖 2 所示。各組處理材之 a^* 值皆有先減後增的趨勢，而經過 16 天照光之後 a^* 值皆增大為正值，可見各組試材的表面已不再呈現綠色。照光 32 天後各組之 a^* 值分別由照光前的 -3.8、-5.5、-5.7、-4.5、-4.7 增加為 3.3、1.6、1.4、6.3、6.4。其中，以 1% 及 2% CuP 處理之麻竹，所得到的 Δa^* 值較低，皆為 7.1。由上述結果可知，濃度 1% 與 2% 的 CuP 處理材，具有較佳綠色堅牢度。

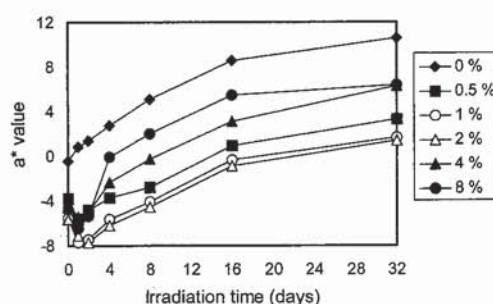


圖 2 不同濃度 CuP 處理後的麻竹經加速耐光 32 天後 a^* 值之變化

Fig. 2 Changes in a^* of ma bamboo culms treated with CuP of different concentrations after 32-day lightfastness test.

3. 處理溫度對竹青綠色堅牢度的影響

將前處理後的麻竹置於 1% CuP ($\text{CuSO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 60:40$) 中，分別以 25°C 、 40°C 、 60°C 及 80°C 四種溫度處理 6 hr，處理後的試材經過 32 天的人工加速耐光試驗後， a^* 值的變化結果如圖 3 所示。經過 32 天照光後， 25°C 、 40°C 、 60°C 及 80°C 4 組處理的 a^* 值分別由 -0.7、-2.0、-5.5、-5.3 上升至照光 32 天後的 6.2、4.8、1.6、1.9 (Δa^* 值分別為 6.9、6.8、7.1、7.2)。此結果顯示不同處理溫度對於竹青綠色堅牢度的影響並不顯著。

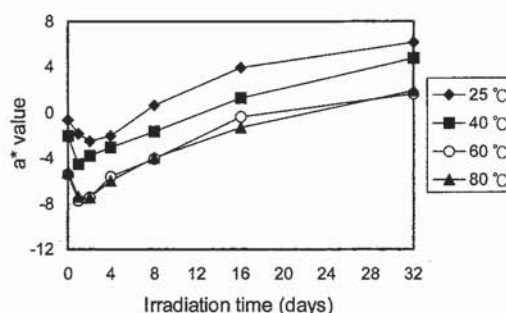


圖 3 以 CuP 在不同溫度下處理 6 hr 後的麻竹經加速耐光 32 天後 a^* 值之變化

Fig. 3 Changes in a^* of ma bamboo culms treated with CuP at different temperatures for 6 hr after 32-day lightfastness test.

4. 處理時間對竹青綠色堅牢度的影響

將前處理後的麻竹，以 1% CuP ($\text{CuSO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4 = 60:40$) 在 60°C 下分別以 1

hr、2 hr、3 hr、6 hr 及 9 hr 五種處理時間進行處理，處理後的試材經過 32 天的人工加速耐光試驗後， a^* 值的變化結果如圖 4 所示。由圖可以明顯發現，各組的 a^* 值變化情形類似，由開始照光至照光後第 2 天為止，其 a^* 值呈現漸減的趨勢，顯示照光初期處理材的顏色會變的較綠，之後，顏色則會漸漸變黃。而原本綠色效果較佳的 3 hr、6 hr 與 9 hr 三組處理材， a^* 值分別由 -5.8、-5.5、-6.1 變為 0.0、1.6、1.0 (Δa^* 值分別為 5.8、7.1、7.1)。由上述結果可知，就處理時間而言，3 hr 處理後的麻竹具有較佳的綠色堅牢度。

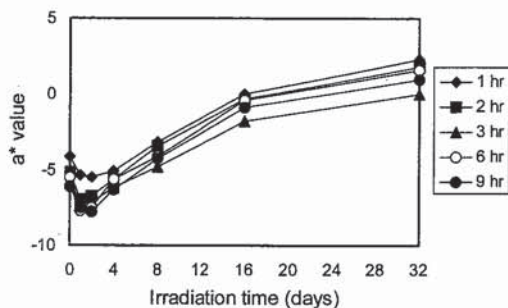


圖 4 以 CuP 在 60°C 下經由不同時間處理後的麻竹經加速耐光 32 天後 a^* 值之變化

Fig. 4 Changes in a^* of ma bamboo culms treated with CuP at 60°C for different times after 32-day lightfastness test.

(II) 曝露試驗

1. 室內放置試驗

(1) 藥劑濃度對竹青綠色堅牢度的影響

麻竹分別以 0.5%、1% 及 2% 三種濃度的 CuP 藥劑在 60°C 條件下處理 6 hr。各組試材經過 6 個月的室內放置試驗後，其 a^* 值的經時變化如圖 5 所示。以濃度 0.5%、1% 與 2% 處理者， a^* 值分別由 -3.8、-5.5、-5.7 轉變為 -3.3、-5.1、-5.2，即 Δa^* 值分別為 0.5、0.4、0.5，顯示藥劑濃度對綠色堅牢度之影響並不顯著，然而以濃度 1% 與 2% 處理所得的麻竹具有較佳的綠色效果。另一方面，由圖可以看出曝露初期 a^* 值呈現漸減的趨勢，直至第 4 天之後始緩慢增加，此情形與人工加速耐光試驗中 CuP 處理材之 a^* 變化趨勢相似。

(2) 處理溫度對竹青綠色堅牢度的影響

評估不同處理溫度對竹青綠色堅牢度的

影響時，將前處理麻竹含浸於 1% CuP 藥劑中，分別在 60°C 與 80°C 下處理 6 hr，處理後試材經室內放置 6 個月後， a^* 值的經時變化如圖 6 所示。處理溫度為 60°C 與 80°C 者， a^* 值分別由 -5.5 及 -5.7，稍增加至 -5.1 及 -5.4，即 Δa^* 值分別為 0.4 與 0.3，可見二種處理溫度之綠色堅牢度差異不明顯，而綠色效果也相近，此結果與人工加速耐光試驗中的結果相同 (Wu *et al.*, 2002)。另一方面，生材經 6 個月的室內放置之後， a^* 值由原先的 -6.8 增加至 8.3， Δa^* 值高達 15.1，即未經處理之生材表面顏色已由綠色轉變為黃褐色，綜合以上結果顯示，CuP 對於麻竹竹青的綠色堅牢度確實具有正面的效果。

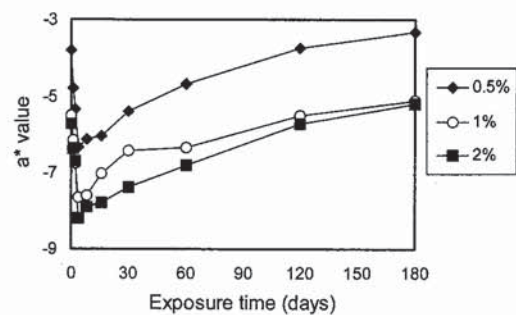


圖 5 麻竹以不同濃度的 CuP 處理後經 6 個月室內放置試驗後之 a^* 值變化

Fig. 5 Changes in a^* of ma bamboo culms treated with CuP of different concentrations after 6-month indoor exposure.

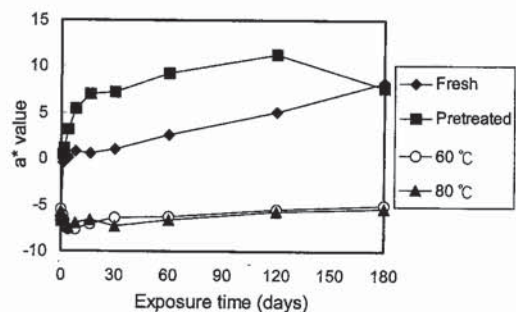


圖 6 麻竹以不同溫度處理後經 6 個月室內放置試驗後之 a^* 值變化

Fig. 6 Changes in a^* of ma bamboo culms treated with CuP at different temperatures after 6-month indoor exposure.

(3)處理時間對竹青綠色堅牢度的影響

將前處理麻竹以濃度 1% 之 CuP 於 60°C 下分別處理 3 hr、6 hr 及 9 hr，以評估處理時間對竹青綠色堅牢度的影響，處理後試材經室內放置 6 個月後的 a* 值變化如圖 7 所示，3 hr、6 hr 及 9 hr 三組處理的 a* 值分別由 -5.8、-5.5、-6.1 緩慢轉變為 -5.2、-5.1、-5.5。此結果顯示，經過室內放置 6 個月後，無法區別不同處理時間對竹青綠色堅牢度的影響。

2. 室外曝露試驗

由於室外的陽光及雨水等環境因子對材料性質的影響遠較室內顯著且強烈，因此，進行室外曝露試驗的試材，其顏色的變化情形會較室內放置者大，甚至會有發黴的情形。試材的處理條件與室內試驗者相同，分別以不同的藥劑濃度、處理時間和處理溫度來評估綠色堅牢度與耐候性。經過曝露六個月後的結果如表 2 所示。由色差值 (ΔE^*) 與 Δa^* 皆偏高的結果可看出，竹青顏色產生很明顯的變化，且竹子表面已非綠色。

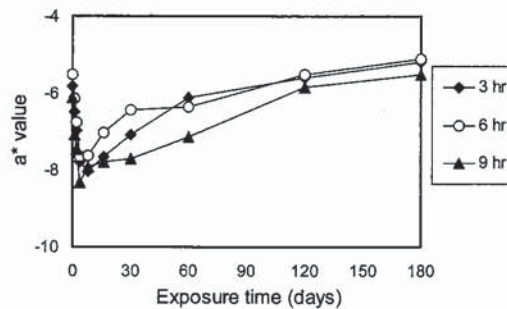


圖 7 麻竹以不同時間處理後經 6 個月室內放置試驗後之 a* 值變化

Fig. 7 Changes in a* of ma bamboo culms treated with CuP at 60°C for different times after 6-month indoor exposure.

以濃度 1% 之 CuP 在 60°C 下處理 3 hr 之麻竹試材為例，曝露前 a* 值為 -5.8，經過曝露後 a* 值增加為 1.0， ΔE^* 與 Δa^* 值分別為 14.2 與 6.8，其他以不同條件處理之麻竹試材，顏色變化情形也類似，竹材表面均非綠色。此外，試材在經過 1 個月的室外曝露之後，部分試材開始有發黴的情形。依據 ASTM

表 2 CuP 處理的麻竹試材經室外曝露 6 個月後表面顏色參數變化與抗黴指數

Table 2 Changes in color parameters and mildew resistance of CuP-treated ma bamboo culms after 6-month outdoor exposure.

Specimens	Treatment ¹			Exposure time (months)	a*	Δa^*	ΔE^*	M.R. ²
	Conc. (%)	Time (hr)	Temp. (°C)					
Fresh	-	-	-	0	-6.8	-	-	10
				6	2.2	9.0	11.4	2
Pretreated	-	-	-	0	-6.7	-	-	10
				6	1.6	8.3	15.5	2
CuP-treated	0.5	6	60	0	-3.8	-	-	10
				6	2.6	6.4	14.7	4
	1	6	60	0	-5.5	-	-	10
				6	1.0	6.5	14.2	4
	1	3	60	0	-5.8	-	-	10
				6	1.0	6.8	14.2	4
	1	9	60	0	-6.1	-	-	10
				6	1.1	7.2	13.8	4
	1	6	80	0	-4.5	-	-	10
				6	1.5	6.0	13.3	4
	2	6	60	0	-5.7	-	-	10
				6	0.7	6.4	11.6	4

¹: CuP, CuSO₄ : H₃PO₄ = 60 : 40 (% w/w).

²: Mildew resistance, a rating of 10 would indicate an epidermis totally absent of disfigurement by microbial growth, whereas with 0 having the heaviest infestation.

D3274 抗黴指數標準來評估竹材發黴的程度，結果顯示試材經過 6 個月曝露試驗後，未處理材之發黴指數為 2，而處理材的發黴指數為 4，即處理材發黴的程度較未處理材來得輕微，但是黴斑分佈情況仍然嚴重。綜合以上結果可知 CuP 於室外環境之下，耐候性並不理想，無法有效抑制黴菌的生長。

IV、結 論

麻竹以毒性較低的銅磷酸鹽 (CuP) 處理可以獲得良好的保綠效果。雖然經過 16 天光照後，各組試材表面的綠色會褪色，但是綠色堅牢度明顯較未處理材佳，以濃度 1% CuP (60°C, 3 hr) 處理之試材為例，經過人工加速耐光試驗 32 天後， Δa^* 為 5.8，遠較未處理材 ($\Delta a^* = 15.8$) 小，顯示銅磷酸鹽處理的確使竹材具有較佳的綠色堅牢度。此外，以 1% 及 2% ($\text{CuSO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 60 : 40$) 濃度處理的麻竹具有較佳的綠色堅牢度，而就不同處理時間而言，3 hr 處理後的麻竹具有較佳的綠色堅牢度，但不同的處理溫度對麻竹的綠色堅牢度則無顯著影響。

另一方面，銅磷酸鹽處理後竹材經過 180 天室內曝露試驗後，竹材表面 a^* 值幾乎不變 ($\Delta a^* < 1$)。相反的，未處理材則由 -6.8 變為 8.3 ($\Delta a^* = 15.1$)，顯示銅磷酸鹽處理材於室內環境中具有極佳的竹青綠色堅牢度。至於室外的耐候性，經過 180 天的室外曝露試驗後， a^* 值均為正值，顯示竹材於室外曝露條件下，綠色堅牢度較差，同時抗黴性亦不佳。綜合以上結果可知，麻竹以較低毒性銅磷酸鹽處理後，可獲得良好的保綠效果，雖然在室外環境下竹青的綠色堅牢度不佳，但於室內環境下則有良好的綠色堅牢度，顯示銅磷酸鹽處理材於室內環境中使用，具有不錯的保綠效果。

V、致 謝

本研究承蒙台大實驗林陳柏蒼主任與李正和主任等提供試材，謹此致謝。

VI、引用文獻

1. 江錫琴、林維志、江濤、路統信、陳明義、陳素珊 (1986) 竹書。豐年出版社。219 頁。
2. 林昭明 (1989) 孟宗竹竹青之保留。國立中興大學森林學研究所碩士論文。121 頁。
3. 李鴻麟、張上鎮 (1990) 鉻鹽保護劑處理條件對於竹材顏色之影響。林業試驗所研究報告季刊 5(1):1-9。
4. 李鴻麟、張上鎮 (1991) 不同藥劑處理對竹青顏色及耐久性之評估 (I)：藥劑種類對於竹青顏色之影響。林業試驗所研究報告季刊 6(4):387-395。
5. 李鴻麟、張上鎮 (1992) 不同藥劑處理對竹青顏色及耐久性之評估 (II)：藥劑種類對於綠色堅牢度及耐久性之影響。林業試驗所研究報告季刊 7(4):329-338。
6. 張上鎮 (1979) 竹編板之膠合與塗裝及竹材防腐試驗。國立台灣大學森林學研究所碩士論文。105 頁。
7. 張上鎮 (1985) 福州杉魚鱗板之天候劣化。林業試驗所研究報告第 446 號。11 頁。
8. 張上鎮 (1986) 木製加工品之表色法。木工家具 22:42-47。
9. 張上鎮 (1993) 人工加速耐久性試驗之進展與應用。塗裝與塗料技術 38:57-63。
10. 張惠婷、張上鎮 (1994) 微波處理對竹青顏色及耐久性之影響。中華林學季刊 27(4):103-115。
11. Chang, S.-T. and J.-H. Wu (2000a) Green color conservation of ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*) treated with chromium based reagents. J. Wood Sci. 46:40-44.
12. Chang, S.-T. and J.-H. Wu (2000b) Stabilizing effect of chromated salt treatment on the green color of ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*). Holzforschung 54(3):327-330.
13. Chang, S.-T. and T.-F. Yeh (2000) Effect of alkali pretreatment on surface properties and green color conservation of moso bamboo

- (*Phyllostacys pubescens* Mazes) treated with chromium based reagents. J. Wood Sci. 47:228-232.
14. Dahlgren, S. E. (1973) Variability in colour intensity of CCA treated wood. J. Inst. Wood Sci. 6:28-30.
15. Wu, J.-H., S.-Y. Wu, T.-Y. Hsieh and S.-T. Chang (2002) Effects of copper-phosphorous salt treatments on green colour protection and fastness of ma bamboo (*Dendrocalamus latiflorus*). Polym. Degrad. Stab. 78:379-384.

聚胺基甲酸酯塗膜抑制杉木光劣化之評估

張惠婷¹ 葉汀峰² 張上鎮³

(91年10月22日收稿, 91年11月21日接受)

【摘要】本研究係以聚胺基甲酸酯游離塗膜覆蓋於杉木上方，進行加速耐光試驗，分析塗膜及其下方木材的光劣化。分析芳香族及脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜過濾光線的效果得知，以脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜可穿透紫外光的波長範圍較廣，添加紫外光吸收型光安定劑於塗膜中，可以吸收大部分的紫外光，使穿透塗膜的光線以可見光為主。芳香族聚胺基甲酸酯塗膜照光後，紫外光區的穿透率逐漸降低；而脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜反而隨照光時間增加，紫外光區穿透的範圍較廣，且穿透率隨照光時間增長而升高，使塗膜下方木材的光黃化程度較其他試材嚴重。分析各塗膜下方杉木化學組成分的變化，同樣以脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜下方木材的光劣化最為明顯；而位於含光安定劑之芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方的杉木，其組成分的光降解最為緩慢，顯示含光安定劑芳香族聚胺基甲酸酯塗膜對下方杉木的保護效果最好。由本試驗結果得知良好的透明塗料，應具不易黃化以及過濾紫外光的效能，方能使塗膜下方木材可以受到良好的保護。

【關鍵詞】木材、杉木、透明塗裝、光劣化、聚胺基甲酸酯塗料、游離塗膜。

Evaluation of the Effects of Polyurethane Films on Inhibiting the Photodegradation of China Fir Wood

Hui-Ting Chang¹ Ting-Feng Yeh² Shang-Tzen Chang³

(Received October 22, 2002, Accepted November 21, 2002)

【Abstract】For better understanding of the photodegradation of underlying China fir (*Cunninghamia lanceolata*) wood finished by clear coatings, in this study wood specimens covered with polyurethane free films were used to simulate clear-coated wood. Analyses from the UV-VIS transmittance spectra of aromatic and aliphatic polyurethane films, the wavelength range of penetrable UV light of aliphatic polyurethane film was wider than that of aromatic polyurethane film. Adding the light stabilizer in both polyurethane films can effectively cut off the UV light. The transmittance percentage of UV light of aromatic polyurethane film decreased after irradiation, whereas the transmittance percentage of UV light of aliphatic polyurethane film increased with the irradiation time. It resulted in the more serious photoyellowing of wood beneath aliphatic polyurethane film after lightfastness test. Comparisons of chemical characteristic variations in photodegraded wood beneath different free films, the decomposition of wood beneath aliphatic polyurethane film was faster than the others. Aromatic polyurethane film containing light stabilizer slowed down the deterioration of underlying wood, the protection effect of the aromatic polyurethane film containing light stabilizer was better than that of the other films. These results revealed that the efficiency in cutting off the UV light of the clear coating was also important besides the non-yellowing property.

【Key words】Wood, *Cunninghamia lanceolata*, Clear coating, Photodegradation, Polyurethane coating, Free film.

¹ 國立台灣大學森林學研究所博士後研究人員。

Post Doctoral Fellow, Department of Forestry, National Taiwan University.

² 國立台灣大學森林學研究所碩士。

Master, Department of Forestry, National Taiwan University.

³ 國立台灣大學森林學研究所教授 (通訊作者)。

Professor (Corresponding Author), Department of Forestry, National Taiwan University.

I、前 言

木材為一種受歡迎的建築裝潢材料，主要是因為木材具有許多優良的居住特性，其一為木材可以吸收紫外光，調和室內光線，居住者可以感受到舒適的視覺效果 (Masuda, 1992; 張惠婷、張上鎮, 1995)。但是木材長期吸收紫外光後，表面會產生光氧化作用，使其化學組成分劣解，同時亦改變了木材的表面與物理特性，木材的光譜反射曲線會產生向紅效應 (張上鎮、張惠婷, 1996)，表面產生黃化進而喪失原有的紋理與色澤，而粗糙度亦隨著照光時間增加而變大，同時表面硬度亦會逐漸降低，這些光劣化所引起之性質變化會降低木質裝潢材料的價值，且增加維護整修的困擾。

透明塗裝的方法可以達到保護木材及顯現木材特有的紋理與光澤，使木質構造更美觀、耐用，故成為經常使用的保護方法之一 (張上鎮、許富蘭, 1995; 黃金城、劉正字, 1996; 盧崑宗、劉正字, 1996; 張上鎮、周佰隆, 1999; Chang, 1995)。然而，透明塗裝木材在使用一段時間後，表面仍會產生明顯的黃化，主要原因係由於塗膜本身的光黃化，以及光線穿過塗膜而抵至木材界面後，造成木材的光變色，故使透明塗裝木材顏色黃化，同時破壞塗裝木材的其他性質，長期使用後，外界環境因子會加速降低塗膜與木材界面之間的附著性，甚至使塗膜剝落 (Williamms, 1983; Bierwagen, 1987; 張上鎮, 1994; 張上鎮等, 1997; 張上鎮、葉汀峰, 1997; 張惠婷、張上鎮, 1997)。

杉木為台灣重要的造林樹種之一，木理通直均勻，木材具有香氣，春秋材明顯，但秋材帶較狹。由以往評估常用木材耐光性的試驗得知，杉木素材及透明塗裝杉木均很容易產生光變色現象 (張上鎮、張惠婷, 1997; 張惠婷、張上鎮, 1997)。為了進一步瞭解聚胺基甲酸酯透明塗裝杉木的光劣化，本試驗嘗試以聚胺基甲酸酯塗料製成游離塗膜 (Free film)，將游離塗膜覆蓋於杉木上，進行加速耐光試驗，然後再分析塗膜下方杉木的光劣化，雖然，以游離塗膜覆蓋於杉木和實際的

透明塗裝杉木系統並非完全相同，但是經由這個方法，可以在不受塗膜干擾的情形下測量塗膜下方杉木的顏色變化及化學組成分變化，瞭解穿過塗膜的光線對於杉木光劣化的影響。故本試驗的研究目的為分析聚胺基甲酸酯塗膜過濾光線的波長範圍、塗膜及塗膜下方杉木的光變色程度、塗膜下方杉木的化學組成分變化、以及塗膜中光安定劑對杉木光劣化的影響。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

1. 木材

使用之木材為杉木 (*Cunninghamia lanceolata* var. *lanceolata*, 俗稱 China fir)，試材尺寸為 5 cm (L) × 6 cm (R) × 1 cm (T)。

2. 塗料

本試驗所測試之塗料為聚胺基甲酸酯塗料 (Polyurethane, 簡稱 PU) 二種，即芳香族聚胺基甲酸酯塗料 (PU) 與脂肪族聚胺基甲酸酯塗料 (PUA)，A 液與 B 液混合後之固形成分分別為 51% 與 27%，芳香族聚胺基甲酸酯塗料之 A 液為聚酯之多醇類 (Polyester polyol)，B 液為芳香族之異氰酸酯化合物 (Aromatic isocyanate)；脂肪族聚胺基甲酸酯塗料的 A 液為壓克力系之多醇類 (Acrylic polyol)，B 液則為脂肪族之異氰酸鹽化合物 (Hexamethylene diisocyanate)。

3. 光安定劑

本試驗所選用之光安定劑為 Tinuvin-1130，屬於紫外光吸收劑 (Ultraviolet absorber) 之 HPBTA (Hydroxyphenyl benzotriazole) 型光安定劑，添加量為 2%。

(II) 試驗方法

1. 透明塗裝試材

杉木以刷塗方式依序塗佈底漆與面漆，塗料以適當之溶劑稀釋至適合刷塗之黏度，塗佈一道底漆 (聚胺基甲酸酯塗料，固形成分為 41%) 及二道面漆，透明塗裝杉木的組別為芳香族聚胺基甲酸酯塗料 (PU) 與脂肪

族聚胺基甲酸酯塗料 (PUA)，以及二種塗料分別添加 2% Tinuvin-1130 光安定劑 (代號為 PU+S 與 PUA+S)。

2. 游離塗膜之製備

將調配好之塗料以自動塗佈器塗佈於玻璃片上，自動塗佈器的塗佈速度為 150 mm/sec，濕膜塗佈厚度為 200 μ m，待塗膜乾燥後，將塗膜由玻璃片上剝下，製成游離塗膜供後續試驗進行。

3. 加速耐光試驗

加速耐光試驗係將游離塗膜覆蓋於木材上方，固定後放入加速耐光試驗機 (Q-Panel QUV accelerated lightfastness tester) 內進行照光試驗，試驗方式如圖 1 所示，燈源採用 UVA-351 的太陽燈管，照光時的溫度控制為 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

4. 紫外光—可見光光譜分析

以紫外光—可見光光譜儀 (Jasco, Model V-550) 測量試樣的紫外光—可見光穿透光譜。另外，配合積分球 (Model ISV-469) 分析試樣之散反射光譜，分析時直接將試樣置於積分球之測試窗上，以白板 (材質為 Spectralon) 為參考標準，分析波長範圍為 200—800nm。

5. 表面顏色變化分析

試材之表面顏色係由可見光區的反射曲線轉換為 X、Y、Z 三刺激值，採用國際照明協會 (1976) CIE $L^*a^*b^*$ 系統，光源為 D_{65} 光源，觀測角 10° 。照光後試材的表面顏色變化以色差值 (ΔE^* ，照光後試材與照光前的顏色差異)、黃色指數 (Yellowness index, YI) 及黃色指數差異值 (ΔYI ，照光後的黃色指數減去照光前的數值) 等顏色參數表示，試材重複數為 2。

6. 傅立葉轉換紅外線光譜分析

紅外線光譜係以 Bio-Rad FTS-40 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscope, FTIR) 測量，配合散反射裝置 (Diffuse reflectance accessory) 進行分析，檢測器為 DTGS (Deuterated triglycine sulphate)，解析度為 4 cm^{-1} ，掃描次數為 64 次，波數掃描範圍為 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

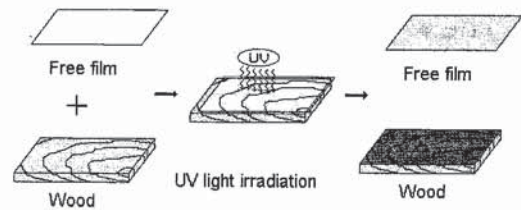


圖 1 游離塗膜下方木材的光劣化解析方式
Fig.1 Method for illustrating the photodegradation of wood beneath the free film.

III、結果與討論

(I) 聚胺基甲酸酯塗膜照光後可穿透光線波長之變化

由紫外光與可見光穿透圖譜得知，可以穿透芳香族聚胺基甲酸酯塗膜 (PU) 的光線為波長大於 300 nm 以上的光線 (圖 2A)，其中，300—380 nm 的範圍屬於紫外光區。由以往的研究結果得知，在常見的光安定劑種類之中，以紫外光吸收劑對於透明塗料的保護效果較好 (葉汀峰、張上鎮，1996；張惠婷、張上鎮，1997)，故本研究使用紫外光吸收劑評估光安定劑對塗膜及下方杉木耐光性的影響。於塗膜中添加 2% 的 Tinuvin-1130 紫外光吸收劑作為光安定劑，其紫外光與可見光穿透圖譜如圖 2B 所示，加入紫外光吸收劑以後，可以吸收原來 300—380 nm 的紫外光，使主要穿透塗膜的光線為 380 nm 以上的可見光，減少了大部分可穿透塗膜的紫外光。

經過加速耐光試驗後，隨著照光時間增加，芳香族聚胺基甲酸酯塗膜的穿透曲線逐漸往長波長方向移動 (圖 2A)，可穿透塗膜的紫外光逐漸減少，照光 12 天後，穿透塗膜的光線以 400 nm 以上的可見光為主，穿透曲線改變的原因為塗膜本身化學結構改變 (張惠婷、張上鎮，1998)。添加光安定劑之芳香族聚胺基甲酸酯塗膜 (PU+S) 照光後，塗膜穿透曲線的變化主要為可見光區的改變，在藍、紫光區 (400-550 nm) 的穿透率降低，塗膜穿透率的變化小於未添加光安定劑的塗膜，顯

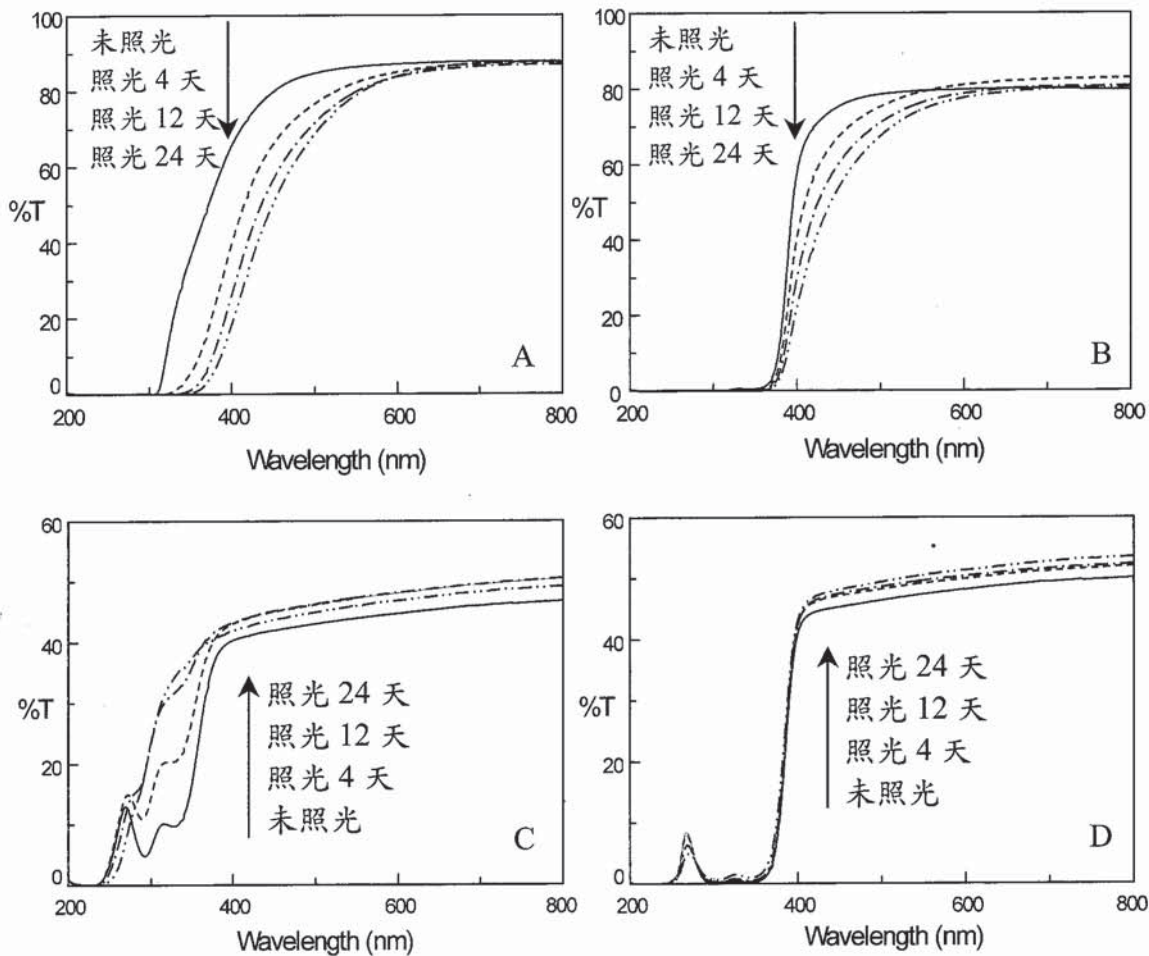


圖 2 聚胺基甲酸酯游離塗膜照光後紫外光-可見光穿透光譜之變化

A：芳香族聚胺基甲酸酯塗膜，B：含光安定劑之芳香族聚胺基甲酸酯塗膜，

C：脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜，D：含光安定劑之脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜

Fig.2 Changes in UV-VIS transmittance spectra of polyurethane free films after UV irradiation. A: aromatic polyurethane film, B: aromatic polyurethane film containing the light stabilizer, C: aliphatic polyurethane film, D: aliphatic polyurethane film containing the light stabilizer.

示光安定劑可以減少芳香族聚胺基甲酸酯的光劣化。

脂肪族胺基甲酸酯塗膜 (PUA) 的紫外光與可見光穿透圖譜如圖 2C 所示，紫外光區的穿透範圍約 250—380 nm，波長的分佈範圍較芳香族聚胺基甲酸酯塗膜為廣，顯示較高能量的紫外光可以穿透塗膜到達木材與塗膜的界面，主要是由於脂肪族異氰酸酯化合物的紫外光穿透特性高於芳香族異氰酸酯化合

物，而在塗料 A 液 (Polyol) 組成的差異方面，壓克力系的透明度較聚酯系為佳，亦可能影響塗膜性質。脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜經過加速耐光試驗後，塗膜的穿透率為上升的趨勢，與芳香族聚胺基甲酸酯塗膜的變化相反，尤其是塗膜在紫外光區的穿透率，增加的幅度較大，穿透率隨照光時間增長而增加，照光 12 天後趨於穩定，穿透曲線與照光 24 天的曲線相近，塗膜在 250—400 nm 的波

長範圍的穿透率明顯高於照光前，表示脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜經過光劣化後，對於塗膜下方木材的保護效果降低。

進一步分析脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜照光過程中的紫外光吸收圖譜（圖 3），發現塗膜照光 4 天後在 270–370 nm 的吸收峰強度降低，主要是由於塗膜中胺基甲酸酯鍵的破壞，使紫外光區的吸收減少（ $C=O, \pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$ ），進而使紫外光區的穿透率上升。脂肪族聚胺基甲酸酯受光影響而產生的劣化主要為雙鍵與胺基甲酸酯鍵的破壞，光劣化後吸光性官能基的含量反而下降，與芳香族聚胺基甲酸酯塗膜的劣化趨勢不同，芳香族聚胺基甲酸酯塗膜劣化後會形成有色的吸光性物質，且多為具有共軛結構的發色團官能基（張惠婷、張上鎮，1998），這些劣化產物吸收了大部分的紫外光，使紫外光無法穿透塗膜到達木材界面。

脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜添加 2% 紫外光吸收劑（PUA+S）後，除了少量 250–300 nm 波長的紫外光可穿透塗膜外（圖 2D），可以穿透塗膜的光線多在 380 nm 以上的可見光區，減少塗膜下方木材原本吸收的大部分紫外光。添加光安定劑後，除了減少紫外光穿透塗膜，同時，在照光過程中，僅有可見光區的穿透率為輕微上升外，紫外光區的穿透率變化明顯少於未添加光安定劑的脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜，顯示光安定劑可以有效

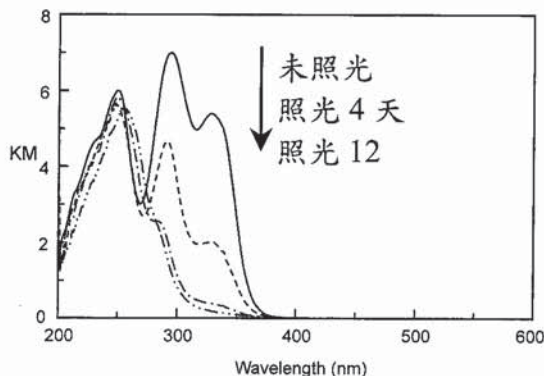


圖 3 脂肪族聚胺基甲酸酯游離塗膜的紫外光-可見光吸收光譜

Fig.3 UV-VIS absorption spectra of free film of aliphatic polyurethane film.

減緩脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜的光降解，同時可減少到達塗膜下方木材的紫外光。

(II) 聚胺基甲酸酯塗膜與下方杉木的光變色

聚胺基甲酸酯塗裝杉木照光後的顏色變化如圖 4 所示，照光 24 天後芳香族聚胺基甲酸酯塗裝杉木的色差值 (ΔE^*) 為 22.2，高於其他透明塗裝杉木，其次為脂肪族聚胺基甲酸酯塗裝杉木 (19.6)，而添加光安定劑芳香族聚胺基甲酸酯塗裝杉木的色差值較小 (15.4)。比較照光後塗裝材的黃色指數差異值 (ΔYI)，同樣以芳香族聚胺基甲酸酯塗裝杉木的數值最大，含光安定劑的二種塗裝杉木照光後黃化的程度較小。透明塗裝木材在照光試驗中的顏色變化，雖然是整體塗裝木材的光變色，但是卻無法了解塗膜以及下方木材個別的颜色變化，於是進一步以游離塗膜覆蓋杉木模擬透明塗裝杉木，分析照光後游離塗膜以及下方杉木的光變色，以瞭解塗膜對下方杉木光變色的影響。

圖 5 為四種游離塗膜在耐光試驗後的黃色指數值變化，以芳香族聚胺基甲酸酯塗膜 (PU) 的變化最大，照光 24 天後塗膜的黃色指數由 20.0 增大為 68.1，增加了約 48 單位，塗膜產生明顯的光黃化。添加 2% 紫外光吸收劑芳香族聚胺基甲酸酯塗膜照光後的黃化程度雖然較少，但是，在照光 24 天後黃色指

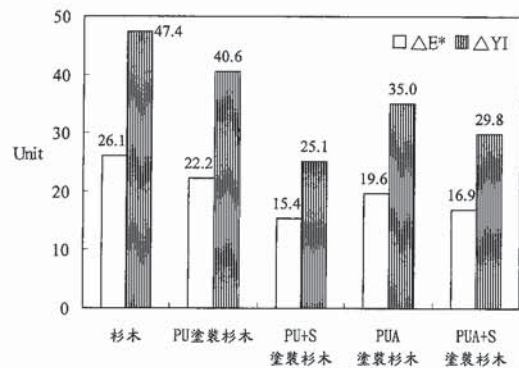


圖 4 聚胺基甲酸酯塗裝杉木經加速耐光試驗 24 天後的顏色變化

Fig.4 Changes in surface color of China fir wood coated with polyurethane coatings after 24 days of UV lightfastness test.

數仍增加了 37.5 單位，塗膜仍有黃化的現象。脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜 (PUA) 的光變色方面，脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜照光 24 天後的黃色指數由 8.8 增加為 10.4，僅增加 1.6 單位，屬於不易辨識的程度，即脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜照光不易變色。脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜添加 2% 紫外光吸收劑在照光過程中，黃色指數的變化亦屬輕微，塗膜本身的顏色並無明顯變化。

經過耐光試驗後，各游離塗膜下方杉木的色差值變化如圖 6 所示，照光 24 天後，未覆蓋塗膜的對照組杉木色差值變化最大，照光 24 天後色差值為 26.1，杉木產生明顯的光變色；其次為在脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜覆蓋下的杉木 (色差值為 24.0)，這是因為脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜的紫外光穿透範圍較廣 (圖 2C)。而位於芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方的杉木，照光 4 天後色差值為 13.5，隨著照光時間增加，塗膜的紫外光穿透率降低 (圖 2A)，色差值的增加減緩，照光 24 天後的色差值為 20.7。脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜添加光安定劑後，雖然可以減少部分紫外光的穿透，但是少量穿透塗膜的紫外光，仍使下方杉木的色差值在照光 24 天後達到 19.5。色差值變化較少的試材為添加光安定劑芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方的杉木，照光後色差值的增加最為緩慢，照光 24 天後的色差值為 12.7，塗膜下方木材的顏色變化較少。

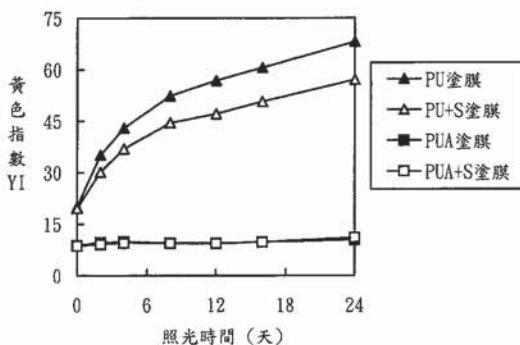


圖 5 不同游離塗膜經加速耐光試驗後的黃色指數 (YI) 變化

Fig.5 Changes in yellowness index (YI) of various free films after UV lightfastness test.

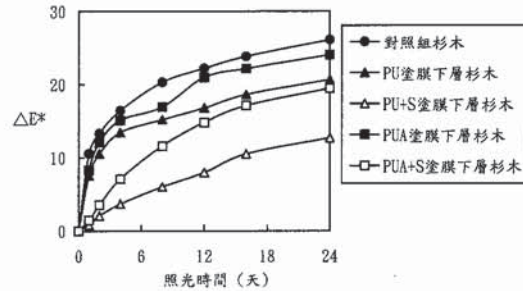


圖 6 杉木置於不同游離塗膜下方照光後的色差值 (ΔE^*) 變化

Fig.6 Changes in color difference values (ΔE^*) of China fir wood beneath various free films after UV lightfastness test.

(III) 聚胺基甲酸酯塗膜對於杉木光劣化之影響

以紅外線光譜分析游離塗膜下方杉木照光後的化學結構變化，圖 7 為對照組杉木照光後的紅外線光譜變化，隨著照光時間增加，木質素苯環結構受到破壞，位於 1510 cm^{-1} 的苯環特性吸收峰強度下降，同時，由於光氧化作用使木材組成成分結構中羰基的含量上升，使羰基位於 1735 cm^{-1} 的吸收強度隨時間增長而增加 (張上鎮、張惠婷，1997)。而杉木位於含光安定劑之芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方時，在耐光試驗中的紅外線光譜如圖 8 所示，由於光安定劑吸收了原本會穿透塗膜

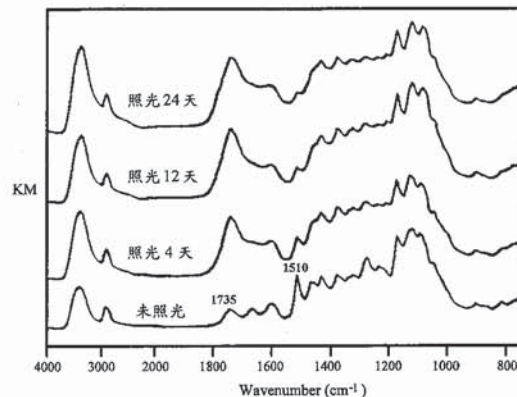


圖 7 杉木照光後的紅外線光譜

Fig.7 Infrared spectra of China fir wood after UV lightfastness test.

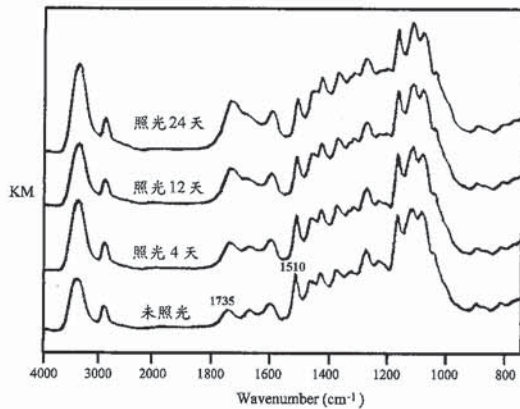


圖 8 含光安定劑芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方杉木照光後的紅外線光譜

Fig.8 Infrared spectra of China fir wood beneath free film of the aromatic polyurethane containing the light stabilizer after UV lightfastness test.

的紫外光線，故位於塗膜下方杉木的化學結構變化較為輕微，經過 24 天照光後，仍保留了部分木質素苯環的特性吸收；至於羰基特性吸收的增加程度，遠小於未覆蓋塗膜的對照組杉木。

在照光過程中，分析紅外線光譜中木質素苯環特性吸收 (1510 cm^{-1}) 的變化，以纖維素 CH_2 的特性吸收峰 (1430 cm^{-1}) 作為標準，將苯環吸收的強度除以 CH_2 的吸收強度 (I_{1510} / I_{1430}) 求得苯環的相對強度比值，由圖 9 中可以看出，游離塗膜下方杉木的苯環特性吸收變化，以脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜下方杉木的降低最為顯著，照光後苯環的相對強度比值為 0.4，與照光後對照組的苯環的相對強度比值 (0.3) 相近；位於含光安定劑脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜下方杉木組成分的變化雖然較為和緩，經過 24 天照光後，仍可觀察到苯環特性吸收顯著的減少，塗膜下方杉木苯環的相對強度比值由照光前的 1.8 降低為 0.8；而苯環吸收變化較少的組別則為含光安定劑之芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方的杉木，未照光前苯環的相對強度比值為 1.9，照光 24 天後，塗膜下方杉木苯環的相對強度

比值 (1.2) 仍大於未照光前數值的一半，亦大於照光 4 天後位於脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜下方杉木的苯環相對強度 (0.9)。

至於羰基特性吸收 (1735 cm^{-1}) 的變化如圖 10 所示，在四組游離塗膜下的杉木中，羰基相對強度比值 (I_{1735} / I_{1430}) 的增加情形，同樣以脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜下方杉木的上升速率最快，未照光前試材羰基的相對強度比值為 0.7，照光後急遽上升，照光 4 天時，羰基的形成量即相當可觀，24 天時羰基相對強度的比值為 3.6，僅低於對照組照光 24 天後羰基的相對強度比值 (3.9)，照光後產生明顯的光氧化作用，主要由於穿透脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜的紫外光能量較強，使塗膜下方的木材受到較嚴重的光劣化；芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方的杉木在照光初期羰基的上升較明顯，在照光 4 天後羰基相對強度的增加即趨於定值，照光 24 天後的比值為 2.6，羰基的相對強度比值小於對照組照光 4 天時的相對強度比值 (2.8)，表示由於塗膜的劣化而隔絕紫外光的穿透，進而減緩塗膜下方木材的光劣化。杉木位於含光安定劑之芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方時，羰基的生成速率最為緩慢，照光 4 天後羰基的相對強度比值為 1.0，照光 12 天及 24 天後分別增加為

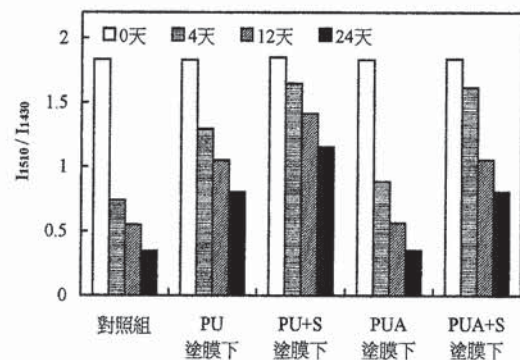


圖 9 不同游離塗膜下方杉木照光後 I_{1510} / I_{1430} 比值的變化

Fig.9 Changes in I_{1510} / I_{1430} value of China fir wood beneath various free films after UV lightfastness test.

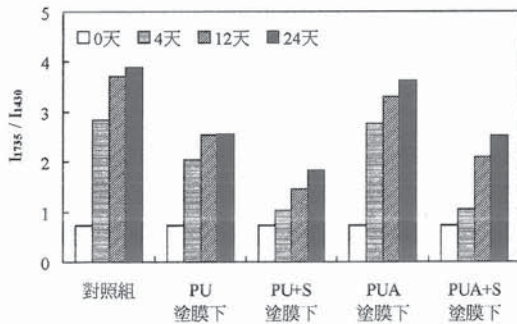


圖 10 不同游離塗膜下方杉木照光後 I_{1735} / I_{1430} 比值的變化

Fig.10 Changes in I_{1735} / I_{1430} value of China fir wood beneath various free films after the UV lightfastness test.

1.5 與 1.8，羰基的生成量小於其他試材，照光 24 天時含光安定劑塗膜下方木材羰基的生成量（相對強度比值為 1.8），相當於照光 4 天後芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方木材的羰基生成量（相對強度比值為 2.1），亦小於對照組木材照光 4 天後羰基的生成量（相對強度比值為 2.8），顯示添加光安定劑對於芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方的木材而言，可以減少下方木材受到紫外光的照射，降低羰基等劣化產物的形成。

IV、結 論

綜合本試驗結果得知，未添加光安定劑的聚胺基甲酸酯塗膜，不論是芳香族或是脂肪族系統，均有部分紫外光可以穿透塗膜到達木材界面，尤其以脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜可穿透紫外光的波長範圍較廣，添加紫外光吸收型光安定劑於塗膜中，可以吸收大部分的紫外光，穿透塗膜的光線以可見光波長為主。芳香族聚胺基甲酸酯塗膜照光後，紫外光區的穿透率逐漸降低，原因為塗膜劣化後會形成吸光性的劣化產物，使紫外光無法穿透塗膜到達木材界面。而脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜照光後，反而由於組成成分的降解，使吸光性官能基的含量下降，造成塗膜的紫外光區穿透率上升，故脂肪族聚胺基甲酸酯

塗膜照光後雖然塗膜本身不易黃化，但由於紫外光區穿透的範圍較廣且穿透率隨照光時間而升高，使塗膜下方木材的光黃化程度較其他試材嚴重。各塗膜下方杉木的光變色，以含光安定劑芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方的杉木照光後顏色變化較少。分析塗膜下方木材化學組成成分的變化，比較木質素的破壞以及劣化產物羰基的形成，同樣以脂肪族聚胺基甲酸酯塗膜下方木材的光劣化最為明顯。杉木位於含光安定劑之芳香族聚胺基甲酸酯塗膜下方時，組成成分的光降解最為緩慢，顯示含光安定劑芳香族聚胺基甲酸酯塗膜對下方木材的保護效果最好。由本試驗可以得知在尋找良好的透明塗料時，除了塗膜本身應具有不易黃化的性質之外，同時應考量塗膜過濾紫外光的效能，使塗膜下方木材可以受到良好的保護，方能獲得耐光性佳的透明塗裝木材。

V、引用文獻

- 張上鎮 (1994) 室外用塗料耐光性與耐候性之研究。林產工業 13(2): 275-294。
- 張上鎮、許富蘭 (1995) 紫外光硬化塗料耐光性與耐候性之改善。林產工業 14(4): 582-597。
- 張惠婷、張上鎮 (1995) 居住用木質材料之表面特性分析。中華林學季刊 28(4): 139-147。
- 黃金城、劉正字 (1996) 木材用水性胺基醇酸樹脂塗料乾燥性之改良。林產工業 15: 38-51。
- 盧崑宗、劉正字 (1996) 木材塗裝技術(5)—塗料乾燥技術。木工家具雜誌 148: 64-73。
- 葉汀峰、張上鎮 (1996) 光安定劑對聚胺基甲酸酯透明塗裝橡木耐光性改善效果之比較。中華林學季刊 29(2): 141-156。
- 張上鎮、張惠婷 (1996) 以光譜反射曲線評估木材之色澤與耐光性。中華林學季刊 29(1): 31-44。
- 張上鎮、葉汀峰 (1997) 光安定劑改善聚胺基甲酸酯透明塗裝木材耐光性之解析。中華

- 林學季刊 30(4): 451-460。
- 9.張上鎮、張惠婷、葉汀峰 (1997) 光波長對聚胺基甲酸酯塗膜性質之影響－顏色變化與波譜敏感性。中華林學季刊 30(2): 227-233。
 - 10.張惠婷、張上鎮 (1997) 基材與塗料種類對透明塗裝木材光變色之影響。林產工業 16(1): 38-47。
 - 11.張上鎮、張惠婷 (1997) 未塗裝木質材料光劣化後之表面性質變化。中華林學季刊 30(1): 45-54。
 - 12.張惠婷、張上鎮 (1998) 透明塗裝杉木光劣化後之表面性質變化。林產工業 17(2): 333-344。
 - 13.張上鎮、周佰隆 (1999) 胺基甲酸酯變性壓克力紫外光硬化塗料之研製與耐久性之改善。林產工業 18(3): 311-320。
 - 14.Bierwagen, G.P. (1987) The science of durability of coatings. Progress in Organic Coatings 15: 179-195.
 - 15.Chang, S.T. (1995) Effects of light wavelength on the surface properties of nitrocellulose coatings. Mokuzai Gakkaishi 41(11): 1053-1058.
 - 16.Masuda, M. (1992) Visual characteristics of wood and the psychological images. Mokuzai Gakkaishi 38(12):1075-1081.
 - 17.Williams, R.S. (1983) Effect of grafted UV stabilizers on wood surface erosion clear coating performance. Journal of Applied Polymer Science 28: 2093-2103.

桐油熟煉溫度與石灰漿比對地仗耐久性之影響

黃金城¹ 林翰謙² 黃俊傑³ 林栢成⁴ 黃炫源⁴ 徐婷郁⁴

(91年10月26日收稿, 91年11月13日接受)

【摘要】本研究以熟煉後之桐油與石灰漿, 依三種重量比調製成桐油灰, 作為傳統彩繪地仗用塗料, 並分別以色差計、傅立葉紅外光譜儀 (FTIR) 及冷熱循環試驗測定表面顏色變化、分析吸收峰變化及觀察塗膜之龜裂, 所得結果藉以評估桐油灰之耐久性, 其歸納如下:

1. 桐油熟煉溫度及加熱時間影響桐油之黏度且隨加熱時間增加而遞增。在相同加熱時間下, 熟煉溫度 230°C 者黏度最大, 其次為 220°C, 最小者為 210°C。
2. 不同熟煉溫度之桐油其色數值範圍介於 7.0-8.2 之間。
3. 就指觸乾燥時間而言, 熟煉溫度 230°C 者比 210 及 220°C 者之時間短。另在相同熟煉溫度下, 石灰漿較多時, 其乾燥時間較短。
4. 分析表面顏色變化知, 各種桐油灰隨照光時間增長, 其色差值呈緩慢上升趨勢。就黃色指數而言, 各桐油灰經照光 2 天後, 表面顏色黃化程度變化較快。
5. FTIR 分析顯示, 桐油未熟煉與熟煉後之光譜圖顯示, 其吸收峰並無變化, 但調配石灰者, 則在 3512cm⁻¹ 處有水的羥基(-OH)之吸收峰。
6. 不同熟煉溫度桐油所調配之桐油灰經紫外光 (UV) 照光 2016 h 後, 其 FTIR 光譜圖之吸收峰並無變化, 表示塗膜尚未被光降解。
7. 從冷熱循環試驗知, 210 及 220°C 者經 29 次循環後則尚未發生龜裂, 但熟煉溫度 230°C 者其石灰漿比愈多時愈不易龜裂。

【關鍵詞】桐油、熟煉溫度、地仗、耐久性、桐油灰、傅立葉紅外線光譜儀 (FTIR)。

Influence of Tung Oil Ripening Temperature and Lime Gel Ratio on the Durability of Di-zhang

Jin-Cherng Huang¹ Han Chien Lin² Chun-Chieh Huang³
Po-Cheng Lin⁴ Shiuan-Yuah Huang⁴ Ting-Yu Hsu⁴

(Received October 26, 2002, Accepted November 13, 2002)

【Abstract】Tung oil roughcasts, as the undercoating-painted Di-zhang, composed of three of weight ratios with ripening Tung oil and lime gels in this study. The durability of Tung oil roughcasts were evaluated by mean of the change in color of surface, the influence of the absorbance peak and the coating film check-performed using a color difference instrument, the Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and the tests of hot and cold cycles. The results obtained are summarized as follow:

¹ 國立嘉義大學林產科學系教授。

Professor, Dept. of Forestry Products Science, National Chayi University.

² 國立嘉義大學林產科學系助理教授、通訊作者。

Assistant Professor (Corresponding Author), Dept. of Forestry Products Science, National Chayi University.

³ 國立嘉義大學林業暨自然資源研究所研究生。

Graduate Student, Graduate Institute of Forestry and National Resources, National Chayi University.

⁴ 國立嘉義大學林產科學系學生。

Seniors, Dept. of Forestry Products Science, National Chayi University.

1. Tung oil ripening temperature and heat boiled time influenced Tung oil viscosity. The increase of the heat boiled time, the higher the viscosity. Tung oil viscosity at the same heat boiled time became higher when the ripening temperature was at 230 °C, followed the temperature at 220 and then 210°C.
2. The range of color numbers for Tung oil ripening temperature at 210, 220 and 230 °C was between 7.0 and 8.2.
3. The drying time of the ripening temperature at 230 °C was shorter than the others, 210 or 220 °C, in the test of set-to-touch drying time. The more the ratio of lime gel at the same ripening temperature, the shorter the drying time.
4. In the analysis of change in color surface, each Tung oil roughcasts after ultraviolet (UV light) irradiation increased somewhat with increasing slowly tendency of color difference. Results of yellowness index showed that each Tung oil roughcasts after 2 days of UV light irradiation increased significantly.
5. The FTIR analysis indicated that the absorbance peak at spectra for Tung oil after and before ripening was unchanged. However, the absorbance peak at 3512 cm⁻¹ was a hydroxy group (-OH) of water because the water was contained in the lime gel.
6. The absorbance peak on the FTIR spectra was unchanged after each Tung oil roughcasts was irradiated with UV light for 2016 h. This suggested that the photo degradation was not caused in the surface of coating film.
7. The coating film-checked in the hot and cold cycles tests showed that Tung oil ripening temperature at 210 and 220 °C were not occurred yet after 29 cycles, but the temperature at 230 °C was not easy to occurred film-checked with increasing the ratio of lime gel.

【Key words】 Tung oil, Ripening temperature, Di-zhang, Durability, Tung oil roughcasts, Fourier -Transform Infrared spectroscopy (FTIR).

I、前 言

現今社會中，木材是生活中不可或缺的重要生物資源之一。在國內傳統古蹟（寺廟、雕刻…等）而言，以原木為主要架構大約佔了 64%，構材外部多以彩繪作為施工方法，其程序為整修材面、灰地作業（也就是傳統所稱之地仗）、上底漆、表面修飾、塗上防護層等（陳松泰、張上鎮，2001）。彩繪處理的目的主要是保護基材及增加美觀之作用，但其塗膜處於大氣中易受環境中水分、陽光、溫度及氧氣…等與其他因子（人為破壞…等）之影響，尤其經時後發生塗膜表面龜裂、剝落、白化及造成基材的損毀。為避免上述缺點發生及提高塗膜耐久性，其地仗的主成分、油灰塗料的調製和施工的穩定性等，往往是最後決定缺陷之發生及彩繪品質優劣之關鍵。

所謂「地仗」：乃指供彩繪裝飾之底層處理，此工法施工對象上可分為木構件與壁體地仗處理兩大類；木構件地仗處理是以木材基層與表層油膜的灰殼製作為主；壁體地仗處理則是指磚面基層砌抹灰泥的表面技術

（李奕興，1998）。使用地仗之主要目的：（1）保護基材；（2）增加彩繪之耐久性。因此，將地仗做好不僅可以提高基材的耐久性，且塗佈於塗膜上的彩繪圖案亦不易剝落。按地仗處理的實務內容而言，常以木質基材處理為工法，其法係指先以木材本身處理的木質基材作工，再經披麻及捉灰三步驟。其第一道步驟在防患木構件遭受氣候之變化，產生溫溼度不同使其發生熱脹冷縮之現象，導致第二道披麻捉灰處理，或是最後工程處理中油漆鬆塗的塗膜產生龜裂損毀，所以木質基材處理被認為是彩繪施工最底層的重要基礎（李奕興，1998）。一般傳統古建築在地仗的使用原料與組成，可分為桐油灰與豬血灰。豬血灰在塗膜性質上已有前人做基本性質相關之研究（張上鎮、陳泰松，2001），然而在桐油灰作為古建築之地仗時，對於基本性質及耐久性之研究，尚無文獻可尋，且現今古蹟地仗多採用桐油灰，原因是其耐水性較佳（張上鎮、陳泰松，2001）。而桐油灰的做法，是將桐油熟煉後與石灰漿調製，攪拌成塗地的「灰底」（即地仗用塗料）。

在訪談許多傳統彩繪匠師，其描述地仗調製配方及方法，指出所用地仗之桐油熟煉溫度

為七分熟，乃指熟煉溫度之義，但現今尚無以科學方法加以證實，另其經時耐久性程度評估更無文獻可尋。因此本研究的動機為探討桐油灰作為地仗時之經時耐久性評估；即針對桐油熟煉溫度（指經不同溫度加熱熟煉）與石灰漿比（即石灰與水之比率）所調製桐油灰作耐久性之評估。評估項目包括色差計評估表面顏色變化、FTIR 分析吸收峰經時變化及冷熱循環試驗觀察塗膜之龜裂等。

II、材料與方法

(I)材料

1.生桐油

試驗用之桐油為嘉義縣梅山鄉的源春苦茶行所製。

2.熟石灰

產自於台南縣關仔嶺，購自於嘉義市。

3.基材

本研究所使用試材為杉木（*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook. var. *lanceolata*; China fir)，其含水率為 13~14%，比重為 0.35。所取之試片為弦切面，尺寸為 80 mm × 40 mm × 7 mm，共計 108 片。塗佈各熟煉溫度與不同石灰漿所調製之桐油灰前，將試材表面經砂紙依 # 80、# 180 及 # 240 粒號做砂光處理。

(II)桐油灰製作

1.石灰漿的調製

石灰經 60 mesh 篩網篩選後，再添加水調製成固形分 60%之石灰漿。

2.桐油熟煉

(1)生桐油分別加熱達到 210、220 及 230℃ 等三種溫度。

(2)將該溫度以間隔每 10 min /次 測量該溫度至桐油膠化為止。

(3)本研究之三種熟煉溫度，乃以 (1) 為基礎，再各別加熱至 30 min 為止。

3.桐油灰的調製

三種熟煉溫度之桐油與石灰漿比分別以重量比 1.0:0.5、1.0:1.0 與 1.0:1.5 調製而成，共計 9 種桐油灰。

(III)方法

1.試片製作

(1)游離膜

使用刮刀將 9 種不同桐油灰分別塗佈於離形紙上，並置於室內經時約 7 天待氣乾後作為 IR 光譜分析之打片用試料。

(2)塗裝之試片

使用自行設計之塗佈器將上述之各桐油灰分別塗佈於試片上，以供表面顏色變化及塗膜龜裂分析，其試片乾膜厚度約為 1 mm。

2.照光處理

照光處理乃藉由紫外光 (Ultraviolet, UV) 照射，即使用 UV 褪色試驗箱 (UV Fade Test Cabinet Model, CT-200 型)，波長為 300~330 nm，分別將試片置於 UV 箱內，每隔 2 天將試驗片取出，測定表面顏色變化及桐油灰成分之官能基變化。

3.評估項目

(1)基本性質分析

a.黏度

使用 Gardner-Holdt 氣泡式黏度計 (Bubble viscometer, Gardner Laboratory Inc., USA)，此黏度計為一套含有已知黏度 (溫度 25℃ 時之黏度) 之礦物油 (Mineral oil) 的標準管，依其礦物油黏度不同其管內之氣泡上升速度有所不同，各管皆有標示英文字母，由 A~Z6，A 表示為最低黏度，Z6 表示為最高黏度。測定方法係將桐油盛入空玻璃管內，比對其氣泡上升速度與其上標準管之中相同者，為該桐油之黏度，即為所標示之英文字母。

b.色數

將不同熟煉溫度之桐油盛滿加登色數管 (Gardner color number tube)，分別使用攜帶式比色計 (Drlange Lico 50 型) 測定其色數值。

c.指觸乾燥時間

依 ASTM D1640 之標準，利用手指觸壓塗膜來判定其表面乾燥所需時間。

(2)表面顏色變化分析

使用色差計 (Color-Eye 3100 型) 測定，

光源設定為 D65，觀測角為 10° 。經測定試片之顏色變化以色差值 (Color difference, ΔE^*) 及黃色指數 (Yellowness index, YI) 作為評估桐油灰經照光處理之耐久性。

(3) 傅立葉紅外線光譜分析

將各熟煉溫度桐油分別取微量塗佈於鹽片 (NaCl) 上，分析其吸收峰位置及其官能基。另分別取未照光及照光後之桐油灰游離膜分別與溴化鉀 (KBr) 壓製成透明圓板，應用傅立葉紅外線光譜儀 (Bio-rad FTS-7 型) 測定，檢測器為 DTGS，解析度設定為 4 cm^{-1} ，掃描次數為 16 次。然後經由電腦銀幕顯示光譜圖，分析其官能基變化以評估不同桐油灰之。

(4) 塗膜龜裂分析

將各塗佈桐油灰之試體經冷熱循環處理次數多寡，觀察表面裂發生，來判斷其耐久性。冷熱循環之步驟係由試片置於溫度 $50 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 之烘箱內一小時，再置入溫度 $-20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 之冷凍庫中一小時，取出在室溫下靜置 15 min 後，再觀察塗膜龜裂與否，此步驟流程為一次循環。

III、結果與討論

(I) 基本性質分析

1. 黏度

天然桐油主要成分為 9、11、13 十八三烯酸，此成分是一種含有三個共軛雙鍵的構

造，易與空氣中的氧聚合，漸形成高分子物質，因此黏度漸增(黃金城、劉正宇，1989)。生桐油之黏度為 I，由表 1 得知，當桐油加熱至熟煉溫度 210°C 時，其黏度為 U；於熟煉溫度 220°C 時，其黏度為 S；而熟煉溫度 230°C 時其黏度為 U。桐油黏度與熟煉溫度並無正比例之關係。但熟煉溫度 210°C 者，加熱 170 min 後其黏度達 Z6； 220°C 者在 110 min 後達到 Z6， 230°C 者則在 50 min 後達到 Z6，所以在不同熟煉溫度下桐油隨加熱時間增加而黏度升高。

於熟煉溫度相同之加熱時間顯示，桐油於不同熟煉溫度 (210 、 220 及 230°C) 下，其黏度大小受熟煉溫度影響，熟煉溫度 230°C 時，於相同加熱時間下，較其兩者之黏度較高。桐油經熟煉後會呈膠化 (Gelation) 現象，膠化係因油產生熱聚合，使分子產生交聯，形成大分子的型態。又從不同熟煉溫度而言，桐油均會發生膠化現象，只是加熱時間長短之差異，換言之，熟煉溫度愈低 (210°C) 時，其完全膠化所需時間較長，並由表中顯示，加熱時間為相同時，熟煉溫度 230°C 之黏度變化最大，其次為 220°C ，變化最小者為 210°C 。此乃說明當熟煉溫度愈高時，其黏度變化較快。

2. 色數

一般生桐油如置於密閉且不透光容器時，因易與容器內之空氣中之氧產生反應，在色數值上有所差異。本研究所用最初之生桐油色數值為 8.7。如圖 1 顯示，桐油於不同熟煉溫度下其加熱時間至 30 min 後，三者色數值曲線皆呈上升之趨勢，其中熟煉溫度 230

表 1 各桐油熟煉溫度與加熱時間之黏度變化

Table 1 Changes of viscosity for various heat boiled times with each tung oil ripening temperature.

熟煉溫度 (°C)	加熱時間 (min)																		
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	
對照組	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	U	U	U~V	V~W	W	W~X	X~Y	Y~Z	Z~Z1	Z1	Z2	Z2~Z3	Z3~Z4	Z4	Z4~Z5	Z5	Z5~Z6	Z6	
220	S	S	U	V~W	X	Y~Z	Z1	Z2~Z3	Z3	Z4~Z5	Z5~Z6	Z6							
230	U	V	W~X	Z1	Z3~Z4	Z5~Z6													

註 黏度是以 Gardner-Holdt 氣泡式黏度計測定。

°C 之加熱時間於加熱 50 min 內桐油色數值由 7.2 升高至 8.1，50 min 後，桐油已呈現膠化狀態。而熟煉溫度 220°C 加熱於 110 min 內其色數值由 7.0 升高至 8.1，於加熱時間至 110 min 後亦呈膠化現象。從熟煉溫度 210 °C 來看，加熱 30 min 前，其色數值略呈下降趨勢。又熟煉溫度 210 及 220°C 者之加熱時間至 90 及 100 min 後皆呈一高原曲線 (Plateau curve)，即色數值無明顯變化。一般色數值愈大者表示其顏色較深，即表示桐油經熟煉後已接近膠化。

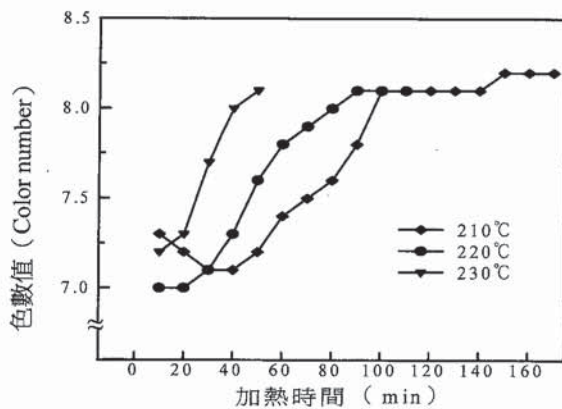


圖 1 桐油熟煉溫度與色數值之變化

Fig.1 Changes of tung oil heat boiled times and color numbers.

3.指觸乾燥時間

表 2 為各熟煉溫度之桐油與不同石灰漿比所調製之桐油灰指觸乾燥時間。結果顯示，熟煉溫度 230°C 者比熟煉溫度 210 或 220°C 者之指觸乾燥時間較短，由此可知當熟煉溫度愈高其所需之指觸乾燥時間相對較短。熟煉溫度 230 °C 與石灰漿比 1.0 : 1.5 者之桐油灰所需指觸乾燥時間為 2 天，熟煉溫度 210 °C 與石灰漿比 1.0 : 0.5 者所需乾燥時間約為 8 天。又在相同桐油熟煉溫度 210°C 下，指觸乾燥時間以石灰漿比 1.0 : 0.5 者為最長、其次為 1.0 : 1.0，最短為 1.0 : 1.5。由此知，石灰漿比愈多亦會影響乾燥所需時間。

(II)表面顏色變化分析

1.色差

一般而言，木材或塗膜受光影響而產生表面顏色變化。表面顏色變化雖可作為塗膜耐候性能之指標，但顏色變化大者具有吸光或濾光作用，對木質基材反而有保護效益 (張上鎮, 1995)。因此本研究所調製之桐油灰分別經紫外光 (UV) 照射後，並以色差計分析表面顏色變化作為評估耐久性能之指標。圖 2 為各種桐油灰照光後色差值之變化，如圖所示之各種桐油灰隨照光時間增長，其色差值呈上升趨勢。於桐油與石灰漿比 1.0 : 1.0 時，桐油熟煉溫度 230°C 者色差值最高，220°C 者次之，最小者為 210°C，但在桐油與石灰漿比 1.0 : 0.5 時，以熟煉溫度 220°C 者為最高，230°C 者次之，210°C 者

表 2 各種桐油灰之指觸乾燥時間及經冷熱循環試驗之變化

Table 2 The set-to-touch time of various tung oil roughcasts and changes of various tung oil roughcasts in the cold and hot cycle testing.

熟煉溫度 (°C)	210			220			230		
	1.0 : 0.5	1.0 : 1.0	1.0 : 1.5	1.0 : 0.5	1.0 : 1.0	1.0 : 1.5	1.0 : 0.5	1.0 : 1.0	1.0 : 1.5
指觸乾燥時間(天)	8	4	3	5	4	3	3	2	2
循環次數 (cycle)	29	29	29	29	29	29	11	16	18
外觀觀察	未裂	未裂	未裂	未裂	未裂	未裂	裂	裂	裂

為最小。總觀而言，熟煉溫度 210°C 之桐油與不同比例石灰漿調配之桐油灰色差均為最低，表示說，熟煉溫度 210°C 之桐油經照光後，其色差值的變化較其他之熟煉溫度者小。

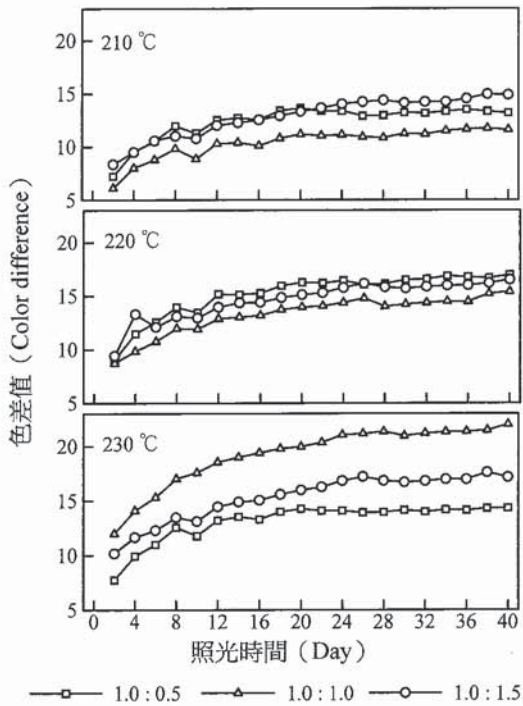


圖 2 各種桐油灰經照光後色差值之變化
Fig.2 Changes in color difference for various tung oil roughcasts after UV (light) irradiation.

2. 黃色指數

圖 3 表示各種桐油灰經照光後黃色指數之變化。一般表面顏色變化分析中，色差值乃指由塗膜整體顏色之變化，而黃色指數係指單一顏色之變化。由本研究色差分析及黃色指數之評估所得結果相較之下，各種桐油灰經時照光後其色差皆以呈緩慢上升趨勢，但於黃色指數結果除石灰漿比 1.0:0.5 時，顏色略呈變深趨勢，其餘兩者經時照光後黃色指數較無明顯變化，這可能是石灰漿比愈多時與各種桐油熟煉溫度調製之影響。使塗膜產生黃化最嚴重的波長範圍為 310 nm 至 350

nm (張上鎮等, 1997)，表示說，各桐油灰經紫外光照射後皆會黃化，在本研究中於未照光到照光 2 天時黃色指數皆呈直趨上升，而在照光 4 天後，黃色指數皆趨於平緩。表示說，各桐油灰於未照光到照光 2 天時，表面黃化程度較大，較明顯。亦可表示說，當在實施塗裝工程時，塗膜於照光兩天時是決定塗膜顏色變化的關鍵。

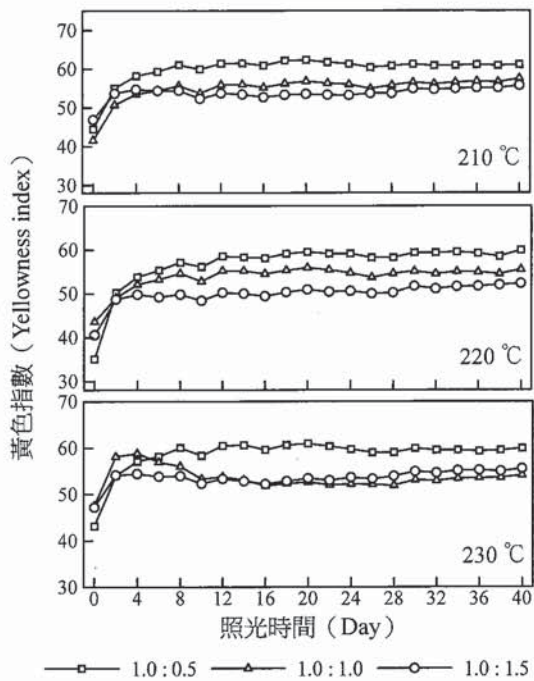


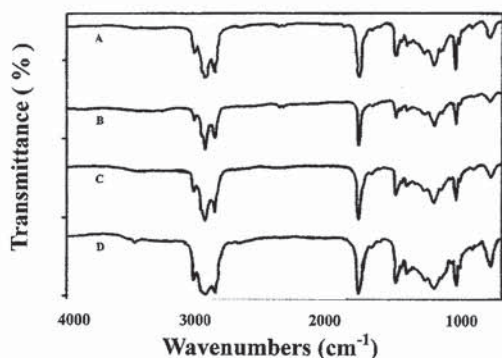
圖 3 各種桐油灰經照光後黃色指數之變化
Fig.3 Changes in yellowness index for various tung oil roughcasts after UV (light) irradiation.

(III) 傅立葉紅外光譜分析

桐油經熟煉後塗佈於鹽片並置入紅外光譜儀分析之，即顯示光譜圖如圖 4 所示，其中位於 1745 cm^{-1} 處吸收峰為羰基 ($-\text{C}=\text{O}$)，而在 2924.5 及 2854 cm^{-1} 處之吸收峰分別為甲基 ($-\text{CH}_3$) 及次甲基 ($-\text{CH}_2$) 之 C-H 非對稱伸縮振動與對稱伸縮振動。

另在不同熟煉溫度之桐油灰與 KBr 打片製成透明圓板，以紅外光光譜分析之結果如

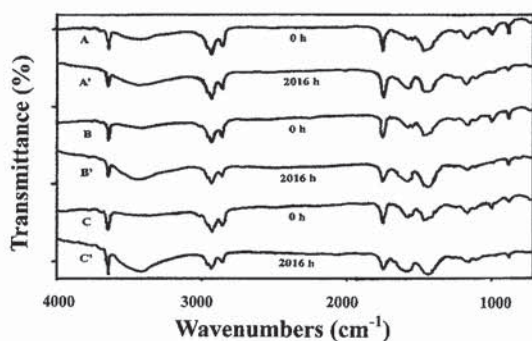
圖 5 所示，在 3512 cm^{-1} 處吸收峰有一明顯羥基 ($-\text{OH}$)，這乃因石灰漿中水分之緣故，而在照光經 2016 h 後，由整體光譜圖比較係並無明顯變化，表示塗膜尚未被光降解。



註 A：對照組（未熟煉之桐油），B：210°C 熟煉之桐油，C：220°C 熟煉之桐油，D：230°C 熟煉之桐油。

圖 4 各種熟煉溫度桐油塗膜之紅外光譜圖

Fig.4 FTIR spectra of coating film for various tung oil ripening temperature.



註 1. 桐油與石灰比為 1.0 : 1.0

2. A、B、C 為未照光試料，A'、B'、C' 為照光後試料

3. A、A'：熟煉 210°C 調配之桐油灰

B、B'：熟煉 220°C 調配之桐油灰

C、C'：熟煉 230°C 調配之桐油灰

圖 5 各種桐油灰未照光及經照光後之紅外光譜圖

Fig.5 FTIR spectra of tung oil roughcasts for various ripening temperature with and without UV (light) irradiation.

(IV) 塗膜龜裂性分析

三種熟煉溫度之桐油與石灰漿比所調製之桐油灰試片經冷熱循環試驗結果如表 2 中所示。桐油熟煉溫度於 210 及 220°C 之桐油灰，經冷熱循環 29 次，塗膜尚無發生龜裂，但桐油熟煉溫度 230°C 者之石灰漿比在 0.5、1.0、1.5 者分別於第 11、16、18 次發生龜裂，顯示桐油熟煉溫度與石灰漿添加量對桐油灰耐久性具有影響，即熟煉溫度較高與石灰漿比愈低時，塗膜因經時變化較易發生龜裂。

IV、結 論

桐油灰乃傳統彩繪之重要地仗用材之一，本研究針對桐油熟煉溫度與石灰漿比所調製成之桐油灰並測定基本性質及評估耐久性。基本性質測定包括桐油黏度、色數及桐油灰的指觸乾燥時間；耐久性試驗則使用色差計評估表面顏色經照光後之變化，應用 FTIR 分析桐油及桐油灰經時後吸收峰之變化，及以冷熱循環試驗觀察塗膜之龜裂。

基本性質測定，因不同桐油熟煉溫度及加熱時間長短，其黏度具有差異性。在相同加熱時間下，桐油熟煉溫度 (230°C) 較高時之黏度較高。而加熱時間相同時，熟煉溫度 230°C 者之黏度變化最為明顯，其次為 220°C 者，變化最小為 210°C 者，且桐油經不同熟煉溫度均會發生膠化現象，只是差異於加熱時間長短。於色數顯示中，三種熟煉溫度桐油之色數值範圍介於 7.0~8.2 間。又由指觸乾燥時間試驗得知，熟煉溫度愈高之桐油其所需指觸乾燥時間較短，另在相同熟煉溫度下，石灰漿的添加量亦會影響乾燥所需時間，即石灰漿比愈多時，乾燥時間愈短。

評估桐油灰耐久性，在表面顏色變化分析中，各種桐油灰隨照光時間增長，其色差值呈上升趨勢，其中熟煉溫度 210°C 與不同石灰漿比下，其色差值均較其他為低，而熟煉溫度 230°C 時，其各石灰漿比之色差值皆為最高。各熟煉溫度之桐油與石灰漿比為 1.0 : 0.5 時，黃色指數以熟煉溫度 210°C 者為最高。各

桐油灰於未照光與照光 2 天時黃色指數皆呈直趨上升，表示說，此段時間桐油受光照後表面黃色程度較快。在 FTIR 分析中，桐油熟煉後位於 1745 cm^{-1} 、 2924.5 cm^{-1} 及 2854 cm^{-1} 處吸收峰分別為羊炭基 ($-\text{C}=\text{O}$)、甲基 ($-\text{CH}_3$) 及次甲基 ($-\text{CH}_2$)。另桐油灰於 3512 cm^{-1} 處之吸收峰為石灰漿所含水之緣故。又桐油灰經照光 2016 h 後，其吸收峰並無明顯差異，這表示塗膜之表層尚未發生光降解。桐油熟煉溫度在 210 及 220°C 時，經冷熱循環 29 次由塗膜外觀得知尚未發生龜裂，但桐油在熟煉溫度 230°C 與各石灰漿比所調製之桐油灰，經冷熱循環較易發生龜裂現象，即桐油熟煉溫度較高 (230°C) 時之耐久性較其他者差。

V、參考文獻

1. 李奕興 (1998) 台灣彩繪地仗技術與施工流程。台灣民俗彩繪 第 63-70 頁。
2. 周明發 (1996) 何謂好的塗膜。塗料與塗裝 46: 12-17。
3. 張上鎮、許富蘭 (1995) 紫外光硬化塗料耐光性之研究 (2) -- 耐候性之比較。國立台灣大學農學院實驗林研究報告 9 (3): 65-76。
4. 張上鎮、張惠婷 (1996) 以紅外光譜反射曲線評估木材之色澤與耐光性。中華林學季刊 29 (1): 31-44。
5. 張上鎮、許富蘭 (1996) 紫外光硬化塗料耐光性與耐候性之改善。林產工業 14 (4): 582-597。
6. 張上鎮、張惠婷 (1997) 基材與塗料種類對透明塗裝木材光變色之影響。林產工業 16 (1): 38-47。
7. 張上鎮 (1997) 反射式傅立葉轉換紅外線光譜分析在林產化學研究之應用。林產工業 16 (4): 825-838。
8. 張上鎮、蕭雅芳 (1998) 塗裝木材人工加速劣化與自然暴露試驗之相關性 (3) 戶外耐候性。國立台灣大學農學院實驗林研究報告 12 (2): 69-86。
9. 張上鎮、蕭雅芳 (1999) 塗膜耐久性實驗方法間之相關性 (上)。塗料與塗裝技術 71: 22-27。
10. 黃金城、劉正字 (1989) 桐油製造油變性聚氨酯之研究。中華林學季刊 22 (4): 79-93。
11. 黃金城 (1996) 木質塗裝材塗膜物化性質之測定 (下)。塗料與塗裝技術 59: 52-60。
12. 黃金城 (1996) 超細二氧化鈦應用在水性塗料之耐候性能。林產工業 16 (3): 389-405。
13. 陳松泰、張上鎮 (2001) 木構建築彩繪塗膜性質初探。2001 台灣文化資產保存研究年會論文集 第 101-106 頁。
14. Anderson, T. H, F. W. Weaver, and N. L. Owen (1991) Anomalies in diffuse reflectance infrared spectra of wood and wood polymers. J. Mol. Struct. 249: 257 - 275.
15. Marchessault, R. H. (1962) Application of infrared to cellulose and wood polysaccharides. Pure and Applied Chemistry 5(6): 107 - 129.

不同檢測標準下木質材料耐燃性能之探討

李明賢¹ 王松永² 蔡金木³

(91年10月26日收稿, 91年11月27日接受)

【摘要】建築物室內裝修材料之耐燃性將影響建築物對火災之安全性；但其耐燃性評估結果，往往因所採檢驗法之不同而有所差異。本研究就市售常用木質室內裝修材料九種，採用國內現行 CNS 6532 表面試驗與國外 ISO 5660-1、ASTM E 1354 等所用圓錐量熱儀法測試，探討該二法所測結果間之差異及相關性。結果摘錄如下：

1. 表面試驗中排氣溫度超過標準溫度所經過時間 (tc) 與圓錐量熱儀試驗中引燃時間 (Tig) 間相關性極高；又溫度時間面積 (td θ) 與熱釋放率峰值 (PHRR) 成正相關。
2. 在圓錐量熱儀之測試中，使用不同加熱強度，會影響試體之引燃時間。
3. 表面試驗的判定，除溫度時間面積 (td θ) 外，多取決於餘焰時間 (tl) 的測試結果。
4. 通過表面試驗耐燃 3 級者皆可達加拿大圓錐量熱儀試驗判定標準 3 級以上；反之，以圓錐量熱儀評定的等級應用在表面試驗時，有降級之情形。

【關鍵詞】木質材料、耐燃性、表面試驗、圓錐量熱儀。

Fire-retardant Performance of Wood-based Materials under Different Test Standards

Ming-Hsien Lee¹ Song-Yung Wang² Ching-Mu Tsai³

(Received October 26, 2002, Accepted November 27, 2002)

【Abstract】The incombustibility of interior finish material directly affect the fire safety of building. But the test results of incombustibility sometimes varied with the test method used. The nine kinds of commonly used wood-based interior finish materials were tested by the CNS 6532 surface test and the ISO 5660-1/ ASTM E 1354 cone calorimeter test methods. The difference and the relationship between the test results of the two test methods were studied. The experimental results are summarized as follows:

1. The time elapsed for exceeding reference temperature curve (tc) and the temperature-time area (td θ) for surface test were both directly proportional to the ignition time (Tig) and the maximum value of heat release rate (PHRR) respectively.
2. In cone calorimeter test, the ignition times were affected by the intensity of heat.
3. The judgment for the surface test results was mainly affected by the time of lingering flame, tl, as well as by the temperature-time factor, td θ .
4. All of the grade 3 incombustibility materials met the requirements of the class 3 of CAN/ULC S 135 tested by the cone calorimeter method; on the contrary, the requirement met by the cone calorimeter method does not necessarily meet the requirement by the surface test.

¹ 國立台灣大學森林學研究所博士班研究生。

Graduate Student, Department of Forestry, National Taiwan University.

² 國立台灣大學森林學研究所教授。

Professor, Department of Forestry, national Taiwan University. Corresponding Author.

³ 國立台灣大學森林學系名譽教授。

Professor Emeritus, Department of Forestry, National Taiwan University.

【Key words】 Wood-based material, Incombustibility, Surface test, Cone calorimeter.

I、前言

耐燃建材的重要性，隨著生活品質提升與對安全環境要求的意識覺醒，而漸漸為世人所接受與認同。國內現行對建築物室內裝修材料的耐燃性檢測，採用行之多年的 CNS 6532 表面試驗，但隨著經貿的國際化，對於建材耐燃性認定的標準化已是當今新衍生的問題；國際標準化組織（ISO, International Organization for Standardization）中的技術委員會 TC 92 乃針對「建築材料及構造之防火試驗」進行研究，訂定主要防火材料的試驗方法如 ISO 1182 不燃材料試驗方法、ISO 5657 著火性試驗方法、ISO 5658 火焰傳播性試驗方法、ISO 5660-1 圓錐量熱儀試驗方法及 ISO 9705 屋角(Room corner)試驗方法等。表面試驗測試法 CNS 6532 源自於日本 JIS A 1321，而該測試方法亦非日本自行研發，而是沿用英國 BS 476 part 6 (1981) 之方法加以改良，檢驗項目包括著火性、發熱性、發煙性、抑焰性等材料燃燒性（Combustibility）作整合的評估；ISO 訂定的檢驗項目較多是針對燃燒性的單一項目加以設計，且因模擬的著火源與燃燒環境不同，所以材料燃燒的結果並非有一致的判定；而圓錐量熱儀是目前歐美各國與日本正積極發展的試驗標準，該法測試表現主要包含受火反應（Reaction-to-fire）中重要的參數，如引燃時間、熱釋放率、總熱釋放量、有效燃燒熱、一氧化碳與二氧化碳濃度等均可於該測試中一次獲得，加拿大更是率先將材料燃燒性以圓錐量熱儀來分級的國家（CAN/ULC S 135）(1992)。其他如 ISO 5660-1、ASTM E 1354⁽¹⁰⁾等規範亦相繼的被制訂，似乎有取代世界各國材料檢測標準的趨勢；而日本於平成 12 年（2000 年）亦修改建設省告示 1400~1402 條（2000, 2001），將其不燃材料、準不燃材料與難燃材料的決定，以圓錐量熱儀為檢測方式，測量材料之發熱性，分別加熱時間為 20、10 與 5 分鐘，

以取代原本施行的表面試驗，而與世界接軌；國內經濟部標準檢驗局為配合此一趨勢，亦在 2002 年 12 月 9 日公告 CNS 14705（2002）建築物材料燃燒熱釋放率試驗法—圓錐量熱儀法，但由於標準中僅列試驗方式，並未有任何判定的標準。

又國內目前引進圓錐量熱儀的設施有限，研究重點分別為室內裝修材料與高分子材料性能測定，但針對木質材料的研究卻很少。本報告乃針對一般木質材料採用該二種檢驗方法加以檢測分級，或改變加熱時間與加熱強度等不同試驗條件，依據實驗結果求取相關性，以作為引進該試驗標準與木質材料耐燃性判定之參考。

II、材料與方法

(I)試驗材料

本試驗所使用的木質材料如表 1 所示：

表 1 試驗木質板材基本資料
Table 1 Properties of tested wood-based materials.

編號	材料名稱	組成分	厚度 ⁽¹⁾ (mm)	氣乾 比重	備註 ⁽²⁾
Ct ₁₅	耐燃杉木板		15.2	0.58	
Ct ₂₂	耐燃杉木板	Minalith 處理	22.5	0.55	
Plt ₆	防焰合板		5.2	0.50	新建昌
Plt ₁₂	耐燃合板	Dricon 處理	11.8	0.56	昆晉
Pa ₁₂	粒片板	酚膠	12.2	0.80	易瑪
Pac ₁₀	木粒片水泥板	粒片、水泥 、氯化鈣	9.8	1.31	六合化工
Pac ₁₂	木粒片水泥板	粒片、水泥 、氯化鈣	11.7	1.29	六合化工
Sc ₁₆	木絲水泥板	木絲、水泥 、氯化鈣	16.5	0.67	中菱
MDF ₁₂	中密度纖維板	密迪板	12.0	0.60	新晨

(1)厚度為三片試體之平均。

(2)製造廠商或銷售經銷商。

試體尺寸：

1. 表面試驗：220×220×試體厚 mm。
2. 圓錐量熱儀：100×100×試體厚 mm。

基材經裁切後，置於恆溫恆濕室中（20℃，65%R.H.）保存一週以上，此時所得各種木質板材之含水率經爐乾法測定，分別為 9.5～13.2%。

(II) 試驗方法

1. 表面試驗(CNS 6532)

表面試驗裝置（圖 1）是以石英加熱管為主熱源，液態瓦斯（L.P.G.）為副熱源，加熱過程的前 3 分鐘僅以副熱源加熱，3 分鐘後再加入主熱源，石英加熱管的加熱功率為 1.5 kW/h。其對燃燒性的評估是採用溫度測定法，以加熱標準板（石綿水泥珍珠岩板）所得排氣溫度曲線加 50℃作為標準溫度曲線，與測試材料加熱時的排氣溫度曲線做一比較，二曲線交點 t_c 為著火性之參數，超過標準溫度曲線部分的面積 $td\theta$ 為發熱性參數，發煙量 C_A 則把材料燃燒產生的煙收集於集煙箱中利用光量計以減去法則定其量；此外並測量餘焰時間作為自熄性的參考，並觀察試體是否有通達背面之龜裂與變形。

2. 圓錐量熱儀試驗(ISO 5660-1)

圓錐量熱儀（圖 2）採用圓錐型加熱器，以一定的輻射通量對置於磅秤上的試體予以水平或垂直加熱。其主要的檢測項目為熱釋放率（kW）、熱釋放率峰值（kW/m²）、總熱釋放量（MJ/m²）、引燃時間、質量損失率、煙濃度與 CO、CO₂ 濃度。簡言之，是以熱釋放率的測定為主軸，添加許多分析儀器所具備的單一功能而成的複合試驗裝置。如氣體分析與雷射煙霧光度計（煙濃度）等。就熱釋放率的測定而言，是以燃燒過程中氧氣的消耗量來計算。此原理是基於大部份的碳氫化合物燃燒消耗每單位的氧所釋出的熱量趨於相同的觀念去計算熱釋放率（Q），如下式：

$$Q = \frac{\Delta hc}{r_o} \times \text{耗氧量}$$

$\Delta hc/r_o$ 為消耗每單位質量的氧所釋出的燃燒熱，約為 13.1MJ/kg，最大容許誤差為 5%。而耗氧量是計算儀器的入口與出口的氧濃度差與氣體流率的乘積。

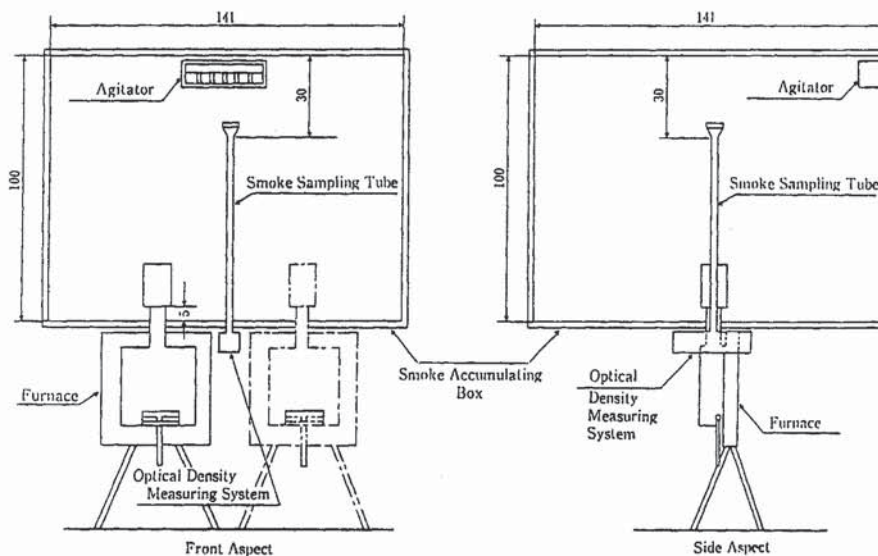


圖 1 表面試驗裝置
Fig.1 Surface test apparatus.

3. 調濕處理

取無任何天然或製作上缺點之試體，表面試驗於試驗前置於 40°C 烘箱 48 小時以上，繼置於矽凝膠乾燥器 24 小時以上後進行；而圓錐量熱儀試驗則將試體置於恆溫恆濕箱中 (23°C, 50%RH)，處理至恆重。

(III) 試驗判定

表面試驗結果，根據不同加熱時間所得排氣溫度曲線超過標準溫度曲線之點 (tc)、溫度時間面積 (tdθ)、發煙係數 (C_A)、餘焰時間 (tl) 與龜裂情形判定耐燃等級 (如表 2 所示)。而圓錐量熱儀試驗法在 ISO5660-1、

ASTM E 1354 與 CNS 14705 等雖相繼被制定，但目前僅見加拿大 CAN/ULC S 135 與日本建設省告示 1400~1402 條中，明訂加熱時間與判定條件應用於裝修材料等級 (如表 3 與表 4 所示)，加拿大固定材料加熱時間 15 分鐘，依據材料反應不同熱釋放峰值與總熱釋放量分成 5 個等級；而日本則依據不同耐燃等級 (不燃、準不燃、難燃) 區分加熱時間 (20、10、5 分鐘)，以固定的熱釋放峰值 (小於 8MJ/m²) 與總熱釋放量 (小於 200kW/m²) 條件來判定是否合格；由於二種判定標準雖加熱強度相同 (50 kW/m²) 但加熱時間皆不相同，本試驗以 CAN/ULC S 135 為主，並由數值推估日本建設省告示規定的耐燃等級。

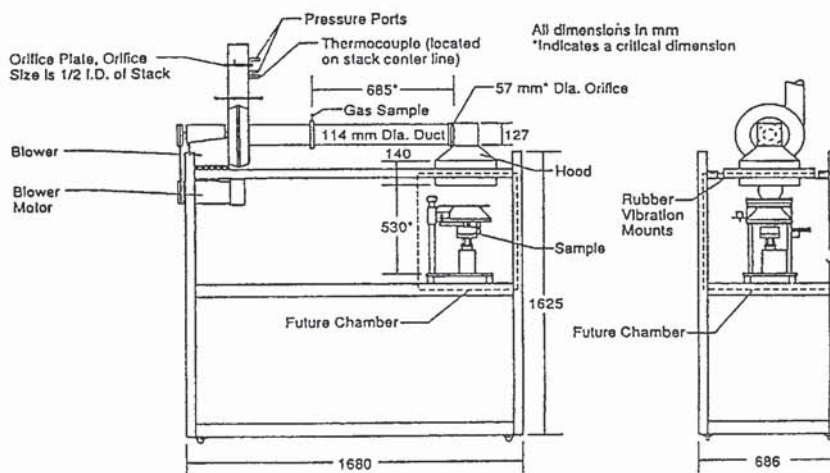


圖 2 圓錐量熱儀
Fig.2 Schematic view of cone calorimeter.

表 2 CNS 6532 表面試驗之耐燃性分級基準 (1993)

Table 2 The classification according to CNS 6532.

耐燃級別	耐燃 1 級 (不燃材料)	耐燃 2 級 (準不燃材料)	耐燃 3 級 (難燃材料)
加熱時間	10 分鐘		6 分鐘
排氣溫度曲線 (tc)	未超越標準溫度曲線 (tc 無)	試驗開始後 3 分鐘內未超越標準溫度曲線 (tc ≥ 180 sec)	
溫度時間面積 (tdθ)	0	≤ 100 °C · min	≤ 350 °C · min
發煙係數 (C _A)	≤ 30	≤ 60	≤ 120
餘焰 (tl)	加熱結束後無 30 秒以上的餘焰 (tl < 30s)		
龜裂 (Ck)	貫穿至試體背面之裂隙寬度未超過板厚的 1/10		

表 3 加拿大 Cone 分級標準

Table 3 System of degree of combustibility by CAN/ULC S 135.

	輻射通量	材料受熱時間	材料反應
1 級			熱釋放率峰值 $\leq 10\text{kW/m}^2$ 且總熱釋放量 $\leq 5\text{MJ/m}^2$
2 級			熱釋放率峰值 $\leq 100\text{kW/m}^2$ 且總熱釋放量 $\leq 25\text{MJ/m}^2$
3 級	50kW/m^2	15 min	熱釋放率峰值 $\leq 150\text{kW/m}^2$ 且總熱釋放量 $\leq 50\text{MJ/m}^2$
4 級			熱釋放率峰值 $\leq 300\text{kW/m}^2$ 且總熱釋放量 $\leq 100\text{MJ/m}^2$
5 級			熱釋放率峰值 $> 300\text{kW/m}^2$ 且總熱釋放量 $> 100\text{MJ/m}^2$

表 4 日本發熱性試驗分級標準

Table 4 The classification of heat release rates by building code in Japan.

等 級	輻射通量	受熱時間 (min)	材料判定
不 燃		20	總熱釋放量 $< 8\text{MJ/m}^2$ 熱釋放率峰值 $< 200\text{kW/m}^2$
準不燃	50kW/m^2	10	且時間不得連續超過 10 秒，又試體背面不得有貫穿之龜裂與防火有害之變形、熔融等
難 燃		5	

III、結果與討論

(I) 不同加熱強度對燃燒性之影響

陳俊勳等 (1994) 曾探討表面試驗加熱之最高加熱強度約為 22 kW/m^2 ，而一般圓錐量熱儀檢測之輻射通量為 50 kW/m^2 (火災發生，實際火場約 750°C ，相對於材料的輻射強度值)，本試驗乃對 Plt_6 、 Ct_{15} 與 MDF_{12} 三種材料採用表面試驗加熱 10 分鐘，或圓錐量熱儀以加熱強度 30 kW/m^2 與 50 kW/m^2 進行試驗 15 分鐘，結果如表 5、表 6 所示。又比較 CNS 6532 表面試驗中發熱性的設計，是以溫度時間面積 ($\text{td}\theta$) 來加以表示，若將發熱量

對時間曲線加以微分的觀點而言，也具有相類似的概念；但標準中，溫度時間面積的計算是以試體發煙溫度超過標準溫度曲線 (標準板溫度加 50°C) 後的面積總合，即超過 t_c 點後的溫度時間面積加以計算，此數據與 $\text{Td}\theta$ (試體溫度時間曲線的總面積) 扣除 1850 (標準板溫度時間曲線的面積)，在程度上是不同的意義；一則若標準有將 t_c 視為著火點的含意， t_c 之後的面積才算成材料發熱值，就燃燒的觀念似乎有不符的情形；另外參考張凌昇 (1994) 曾以不同加熱起點溫度探討表面試驗材料熱釋放強度，標準以排氣溫度 45°C 開始與不同加熱溫度起點 ($30\sim 70^\circ\text{C}$)，會有極大的輻射熱強度差異，且標準溫度曲線為何取決標準板

表 5 表面試驗結果

Table 5 Incombustibility properties of 3 wood-based materials.

編號	CNS 6532 表面試驗 (10 min)					
	tc	C _A	tdθ	tl	Tdθ	Tdθ - 1850
Ct ₁₅	248	8	219	36	2410	560
Plt ₆	119	213	669	>60	2930	1080
MDF ₁₂	77	200	1236	125	3489	1639

*試驗值為三片試體之平均。

tc：排氣溫度超過標準溫度所經過時間 (sec)

C_A：發煙係數；tdθ：溫度時間面積 (°C·Min)

tl：餘焰時間 (sec)；Tdθ：總溫度時間面積 (°C·Min)

表 6 圓錐量熱儀不同加熱強度試驗結果

Table 6 Cone calorimeter heat release results on varied irradiance.

編號	ISO 5660-1 圓錐量熱儀試驗								判定*	
	30 kW/m ²				50 kW/m ²					
	Tig	PHRR	THRR		Tig	PHRR	THRR		CAN/ULC	日本建設
									等級	省告示
Ct ₁₅	NI	6	0.2	0.3	884	31	4	6	2級	難燃
Plt ₆	105	232	19	32	21	222	27	40	4級	級外
MDF ₁₂	90	180	20	28	36	218	25	34	4級	級外

*試驗值為三片試體之平均。

**由於加熱時間不同，熱釋放率峰值多發生在 5 分鐘前，僅就前 6 分鐘的總熱釋放量推估日本建設省告示之難燃等級。

Tig：引燃時間 (sec)；PHRR：熱釋放率峰值 (kW/m²)

THRR：總熱釋放量 (MJ/m²)；NI：沒有引燃

加 50°C 的原因，在一般文獻並未提及。因此參考日本建設省建築研究所 (1995) 等研究方式，提出 Tdθ 的觀念作為比對，並依照 ANOVA 的統計法加以分析。其中表面試驗中排氣溫度超過標準溫度所經過時間 (tc) 與圓錐量熱儀中引燃時間 (Tig) 的關係如圖 3 所示，表面試驗中發熱性的相關參數溫度時間面積 (tdθ) 或以試體的排氣溫度曲線扣除標準板的排氣溫度曲線 (Tdθ - 1850) 與熱釋放率峰值 (PHRR) 的關係如圖 4 所示，即：

1. 在表面試驗中，Ct₁₅ 於 tc、C_A、tdθ 均符合耐燃 3 級的標準，而 Plt₆ 與 MDF₁₂ 屬於級外；於圓錐量熱儀中；Ct₁₅ 為 2 級、Plt₆ 與 MDF₁₂ 為 4 級；若以日本發熱性標準推估：Ct₁₅ 將符合難燃材料的標準，而 Plt₆ 與 MDF₁₂ 屬於級外。

2. 表面試驗中排氣溫度超過標準溫度所經過時間 tc 與圓錐量熱儀中引燃時間 Tig 的相關性極高 (tc 與 Tig₃₀ 之迴歸式為 $Y = 6.73X - 530.72$, $R^2 = 0.920$ ；tc 與 Tig₅₀ 之迴歸式為 $Y = 5.21X - 456.94$, $R^2 = 0.907$)，又由 ANOVA 分析可知： $F = 1.37 < F_{0.95}(2, 24) = 3.40$ ，代表 tc 與 Tig 無顯著差異。
3. 表面試驗中以排氣溫度的溫度時間面積來表示發熱性，發熱性參數 tdθ 與 Tdθ 減去 1850 (標準板的 Tdθ) 有極高相關性 (tdθ 與 Tdθ - 1850 之迴歸式為 $Y = 1.07X + 336.41$, $R^2 = 0.962$)，由 ANOVA 分析可知： $F = 3.12 < F_{0.95}(1, 16) = 4.49$ ，代表 tdθ 與 Tdθ - 1850 無顯著差異，即表面試驗中以超過標準板 (珍珠岩水泥板) 的排氣溫度曲線加 50°C 與材料的排氣溫度曲線所圍成面

積 $td\theta$ 與材料排氣溫度的溫度時間面積 ($Td\theta$) 扣除標準板排氣溫度面積 (1850) 意義相同; 又與圓錐量熱儀試驗中熱釋放率峰值成正相關 ($td\theta$ 與 $PHRR_{50}$ 之迴歸式為 $Y = 0.18X + 32.41$, $R^2 = 0.674$; 相關係數 $r = 0.82$, $PHRR_{30}$ 亦同)。

4. 圓錐量熱儀試驗中不同加熱強度對引燃時間、熱釋放率峰值與總熱釋放量有相當大的影響; 加熱強度增加會縮短試材的引燃時間並加大熱釋放率峰值與總熱釋放量。

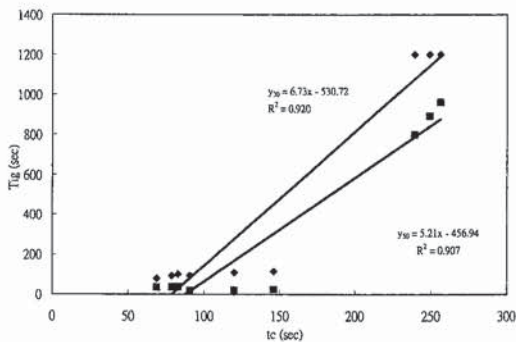


圖 3 排氣溫度超過標準溫度所經過時間 (t_c) 與引燃時間 (T_{ig}) 之相關

Fig.3 The relationship of time elapsed for exceeding reference temperature curve (t_c ; CNS6532) and the time to ignition (T_{ig} ; ISO5660-1).

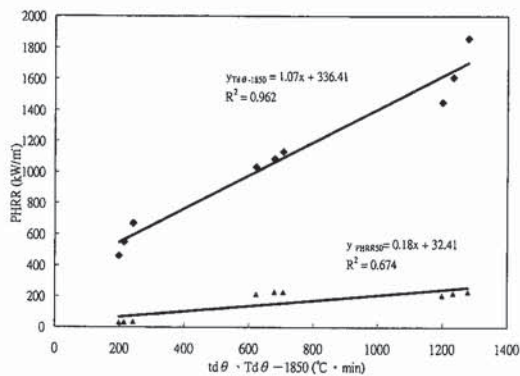


圖 4 溫度時間面積 ($td\theta$)、總溫度時間面積 ($Td\theta$) - 1850 與熱釋放率峰值 ($PHRR$) 之相關

Fig.4 The relationship of temperature-time area ($td\theta$; CNS6532), Total temperature-time area ($Td\theta$) - 1850 and the maximum value of the heat release rate ($PHRR$; ISO5660-1).

(II) 不同試驗法耐燃性判定比較

收集市售木質材料 Ct_{22} 、 Plt_{12} 、 Pa_{12} 、 Pac_{10} 、 Pac_{12} 與 Sc_{16} ，依表面試驗標準判定等級與圓錐量熱儀試驗判定結果 (如表 7 與表 8 所示)，比較其相關性。

1. 未通過表面試驗者多失敗於餘焰時間超過 30 秒之限制。
2. 由二試驗標準判定，通過表面試驗耐燃 3 級者皆可達圓錐量熱儀加拿大材料標準 3 級以上；反之，有降級之虞。
3. 比較二試驗標準判定結果，由於表面試驗有餘焰時間的限制，因此似乎較圓錐量熱儀嚴苛。

表 7 材料表面試驗結果

Table 7 Summarized testing results of the wood-based materials obtained in accordance with CNS 6532.

CNS 6532 表面試驗							
編號	加熱時間 (min)	t_c	$td\theta$	C_A	t_l	C_k	判定
Ct_{22}	6	215	229	7	38		合格 級外
Plt_{12}	6	230	105	9	32		合格 級外
Pa_{12}	6	110	297	101	75		合格 級外
Pac_{10}	6	286	19	0	0		合格 3 級
Pac_{12}	10	370	152	1	0		合格 3 級
Sc_{16}	10	254	8	4	0		合格 2 級

*試驗值為三片試體之平均。

t_c : 排氣溫度超過標準溫度所經過時間 (sec);

$td\theta$: 溫度時間面積 ($^{\circ}C \cdot Min$);

C_A : 發煙係數; t_l : 餘焰時間 (sec);

C_k : 貫穿裂縫

IV、結 論

1. 表面試驗中排氣溫度超過標準溫度所經過時間 (t_c) 與圓錐量熱儀試驗中引燃時間 (T_{ig}) 間相關性極高; 又溫度時間面積 ($td\theta$) 與熱釋放率峰值 ($PHRR$) 成正相關。

表 8 材料圓錐量熱儀試驗結果
Table 8 Cone calorimeter heat release results for wood-based materials.

編號	ISO 5660-1 圓錐量熱儀試驗(50 kW/m ² , 15min)						判定 CAN/ULC 等級
	Tig	PHRR	HRR	THRR	HOC	MLR	
Ct ₂₂	69	67	44.2	39.9	6.4	6.9	3 級
Plt ₁₂	175	99	28.5	55.0	10.5	1.7	4 級
Pa ₁₂	56	205	92.0	82.9	12.8	8.4	4 級
Pac ₁₀	444	86	26.0	23.4	11.4	4.4	2 級
Pac ₁₂	546	81	26.1	29.6	5.6	1.8	3 級
Sc ₁₆	NI	31	18.1	11.9	5.2	3.7	2 級

*試驗值為三片試體之平均。

Tig：引燃時間(sec)；

PHRR：熱釋放率峰值(kW/m²)；

THRR：總熱釋放量(MJ/m²)；

HOC：有效燃燒熱(MJ/kg)；

HRR：平均熱釋放量(MJ/m²)；

MLR：質量損失率(g/sm²)；NI：沒有引燃

- 在圓錐量熱儀之測試中，使用 30 及 50kW/m² 不同加熱強度，對引燃時間 (Tig)、熱釋放率峰值 (PHRR) 與總熱釋放量 (THRR) 均有相當大的影響。
- 表面試驗的判定，除溫度時間面積 (tdθ) 外，多取決於餘焰時間 (tl) 的測試結果。
- 通過表面試驗耐燃 3 級者皆可達加拿大圓錐量熱儀試驗判定標準 3 級以上；反之，以圓錐量熱儀評定的等級應用在表面試驗時，有降級之情形。

V、參考文獻

- 經濟部標準檢驗局 (1993) CNS 6532 建築物室內裝修材料之耐燃性試驗法。
- 經濟部標準檢驗局 (2002) CNS 14705 建築材料燃燒熱釋放率試驗法—圓錐量熱儀法。
- 陳俊勳、張凌昇、雷明遠 (1994) 材料燃燒性之探討。建築材料耐燃、防火性能研討會論文集 第 107-128 頁。
- 陳堯中、周智中、雷明遠 (1994) 我國建築物室內裝修材料防火性能與檢驗測試之探討。八十三年度科技發展院列管計畫期末查訪研究報告論文集 第 1-44 頁。內政部建研所籌備處。
- 張凌昇 (1994) 建築材料燃燒性之研究。交通大學機械工程研究所碩士論文 99 頁。
- 雷明遠、周智中、李明賢 (1997) 建築材料防火性能試驗法國際標準化調查研究。第 1-97 頁。經濟部標準檢驗局。
- 建設省建築研究所、社團法人建築業協會、防火材料等關係團體協議會 (1995) 內外裝材料的防耐火性能評價技術的開發—平成七年度研究報告書 第 1~103 頁。
- 建設省住宅局建設指導課 (2000) 平成 12 年 6 月 1 日施行，改正建築基準法(2 年目施行) 解說。新日本法規 第 185-191 頁。
- 西澤 仁 (2001) 建築基準法における防耐火性能評價基準について。日本新建築耐燃基準法之發展及圓錐量熱儀的展望與應用 第 27-31 頁。日本東洋精機製作所，台中。
- ASTM E1354 (1992) Standard test method for heat and visible smoke release rates for materials and products using an oxygen consumption calorimeter.
- BS 476 part 6 (1981) Method of test for fire propagation for products.
- CAN/ULC S135 (1992) Standard method of test for determination of degrees of combustibility of building materials using an oxygen consumption calorimeter (cone calorimeter).
- ISO 5660-1 (1993) Fire tests - Reaction to fire - rate of heat release from building products (cone calorimeter).
- Richardson, L. R. and M. E. Books (1991) Combustibility of Building Materials. Fire and Materials, Vol. 15, p.131-136.
- Tran, H. C. and R. H. White (1992) Burning Rate of Solid Wood Measured in a Heat Release Rate Calorimeter. Fire and Materials Vol. 16, p.197-206.
- Tsantaridis L.D. and B. Östman (2000) Fire Behaviour of Wood Linings According to New Test Methods. Proceedings of the 1st International Conference on Fire Protection of Cultural Heritage, p.391-403.

硫酸鹽紙漿之木醣酶前處理 及鹼萃後釋放發色團基之特性

施照輝¹ 汪淮²

(91年10月26日收稿, 91年11月20日接受)

【摘要】不同活性鹼(16%、18%、24%)處理的台灣二葉松硫酸鹽紙漿經 2,4,10 IU/g 木醣酶處理後,於波長 400-600nm 之可見光吸收區均無明顯的特性吸收峰,與對照組相較,於波長 237nm、280nm 處出現明顯的特性吸收,顯示木醣酶確有釋放發色團基之作用。木醣酶處理段與鹼萃段所釋出發色團之紫外-可見光吸收圖譜有所不同,鹼萃段溶出物質在 205nm 處之吸收較 237nm 明顯,顯示木醣酶釋出發色團基,故有利鹼萃時移除殘餘木質素。

【關鍵詞】硫酸鹽紙漿、木醣酶、發色團基、紙漿漂白。

Characterization of Soluble Chromophores Released from Kraft Pulps by Xylanase Pretreatment and Alkali Extraction

Chao-Hul Shih¹ Hweig Wang²

(Received October 26, 2002 , Accepted November 20, 2002)

【Abstract】After the extraction (alkali charge 16%,18% and 24%) of *Pinus taiwanensis* kraft pulps pretreated with xylanase, no absorbance spectrum in the visible light range 400-600nm was observable. Comparing with the controls, xylanase-released materials absorbed more strongly at 237nm and 280nm. The results indicated that xylanase could release chromophores. The UV/VIS spectra of released materials were different between xylanase pretreatment and alkali-extraction. Alkali-extraction released materials which absorbed at 205nm more strongly than at 237nm . The results indicated that xylanase treatment improved the removal of residual lignin and the release of chromophores .

【Key words】Kraft pulp, Xylanase, Chromophoric group, Pulp bleaching.

I、前言

硫酸鹽漿(Kraft pulp)是用來製造高品質紙張常用之漿料,硫酸鹽未漂漿(UKP)含暗褐色殘餘木質素(Residual lignin),必需藉漂白除去,以獲目標白度。傳統上,殘餘

木質素由氯化(Chlorination)及鹼萃(Alkali extraction)等組合之漂白程序去除,近因其漂白廢水含氯化物或氯化戴奧辛(Chlorinated dioxin),引發環保問題。

近年來,由於全球對環境保護的關心、政府之立法及市場需求之驅策,促使紙漿工業對漂白序列、漂白方法及排放廢水,投入

¹ 國立臺灣大學森林學研究所研究生(通訊作者)

Graduate student (Corresponding Author), Graduate Institute of Forestry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, R.O.C.

² 國立臺灣大學森林學研究所教授

Professor, Graduate Institute of Forestry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, R.O.C.