

研究報告

特種紙張的研製—抗燃紙及防銹紙

蘇裕昌^{1,2)} 王益真¹⁾ 陳鴻財¹⁾

摘要

特殊機能紙之研究是以化學附加方法或物理添加法，將化學藥劑添加或附加特性於紙上賦予紙張特殊機能，以增加利用並提高紙的附加價值為本實驗之目標。本研究進行抗燃紙的製備，以磷酸及尿素反應製成磷酸銨鹽，在磷酸氫二銨之緩衝溶液中浸入纖維素基質如紙張、紙漿、紗布、棉布等，經絞乾、熟成、洗滌、乾燥等處理製備成抗燃性材料。試驗結果顯示，在磷酸/尿素摩爾比 1/3 之條件下，磷酸/尿素的濃度在 0.2 M/0.6 M 以上，所製備之抗燃紙漿可達抗燃二級以上，磷酸/尿素在濃度 0.5 M/1.5 M 以上則無論殘燄、殘燼、炭化長均達抗燃一級。濃度在 0.1 M/0.3 M 以下時幾乎無抗燃性。各種材料中製成抗燃紙之抗燃性質以紙漿為最佳，其次為紙張、紗布、棉布等均可達到抗燃二級以上，厚紙亦較薄紙為佳。加速劣化試驗顯示抗燃紙在高溫、高濕 (85°C, 85% RH, 7 天) 之狀態下紙張之強度性質及抗燃性有些許低下，乾式加速劣化 (105°C, 24 h) 後其抗張強度仍有對照組之 70%，抗燃性質仍維持在抗燃二級之標準，顯示此抗燃紙具相當優良之耐久性。另外，防銹紙之製備是以雙環己烷硝酸氫 (dicyclohexyl ammonium nitrate) 以不同製備法如塗佈、含浸、噴霧等製備防銹紙，並同時進行接觸性防蝕試驗及防銹紙對環境的抵抗，結果顯示以含浸法所製備防銹紙包裝之鐵製樣品在高溫 (50°C, 100% RH) 的條件下，經四個月後仍維持相當優良之防銹性能，經加速劣化後之防銹紙仍維持相當優異之防銹性。

關鍵詞：特種紙張、抗燃紙、磷酸銨纖維素、防銹紙。

蘇裕昌、王益真、陳鴻財。1999。特種紙張的研製—抗燃紙及防銹紙。台灣林業科學 14(4):385-95。

Research paper

Preparations of Specialty Papers — Flame-resistant and Rust-proof Papers

Yu-Chang Su,^{1,2)} I-Chen Wang,¹⁾ Horng-Tsai Chen¹⁾

【 Summary 】

Special functional papers are papers imparted with specific properties through the addition of chemicals or physical modifications. These conversion processes enhance paper utilization and increase the value of the paper products. For this study, flame-resistant paper was prepared by impregnating cellulosic substrates, such as paper, pulp, gauze, or cotton fabric, with the reaction products of phosphoric acid and urea in a buffered solution of ammonium phosphate, after which the materials went through the procedures of wringing dry, curing, rinsing, and drying. At a phosphoric

¹⁾ 行政院農業委員會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.

²⁾ 通訊作者 Corresponding author

1999 年 1 月送審 1999 年 4 月通過 Received January 1999, Accepted April 1999.

acid/urea molar ratio of 1/3 and at respective concentrations of 0.2 M and 0.6 M or more, the products could meet or exceed the requirements of flame-resistant class II. Treatment concentrations below 0.1 M/0.3 M were ineffective in imparting flame resistance. If the concentrations of phosphoric acid/urea used were 0.5 M: 1.5 M, then class I standards were achieved for all parameters. Among different substrates, pulp gave the best result, while paper, gauze, and cotton fabric could also reach the class II threshold. Thick paper performed better than did thin ones. Accelerated-aging conditions of high temperature and humidity (85 °C and 85% RH, for 7 d) for flame-resistant papers were shown to be detrimental to paper strength and flame resistance; but the products could still meet class II requirements. Accelerated aging with dry method (105 °C, 24 h) reduced paper tensile strength by 30%, but it still retained class II flame resistance. Rust-proof paper was prepared by coating, impregnating, or spraying dicyclohexyl ammonium nitrate (DICHAN) onto paper substrates. The treated paper was tested for rust-proofness and its interaction with environmental factors. The results show that iron ingots wrapped with impregnation-treated rust-proof paper could maintain good rust-proof conditions even after 4-mo exposure under 50 °C and 100% RH. Accelerated-aged rust-proof paper could still retain good rust-proofness.

Key words: specialty paper, flame-resistance paper, ammonium phosphate, rust-proof paper.

Su YC, Wang I-C, Chen HT. 1999. Preparations of specialty papers--flame-resistant and rust-proof papers. *Taiwan J For Sci* 14(4):385-95.

緒言

目前國內紙業不振，纖維資源不足、工資高昂且雇工不易，工業用紙需求大幅下降，為達工業升級，提高產品附加價值、工廠產值的目的，特殊機能紙之研究是一種相當重要之課題。為增加紙之機能性，擬以化學附加的方法或物理添加法，添加化學藥劑或加工將特性賦予紙上，以增加紙的用途與附加紙的價值為本試驗之目標。

易燃性為紙張性質上之一大缺陷，若能經抗燃加工改變而具有抗燃性，則對紙張之利用有很大助益 (Stucker and Mazzarella 1966)。近年來更由於社會之進步，生活水準日漸提高，對壁紙等內裝使用紙的需求量大幅度上升，而另一方面由於住宅之高層化，建築法規對材料之要求也日趨嚴格，規定建築用內裝合板 (Hirata et al. 1988)、木板 (Tanaka et al. 1966, Satonaka et al. 1985, Tsai et al. 1992) 及壁紙必須採抗燃性產品。天井、壁紙等建材中抗燃紙之需求漸漸高漲，有關抗燃紙之製造有利用化學法，(Fujii 1981, Stephenson 1985, Ueno 1987)，或利用添加無機纖維 (Arledter 1954,

Scheffel 1975, Chiou 1982) 來完成。另外尚有利用化學修飾纖維素纖維，及硫代碳酸氧化還原接枝聚合反應 (Thiocarbonation Redox Grafting) 將纖維素改質使具離子交換性、抗燃性、疏水性等 (Brickman 1973, Trichmann et al. 1974)。其製法大部份為在抄紙後的原紙上塗佈或添加抗燃性藥品之物理性處理，或以藥劑處理紙漿後，再抄製成紙。前法會有因時間或水份或塗佈黏合劑等之影響而使藥劑游離，減低其抗燃效果之缺點，但加工性佳，後者會有因化學反應而變色，製造成本高之缺點。

抗燃紙的抗燃機制到目前尚未完全明瞭，其中很多部分是由經驗加以推測而未經證實，且不同的抗燃劑有不同的抗燃機制。主要的抗燃紙用抗燃劑有磷化合物，氯化物，胍 (guanidine) 化合物及銻、鋇等金屬的氧化物等。本研究採磷化合物做為抗燃紙之製備材料，磷化合物的抗燃性主要是由於燃燒時固相 (熔融物) 與氣相 (抗燃氣體) 兩種狀態的表現而產生抗燃性。在燃燒時由於高溫使磷化合物呈熔融狀，此後形成皮膜狀，被覆在可燃物表面，遮

斷空氣而停止燃燒。其次，磷化合物再經熱分解產生不燃性的氣體如 NH_3 , CO_2 , H_2O , 或抗燃劑化合物本身的揮發物等，可以稀釋可燃性氣體，如紙張熱分解產物或其他具可燃性之氣體氧氣、氫氣。更由於抗燃物經高溫解離出磷酸，促進抗燃物的脫水及碳化作用，形成碳與磷酸鹽的熔融物一樣具有遮蔽火焰的功能，而顯示其抗燃性(Akiho 1974)。

本研究擬在儘量不損傷原有紙漿性質下，製備抗燃性紙張，並檢討以同性質之抗燃劑、不同製備法製備抗燃紙，並評估其抗燃性質。

防銹紙是以防銹劑加工製成，以紙為基質經防銹加工到防銹及包裝之目的。且防銹紙因其透氣性佳，可防止凝結水的發生此性能較其它高分子為優。所使用之防銹劑也很多為加工方便，主要的為氯化性防銹劑。基質原紙之使用也是依包裝物目的有牛皮紙、PE 膜牛皮紙及各種化纖及鋁箔合紙等。目前金屬製品在運輸及應用過程中防止生銹的方法有塗佈防銹劑、進行空氣密閉真空包裝，以及氯化性防銹紙包裝等。後者係一次加工即可達到包裝及防銹二種效果，除去大氣中之發銹因子，達到防止金屬被氧化的目的。

本文中防銹紙的製備，以紙張為基質，以防銹劑 dicyclohexyl ammonium nitrate (DICHAN) 及其他藥劑進行噴霧、塗佈、含浸加工製成之紙，附加防銹機能，應用時可同時達到防銹及包裝之目的，並探討不同方法加工後防銹紙的性質及其應用。

材料與方法

一、試驗材料

(一)抗燃原紙及抗燃劑

1. 以廢紙(ONP: OCC = 7 : 3) 為原料紙漿或以紙漿方式或抄製 80-120 g/m^2 的紙張，另外並自市面購買一般常用紗布及棉布作為基質。

2. 抗燃劑：以不同摩爾比(磷酸及尿素) 1:1-1:5 製備的磷酸銨鹽，及 pH 2-6 的磷酸氫二銨緩衝劑 $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ (Ueno 1987)。

(二)防銹原紙及防銹劑

1. 原紙：以上述相同的紙漿抄製基重 100 g/m^2 的 25 × 25 cm 原紙，上述原紙經防銹加工後，在紙層外覆以 PE 膜。

2. 防銹劑：氯化性防銹劑：雙環己烷硝酸銨(dicyclohexyl ammonium nitrate, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}\cdot\text{NO}_2$) 及 Dow corning 公司所生產之 Molykote 金屬防銹劑。

二、試驗方法

(一)抗燃紙(布)之製備與流程

以磷酸緩衝液溶解磷酸鹽，再以此液浸漬纖維素基質如：紙漿、紙、紗布、棉布等。浸漬抗燃劑一段時間(60-120 min) 後，再經一定時間(10-40 min) 高溫(110-150°C) 熟成，製成抗燃紙漿，後依一般抄紙法抄製成抗燃紙。

(二)抗燃紙中磷酸離子 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 之定量

抗燃紙中抗燃劑的吸附量以測量其中的磷酸根 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 做為指標，將抗燃紙以過氯酸處理，使磷酸銨分解，磷酸游離後依鉬藍呈色法(molybdenum blue) 將紙中所含之抗燃劑以所含磷酸根之多少定量之。同樣的以已知量之磷酸銨進行空白試驗，求出其檢量線。再由檢量線求出吸附於紙上之磷酸含量(Kawamura 1981)。測試步驟如下：精稱絕乾重量 0.1-0.2 g 左右的紙漿，加入過氯酸 2 mL 及 H_2O 2 mL，充分攪拌 10 min 後，加水過濾紙漿並充分洗滌之。將洗滌液裝入定量瓶中至 40 mL 加入下述呈色試藥 8 mL 再加水至 50 mL，至少靜置 10 min，在 30 min 內以波長 880-890 nm 測其吸光度，由吸光度依檢量線求取 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 磷酸離子濃度。再換算出每克紙漿所含 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 磷酸離子量。呈色試藥的配製方法：以 2.5 M 硫酸 50 mL 加入 0.008 M 酒酸氧錒鉀 $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$ ，加入 0.016 M 鉬酸銨 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 15 mL 及 0.1 M 抗壞血酸 30 mL 後充分混合(此溶液僅可維持數分鐘，使用前配製)。

(三)抗燃性實驗

依 CNS 10760 測定抗燃紙之抗燃性質，包括測定殘燄持續時間、殘燄時間及炭化長

度，並依 JISA 1322 建築用薄紙材料的抗燃性試驗方中的抗燃性等級判定，評估抗燃紙抗燃等級，同時測試燃燒試驗紙張減少之重量。

四防銹紙的製備

以回收紙漿 (ONP: OCC = 7: 3) 為材料依試驗材料(二)抄製原紙樣後進行，以噴霧、塗佈、含浸等防銹加工處理，將基重 100 g/m^2 紙張，進行二種防銹劑含量 $1.0, 2.0 \text{ g/m}^2$ 之防銹加工。

五防銹紙防銹試驗

評估接觸式防銹試驗 (Yoshichi 1988) 及 CNS 9197 氧化性防銹劑處理紙檢驗法中接觸腐蝕性測試法進行其步驟如下。

試驗之鐵條以研磨紙將其一面研磨平滑後，用布逐次浸以汽油，甲醇擦拭之使表面潔淨，在鐵條之一部份包以防銹紙放入乾燥皿磁製墊板上，將乾燥皿置於 65°C 乾燥箱中加熱 30 min 後加入 500 mL 的甘油溶液 (20°C 比重 1.174)，加蓋後將乾燥皿放入 50°C 之恆溫水槽中放置 1-135 天之後，以放大鏡觀察試片表面腐蝕成銹之情形，並利用影像分析法 (Su et al. 1995) 量取生銹部份之面積。

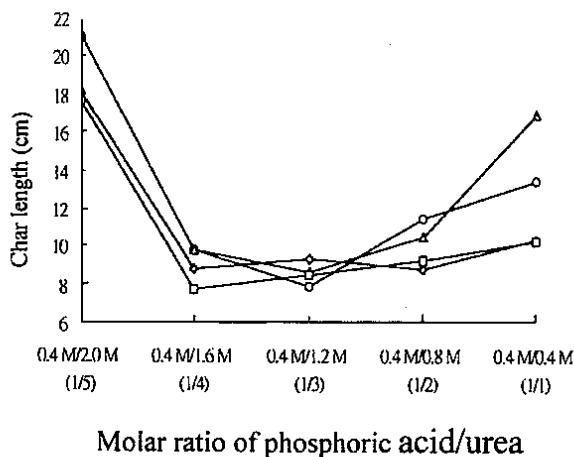


Fig. 1. Effect of different phosphoric acid/urea molar ratios on the char lengths of flame-resistant paper after test. (Legends: ○ 1h + washing; △ 2h + washing; ◇ 1h, no washing; □ 2h, no washing).

六抗燃紙及防銹紙之劣化試驗：

在 85°C , 85% RH, 7 d 之條件下將之加速劣化處理，測定反應前後紙張的抗燃及防銹性質，並依 CNS 標準測定紙張的強度性質如抗張、撕裂、耐摺等物理強度性質。

結果與討論

一、抗燃紙的研製

以化學接枝聚合反應將胺基、硫代羰基 (thiocarbonyl) (Brickman 1973, Trimchmann et al. 1974) 或磷酸銨基 (Ueno 1987) 等，直接接上纖維素的氫氧基上，使纖維素纖維具有抗燃性官能基，而達到抗燃之效果，為最近研製抗燃紙之趨勢。本研究採用在磷酸氫二銨的緩衝溶液下以不同摩爾比磷酸/尿素所製備的磷酸銨鹽下，含浸紙漿纖維，經壓榨、熟成等程序製備抗燃纖維再抄製成紙張或直接以紙張浸漬上述溶液而製成抗燃紙。由 Fig. 1 得知，磷酸/尿素的摩爾比在 1/5 時 (濃度 0.4 M/2.0 M) 無抗燃性，但摩爾比介於 1/4 (0.4 M/1.6 M) 及 1/3 (0.4 M/1.2 M) 之間時顯示有相當程度之抗燃效果。摩爾比 1/2 (0.4 M/0.8 M) 及 1/1

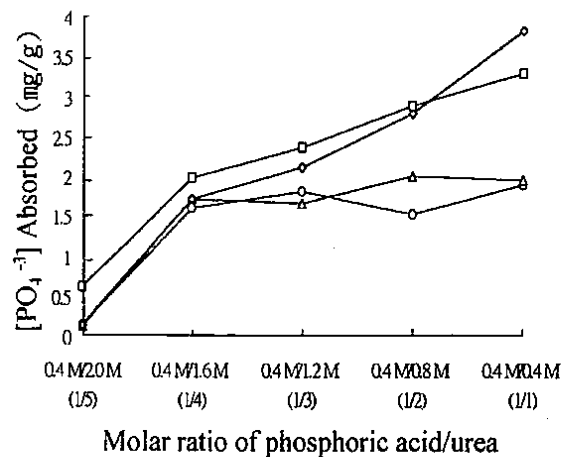


Fig. 2. Effect of different phosphoric acid/urea molar ratios and concentrations on the amounts of chemical absorbed by treated flame-resistant paper. (Legends: the same as in Fig. 1).

(0.4 M/0.4 M) 則抗燃性下降。上述結果顯示過低過高的摩爾比無法製備優良之抗燃紙張，過高則 pH 值範圍在強酸範圍內，可能導致紙力下降或影響磷酸銨與纖維素間的結合。浸漬抗燃劑時間分別為 1 h 及 2 h，但浸漬時間長短，對抗燃紙沒有明顯影響。反應完成成熟後，經洗滌處理除去未吸附之抗燃劑，則抗燃效果明顯下降。

Fig. 2 為以 Fig. 1 相同條件製得抗燃紙，以每克紙漿所含磷酸離子 $[PO_4^{3-}]$ 的多寡 (毫克/克紙漿) 以顯示吸附抗燃劑之多寡。隨吸附量之多寡摩爾比 1/1-1/5 之順序。未經洗滌組較洗滌組有較多之抗燃劑吸附量。理論上，抗燃劑吸附量愈高抗燃性愈佳，但在相同磷酸下，濃度摩爾比 1/2 (0.4 M/0.8 M) 及 1/1 (0.4 M/0.4 M) 時之磷酸離子吸附量雖高，但與抗燃性不呈相關，此結果可能與磷酸的添加量，或抗燃之機制有關，詳細情形有待進一步探討。但炭化長在摩爾比 1/2 (0.4 M/0.8 M)、1/1 (0.4 M/0.4 M)，有明顯之增大顯示抗燃性不佳。

上述結果顯示磷酸/尿素的摩爾比介於 1/4-1/2 之間等為較適當之比例。因此以摩爾比 1/3 為基準，變化磷酸/尿素濃度 1.0 M/3.0 M ~ 0.025 M/0.075 M，分別製備抗燃紙張，結果顯示如 Figs. 3, 4 分別為不同浸漬處理時間

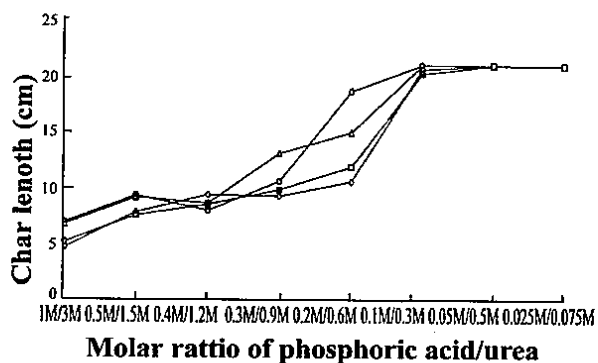


Fig. 3. Effect of different concentration dosages of 1/3 molar ratio phosphoric acid/urea retardant on char lengths of treated flame-resistant paper. (Legends: the same as in Fig. 1).

(1 h, 2 h) 及不同處理條件 (洗滌、未洗滌) 下各濃度抗燃紙之抗燃劑吸附量及抗燃性。在濃度愈高下抗燃紙有較佳之抗燃效果。濃度劑量在 1.0 M/3.0 M 以上時，炭化長在 5 cm 以下，且無殘焰及餘燼之現象，可達抗燃一級。濃度劑量在 1 M/3 M-0.2 M/0.6 M 各組之炭化長在 10 cm 以下，可達抗燃二級。濃度劑量在 0.2 M/0.6 M-0.1 M/0.3 M 之範圍無法通過抗燃二級。濃度低於 0.1 M/0.3 M 之各組則幾乎無抗燃效果。洗滌組較未洗滌組有若干之差異，無論抗燃劑吸附量及抗燃性均顯示未經洗滌組為佳。因此製備時洗滌作業可視需求而省略。浸漬處理時間 1 h 與 2 h 間無論吸附量與抗燃性皆無明顯差異。

Figs. 5, 6 是磷酸/尿素摩爾比 1/3，濃度 1 M/3 M 下製備抗燃紙時，變化熟成溫度 110, 130, 150 °C 及熟成時間 (10-40 min) 對抗燃性之影響結果。熟成溫度 150 °C、熟成時間 10 min，炭化長已達一定值在 5.0 cm 左右，130 °C 時亦在 10 min 內也已達定值分別約在 6.0-7.0 cm 左右。但在 110 °C 處理下即使處理時間加長至 40 min 亦無任何抗燃性之現象。燃燒試驗後紙張的重量損失 (Fig. 5)，隨處理時間的加長，均有減少的現象，顯示在更多的反應下抗燃劑分子會與纖維有更緊密的結合面，顯示更

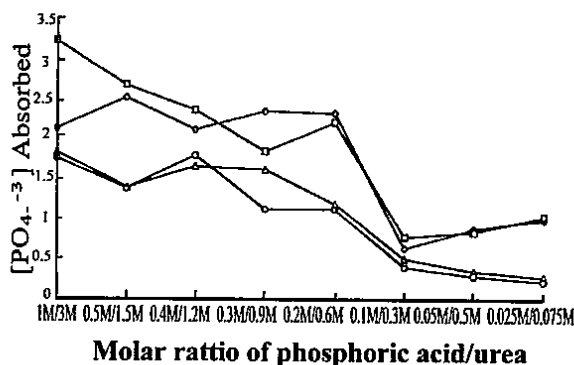


Fig. 4. Amounts of flame-retardant absorption by treated paper from different concentrations of differing phosphoric acid/urea molar ratios. (Legends: the same as in Fig. 1).

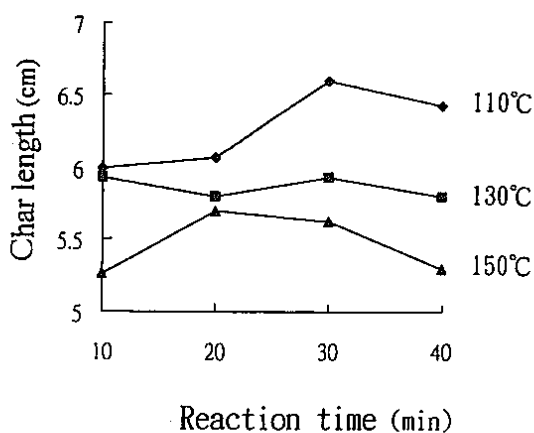


Fig. 5. Effect of different curing temperatures and times on weight losses of flame-resistant paper after testing. ◆ 110°C, ■ 130°C, ▲ 150°C.

好的抗燃性。由上述數據可推定，熟成溫度在 110°C 及 130°C、30 min 熟成時間下，可穩定製備抗燃二級的抗燃紙張，在 150°C 的熟成溫度下僅處理 10 min 即可得相當穩定性之抗燃一級紙張。

Table 1 為二種不同製法之抗燃紙：先將紙漿經抗燃處理後抄紙，與抄成紙張再行含浸抗燃劑，比較二種紙張的抗燃性及經劣化加速處理。二組之抗燃性，僅有些微變化，重量損失，及殘焰時間均沒有明顯的差異，但炭化長則稍增長。幾乎可以說在加速劣化 (85°C, 85% RH, 7 d) 後仍保持原有之抗燃性。

Table 2 顯示在抗燃紙之熟成溫度及時間對紙張性質之影響，因為本試驗採用再生紙漿

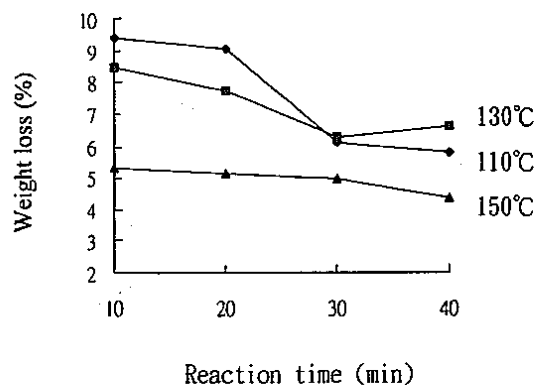


Fig. 6. Effect of different curing temperatures and times on char lengths of flame-resistant paper after testing. ◆ 110°C, ■ 130°C, ▲ 150°C.

所造紙樣，紙張之原有強度並不很好。強度試驗結果顯示在較高溫有較強的抗張強度及破裂強度，但仍因熟成處理使紙力有相當程度之劣化，撕力則依溫度升高其損失愈大。但高溫組 (150°C) 之劣化損失較其他二組為低，但耐摺力損失較高。白度則隨處理溫度及時間之增高、增長而變低。可依要求此表僅顯示熟溫度及時間明顯之影響對抗燃紙有控制由原紙或纖維性質產品之強度品質。

Table 3 為不同製法抗燃紙張的強度性質，纖維經抗燃處理後再行抄紙之抗燃紙有較佳之強度性質，甚至較原紙為佳。經高溫、高濕 (85°C, 85% RH, 7 d) 加速劣化處理後，仍保有相當之強度。抄紙後再行抗燃處理之抗燃

Table 1. Performance of flame-resistant paper prepared by different methods before and after accelerated-aging test at 85°C and 85% RH

Method	Weight loss (%)	Char length (cm)	Glow time (s)
Paper impreg. method Before	4.89	4.24	0
After	4.62	5.26	0
Pulp impreg. method Before	4.60	4.80	0
After	4.15	5.30	0
Blank	72.4	21.0	10.2

Table 2. Effects of curing time and temperature on preparation of flame-resistant paper

	110°C(min)				130°C(min)				150°C(min)				Blank
	10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40	
Tensile index (N · m/g)	8.39	8.45	8.05	7.85	9.24	11.0	11.1	15.5	21.3	21.7	23.3	22.8	35.5
Tear index (mN · m ² /g)	3.34	3.06	3.39	3.02	3.47	3.30	3.42	3.98	2.66	2.34	2.02	2.18	3.12
Bursting index (kPa · m ² /g)	0.61	0.66	0.68	0.60	0.72	0.87	0.87	1.18	1.27	1.19	1.13	1.13	1.11
Folding endurance	3.0	3.0	2.8	3.0	3.1	3.1	3.4	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	14.2
Yellowness index	13.5	15.0	16.5	20.3	21.9	22.2	26.1	34.9	34.9	36.5	43.1	42.8	9.4
Brightness (ISO%)	74.6	72.8	70.6	71.2	33.1	64.7	63.8	59.4	48.9	46.8	39.8	40.4	78.3

紙張強度不佳，但經加速劣化後紙張強度性質變化幅度較小。以零跨距抗張強度作為纖維強度之代表，空白組在加速劣化後，纖維的強度損失約 1/3 左右，經磷酸/尿素直接反應纖維所製之抗燃紙劣化強度損失約 80%，直接浸漬法之損失雖較小，但抗燃紙因其酸鹼度範圍處酸性側約 5.2-4.5，其劣化後之強度遠較對照組為低，顯示其耐久性較一般紙為差。乾式加速劣化(105°C, 24 h)對紙張的影響對抗燃性而言，幾乎沒有變化，而紙力減少了 30%。

加速劣化試驗主要在了解其耐久性，採用

的方法有乾式法、濕式法，條件亦很多 (Takahshi 1987)，TAPPI, JIS, ISO 等有標準乾、濕式之加速劣化外尚有多數工廠採用自己的評估方式。濕度愈高，劣化程度愈快。台灣氣候多濕，夏天濕度多在 85% RH 以上，因此採用 85°C, 85% RH 甚至有學者用 85°C, 90%RH (Hosokawa 1983) 進行劣化試驗。劣化試驗後，抗燃紙強度性質固然大量損失，但一般而言，抗燃紙因具吸濕性，因此使用時是在表面另行加工使較不吸濕。故劣化後之抗燃性留存幾乎 100%；實際上 85°C, 85%RH, 3 d 的劣化約等於在大氣中的 25 年，所以依一般使用狀況，抗燃紙使用 5-10 年應不是太大問題。

Table 4 為二種不同棉布及紗布經浸漬 1 h 並壓榨後，檢討在 150°C 時之熟成時間對抗燃效果之比較，結果顯示抗燃紗布在 150°C 熟成 40 min 後之抗燃效果只能勉強接近抗燃二級，而棉布及各種其他處理時間僅能達到抗燃三級，其主要原因推定為此等紗布、棉布在織布前皆經漿紗處理而減少抗燃劑吸附量而影響抗燃性，若以未經處理材料應有較好之加工性。

Table 5 為紙漿、棉布、紗布上述流程含浸抗燃劑後，經 150°C, 20 min 熟成處理後的抗燃產品的抗燃性比較，紙漿為基材之抗燃紙各組均可通過抗燃一級，而且基重愈高者，顯示稍好的抗燃性，其次為紗布及棉布。

Table 3. Physical parameters of flame-resistant paper¹⁾

Flame-resistat paper	Blank	Aged blank	A	A*	B	B*
Tensile index (N · m/g)	16.7	12.7	36.0	16.7	7.11	7.66
Tear index (mN · m ² /g)	2.19	2.35	3.00	2.26	2.30	0.88
Bursting index (kPa · m ² /g)	0.75	0.53	1.11	0.78	0.55	0.29
Folding endurance	1.4	1	1.7	1	0.8	0.1
Zero-span ten. in. (N · m ² /g)	48.1	33.1	62.3	13.6	9.57	6.26
Brightness (ISO%)	77.8	52.7	43.3	19.9	49.3	13.2
Yellowness index	11.67	22.81	32.18	42.22	34.24	53.67

¹⁾ A: Pulp treated with impregnation method, A*: Accelerated-aged pulp. B: Paper treated with impregnation method, B*: Accelerated-aged paper.

Table 4. Effect of curing time on weight loss of flame-resistant paper during burning test

	Blank	150°C		
		20 min	30 min	40 min
Gauze ¹⁾	85.1	12.06	10.78	10.80
Cloth A(cotton)	79.3	16.40	15.08	14.52
Cloth B(cotton)	86.2	18.10	13.79	14.20

¹⁾A, B : two different cotton cloth.

二、防銹紙的研製及性質評估

“銹”是指金屬表面所生成的氫氧化物或氧化物為主體的物質，廣義的說是金屬由於化學變化在表面上生成有害金屬的物質。防銹是指防止金屬產生銹斑或防止腐蝕，因此進行防銹處理有兩個意義即防銹及防蝕。金屬製品在流通過程中為了防止生銹而採用塗膜防銹、密閉包裝、以氯化性防銹紙包裝等方法，主要是為了去除大氣環境之發銹因子。防銹處理多數是使防銹劑吸著於金屬表面，防止水氣促進金屬的氧化而溶出或生成細微的氧化物存在於金屬表面。將防銹劑加工使其附著在紙上，稱之防銹紙，以紙做為擔體(介質)將包裝及防銹二功能合成一。一般以氯化性防銹劑附著於紙上，主要的加工法有三，1)析出法：將防銹劑溶解分散於溶劑中，再利用噴霧法噴於紙張表面，而析出在紙表。一般在溶液中尚加有黏著劑。2)塗佈法：以黏狀防銹劑加入黏著劑、塗佈顏料使之塗在紙張表面上，但防銹劑可能會被黏著劑包著而影響防銹效果，但加工性佳。3)含浸法：氯化性防銹劑溶於水或有機溶劑中，將包裝基質含浸其中，使防銹劑吸著在纖維表面的細孔。

主要的氯化性防銹劑有 nitronaphthalene ammonium nitrate (NITAN) 及 dicyclohexyl ammonium nitrate 等(Takahashi 1974, Tashiri 1988)。本實驗製備防銹紙所採用的防銹劑為 dicyclohexyl ammonium nitrate (DICHAN)，進行噴霧、塗佈、含浸加工製成紙。Table 6 是以噴霧、塗佈、含浸等以不同防銹劑含量(1.0, 2.0 g/m²)之防銹加工後以接觸式防銹試

Table 5. Flame resistance of different substrates with the same treatment¹⁾

	Gauze*	Cotton cloth*	paper*		
			60g/m ²	80g/cm ² *	100g/cm ² *
Weight loss (%)	12.06	16.30	4.50	4.12	4.20
Char length (cm)	8.30	9.50	4.95	4.65	4.10

¹⁾*Curing temp and time: 150°C, 20 min, 1 g/m² addition.

驗評估之結果。噴霧方式不易控制防銹劑量及分布，因而導致防銹劑在紙面上分佈不均，而且噴霧時易導致防銹劑損失。塗佈法者雖因黏著劑存在，留存量較高但與金屬面接觸部份有親水性的塗佈顏料存在，而使防銹效果變差，使加工較為簡易。含浸法因吸附量高且平均吸附防銹劑而顯示較好之防銹效果，但必需在有機溶劑中作業為其缺點。Figs. 7, 8 為比較不同防銹劑添加量(1.0, 2.0 g/m²)製備防銹紙，再加上不同的被覆加工的防銹紙的防銹效果。顯示無論添加量，在一個月內空白組即有相當程度的鐵銹發生，而防銹紙包裝之試樣均無任何鐵銹的發生，至兩個半月起才在鋼條表面發現些許鐵銹。背部貼有 PE 被覆膜者在三個半月時尚無任何鐵銹發生，顯示防銹效果相當優良。二種防銹紙經劣化處理(85°C, 85% RH, 7 d)後再進行防銹試驗，雖在試驗 25 天起漸有鐵銹發生，但仍只有空白組的 1/5。實際上 85°C, 85% RH 的 3 天處理超過在空氣中正常劣化的 25 年或者更久以上。因此本法所製之抗燃紙在應用上及耐久性上應不是問題。

防銹紙之物理性質及乾式、濕式加速劣化之結果(Tables 6, 7)，顯示添加防銹劑後，雖有些許的強度損失，但濕式加速劣化後防銹紙

Table 6. Performance of rust-proof paper prepared from different methods after certain periods of time¹⁾

Chemical dosage	Spray	Coating	Impregnation
1.0 g/m ²	+	++	+++
2.0 g/m ²	++	+++	++++

¹⁾++++ excellent, +++ good, ++ fair, + pass.

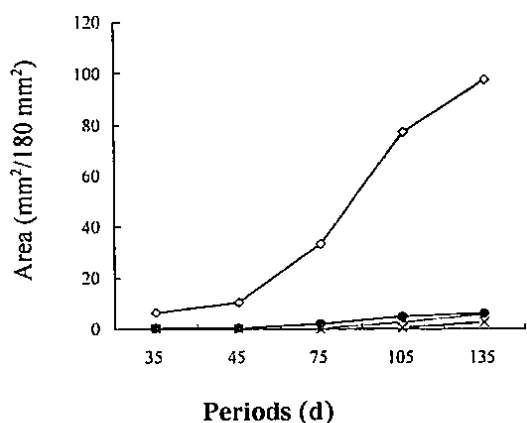


Fig. 7. Performance of differently treated rust-proof paper at 1 g/m² dosage after certain periods of time. (◇ control; ■ rust-proof paper + PE film; ▲ rust-proof paper; × accelerated-aged rust-proof paper).

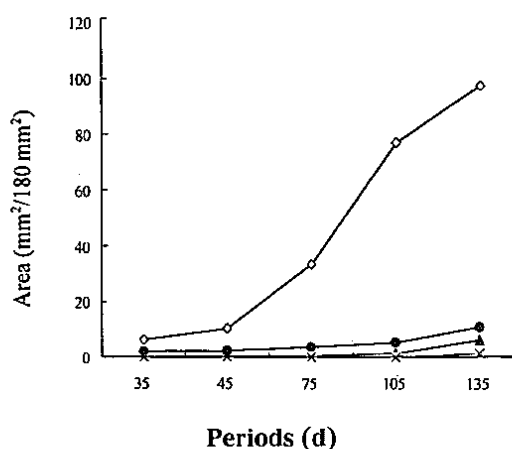


Fig. 8. Performance of differently treated rust-proof paper at 2 g/m² dosage after certain periods of time. (◇ control; ■ rust-proof paper + PE film; ▲ rust-proof paper; × accelerated-aged rust-proof paper + PE film; ● accelerated-aged rust-proof paper).

Table 7. Physical properties of rust-proof paper before and after accelerated-aging test at 85°C and 85 % RH for 7 d¹⁾

		A		B		C	
		Before	After	Before	After	Before	After
Tensile index (N · m/g)	MD	76.30	61.20	67.40	64.40	72.90	65.50
	CD	34.10	29.40	30.70	31.40	35.50	30.20
Tearing index (mN · m ² /g)	MD	10.30	5.52	9.65	7.06	9.82	7.29
	CD	11.30	6.05	10.90	7.56	10.70	8.28
Bursting index (kPa · m ² /g)		3.23	2.46	3.03	2.78	3.41	2.79
Folding endurance (double folds)	MD	658	71	451	168	900	332
	CD	376	60	173	120	213	112

¹⁾A:Blank, B: 1 g/m² addition, C: 2 g/m² addition.

之抗張及撕裂強度損失，無論添加量多寡均較空白組為小，惟抗張強度並非對防銹紙檢驗項目，顯示並不是重要因子，而且本試驗所採用之紙漿為回收漿，因而紙力不是很好，如需求高強度紙張可選擇強度高的原紙進行防銹紙的製備。

Table 8. Physical properties of rust-proof paper before and after accelerated-aging test at 105°C for 24 h¹⁾

		A		B		C	
		Before	After	Before	After	Before	After
Tensile index (N · m/g)	MD	81.50	74.90	74.60	73.10	74.40	62.50
	CD	37.60	30.30	38.00	36.20	35.70	28.90
Tearing index (mN · m ² /g)	MD	10.90	7.13	9.27	9.38	9.02	8.92
	CD	11.20	8.21	10.20	9.83	9.94	10.70
Bursting index (kPa · m ² /g)		3.63	3.04	3.78	3.36	3.53	2.65
Folding endurance (double folds)	MD	1265	263	937	691	637	382
	CD	442	125	343	309	233	117

¹⁾A:Blank, B: 1 g/m² addition, C: 2 g/m² addition.

結論

本研究進行抗燃紙及防銹紙的製備，前者以磷酸及尿素反應製成磷酸銨鹽，在磷酸氫二銨之緩衝溶劑中浸入纖維素基質如紙張、紙漿、紗布、棉布等，經絞乾、熟成、洗滌、乾燥等處理製備成抗燃性材料並進行其抗燃。防

銹紙之製備是以雙環己烷硝酸銨 (dicyclohexyl ammonium nitrate) 為防銹劑以塗佈、含浸、噴霧等法製備防銹紙，並同時進行接觸性防蝕試驗及防銹紙對環境的抵抗。綜合試驗結果如下：

一、不同磷酸/尿素摩爾比製備抗燃紙時，其抗燃以 1:3 為最佳，超過 1:4 抗燃性有下降現象。

二、摩爾比 1:3 下，以不同濃度製備抗燃紙，濃度自 (2 M: 6 M) ~ (0.5 M: 1.5 M) 可達抗燃一級，(0.5 M: 1.5 M) ~ (0.2 M: 0.6 M) 抗燃性達二級，低於 0.1 M: 0.3 M 則無抗燃性。

三、各種基質之抗燃性質以紙漿最佳，其次為紙張、紗布、棉布。高基重抗燃紙之抗燃性較低基重者為佳 (基重 80-120 g/m²)，超過 120 g/m² 則達較平衡之狀況。

四、加速劣化試驗顯示抗燃紙在高濕、高溫 (85°C, 85%RH, 7 d) 之狀態下紙張之強度性質雖有嚴重的劣化，但抗燃性僅有些許低下。乾式加速 (105°C, 24 h) 劣化後其抗張強度仍有對照組之 70%，抗燃性質仍維持在抗燃二級之標準，顯示此抗燃紙具相當優良之耐久性。

五、噴霧、塗佈及含浸之防銹加工以含浸法有最高的吸附量。氯化性防銹劑 (dicyclohexyl ammonium nitrate; DICHAN) 以含浸法為佳。各法研製之防銹紙均不影響原紙之強度性質。

六、防銹紙之加速劣化試驗顯示在高溫高濕條件下，除影響強度性質外對其防銹功能影響不大。

引用文獻

- Akiho K.** 1974. Flame-retard and reagent. In: Shigyou Paper Times, editor. The newest handbook for paper converting. p 494-9.
- Arledta HF.** 1954. Use of inorganic synthetic fiber paper. Tappi J 37(7):152A-7A.
- Brickmann WJ.** 1973. Chemical modification of cellulose for new end uses by tricarbonate redografting. Tappi J 56(3):97-100.
- Chiou CH.** 1982. Studies on the manufacturing of flame resistant paper. Nati Sa Monthly 10(3):223-78.
- Fujii M, Tsuchida A.** 1981. Use of tetrabromobisphenol A as a wet end additive for making flame resistant paper. Jpn Tappi J 35(5): 434-6. [in Japanese with English summary].
- Hirata T, Fukui Y, Kawanoto S.** 1988. Plywood fire-retarded by chemical treatment. I. surface flammability. Mokuzai Gakkishi 34 (4):337-45. [in Japanese with English summary].
- Hosokawa J, Kobayashi T, Kubo T.** 1983. Studies on color reversion of ozone bleached KP. III: Comparison of ozone-and C-E-H-D-E-D-bleached kraft pulp. Mokuzai Gakkaishi 29 (8):537-41. [in Japanese with English summary].
- Kadoda T.** 1983. Dictionary of papers products. In: Shigyou Paper Times, editor. 206 p.
- Kawamura S.** 1981. Analysis of water. Kagaku Dojin, editor. Jpn Soc Analyt Chem (Hokkaido). p 220-3.
- Numano K.** 1988. Packaging papers for metals. In: Shigyou Paper Times, editor. The Newest handbook for paper converting. p 762-8.
- Satonaka S, Kodayashi S, Kawashima Y.** 1985. Fire-retardation of wood. Res Bull Hokkaido Univ For 25(1):235-64.
- Scheffel NB.** 1975. Glass ceramic and quartz fiber for the paper industry. Tappi J 58(5):56-60.
- Stephenson JE.** 1985. The treatment of paper with flame retardant chemicals. Paper Technol Ind (2):27-9.
- Su YC, Sun DH.** 1995. Studies on the deinking of wastepaper (I) establishment of a deink-

ing sequence for old newspaper and the characterization and improvement of deinked pulp. Bull Taiwan For Res Inst New Series 10(3): 293-7.

Stuker BJ, Mazzarella ED. 1966. Manufacturing and marketing aspect of flame-resistant paper. Tappi J 49(12):138A-44A.

Takahashi K. 1974. Special chemicals for paper converting. In: Shigyou Paper Times, editor. The newest handbook for paper converting. p 570-7.

Takahashi A. 1987. Some surveys on the accelerated aging conditions for deterioration test of paper and board. Jpn Tappi J 41(5):386-93. [in Japanese with English summary].

Tashiri K. 1988. Rust-proofing agents. In:

Shigyou Paper Times, editor. The newest handbook for paper converting. p 570-7.

Trickmann HE, Brickmanx WJ, Faessinger RW, Mayer CG, Krassig HA. 1974. Tricarbonate/peroxide redoxsystem for the modification of viscose fiber. Tappi J 57(7):61-4.

Tsai, CM, Wang YL, Su WY. 1992. Improving effect of combustability of wood by fire retardant treatment. For Prod Ind 11(2):99-112.

Ueno K. 1987. Method of manufacturing flame-resistant pulp. Jpn Patent Showa 62-72.

Yoshichi S. 1988. Methods of test for evaluating functionalities of papers. In: Shigyou Paper Times, editor. The newest handbook for paper converting. p 1177.