

裱褙用漿糊性質之分析

張豐吉¹ 徐健國²

【摘要】漿糊是書畫裱褙不可或缺之材料，而漿糊的性質受到澱粉種類及煮糊條件影響。本試驗探討各種澱粉之糊化溫度及分析不同漿糊對紙張保存之影響。由實驗結果得知，各種澱粉之糊化溫度以小麥澱粉較高，約為85-90°C，玉米澱粉為75-80°C，樹薯澱粉為65-70°C，而馬鈴薯澱粉較低，僅為60°C。漿糊的黏度隨煮糊溫度之上升而提高，但溫度超過糊化溫度之後，黏度反而下降。糊中添加過量明礬不但使紙張pH值變低，且耐摺強度亦隨劣化時間增加而急速下降。乳香及花椒的添加則會使紙張白度下降。市售漿糊常添加過量明礬及石碳酸，不利紙張之保存。

【關鍵詞】裱褙、澱粉糊、紙張保存、糊化溫度

Analysis of Starch Pastes Used in the Mounting of Paper Culture Artifacts

Feng-Jyi Chang¹ Jiann-Gwo Shyu²

【Abstract】Starch pastes are the most important material in mounting scrolls. The types of starch and heating temperature could affect the properties of starch pastes. It is the aim of this study to investigate the effects of heating temperature of various starches and deterioration of starch paste coated paper aged in 85°C, R.H. > 95%. On the preservation of paper the results were that the gelatinizing temperatures depended on the types of starch; that is ca. 85-90°C for wheat starch, 75-80°C for corn starch, 65-70°C for tapioca starch and 60°C for potato starch. The viscosity of paste increased with an increase in heating temperature. If temperature is too high, the viscosity will decrease. Paste with too much alum not only decreased the pH value but also deteriorated the folding endurance of starch paste coated paper. Addition of oregano (*Fructus Zanthoxily*) and mastic reduces the brightness of paper. Alum and phenol-added pastes are unfavorable to paper permanence.

【Key words】Mounting, starch paste, paper permanence, pasting temperature.

一、前言

由於中國書畫作品主要採用紙張或絲絹為材

料，此種材料質地柔軟且輕薄，經過一段時日後，由於存放環境、材料不佳及觀賞時不小心，

¹ 國立中興大學森林學研究所教授

Professor, Dept. of Forestry, NCHU., Taichung 402, Taiwan.

² 行政院農業委員會林務局新竹林區管理處

Hsinchu Forestry District Office, Forestry Bureau, Council of Agriculture, Executive Yuan, Taiwan.

作品往往容易破損及起折痕，不利於保存、舒展與玩賞，必須裝裱後才能便於收藏及欣賞。因此裱褙技術之良窳，影響書畫作品壽命甚鉅。

要裱褙就必須使用到漿糊，漿糊之製法，雖然各家不同，但其共同點就是希望所製成之漿糊不使所裱之書畫作品泛黴、遭蟲蛀及產生龜裂，且作品日後易於揭裱(朱元壽，1976；杜子雄、李璋，1988；杜秉庄、杜子雄，1993)。製糊原料多以澱粉為主體，例如玉米澱粉、馬鈴薯澱粉、樹薯澱粉、小麥澱粉等皆可用來製糊。迄今仍未有一套科學方法可以評鑑漿糊之好與壞。

目前裱褙所使用之漿糊，有的是沿用古法製得，有的是直接購買市面上漿糊來使用，不論使用何種漿糊大多只是考慮其操作習慣、成本及方便性，但對作品精神、日後之保存性及重裱操作性大多沒有加以考慮。因此，本研究之目的即希望利用儀器分析一般製糊原料之糊化溫度及探討不同漿糊對紙張保存之影響。

三浦定俊及增田勝彥二氏指出添加明礬之濃度在3.5%以上時，對日本手工紙劣化有顯著的影響，而明礬濃度與pH值有關，當pH值在5以下時，耐摺力與白度即有明顯下降之趨勢，因此pH值5對紙的劣化為一重要的關鍵值(三浦定俊、增田勝彥，1987)。廖氏之研究亦指出含明礬的紙，其pH值較低且回色情形及劣化速率較大，而紙中含鹼性物質時，則可減緩劣化速度，當紙張之pH值保持在中性附近時，則劣化程度較輕微(廖伶芬，1993)。張豐吉氏及林勇志氏之研究亦有相同之結果(林勇志，1997；張豐吉，1996)。

前人之報告指出，酸對紙的劣化影響大於空氣污染物的影響，而紙張85-90%的劣化是由紙內的酸所造成，酸使紙張耐摺度每7年下降50%。就紙張保護而言，最理想之pH值為7(劉軍鈺，1995)。

二、試驗材料與方法

(一)試驗材料

1.裱褙漿糊

(1)漿糊 A-E(裱褙店 A-E 提供)

(2)漿糊 F(實驗室自製)

(3)故宮博物院漿糊(故宮博物院提供)

(4)國家圖書館漿糊(國家圖書館提供)

2.製糊原料

(1)小麥澱粉 - 嘉義素味食品公司提供

(2)玉米澱粉、樹薯澱粉、馬鈴薯澱粉 - 嘉義谷統食品公司提供

3.紙張

(1)分析用濾紙(140g/m²,ADVANTEC,第一級濾紙)

(2)鳳梨宣(F1)

(二)試驗方法

1.裱褙漿糊基本性質分析

(1)固形分測定

取漿糊3-5g，置於鋁箔紙製成之杯狀容器中，放入105°C烘箱中烘乾，三小時後取出稱重，重覆操作至恆重為止，計算其固形分之百分比。

(2)黏度測定

將取回之漿糊調成濃度4%的糊液，充分攪拌後以Brookfield(Brookfield SYNCHRO-ELECTRIC Viscometer,LVF)黏度計在20°C下測定黏度。單位以CP表之。

(3)pH值測定

取上述之糊液以pH計測定pH值。

2.製糊原料性質分析

(1)快速黏度分析儀(Rapid viscosity analyzer, RVA)測定:

取絕乾2.58g的試樣於攪拌鋁杯中，加蒸餾水至28g，置入快速黏度分析儀加熱器中，以50°C加熱1分鐘，於第4.7分鐘升溫至持溫溫度，持溫約3分鐘後開始降溫，至第10.9分鐘降至50°C，再持溫至第13分鐘結束。持溫溫度有60°C、70°C、80°C、95°C(小麥澱粉)等四種條件，記錄實驗結果。

(2)掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope,SEM)觀察及照像

a.澱粉顆粒之觀察

以藥勺取少許試料置於黏有雙面膠之試樣台(Stub)上,然後以吹氣瓶向試料吹氣,使其稍分散均勻,再以真空蒸鍍儀(Sputter coater, model JBS-ES 150)於真空狀態下,將試料表面鍍金膜(Cold coating)60秒,然後以掃描式電子顯微鏡(ABT-150S, TOPON Corp., Japan)在15KV的加速電壓下觀察試樣表面構造並照像(MacMaster, M.M., 1964)。

b.成糊之觀察

漿糊經冷凍乾燥機乾燥至絕乾後,置於試樣台上,於真空狀態下以真空蒸鍍儀將試料表面鍍金膜,以掃描式電子顯微鏡觀察試樣及照像。

(3)加熱溫度

將小麥澱粉、玉米澱粉、樹薯澱粉及馬鈴薯澱粉依快速黏度分析儀操作方法製糊,(持溫溫度60°C、70°C、80°C),記錄其實驗結果。小麥澱粉及玉米澱粉另增加85°C、90°C、95°C等三組持溫溫度實驗。

3.不同漿糊對紙張性質之影響

(1)漿糊表面塗佈試驗

將調好之漿糊液,以濾紙為原紙,使用實驗室塗佈機進行塗佈。

(2)加速劣化處理

經塗佈處理之濾紙,置於恆溫恆濕室(RH:65%,20°C)中調節24小時之後,以85°C,R.H.>95%之劣化條件進行加速劣化處理,分別於第0、1、3、8、15天測定紙張之酸鹼值、耐摺強度及白度。

(3)紙性測定

經塗佈及加速劣化處理之試片於恆溫恆濕室中調節24小時後,依下列方法測定紙張各項性質:CNS5471:酸鹼值,CNS10378:耐摺強度,CNS1466:白度。

(4)抗剝離強度測定

試片塗佈漿糊液後,重疊膠合5公分以上,待漿糊液乾燥,於恆溫恆濕室中調節24小時後,裁成寬3公分之試片,以萬能試驗機測定其剝離強度。其試驗條件如下:

試紙種類:鳳梨宣(200mm×30mm)

荷重速度:100mm/min,剝離長度:40mm,最大荷重:500g,最小刻度:5g

三、結果與討論

(一)裱褙漿糊基本性質分析

市售漿糊之基本性質如表1所示,不論漿糊來源為何,其pH值均在5以下,尤其漿糊B、C、D更低於pH4以下。此等低pH漿糊對文物保存會造成不利之影響。各種漿糊之黏度相差懸殊,漿糊A最低,僅5.77CP,而漿糊E之黏度高,達102.5CP,此種黏度之差異可能與製糊條件及存放時間之長短有密切的關係。

故宮博物院之漿糊早期曾添加明礬,經學者專家建議,現已不添加任何物質,只用小麥澱粉製糊。漿糊B、D因添加明礬,推測此為pH值較低之原因。

(二)製糊原料性質之分析

澱粉顆粒之SEM形態觀察如圖1所示。小麥

表 1.不同漿糊之基本性質

Table 1. Fundamental properties of various starch pastes.

| 漿糊種類 | 固形分(%) | 濃度 4% 糊液之黏度(CP) | 濃度 4% 糊液之 pH 值 |
|-------|--------|--------------------|-------------------|
| 漿糊 A | 17.63 | 5.77 | 5.00 |
| 漿糊 B | 17.79 | 20.89 | 3.74 |
| 漿糊 C | 20.25 | 8.90 | 3.89 |
| 漿糊 D | 12.71 | 27.10 | 3.83 |
| 漿糊 E | 10.62 | 102.50 | 4.97 |
| 漿糊 F | 13.99 | 16.00 | - |
| 故宮博物院 | 14.09 | 36.80 | 5.09 |
| 中央圖書館 | 3.61 | 44.20 ^a | 4.07 ^a |

註 a:濃度 3.61%

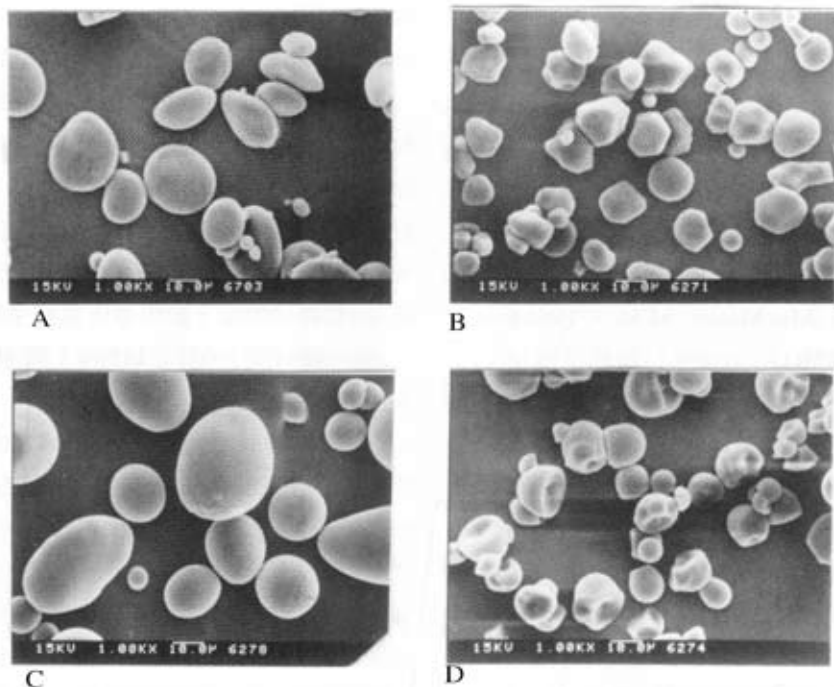


圖 1.不同澱粉顆粒之掃描式電顯圖

Fig.1. SEM micrographs of various starch granules.

A:wheat starch granule B:corn starch granule
C:potato starch granule D:tapioca starch granule

澱粉顆粒外觀形狀為卵形或圓形且大顆粒旁常有一小顆粒伴隨，此即所謂 Bimodel 型式（黃士禮，1980）；玉米澱粉顆粒則為多角形或圓形；馬鈴薯澱粉顆粒則為卵形且為四種澱粉顆粒中最大者；樹薯澱粉則較為特殊，呈截頂圓形或截頂卵形，即有一邊向內凹陷一邊則為圓形或卵形。

由快速黏度分析儀所測定的結果可以看出（圖2-5），隨著持溫溫度的提高，黏度有增加的趨勢，但超過糊化溫度(Pasting temperature)時，其黏度會再下降，而冷卻時會再上升，即有複凝膠化(Set back)之現象產生，此乃因系統能量降低而使澱粉糊分子間氫鍵再次結合，致使黏度增加。

各種澱粉之糊化溫度不一，在四種澱粉之試料中，以馬鈴薯澱粉最低，約在60°C左右可達糊化溫度，超過此溫度時，漿糊之黏度迅速上升，達到最高點，而後迅速下降(圖2)。樹薯澱粉在60°C時完全沒有糊化的現象，但提高溫度至70°C時，

即可充分的糊化(圖3)。玉米澱粉約在85°C時可充分糊化(圖4)。小麥澱粉之糊化溫度較高，約在90°C左右才可充分的糊化(圖5)。四種澱粉所製成之漿糊，以馬鈴薯澱粉之黏度最高，而小麥澱粉及玉米澱粉較低。不過對裱糊用漿糊而言，黏度倒不需要很高，只要有適當的黏性並考慮以後舊畫拆裱難易即可。故自古以來，裱糊用漿糊大多採用小麥澱粉為原料。小麥澱粉雖然需達到90°C左右才可充分糊化，不過一般煮糊最適當溫度以不超過85°C為宜，即希望在漿糊中保留部分未破裂之澱粉顆粒，有利於將來舊字畫重裱時易於揭裱。

由小麥澱粉糊之掃描式電子顯微鏡照片(圖6)可以發現，隨溫度增加澱粉顆粒破裂愈多，且幾乎都是在糊化溫度時顆粒形狀消失。馬鈴薯澱粉糊、玉米澱粉糊、樹薯澱粉糊皆有相同之現象。

生澱粉顆粒之結晶構造，具有十字複屈折性

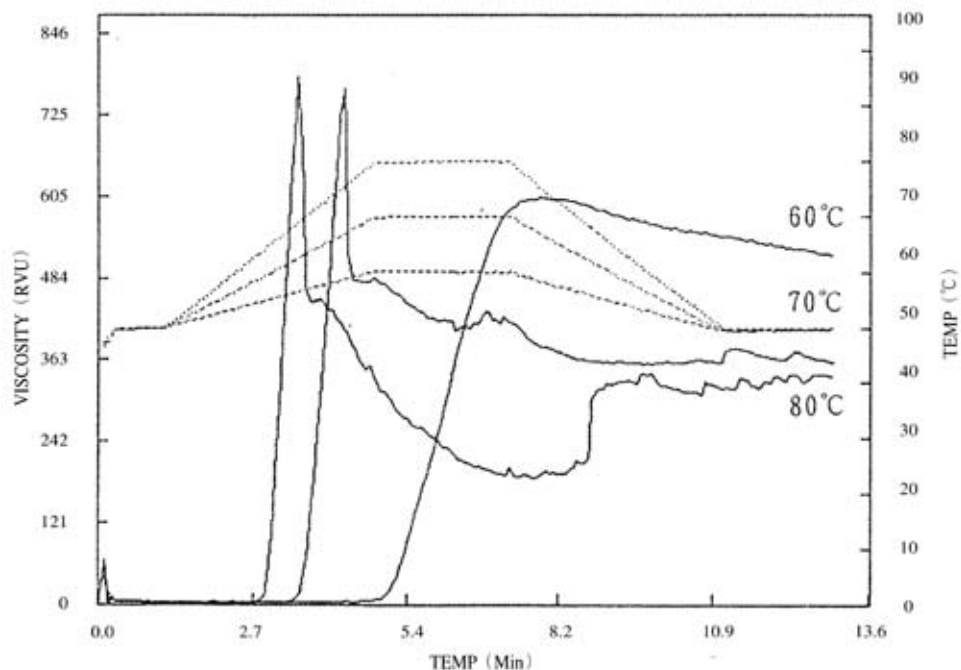


圖 2. 煮糊溫度對馬鈴薯澱粉糊黏度之影響 (虛線為溫度曲線)

Fig.2. The influence of heating temperature on the viscosity of potato starch paste.

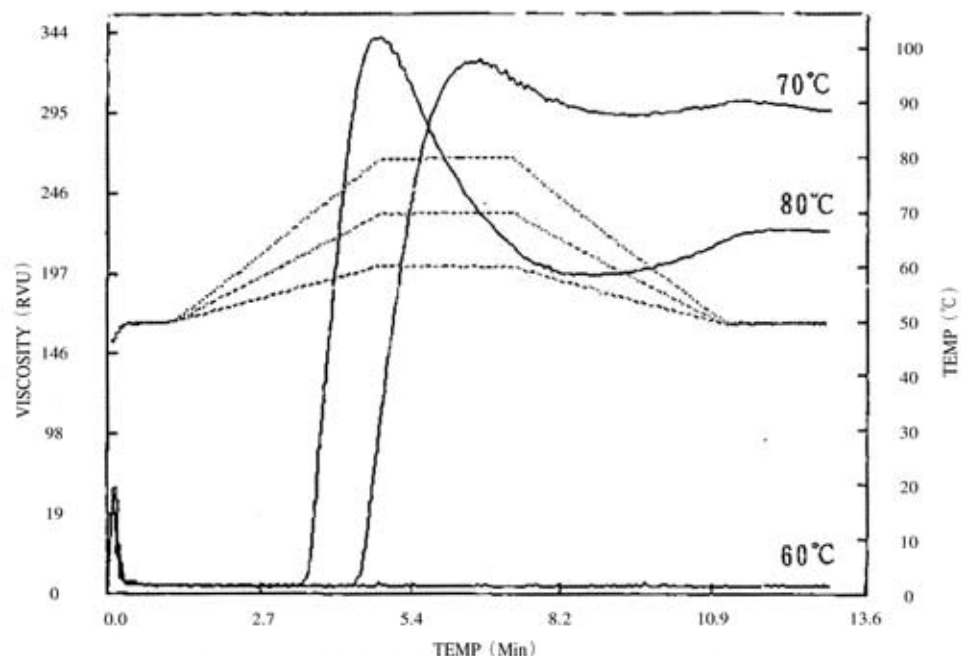


圖 3. 煮糊溫度對樹薯澱粉糊黏度之影響 (虛線為溫度曲線)

Fig.3. The influence of heating temperature on the viscosity of tapioca starch paste.

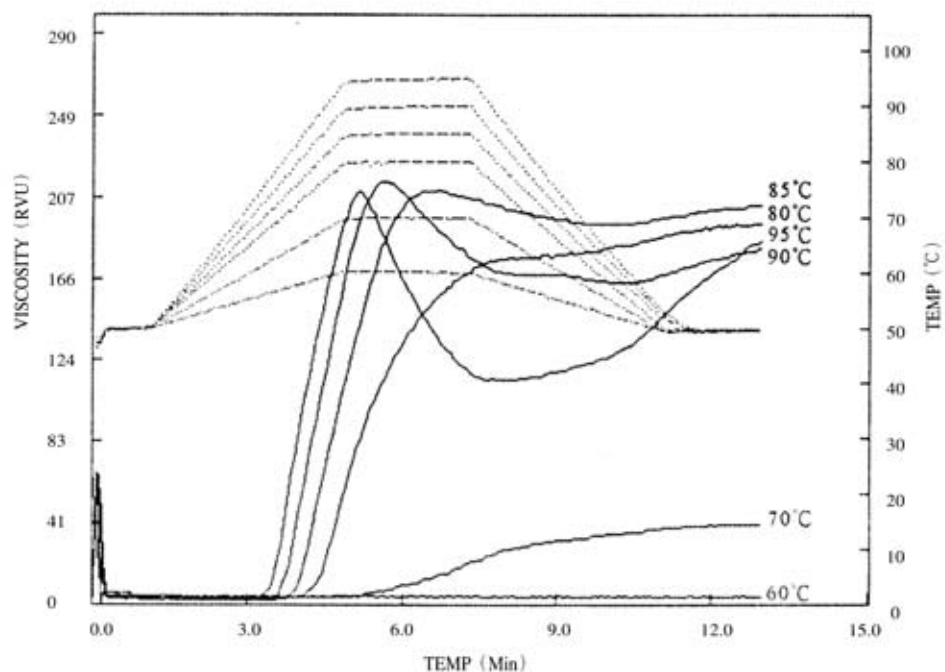


圖 4. 煮糊溫度對玉米澱粉糊黏度之影響 (虛線為溫度曲線)

Fig.4. The influence of heating temperature on the viscosity of corn starch paste.

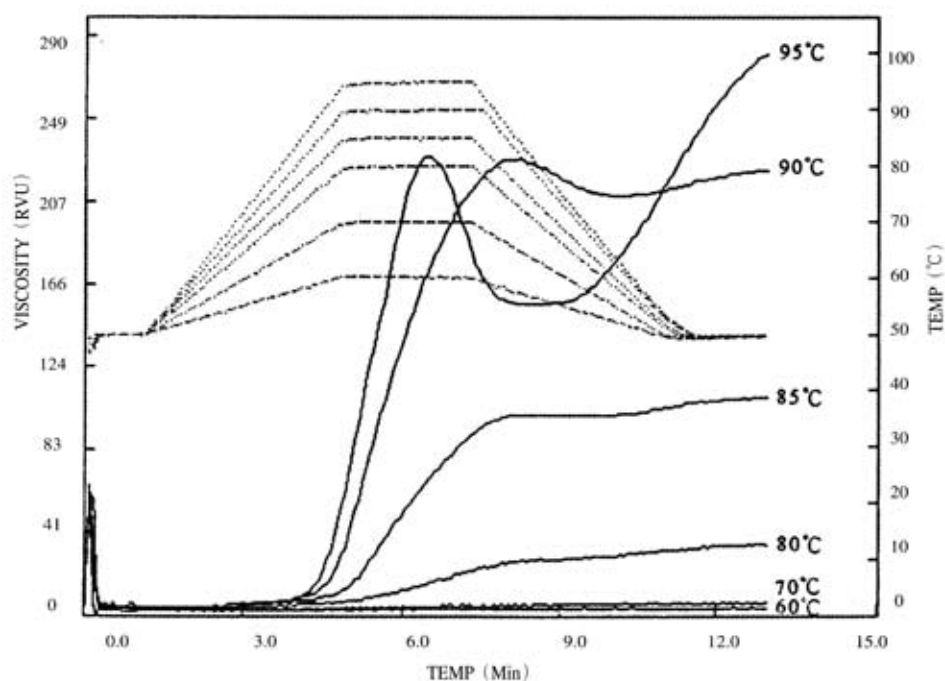


圖 5. 煮糊溫度對小麥澱粉糊黏度之影響 (虛線為溫度曲線)

Fig.5. The influence of heating temperature on the viscosity of wheat starch paste.

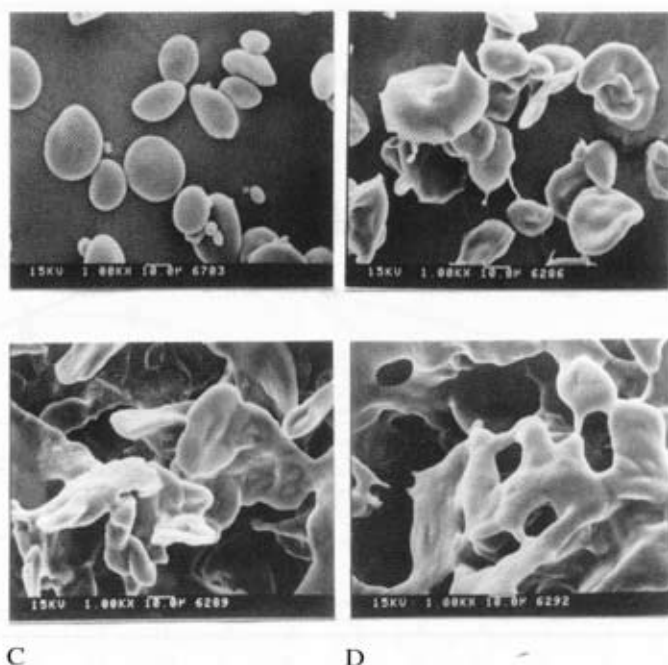


圖 6.小麥澱粉粒於不同煮糊溫度之掃描式電子顯微性狀圖
Fig.6. SEM micrographs of wheat starch paste under different holding temperature.

A:raw starch

C:holding temperature 70°C

B:holding temperature 60°C

D:holding temperature 80°C

(Birefringence)，在充足水分存在下加熱至其膠化溫度(Gelatinization temperature)時，其分子內之不定形非結晶區開始發生水合作用(Hydration)，水分子介入其間破壞原有之氫鍵，失去複屈折性之十字偏光(Maltose cross)，故膠化的澱粉顆粒體積及黏度開始增大，當加熱溫度持續升高，則水合作用會達到某一極限，此時水分子也開始介入結晶區域，若過度糊化會破壞澱粉固有之物性，顆粒也將被破壞，可溶性澱粉於溶液中釋出，此可溶性澱粉與其他繼續吸水的澱粉顆粒使溶液黏度上升，此時澱粉漿糊黏度達到一高峯後開始下降，此現象之改變稱之為糊化(Pasting)(盧訓，1992)。

糊化後之澱粉糊置於室溫下慢慢冷卻，因系統能量降低而使澱粉糊分子間氫鍵再次結合，並形成半固體狀之膠質物(Gel)，時間一久膠質物又會漸漸脫水乾燥，此時氫鍵結合益盛，終至成為無法復水的高度結晶物，此現象稱之為回凝或老化(Retrogradation)(黃士禮，1980)。

澱粉糊之老化現象受到各種不同因素影響，如溫度、水分含量、pH值、分子構造、共存物質或糊化程度等等。一般而言，儲存於2~4°C、水分含量在40~60%、酸性條件下或高直鏈澱粉含量等，均容易促進澱粉之老化(盧訓，1992)。直鏈澱粉在老化作用中所扮演的角色是形成再結晶氫鍵媒體核心，當澱粉受熱時，直鏈澱粉的螺旋體極易水合崩解(Straight)，而將舒展開之長鏈介入不定形結晶區內，故使不定形結晶區在老化過程有多重機會產生新的氫鍵結合(黃士禮，1980；盧訓，1992)。

一般滾清店煮糊時多以瓦斯爐加熱或以沸水沖泡，其煮糊之溫度約在80°C左右。上述四種澱粉中，以小麥澱粉及玉米澱粉糊化溫度較接近，但因小麥澱粉成本較低，故以小麥澱粉較適宜製糊。根據學者指出(Wills, P.,1984)，日本古糊製備時，皆以小麥澱粉為材料，其加熱之最高溫度以不超過85°C為宜。

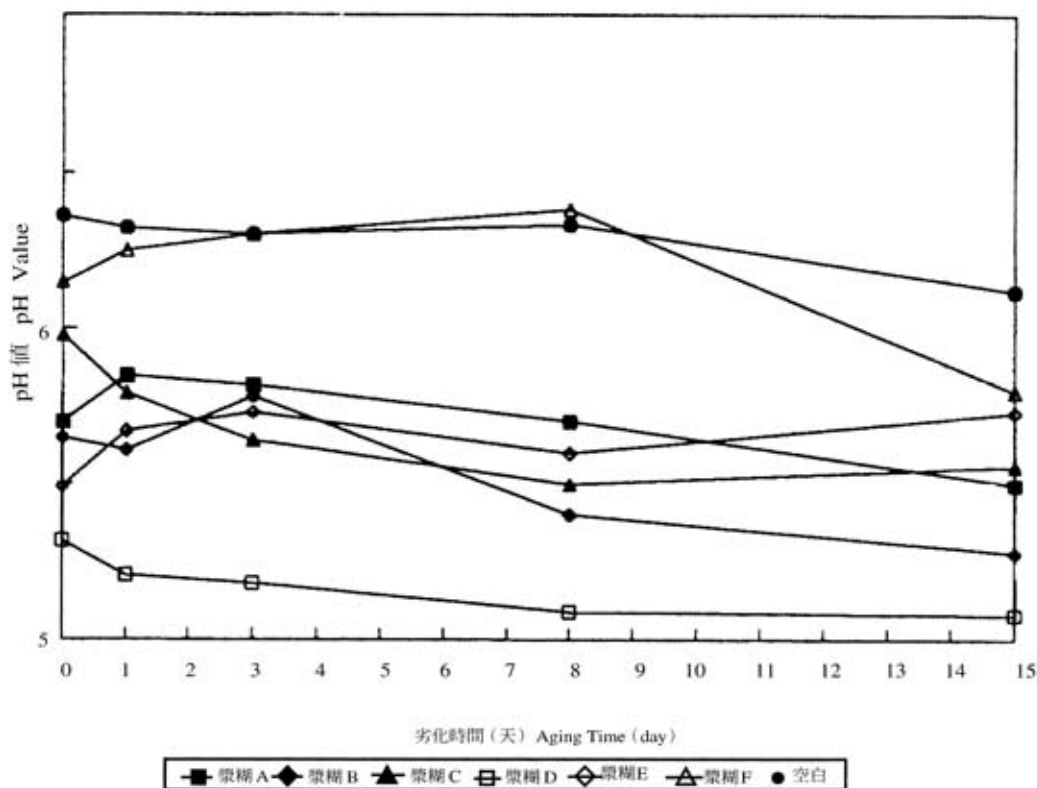


圖 7.塗佈不同漿糊對紙張 pH 值之影響(85°C,RH>95%)

Fig.7. The effect of starch paste on the pH value change of starch paste coated paper aged in 85°C,R.H. > 95%.

(三)塗佈不同漿糊對紙張老化性質之影響

圖 7 為濃度 4% 漿糊 A-F 塗佈之濾紙及空白組於 85°C, R.H.>95% 劣化處理後之 pH 值變化。由圖中可以發現大多數之試片之 pH 值皆有下降之趨勢，其中空白組及漿糊 F 處理之試片其 pH 值較高，乃因漿糊 F 未添加任何酸性物質，且其原糊液 pH 值為同組最高，而漿糊 D 處理過之試片 pH 值較低，除原始糊液 pH 值較低外，漿糊中添加石碳酸及硫酸鋁亦為影響因素。

圖 8 為塗佈不同漿糊 A-F 後，試紙於劣化前後耐摺強度之變化。由圖 8 可以發現每組耐摺強度皆有下降之趨勢，且以漿糊 D 之下降最明顯，漿糊 D 即一般之市售漿糊，其製糊時常添加多量硫酸鋁及石碳酸。廖伶芬氏及三浦定俊、增田勝彥等氏之研究報告均指出(廖伶芬，1993；三浦

定俊、增田勝彥，1987)：硫酸鋁不利紙張之保存，而一般裱褙店為方便起見，多使用市售工業漿糊，此對紙質文物之保存實為一大隱憂。

塗佈不同漿糊試片之白度變化由圖 9 可以發現，漿糊 E 之白度最低，可能因添加花椒所致；而漿糊 A 及漿糊 C 處理過之試片白度下降亦較大，推測可能因添加乳香所致；漿糊 D 處理之試片雖然劣化初期白度較空白組高，但隨劣化時間增加，其白度下降反而較大。

由圖 5 之 RVA 曲線中得知，雖然小麥澱粉於持溫 80°C 時，其黏度甚低，且黏度曲線上升很遲緩，與持溫 90°C 者差異甚大。但表 2 之結果顯示出兩者之剝離強度卻相差無幾。雖然持溫 90°C 者黏度最大，但實際操作所得之剝離強度卻以持溫 85°C 者最大，但考慮利於將來字畫揭裱之操作，

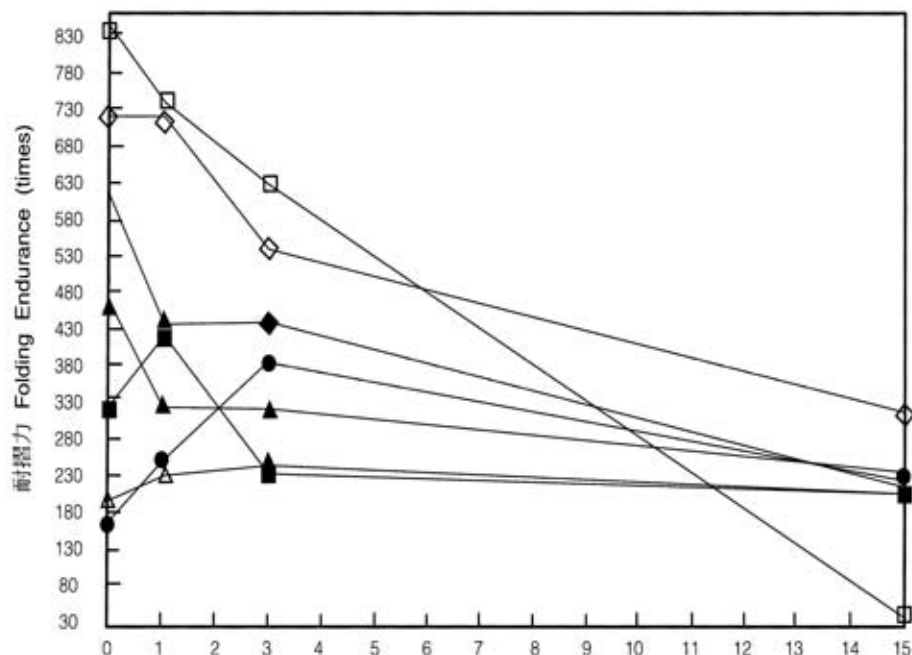


圖 8. 塗佈不同漿糊對紙張耐摺力之影響(85°C,R.H. > 95%)

Fig.8 The effect of starch paste on the folding endurance change of starch paste coated paper aged in 85°C,R.H. > 95%.

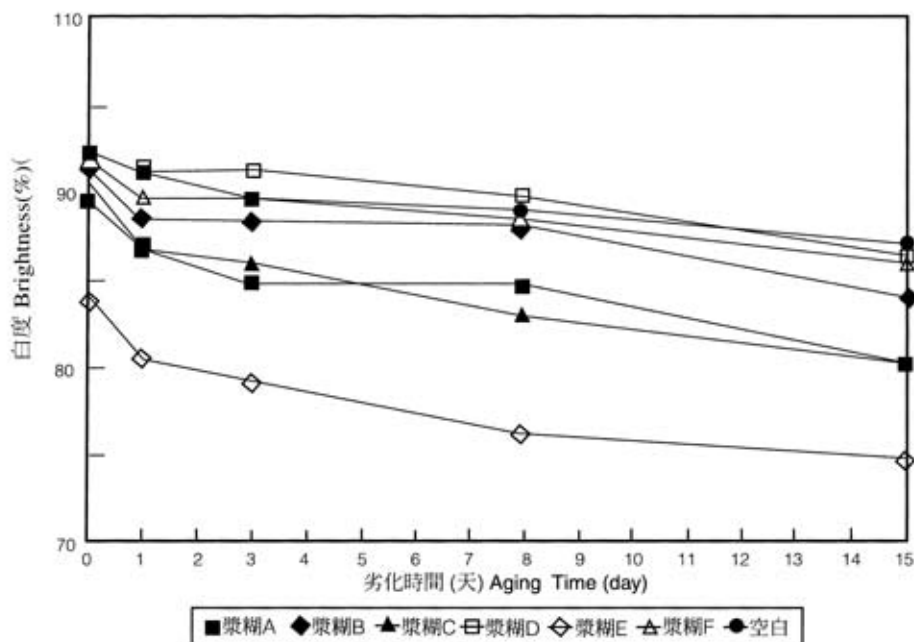


圖 9. 塗佈不同漿糊對紙張白度之影響(85°C,R.H. > 95%)

Fig.9 The effect of starch paste on the brightness deterioration of starch paste coated paper aged in 85°C,R.H. > 95%.

表 2. 小麥澱粉之煮糊溫度對紙張剝離強度之影響

Table 2. The effect of pasting temperature of wheat starch on the delaminating strength of paper.

| 剝離強度 煮糊溫度 | 最大值 (A)g/cm | 最小值 (B)g/cm | 平均值 (C) ^a g/cm | 最高 10 點平均值 (D) g/cm | 最低 10 點平均值 (E) g/cm | 平均值 (F) ^b g/cm |
|--------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
| 80°C | 91.17 | 44.31 | 67.74 | 86.6 | 44.60 | 65.58 |
| 85°C | 99.60 | 43.63 | 71.62 | 97.12 | 44.87 | 71.00 |
| 90°C | 92.23 | 42.00 | 67.15 | 90.56 | 45.27 | 67.92 |

註 a: $C = (A+B)/2$

註 b: $F = (D+E)/2$

因此推薦煮糊時之溫度以不超過 85°C 為宜。

四、結論

本實驗主要是針對漿糊原料之糊化溫度及裱糊店所使用之漿糊加以分析，並探討漿糊添加物與紙張劣化之關係。綜合試驗結果歸納如下：

1. 馬鈴薯澱粉、樹薯澱粉、玉米澱粉及小麥澱粉之糊化溫度分別約 60°C、70°C、80°C 及 90°C。
2. 經由 SEM 觀察及剝離強度試驗得知，小麥澱粉煮糊溫度以不超過 85°C 為宜，90°C 雖漿糊之黏度最大，但對紙張之剝離強度則以 85°C 為較佳。四種澱粉原料中，以小麥澱粉較符合一般裱糊店之要求。
3. 不論原料為何，隨持溫溫度之增加而糊液黏度上升，但溫度過高則會完全破壞澱粉顆粒，將使舊書畫日後重新揭裱時產生剝離困難。
4. 添加多量硫酸鋁及石碳酸之市售漿糊不利於紙質文物之保存。

五、參考文獻

朱元壽(1976)中國的裱糊藝術。台灣省政府新聞處第 1 頁。
 杜子雄,李瑋(1988)書畫裝潢學。五洲出版社 131-132,135-137,342-370 頁。
 杜秉庄,杜子雄(1993)書畫裝裱技藝輯釋。上海書

畫出版社 92-93,164-165 頁。

林勇志(1997)裱糊用漿糊改良之研究。國立中興大學森林學研究所碩士論文。
 張豐吉(1996)裱糊用漿糊對文物保存性之研究。台灣美術 8(4):71-74。
 黃士禮(1980)冷凍蝦餃品質改進之研究。國立中興大學食品科學研究所碩士論文 8-33 頁。
 廖伶芬(1993)裱糊用漿糊之研究。國立中興大學森林學研究所碩士論文。
 劉軍鈺編譯(1995)圖書保護中批量脫酸方法的探討。漿與紙月刊 3 月號 17-18 頁。
 盧訓(1992)穀類科學加工。國立中興大學教務處 16-38 頁。
 三浦定俊,增田勝彥(1987)明礬對和紙劣化之影響。古文化財科學 32:78-85。
 MacMaster, M.M. (1964) in "Methods in Carbohydrate Chemistry". Whistler, R.L. ed; Academic Press, N.Y. p.233.
 Wills, P. (1984) The Manufacture and Use of Japanese Wheat Starch Adhesives in the Treatment of Far Eastern Pictorial. Adhesives and Consolidants. pp.123-126.