

國立臺灣大學生農學院森林環境暨資源學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Forestry and Resource Conservation

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University Master Thesis

以動態水分吸附法探討熱處理材吸脫濕之遲滯性質

Study on Hygroscopic Hysteresis Properties of Heat

Treated Wood by Dynamic Vapor Sorption Method

廉婕

Chieh Lien

指導教授：林法勤、張豐丞博士

Advisor by Dr. Far-Ching Lin

Dr. Feng-Cheng Chang

中華民國 104 年 10 月

Oct 2015

論文口試委員審定書



誌謝

本研究承蒙恩師 林法勤教授的指導，以及張豐丞教授的悉心協助，使得本研究得以完成。從題材的選定、試驗的進行，以及最後結果的分析與討論，即便曾經面臨數次瓶頸及考驗，在教授的引領下終能成卷。

擔任本研究口試委員葉汀峰與羅盛峰博士，於審查口試期間，給予諸多建議以及提點，使本研究能更臻完善，於此表達由衷地感謝。

完成本研究期間蒙貴人相助。國衛院謝博士於 DVS 的聯絡指導；張資正學長於 FTIR 上的專業支援；林建村學長、袁孝維博士於行政上的大力協助。

實驗室裡的碩士班夥伴，簡沂如、石子賢、林修弘、吳俊德、葉俊杰、彭子謙、莊麒勳、曾君傑、邱仲呈、陳昱森、廖英吉、徐子涵、陳致呈、楊詠涵、呂威達；大學部夥伴簡子琦、劉昱、黃名正。感謝各位於期間的協助，與你們共同經歷地悲喜憂樂中，看到歡笑，得到力量。

感謝所有於期間相伴的好友，歐譯陽、黃皓瑜、劉立元、林道子、呂宗烜、黃郁珊、張家源、顏詩軒、張峯榕、李慈玲、陳虹巧、王芳儀，有你們相伴是幸運的、是有福氣的。

感謝父母一以來在各方面的支持與鼓勵，能得以有今日，定要感謝不求回報且不停付出的你們。以及不能理解研究的內容，卻無限給予肯定的祖母。於此分享這份你們翹首以待的成果。

以及最後無法在此一一署名的，感謝你們的幫助，感謝你們。

廉婕

僅誌于 LAB-201

民國一〇四年十月

中文摘要

本研究以 170、190、210 °C 熱處理 1 h 與未處理之大葉桃花心木(*Swietenia macrophylla*)為材料，用色差計量測，探討 L*(明暗值)、a*(紅綠值)、b*(黃藍值)，以及 ΔE (色差值)受熱處理影響之變化；以 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)量測其吸收光譜，觀察試材受熱處理影響其吸收光譜特性之改變；另以 DVS(Dynamic vapor sorption，動態水分吸附儀)精測試材於吸濕及脫濕程序下之遲滯曲線差異及吸脫濕特性(Hygroscopic Properties)；末以 GAB(Guggenheim-Anderson-de Boer)模型分析遲滯曲線特性，以及 PEK(parallel exponential kinetics)模型擬合試驗吸脫濕動能曲線，並以數值方法分析試材內部吸脫濕特性。

顏色量測結果為 L*、a*、b*皆隨熱處理溫度上升及熱處理溫度而下降，而 ΔE 隨熱處理溫度上升而增加，表示試材受熱處理後，顏色偏暗、偏綠、偏藍，以及色差值增加。

FT-IR 光譜結果為隨熱處理溫度上升，特徵頻帶 1743 cm^{-1} 吸收特性降低， 1513 cm^{-1} 吸收特性增加表示半纖維素的降解以及木質素相對含量增加。 1503 cm^{-1} 與 1106 cm^{-1} 峰面積值隨處理溫度升高而增加，新的木質素交聯可導致水吸收減少，同時也表示木材收縮與膨潤的降低。且 1335 cm^{-1} 與 1316 cm^{-1} 的雙峰比值隨熱處理溫度升高而上升，表示纖維素非結晶區經熱處理後降解。

動態水分吸附法之結果顯示，在相同相對濕度(Relative moisture, RH)下之平衡含水率(Equilibrium moisture content, EMC)隨熱處理溫度升高而較低，EMC 明顯於熱處理後降低，表示吸濕性隨熱處理溫度上升而明顯下降。比較樹種或是處理方法之差異無反映在逐步吸脫濕程序下之 EMC、平衡時間與吸脫濕速率上，而是反映在數值尺度上。吸脫濕程序之遲滯曲線結果可知，其最高 EMC 於未處理及熱處理 170、190、210 °C 分別為 18.85、18.81、17.44 及 14.04 %，表示最大 EMC 與熱處理溫度有負相關性。

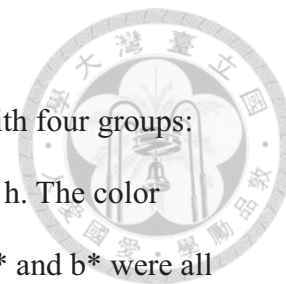
以 GAB 分析遲滯曲線數值結果顯示，經過熱處理後單層水之總容積皆隨熱處理溫度升高而下降，分別為 0.04697、0.04864、0.04314 及 0.03372 (cm^3/g)，且

單層水吸收特定表面積也具類似趨勢，分別為 179、185、164 及 129 (m^2/g)，隨處理溫度升高而降低。

以 PEK 模型擬合分析吸濕動能曲線之結果為，吸濕程序中，多數情況為代表木材中單層結合水之快速曲線所達平衡值，高於代表木材多層結合水之緩慢曲線所達平衡值；脫濕程序中，快速曲線則與緩慢曲線相差不多。吸濕程序中含水率上升總和(快速/緩慢)在未處理、以 170、190、210 $^{\circ}\text{C}$ 熱處理樣本分別為 21.14 (4.98 / 16.16)、20.69 (6.03 / 14.66)、18.22 (4.57 / 13.65)、14.27 (2.89 / 11.38) (%)，與 DVS 於吸濕程序中 95 %RH 時之樣本含水率 18.85、18.10、17.44、14.04 (%) 有相近結果，因此擬合總值具參考價值。

[關鍵字] 動態水分析吸附法、遲滯曲線、熱處理、色差、傅立葉遠紅外線光譜

Abstract



The wood dealt with in this work is *Swietenia macrophylla*, with four groups: untreated (control), heat treated by 170 °C, 190 °C and 210 °C for 1 h. The color changes were determined by the color meter and showed that L^* , a^* and b^* were all decrease when heat-treated at higher temperatures. ΔE is also shown to increase when heat-treated at higher temperatures. Results show that after heat treatment the samples all darken and change to greenish and bluish tints.

Analysis using the FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) spectra shows the chemical changes after heat treatment. When treated, there is found a decrease at the 1743 cm^{-1} mark peak, and an increase at the 1513 cm^{-1} mark peak, meaning there is a degradation of hemicellulose causing the relative content of lignin to increase. The peak areas of 1503 cm^{-1} and 1106 cm^{-1} both increase when treated, showing the new formation of cross-link of lignin and causing a decrement of shrinkage and swelling in the treated sample. On the other hand, the ratios of the 1335 cm^{-1} and 1316 cm^{-1} peaks represent a degradation in the amorphous region of the treated sample.

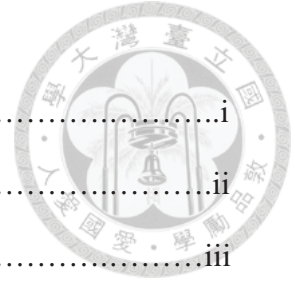
The DVS (Dynamic vapor sorption) can be used to analyze the sorption properties of water of materials. The results of DVS (Dynamic vapor sorption) show that the EMC (Equilibrium moisture content) and equilibrium time decrease when treated. There is no significant difference in the equilibrium rate when treated. The highest EMC in untreated, treated at 170 °C, 190 °C and 210 °C are 18.85, 18.81, 17.44 and 14.04 %, respectively. Which gives a negative correlation between the heat-treated temperature and the highest EMC.

Numerical analysis of the hysteresis loop via the GAB model (Guggenheim-Anderson-de Boer) shows that the volume of adsorbed water of dry wood (untreated – 0.04697, 170 °C – 0.04864, 190 °C – 0.04314, 210 °C – 0.03372 cm^3/g) decreases when treated, as does the monolayer capacity. (untreated – 179, 170 °C – 185, 190 °C

– 164, 210 °C – 129 m² /g) In Curve fitting all the experimental data of adsorption and desorption kinetics curves, and plotting the parameters for division into the fast and slow curves by using the PEK (parallel exponential kinetics) model. The results shows that the fast curve, which represents the monolayer of water in the woods internal surface, is higher than the slow curve, which represents the multilayer of water in the woods external surface, in adsorption. It is also shown that the fast curve is much closer to the slow curve for the desorption process.

[Keyword] Dynamic Vapor Sorption, Hysteresis Loop, Heat Treatment, Color Difference, FTIR

目錄



口試委員會審定書.....	i
誌謝.....	ii
中文摘要.....	iii
Abstract.....	v
目錄.....	vii
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xv
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 大葉桃花心木.....	3
2.1.1 大葉桃花心木基本資料.....	3
2.1.2 大葉桃花心木用途.....	4
2.1.3 大葉桃花心木木材性質.....	5
2.1.4 大葉桃花心木造林面積.....	6
2.2 木材改質.....	7
2.2.1 木材改質原理.....	7
2.2.2 物理性木材改質-熱處理.....	8
2.2.3 熱處理材之化學變化.....	13
2.2.4 傅立葉紅外線光譜分析.....	18
2.3 木材之遲滯現象.....	25
2.3.1 木材遲滯現象原理探討.....	25
2.3.2 木材遲滯現象研究方法-一般傳統方法.....	27
2.3.3 木材遲滯現象研究方法-動態水分吸附法.....	27

2.4 模型分析.....	39
2.4.1 遲滯曲線之模型分析-GAB 模型	39
2.4.2 動態水份吸附結果之模型分析-PEK 模型	41
第三章 材料與方法.....	43
3.1 試驗材料基本性質及前處理.....	43
3.1.1 破碎前處理.....	43
3.1.2 熱處理.....	43
3.1.3 熱處理收率.....	44
3.1.4 色差值.....	45
3.1.5 傅立葉紅外線光譜分析.....	46
3.2 動態水分蒸氣吸附儀.....	47
3.3 實驗流程圖.....	47
第四章 結果與討論.....	49
4.1 熱處理之收率.....	49
4.2 熱處理色差值.....	49
4.3 傅立葉紅外線光譜儀.....	51
4.4 動態水分吸附法特性分析.....	55
4.5 動態水分吸附數值分析-以 GAB 模型分析	69
4.6 動態水分吸附數值分析-以 PEK 模型分析	73
第五章 結論.....	80
參考文獻.....	82
附錄.....	87

圖目錄



圖 1、大葉桃花心木(劉業經，1994)	
Fig 1. <i>Swietenia macrophylla</i>	3
圖 2、大葉桃花心木造林於臺灣分布(馮豐隆等人，2010) (a. 1997-2005 年全民造林運動；b. 2002-2005 年平地造林獎勵運動)	
Fig 2. Distribution of <i>Swietenia macrophylla</i> in Taiwan (a. within People Reforestation Movement in 1997-2005; b. within Afforestation Award Movement in 2002-2005)	6
圖 3、木材改質原理	
Fig 3. Different treatments of wood. (Homan <i>et al.</i> , 2000)	7
圖 4、熱處理程序	
Fig 4. The process of thermal treatment. (Navi and Sandberg, 2012)	10
圖 5、熱處理之反應機制	
Fig 5. Reaction mechanisms of heat-treated wood. (ThermoWood Handbook, 2003) ..	11
圖 6、熱處理溫度經時程序	
Fig 6. Temperature evolution to achieve thermal treatment. (Candelier <i>et al.</i> , 2015) ..	12
圖 7、以溫度動力學表示用相對面積得放射松之質量損失	
Fig 7. Relative area from temperature kinetic representing <i>Pinus radiata</i> heat treatment to obtain a mass loss of 12%.(Candelier <i>et al.</i> , 2015)	12
圖 8、纖維素結構示意圖	
Fig 8. Chemical structure of cellulose. (Mohan <i>et al.</i> , 2006)	13
圖 9、半纖維素主要組成結構	
Fig 9. Main components of hemicellulose. (Mohan <i>et al.</i> , 2006).....	14
圖 10、木質素三個前驅物(對羥基香豆醇、松柏醇、芥子醇)	
Fig 10. Three precursors of lignin, p-Coumaryl, coniferyl, and sinapyl structures. (Mohan <i>et al.</i> , 2006).....	15
圖 11、a.白樺木與 b.白楊木熱處理木材表面溫度與空氣溫度歷時變化 Fig 11. Temperature history of the furnace (Gas) and the wood sample for (a)Birch and (b)Aspen. (Kocaefe <i>et al.</i> , 2008).....	17
圖 12、磁滯曲線	
Fig 12. Hysteresis loop. (Bertotti and Isaak, 2005)	25
圖 13、花旗松於溫度 32.2 °C 之吸脫濕遲滯曲線	
Fig 13. Sorption hysteresis curves for Douglas fir at 32.2 °C. (Walker <i>et al.</i> , 1993)...	26
圖 14、動態蒸氣吸附基本原理示意圖	

Fig 14. Diagram showing the basic working principles of the surface measurement systems dynamic vapor sorption apparatus. (Xie <i>et al.</i> , 2010)	28
圖 15、典型恩氏雲杉(Sitka spruce)於 24.1 °C 下吸脫濕表現	
Fig 15. Plot showing data from a typical DVS isotherm run for Sitka spruce at 25 °C. (Xie <i>et al.</i> , 2010)	29
圖 16、恩氏雲杉於 24.1 °C 下經時吸濕動能	
Fig 16. Adsorption kinetics curve for Sitka spruce at 24.1 °C showing change in sample moisture content and relative humidity against time. (Xie <i>et al.</i> , 2010)	30
圖 17、逐步執行吸濕程序之目標相對濕度下之含水率量測值(MC)以及改質後含水率(MC _R) (a. 未處理木材；b. 處理後重量增加百分率 0.5 %；c. 處理後重量增加率為 8.6 %；d. 處理後重量增加率為 20.9 %).....	32
圖 18、各目標相對濕度下量測值增減圖(a. 含水率；b.平衡時間；c.吸脫濕速率)	
Fig 18. Moisture content (MC) increment and decrement (a), equilibrium time (b), and moisture adsorption and desorption rate (c) of untreated and treated wood at each given RH level over the full RH range. (Xie <i>et al.</i> , 2011).....	33
圖 19、木粉吸脫濕曲線 (a.木粉吸濕之含水率量測值；b.木粉吸濕之改質後含水率；c.木粉脫濕之含水率量測值；d.木粉脫濕之改質後含水率)	
Fig 19. Moisture adsorption (a, b) and desorption (c, d) behaviour of wood. (Xie <i>et al.</i> , 2011)	34
圖 20、吸附程序中未處理以及處理後木粉之磁滯差 (a. 以含水率量測值計算；b.以改質後含水率計算)	
Fig 20. Hysteresis of untreated and modified wood during the sorption process. (a. Calculated from measured moisture content, MC; b. calculated from reduced moisture content, MC _R) (Xie <i>et al.</i> , 2011)	35
圖 21、吸附程序中遲滯曲線包絡面積隨重量增加率之變化率	
Fig 21. Change of isotherm loop area of wood modified to different weight per cent gain (on the basis of area of untreated wood) during the sorption process. (a. Calculated from measured moisture content, MC; b. calculated from reduced moisture content, MC _R .) (Xie <i>et al.</i> , 2011)	36
圖 22、吸附程序中相對濕度未處理及處理組之磁滯比 (a. 以含水率量測值計算；b.以改質後含水率計算)	
Fig 22. Hysteresis ratio of modified wood to untreated control at given RH level during the sorption process. (a. Calculated from measured moisture content,	

MC; b. calculated from reduced moisture content, MC_R) (Xie <i>et al.</i> , 2011) ...	37
圖 23、於吸濕程序下之含水率增量(箭頭方向, 5–95% RH)與脫濕程序下之含水率減量(箭頭方向, 95–5% RH) (a. 未處理; b. 化學改質處理後 WPG 0.5%; c. 化學改質處理後 WPG 8.6%; d. 化學改質處理後 WPG 20.9%) Fig 23. Moisture increment in the adsorption run (arrow direction, RH from 5 to 95%) or moisture decrement in the desorption run (arrow direction, RH from 95 to 5%) of untreated and treated wood at each RH level. (a. Untreated control, b. treated to WPG of 0.5%, c. treated to WPG of 8.6%, d. treated to WPG of 20.9%) The moisture content is derived from the modified wood (MC) (Xie <i>et al.</i> , 2011).	38
圖 24、以較實驗值與以最小平方擬合 GAB 模型之擬合值之椴木水分吸脫濕之曲線	
Fig 24. The experimental data for water vapour sorption by lime wood are compared with the curve calculated from the least-square regression of data to the GAB isotherm. (Bratasz <i>et al.</i> , 2012).....	40
圖 25、物理吸附等溫線類型	
Fig 25. Types of physisorption isotherms (Sing <i>et al.</i> , 1985)	41
圖 26、印馬黃桐於相對濕度 0–9.25 % 下吸濕數據之非線性擬合曲線	
Fig 26. Nonlinear curve fit to adsorption data (25 °C) for <i>Endospermum malaccense</i> exposed to a change in relative humidity from 0 to 9.25% and results in inaccurate values of characteristic times. (Zaihan <i>et al.</i> , 2010).....	42
圖 27、熱處理程序圖	
Fig 27. The process of heat treatment.	44
圖 28、CIELab 色彩系統之色彩空間示意圖	
Fig 28. CIELab system 3D color space. (Bekhta and Peter, 2003).....	46
圖 29、實驗流程圖	
Fig 29. Flow diagram of experiment.....	48
圖 30、桃花心木熱處理溫度與 CIELab 之關係	
Fig 30. Relative between temperature of heat treated and CIELab value.	50
圖 31、桃花心木未處理及以 170、190、210 °C 熱處理樣本	
Fig 31. Samples of untreated and heat treated by 170, 190 and 210 °C for <i>Swietenia macrophylla</i>	51
圖 32、桃花心木未處理以及各溫度熱處理之 FT-IR 光譜圖	
Fig 32. FT-IR spectra of untreated and all treated <i>Swietenia macrophylla</i>	54

圖 33、桃花心木於 25.0 °C 下典型動態水分吸附之吸脫濕表現	
Fig 33. Plotting a typical DVS isotherm run for <i>Swietenia macrophylla</i> at 25 °C.	55
圖 34、桃花心木於 25.0 °C 下相對濕度 0 – 10 %間吸濕動能曲線	
Fig 34. Adsorption kinetics curve for <i>Swietenia macrophylla</i> at 25.0 °C showing change in sample moisture content and RH within 0 – 10 % against time.....	56
圖 35、桃花心木於 25.0 °C 下相對濕度 25 – 30 %間吸濕動能曲線	
Fig 35. Adsorption kinetics curve for <i>Swietenia macrophylla</i> at 25.0 °C showing change in sample moisture content and relative humidity within 25 – 30 % against time.	57
圖 36、桃花心木逐步執行吸濕程序之目標相對濕度下含水率變化 (a.未處理、b. 以 170°C 熱處理 1h、c. 190°C 熱處理 1h、d. 210°C 熱處理 1h)	
Fig 36. Measured MC of <i>Swietenia macrophylla</i> during the sorption run under stepwise target RH.	58
圖 37、桃花心木逐步吸脫濕程序中 Δ EMC	
Fig 37. Δ EMC of <i>Swietenia macrophylla</i> at each given RH level.....	59
圖 38、桃花心木逐步吸脫濕程序中平衡時間	
Fig 38. Equilibrium time of <i>Swietenia macrophylla</i> at each given RH level over the full RH range.....	60
圖 39、桃花心木逐步吸脫濕程序中吸脫濕速率	
Fig 39. Absorption rate of <i>Swietenia macrophylla</i> at each given RH level.	61
圖 40、桃花心木在 25 °C 下木粉吸脫濕程序之遲滯曲線 (a.未處理、b.以 170°C 熱處理 1h、c.以 190°C 熱處理 1h、d.以 210°C 熱處理 1h)	
Fig 40. Hysteresis curves in adsorption and desorption process for <i>Swietenia macrophylla</i> wood powder at each given RH level at 25 °C.(a. untreated control, b. heat treated by 170 °C for 1 h , c. heat treated by 190 °C for 1 h, d. heat treated by 210 °C for 1 h.)	62
圖 41、桃花心木木粉吸濕曲線	
Fig 41. Moisture adsorption behaviour all treatments for <i>Swietenia macrophylla</i>	63
圖 42、桃花心木木粉脫濕曲線	
Fig 42. Moisture desorption behaviour all treatments for <i>Swietenia macrophylla</i>	64
圖 43、吸附程序中未處理以及熱處理後桃花心木之磁滯差變化	
Fig 43. Hysteresis of untreated and treated <i>Swietenia macrophylla</i> during the sorption process.....	65
圖 44、桃花心木未處理以及不同熱處理溫度之遲滯曲線面積比值	

Fig 44. Ratio of isotherm loop area of <i>Swietenia macrophylla</i> treated to different treated temperature.....	66
圖 45、桃花心木吸附程序中各 RH 未處理與熱處理後之磁滯比	
Fig 45. Hysteresis ratio of treated <i>Swietenia macrophylla</i> to untreated control at given RH level during the sorption process.....	67
圖 46、桃花心木未處理及不同溫度熱處理於吸濕程序中增量與脫濕程序中減量之含水率	
Fig 46. Moisture increment in the adsorption run or decrement in the desorption run of untreated and treated <i>Swietenia macrophylla</i> by different temperature.	68
圖 47、未處理及不同熱處理溫度桃花心木於 25.0 °C 水分吸附吸濕脫濕之遲滯曲線	
Fig 47. Adsorption and desorption isotherms of water for untreated and different temperature of heat treatment <i>Swietenia macrophylla</i> at 25.0 °C.....	71
圖 48、未處理桃花心木(<i>Swietenia macrophylla</i>)與參考文獻(Bratasz <i>et al.</i> , 2012)桃花心木於 25.0 °C 水分吸附吸濕及脫濕之遲滯曲線	
Fig 48. Comparison of adsorption and desorption isotherms of water for untreated mahogany in reference (Bratasz <i>et al.</i> , 2012) at 25.0 °C.	72
圖 49、桃花心木於 25.0 °C 吸濕程序 RH 30 – 40% 下含水率變化曲線(包含實驗值以及以 PEK 模型擬合值)	
Fig 49. Example of a curve fit to adsorption data at 25.0 °C for <i>Swietenia macrophylla</i> exposed to a change in relative humidity from 30 to 40 %. (Inclusion of all experimental data and the curve fitting data by using the PEK model.).....	73
圖 50、桃花心木於 25.0 °C 吸濕程序 RH30 – 40% 下含水率擬合值及 PEK 快速與緩慢曲線	
Fig 50. Example of a curve fitting for <i>Swietenia macrophylla</i> at 25.0 °C exposed to a change in relative humidity from 30 to 40 % showing the slow and fast exponential kinetic processes.....	75
圖 51、桃花心木於 25.0 °C 吸濕及脫濕程序 PEK 快速及緩慢曲線於各 RH 下之特徵時間 t_1 及 t_2 變化	
Fig 51. Variation characteristic time (t_1 and t_2) for <i>Swietenia macrophylla</i> at 25.0 °C exposed to a change in relative humidity for fast and slow process in adsorption and desorption.	76
圖 52、桃花心木各處理吸濕程序 PEK 快與慢曲線於各階段之累積含水率	
Fig 52. Plots showing the cumulative content values associated with the PEK	

processes of adsorption for untreated <i>Swietenia macrophylla</i> sample.	77
圖 53、桃花心木各處理脫濕程序 PEK 快與慢曲線於各階段之累積含水率	
Fig 53. Plots showing the cumulative content values associated with the PEK	
processes of adsorption for untreated <i>Swietenia macrophylla</i> sample.	78

表目錄



表 1、大葉桃花心木物理及強度性質(王松永, 1983)	
Table 1. The physical and strength properties of <i>Swietenia macrophylla</i> .	5
表 2、五種主要商用熱處理比較表	
Table 2. Comparison of five main commercial heat treatment processes(Yildiz <i>et al.</i> , 2007; Bak and Németh, 2012; Kariz <i>et al.</i> , 2013).	9
表 3、白樺木樣本吸收峰面積標準化隨熱處理最大處理溫度之變化及其持溫時間。 (以於 2910 cm^{-1} 代表 C-H 脂肪族拉伸強度之峰面積做為標準化參考值 (A/A_{2910}))	
Table 3. Evolution of the normalised area adsorption peaks Birch samples with maximum thermal treatment temperature and holding time. *The area of the peak of the C-H aliphatic stretching around 2910 cm^{-1} was used for normalization(A/A_{2910}) (Kocaefe <i>et al.</i> , 2008)	19
表 4、白楊木樣本吸收峰面積標準化隨熱處理最大處理溫度之變化及其持溫時間。 (以於 2910 cm^{-1} 代表 C-H 脂肪族拉伸強度之峰面積做為標準化參考值 (A/A_{2910})) (Kocaefe <i>et al.</i> , 2008)	
Table 4. Evolution of the normalised area adsorption peaks Aspen samples with maximum thermal treatment temperature and holding time. *The area of the peak of the C-H aliphatic stretching around 2910 cm^{-1} was used for normalization(A/A_{2910})	21
表 5、針葉樹雲杉(<i>Picea orientalis</i>)與闊葉樹樺木(<i>Fagus orientalis</i>)熱處理之 FTIR 吸收峰強度變化整理	
Table 5. Summary of heat-treated spruce and beech absorption intensity change by FTIR detecting. (Yildiz <i>et al.</i> , 2005)	22
表 6、FTIR 光譜吸收峰與其化學結構對照表	
Table 6. Summary of assignments indicated to a set of FT-IR spectroscopy(Popescu <i>et al.</i> , 2011).	23
表 7、IR 光譜於木材樣本之特徵頻帶	
Table 7. Characteristic bands of the infrared spectra of the wood samples studied (Colom <i>et al.</i> , 2003)	24
表 8、桃花心木以不同溫度熱處理材收率	
Table 8. Yield of different temperature heat treatment for <i>Swietenia macrophylla</i> .	49
表 9、桃花心木以不同溫度熱處理之各特徵 FT-IR 頻帶面積值	
Table 9. The area of all characteristic band in FT-IR for <i>Swietenia macrophylla</i>	

different temperature of heat treatment.....	52
表 10、桃花心木於 FT-IR 光譜 1335 cm^{-1} 之肩峰表現	
Table 10. Characteristic of band 1335 cm^{-1} in FT-IR spectra for <i>Swietenia macrophylla</i> .	
.....	53
表 11、桃花心木不同熱處理溫度於相對濕度 95 %之平衡含水率	
Table 11. The EMC of different treatments for <i>Swietenia macrophylla</i> .	63
表 12、不同溫度熱處理試材水分吸附實驗值迴歸所得 GAB 參數與特定表面積 值	
Table 12. GAB constants and specific surface areas obtained from the regression of the experimental data for water vapour sorption by different temperature of heat treated.	69
表 13、比較本研究與(Bratasz <i>et al.</i> , 2012)未處理試材水分吸附實驗值迴歸所得 GAB 參數與特定表面積值	
Table 13. Comparison of GAB constants and specific surface areas obtained from the regression of the experimental data for water vapour sorption between this work and reference(Bratasz <i>et al.</i> , 2012).	72

第一章 前言

人類歷史上木材是被廣泛使用的材料，人類的生活脫離不了木材，小至紙張大至建材，以當前的科技發展或許會認為，應該要尋找未曾被發現的材料或是製造新材料，但對於木材，仍有相當程度的未知領域待探索，況且即便面對其他眾多的材料，木材產量依舊佔有一定程度的規模。

木材身為生物性材料，現今環保意識抬頭下，在同為廣受利用的鋼材、塑料、水泥等資源中，木材所具優勢逐漸突顯，除生長過程中儲碳、生產製造中低耗能、利用後焚燒或掩埋不增大氣中二氧化碳之碳中性性質外，是唯一的可再生資源，也是唯一永續性資源，並可回收再利用，且具生物可分解性(Popescu *et al.*, 2011)。在同比重下較優異的強度性質、良好的抗衝擊、絕緣性質、隔音性質、隔熱性質、便於裁切組裝等加工利用、使人能有五官感受等眾多優點。

木材資源擁有眾多利用，然木材加工利用上最直接面臨的問題為尺寸安定性，木材因為具有吸脫濕的現象，會因環境之相對濕度變化而改變本身的含水率，進而造成尺寸上的變化，不利於加工利用，除此之外，生物性的攻擊也是木材缺點之一，如白蟻、真菌、細菌的攻擊，木材所含水分有利於生物的存活。為免於加工方面問題產生，如增加木材尺寸安定性、提升利用率；免於木材對環境耐受方面問題產生，如增加抗腐朽性、抗劣化性。一般傳統常見的做法為將木材乾燥處理，將木材含水率降至 20% 以下，可有效抑制真菌、細菌的生長，乾燥處理是較環境友善且有效的方式，但若是木材用於戶外時，此法便不容易達到目的。故進一步對木材進行改質處理，相較其他眾多需添加化學藥劑之化學性改質處理，物理性改質處理處理對環境較為友善，其中，熱處理為物理性處理中常見處理方法，經過熱處理的木材被視為一種生態替代材料。熱處理材除常見於木棧板、覆板、地板、樂器等，在室內室外均有多樣性的用途。(Yildiz *et al.*, 2007; Popescu *et al.*, 2011)

木材為高分子材料，具吸脫濕性，進而影響尺寸安定性，而材料本身之尺寸安定性直接影響木材加工利用優劣。木材吸脫濕現象，微觀為水分進出木材，巨觀具遲滯現象。遲滯現象為生物性纖維導致對水分的疏通產生之現象，為木材對水分平衡之特殊現象(王松永，1983；Walker *et al.*, 1993)。可藉由分析木材吸脫濕之遲滯曲線，瞭解對於其尺寸安定性與加工利用是否具提升效果。(Hill, 2008; Hill *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2011)。

一般木材磁滯現象之研究多以傳統方法研究，其花費時間長且精確度不高，故本研究及以動態水分吸附法探討桃花心木熱處理材之吸脫濕現象。將經過 170、190、210 °C 熱處理 1 h 與未處理之桃花心木試材，以色差計量測，探討 L*(明暗值)、a*(紅綠值)、b*(黃藍值)，以及 ΔE (色差值) 受熱處理影響之變化，並以 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy) 量測其吸收光譜，觀察試材受熱處理影響其吸收光譜特性之改變；另以 DVS(Dynamic vapor sorption，動態水分吸附儀) 精測試材於吸濕及脫濕程序下之遲滯曲線差異及吸脫濕特性(Hygroscopic properties)；末以 GAB(Guggenheim-Anderson-de Boer) 模型分析遲滯曲線特性，以及 PEK(parallel exponential kinetics) 模型擬合試驗吸脫濕動能曲線，並以數值方法分析試材內部吸脫濕特性。

第二章 文獻回顧

2.1 大葉桃花心木

2.1.1 大葉桃花心木基本資料

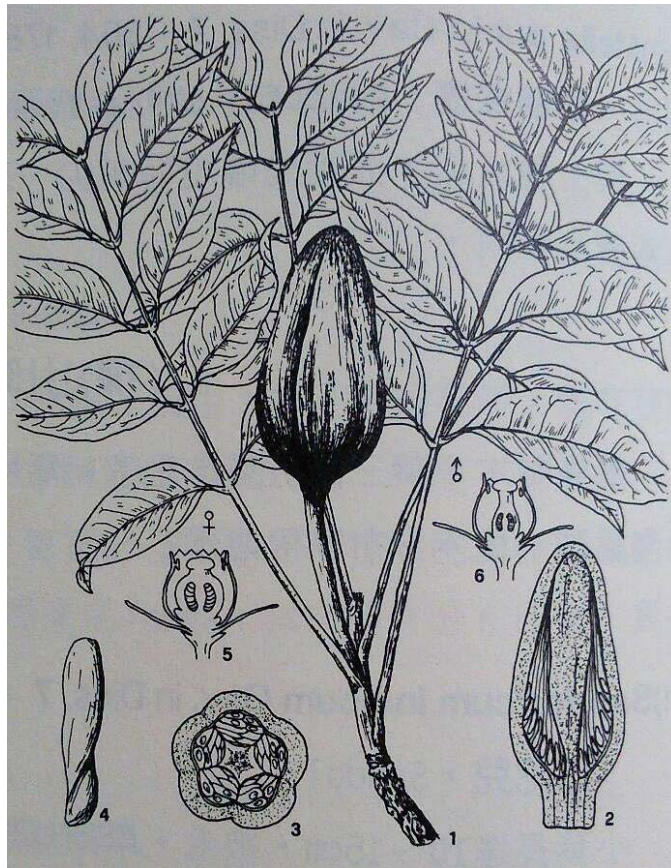


圖 1、大葉桃花心木(劉業經，1994)

Fig 1. *Swietenia macrophylla*

大葉桃花心木(*Swietenia macrophylla*，俗名 mahogany、big-leaf mahogany、acajou 或 caoba，圖 1)為原產於中南美洲、墨西哥、哥倫比亞以及西印度群島熱帶木(劉業經等人，1994)，富有經濟價值(Negreros-Castillo *et al.*, 2003)，分類學上為楝科(Melicaceae)、桃花心木屬(*Swietenia* spp.)，屬內有 4 種桃花心木，大葉桃花心木即為其一。(馮豐隆等人，2010)

一年生、偶數(4-6 葉)羽狀複葉，夜尖卵形或披針形，皮孔較少，花為不完全花，花瓣倒披針形，蒴果卵形(劉業經等人，1994)。屬熱帶常綠落葉樹種，樹高約 30-35 m，最高可達 45.7 m。具主根，側根常形成板根。每個蒴果可含 35-60 個種子，種子褐色扁長形具長翅，藉風傳播，種子木質化內含木質素，可明顯減少動物食用機率，但在中南美洲建造桃花心木人工林，卻因一種破壞桃花心木幼芽的芽鑽孔蟲(*Hypsipyla grandella*)而失敗，在臺灣則無此蟲害的發現。(馮豐隆等人，2010)

日人 1899 年攜帶種子於恆春林試所試種，因其生長迅速且良好，在臺灣中南部低海拔地區大量種植，列為重要造林樹種之一。

目前為臺灣闊葉一級木，與烏心石、欖木、牛樟、黃連木、毛柿等並列。由於熱帶雨林近年大量砍伐下，2002 年被放入野生動植物相之瀕危物種國家貿易(International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora, CITES)附件 II (Appendix II)中，桃花心木標記為須監測與課稅於內外銷時，且須與天然林生育地一起永續經營管理(Sustainable management)，屬非有害性判定(Non-detriment finding, NDF)意即物種的貿易對該物種長期留存與否之科學評估。(馮豐隆等人，2010)

2.1.2 大葉桃花心木用途

作為林木，在熱帶以及亞熱帶氣候區被用以當作遮蔭樹、行道樹。在美國佛羅里達州與夏威夷南方，桃花心木被種植在內地以及沿海，用以抵擋來自海洋含鹽浪花。

桃花心木作為木材，邊材黃色、心材濃赤褐色，表面具有黃金光澤，木理通直或交錯，偶見波狀，漩渦狀美麗紋理。對菌、蟲、蟻具較高抵抗性，且加工修整良好會出現高光澤(王松永，1983)。用於製造家具、置物櫃、地板、精密儀器箱盒、樂器、雕刻品、玩具、裝飾物、磨粉機、汽車、船艦、棺材、飛機、鑄造

模板、單板、合板、膠合板、纖維板、道路與公園綠化等。(李培芬等人，2003；姜笑梅等人，1999；馮豐隆等人，2010)



2.1.3 大葉桃花心木木材性質

桃花心木被廣泛製成於各類產品，原因除木理美觀之外，其材料物理及強度性質，也相同表現良好(表 1) (Wood Handbook, 2010)。相較其他闊葉材，桃花心木屬於纖維飽和點較低的類型(王松永，1983)。由表 1 中可見其含水率範圍為 11–15 %，得到對照。

表 1、大葉桃花心木物理及強度性質(王松永，1983)

Table 1. The physical and strength properties of *Swietenia macrophylla*.

Species (Origin)	MC (%)	Full shrinkage(%)			Bending strength(kgf/cm ²)	
		radial	tangential	volume	MOR	MOE
<i>S. macrophylla</i> (Martinique)	12	3.2	5.0	12.0	875	83000
<i>S. macrophylla</i> (Colombia)	11	3.5	4.8	8.4	842	106000
<i>S. macrophylla</i> (Brazil)	15	3.2	4.5	8.6	924	-
<i>S. macrophylla</i> (Martinique)	12	4.0	5.6	11.4	1185	92000
<i>S. mahagani</i> (Cuba)	12	-	-	8.5	1330	-

*crude vegetable oil: e.g., rape seed, linseed, sunflower oil.

2.1.4 大葉桃花心木造林面積

由於大葉桃花心木在臺灣生長快速且具經濟價值，在造林運動計畫中皆被列舉為重要造林樹種之一。根據馮豐隆在 2010 年的研究估算，臺灣大葉桃花心木分布總面積為 3110.50 ha，其中包含 1997-2005 年全民造林運動栽植總面積為 2132.40 ha，可由圖 2a 見其在臺灣各縣市分布情形，主要分布於中南部；以及 2002-2005 年平地造林獎勵運動栽植總面積 852.49 ha(圖 2b)，主要分布於西部濁水溪以南；以及林務局在 2010 年國有林班地造林台帳資料統計，總面積為 125.61 ha。

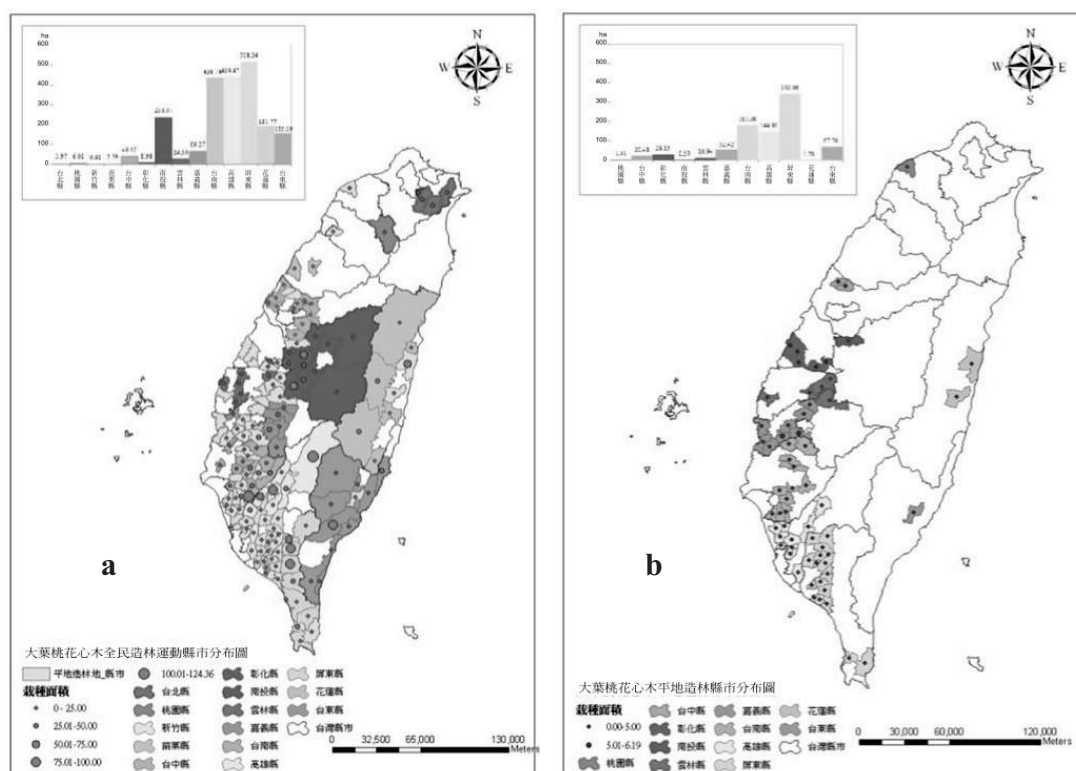


圖 2、大葉桃花心木造林於臺灣分布(馮豐隆等人，2010)

(a. 1997-2005 年全民造林運動；b. 2002-2005 年平地造林獎勵運動)

Fig 2. Distribution of *Swietenia macrophylla* in Taiwan

(a. within People Reforestation Movement in 1997-2005; b. within Afforestation Award Movement in 2002-2005)

2.2 木材改質

木材加工利用上最直接面對的問題即是尺寸穩定性，木材因為具有吸脫濕的現象，會因環境之相對濕度變化而改變本身的含水率，進而造成尺寸上的變化，不利於加工利用，除此之外，生物性的攻擊也是木材缺點之一，如白蟻、真菌、細菌的攻擊，木材所含水分有利於生物的存活，為免於如上述與含水率有關的問題產生，一般傳統常見的做法為將木材乾燥處理，將木材含水率降至 20% 以下，可有效抑制真菌、細菌的生長，乾燥處理是較環境友善且有效的方式，但若是木材用於戶外時，此法便不容易達到目的。

2.2.1 木材改質原理

木材改質依改質方式不同，分為化學性以及物理性木材改質。化學性改質以各式化學藥劑處理試材，使木材與化學藥劑形成鍵結或填塞細胞腔，使其無法與其他分子作用，進而達成目的。(圖 3)物理性改質則主要以乾燥、熱的方式使水離開木材，進而達成目的。

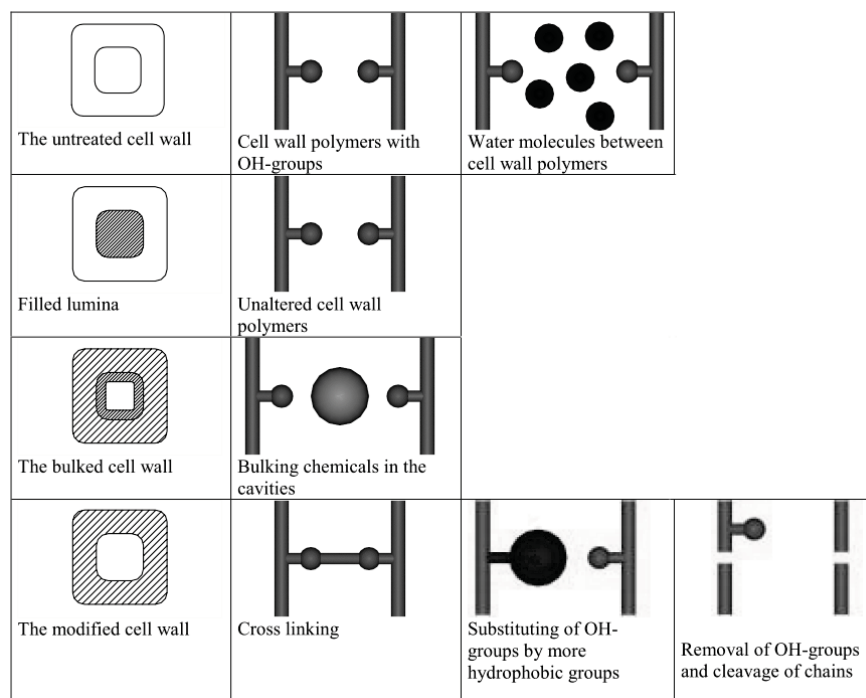


圖 3、木材改質原理

Fig 3. Different treatments of wood. (Homan *et al.*, 2000)



化學性木材改質如醚化(Etherification)、酯化(Esterification)、氨酯化(Urethanes)、氧化(Oxidation)、甲矽烷基化(Silylation)、乙醯基化(Acetylation)、氨處理(Ammonia treatment)、架橋反應(Crosslinking)、烯腈化(Cyanoethylation)、環氧乙烷(Ethylene oxide)、放射線照射材(Irradiated wood)、聚乙二醇處理(Treatment with polyethylene glycol)、接枝聚合(Branched polymerization)等。利用化學藥劑處理，將木材組織中會與空氣中水分相互作用形成氫鍵的親水性游離羥基，破壞或與使之與化學藥劑產生鍵結，讓水分子無法再與木材組織的羥基形成氫鍵，便無法進入木材使各成分分子間距離變大，即不能使木材膨潤，反之木材收縮亦然，有助於改善木材尺寸安定性。還有藉由化學藥品填充木材細胞壁，降低其吸脫濕作用進而增加木材尺寸安定性的方法，注入如鹽類、糖類、聚乙二醇、蠟、酚樹脂、乙烯、乙醯基化等化學藥品。

以化學藥劑處理雖可有效解決木材的缺點，能對真菌、細菌、昆蟲等生物有害的藥劑，但對其他有機體如人體也相同有不良的影響，除此之外，防腐化學藥劑成本較高，對環境也相對較不友善。美國與歐盟立法禁止化學藥劑處理某些產品，如室外野餐桌椅、籬笆、遊戲場等公共場所易有兒童接觸之木製品(林曉洪與林盈宏，2011)。

2.2.2 物理性木材改質-熱處理

熱處理為一種常見木材改質處理，木材經由加熱處理後具有以下優點：加工方面，為增加木材尺寸安定性、提升利用率；木材對環境耐受方面，增加抗腐朽性、抗劣化性等，在歐洲一般的熱處理溫度範圍為 160–260 °C(Kariz *et al.*, 2013)，最高溫則介於 180–280 °C，取決試材樹種、尺寸大小、含水率，以及處理後預期機械強度、預期尺寸安定程度、預期抗劣化程度等因素，持溫溫度範圍為 15 min–24 hr。由於木材三大主成分之一的半纖維，在空氣中較在惰性氣體進行熱處理易裂解，故一般常見通以氮氣環境下進行熱處理(Yildiz *et al.*, 2007)。

從 1990 年代開始，芬蘭木材產業以及芬蘭研究中心(Finnish Research Center,

VTT)開始全面的投入研究熱處理材，甚至發展出商業品牌，更甚成立芬蘭熱處理木材公會(Finnish Thermowood Association)認證產業所生產的產品，他們所建立的熱處理程序幾乎為全歐洲最有規模的，2008 年統計芬蘭提供全歐洲近 90% 的熱處理材。

而這項製備木材的技術除在芬蘭外，在不同地區也各有發展，熱處理在法國被稱為 Retification(法文 Les Bois Predure)，熱處理材稱做 Retified wood；在荷蘭熱處理稱為 Plato process，熱處理材為 Plato wood；德國則有 Oil heat Wood(Hill, 2011)，簡易比較如表 2 所示。除以上五種主要主個商用熱處理木材外，其他國家像丹麥的 WTT(wood treatment technology)、奧地利的 Huber Holz 以及俄國的 Barkett (Bak and Németh, 2012)

表 2、五種主要商用熱處理比較表

Table 2. Comparison of five main commercial heat treatment processes. (Yildiz *et al.*, 2007; Bak and Németh, 2012; Kariz *et al.*, 2013)

item\nation	France		Netherlands	Germany	Finland
treat process	retification process	les bois predure/obis perjure	plato process	oil-heat treatment, OHT, Menz Holz	thermal treatment
treated wood	retified wood	-	plato wood	oil heat wood, OHT wood	thermowood
medium	inert nitrogen, $O_2 < 2\%$	steam	-	crude vege Table oil*	water vapour, air $< 3-5\%$
maximum temperature($^{\circ}C$)	210-240	230	190	200	180-250
cost($\text{€}/\text{m}^3$)	150-160	100	20	265-295	-

*crude vege, rape seed, linseed, sunflower oil

圖 4 為 Thermowood 熱處理材基本程序圖，第一階段(stage 1)為高溫乾燥；第二階段(stage 2)為熱處理；第三階段(stage 3)為冷卻與調節。在整個熱處理程序當中，第一階段乾燥佔整個熱處理流程中最長的時間，也是各處理材的處理程序差異最大之處，會因處理材的厚度、樹種、初始含水率而異，將處理材乾燥處理至絕乾，處理溫度約在 100 °C 左右，乾燥處理絕乾後會迅速升溫至 130 °C，使木材含水率降至將近 0 %，如果不考慮材色變化可用此快速升溫的方式，因為快速升溫會導致樹脂流出，但可使處理材避免產生內部裂縫。第二階段將持續升溫至 185–215 °C，升溫至處理溫度後持溫約 2–3 hr，依用途決定持溫時間長短，Thermowood 不使用惰性氣體或加壓處理。 第三階段以水噴霧系統降溫，當溫度到達 80–90 °C 時，再將處理材加濕至含水率 4–7 %，到可以使用的程度。

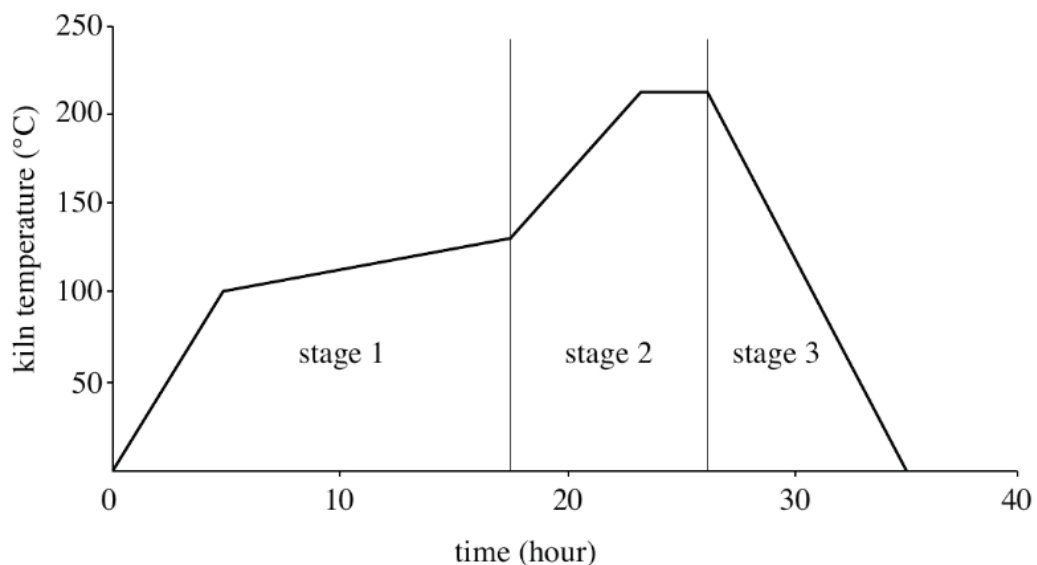


圖 4、熱處理程序

Fig 4. The process of thermal treatment. (Navi and Sandberg, 2012)

關於木材含水率方面，生材內含的水有 2 種型態，一為存在在細胞內腔的水(自由水)；二為與細胞壁鍵結的水(結合水)。乾燥過程，在細胞內腔的水會通過順著纖維方向的毛細管流動，因而形成表面張力以及蒸氣壓差。假如其中一個細

胞內腔到另一個細胞內腔間的壁孔是通的，水分可移動數公尺，否則，到達木材端部的毛細管只有少數細胞，無法讓水分大量移動且移動較長距離，絕大部分的水是以蒸汽的狀態從細胞壁擴散而移除的，這發生在垂直木理的細胞內腔。

研究報告(Vernois, 2001)中提到，以-230–240 °C 處理木材可提高木材穩定性但使機械性質下降，如彎曲破壞強度下降幅度可至 40 %，且材料更接近脆性材料。而用 201 °C 溫度處理木材可使部分樹種的木材不致大幅度減少機械性質，且也較不接近脆性材料，相對地，木材穩定度程度也較低。這表示熱處理速率、熱處理時間、熱處理最高溫度都應加以調整，以應該材料的使用需求。再加上熱處理過程對溫度的些微變化相當敏感，過程需要精準控溫，例如近年發表 Retification 過程的研究報告中指出：230 °C 可對應到木質素大抵已進行交聯反應。在 230 °C 以下之處理溫度則沒有顯示相同結果，以木材穩定性來說 230 °C 是分界點。(圖 5)

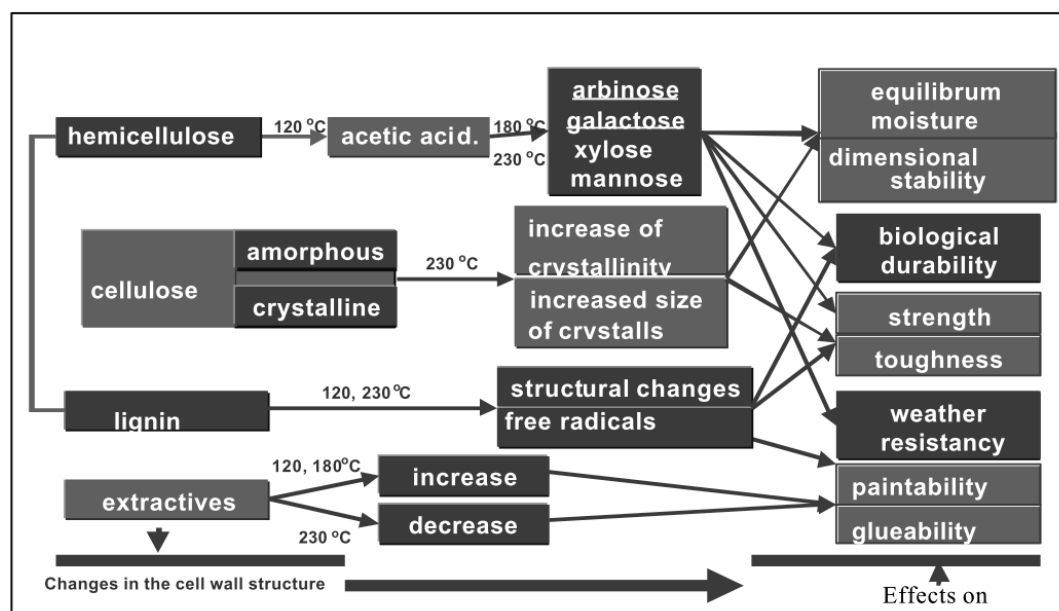


圖 5、熱處理之反應機制

Fig 5. Reaction mechanisms of heat-treated wood. (ThermoWood Handbook, 2003)

根據 Candelier 等人(2015)定義熱處理之相對面積(relative area)(圖 7)，熱處理依照溫度可分為三個階段(圖 6)：第一階段 $<105^{\circ}\text{C}$ 乾燥階段(Drying)；第二階段 $105 - 220^{\circ}\text{C}$ 熱穩定期(Thermal stabilization)；第三階段 $>220^{\circ}\text{C}$ 熱裂解期(Thermal degradation)，相對面積為第二階段以及第三階段，熱處理程序依時對溫度製圖後，將溫度($^{\circ}\text{C}$)與處理時間(min)相互乘積後為相對面積，相對面積可計算出熱處理對木材有效的熱能。相對面積的大小表示熱能在熱處理過程當中轉換，造成木材質量損失的量。如此計算考慮到烘箱熱傳導功率，以及由於熱降解(thermodegradation)放熱(exothermic)性質的熱焓(enthalpy)。可由相對面積定義木材損失。

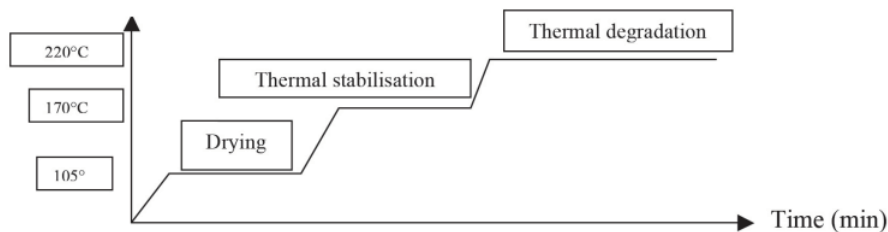


圖 6、熱處理溫度經時程序

Fig 6. Temperature evolution to achieve thermal treatment. (Candelier *et al.*,2015)

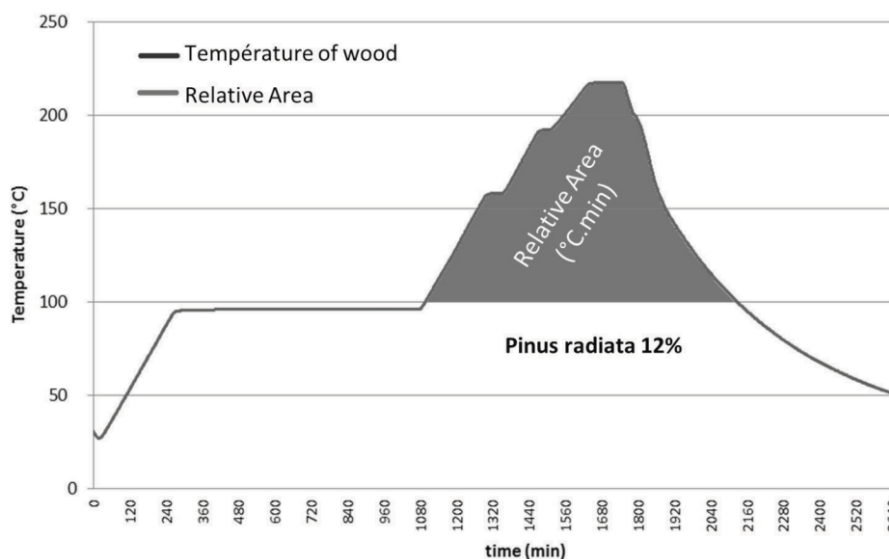


圖 7、以溫度動力學表示用相對面積得放射松之質量損失

Fig 7. Relative area from temperature kinetic representing *Pinus radiata* heat treatment to obtain a mass loss of 12%.(Candelier *et al.*,2015)

2.2.3 熱處理材之化學變化

木材組織三大主成分為纖維素(cellulose)、半纖維素(hemicellulose)、木質素(lignin)。纖維素、半纖維素與木質素佔乾重木材重量比率約為 95%，剩下主要為脂類(fats)、蠟(waxes)、樹脂(resins)與簡單酚類(simple phenols)。

纖維素是簡單多醣類，以六個碳的還原糖 D-葡萄糖(D-glucose)單元以 β -O-4 配糖鍵(β -O-4 glucosidic)組成的線性長鏈聚合物，聚合度(degree of polymerization, DP 約 5000-12000)，佔乾重約 45%，不溶於水。所有纖維素皆為相同單元組成，屬同質多醣類(Homopolysaccharides)，每個單元上具有的氫氧基，使得長鏈與長鏈有氫鍵(H-bond)形成，長鏈與長鏈以線性規律排列佔所有纖維素約 70%，為纖維素結晶區 cellulose I _{α} (crystalline)，結晶區的結構可抵抗熱分解，大約 240–350 °C 會進行裂解 (林曉洪與林盈宏，2011；Mohan *et al.*, 2006)。

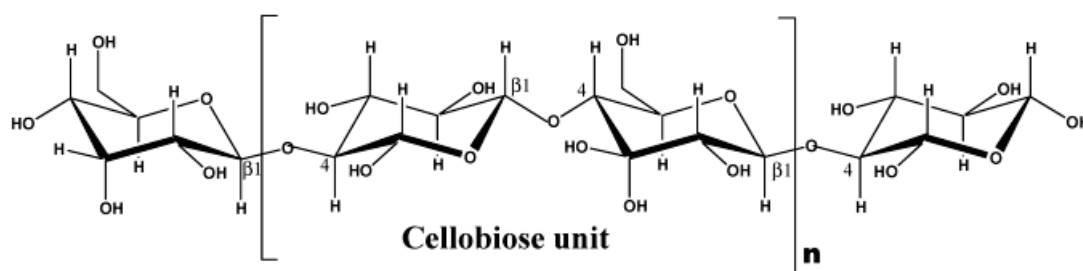


圖 8、纖維素結構示意圖

Fig 8. Chemical structure of cellulose. (Mohan *et al.*, 2006)

半纖維素主要是以 D-葡萄糖(D-glucose)、D-甘露糖(D-mannose)、D-半乳糖(D-galactose)、D-木糖(D-xylose)、L-樹膠糖(L-arabinose)組成，聚合度約為 100–200，重量比率約佔乾重 25–35%(針葉樹為 28%；闊葉樹為 35%)，大約 200–260 °C 會進行裂解，比起纖維素更多揮發物(volatiles)、更少焦油(tars)以及更少煤焦(chars)，多數醋酸(acetic acid)在熱裂解中分離出來。闊葉材含有較多的木糖以及少量的葡甘露聚糖；針葉樹半纖維含有少量的木糖以及大量的半乳葡甘露聚糖

(galacto-glucomannan)。半纖維素開始熱解的溫度較纖維素結晶區開始熱解的溫度低，半纖維素開始緩慢熱裂解的溫度為 130–194 °C，其他大多數的裂解溫度為 180 °C。(Rowell, 1984)結構上半纖維素多有分支(branched)，不似纖維素為線性整齊排列，由於是多種不同單元組成，屬同質多醣類(heteropolysaccharide)。半纖維素親水性也較纖維素佳，更為容易水解。依樹種與木材結構而異，針葉樹半纖維素主要為葡甘露聚糖 (glucomannan)、闊葉樹半纖維素則主要為葡萄糖酸木聚糖 (glucuronoxyln) 與葡甘露聚糖 (glucomannan)各半。

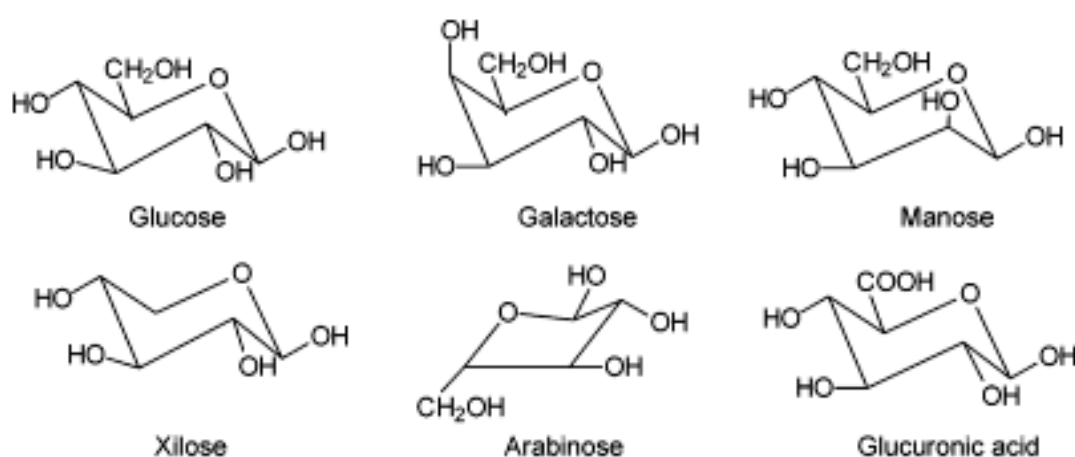


圖 9、半纖維素主要組成結構

Fig 9. Main components of hemicellulose. (Mohan *et al.*, 2006)

木質素為非結晶性(amorphous)，主要以三種 cinnamyl alcohol(肉桂醇)組成，分別為 *p*-coumaryl alcohol(對羟基香豆醇)、coniferyl alcohol(松柏醇)與 sinapyl alcohol(芥子醇)，他們在結構上分別擁有不同數量在苯環上的甲氧基(methoxyl group)取代基(圖 10)。針葉樹木質素佔乾重 23–33 %；闊葉樹木質素佔 16–25 %，木質素的整個結構是立體的，非結晶交聯樹脂，使纖維凝聚以及提供纖維被生物性如真菌與微生物快速危害的保護。由於木質素單元與單元有很大機會彼此交聯，來自於木質素單元自身自由基轉換所造成的非選擇性的隨機縮合反應(condensation)。碳碳間的鍵結與共價鍵(covalent)鍵結也存在在木質素與多醣間，加強纖維素纖維和木質素 potting matrix(基質)的膠合強度。

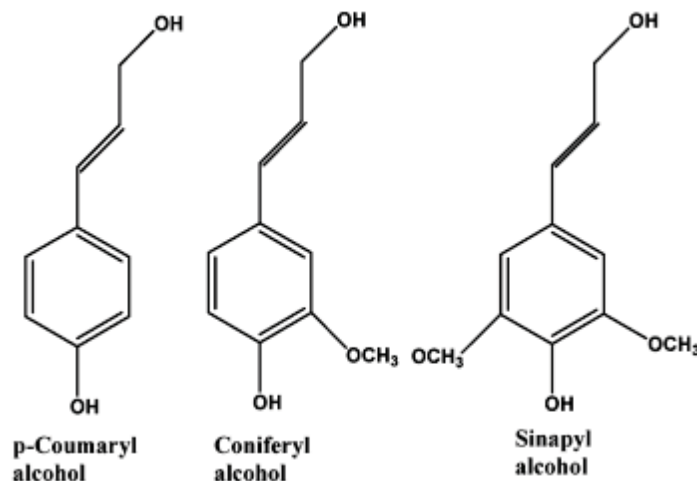


圖 10、木質素三個前驅物(對羥基香豆醇、松柏醇、芥子醇)

Fig 10. Three precursors of lignin, p-Coumaryl, coniferyl, and sinapyl structures.

(Mohan *et al.*, 2006)

木質素在物化性質的差異取決於使用萃取或分離的技術方式，由於在分離技術中必定有所改性(modified)以及部分降解。而分離技術對於熱分解不一定適用，原因來自於分離的木質素不能代表真正在熱裂解的行為過程。在 280–500 °C 是木質素降解的溫度，醚類與碳的斷裂產生酚類，比起纖維素有更多的煤焦產生，以及木醋液(pyroligneous acid)，其中木醋液含有丙酮、醋酸、水、酚類同系物、甲烷、乙烷、一氧化碳。

關於熱處理降解反應有類似結論的 Bruno 等人(2009)指出，在低溫 20–150 °C 時木材乾燥，水份流失到所有結合水都離開木材；在 180–250 °C 一般熱處理溫度時，木材經歷著重要的化學變化；一旦高於 250 °C 時即開始碳化，產生二氧化碳以及裂解產物。

(Dubey *et al.*, 2011)以 160、180、210 °C 熱處理 1、3、6 hr 放射松(*Pinus radiata* D. Don)得到木材內酸不溶性木質素(acid insoluble lignin, Klason lignin)、全纖維素、纖維素以及半纖維素含量比率，可得知隨處理溫度越高，全纖維素、纖維素以及半纖維素比例皆下降，木質素含量比率相對而增加。由於熱處理造成半纖維素與

部分纖維素降解，使其含量比例下降。

(Popescu *et al.*, 2011)將熱處理木材做熱重分析，在木材熱分解過程中，經常易然或是有毒的小分子被消除，最終剩下煤焦(charr)。在 30–150 °C 間，不燃產物如二氧化碳、無機化合物的殘留、水蒸氣生成。在約 170 °C，一些成分開始裂解，發生在半纖維素與木質素低溫低速的降解，190–380 °C 溫度區間失去半纖維素，木質素開始分解及重量損失在最低的溫度 170 °C，但是木質素發生降解的溫度區間很大，從 170–600 °C 多持續有降解反應發生。

(Kocaefe *et al.*, 2008)研究顯示試材熱處理時溫度與能量間的變化， $t_{\max}$ 為包含前段乾燥、加熱、冷卻的整個流程，為定值， t 表示熱處理的瞬間所累積時間。將 t 與 $t_{\max}$ 的比值與溫度作圖 11，可以看到木材表面與空氣間的溫差很小，在 100 °C 之前都沒有太大差異，大致上呈現相同趨勢。約在 140 °C 時溫度上升速度明顯趨緩，可解釋為水份阻礙了溫度的上升，熱能讓木材內的水份蒸發而不是讓空氣內的溫度升高。當木材內的水份全都被移除後，兩者的溫差開始變小，直到樺樹大概在 170 °C、白楊樹在 180 °C，木材表面溫度開始高於空氣溫度，表示進行放熱反應。(Kocaefe *et al.*, 2008)

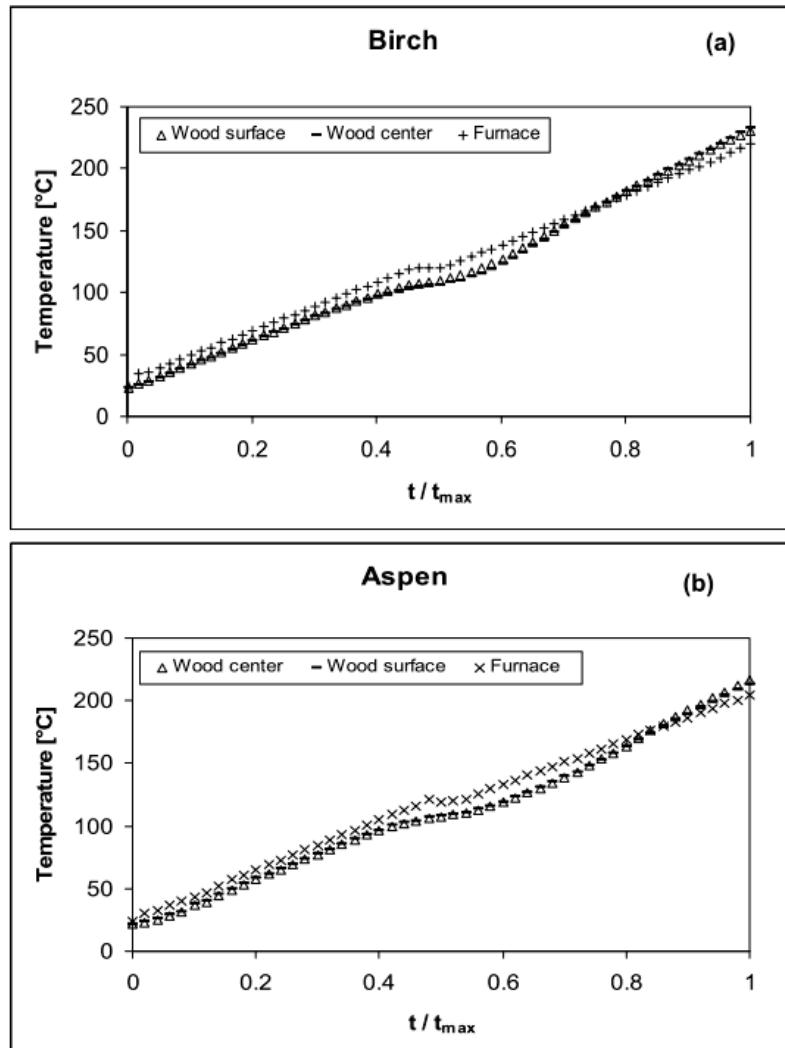


圖 11、a.白樺木與 b.白楊木熱處理木材表面溫度與空氣溫度歷時變化

Fig 11. Temperature history of the furnace (Gas) and the wood sample for (a) Birch and (b) Aspen. (Kocaefe *et al.*, 2008)

木材試材在材色影響方面，木材內與顏色有相關的化學化合物波長介於 380–780nm 間，發色團與木材的典型鍵結分子是木質素，波長在 500nm 以下，酚類抽出成份如：單寧(tannins)、黃酮類(flavonoids)、二苯乙烯(stilbenes)、醌類(quinones)，波長在 500nm 之上。纖維素與半纖維素在未處理材中不會吸收落在可見光頻段的光，所以不會造成顏色變化。但半纖維素的降解副產物可能會造成顏色改變。(Kocaefe *et al.*, 2008)

2.2.4 傅立葉紅外線光譜分析

紅外光較可見光能量低，能量低到儘能使分子產生振動(vibration)及轉動(rotation)上的變化。可簡單分為兩種不同運動模式為伸展運動(stretching)、彎曲振動(bending)，不同振動型態代表著不同能量。不同分子型態只能吸收特定波長紅外光才能產生動態變化。對於聚合物常含有各種不同立體結構的分析，不需要用到可能對環境有害的有機溶劑，也不需要破壞樣品，即能測得特定分子含量。

遠紅外線光譜被用來當作一個簡單的技術，可快速獲得關於各種處理後木材成份與木材發生化學變化的資訊。比起一般往常使用的分析，這項技術需要少量的樣品，分析時間也較短。(Popescu *et al.*, 2011)

FTIR 光譜資料有助於解讀木材熱處理複雜的變化，主要判讀的 IR 頻帶在 1738 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 、 1510 cm^{-1} 、 1430 cm^{-1} 、 1374 cm^{-1} 、 1267 cm^{-1} 、 1165 cm^{-1} 、 1113 cm^{-1} 、 1060 cm^{-1} 以及 1030 cm^{-1} 。在 1738 cm^{-1} 的頻帶顯著的降低，可解讀為半纖維素的降解； 1650 cm^{-1} 減少以及位移反應出隨處理溫度的上升吸收水的減少，代表木質素苯環的 1510 cm^{-1} 在處理溫度 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時有稍稍上升。在 1510 cm^{-1} 稍微增加，指出半纖維素的降解，以及木質素的含量相對增加，根據文獻為木質素隨高溫增加交聯的密度。 1060 cm^{-1} 以及 1030 cm^{-1} 相對應纖維素與半纖維素在處理後所含的 C-O 拉伸(stretching)減少，表示多醣的解聚作用(depolymerization)發生。(Dubey *et al.*, 2012)

Kocafe 等人(2008) KBr 粉末與木粉以重量比例 100：1 混合後做測試，在高壓和真空下用貝克曼打片(Beckman pellet)，再準備大概直徑 13mm 和厚度 1mm 的小盤子。 $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ 的區域對應到官能基(functional groups)； $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 對應到指紋區域(finger prints)，對照於表 3。

2910 cm^{-1} (C-H aliphatic stretching)的峰常被當作參考峰，進而計算其他峰的面積與 2910 cm^{-1} 的峰面積比值。即便熱處理有影響到 2910 cm^{-1} ，不管在纖維素上還是半纖維素上，比起其他的 C-OH、C-O-C、R-COO-R 或 Ar-OCH₃ 都還要來的穩定，被視為沒有變化。但事實上 C-H 的官能基出現在揮發物上所以會緩

慢下降，而且揮發物只有佔闊葉材乾重約 4–6%，比例並不高。1736 cm^{-1} (C=O stretching in the carboxyl group)是唯一比較明顯有差異的峰，表示樺木所含半纖維素比白楊木有較多的乙醯側基。再者，處理溫度最大值和溫度最大值的延遲影響 IR 光譜。即便在熱處理前確保已預乾燥，並使木材含水率不高於 11%，在 3420 cm^{-1} 無法判讀出有明顯的差異。原因為這個峰表示水份的 OH 官能基，也同時表示所有在木材組織中的 OH 基，無法區分。

表 3、白樺木樣本吸收峰面積標準化隨熱處理最大處理溫度之變化及其持溫時間。
(以於 2910 cm^{-1} 代表 C-H 脂肪族拉伸強度之峰面積做為標準化參考值(A/A₂₉₁₀))

Table 3. Evolution of the normalised area adsorption peaks Birch samples with maximum thermal treatment temperature and holding time. *The area of the peak of the C-H aliphatic stretching around 2910 cm^{-1} was used for normalization(A/A₂₉₁₀) (Kocaefe *et al.*, 2008)

peak(cm^{-1})	25	120	160	200	220	230	220 °C 45min
1736	0.772	0.712	0.603	0.594	0.494	0.442	0.459
1507	0.084	0.093	0.116	0.106	0.114	0.145	0.145
1373	0.090	0.083	0.088	0.080	0.082	0.066	0.064
1244	0.437	0.447	0.461	0.429	0.404	0.343	0.303
1106	0.020	0.037	0.061	0.052	0.088	0.182	0.119
895	0.056	0.055	0.057	0.047	0.045	0.039	0.025

1507 cm^{-1} (splitting of the aliphatic side chains in lignin 和 cross-linking formation by condensation reactions of lignin)和 1106 cm^{-1} 兩個峰面積隨處理溫度升高而增加，新的木質素交聯可導致水份吸收的減少，同時也表示木材收縮與膨潤的降低，如下表 4。在 1106 cm^{-1} 表示 C-O 的增加是木材在不同溫度熱處理過程中有不同的反應發生，可表示為生成醇類與酯類，也可反過來說，半纖維素和木質素的氫氧基形成酯類的鍵結。1373 cm^{-1} 跟白樺的 1320 cm^{-1} 比起來，不謀而合，也明顯的下降。與上述 1507 cm^{-1} 和 1106 cm^{-1} 相反，C-O carbonyl band 在 1244 cm^{-1} (cleavage of acetyl groups in the hemicelluloses)因熱處理而減少，形成碳酸(carbon acid)。1736 cm^{-1} 降低，cleavage of the acetyl side chains in hemicelluloses。暫時的上升跟降解副產物生成有關，像是羧酸(carboxyl acids)。這些酸會降低半纖維素的聚合度，因為這些酸會催化水解反應。895 cm^{-1} (asymmetric ring stretching band of cellulose)在超過 200 $^{\circ}\text{C}$ 時開始降低，是半纖維素的熱降解(解聚反應)導致的下降。(Kocaefe *et al.*, 2008)

表 4、白楊木樣本吸收峰面積標準化隨熱處理最大處理溫度之變化及其持溫時間。
(以於 2910 cm^{-1} 代表 C-H 脂肪族拉伸強度之峰面積做為標準化參考值(A/A_{2910}))

Table 4. Evolution of the normalised area adsorption peaks Aspen samples with maximum thermal treatment temperature and holding time. *The area of the peak of the C-H aliphatic stretching around 2910 cm^{-1} was used for normalization(A/A_{2910}) (Kocaefe *et al.*, 2008)

peak(cm^{-1})	25	120	160	200	220	230	220 °C 45min
1507	0.061	0.105	0.087	0.100	0.105	0.110	0.130
1244	0.419	0.438	0.373	0.371	0.324	0.321	0.311
1106	0.012	0.071	0.079	0.091	0.084	0.078	0.080

Yildiz 等人(2007)金葉東方雲杉(*Picea orientalis*)和東方水青岡(*Fagus orientalis*)作為試材，利用 FTIR 來研究木材經 150、180、200 °C，以 1、10 hr 熱處理後的結晶變化。結果顯示木質素降解的最低極限為 220 °C，產物出現酚類化合物，如香草醛(vanillin)、松柏醛(coniferaldehyde)、丁香醛(syringyl aldehyde)。半纖維素以及不整齊排列之纖維素轉化，使得結晶度下降。在 120–160 °C 區間的熱處理，結晶度在溫度前段下降但後段及整體是增加的。可以這麼說，在木材試材內的纖維素，結晶度隨熱處理降解而相對地增加。當 240 °C 時聚合度下降時纖維素的結晶結構有明顯分解。對其 FTIR 光譜各吸收峰有以下表 5 整理：

表 5、金葉東方雲杉(*Picea orientalis*) 東方水青岡(*Fagus orientalis*)熱處理之 FTIR
吸收峰強度變化整理

Table 5. Summary of heat-treated spruce and beech absorption intensity change by
FTIR detecting. (Yildiz *et al.*, 2007)

peak(cm^{-1})	assignment	absorption intensity
1740	O valance vibration of COOH	+
1635	adsorbed water	-
1430	CH ₂ scissoring	-
1370	CH bending	+
1280	CH deformation	-
670	C-OH out of plane bending mode	-

Popescu 等人在 2011 年以 FTIR 分析熱處理木材，非以單一吸收峰做判斷，而將不同吸收峰分組做判斷，表示不同結構影響，有以下表 6 整理：



表 6、FTIR 光譜吸收峰與其化學結構對照表(Popescu *et al.*, 2011)

Table 6. Summary of assignments indicated to a set of FT-IR spectroscopy.

peak(cm^{-1})	assignment
3591/3579	absorbed water weakly bound and intramolecular hydrogen bond in a phenolic group in lignin
1595, 1510, 1270	C=C/C-O stretching or bending vibrations of different groups from lignin.
1460, 1425, 1335, 1220, 1110	characteristic C-H, C-O deformation, bending or stretching vibrations of different groups for lignin and carbohydrates.
1735	C=O stretching vibration of carboxyl and acetyl groups in hemicelluloses
1735, 1375, 1240, 1165, 1060, 1030	characteristic C=O, C-H, C-O-C, C-O deformation or stretching vibrations of different groups from carbohydrates

Populus tremula 和 *Buxus sempervirens*，用 Xenon 光劣化處理後用 FTIR 偵測其化學結構變化。用 1036 cm^{-1} (C-O stretching) 當作參考峰，KBr 用 300mg， $1800\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ 為指紋區，如表 7 整理。闊葉樹為 G lignin、S lignin 各半，針葉樹多為 G lignin，所以在 1595 cm^{-1} 的峰是否是雙峰，闊葉就有雙峰，針葉就只有單峰，原因是兩者的 G lignin 量不同的關係。

針闊最大的不同就是闊葉樹擁有大量的甲氧基(metoxyl)的官能基。這個頻帶被認為是與純粹苯環的拉伸模態有關，有學者卻認為與在苯環上具有 C-O-CH_3 所導致的苯環拉伸模態有強烈的相關。

在 1595 cm^{-1} 與 1510 cm^{-1} 兩個峰(都表示木質素的峰)也值得注意，在闊葉的 aspen 圖發現兩個峰差不多強度，由於 S lignin 具主導地位；而針葉的兩個峰比較起來， 1510 cm^{-1} 的峰較強，是由於 G lignin(trans-coniferyl alcohol)比較多。 1335 cm^{-1} 和 1316 cm^{-1} 的雙峰表示纖維素，與結晶區 I 和非結晶區有關，當 $1335\text{ cm}^{-1}/1316\text{ cm}^{-1}$ 比值愈高結晶性增加。代表纖維素 C-O-C 鍵結的光譜有稍微位移，光裂化處理完都往波數多的方向移。纖維素結晶區的光譜帶落在 1163 cm^{-1} ，而非結晶區的落在 1156 cm^{-1} 。 1335 cm^{-1} 被認為有肩峰，結晶區纖維素 I 或/和 II 的增加會使得肩峰變為雙峰 1335 cm^{-1} 與 1316 cm^{-1} 的雙峰，只表示纖維素的高結晶度的結晶區 I 含量。藉由計算 $1335\text{ cm}^{-1}/1316\text{ cm}^{-1}$ 的比值，可偵測纖維素降解，比值下降則表示結晶區纖維素 I 的含量。(Colom *et al.*, 2003)

表 7、IR 光譜於木材樣本之特徵頻帶

Table 7. Characteristic bands of the infrared spectra of the wood samples studied (Colom *et al.*, 2003)

wavenumber (cm^{-1})	assignment
1740	C=O stretching of acetyl or carboxylic acid
1610-1595	C=C stretching of the aromatic ring (lignin)
1510	C=C stretching of the aromatic ring (lignin)
1465	asymmetric bending in CH_3 (lignin)
1426	CH_2 bending (cellulose)
1385	conformational changes in the glycosidic bridge
1335	OH in plane bending (cellulose)
1316	CH_2 wagging
1158-1162	Asym. bridge C-O-C stretching (cellulose)
898	Asym., out of phase ring stretching (cellulose)

2.3 木材之遲滯現象

2.3.1 木材遲滯現象原理探討

原磁滯現象(magnetic hysteresis)是具鐵磁性(ferromagnetism)之物理材料在磁化與去磁過程中所具有的特殊現象，磁化過程為鐵磁性材料受一外加磁場後，材料內原子之偶極子(dipole)順磁場排列，即便將外加磁場撤離後，鐵磁性材料依舊保持部分排列，完成磁化。去磁則外加一反向磁場，外加磁場強度與材料受感應強度兩者為非線性關係，將此關係製圖可得 S 型封閉迴路，如圖 12，稱之為磁滯曲線(Hysteresis loop)。

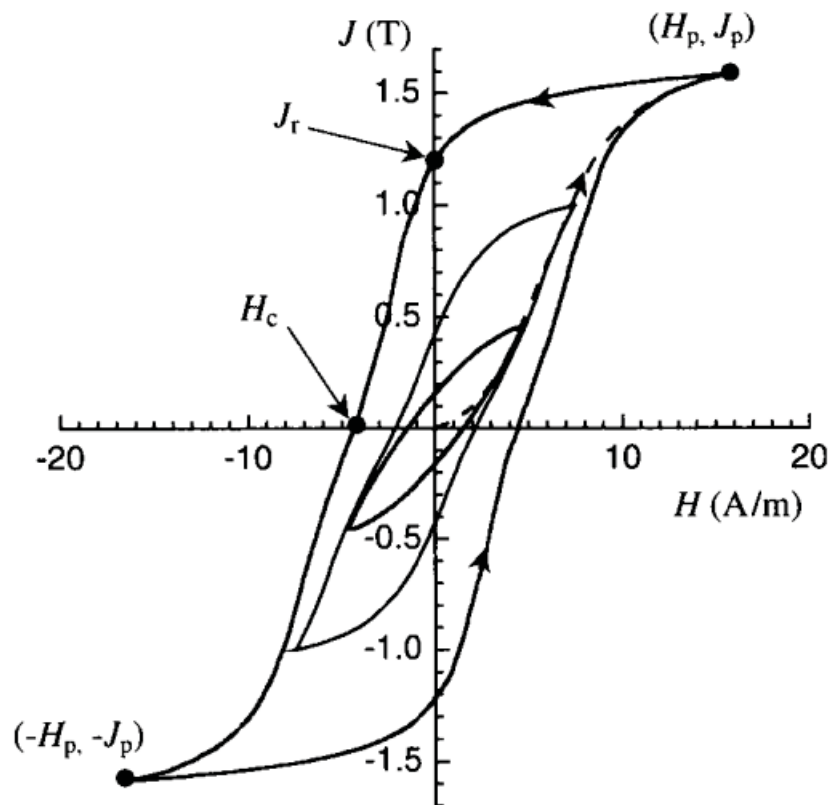


圖 12、磁滯曲線

Fig 12. Hysteresis loop. (Bertotti and Isaak, 2005)

而木材為多孔性且具異方性之高分子材料，其吸脫濕曲線也有與之類似現象，木材組織隨空氣中相對濕度有吸濕以及脫濕之水分平衡現象。在相同的相對濕度下，木材達水分平衡後之含水率應相同，其實不然。若相對濕度是從高降至該相對濕度，木材進行脫濕(乾燥)到一平衡含水率，並不會相等於相對濕度從低升高至該相對濕度，木材進行吸濕到的另一平衡含水率，即兩平衡含水率不相同。在同一吸對濕度下，脫濕所達的平衡含水率較吸濕所達的平衡含水率高。將相對濕度與木材平衡含水率兩者關係做圖，可得木材吸脫濕之遲滯曲線圖(圖 13)。

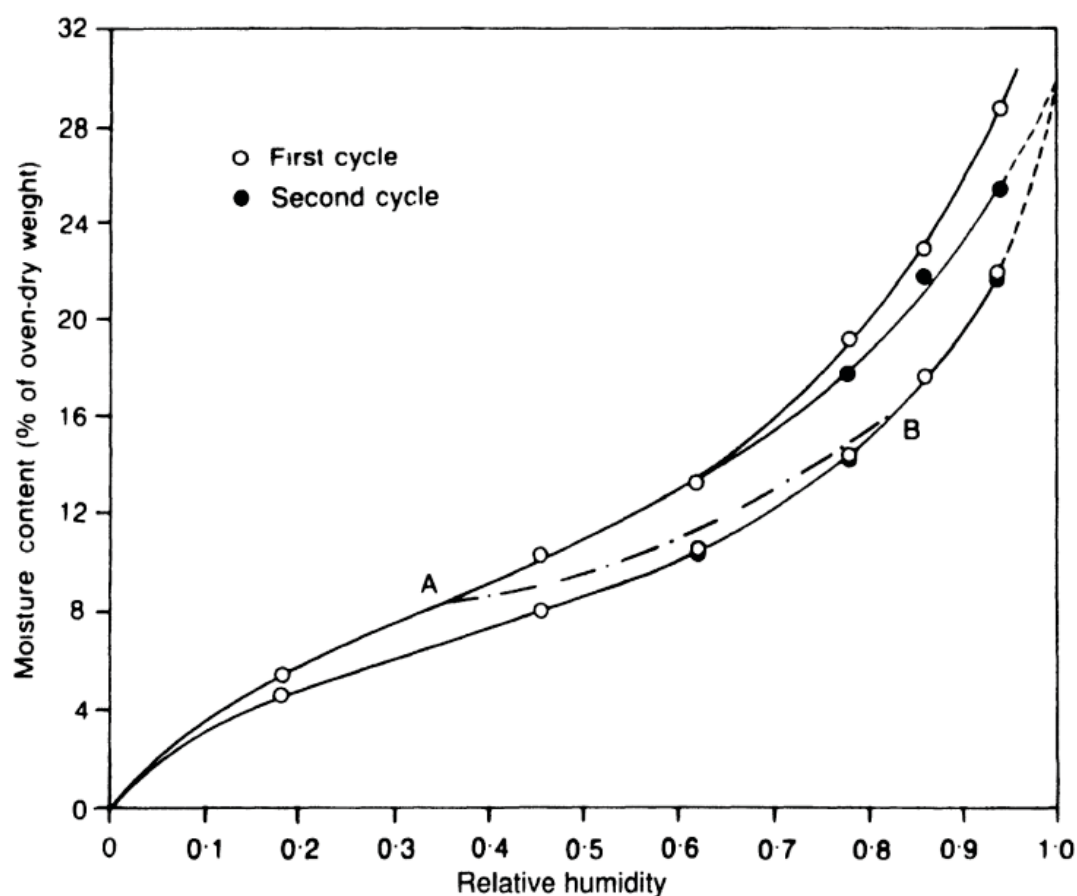


圖 13、花旗松於溫度 32.2 °C 之吸脫濕遲滯曲線

Fig 13. Sorption hysteresis curves for Douglas fir at 32.2 °C. (Walker *et al.*, 1993)

木材在相對溼度為 100%時的含水率介於 20–50%間，多數樹種落在 28–30%區間內。在纖維飽和點時細胞壁保存盡可能大量的水，細胞腔基本上不含水。

當細胞壁吸水會導致木材開始膨脹。比纖維飽和點再多的水會以毛細管力存在於細胞間隙中，但不會有尺寸上的變化。(Rowell and Banks, 1985)

若將木材以熱處理方法改質，使之尺寸安定性、穩定性都提升，較不易受水分影響，利用量測處理前後木材的遲滯現象，觀察其由於熱處理而受到的變化程度，是為一項重要的判斷指標。(Korkut and Budakci, 2010)

2.3.2 木材遲滯現象研究方法－一般傳統方法

一般吸濕性試驗依照中華民國國家標準 CNS6715 O2025 之木材吸濕性試驗法(Wood determination of hygroscopicity)–單面吸濕試驗：將待測木材製作成 $30 \times 30 \times 60$ mm 兩面橫切面之直方體。步驟如下：

1. 預備乾燥：於室溫下置入密閉容器預備乾燥至含水率 10 % 以下。
2. 第一階段：先移至溫度 40 ± 1 °C、相對濕度 75 ± 2 % 之恆溫恆濕箱達質量平衡後，測定其質量與基準線長度，計算吸濕面積。
3. 第二階段：移至 40 ± 1 °C、相對濕度 90 ± 2 % 之恆溫恆濕箱裡，達平衡後再行量測質量與基準線長度。置入恆溫恆濕箱前增加一前處理，以熔點 70 °C 石蠟或有相同耐濕效果之材料包覆試材，包覆前後量其質量。在置入恆溫恆濕箱後第 6、24、72(必要時)小時，量測其質量。
4. 試驗結果計算：吸濕量(g/cm^2)。

以上述可得木材含水率與相對濕度的關係，或是計算木材所吸收水分之體積與相對濕度的關係，製圖成木材吸脫濕之遲滯曲線圖。

2.3.3 木材遲滯現象研究方法－動態水分吸附法

除以傳統方法分析水分吸附外，相同可分析的一項新技術為動態水分吸附法，

動態蒸氣吸附設備(dynamic vapour sorption apparatus, DVS)(圖 14)以重量分析法(gravimetrics)來測定粉末狀的樣本吸取液體的時間與吸收量，液體多以水份為主，少部分以有機液體測定，測定之時間可進而轉換為吸收水分之速率，主要數據輸出為吸脫濕曲等溫線(water sorption isotherms)。

如圖 14，DVS 裝置內有 2 個載盤，其一用來裝測定樣本粉末，另一載盤則裝對照組，載盤被懸吊並連接到內裝設的卡恩高靈敏微量天平(Cahnultra-sensitive microbalance)上，可偵測到最小千萬分之一的質量變化，所有載盤皆在裝設有恆溫控制的試驗槽中，並通以穩定乾燥氮氣，或是水蒸氣與氮氣蒸氣混和的氣體，來維持試驗槽中所設定的相對濕度，預設相對溼度上升(吸濕)程序(0、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、85、90、95 RH%)，下降程序(脫濕)不低於相對濕度 0 % (relative humidity, RH)，所有吸濕以及脫濕程序都恆定在 25 °C 中執行，此設備會持續維持目標相對濕度，直到樣本含水率每分鐘改變(dm/dt)少於 0.002 %/min 超過 10min 時才會執行下一個目標相對濕度。

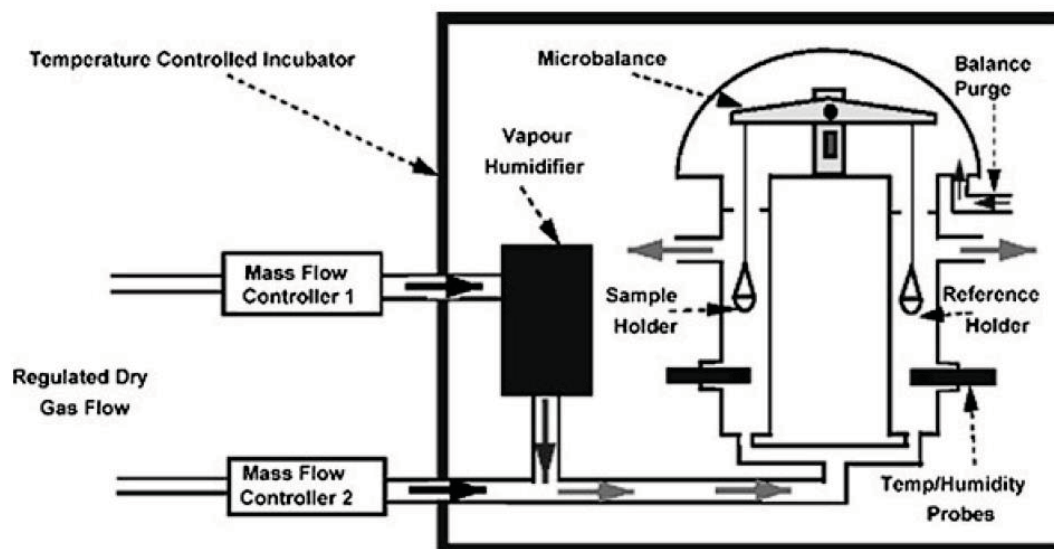


圖 14、動態蒸氣吸附基本原理示意圖

Fig 14. Diagram showing the basic working principles of the surface measurement systems dynamic vapor sorption apparatus. (Xie *et al.*, 2010)

實際上，這並非等於已經達到真實平衡值，但平衡含水率數值在無限的時間下公認為真實平衡值。執行時間、目標相對溼度、真實相對濕度以及樣本值都在執行過程中被記錄下來。由於溫度以及濕度的穩定很重要，而實驗進行中溫度與濕度常常被非預設所指定的值，故在非常靠近載盤的旁邊架設偵測溫度以及濕度的探針(probes)隨時偵測回饋，可增加實驗穩定性。一旦樣本被小心地放在預先清洗過的載盤上後，實驗槽關閉並關緊，直到載盤靜止不再晃動後，即提高濕度直至 90 %使所有在槽中或是在載盤上靜電消失，一旦超過 90%後會自動降到預設值 30 %並開始執行，在執行前儀器會從 0%開始，每當樣本重量等同預設 dm/dt 之參數並穩定時產生一段乾燥曲線，整個吸脫濕的程序執行完所產生的曲線即為圖 15。

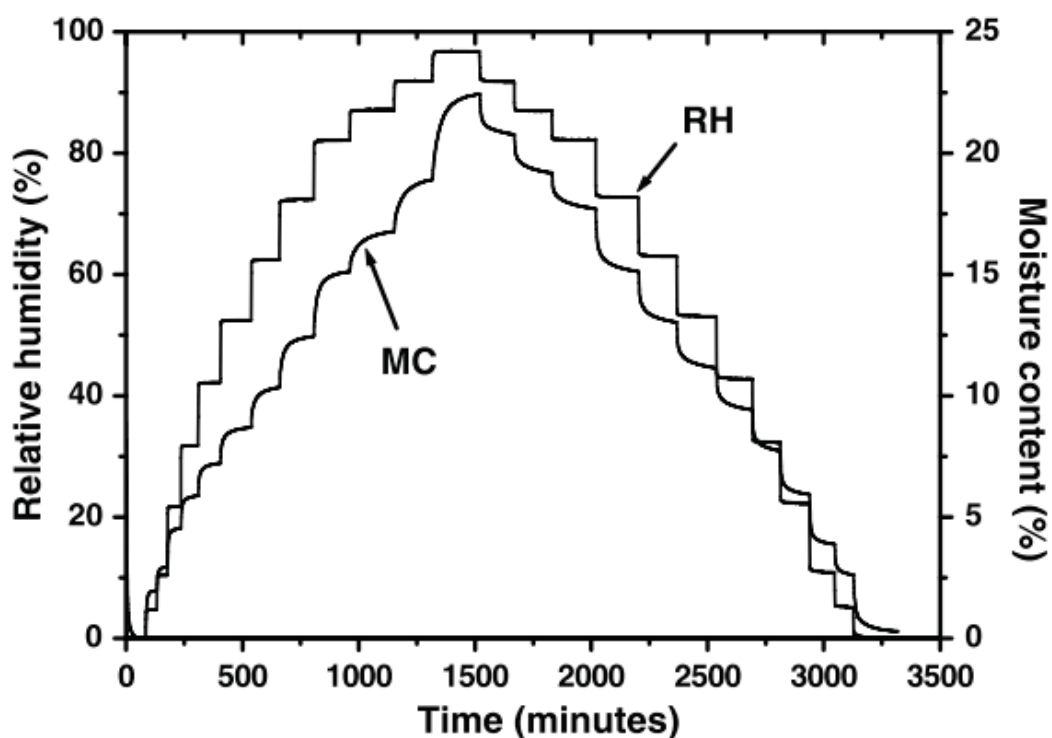


圖 15、典型恩氏雲杉(Sitka spruce)於 24.1 °C 下吸脫濕表現

Fig 15. Plot showing data from a typical DVS isotherm run for Sitka spruce at 25 °C.

(Xie *et al.*, 2010)

在圖 16 可見樣本隨時間變化之含水率以及相對濕度，所謂曲線是由這一個一個資料點所組成，由圖可見相對濕度在 0–4.8% 升高，接著 4.8–10.4% 時再升高，而樣本含水率是連續變化，樣本暴露在給定的相對濕度下無限的時間，含水率是一條逼近上述條件下達平衡含水率的漸進線。由於相對濕度並非連續變化，材料的反應也不會是連續變化，每一階的相對濕度會持續至少數分鐘轉換，而這影響到資料點嘗試去擬合動能公式的理論值。

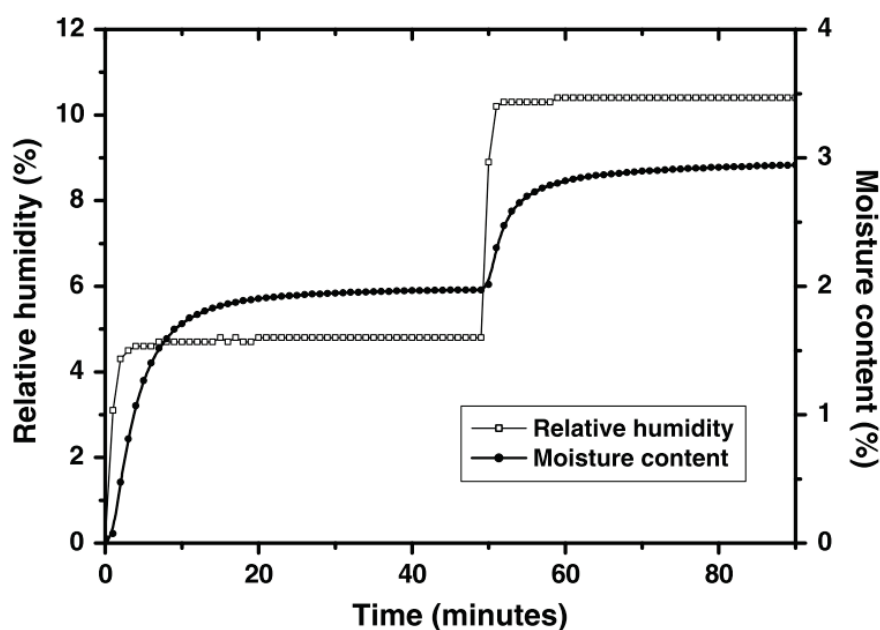


圖 16、思式雲杉於 24.1 °C 下經時吸濕動能

Fig 16. Adsorption kinetics curve for Sitka spruce at 24.1 °C showing change in sample moisture content and relative humidity against time. (Xie *et al.*, 2010)

動態水分吸附法有助於分析聚合物的水分吸附以及滲透特性，對於許多行業都相當重要，例如廢水處理(waste water treatment)、氣體或空氣脫水(gas/air dehydration)如空調等、製藥(pharmaceuticals)、食品保存(food preservation)，以及包裝(packaging)(Schult, 1996)。由於其以重量變化方式分析且精密度高，相較於其他材料，對於粉末狀的材料應用較廣，在藥學方面有大量應用，分析藥粉對於水分吸附的性質，藥粉保存、穩定性等等。(Rahman, 2007)

(Xie *et al.*, 2011)研究中，以動態水分吸附儀測定木材經戊二醛(glutaraldehyde)處理前後的性質比較，圖 17 顯示在暴露在指定的相對濕度下木粉樣本改變自身的相對濕度所產生逼近平衡含水率的漸進曲線，圖 17 a、圖 17b、圖 17c、圖 18d 分別為未處理、處理後重量增加百分率為 0.5 %、處理後重量增加百分率為 8.6%、處理後重量增加百分率為 20.9 %，顯示含水率量測值(measured moisture content, MC)以及改質後含水率(reduced moisture content, MC_R)，可見處理後的含水率 MC 以及改質後的含水率 MC_R 隨著 WPG 增加皆有明顯下降，且 MC < MC_R，並隨 WPG 增加而有更顯著的差異，

圖 18 表示為各目標相對濕度下量測值增減圖，圖 18 a 為含水率量測值變化量(Δ EMC)；圖 18 b 為達到平衡時所需時間；圖 18 c 為吸脫濕速率，橫軸從最左到最右為相對濕度最低 0 % RH 到最高 95 % RH，的所有圖皆可分成兩個部分，從中一分為二，左側為吸濕程序，越往左相對濕度越高，也就是越吸濕；右側則相反為脫濕程序，越往右表示相對濕度越低，也就是越脫濕。將圖 18a 的含水率變化量(Δ EMC)除以相對應圖 18b 的平衡時間即可得圖 18c 的吸脫濕速率值。

藉由圖 18 可以明顯得知平衡時間隨著處理量增加而縮短，但執行時間除了與處理量有關外，也需要考量樣本本身在 DVS 中所使用的質量，雖然量測的樣本值量大約只有 20 mg，但在執行之間還是會些微的變化。為了要比較木粉達到指定相對濕度的平衡含水率所需花費的時間，數據需要再以所使用的樣本質量進行標準化(圖 18b)，此外，也計算在每個指定的相對濕度下吸濕等溫線的濕度增量以及脫濕等溫線的濕度減量並繪圖(圖 18a)。圖中顯示所有在相對濕度是 5% 之下，濕度增量皆為減少，但平衡時間是相對較短的，而且幾乎維持恆定在相對濕度 5–20 % RH 範圍內，導致吸濕速率下降。

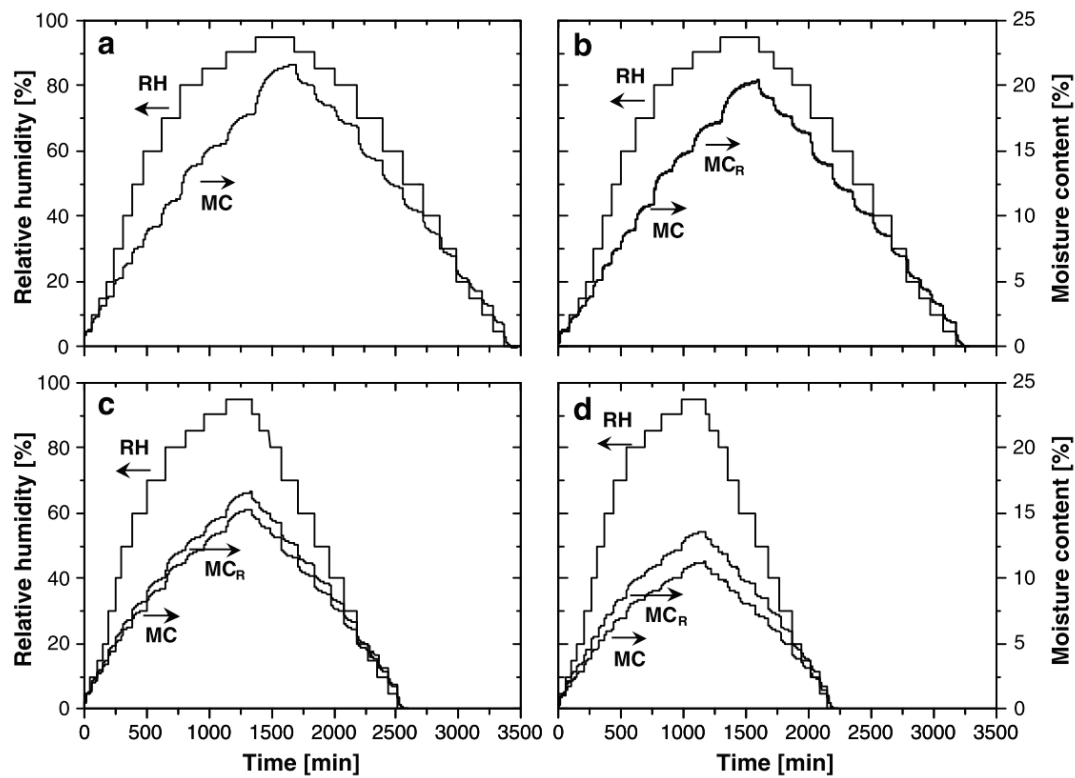


圖 17、逐步執行吸濕程序之目標相對濕度下之含水率量測值(MC)以及改質後含水率(MC_R)

(a. 未處理木材;b. 處理後重量增加百分率 0.5 %;c. 處理後重量增加率為 8.6 %; d. 處理後重量增加率為 20.9 %)

Fig 17 Measured moisture content (MC) and reduced moisture content (MC_R) of wood during the sorption run under stepwise target relative humidity (RH).

a.Untreated control, b. treated to WPG of 0.5%, c. treated to WPG of 8.6%, d. treated to WPG of 20.9%.(Xie *et al.*, 2011)

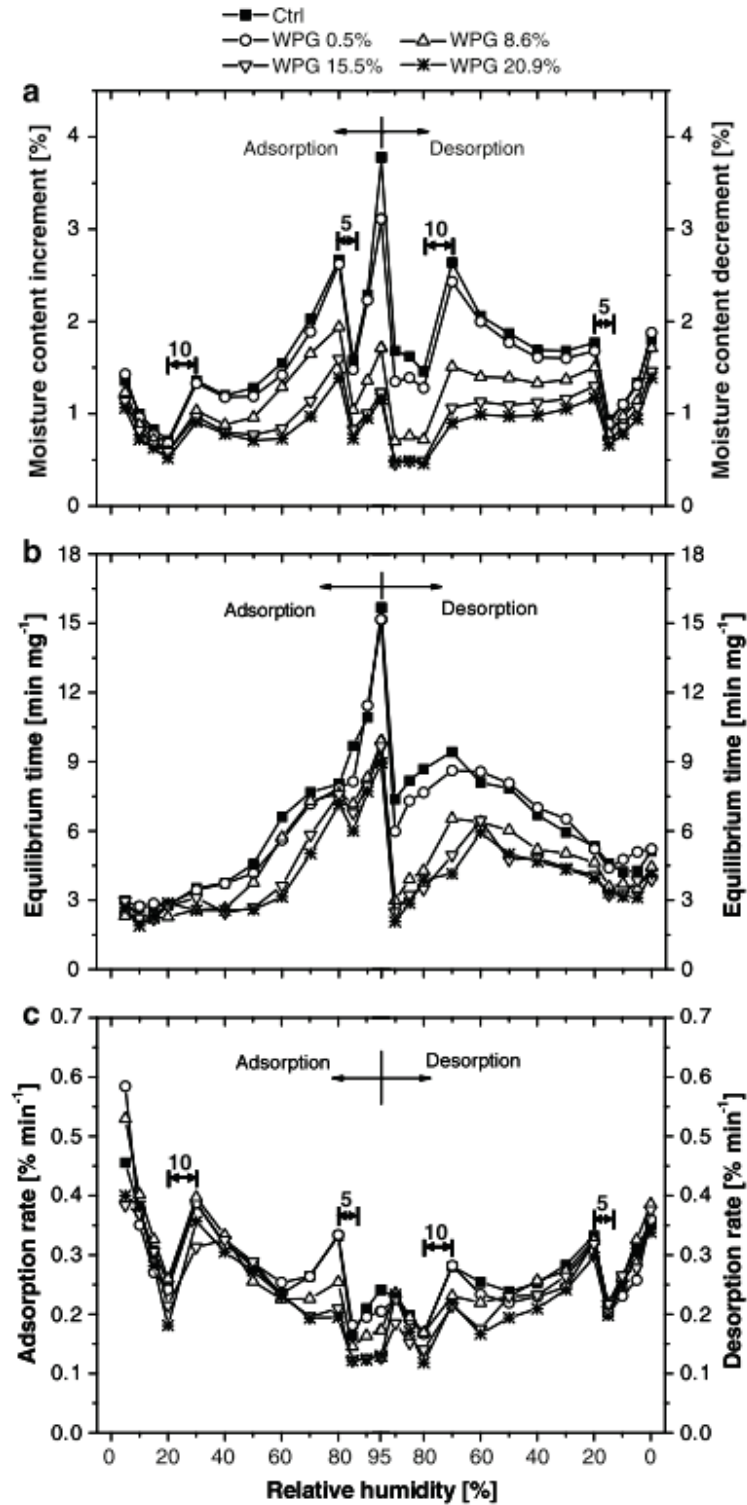


圖 18、各目標相對濕度下量測值增減圖(a. 含水率；b.平衡時間；c.吸脫濕速率)

Fig 18. Moisture content (MC) increment and decrement (a), equilibrium time (b), and moisture adsorption and desorption rate (c) of untreated and treated wood at each given RH level over the full RH range. (Xie *et al.*, 2011)

為比較木粉處理前後之吸附性差異，木粉吸脫濕等溫線與含水率測量值以及改質後含水率重疊，無論有無經過處理的木粉之吸附曲線皆呈現典型的 S 形曲線 (圖 19)。

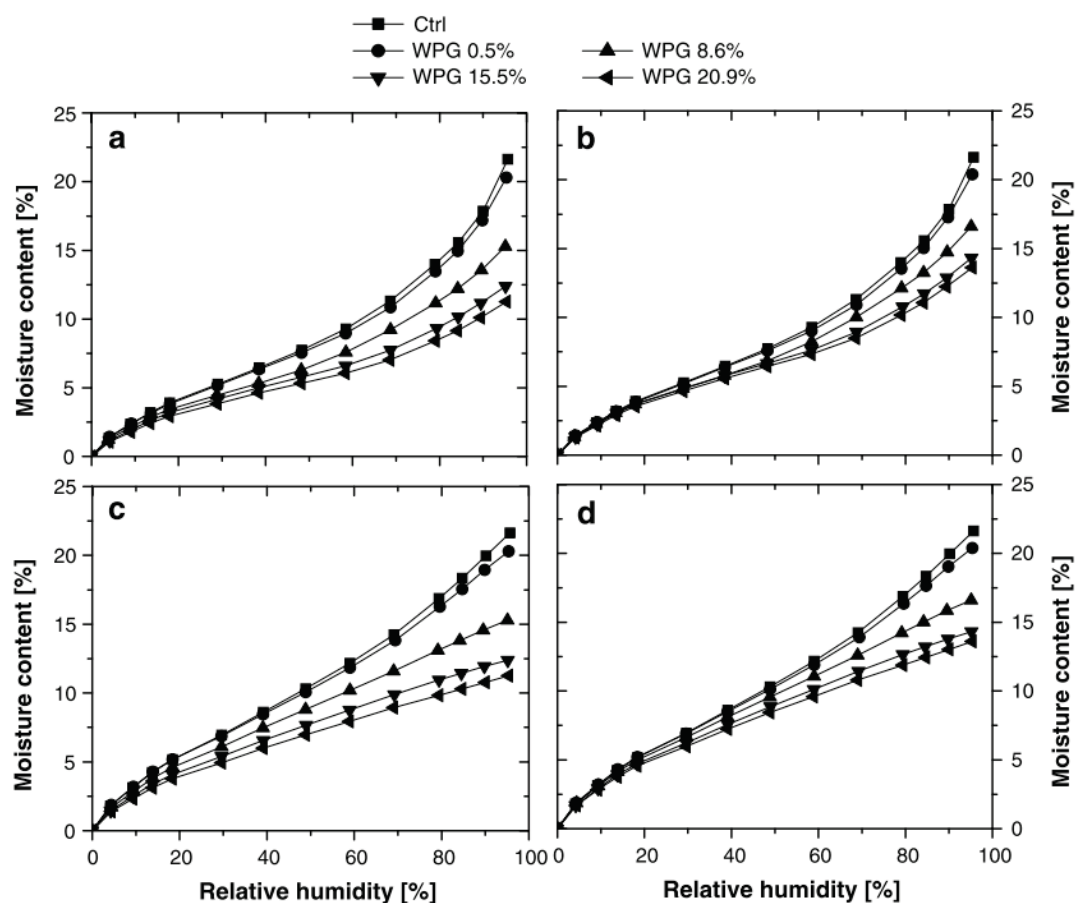


圖 19、木粉吸脫濕曲線 (a.木粉吸濕之含水率量測值；b.木粉吸濕之改質後含水率；c.木粉脫濕之含水率量測值；d.木粉脫濕之改質後含水率)

Fig 19. Moisture adsorption (a, b) and desorption (c, d) behaviour of wood. (Xie *et al.*, 2011)

圖 20 為木粉吸脫濕曲線，表現分別在吸濕以及脫濕情況下之含水率量測值以及改質後含水率的值之磁滯曲線變化(本研究結果定義為遲滯差)。在相同曝露的過程下，有經過改質的木粉(圖 a)比未經過改質木粉(圖 b)的吸收磁滯曲線下降，隨改質處理量(WPG)增加吸附量，而磁滯現象有下降量增加的現象，在高處理量的狀況下甚至超過吸濕的範圍。

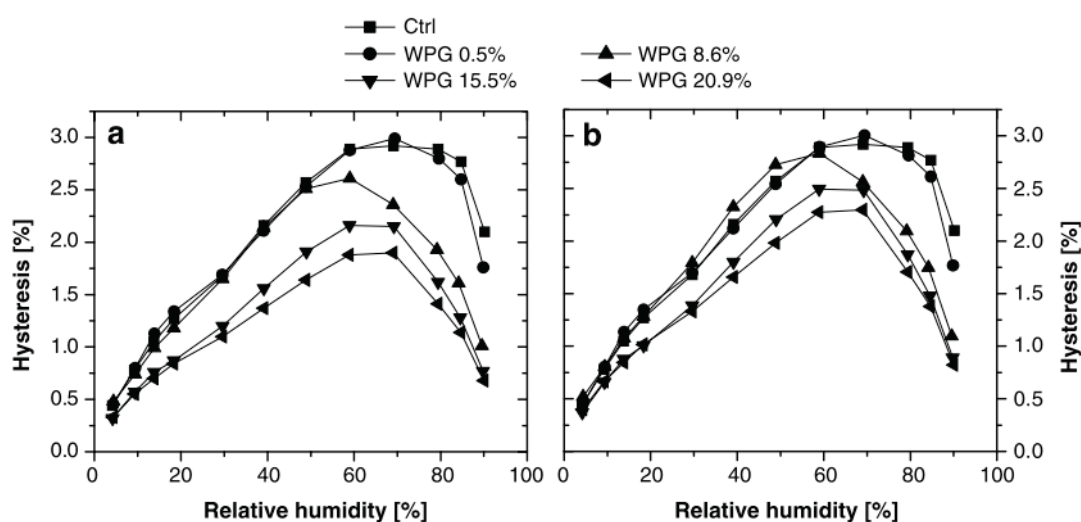


圖 20、吸附程序中未處理以及處理後木粉之磁滯差 (a. 以含水率量測值計算；b. 以改質後含水率計算)

Fig 20. Hysteresis of untreated and modified wood during the sorption process. (a. Calculated from measured moisture content, MC; b. calculated from reduced moisture content, MC_R) (Xie *et al.*, 2011)

木粉吸脫濕曲線可見，不管是含水率量測值(MC)還是改質後含水率(MC_R)隨相對濕度(RH)增加而上升，而上升值隨處理量(WPG)增加而下降，若分別比較含水率量測值(MC)與改質後含水率(MC_R)的話，含水率量測值(MC)所上升的幅度相對改質後含水率(MC_R)來的小，圖 21 即是證據，圖 21 將吸附程序中原本圖 19 中吸脫濕曲線底下面積做計算，以控制組的吸脫濕曲線下的面積當作是 100 %，進而計算不同處理量的吸脫濕曲線下的面積與控制組比較，其面積變化的百分比即為等溫線包絡面積變化率。

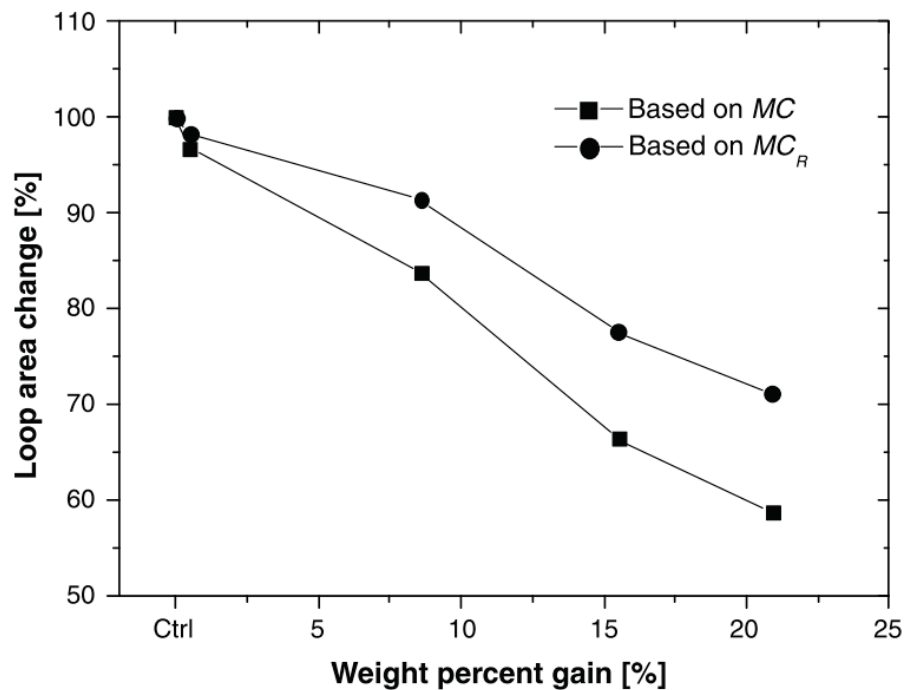


圖 21、吸附程序中遲滯曲線包絡面積隨重量增加率之變化率

Fig 21. Change of isotherm loop area of wood modified to different weight per cent gain (on the basis of area of untreated wood) during the sorption process. (a Calculated from measured moisture content, MC; b calculated from reduced moisture content, MC_R.) (Xie *et al.*, 2011)

圖 22 中顯示在相同的相對濕度下比較吸附等溫線吸濕增加量以及脫濕減少量(本研究結果皆定義為遲滯比)，顯示在相對濕度 5–70 % RH 範圍內吸濕增值皆小於脫濕減值，超過 70 % RH 時則吸濕增值皆高於脫濕減值，尤其是在最高相對濕度 95 % RH 時更是明顯。

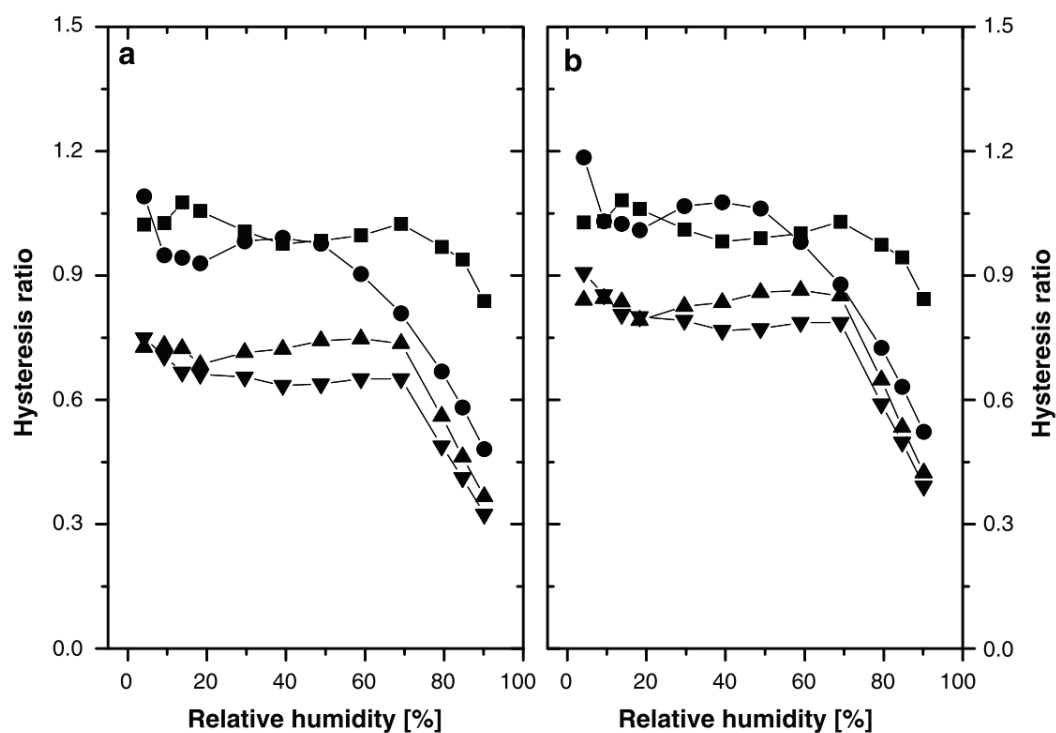


圖 22、吸附程序中相對濕度未處理及處理組之磁滯比 (a. 以含水率量測值計算；b. 以改質後含水率計算)

Fig 22. Hysteresis ratio of modified wood to untreated control at given RH level during the sorption process. (a. Calculated from measured moisture content, MC; b. calculated from reduced moisture content, MC_R) (Xie *et al.*, 2011)

圖 23 表示吸濕程序下之含水率增量脫濕程序下之含水率減量(ΔEMC)，可與圖 18 對照，表示在 RH 小於 80% RH 前，吸濕程序下之含水率增量小於脫濕程序下之含水率減量。RH 大於 80% RH 後則相反，兩條曲線於 80% RH 相交。

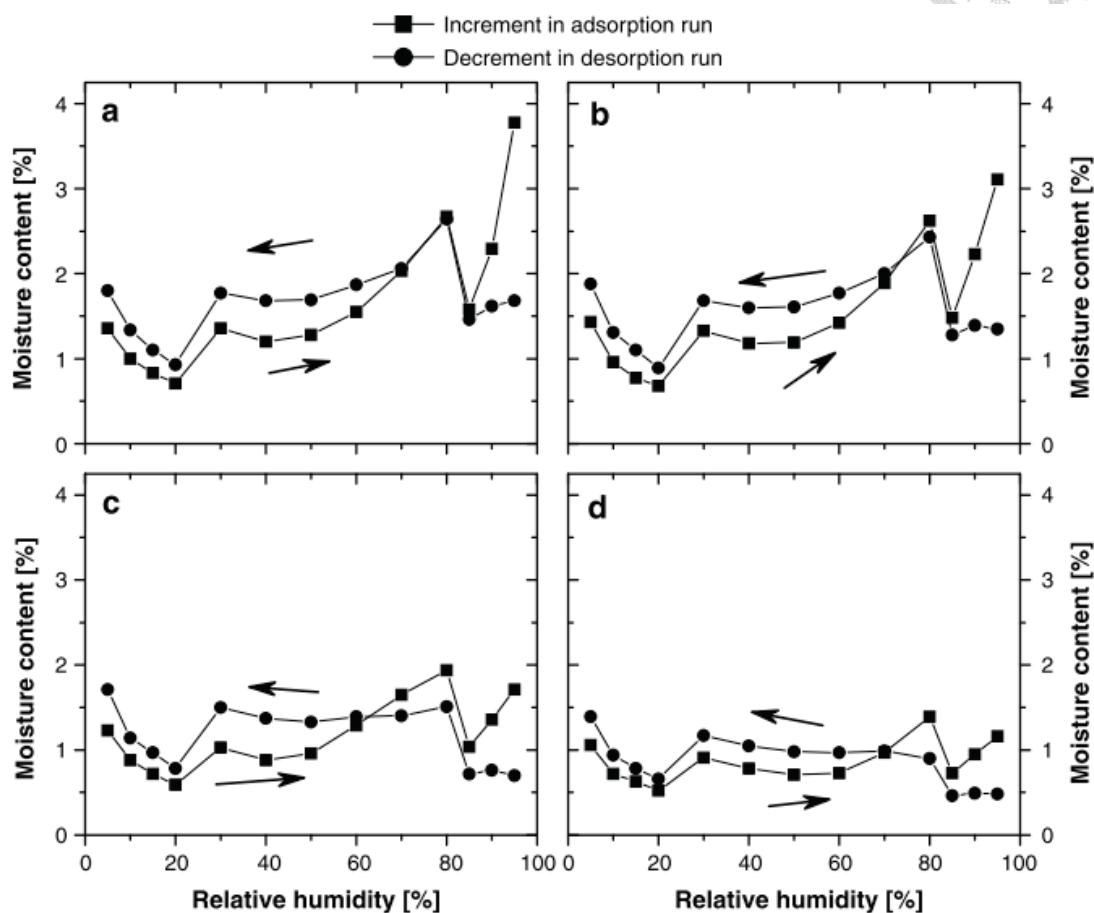


圖 23、於吸濕程序下之含水率增量(箭頭方向，5–95% RH)與脫濕程序下之含水率減量(箭頭方向，95–5% RH) (a.未處理；b. 化學改質處理後 WPG 0.5%；c. 化學改質處理後 WPG 8.6%；d. 化學改質處理後 WPG 20.9%)

Fig 23. Moisture increment in the adsorption run (arrow direction, RH from 5 to 95%) or moisture decrement in the desorption run (arrow direction, RH from 95 to 5%) of untreated and treated wood at each RH level. (a. Untreated control, b. treated to WPG of 0.5%, c. treated to WPG of 8.6%, d. treated to WPG of 20.9%) The moisture content is derived from the modified wood (MC). (Xie *et al.*, 2011)

2.4 模型分析

以數值方法分析實驗結果，可對於深入探究圖形表現、物理意義以及數值細部比較上以及分析上更為便利。以下為兩種分別針對遲滯曲線以及動態水分吸附結果的模型文獻研究結果。



2.4.1 遲滯曲線之模型分析—GAB 模型

GAB(Guggenheim-Anderson-de Boer)模型用來表示吸濕以及脫濕等溫線(合稱遲滯曲線)，此數值模型共 5 個參數，其中 3 個待求參數(式 1)。3 個待求參數可由最小平方法擬合遲滯曲線之實驗值求得，可直接以此 3 個參數表示或輸出遲滯曲線。此模型被大量應用在食品科技上，由於比起傳統運用在物理吸附的 BET 模型(Brunauer-Emmett-Teller)，GAB 模型所適用的分壓範圍更大(Timmermann, 2003; Prothon and Lília, 2004; Ricardo *et al.*, 2011)。

以物理意義上，參數 $V_{ads}(\text{cm}^3/\text{g})$ 表示每公克絕乾木材吸水容積值；參數 $V_m(\text{cm}^3/\text{g})$ 表示每公克絕乾木材單層吸著水之吸水容積值；參數 c 與分子自由焓(於單層吸著水-於上層吸著層水)有關(an energy constant related to the difference of free enthalpy of water molecules in the upper sorption layers and in the monolayer)；參數 k 與水之自由焓(於純水-於上層吸著層)有關(related in turn to the difference of free enthalpy of water molecules in the pure liquid and the upper sorption layers)；參數 $RH(\%)$ 表示相對濕度百分比值。(Timmermann, 2003; Bratasz *et al.*, 2012)

以圖形意義上，參數 c 可表示遲滯曲線約在 30 % RH 左右曲線彎曲段(knee)之明顯程度；如參數 k 可表示遲滯曲線在中段持平上升以後接到後段陡升間(約在 80 % RH 以上)的曲率程度(圖 24)。

可再以其中之 $V_m(\text{cm}^3/\text{g})$ 計算單層吸著水比表面積 $S_{GAB}(\text{m}^2/\text{g})$ (式 2)。參數 $M(\text{g}/\text{mol})$ 表示水的莫耳分子量；參數 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 表示水密度；參數 L 表示亞佛加厥(Avogadro's number)；參數 $\sigma(\text{nm}^2)$ 表示單個水分子在全部單分子層之平均面積。(Bratasz *et al.*, 2012)

$$V_{\text{ads}} = \frac{V_m \times c \times k \times \frac{RH}{100}}{\left(1 - k \times \frac{RH}{100}\right) \left[1 + (c-1) \times k \times \frac{RH}{100}\right]} \dots \dots \dots \text{式 1}$$

$$S_{\text{GAB}} = V_m \times \rho \times L \times \sigma / M \dots \dots \dots \text{式 2}$$

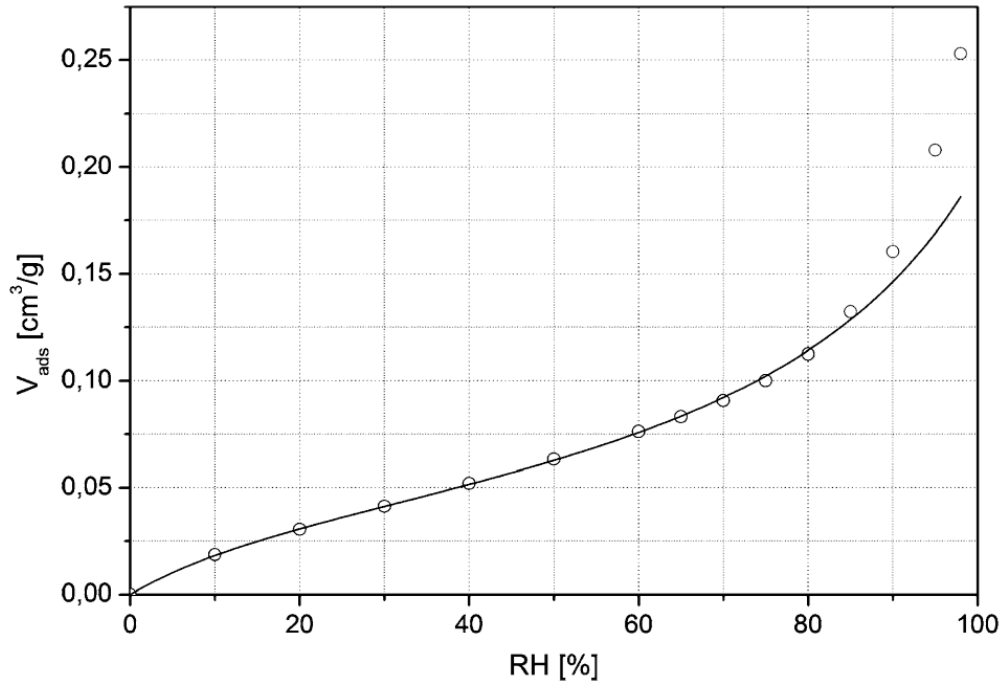


圖 24、以較實驗值與以最小平方方法擬合 GAB 模型之擬合值之椴木水分吸脫濕之曲線

Fig 24. The experimental data for water vapour sorption by lime wood are compared with the curve calculated from the least-square regression of data to the GAB isotherm. (Bratasz *et al.*, 2012)

根據 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)對於物理吸附等溫線分類，可主要分為六大類。表現在木材之物理吸附等溫線為水分吸附產生之遲滯曲線，依照 IUPAC 之分類定義，可判斷其歸屬於第五類(type IV)(圖 25)。第五類物理吸附等溫線特徵在於其遲滯曲線，發生在中孔(mesopore)的毛細管凝縮現象，以及在高分壓(p/p_0)範圍下之吸收限制。曲線前段表現單分子層與多分子層吸附現象，可對應到第二類(type II)之曲線(圖 25)。第二類與第四類曲線當

中箭頭指向處(B 點)視為單分子層水與多分子層水之轉換點，B 點前為單分子層逐漸吸附完全，B 點後開始多分子層的吸附。當固-液間大於液-液間的交互作用時發生第二類以及第四類吸附等溫線。以 BET 模型適用第二類以及第三類(type II、III)之物理吸附等溫線(Sing *et al.*, 1985; Timmermann, 2003; Kitagawa *et al.*, 2004; Zapata *et al.*, 2014)。

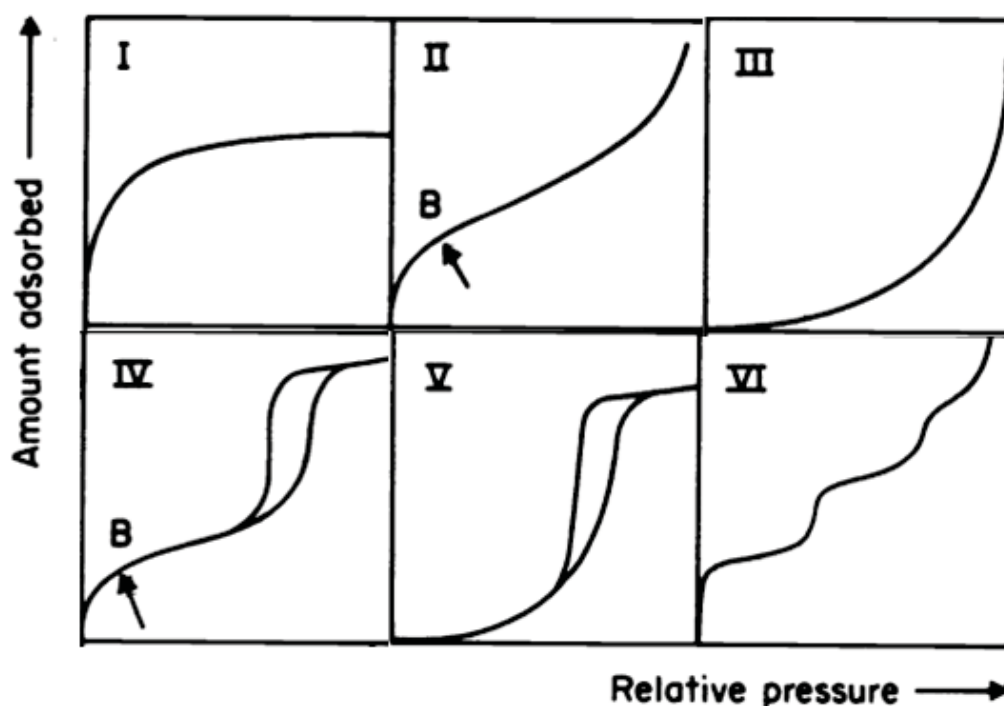


圖 25、物理吸附等溫線類型

Fig 25. Types of physisorption isotherms(Sing *et al.*, 1985)

2.4.2 動態水份吸附結果之模型分析-PEK 模型

為進一步探討木材內水之移動，除探討單層水吸收外，可進一步探討單層水以及多層水之交互關係。吸脫濕為水進出木材之表現，吸濕之時水自微小孔洞進到木材組織間，製造出新的內部表面；而脫濕時，水離開有如袋口的木材組織過程中產生時間延遲，產生遲滯現象。以 PEK(The Parallel Exponential Kinetic model)

模型分析動態水分吸附法之實驗結果，能夠將每吸濕/脫濕階段含水率變化量之曲線拆解成 2 條曲線，分別為快速曲線(fast curve)及緩慢曲線(slow curve)，以區分在組織內部表面(快速曲線)以及而後新增加之內部表面(緩慢曲線)所產生的含水率變化。PEK 模型之公式內參數有特徵時間 t_1 、 t_2 ，以及特徵含水率 MC_1 、 MC_2 (式 3、圖 26)。

$$MC = MC_0 + MC_1 \left[1 - e^{\left(\frac{-t}{t_1}\right)} \right] + MC_2 \left[1 - e^{\left(\frac{-t}{t_2}\right)} \right] \dots\dots\dots \text{式 3}$$

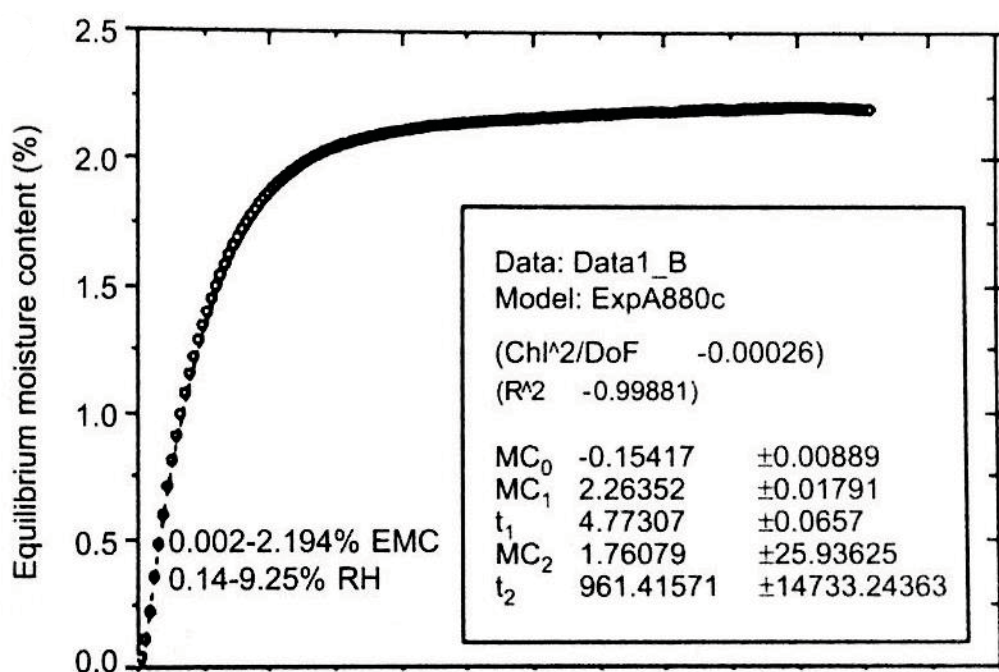


圖 26、印馬黃桐於相對濕度 0–9.25 %下吸濕數據之非線性擬合曲線

Fig 26. Nonlinear curve fit to adsorption data (25 °C) for *Endospermum malaccense* exposed to a change in relative humidity from 0 to 9.25% and results in inaccurate values of characteristic times. (Zaihan *et al.*, 2010)

第三章 材料與方法

3.1 試驗材料基本性質及前處理

3.1.1 破碎前處理

本試驗使用木材材種為大葉桃花心木(*Swietenia macrophylla*)，以昶穩公司製造型號 SM2-225 之碎木機進行木材破碎處理，將桃花心木木塊加工製成碎木粒狀。

3.1.2 熱處理

取總重約 20 g，以 16 mesh (孔徑 1 mm；ATSM No.18)篩網過篩木屑，以 105 °C 持續烘至絕乾，秤其絕乾重，將已過篩木屑分成 4 組，每組重量約 5 g，再以振華電熱公司製造之型號(CH-10T)管狀高溫爐(Furnaces)進行 3 種不同溫度(170、190、210 °C)之熱處理，秤各組重量並計算各組收率。

實驗試材共分為 4 組，除未處理組外，管狀高溫爐設定其目標溫度，每組目標溫度持溫時間皆為 1hr，其持溫溫度誤差維持在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，皆在空氣中進行加熱處理，持溫時間到達後，待管狀高溫爐冷卻至室溫時將試材自管狀高溫爐內取出，熱處理程序如圖 27。



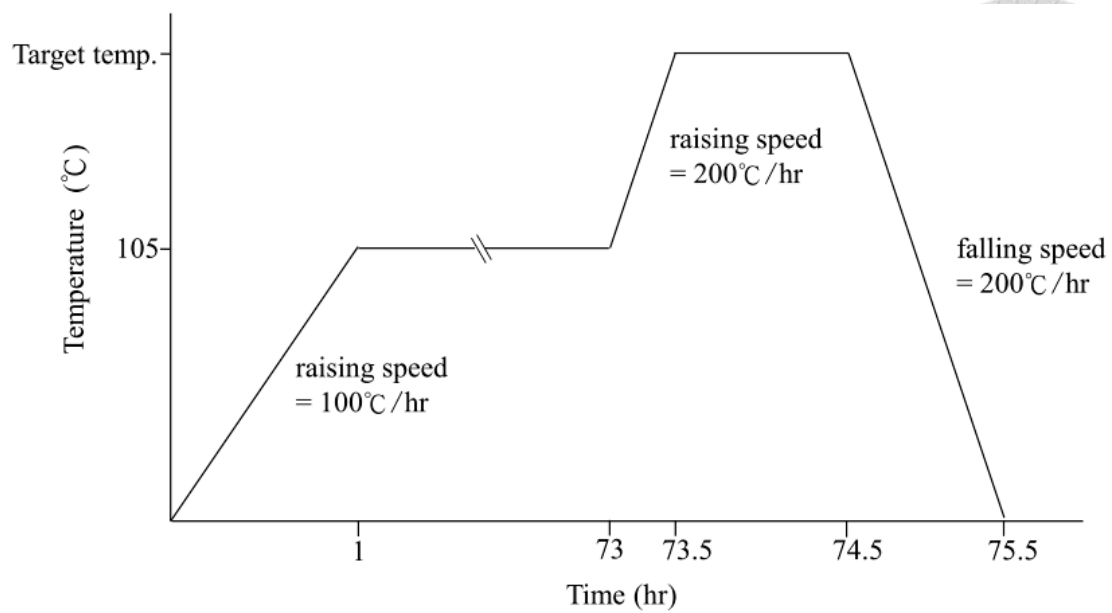


圖 27、熱處理程序圖

Fig 27. The process of heat treatment.

3.1.3 熱處理收率

以 3 種不同持溫溫度進行熱處理，測定其處理前後重量變化，並計算 170、190、210 °C 分別之收率，並繪製溫度與收率關係圖。其計算收率參考公式如式 4：

$$\text{yield (\%)} = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \dots \dots \dots \text{式 4}$$

m_0 為試材熱處理前絕乾重(g)； m_1 為試材經過熱處理後絕乾重(g)

由(Dubey *et al.*, 2012)可知其處理時間為 1hr 的放射松(*Pinus radiata*)試材中處理溫度為 160、180、210 的重量損失率依序約為 14、10、3%，經過熱處理的溫度愈高、熱處理時間愈長，重量損失愈高。

3.1.4 色差值

顏色變化以視覺能清楚辨識其深淺變化，以國際照明委員會 (Commission International de l'Eclairage, CIE) 於 1976 所建立之 L^* 、 a^* 、 b^* 值來表示顏色差異之方法。以色差計檢測其樣本之 L^* (明暗值)、 a^* (紅綠值)、 b^* (黃藍值) 等量化數據。 L^* 表示顏色明暗程度，100 為絕對白色、0 為絕對黑色； a^* 表示顏色紅綠色程度，+ a^* 數值越高為紅色程度越高，- a^* 數值越高表示綠色程度越高； b^* 為黃藍值，+ b^* 數值越高為黃色程度越高，- b^* 數值越高表示藍色程度越高。(圖 28)

再用以下公式計算顏色變化前後，相對應之色差值(color difference value, ΔE)，以數據表示其顏色變化並進行比較，色差值計算的公式如下(式 5、式 6、式 7、式 8)：其中 L_a^* 、 a_a^* 、 b_a^* 為變化後數值； L_b^* 、 a_b^* 、 b_b^* 為變化前數值。

$$\Delta L^* = L_a^* - L_b^* \dots \dots \dots \text{式 5}$$

$$\Delta a^* = a_a^* - a_b^* \dots \dots \dots \text{式 6}$$

$$\Delta b^* = b_a^* - b_b^* \dots \dots \dots \text{式 7}$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \dots \dots \dots \text{式 8}$$

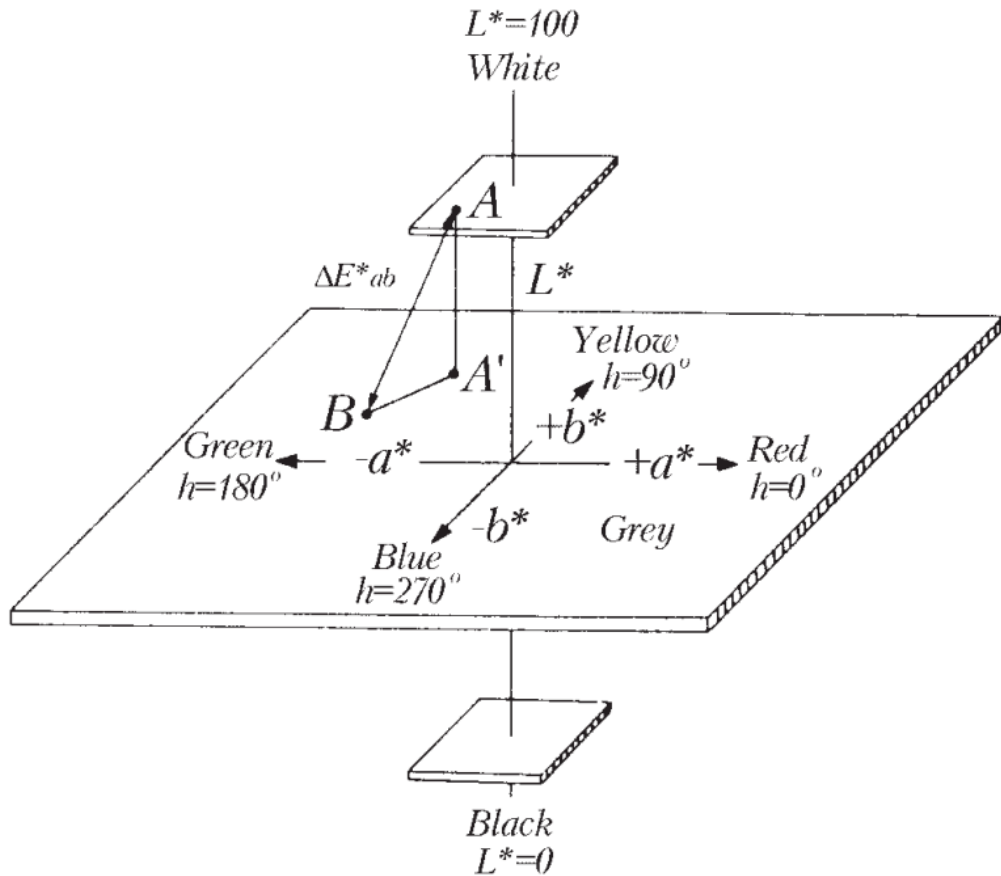


圖 28、CIELab 色彩系統之色彩空間示意圖

Fig 28. CIELab system 3D color space. (Bekhta and Peter, 2003)

本研究以 TES 泰仕公司製造型號 TES-135 之色差計量測每組木粉各取 10 個點，將數據平均後做統計分析。

3.1.5 傅立葉紅外線光譜分析

傅立葉紅外線光譜分析係以 Bio-Rad 製造之型號 FTS-40 傅立葉紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析，檢測器為 DTGS (Deuterated triglycine sulphate)，掃描次數為 64 次，掃描波長範圍為 $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ，解析度為 4 cm^{-1} ，配合散反射裝置為 Graseby specac 製造之 Selector 散反射附件 (Diffuse reflectance accessory)

而後將各組試材以佑崎有限公司製造型號 D3V-10 之傾倒式粉碎機，分別從木屑磨至細粉狀，再以孔徑 0.420 mm (Mesh No.40)篩網過篩，以傅立葉轉換紅外線光譜儀掃描波數介於 $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ 之吸收曲線。



3.2 動態水分蒸氣吸附儀

粉末樣本吸收木粉的吸脫濕等溫線分析，程序如下：準備約 20 mg 的木粉，放置於樣本載盤內，先預熱以確保木粉保持在絕乾狀況下，並預設儀器之相對溼度上升(吸濕)程序 (0、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、85、90、95 RH%)，所有吸濕以及脫濕程序都恆定在 25°C 中執行，

秤各組木粉約 20 mg，以 TA Instruments 公司製造型號 VTI-SA 之動態水分蒸氣吸附分析儀(Dynamic vapor sorption analyzer, DVS)取得動態水分吸脫濕數據。每組樣本原始數據約為 3,000 筆，共計近 12,000 筆原始數據進行分析。

3.3 實驗流程圖

本研究以動態水分吸附法探討桃花心木熱處理材之吸脫濕現象。將經過 170、190、210 $^{\circ}\text{C}$ 熱處理 1 h 與未處理之桃花心木試材，以色差計量測，探討 L^* (明暗值)、 a^* (紅綠值)、 b^* (黃藍值)，以及 ΔE (色差值)受熱處理影響之變化，並以 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)量測其吸收光譜，觀察試材受熱處理影響其吸收光譜特性之改變；另以 DVS(Dynamic vapor sorption，動態水分吸附儀)精測試材於吸濕及脫濕程序下之遲滯曲線差異及吸脫濕特性(Hygroscopic Properties)；末以 GAB(Guggenheim-Anderson-de Boer)模型分析遲滯曲線特性，以及 PEK(parallel exponential kinetics)模型擬合試驗吸脫濕動能曲線，並以數值方法分析試材內部吸脫濕特性。使用 MATLAB 作為模型擬合分析軟體。本整體可參照實驗流程設計圖(圖 29)

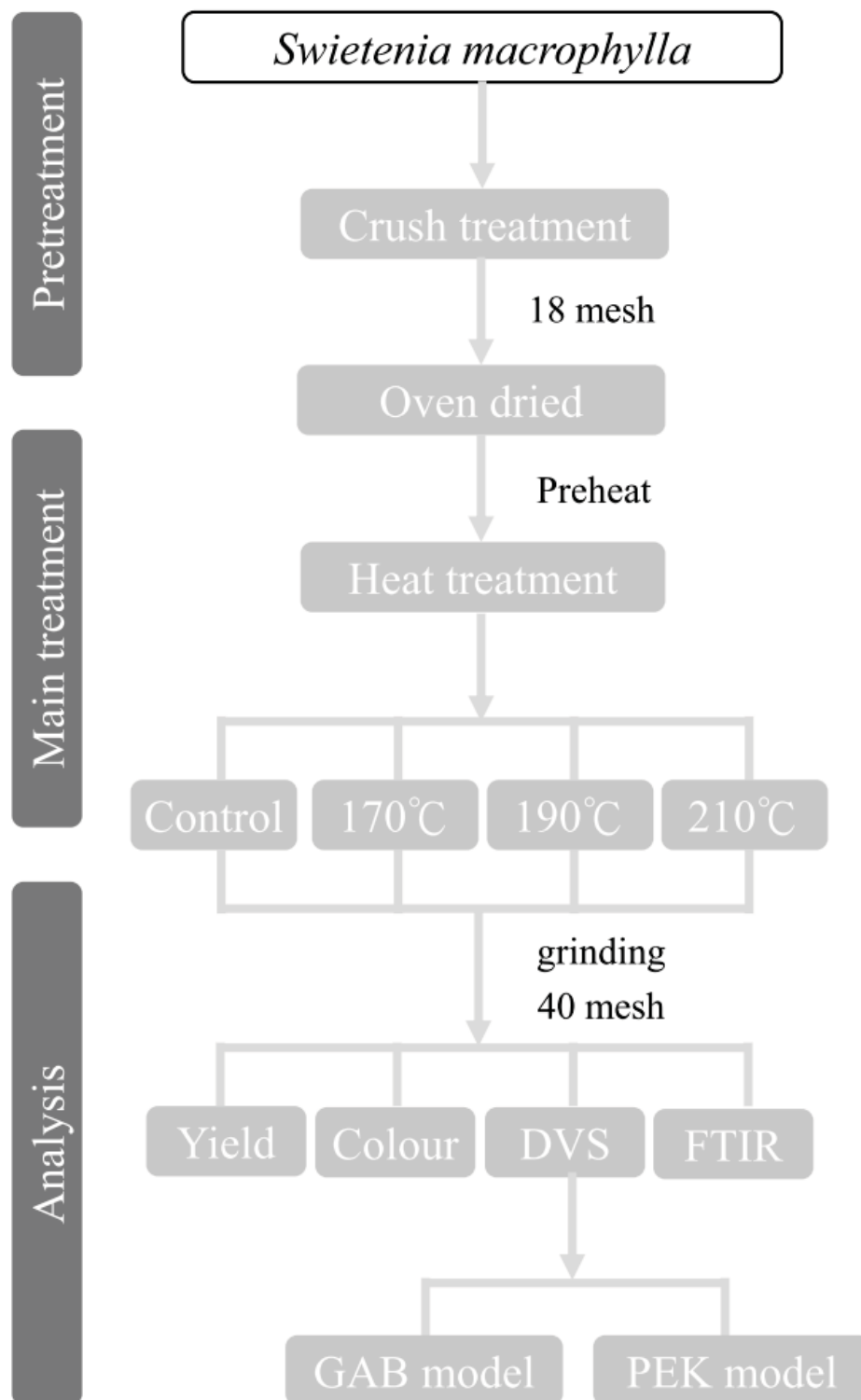


圖 29、實驗流程圖

Fig 29. Flow diagram of experiment

第四章 結果與討論

4.1 熱處理之收率

以3種不同持溫溫度進行熱處理，測定其處理前後重量變化，並計算其收率，結果顯示在表 8，結果顯示不同溫度熱處理皆有高於 90 %的收率，處理溫度與收率間之決定係數約為 0.95。

表 8、桃花心木以不同溫度熱處理材收率

Table 8. Yield of different temperature heat treatment for *Swietenia macrophylla*.

	Temperature (°C)		
	170	190	210
Yield (%)	94.36	93.89	92.83

根據(Candelier *et al.*, 2015)定義將溫度(°C)與處理時間(min)相互乘積後為相對面積(relative area)，相對面積可表示出熱處理對木材樣本的有效熱能，本研究桃花心木試驗樣本以 170、190、210 °C 熱處理後之相對面積為 10.2、11.4、12.6 (°C · min /10³)，相同也表示在熱處理過程當中能量轉換。處理反應爐熱能造成木材樣本質量損失，當中也考慮到熱降解放熱之熱焓(enthalpy)，由結果可見，相對面積隨熱處理溫度提升而降低，依照其定義，也表示對樣本熱處理之有效熱能隨熱處理溫度提升而上升。

分析不同熱處理溫度時相對面積與質量損失之關係，決定係數為 0.95，表示相對面積與質量損失的確存在高相關性。故以計算相對面積就能以較簡便的方式推算樣本質量損失，分析後有相同趨勢(Candelier *et al.*, 2015)。

4.2 熱處理色差值

桃花心木透過不同溫度熱處理，以 CIELab 色差值表示在顏色上之變化。結果為明暗值(L*)、紅綠值(a*)、黃藍值(b*)對於熱處理溫度變化皆有高度負相關性，

色差值(ΔE)則與熱處理溫度有高度正相關性，表示經過熱處理後之材色明暗度、紅綠值以及黃藍值皆下降、色差值上升，可由圖 30、圖 31 相互對照。

其顏色量測結果為(圖 30)， L^* 、 a^* 、 b^* 皆隨熱處理溫度上升及熱處理溫度而下降。結果顯示本研究與前人研究(Dubey *et al.*, 2011; Tuong and Li, 2011; Bilgin, 2012; 卓志隆與黃姿文，2013)皆有相同趨勢。表示隨熱處理溫度上升之結果為試驗樣本偏暗、偏綠、偏藍下降，以及色差上升。

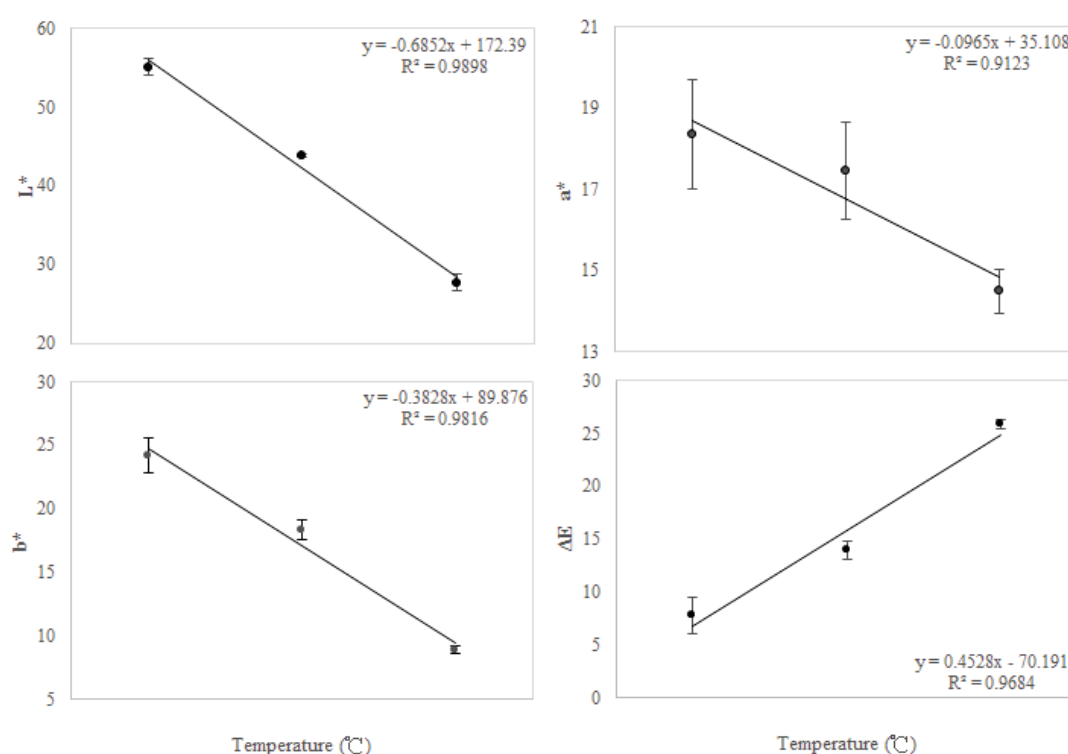


圖 30、桃花心木熱處理溫度與 CIElab 之關係

Fig 30. Relative between temperature of heat treated and CIELab value.



圖 31、桃花心木未處理及以 170、190、210 °C 熱處理樣本

Fig 31. Samples of untreated and heat treated by 170, 190 and 210 °C for *Swietenia macrophylla*.

4.3 傅立葉紅外線光譜儀

FT-IR 光譜資料有助於解讀木材熱處理複雜的變化，表 9 與圖 32 可做對照。1743 cm^{-1} (carboxyl group) 的頻帶顯著的降低，可解讀為半纖維素的降解；代表木質素苯環的 1513 cm^{-1} (benzene ring) 上升，也相同指出半纖維素的降解以及木質素的含量相對增加，已知木質素隨高溫增加交聯的密度，與前人研究(Dubey *et al.*, 2012)有相同結果。1503 cm^{-1} (splitting of the aliphatic side chains in lignin) 和 1106 cm^{-1} (cross-linking formation by condensation reactions of lignin) 兩個峰面積隨處理溫度升高而增加，新的木質素交聯可導致水吸收減少，同時也表示木材收縮與膨潤的降低。在 1106 cm^{-1} (-C-O, -C-C stretching) 表示 C-O 的增加是木材在不同溫度熱處理過程中有不同的反應發生，可表示為生成醇類與酯類，也可反過來說，半纖維素和木質素的羧基形成酯類的鍵結。1743 cm^{-1} (cleavage of the acetyl side chains in hemicelluloses) 降低，暫時的上升跟降解副產物生成有關，像是羧酸

(carboxyl acids)，而酸會催化水解反應進而降低半纖維素的聚合度。 897 cm^{-1} (asymmetric ring stretching band of cellulose)降低，是半纖維素的熱降解(解聚反應)導致的下降，與前人研究(Kocaefe *et al.*, 2008)有相同結果。在 3420 cm^{-1} (hydroxyl group stretching) 無法判讀出有明顯的差異，這個峰表示水份的羥基，然而這能否也相同表示木材組織中的羥基，則需要更進一步研究。

表 9、桃花心木以不同溫度熱處理之各特徵 FT-IR 頻帶面積值

Table 9. The area of all characteristic band in FT-IR for *Swietenia macrophylla* different temperature of heat treatment.

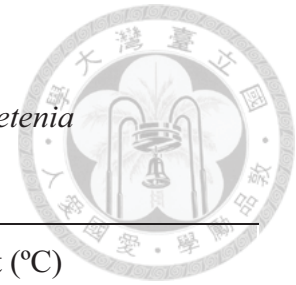
Peak (cm^{-1})	Heat Treatment ($^{\circ}\text{C}$)			
	ctrl	170	190	210
3420	5,424.56	7,252.01	6,971.28	6,205.38
1743	332.94	322.56	334.33	310.05
1503	129.97	130.96	133.71	133.91
1106	1,461.91	1,801.40	1,539.09	1,791.48
897	40.11	38.80	37.80	35.52

1335 cm^{-1} 被認為有肩峰，結晶區纖維素 I 或/和 II 的增加會使得肩峰變為雙峰 1335 cm^{-1} 與 1316 cm^{-1} 的雙峰，表示纖維素結晶區 I 的結晶度。藉由計算 $1335\text{ cm}^{-1}/1316\text{ cm}^{-1}$ 的比值可表示結晶區纖維素 I 的相對含量，比值增加意同結晶度增加，也等同表示纖維素降解。表 10 為經計算後結果顯示比值隨熱處理溫度升高而上升，表示纖維素非結晶區經熱處理後降解，與前人研究(Colom and Carrillo, 2002; Colom *et al.*, 2003)有類似結果。

表 10、桃花心木於 FT-IR 光譜 1335 cm^{-1} 之肩峰表現

Table 10. Characteristic of band 1335 cm^{-1} in FT-IR spectra for *Swietenia macrophylla*.

	Control	Heat Treatment ($^{\circ}\text{C}$)		
		170	190	210
1335/1316 ($\text{cm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$)	1.0178	1.0205	1.0277	1.0309



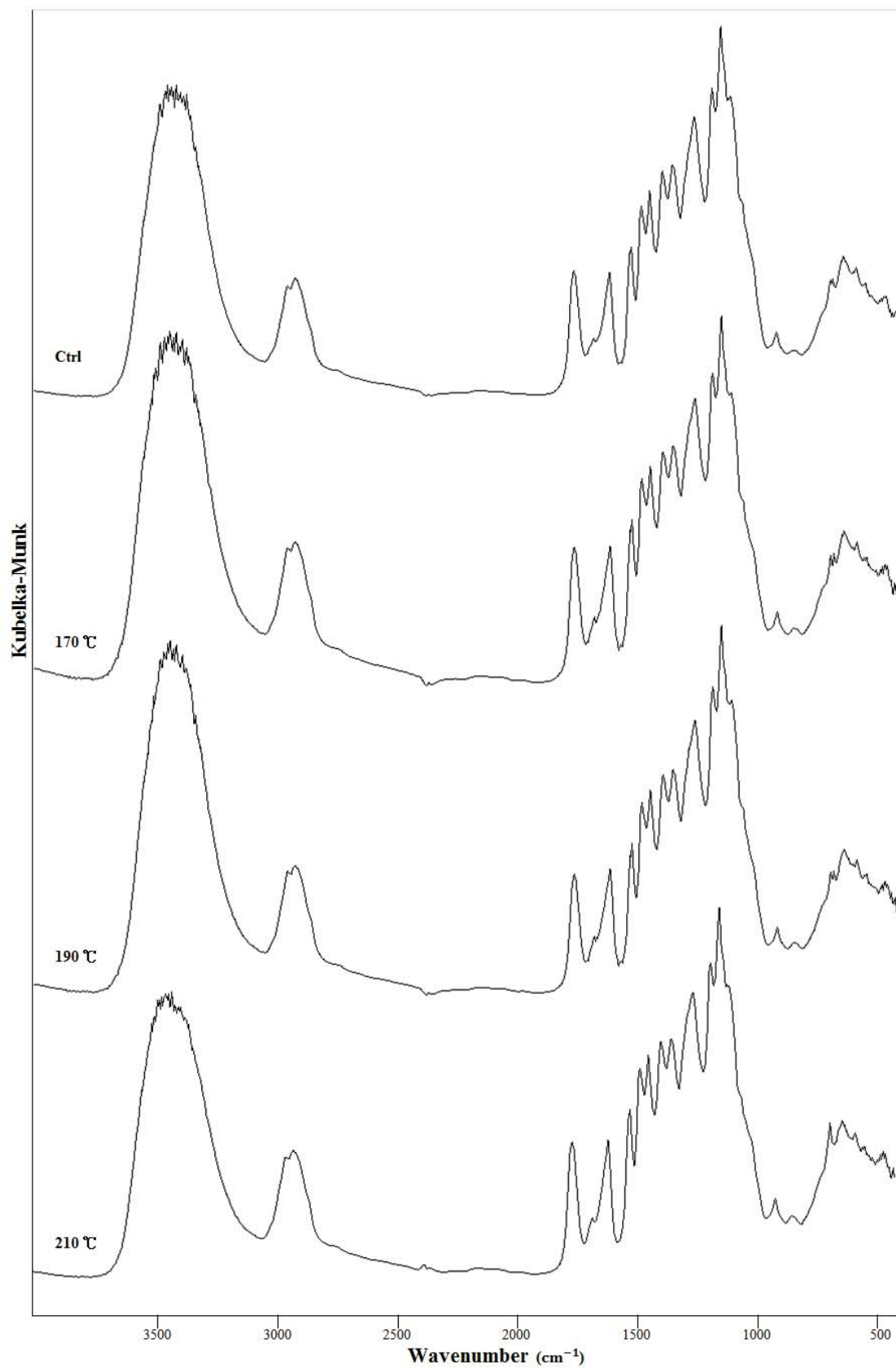


圖 32、桃花心木未處理以及各溫度熱處理之 FT-IR 光譜圖

Fig 32. FT-IR spectra of untreated and all treated *Swietenia macrophylla*.

4.4 動態水分吸附法特性分析

以桃花心木木粉以 DVS 設備，在 25 °C 下吸脫濕表現如圖 33，研究(Xie *et al.*, 2011)以歐洲赤松(*Pinus sylvestris*)木粉做為試材之吸脫濕表現相比較，當 RH 達到 100 %時，正值木粉 EMC (%)最大值，約為 15 %；歐洲赤松則約為 23 %。桃花心木之 EMC (%)相對較小，可知桃花心木之吸濕性較歐洲赤松低。再比較兩者之平衡時間(min)可知，桃花心木完成一吸濕脫濕循環所需平衡時間約為 4,500 min；歐洲赤松則約為 3,300 min。其時間差異推測原因為樹種差異、木粉顆粒大小差異、兩者儀器所設定之標準不同，以及儀器精密度不同。

前者(Xie *et al.*, 2011)之歐洲赤松為針葉材，本研究則使用闊葉材；關於木粉顆粒大小，前者使用 20 mesh 篩網過篩，本研究使用 40 mesh 篩網過篩，相差甚多；前者設定每 RH 階段轉換以試材重量百分率做標準(dm/dt)為 10 min 內< 0.002 %/min，本實驗中標準設定為 5 min 內< 0.005 %/min；然關於儀器精密度差異，前者中使用儀器之靈敏度(+/- low/high µg)與解析度(+/- low/high µg)分別為 5 / <50、0.1 / 1.0，而本實驗使用之儀器則分別為 0.1 / 0.5、0.01 / 0.05，相差近 3 個量級。推測本研究平衡時間受上述原因綜合影響而拉長。

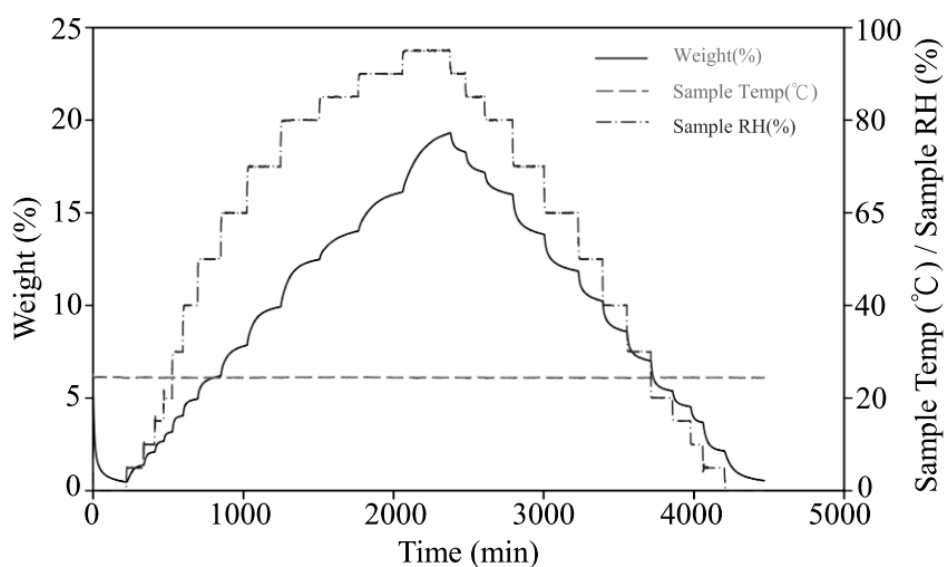


圖 33、桃花心木於 25.0 °C 下典型動態水分吸附之吸脫濕表現

Fig 33. Plotting a typical DVS isotherm run for *Swietenia macrophylla* at 25 °C.

將樣本隨時間變化之 MC 與 RH 作圖，可得吸濕動能曲線圖，假若聚焦在每階段之目標 RH 轉換，可明顯辨別動態水分吸附儀器所產出的各個單一資料點，可與圖 16 對照。與研究(Xie *et al.*, 2011)中做的吸濕動能曲線相互比較，同為表示目標 0–5 %RH 與 5–10 %RH 此兩階段中 MC 隨時間之變化，圖中於 0–4.8 %RH 之含水率上升，於 4.8–10.4 %RH 則 MC 趨緩，顯示在給定目標 RH 下維持若干時間後，其 MC 變化為趨近平衡含水率之曲線，RH 無法立即在階段內或階段間轉換達平衡，需要幾分鐘平衡時間；相對地，試材也相同無法馬上反應，需要更多時間才可達平衡。本實驗結果(圖 34)表示，含水率於 0–4.37 %RH 上升，於 4.37–9.97 %RH 趨緩。與參考文獻有高度類似結果，本研究結果相較於研究(Xie *et al.*, 2011)，本實驗試材 MC 上升較緩，顯示桃花心木吸濕速度較低，推斷與前項平衡時間長之原因相同。

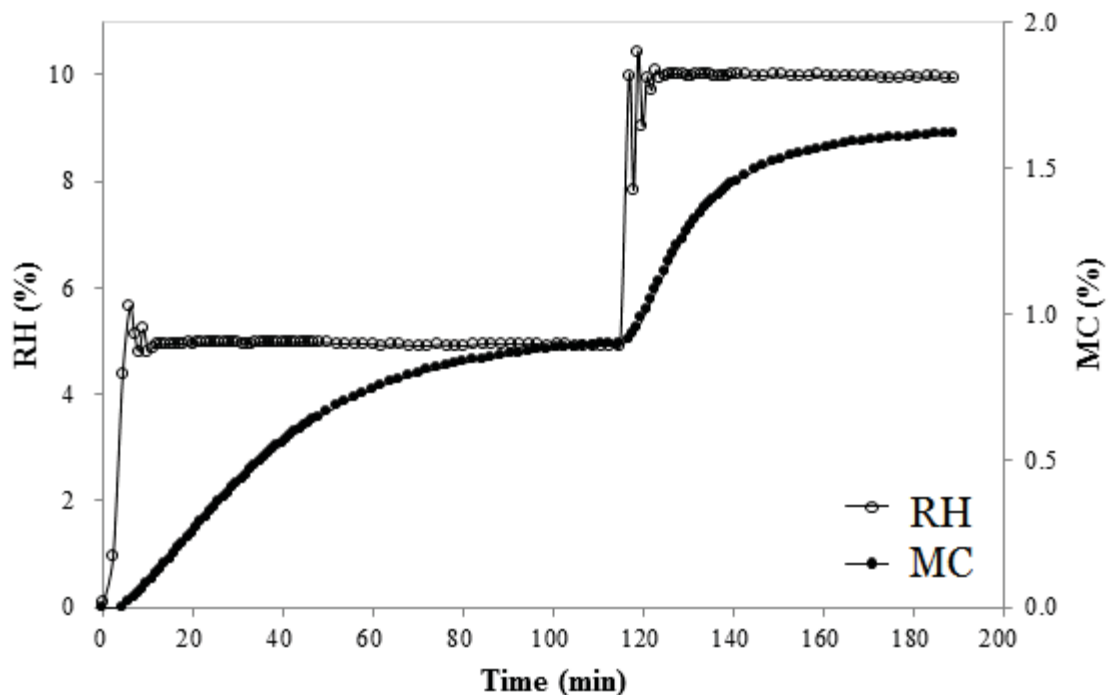


圖 34、桃花心木於 25.0 °C 下相對濕度 0–10 %間吸濕動能曲線

Fig 34. Adsorption kinetics curve for *Swietenia macrophylla* at 25.0 °C showing change in sample moisture content and RH within 0–10 % against time.

以 25 – 30 %RH 之吸濕動能曲線為例(圖 35)，與研究(Xie *et al.*, 2011)中相比，顯示其具類似結果，隨時間增加，MC 先急速增加而後趨緩。但與圖 33 比較下，則可由圖中得知 RH 變化下 MC 動能曲線表現在所有目標 RH 的階段都不同。每階段下的 MC 變化量、經過時間、MC 急速上升(於吸濕程序中，於脫濕程序中則為下降)段以及 MC 趨緩段，皆為後續分析重點。

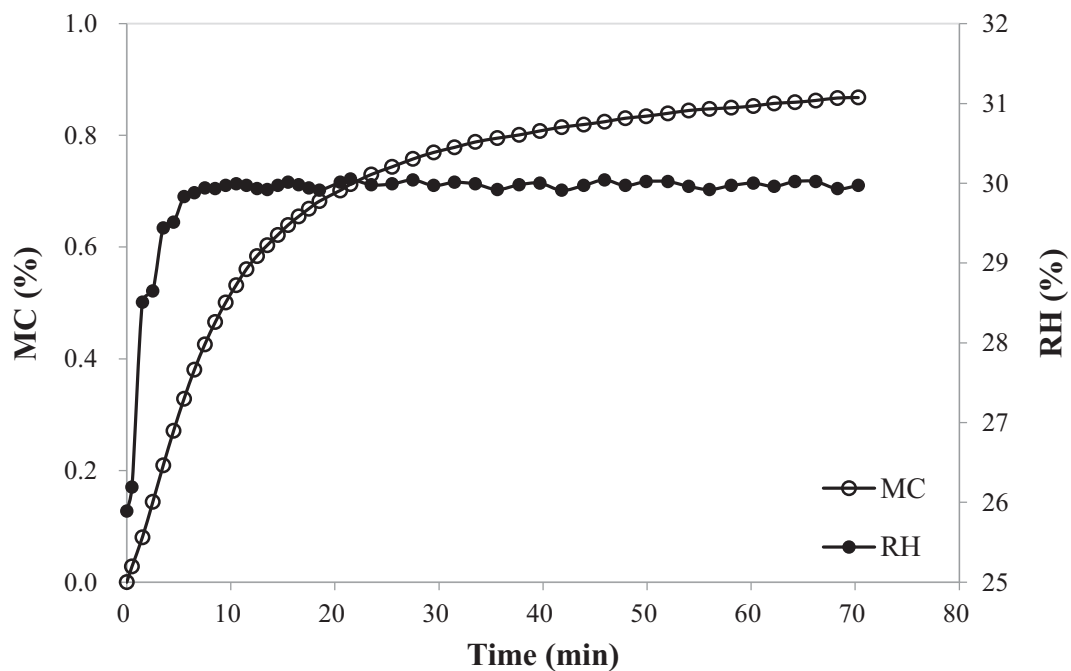


圖 35、桃花心木於 25.0 °C 下相對濕度 25 – 30 %間吸濕動能曲線

Fig 35. Adsorption kinetics curve for *Swietenia macrophylla* at 25.0 °C showing change in sample moisture content and relative humidity within 25 – 30 % against time.

圖 36 顯示木粉樣本在目標 RH 下 MC 改變以趨近該 RH 之 EMC 所產生曲線，a、b、c、d 圖分別表示未處理、以 170、190、210 °C 熱處理 1h 後之結果，顯示在相同 RH 下之 EMC 隨熱處理溫度升高而較低，在相對較高溫度 210 °C 下尤為明顯，EMC 明顯於熱處理後降低，吸濕性隨熱處理溫度上升而明顯下降。

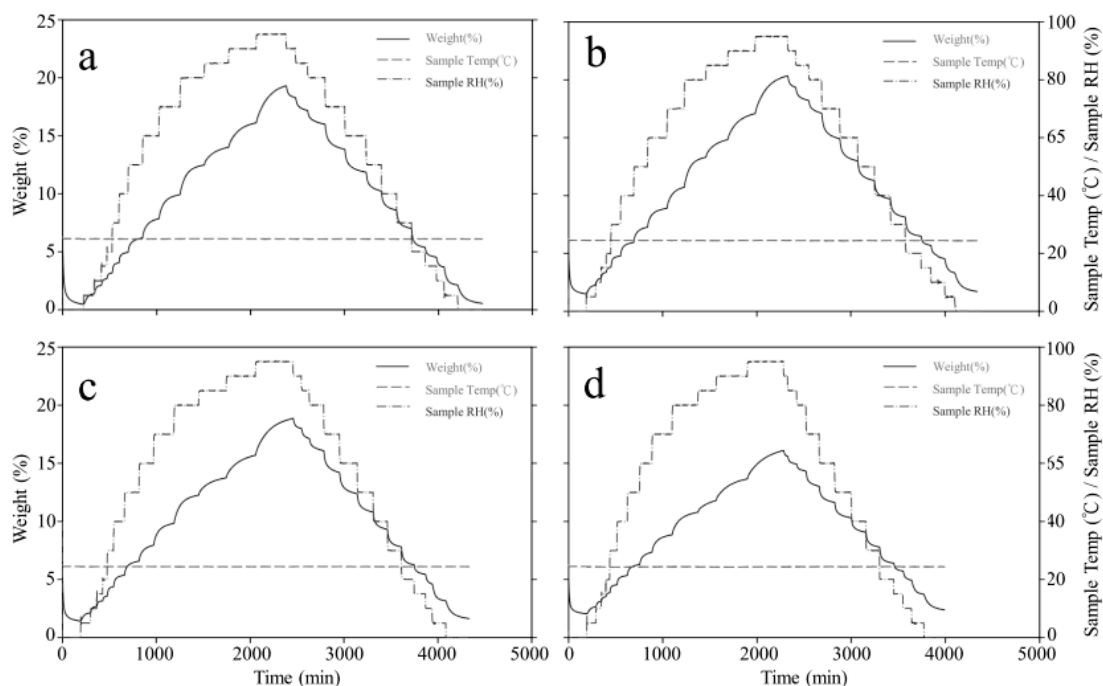


圖 36、桃花心木逐步執行吸濕程序之目標相對濕度下含水率變化

(a.未處理、b.以 170°C 熱處理 1h、c. 190°C 熱處理 1h、d. 210°C 熱處理 1h)

Fig 36. Measured MC of *Swietenia macrophylla* during the sorption run under stepwise target RH.

圖 37 表示各目標 RH 下 ΔEMC ，可從中一分為二，左側為吸濕程序，由右至左 RH 越低；右側則反之為脫濕程序，由右至左 RH 越低。以熱處理溫度比較可見處理溫度越高則 ΔEMC 下降，與上述所有熱處理降低吸濕性結果都相同。比較(Xie *et al.*, 2011)下，圖形相當類似，無論是高峰處、低谷處以及各區段趨勢有一致性。吸溼程序中，在 0–20 %RH 下， ΔEMC 皆為下降；在 20–30 %RH 下， ΔEMC 陡升至一相對高點，80 %RH 又一相對高點，在 95 %為最高值，而 80 %RH 則為相對低點；相異之處在 30–80 %RH 下， ΔEMC 未如文獻(Xie *et al.*, 2011)中先下降再返升，而是持續上升皆為下降。脫濕程序中，在 90–80 %RH 為低谷區段，差異性不大，70 %RH 為相對高值，70–20 %RH 含水率下降，到 20 %RH 有另一相對高值，15 %RH 有相對低值，文獻(Xie *et al.*, 2011)中未處理以及化學處理後重量百分率增加 0.5 %者在 15 %RH 下為最低值，本實驗則是未處理、熱處理 170、190 °C 為最低值。整體上圖 37 具有左右對稱性，脫濕程序較吸濕程序中的值略為高，而後有兩者比較結果(圖 46)。

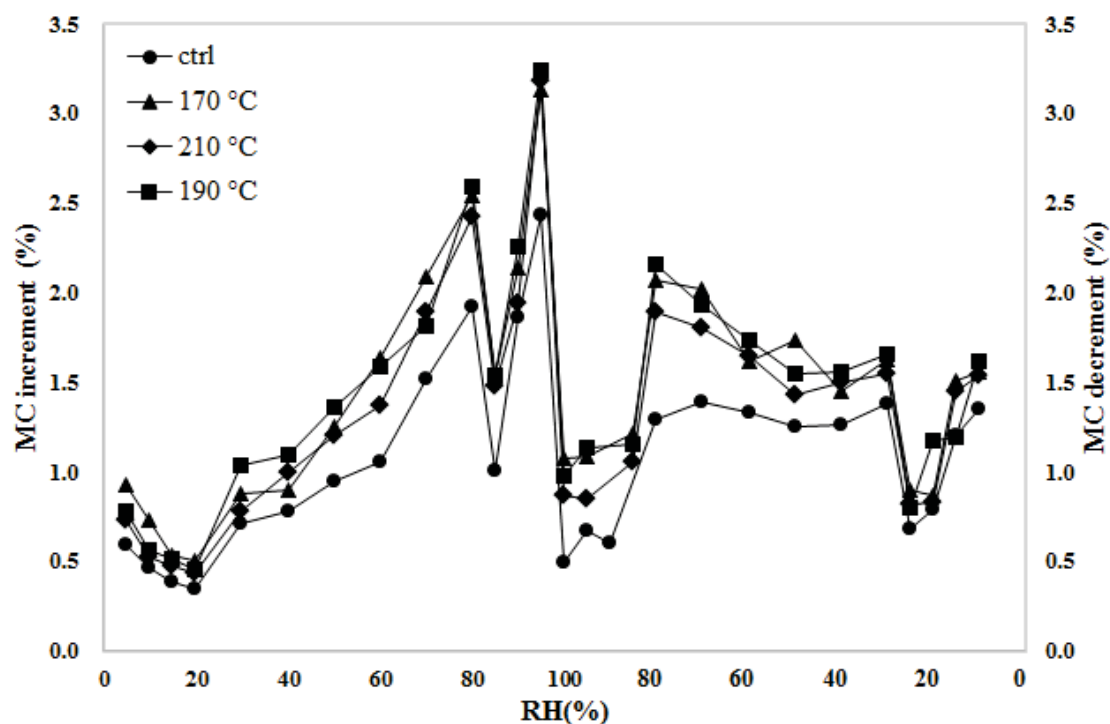


圖 37、桃花心木逐步吸脫濕程序中 ΔEMC

Fig 37. ΔEMC of *Swietenia macrophylla* at each given RH level.

圖 38 表示為各目標 RH 下平衡時間，平衡時間與以熱處理溫度比較，曲線彼此重疊交錯性高，無法明顯辨別出差異，研究(Xie *et al.*, 2011)結果顯示，化學處理下不同處理之線也有多處交疊。整體觀察本研究不同熱處理溫度所繪製的圖具一致性。此處的平衡時間已考量樣本在之單位質量，雖樣本質量相當少，質量增減之差異仍可造成平衡時間之差異，質量多者所需平衡時間較長，故將平衡時間以質量做標準化。與(Xie *et al.*, 2011)相較下，與本研究整體大致相同，唯吸濕與脫濕程序小於 20 %RH 處趨勢相同但變化更為劇烈，推測這兩個 RH 區間為整個吸脫濕程序中總質量最小處，而當質量又成為標準化的分母時，微少的差異就會造成標準化後的平衡時間劇烈的改變。

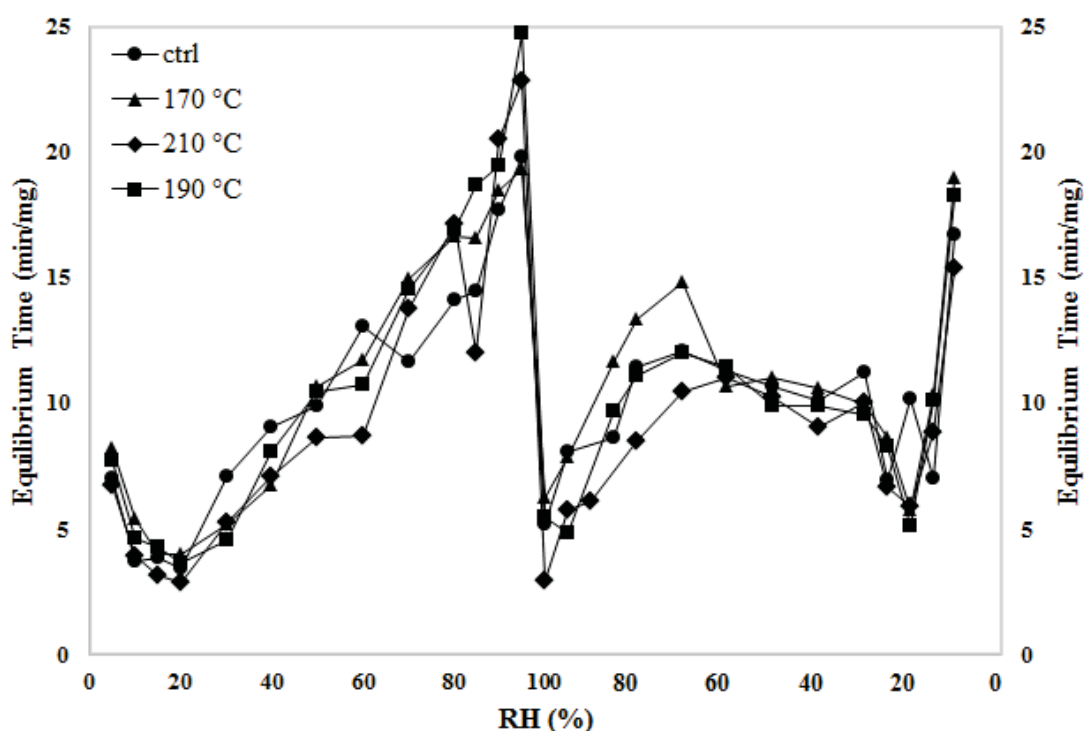


圖 38、桃花心木逐步吸脫濕程序中平衡時間

Fig 38. Equilibrium time of *Swietenia macrophylla* at each given RH level over the full RH range.

圖 39 表示為將相同 RH 之 EMC(圖 37)與標準化後的平衡時間(圖 38)相除求得；圖 39 左半邊計算出吸濕速率，右半邊計算出脫濕速率。顯示吸濕、脫濕程序中相對高值、相對低值都與文獻(Xie *et al.*, 2011)中結果在相同 RH 處，主要差異於吸濕與脫濕程序中前段(< 20 %RH)處趨勢，(Xie *et al.*, 2011)所示結果為 RH 與速率呈負相關性。本研究則結果不同，表示在桃花心木是否經熱處理在吸濕與脫濕程序中小於 20 %RH 處，RH 與吸脫濕速率皆無負相關性。其結果(Xie *et al.*, 2011)相異原因有樹種差異，也有主要來自於標準化後平衡時間的值，在吸濕與脫濕程序中小於 20 %RH 處已相差甚多。與研究(Xie *et al.*, 2011)整體比較下，本研究桃花心木 Δ EMC 較低，標準化後平衡時間整體較長，吸脫濕速率較慢。

由上述圖 37、圖 38、圖 39 可知，不論是 EMC、平衡時間與吸脫濕速率，大致上都與結果(Xie *et al.*, 2011)有相當程度的相似，然而樹種或是處理方法之差異並無反映在其圖形的趨勢上，而是反映在數值尺度上。

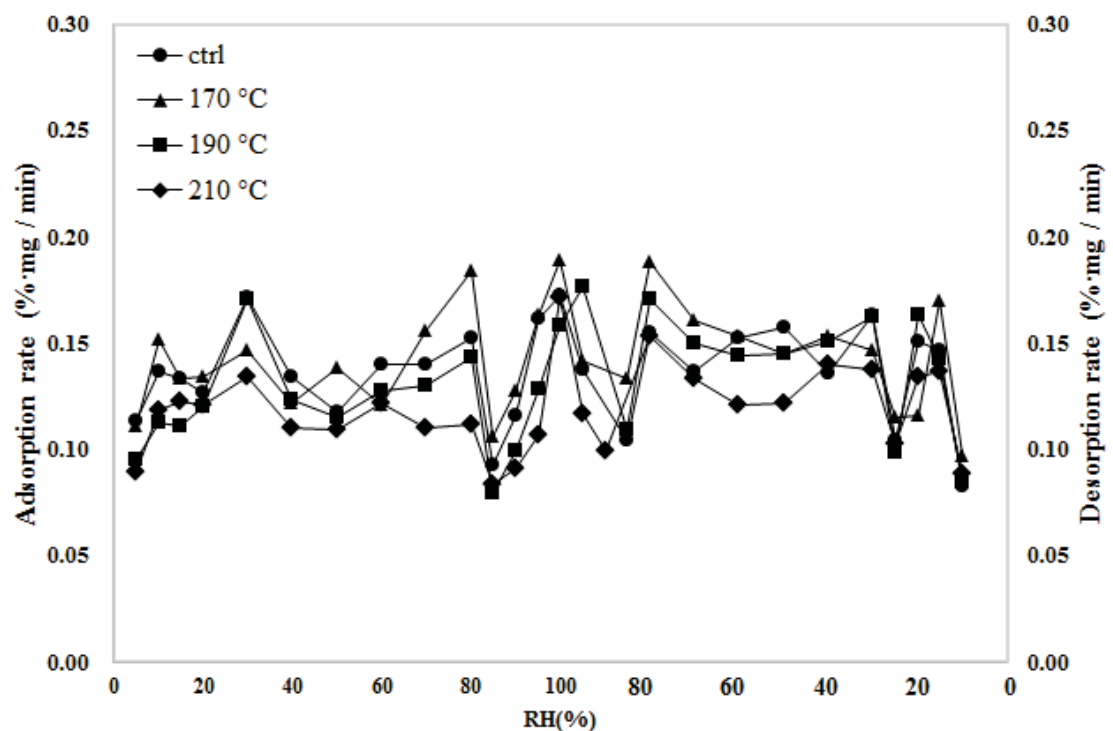


圖 39、桃花心木逐步吸脫濕程序中吸脫濕速率

Fig 39. Absorption rate of *Swietenia macrophylla* at each given RH level.

圖 40 為在 25 °C 下吸脫濕程序之遲滯曲線，未處理以及熱處理之吸濕曲線皆較脫濕曲線呈現典型的 S 曲線，脫濕曲線的反曲型情形較吸濕曲線不明顯，圖形較接近斜直線。當 RH 為吸脫濕程序中最高值 95 %RH 時，其重量變化百分率(即 EMC)由大至小為未處理材、以熱處理 170、190，以及 210 °C，可知其重量變化百分率與熱處理溫度有負相關性，而重量變化百分率與木材尺寸安定性有關(Dubey *et al.*, 2011; Tuong and Li, 2010)。在 RH 升高時重量百分率低者表示樣本對於水分的吸收能力下降，也進而表示樣本受環境濕度改變影響小，尺寸安定性提升(Bilgin, 2012)。經過熱處理後提升尺寸安定性程度，遲滯曲線最高 RH 之重量變化百分率為最重要之判斷依據。

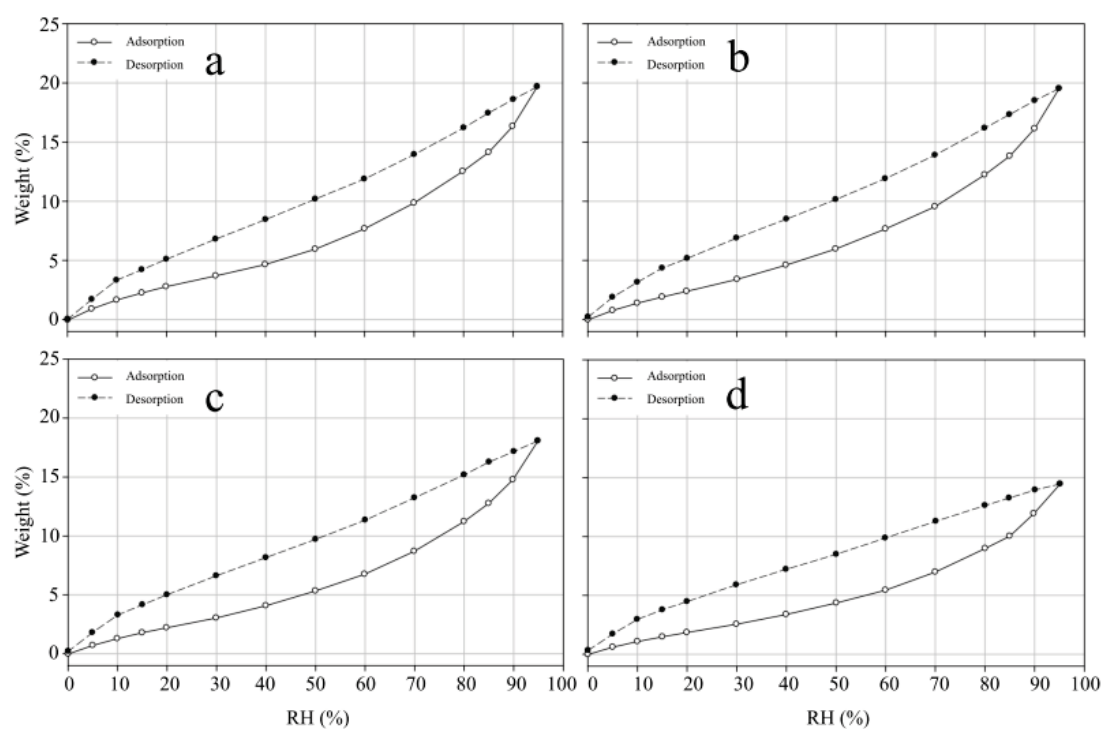


圖 40、桃花心木在 25 °C 下木粉吸脫濕程序之遲滯曲線

(a.未處理、b.以 170°C 熱處理 1h、c.以 190°C 熱處理 1h、d.以 210°C 熱處理 1h)

Fig 40. Hysteresis curves in adsorption and desorption process for *Swietenia*

macrophylla wood powder at each given RH level at 25 °C.(a. untreated control, b.

heat treated by 170 °C for 1 h , c. heat treated by 190 °C for 1 h, d. heat treated by 210 °C for 1 h.)

圖 41、圖 42 為比較木粉處理前後之吸附性差異，將原本遲滯曲線封閉曲線拆成兩部分，一部分脫濕(圖 41)；另一部分脫濕(圖 42)，比較未處理以及處理不同溫度之吸濕曲線以及脫濕曲線。本研究趨勢與 (Xie *et al.*, 2011)相同，無論在任何 RH 下未處理材其 EMC 較處理後高，對照表 11 所示。表示 EMC 隨處理溫度上升而下降。可觀察到未處理與 170 °C 之吸濕曲線與脫濕曲線差異都不大，曲線部分交疊，而 190 °C 之 EMC 明顯變小，210 °C 之 EMC 更甚之。

表 11、桃花心木不同熱處理溫度於相對濕度 95 %之平衡含水率

Table 11. The EMC of different treatments for *Swietenia macrophylla*.

	Heat treated temperature (°C)			
	Ctrl	170	190	210
EMC(%)	18.84	18.80	17.44	14.04

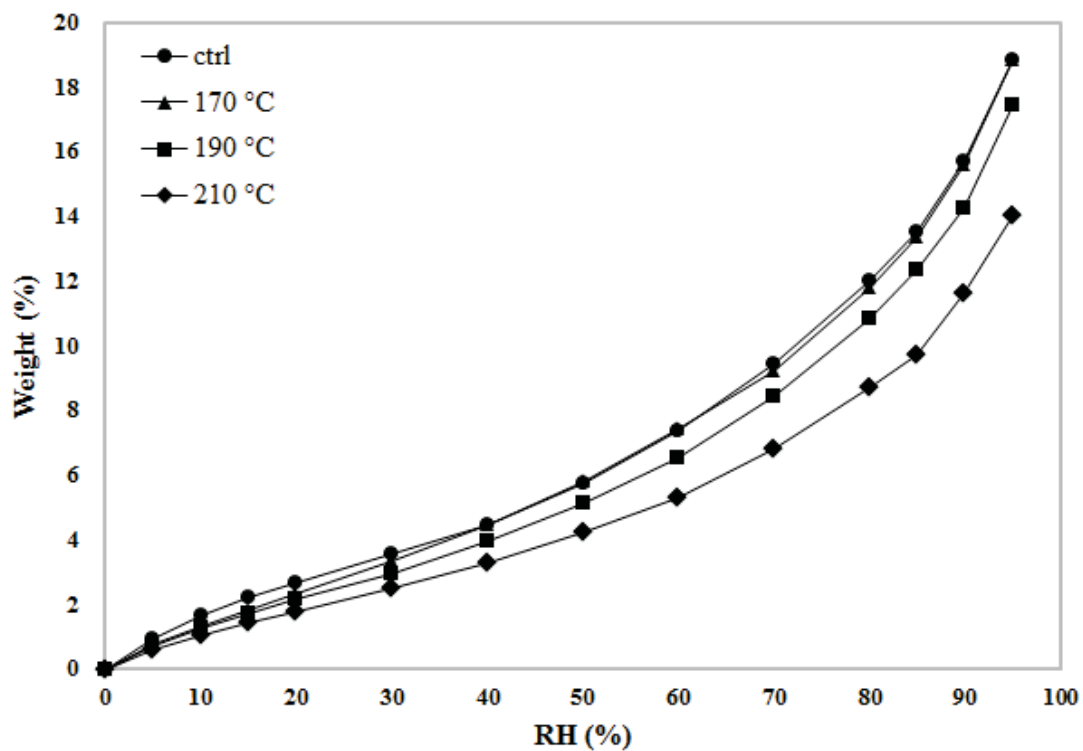


圖 41、桃花心木木粉吸濕曲線

Fig 41. Moisture adsorption behaviour all treatments for *Swietenia macrophylla*.

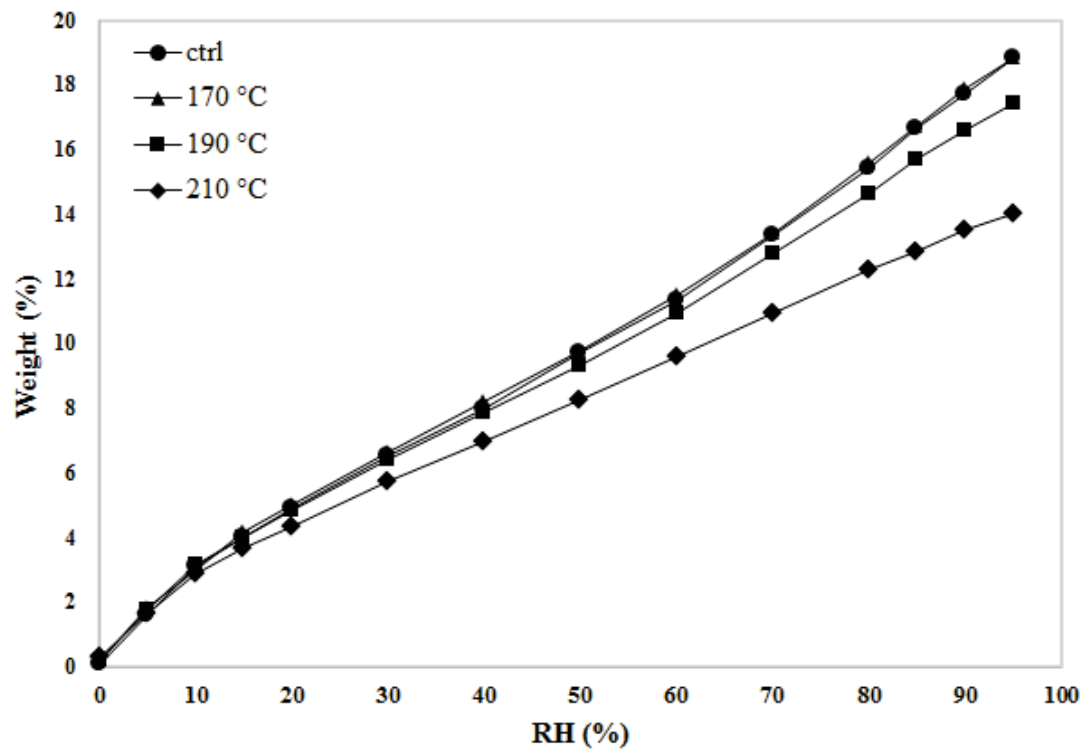


圖 42、桃花心木木粉脫濕曲線

Fig 42. Moisture desorption behaviour all treatments for *Swietenia macrophylla*.

圖 43 可表示吸脫濕程序中各個 RH 階段之遲滯差，即在相同 RH 之吸濕之 EMC 與脫濕之 EMC 相減而得，吸濕與脫濕 EMC 的差值可視為吸附於樣本上的水量；以未處理樣本為例，圖形呈現一先上升至約 50–70 %RH 而後下降，文獻則約於 60–80 %RH 為最高區段，最高區段表示吸附量最高處。其差值也可以是遲滯現象程度量化表現。除最末點陡降外，整體曲線較(Xie *et al.*, 2011)平滑。可知文獻內未處理與處理後差異較大，本實驗未處理組與處理組結果有微幅差異，不同溫度則無明顯差距。

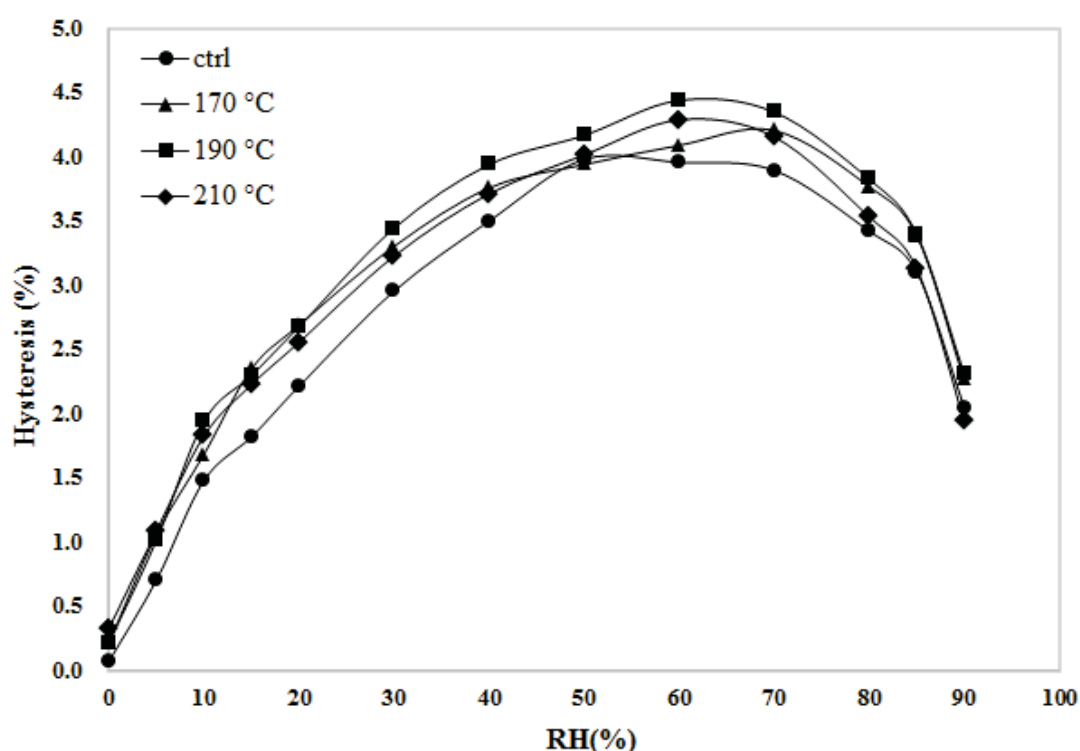


圖 43、吸附程序中未處理以及熱處理後桃花心木之磁滯差變化

Fig 43. Hysteresis of untreated and treated *Swietenia macrophylla* during the sorption process.

根據(Hill *et al.*, 2009)比較六種天然纖維，黃麻、椰殼、亞麻、歐洲赤松(Sitka spruce)、麻與棉花，結果顯示富含木質素之纖維(黃麻、椰殼與歐洲赤松)比起富含多醣類纖維(麻、亞麻與棉花)之遲滯差明顯較高。本研究結果(圖 43)之遲滯差，整體相較下遲滯差經熱處理後微幅上升，可推測其木質素相對含量經由熱處理後有上升趨勢，與本研究 FT-IR 部分結果具一致性。

然不同溫度之遲滯差結果無明顯差異，可預期遲滯曲線之封閉路徑所包圍之面積之差異，也連帶無明顯差距，圖 44 即為各熱處理溫度相對於未處理組包絡面積之比值。

(Xie *et al.*, 2011)以化學改質處理木材後，比較重量變化百分率與包絡面積之關係，結果呈現線性負相關。本研究熱處理溫度與包絡面積之關係結果如圖 44 顯示，熱處理溫度與包絡面積無明顯相關性。表示不能以遲滯曲線包絡面積做為熱處理程度之指標或預估值之參考依據。

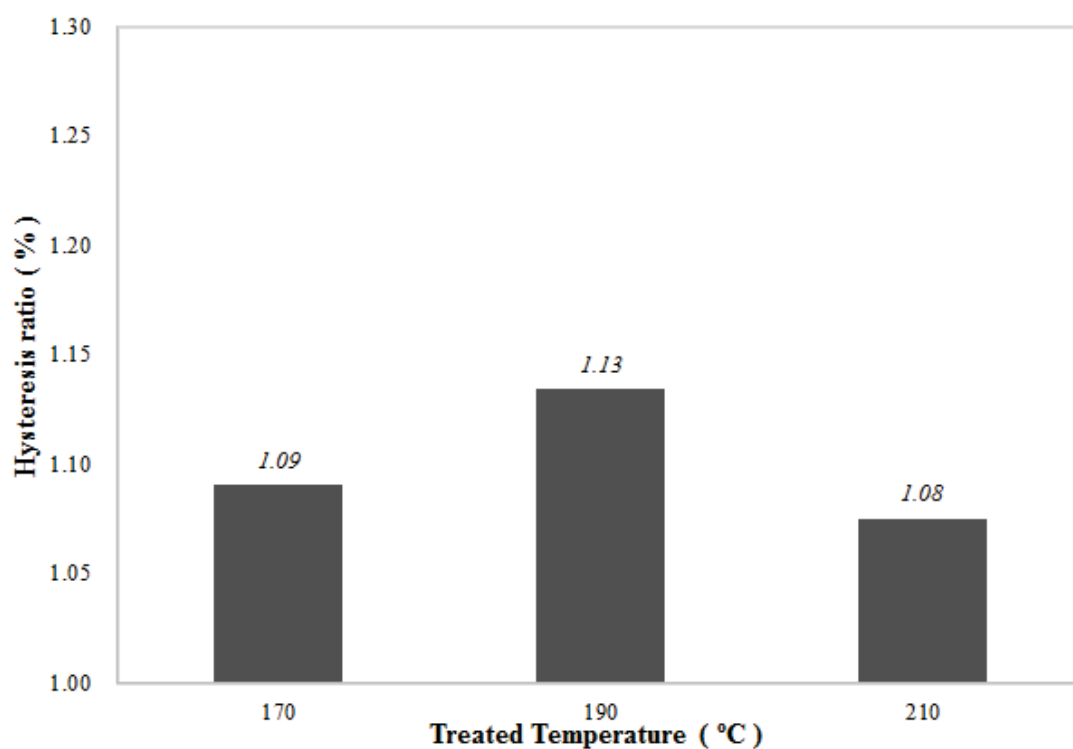


圖 44、桃花心木未處理以及不同熱處理溫度之遲滯曲線面積比值

Fig 44. Ratio of isotherm loop area of *Swietenia macrophylla* treated to different treated temperature.

桃花心木之遲滯比結果顯示於圖 45，表示在各 RH 不同溫度處理試材與未處理試材遲滯差之比值，整體呈現下降，不同溫度表現無明顯差異：在 RH 前段大幅下降，RH 中段趨緩，但段差異較大。以可知，每階段 RH 在不同熱處理溫度對試材遲滯差增加的影響程度，其中，不同溫度差異較大處為後段，最高處理溫度 210 °C 之遲滯比在相同 RH 下明顯較小，表示試材在 80–95%RH 時，能夠吸附水的能力受熱處理影響大幅下降，然而 170、190 °C 則較不明顯。

與結果(Xie *et al.*, 2011)比較下，各處理溫度組 0–70 %RH 的比值變化都較少，在大於 70%RH 區段大幅度下降；本研究整體變動幅度較大，0–70 %RH 的比值變化程度較大，在大於 70%RH 區段變化程度較小。排除變化程度這部分來看，兩者是具有相同趨勢的。

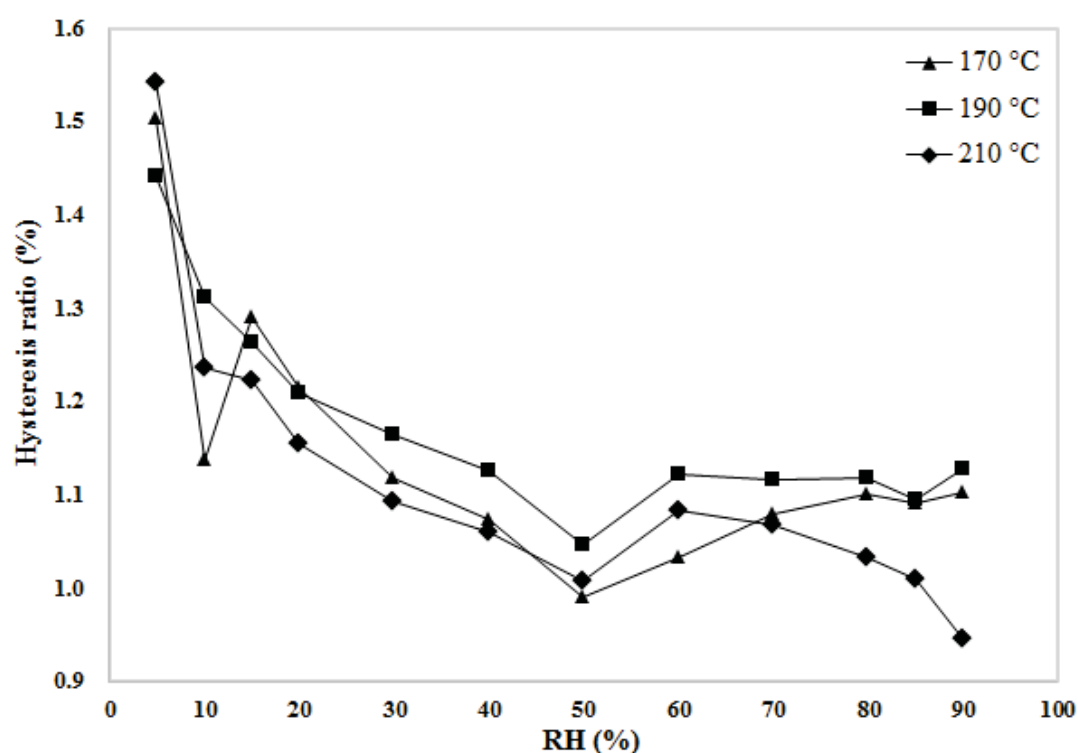


圖 45、桃花心木吸附程序中各 RH 未處理與熱處理後之磁滯比

Fig 45. Hysteresis ratio of treated *Swietenia macrophylla* to untreated control at given RH level during the sorption process.

圖 46 顯示在相同的 RH 下比較吸附等溫線吸濕增加量以及脫濕減少量，與圖 37 數據來源相同，兩圖差異為：圖 37 是以經時的觀點表示吸濕而後脫濕的變化，圖 46 則為比較相同 RH 下吸濕程序下吸濕與脫濕程序下脫濕的表現，重疊顯示交互比較。結果顯示在 5–70 %RH 範圍內吸濕增量皆小於脫濕減量，超過 70 %RH 時則吸濕增值皆高於脫濕減值，未處理組以及 3 種熱處理皆在 70 %RH 交叉，交叉後吸濕值要更高於脫濕值，尤其是在最高 95 %RH 時更是明顯。另外圖中(圖 46)明顯可見，吸濕值及脫濕值皆隨熱處理溫度升高而降低，

與(Xie *et al.*, 2011)結果比較下，吸濕值高於脫濕值前之轉換點相同在 70 %RH，表示在不同樹種、不同處理不影響折線交叉點。且本研究與前者對照後，發現圖 23 兩者圖形高度類似。

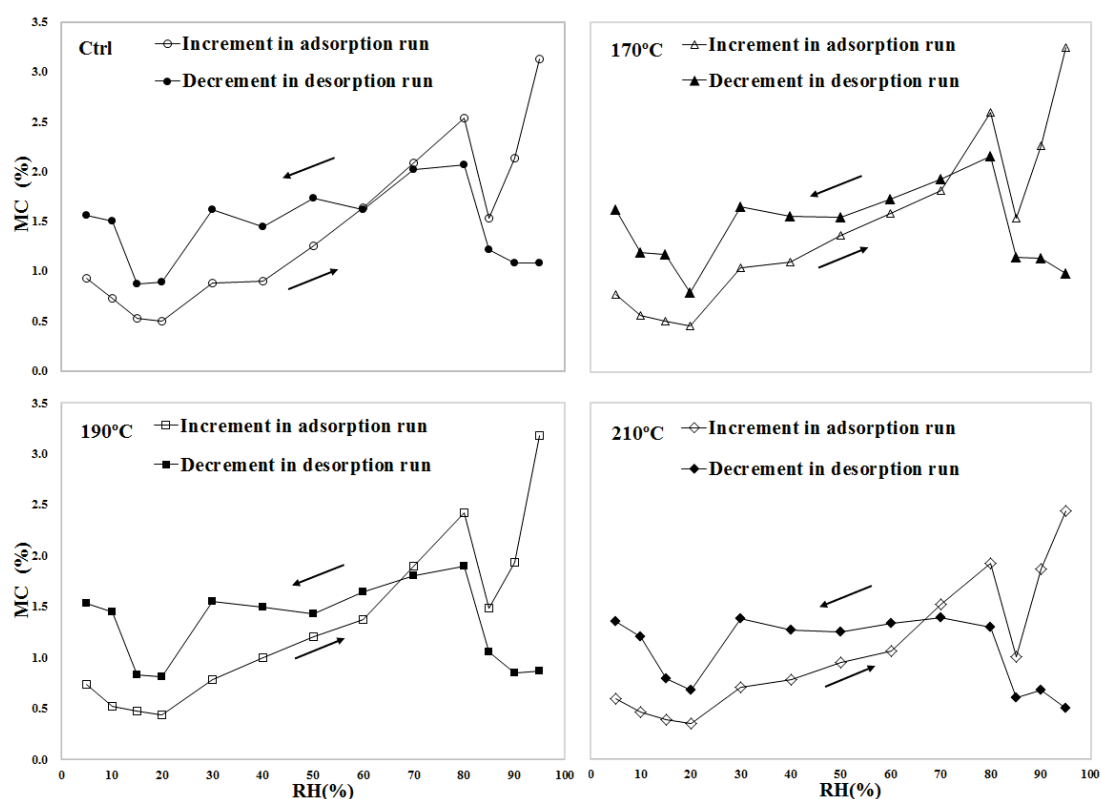


圖 46、桃花心木未處理及不同溫度熱處理於吸濕程序中增量與脫濕程序中減量之含水率

Fig 46. Moisture increment in the adsorption run or decrement in the desorption run of untreated and treated *Swietenia macrophylla* by different temperature.

4.5 動態水分吸附數值分析-以 GAB 模型分析

以 GAB 模型分析遲滯曲線，可以在各 RH 階段所吸濕水分的總容量值 V_{ads} 求得單層水之總容量值 $V_m(\text{cm}^3/\text{g})$ ，分子自由焓(於單層水-於上層吸著層水)參數 c (an energy constant related to the difference of free enthalpy of water molecules in the upper sorption layers and in the monolayer)，與參數 k 與水之自由焓(於純水-於上層吸著層)有關(related in turn to the difference of free enthalpy of water molecules in the pure liquid and the upper sorption layers)，以及單層水特定表面積 $S_{GAB}(\text{m}^2/\text{g})$ ，結果顯示於表 12。

表 12、不同溫度熱處理試材水分吸附實驗值迴歸所得 GAB 參數與特定表面積

Table 12. GAB constants and specific surface areas obtained from the regression of the experimental data for water vapour sorption by different temperature of heat treated.

Sample	Adsorption				Desorption		
	V_m	c	k	S_{GAB}	V_m	c	k
	(cm^3/g)			(m^2/g)	(cm^3/g)		
ctrl	0.04697	4.617	0.8059	179	0.09731	6.198	0.5786
170	0.04864	3.695	0.8006	185	0.09781	6.445	0.5764
190	0.04314	3.698	0.8104	164	0.09492	6.843	0.5552
210	0.03372	4.24	0.8151	129	0.08998	7.698	0.4793

以不同溫度熱處理試材得表 12 參數值(附錄 1-4)，可見單層水之總容量值 V_m 以 20 種樹種未處理所做 GAB 分析的值(Bratasz *et al.*, 2012)相比都較小，本研究所得值(min – max)為 $0.03372 - 0.04864(\text{cm}^3/\text{g})$ ，而文獻所得之值為 $0.045 - 0.071(\text{cm}^3/\text{g})$ ；也發生在自由焓 c 值，本研究所得之值為 $3.695 - 4.617$ ，而文獻所得為 $6.3 - 15.0$ ；唯與水分子自由焓在純水與上層吸收層的差有關的參數 k 值有較高的結果，本研究所得之值為 $0.8006 - 0.8151$ ，而文獻所得為 $0.66 - 0.81$ 。

GAB 參數與遲滯曲線的關係中，單層水上層吸收層水分子之自由焓 c 、與水分子自由焓(純水-上層吸收層)有關的參數 k ，這兩個參數可決定遲滯曲線的特性：如參數 c 可決定遲滯曲線的彎曲段(knee)明顯程度，對照圖形(圖 47)約在 30 %RH 左右的曲線，呈現上升顯緩的區段；如參數 k 可決定遲滯曲線在中段持平上升以後接到後段陡升間的曲率程度，對照圖形(圖 47)約在 80 %RH 以上，呈現陡升的區段。

將未處理與不同熱處理溫度的結果相互比較，吸濕程序 V_m 下降、 c 值下降、 k 值上升；脫濕程序中 V_m 下降、 c 值上升、 k 值下降。其中 V_m 無論是吸濕還是脫濕程序中皆下降，顯示經過熱處理後單層水之總容積皆為下降，且隨熱處理溫度升高而下降。而 c 值圖形上表示彎曲段曲率明顯程度，可視為初始斜率與中段斜率的差值，較大者則曲線弧度較明顯，較小者則相反，類同斜直線，可解釋為無論熱處理溫度其初始斜率相差不大，然隨 RH 增高，其吸濕容積量隨熱處理溫度上升而下降，中段斜率隨熱處理溫度上升而下降，初始與中段斜率的差值隨熱處理溫度上升而下降，故 c 值下降。然 k 值雖隨熱處理溫度上升而有變化，但變化程度不大，如表(表 12)中所示，圖 47 中也有相同結果顯示，當 RH 達到 80 % 以上時，其上升程度與熱處理溫度無明顯相關性。

由結果可瞭解經由 GAB 模型計算所得之單層水特定表面積隨處理溫度上升而明顯下降，表示經過熱處理後會影響單層水吸收表面積，如表 12 所示，最低者為經過熱處理溫度 210 °C，與未處理相比其單層水吸收特定表面積下降將近 28.1 %。

此處結果與 DVS 吸脫濕程序之遲滯曲線各組樣本有類似結果，未處理組與以熱處理 170 °C 在 RH95 %下單層水吸收水總容積量在吸收程序下(脫濕程序下)分別為 0.1879 (0.1909) (cm^3/g) 與 0.1872 (0.1916) (cm^3/g)，較處理溫度 190 °C 的 0.1734(0.1776) (cm^3/g)高，而處理溫度 210 °C 為吸水量最低者為 0.1398 (0.1430) (cm^3/g)，較未處理組約低 25.3 %的吸水量。其結果可與吸收表面積下降相符。

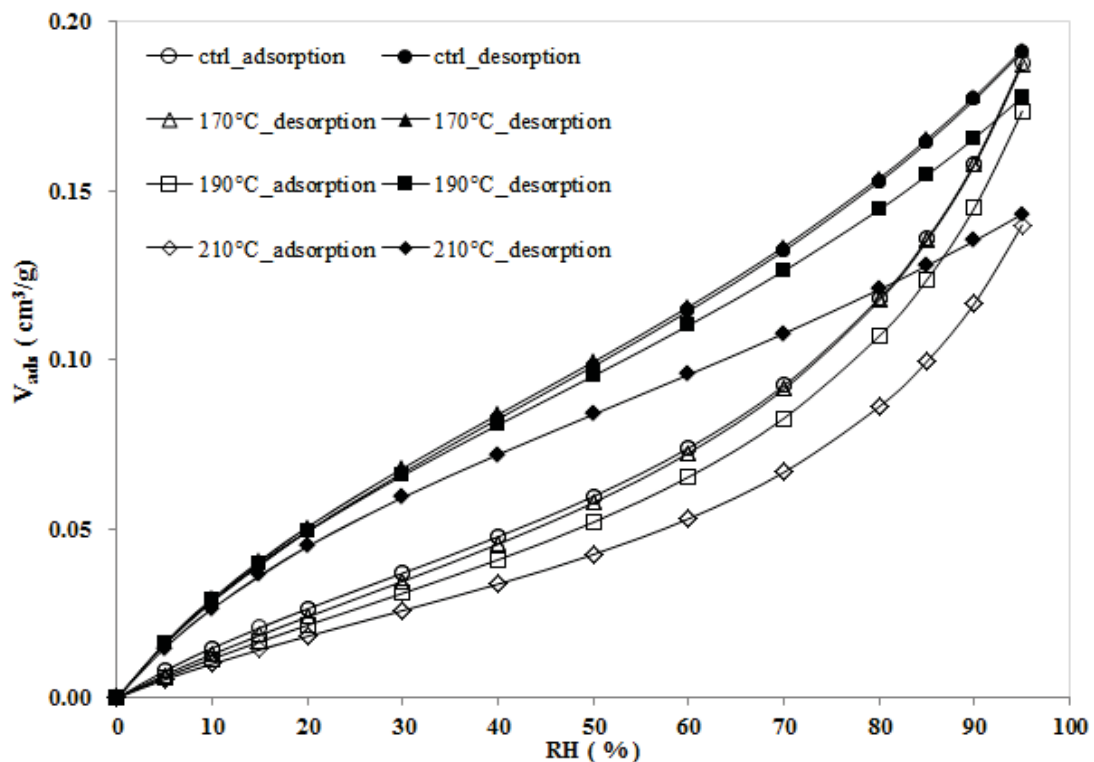


圖 47、未處理及不同熱處理溫度桃花心木於 25.0 °C 水分吸附吸濕脫濕之遲滯曲線

Fig 47. Adsorption and desorption isotherms of water for untreated and different temperature of heat treatment *Swietenia macrophylla* at 25.0 °C.

表 13 為比較研究(Bratasz *et al.*, 2012)與本研究 GAB 參數以及特定表面積值，其數值差異最大者為 c 值，差近 3 倍，表示前者使用之桃花心木樣本在 RH 前段 (< 20 %)吸濕量較本研究所使用之桃花心木樣本多，而 RH 中段(20 – 80 %) 隨 RH 升高吸濕量變化兩者相似，前者其前段轉中段之吸濕量變化率改變大，故文獻 c 值較大，由圖形(圖 48)上也可觀察到相類似結果。圖 48 為透過表 13 之參數自行輸出之結果。

以單層水吸收總容積量與單層水吸收特定面積比較差異不大，本研究較前者之值相差為 6.4 %，推測為單純樹種差異，本研究使用桃花心木為桃花心木屬中之 *Swietenia macrophylla*，而前者中使用之桃花心木則未特別註明種名。

表 13、比較本研究與(Bratasz *et al.*, 2012)未處理試材水分吸附實驗值迴歸所得 GAB 參數與特定表面積值

Table 13. Comparison of GAB constants and specific surface areas obtained from the regression of the experimental data for water vapour sorption between this work and reference(Bratasz *et al.*, 2012).

Sample	Adsorption				Desorption		
	V_m	c	k	S_{GAB}	V_m	c	k
	(cm^3/g)			(m^2/g)	(cm^3/g)		
ctrl	0.04697	4.617	0.8059	179	0.09731	6.198	0.5786
ref	0.050	14	0.81	190	0.112	7.86	0.59

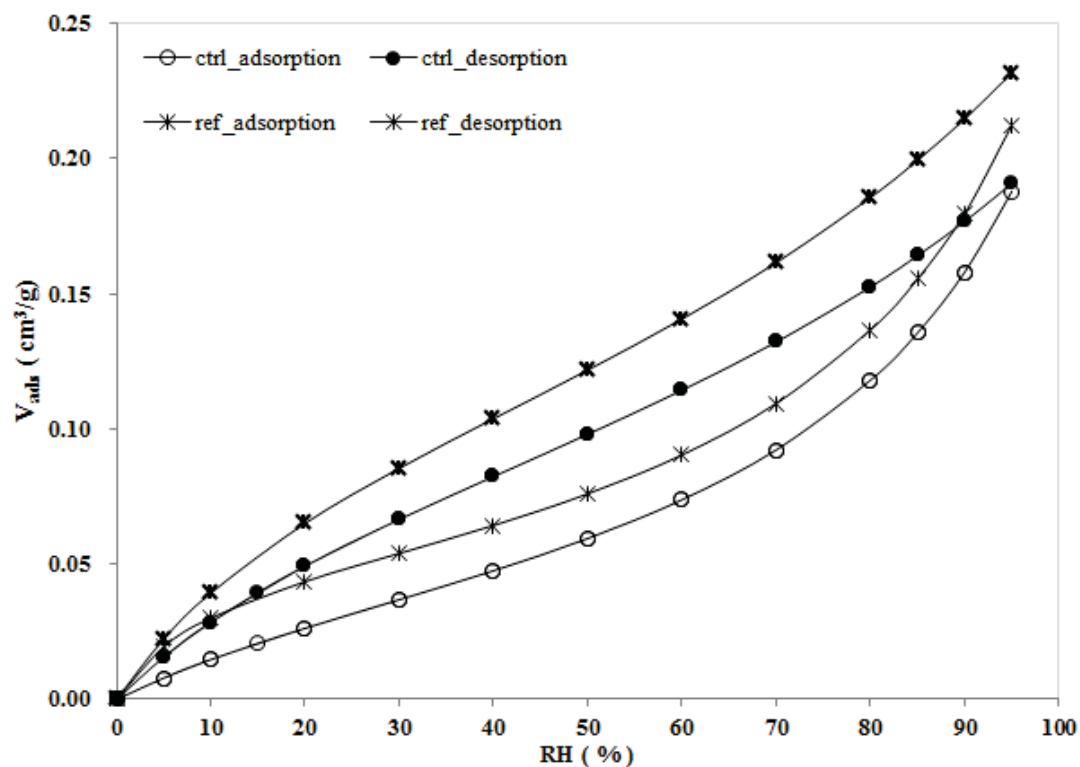


圖 48、未處理桃花心木(*Swietenia macrophylla*)與參考文獻(Bratasz *et al.*, 2012)桃花心木於 25.0 °C 水分吸附吸濕及脫濕之遲滯曲線

Fig 48. Comparison of adsorption and desorption isotherms of water for untreated mahogany in reference (Bratasz *et al.*, 2012) at 25.0 °C.

4.6 動態水分吸附數值分析-以 PEK 模型分析

為進一步探討木材內水之移動，除探討單層水吸收外，可進一步探討單層水以及多層水之交互關係。PEK 模型可分析並區分在組織內部表面以及而後新增加之內部表面。含水率上升之吸濕程序可分為快速(fast)吸濕程序與緩慢(slow)吸濕程序；脫濕程序亦然。以 PEK 模型擬合實驗值分析含水率隨時間變化之曲線，可將曲線分為快速曲線以及緩慢曲線，如圖 49 為例表示，並求得特徵時間 t_1 、 t_2 ，以及特徵含水率 MC_1 、 MC_2 。

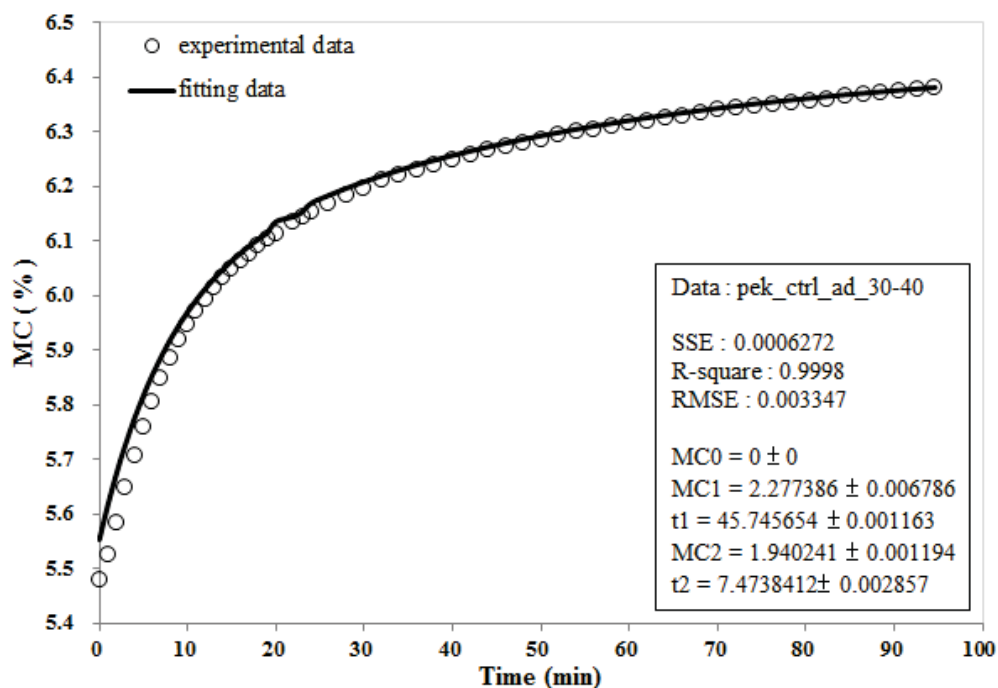


圖 49、桃花心木於 25.0 °C 吸濕程序 RH 30 – 40% 下含水率變化曲線(包含實驗值以及以 PEK 模型擬合值)

Fig 49. Example of a curve fit to adsorption data at 25.0 °C for *Swietenia macrophylla* exposed to a change in relative humidity from 30 to 40 %. (Inclusion of all experimental data and the curve fitting data by using the PEK model.)

將所有吸濕程序與脫濕程序每一 RH 階段之含水率隨時間變化之曲線以 PEK 模型擬合，每一組樣本數包含吸脫濕程序共有 25 個階段，未處理與熱處理不同溫度 3 組樣本共有 100 個階段，所有階段皆可以最小平方方法得相關性高達 0.99 以上之擬合值(附錄 5-12)。唯須注意，擬合值的取捨非以相關性數值高低做

為依據，擬合所得之參數值極度容易受到每一組階段的前幾個數據值所影響，會造成求得參數之標準差飆升飆降，高者可達上千。故以參數標準差大小做為擬合值採用與否的判斷依據，以求擬合值合理，前人研究(Hill *et al.*, 2010; Zaihan *et al.* 2010)也是運用此法取捨擬合值。各階段依 PEK 之擬合值並輸出參數值，再利用參數區分出快速曲線以及緩慢曲線如圖 50 所示。

以圖形及物理意義上表示：每階段環境中 RH 上升時，MC 曲線以較短的平衡時間中含水率上升劇烈並旋即持平者達成 EMC 為快速曲線，表示木材中單層結合水；每階段環境中 RH 上升時，MC 曲線以較長平衡時間內含水率上升緩慢，在階段最後可能會(或不會)持平者達成 EMC 為緩慢曲線，表示多層結合水。結果為在小於 80 %RH 吸濕程序中之單層結合水要佔平衡含水率多數，大於 80%RH 時才是以多層結合水為多數。擬合結果與前者(Zaihan *et al.*, 2010; Hill *et al.*, 2010)相較之下，本研究之含水率上升與下降曲線有一特性，每階段最後段含水率平衡值未能如前者所示之真正持平，仍舊呈現極緩上升的趨勢，在 PEK 模型擬合時造成擬合參數不穩定。

以數值上表示：快速曲線與緩慢曲線兩者相加為擬合值，即每一瞬間的快速曲線含水率與緩慢曲線含水率之合為含水率實驗值。且四項擬合參數特徵時間 t_1 、 t_2 ，以及特徵含水率 MC_1 、 MC_2 ，與快速、緩慢曲線相互配對情形為：快速曲線與特徵時間 t_1 、特徵含水率 MC_1 相關；緩慢曲線與特徵時間 t_2 、特徵含水率 MC_2 相關。吸濕程序中，多數情況為快速曲線所達平衡值高於緩慢曲線所達平衡值；脫濕程序中則快速曲線與緩慢曲線幾乎相等相差不多，由整理各階段快速曲線與緩慢曲線平衡含水率之圖可見。分析過程中脫濕程序下除特徵時間為負值外，並無二異。

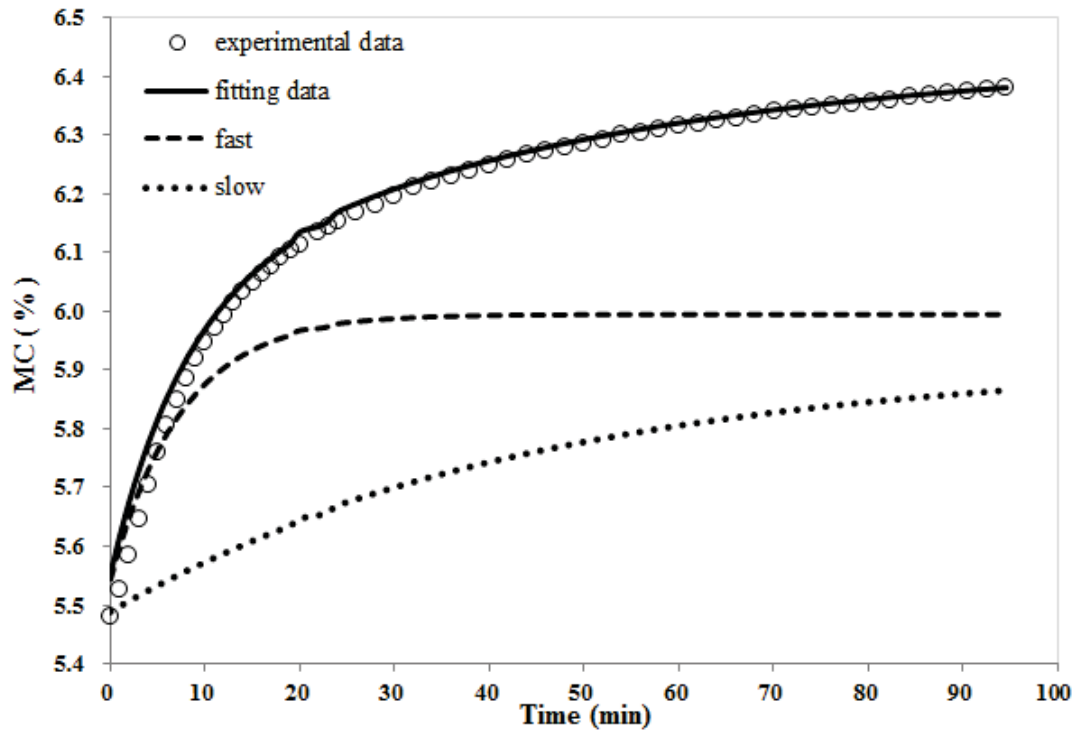


圖 50、桃花心木於 25.0 °C 吸濕程序 RH30 – 40% 下含水率擬合值及 PEK 快速與緩慢曲線

Fig 50. Example of a curve fitting for *Swietenia macrophylla* at 25.0 °C exposed to a change in relative humidity from 30 to 40 % showing the slow and fast exponential kinetic processes.

圖 51 顯示在吸濕與脫濕程序下快速曲線與緩慢曲線下之特徵時間 t_1 與 t_2 隨各階段 RH 之含水率變化，其特徵時間已知與樣本質量與細胞壁含水率變化的程度有關。結果顯示緩慢曲線下，吸濕程序之特徵時間高於脫濕程序之特徵時間；快速曲線下之吸濕程序與脫濕程序則無明顯大小關係。

與 (Hill *et al.*, 2010) 研究比較，只針對 0 – 25 %RH 做特徵時間的分析，本研究則以吸濕程序與脫濕程序完整的特徵時間作分析，除結果顯示無論為快速或緩慢曲線之特徵時間，整體大小差距劇烈且無規律性，並且會偶發性產生特徵時間遠大於該階段平衡時間之情形，並無提及是否會發生特徵時間大於平衡時間，也無提及是否在擬合過程中需要額外增加設定條件。

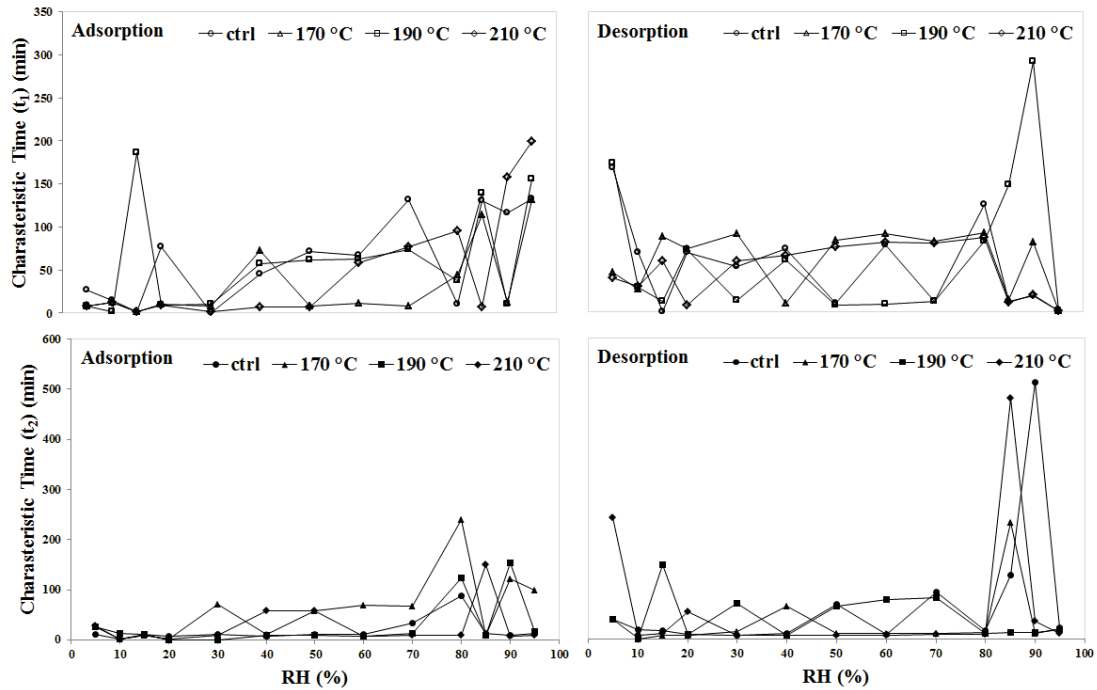


圖 51、桃花心木於 25.0 °C 吸濕及脫濕程序 PEK 快速及緩慢曲線於各 RH 下之特徵時間 t_1 及 t_2 變化

Fig 51. Variation characteristic time (t_1 and t_2) for *Swietenia macrophylla* at 25.0 °C exposed to a change in relative humidity for fast and slow process in adsorption and desorption.

圖 51 係以 PEK 模型分析所取得快速曲線以及緩慢曲線特徵含水率 MC_1 、 MC_2 ，各階段 RH 之含水率累積相加值。其中吸濕程序(圖 52)中 RH 5 %資料點之含水率表示實驗中 0 – 5%RH 階段之含水率；5 %RH 資料點之含水率表示實驗中 5 – 10%RH 階段之含水率，以此類推。脫濕程序(圖 53)中 0 %RH 資料點之含水率表示實驗中 0 – 5%RH 階段之含水率。

整體上來說，無論快速有無處理或熱處理溫度高低，其吸濕程序下快速曲線高於緩慢曲線所達平衡含水率，圖 52 可見兩條曲線無重合現象發生；脫濕程序下則是快速與緩慢曲線所達的平衡含水率差不多，故圖 53 中可見兩條曲線在所有 RH 下都重合。

所有吸濕程序當中，緩慢曲線之 EMC 要較快速曲線之 EMC 高，尤其後段大於 80 % RH 時緩慢曲線上升比快速曲線高得多，未處理、以 170、190、210 °C 熱處理樣本在吸濕程序小於 80 % RH 時每單位 RH 其含水率上升值分別為 0.14、0.10、0.11、0.09 MC/RH(%/%)；而在吸濕程序中大於 80 %RH 時每單位 RH 其含水率上升值分別為 0.34、0.42、0.31、0.26 MC/RH(%/%)，結果可見在每組樣本中吸濕程序中小於 80 % RH 與大於 80 %RH 時可以相差 2–4 倍。吸濕程序中含水率上升總合(快速/緩慢)在未處理、以 170、190、210 °C 熱處理樣本分別為 21.14 (4.98 / 16.16)、20.69(6.03 / 14.66)、18.22 (4.57 / 13.65) 、14.27 (2.89 / 11.38) (%)，與 DVS 於吸濕程序中 95 %RH 時之樣本含水率 18.85、18.10、17.44、14.04 (%)有相近結果，因此擬合總值具參考價值。

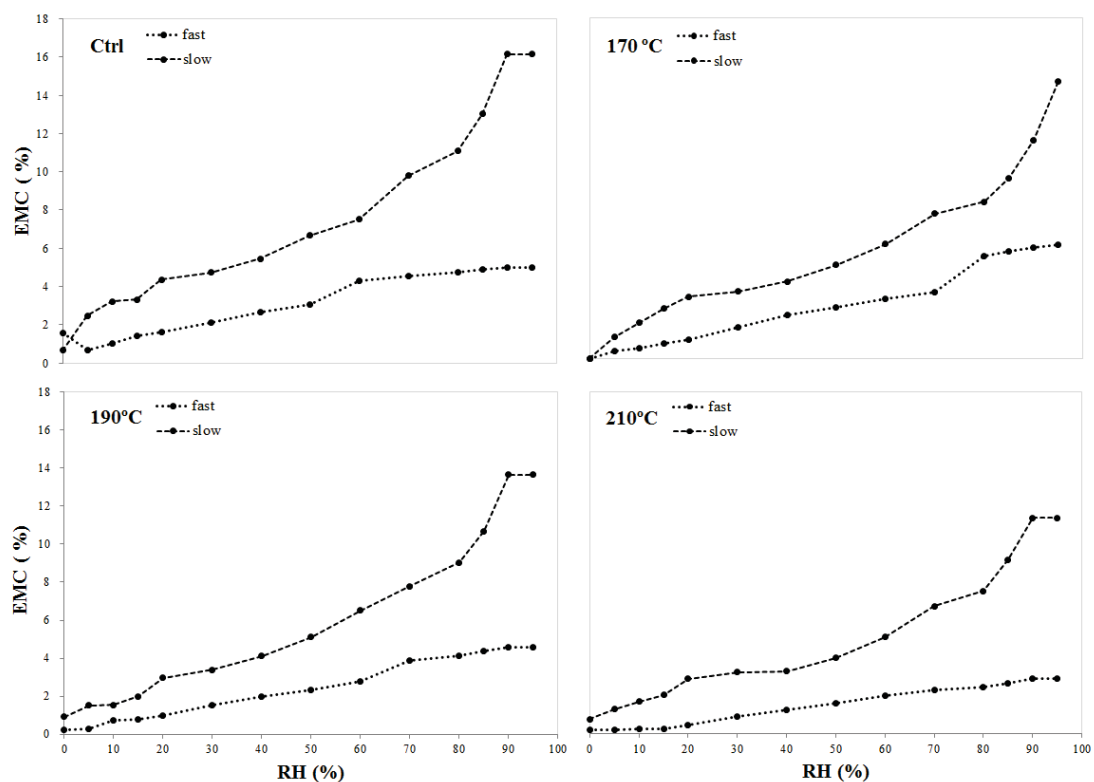


圖 52、桃花心木各處理吸濕程序 PEK 快與慢曲線於各階段之累積含水率

Fig 52. Plots showing the cumulative content values associated with the PEK processes of adsorption for untreated *Swietenia macrophylla* sample.

(Zaihan *et al.*, 2010; Hill *et al.*, 2010)研究指出吸濕程序中的結果與本研究相同在 80 %RH 時有明顯分界，(圖 52)結果可見以 80 %RH 為界左右兩側含水率上升程度明顯有異。然快速與緩慢之高低有異，推測可能原因與前者特徵時間不穩定相同，由於擬合過程中可能需要額外增加設定條件以避免此情況產生。

所有脫濕程序中緩慢曲線與快速曲線幾乎重疊(圖 53)，且各組別皆有相同結果。在吸濕程序中緩慢曲線之 EMC 較快速曲線之 EMC 高，可以表示細胞壁上較容易吸附羥基結合位(OH group binding site)比細胞壁較不易吸附羥基結合位所吸附量少。在脫濕程序中快速與緩慢曲線重疊則表示細胞壁內，無論容不容易吸附的羥基結合位之脫附量相差不多，也相同表示無論是否為單層水抑或是多層水之脫附量相近。除了以羥基結合位容易吸(脫)附與否、單或多層水之外，也可解釋為細胞壁基質內的外部表面和非結晶區之吸(脫)附位置與內部表面和結晶區。結果表現於脫濕程序為兩者脫附效果相近。

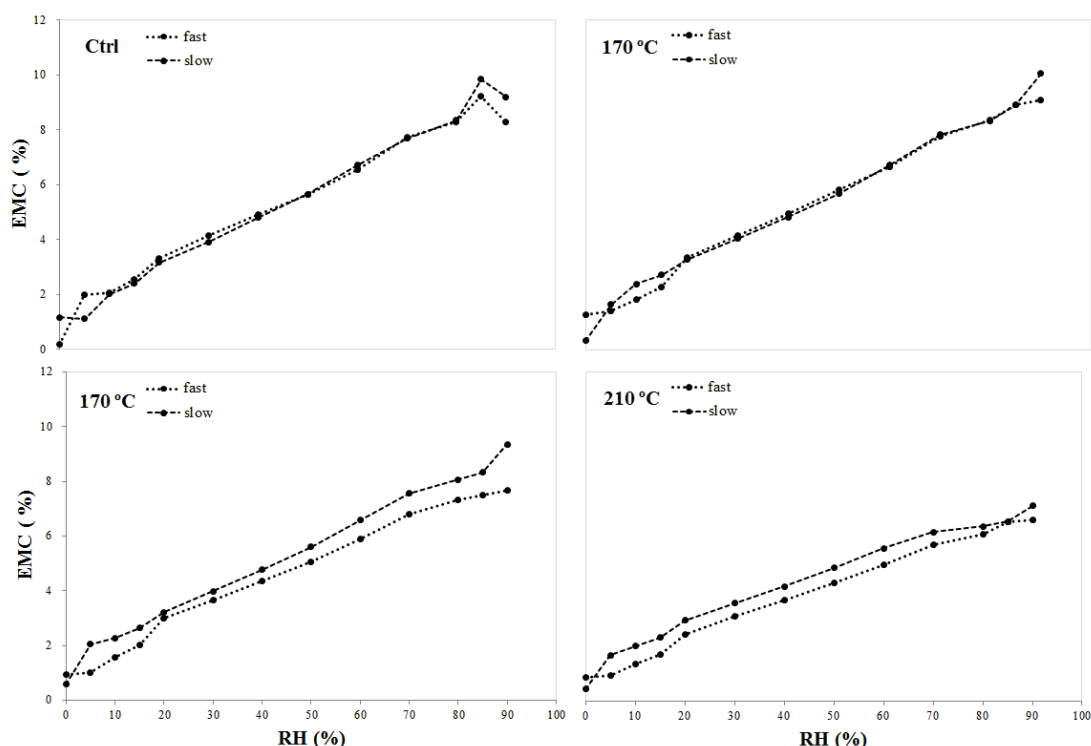


圖 53、桃花心木各處理脫濕程序 PEK 快與慢曲線於各階段之累積含水率

Fig 53. Plots showing the cumulative content values associated with the PEK processes of adsorption for untreated *Swietenia macrophylla* sample.

整體而論，以 PEK 模型分析 DVS 數據的結果，擬合參數的不穩定性高。特別是特徵時間在幾組數據中，會出現特徵時間大於該階段所平衡的時間，或是出現負值，即便所有擬合值皆與實驗值高度吻合(R^2 接近 1)，也與理論有相悖之處，推測與(Zaihan *et al.*, 2010; Hill *et al.*, 2010)所使用軟體異於本驗就所使用之分析軟體相異有關。前者所使用軟體為 Origin，有內建之模型可運用；而本研究所使用軟體為 MATLAB，則需要自行設定客製化模型作使用。未來可針對兩者軟體內部運算之演算法進行比較分析，是否為造成擬合結果不佳之原因。

第五章 結論

本研究之顏色量測結果為 L^* 、 a^* 、 b^* 皆隨熱處理溫度上升及熱處理溫度而下降，而 ΔE 隨熱處理溫度上升而增加，表示試材受熱處理後，顏色偏暗、偏綠、偏藍，以及色差值增加。

FT-IR 光譜結果為隨熱處理溫度上升，特徵頻帶 1743 cm^{-1} 吸收特性降低， 1513 cm^{-1} 吸收特性增加表示半纖維素的降解以及木質素相對含量增加。 1503 cm^{-1} 與 1106 cm^{-1} 峰面積值隨處理溫度升高而增加，新的木質素交聯可導致水吸收減少，同時也表示木材收縮與膨潤的降低。且 1335 cm^{-1} 與 1316 cm^{-1} 的雙峰比值隨熱處理溫度升高而上升，表示纖維素非結晶區經熱處理後降解。

動態水分吸附法之結果顯示，在相同 RH 下之 EMC 隨熱處理溫度升高而較低，EMC 明顯於熱處理後降低，表示吸濕性隨熱處理溫度上升而明顯下降。樹種或是處理方法之差異無反映在逐步吸脫濕程序下之 EMC、平衡時間與吸脫濕速率上，而是反映在數值尺度上。吸脫濕程序之遲滯曲線結果可知，其最高 EMC 於未處理及熱處理 170、190、210 °C 分別為 18.849756、18.807966、17.441886 及 14.042916 %，表示最大 EMC 與熱處理溫度有負相關性。

以 GAB 分析遲滯曲線數值結果顯示，經過熱處理後單層水之總容積皆隨熱處理溫度升高而下降，分別為 0.04697、0.04864、0.04314 及 0.03372 (cm^3/g)，且單層水吸收特定表面積也具類似趨勢，分別為 179、185、164 及 129 (m^2/g)，隨處理溫度升高而降低。

以 PEK 模型擬合分析吸濕動能曲線之結果為，吸濕程序中，多數情況為代表木材中單層結合水之快速曲線所達平衡值，高於代表木材多層結合水之緩慢曲線所達平衡值；脫濕程序中，快速曲線則與緩慢曲線相差不多。吸濕程序中含水率上升總合(快速/緩慢)在未處理、以 170、190、210 °C 熱處理樣本分別為 21.14 (4.98 / 16.16)、20.69 (6.03 / 14.66)、18.22 (4.57 / 13.65)、14.27 (2.89 / 11.38) (%)，與 DVS 於吸濕程序中 95 %RH 時之樣本含水率 18.85、18.10、17.44、14.04 (%)

有相近結果，因此擬合總值具參考價值。

綜合以上結果可瞭解桃花心木經由熱處理後對吸脫濕之影響，以 GAB 數值分析結果顯示木材與水結合能力下降、表面積降低，透由 FTIR 之光譜分析互相印證，木材三大主成分之較親水性之半纖維素含量隨熱處理溫度上升而減少，較疏水性之木質素之相對含量上升。在動態水分吸附法中顯示經過熱處理溫度愈高者，其最高 RH 下之 EMC 愈低，與 FTIR 結果相符合，表示桃花心木試材經過熱處理可提升其抗吸脫濕能力，使尺寸安定性上升，對材料利用有正面影響。且對於材料對水分吸脫濕之特性，由動態水分吸附法有操作簡便、相較於傳統方法省時、試驗結果精準、易於判讀分析等優點，後續相關研究可運用次法分析材料特性，對材料利用之判斷有所裨益。然 PEK 擬合模型需以其擬合雙指數函數之演算法更進一步分析提升其結果穩定性。



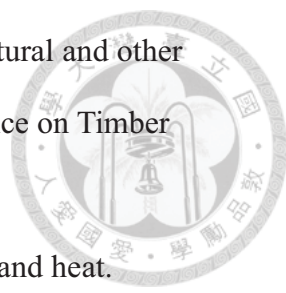
參考文獻



- 王松永 (1983) 商用木材。中華林產事業協會。377 頁。
- 李培芬、林怡萱、聶嘉慧、李玉琪、曾維英 (2003) 全民造林相關文件知識庫建置。行政院農業委員會。232 頁。
- 卓志隆、黃姿文 (2013) 熱處理對三種國產人工林木材物理性質之影響(III)-顏色變化。林產工業 32(4):203-212。
- 林曉洪、林盈宏 (2011) 熱處理材之性質。林業研究季刊 33(1): 91-108。
- 姜笑梅、張立非、劉鵬 (1999) 拉丁美洲熱帶木材。中國林業出版社。334 頁。
- 馮豐隆、張愷玲、張鈞媛 (2010) 大葉桃花心木的生物、生態與利用。生物科學 52(2): 15-24。
- 劉業經、呂福原、歐辰雄 (1994) 台灣樹木誌。國立中興大學農學院出版委員會。992 頁。
- 蘇銘言、蘇桂瑤、溫怡文、劉怡佳 (2004) 風中奇緣—桃花心木種子的傳播。科學教育月刊 272: 10-22。
- Bak, M. and R. Németh (2012) Changes in swelling properties moisture uptake rate of oil-heat-treated poplar(*populus Euramericana* cv. *Pannonia*) wood. BioResources 7(4):5128-5137.
- Bekhta, P. and P. Niemz (2003) Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. Holzforschung 57(5):539-546.
- Bertotti, G. and I. D. Mayergoyz (2005) The Science of Hysteresis. Academic Press. 2160pp.
- Berotti, G. and I. Mayergoyz (2006) The science of hysteresis: mathematical modeling and applications. Elsevier Inc. 749pp.
- Bratasz, Ł., A. Kozłowska and R. Kozłowski (2012) Analysis of water adsorption by

- wood using the Guggenheim-Anderson-de Boer equation. *European Journal of Wood Products* 70(4):455–451.
- Bruno, M. E., and H. M. Pereira (2009) Wood modification by heat treatment: a review. *BioResources* 4(1), 370–404.
- Candelier, K., S. Hannouz, M. Elaieb, R. Colletl, S. Dumarcay, A. Petrissans, P. Gerardin and M. Petrissans. (2015) Utilization of temperature kinetics as a method to predict treatment intensity and corresponding treated wood quality: durability and mechanical properties of thermally modified wood. *Maderas:Ciencia Y Tecnología* 17(2):253–262.
- Colom, X. and F. Carrillo (2002) Crystallinity changes in lyocell and viscose type fibers by caustic treatment. *European Polymer Journal* 38(11):2225–2230.
- Colom, X., F. Carrillo, F. Nogues and P. Garriga (2003) Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 80(3):543–549.
- Dubey, M. K., S. Pang and J. Walker (2012) Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D. Don wood with oil heat–treatment. *Holzforschung* 66(1):49–57.
- Guller, B. (2012) Effects of heat treatment on density, dimensional stability and color of *Pinus nigra* wood. *African Journal of Biotechnology* 11(9):2204–2209.
- Hill, C. A.S. (2008) The reduction in the fibre saturation point of wood due to chemical modification using anhydride reagents: A reappraisal. *Holzforschung* 62(4): 423–428.
- Hill, C. A. S., A. J. Norton and G. Newman (2010) The water vapour sorption properties of Sitka spruce determined using a dynamic vapour sorption apparatus. *Wood Science and Technology* 44(3): 497–514.
- Hill, C. A. S. (2011) Wood modification: an update. *BioResources* 6(2):918–919.



- 
- Homan, W., B. Tjeerdsma, E. Beckers and A. Jorissen (2000) Structural and other properties of modified wood. Proceedings, 6th World Conference on Timber Engineering, Whistler, Canada.
- Kariz, M., M. K. Kuzman and M. Sernek (2013) Screw withdrawal and heat. *Bioresources* 8(3):4340–4348.
- Kitagawa, S., R. Kitaura and S. Noro (2004) Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* 43(18): 2334 –2375.
- Kocaefe, D., S. Ponesak and Y. Boluk (2008). Thermal treatment of aspen, *BioResources* 3(2):517–537.
- Mohan, D., C. U. Pittman and P. H. Steele (2006) Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels* 20(3):848–889.
- Navi, P. and D. Sandberg (2012) Thermo-hydro-mechanical processing of wood. CRC Press. 286pp.
- Negreros-Castillo, P., L. K. Snook and C. W. Mize (2003) Regenerating mahogany (*Swietenia macrophylla*) from seed in Quintana Roo, Mexico: the effects of sowing method and clearing treatment. *Forest Ecology and Management* 183(1 – 3):351–362.
- Okubayashi, S., U.J. Griesser and T. Bechtold (2004) A kinetic study of moisture sorption and desorption on lyocell fibers. *Carbohydrate Polymers* 58(3): 293–299.
- Popescu, M. C., C. M. Popescu, G. Lisa, Y. Sakata (2011) Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Journal of Molecular Structure* 988(1 – 3):65–72.
- Prothon, Frédéric and L. M. Ahrné (2004) Application of the Guggenheim, Anderson and De Boer model to correlate water activity and moisture content during osmotic dehydration of apples. *Journal of Food Engineering* 61(3):567 – 470.

Rahman, M. S. (2007) Food Preservation. CRC Press. 1088pp.

Ricardo, D. A. P., L. M. Roberto and E. P. Carmen (2011) Models of sorption

isotherms for food: uses and limitation. *Vitae* 18(3):325 – 334.

Rowell, R. M. (1984) The Chemistry of solid wood. American Chemical Society:

Washington, DC,. 411pp.

Rowell, R. M. and W. B. Banks (1985) Water repellency and dimensional stability of wood. General Technical Report FPL-50. United States department of Agriculture, Forest Products Laboratory. 24pp.

Schult, K. A. (1996) Techniques for measurement of water vapor sorption and permeation in polymer films. *Journal of Applied Polymer Science* 61:1865–1876.

Stamm, A. J. (1956) Thermal degradation of wood and cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry* 48(3):413–417.

Timmermann, E. O. (2003) Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 220(1 – 3):235 – 260.

Tuong, V. M. and J. Li (2010) Heat-treated acacia hybrid wood. *BioResources* 5(2):1257–1267.

Vernois, M. (2001) Heat treatment of wood in France - state of the art. Proceedings, Review on heat treatments wood. Antibes, France.

Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniowska (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57(4):603 – 619.

Korkut, S., and M. Budakci (2010) The effects of high-temperature heat-treatment on physical properties and surface roughness of rowan(*Sorbus aucuparia* L.) wood.



Wood Research 55(1):67–78.

ThermoWood® Handbook (2003) Finnish ThermoWood Association. 66pp.

Walker, J. C. F., B. G. Butterfield, J. M. Harris, T. A. G. Langrish, J. M. Uprichard
(1993) Primary wood processing: principles and practice. Springer Netherlands.
595pp.

Wood Handbook (2010) Wood handbook—Wood as an engineering material. Forest
Products Laboratory. 508pp.

Xie, Y., C. A. S. Hill, Z. Xiao, C. Mai and H. Militz (2011) Dynamic water vapour
sorption properties of wood treated with glutaraldehyde. Wood Science and
Technolog 45(1): 49–61.

Yildiz, S. and E. Gümüşkaya (2007) The effects of thermal modification on crystalline
structure of cellulose in soft and hardwood. Building and Environment 42(1):62–
67.

Zaihan, J., C. A.S. Hill, H. W. Samsi, H. Husain and Y. Xie (2010) Analysis of water
vapour sorption of oleo-thermal modified wood of *Acacia mangium* and
Endospermum malaccense by a parallel exponential kinetics model and
according to the Hailwood-Horrobin model. Holzforschung 64(6):763 – 770.

Zapata, J. E. M., C. O. A. Quintero and B. L. D. Porras (2014) Sorption isotherms for
oat flakes (*Avena sativa* L.). Agronomía Colombiana 32(1):52–58.



附錄

附錄 1、利用 MATLAB 輸出之 GAB 擬合參數誤差(吸濕程序)

$$\text{Fitting equation} = ((v*c*k*x/100)/((1-k*x/100)*(1+(c-1)*k*x/100)))*100$$

	SSE	R ²	DFE	Adj R ²	RMSE	#Coeff	SSE
Ctrl	0.3214	0.9993	11	0.9991	0.1709	3	0.3214
170°C	0.1425	0.9996	11	0.9996	0.1138	3	0.1425
190°C	0.1778	0.9995	11	0.9994	0.1271	3	0.1778
210°C	0.1009	0.9996	11	0.9995	0.0958	3	0.1009

附錄 2、利用 MATLAB 輸出之 GAB 擬合參數誤差表(吸濕程序)

$$\text{Fitting equation} = ((v*c*k*x/100)/((1-k*x/100)*(1+(c-1)*k*x/100)))*100$$

	c (Min, Max)	k (Min, Max)	v (Min, Max)
Ctrl	4.617 (3.633, 5.602)	0.8059 (0.7887, 0.8232)	0.04697 (0.0434, 0.05055)
170°C	3.695 (3.154, 4.235)	0.8006 (0.7877, 0.8136)	0.04864 (0.04575, 0.05153)
190°C	3.698 (3.035, 4.361)	0.8104 (0.7956, 0.8252)	0.04314 (0.04011, 0.04616)
210°C	4.24 (3.539, 4.942)	0.8151 (0.8022, 0.8279)	0.03372 (0.03172, 0.03573)

附錄 3、利用 MATLAB 輸出之 GAB 擬合參數誤差(脫濕程序)

$$\text{Fitting equation} = ((v*c*k*x/100)/((1-k*x/100)*(1+(c-1)*k*x/100)))*100$$

	SSE	R ²	DFE	Adj R ²	RMSE	#Coeff	SSE
Ctrl	0.3862	0.9992	11	0.9991	0.1873	3	0.3862
170°C	0.4186	0.9991	11	0.9990	0.1950	3	0.4186
190°C	0.5383	0.9987	11	0.9985	0.2212	3	0.5383
210°C	0.4769	0.9983	11	0.9980	0.2082	3	0.4769

附錄 4、利用 MATLAB 輸出之 GAB 擬合參數誤差表(脫濕程序)

$$\text{Fitting equation} = ((v*c*k*x/100)/((1-k*x/100)*(1+(c-1)*k*x/100)))*100$$

	c (Min, Max)	k (Min, Max)	v (Min, Max)
Ctrl	6.198 (5.238, 7.157)	0.5786 (0.5401, 0.617)	0.09731 (0.08727, 0.1074)
170°C	6.445 (5.425, 7.464)	0.5764 (0.5371, 0.6157)	0.09781 (0.08763, 0.108)
190°C	6.843 (5.581, 8.105)	0.5552 (0.5053, 0.6051)	0.09492 (0.08286, 0.107)
210°C	7.698 (6.295, 9.101)	0.4793 (0.41, 0.5486)	0.08998 (0.07549, 0.1045)

$$\text{Fitting equation} = f(x) = b*(1-\exp(-x*c))+d*(1-\exp(-x*e))$$

RH(%)	b (Min, Max)	c (Min, Max)	d (Min, Max)	e (Min, Max)
0-5	1.579 (1.506, 1.652)	0.0371 (0.03622, 0.03797)	-0.6532 (-0.728, -0.5784)	0.08394 (0.08007, 0.08781)
5-10	0.9277 (0.9102, 0.9452)	0.06704 (0.06561, 0.06847)	-0.2114 (-0.2303, -0.1925)	0.3745 (0.3324, 0.4165)
10-15	-0.1676 (-0.1987, -0.1365)	0.6636 (0.443, 0.8841)	0.7374 (0.7087, 0.7661)	0.08888 (0.08448, 0.09328)
15-20	0.1994 (-0.03642, 0.4352)	0.01294 (-0.02264, 0.04851)	0.3875 (0.3107, 0.4643)	0.1206 (0.1036, 0.1375)
20-30	-0.1912 (-0.2308, -0.1516)	1.225 (0.1074, 2.343)	1.038 (1.001, 1.075)	0.09248 (0.08792, 0.09704)
30-40	0.4391 (0.4258, 0.4524)	0.02186 (0.01957, 0.02414)	0.5154 (0.4921, 0.5388)	0.1338 (0.1282, 0.1394)
40-50	0.8032 (0.7893, 0.8171)	0.01402 (0.01317, 0.01488)	0.5266 (0.5023, 0.5509)	0.09167 (0.08744, 0.09591)
50-60	1.325 (1.307, 1.342)	0.01491 (0.01445, 0.01538)	0.4208 (0.3954, 0.4461)	0.08521 (0.08027, 0.09015)
60-70	1.027 (0.976, 1.079)	0.007614 (0.006704, 0.008524)	1.234 (1.152, 1.315)	0.0296 (0.02856, 0.03063)
70-80	0.2251 (0.1994, 0.2509)	0.1017 (0.0859, 0.1175)	2.35 (2.329, 2.371)	0.01428 (0.01405, 0.01452)
80-85	1.5 (1.493, 1.507)	0.007681 (0.007505, 0.007858)	0.2359 (0.2231, 0.2486)	0.07381 (0.06855, 0.07906)
85-90	2.103 (2.1, 2.106)	0.008613 (0.008565, 0.008661)	0.1501 (0.1456, 0.1546)	0.1037 (0.09796, 0.1094)
90-95	3.441 (3.436, 3.447)	0.007535 (0.007486, 0.007585)	0.06471 (0.05571, 0.07372)	0.07996 (0.06175, 0.09817)
95-90	0.175 (0.1454, 0.2045)	0.6879 (0.2546, 1.121)	-1.178 (-1.204, -1.152)	0.0446 (0.04271, 0.04648)
90-85	-0.7668 (-0.9016, -0.632)	0.05406 (0.04647, 0.06165)	-1.563 (-7.76, 4.634)	0.001953 (-0.007623, 0.01153)
85-80	-0.5345 (-0.5469, -0.522)	0.0842 (0.08182, 0.08658)	-0.844 (-0.8553, -0.8328)	0.007873 (0.007415, 0.008331)
80-70	-1.192 (-1.228, -1.156)	0.007978 (0.006401, 0.009555)	-1.187 (-1.274, -1.1)	0.05783 (0.05378, 0.06189)
70-60	-0.9038 (-0.9199, -0.8876)	0.08405 (0.08216, 0.08593)	-1.167 (-1.177, -1.157)	0.01061 (0.01029, 0.01092)
60-50	-0.994 (-1.004, -0.9843)	0.01284 (0.01224, 0.01345)	-0.7445 (-0.7635, -0.7256)	0.1034 (0.1003, 0.1065)
50-40	-0.7584 (-0.7852, -0.7315)	0.09661 (0.09294, 0.1003)	-0.9809 (-0.9971, -0.9646)	0.01432 (0.01354, 0.0151)
40-30	-0.8462 (-0.8625, -0.8299)	0.01356 (0.01254, 0.01458)	-0.8167 (-0.8464, -0.7869)	0.09321 (0.08966, 0.09676)
30-20	-0.8129 (-0.8281, -0.7977)	0.01914 (0.01834, 0.01994)	-0.7908 (-0.8119, -0.7698)	0.1136 (0.1105, 0.1167)
20-15	-0.4641 (-0.4682, -0.46)	0.01448 (0.01366, 0.0153)	-0.4617 (-0.4713, -0.452)	0.1079 (0.1056, 0.1101)
15-10	0.06775 (0.05008, 0.08542)	2.459 (-10.52, 15.44)	-0.9075 (-0.9234, -0.8917)	0.05827 (0.05608, 0.06047)
10-5	-0.5383 (-0.5651, -0.5115)	0.01441 (0.0133, 0.01552)	-1.072 (-1.107, -1.037)	0.04995 (0.04911, 0.05079)
5-0	-0.8256 (-0.8389, -0.8124)	0.005955 (0.00565, 0.006261)	-0.9408 (-0.9653, -0.9162)	0.0249 (0.02454, 0.02525)

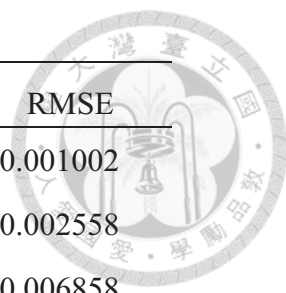
附錄 6、利用 MATLAB 輸出之 PEK 擬合參數誤差表(ctrl)

RH(%)	SSE	R ²	Adjusted R ²	RMSE
0-5	0.0001787	1	1	0.001554
5-10	0.0004922	0.9998	0.9998	0.003271
10-15	0.001603	0.9988	0.9987	0.006673
15-20	0.0004639	0.9993	0.9993	0.003807
20-30	0.00787	0.9975	0.9973	0.01353
30-40	0.0006272	0.9998	0.9998	0.003347
40-50	0.002278	0.9998	0.9998	0.005059
50-60	0.003113	0.9999	0.9999	0.005394
60-70	0.002165	1	1	0.003947
70-80	0.02109	0.9997	0.9997	0.01134
80-85	0.00441	0.9998	0.9998	0.005593
85-90	0.002111	1	1	0.003453
90-95	0.008568	1	1	0.006298
95-90	0.01736	0.9973	0.9972	0.01634
90-85	0.01369	0.9981	0.9981	0.01351
85-80	0.001721	0.9998	0.9998	0.004108
80-70	0.05072	0.9987	0.9986	0.01998
70-60	0.004903	0.9998	0.9998	0.006118
60-50	0.003125	0.9998	0.9998	0.005705
50-40	0.0044	0.9997	0.9997	0.006735
40-30	0.004617	0.9997	0.9997	0.007008
30-20	0.001691	0.9999	0.9999	0.00446
20-15	0.0001794	0.9999	0.9999	0.001649
15-10	0.006461	0.998	0.9979	0.01148
10-5	0.0001603	1	1	0.001335
5-0	0.0002745	1	1	0.001335

$$\text{Fitting equation} = f(x) = b*(1-\exp(-x*c))+d*(1-\exp(-x*e))$$

RH(%)	b (Min, Max)	c (Min, Max)	d (Min, Max)	e (Min, Max)
0-5	-0.3767 (-0.3925, -0.361)	0.1299 (0.1264, 0.1333)	1.153 (1.139, 1.168)	0.03951 (0.03909, 0.03994)
5-10	0.7664 (0.7487, 0.784)	0.08008 (0.07799, 0.08218)	-0.1712 (-0.1906, -0.1519)	0.4071 (0.3579, 0.4563)
10-15	-0.2604 (-0.3277, -0.193)	0.5026 (0.3519, 0.6532)	0.7625 (0.6978, 0.8271)	0.1092 (0.1012, 0.1173)
15-20	0.6299 (0.5978, 0.662)	0.09539 (0.08971, 0.1011)	-0.1734 (-0.2082, -0.1386)	0.5773 (0.4035, 0.7511)
20-30	0.6844 (0.6685, 0.7002)	0.1228 (0.1199, 0.1257)	0.3889 (0.3771, 0.4007)	0.01388 (0.01179, 0.01597)
30-40	0.627 (0.6021, 0.6519)	0.01378 (0.01153, 0.01603)	0.6212 (0.5722, 0.6702)	0.084 (0.07818, 0.08982)
40-50	0.4202 (0.4071, 0.4333)	0.1213 (0.117, 0.1256)	0.9354 (0.9268, 0.944)	0.01748 (0.01702, 0.01794)
50-60	0.4662 (0.439, 0.4935)	0.09115 (0.08519, 0.09711)	1.167 (1.146, 1.187)	0.01444 (0.0139, 0.01497)
60-70	0.3132 (0.3021, 0.3242)	0.1207 (0.1149, 0.1265)	1.609 (1.601, 1.616)	0.01463 (0.01443, 0.01483)
70-80	1.965 (1.886, 2.045)	0.02288 (0.02238, 0.02339)	1.026 (0.9832, 1.068)	0.004159 (0.003065, 0.005254)
80-85	1.464 (1.46, 1.468)	0.008779 (0.008669, 0.00889)	0.2132 (0.2074, 0.219)	0.1163 (0.1107, 0.1219)
85-90	0.2151 (0.2048, 0.2253)	0.08371 (0.0775, 0.08992)	2.209 (2.203, 2.215)	0.008205 (0.008109, 0.008301)
90-95	3.346 (3.343, 3.349)	0.007569 (0.007539, 0.007598)	0.1595 (0.1545, 0.1645)	0.1014 (0.09482, 0.1079)
95-90	0.1816 (0.1499, 0.2134)	0.655 (0.2947, 1.015)	-1.159 (-1.186, -1.132)	0.04875 (0.04649, 0.051)
90-85	-0.7111 (-0.7209, -0.7012)	0.01234 (0.01119, 0.01348)	-0.5442 (-0.5688, -0.5196)	0.08689 (0.08328, 0.0905)
85-80	-0.61 (-0.6682, -0.5517)	0.0676 (0.06155, 0.07365)	-1.106 (-1.574, -0.6381)	0.004314 (0.001224, 0.007404)
80-70	-1.265 (-1.278, -1.252)	0.01085 (0.01038, 0.01133)	-1.096 (-1.122, -1.071)	0.07197 (0.07031, 0.07363)
70-60	-1.169 (-1.18, -1.158)	0.01214 (0.01172, 0.01255)	-0.8473 (-0.8661, -0.8285)	0.09057 (0.08822, 0.09293)
60-50	-0.9839 (-0.9994, -0.9684)	0.01103 (0.01018, 0.01187)	-0.8506 (-0.8822, -0.8191)	0.08187 (0.07862, 0.08513)
50-40	-0.8963 (-0.9062, -0.8863)	0.0119 (0.01127, 0.01254)	-0.8135 (-0.8332, -0.7938)	0.09271 (0.09016, 0.09527)
40-30	-0.7858 (-0.8106, -0.761)	0.09572 (0.09266, 0.09877)	-0.8427 (-0.8583, -0.8271)	0.01516 (0.01433, 0.01599)
30-20	-0.6566 (-0.6651, -0.6481)	0.01103 (0.01036, 0.0117)	-1.096 (-1.114, -1.078)	0.06809 (0.06711, 0.06907)
20-15	-0.4495 (-0.4582, -0.4408)	0.01367 (0.01232, 0.01502)	-0.4463 (-0.4585, -0.4342)	0.1203 (0.1169, 0.1236)
15-10	-0.915 (-0.9436, -0.8863)	0.01132 (0.009504, 0.01314)	-0.4181 (-0.4616, -0.3747)	0.114 (0.09895, 0.129)
10-5	-1.355 (-1.368, -1.343)	0.03759 (0.0368, 0.03839)	0.1283 (0.114, 0.1426)	0.8683 (0.3909, 1.346)
5-0	-1.297 (-1.37, -1.224)	0.02146 (0.02067, 0.02225)	-1.743 (-5.354, 1.867)	0.0008794 (-0.001349, 0.003108)

附錄 8、利用 MATLAB 輸出之 PEK 擬合參數誤差表(170 °C)

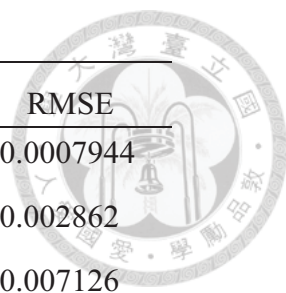


RH(%)	SSE	R ²	Adjusted R ²	RMSE
0-5	0.00006422	1	1	0.001002
5-10	0.0002356	0.9998	0.9998	0.002558
10-15	0.001505	0.9984	0.9983	0.006858
15-20	0.000829	0.9989	0.9987	0.005257
20-30	0.0004623	0.9999	0.9999	0.002823
30-40	0.004365	0.9994	0.9994	0.007387
40-50	0.00104	0.9999	0.9999	0.003478
50-60	0.007904	0.9996	0.9996	0.008082
60-70	0.002286	0.9999	0.9999	0.004421
70-80	0.001678	1	1	0.003333
80-85	0.001713	0.9999	0.9999	0.003658
85-90	0.006895	0.9999	0.9999	0.006295
90-95	0.005116	1	1	0.004706
95-90	0.01158	0.9977	0.9976	0.01464
90-85	0.001249	0.9998	0.9998	0.004001
85-80	0.007577	0.999	0.9989	0.009856
80-70	0.004378	0.9999	0.9999	0.006091
70-60	0.00411	0.9998	0.9998	0.006005
60-50	0.006951	0.9997	0.9996	0.008175
50-40	0.003073	0.9998	0.9998	0.005571
40-30	0.002668	0.9998	0.9998	0.005386
30-20	0.000886	1	1	0.002977
20-15	0.0002534	0.9999	0.9999	0.002109
15-10	0.01539	0.9982	0.9981	0.01362
10-5	0.00717	0.9993	0.9992	0.01012
5-0	0.003131	0.9999	0.9999	0.004712

$$\text{Fitting equation} = f(x) = b*(1-\exp(-x*c))+d*(1-\exp(-x*e))$$

RH(%)	b (Min, Max)	c (Min, Max)	d (Min, Max)	e (Min, Max)
0-5	-0.2145 (-0.2299, -0.1991)	0.1179 (0.113, 0.1227)	0.9293 (0.9147, 0.9438)	0.0392 (0.03873, 0.03966)
5-10	-0.067 (-0.08032, -0.05369)	0.5475 (0.3884, 0.7066)	0.6049 (0.5927, 0.617)	0.07952 (0.07742, 0.08163)
10-15	0.0886 (-3.334, 3.512)	0.00536 (-0.2785, 0.2892)	0.4514 (0.2883, 0.6146)	0.09619 (0.07197, 0.1204)
15-20	0.4539 (0.4406, 0.4672)	0.1049 (0.09955, 0.1103)	-0.04467 (-0.05952, -0.02983)	1.74 (-1.549, 5.028)
20-30	0.9765 (0.9306, 1.022)	0.09615 (0.09001, 0.1023)	-0.197 (-0.2458, -0.1481)	1.201 (-0.03707, 2.439)
30-40	0.5011 (0.4947, 0.5074)	0.01755 (0.01666, 0.01844)	0.5547 (0.5427, 0.5668)	0.1124 (0.1101, 0.1147)
40-50	0.792 (0.7815, 0.8024)	0.01622 (0.01559, 0.01686)	0.4702 (0.4541, 0.4863)	0.1157 (0.1111, 0.1203)
50-60	1.072 (1.064, 1.081)	0.01601 (0.01556, 0.01647)	0.3361 (0.3219, 0.3502)	0.1302 (0.1231, 0.1374)
60-70	1.488 (1.462, 1.514)	0.01347 (0.01297, 0.01396)	0.4227 (0.3875, 0.4579)	0.07954 (0.07265, 0.08644)
70-80	1.136 (1.04, 1.232)	0.02678 (0.02566, 0.02791)	1.453 (1.376, 1.53)	0.008135 (0.007547, 0.008723)
80-85	1.408 (1.403, 1.412)	0.007175 (0.00708, 0.00727)	0.2401 (0.2342, 0.246)	0.1082 (0.1031, 0.1133)
85-90	0.2451 (0.2388, 0.2515)	0.09404 (0.08948, 0.09861)	1.927 (1.922, 1.932)	0.006478 (0.006407, 0.006549)
90-95	3.207 (3.203, 3.212)	0.006414 (0.00638, 0.006447)	0.1905 (0.1832, 0.1977)	0.06237 (0.0587, 0.06604)
95-90	0.1809 (0.154, 0.2078)	0.7279 (0.3705, 1.085)	-1.03 (-1.053, -1.006)	0.05339 (0.05117, 0.05561)
90-85	-1.092 (-4.224, 2.04)	0.003417 (-0.00918, 0.01601)	-0.5736 (-0.6689, -0.4784)	0.07667 (0.06727, 0.08606)
85-80	-0.7897 (-0.8406, -0.7389)	0.006754 (0.005554, 0.007954)	-0.5446 (-0.5684, -0.5209)	0.07613 (0.07271, 0.07955)
80-70	-1.131 (-1.137, -1.125)	0.0121 (0.0118, 0.01241)	-0.8905 (-0.9024, -0.8786)	0.09044 (0.08913, 0.09176)
70-60	-0.8357 (-0.8638, -0.8076)	0.08238 (0.07943, 0.08534)	-1.09 (-1.107, -1.073)	0.01217 (0.01154, 0.01279)
60-50	-0.7051 (-0.7183, -0.6918)	0.1081 (0.1056, 0.1107)	-0.9468 (-0.954, -0.9396)	0.01274 (0.0123, 0.01317)
50-40	-0.6946 (-0.7083, -0.6808)	0.1271 (0.1239, 0.1304)	-0.8736 (-0.8815, -0.8657)	0.01518 (0.01463, 0.01573)
40-30	-0.8358 (-0.8474, -0.8242)	0.01664 (0.01591, 0.01738)	-0.6781 (-0.6968, -0.6593)	0.1155 (0.112, 0.1191)
30-20	-0.9581 (-0.9761, -0.9402)	0.07828 (0.0771, 0.07946)	-0.6858 (-0.6947, -0.6769)	0.01386 (0.01312, 0.0146)
20-15	-0.4509 (-0.4594, -0.4423)	0.01376 (0.01206, 0.01547)	-0.4505 (-0.471, -0.4299)	0.1017 (0.09724, 0.1061)
15-10	-0.5788 (-0.6964, -0.4611)	0.08037 (0.0697, 0.09105)	-0.6132 (-1.574, 0.3472)	0.006774 (-0.0109, 0.02444)
10-5	-1.471 (-1.483, -1.458)	0.03488 (0.03431, 0.03546)	0.05353 (0.0399, 0.06716)	0.7189 (0.08465, 1.353)
5-0	-0.7707 (-0.7868, -0.7547)	0.00575 (0.005232, 0.006267)	-0.947 (-0.9831, -0.911)	0.02498 (0.02446, 0.02549)

附錄 10、利用 MATLAB 輸出之 PEK 擬合參數誤差表(190 °C)

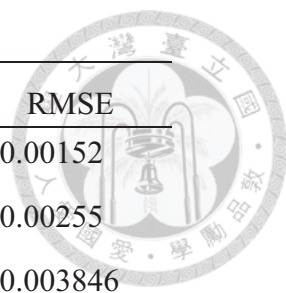


RH(%)	SSE	R ²	Adjusted R ²	RMSE
0-5	0.00003976	1	1	0.0007944
5-10	0.0003112	0.9997	0.9997	0.002862
10-15	0.001727	0.9978	0.9976	0.007126
15-20	0.0006455	0.9986	0.9984	0.00489
20-30	0.00965	0.9963	0.996	0.01553
30-40	0.0002411	0.9999	0.9999	0.001911
40-50	0.001794	0.9998	0.9998	0.004464
50-60	0.002085	0.9998	0.9998	0.004787
60-70	0.012	0.9996	0.9996	0.009571
70-80	0.003271	1	1	0.004453
80-85	0.003239	0.9999	0.9999	0.004542
85-90	0.004097	0.9999	0.9999	0.004924
90-95	0.006781	1	1	0.005187
95-90	0.008321	0.9979	0.9978	0.01241
90-85	0.001724	0.9994	0.9994	0.005932
85-80	0.002337	0.9997	0.9996	0.005243
80-70	0.001023	1	1	0.003167
70-60	0.006266	0.9997	0.9997	0.00748
60-50	0.00192	0.9999	0.9999	0.004449
50-40	0.00181	0.9999	0.9999	0.004535
40-30	0.001932	0.9998	0.9998	0.00474
30-20	0.0004066	1	1	0.002227
20-15	0.0007917	0.9998	0.9998	0.003438
15-10	0.0009439	0.9996	0.9996	0.004685
10-5	0.01014	0.9994	0.9993	0.01061
5-0	0.0004495	1	1	0.001767

$$\text{Fitting equation} = f(x) = b*(1-\exp(-x*c))+d*(1-\exp(-x*e))$$

RH(%)	b (Min, Max)	c (Min, Max)	d (Min, Max)	e (Min, Max)
0-5	-0.1873 (-0.2092, -0.1655)	0.1302 (0.1199, 0.1405)	0.8133 (0.7937, 0.8328)	0.03582 (0.03492, 0.03672)
5-10	0.5073 (0.4948, 0.5199)	0.07971 (0.07696, 0.08245)	-0.04347 (-0.05757, -0.02936)	0.5123 (0.2927, 0.7319)
10-15	-0.0283 (-0.04522, -0.01138)	0.9474 (-0.02478, 1.92)	0.4094 (0.3942, 0.4247)	0.1117 (0.1054, 0.1179)
15-20	0.3612 (0.3503, 0.3721)	0.1038 (0.09846, 0.1092)	-0.01387 (-0.02649, -0.00125)	0.8923 (-0.4644, 2.249)
20-30	-0.1968 (-0.2508, -0.1428)	1.008 (0.0951, 1.921)	0.8579 (0.8062, 0.9096)	0.1002 (0.09305, 0.1074)
30-40	0.4442 (0.4208, 0.4676)	0.1329 (0.1254, 0.1403)	0.3929 (0.3819, 0.404)	0.01742 (0.01486, 0.01998)
40-50	0.3701 (0.3584, 0.3818)	0.1348 (0.1297, 0.1399)	0.6038 (0.597, 0.6106)	0.01735 (0.01663, 0.01808)
50-60	0.7961 (0.7893, 0.8029)	0.01708 (0.01645, 0.01771)	0.3167 (0.3044, 0.3291)	0.142 (0.135, 0.1489)
60-70	1.166 (1.153, 1.18)	0.0129 (0.01248, 0.01332)	0.3913 (0.3715, 0.4111)	0.1036 (0.09649, 0.1107)
70-80	1.72 (1.71, 1.73)	0.01041 (0.0102, 0.01061)	0.3024 (0.2876, 0.3173)	0.1169 (0.1064, 0.1273)
80-85	0.1782 (0.1741, 0.1822)	0.1467 (0.1402, 0.1531)	1.139 (1.129, 1.149)	0.006658 (0.006509, 0.00681)
85-90	1.886 (1.883, 1.89)	0.006334 (0.006289, 0.006379)	0.1866 (0.1828, 0.1904)	0.1258 (0.1197, 0.1319)
90-95	2.582 (2.58, 2.585)	0.00502 (0.005001, 0.00504)	0.2294 (0.2269, 0.2318)	0.09985 (0.09732, 0.1024)
95-90	0.07939 (0.05856, 0.1002)	0.6848 (0.3796, 0.9899)	-0.5912 (-0.6084, -0.5741)	0.08612 (0.08159, 0.09064)
90-85	-0.6142 (-0.7391, -0.4893)	0.05114 (0.03919, 0.06308)	0.004633 (-0.06323, 0.0725)	-0.02724 (-0.1537, 0.09923)
85-80	-0.3938 (-0.4297, -0.3579)	0.09311 (0.08471, 0.1015)	-1.135 (-4.356, 2.086)	0.002083 (-0.00481, 0.008975)
80-70	-0.7447 (-0.7585, -0.7308)	0.01156 (0.01035, 0.01277)	-0.6993 (-0.723, -0.6755)	0.1026 (0.09876, 0.1065)
70-60	-0.8076 (-0.8129, -0.8022)	0.01247 (0.01207, 0.01288)	-0.6597 (-0.67, -0.6493)	0.1069 (0.1049, 0.109)
60-50	-0.7746 (-0.7812, -0.768)	0.01232 (0.01185, 0.01279)	-0.6389 (-0.6506, -0.6272)	0.116 (0.1131, 0.119)
50-40	-0.7012 (-0.7077, -0.6947)	0.01314 (0.01253, 0.01375)	-0.6005 (-0.6127, -0.5882)	0.1204 (0.1172, 0.1236)
40-30	-0.7084 (-0.7176, -0.6993)	0.01512 (0.01434, 0.01591)	-0.6358 (-0.6523, -0.6193)	0.116 (0.1125, 0.1195)
30-20	-0.6712 (-0.681, -0.6615)	0.01699 (0.01632, 0.01766)	-0.7376 (-0.7523, -0.723)	0.1137 (0.1112, 0.1161)
20-15	-0.3556 (-0.3681, -0.343)	0.1301 (0.1257, 0.1345)	-0.3784 (-0.3837, -0.3731)	0.01798 (0.01646, 0.01951)
15-10	-0.4495 (-0.4635, -0.4354)	0.01683 (0.01289, 0.02077)	-0.4261 (-0.4693, -0.3828)	0.09316 (0.08666, 0.09966)
10-5	-1.252 (-1.307, -1.198)	0.03335 (0.03197, 0.03473)	0.06013 (0.001137, 0.1191)	0.1276 (0.03143, 0.2238)
5-0	-0.884 (-0.9052, -0.8627)	0.02502 (0.02469, 0.02536)	-0.7519 (-0.7697, -0.7342)	0.004136 (0.003681, 0.004591)

附錄 12、利用 MATLAB 輸出之 PEK 擬合參數誤差表(210 °C)



RH(%)	SSE	R ²	Adjusted R ²	RMSE
0-5	0.000127	0.9999	0.9999	0.00152
5-10	0.0002146	0.9997	0.9997	0.00255
10-15	0.0003845	0.9991	0.999	0.003846
15-20	0.0001863	0.9994	0.9993	0.002786
20-30	0.009489	0.9946	0.9942	0.01485
30-40	0.001235	0.9995	0.9995	0.004537
40-50	0.0006515	0.9998	0.9998	0.003008
50-60	0.0009523	0.9998	0.9998	0.003587
60-70	0.008058	0.9996	0.9996	0.008094
70-80	0.01759	0.9996	0.9996	0.01045
80-85	0.0006891	0.9999	0.9999	0.002652
85-90	0.002778	0.9999	0.9999	0.00394
90-95	0.00172	1	1	0.002835
95-90	0.0004219	0.9994	0.9993	0.004028
90-85	0.02322	0.9894	0.9888	0.02093
85-80	0.00171	0.9989	0.9988	0.005681
80-70	0.002619	0.9997	0.9997	0.005758
70-60	0.0009607	0.9999	0.9999	0.003231
60-50	0.002041	0.9998	0.9998	0.004541
50-40	0.001354	0.9998	0.9998	0.003992
40-30	0.001493	0.9998	0.9998	0.004294
30-20	0.001082	0.9999	0.9999	0.003568
20-15	0.0001898	0.9999	0.9999	0.001893
15-10	0.0003763	0.9999	0.9998	0.002716
10-5	0.003441	0.9997	0.9996	0.006517
5-0	0.000117	1	1	0.0009637