

行政院農業委員會林務局委託研究計畫系列 97-00-5-11

竹炭塗料之研發

Study and development on the bamboo charcoal coatings



委託機關：行政院農業委員會林務局

執行機關：國立中興大學 森林學系

中華民國 97 年 12 月

行政院農業委員會林務局委託研究計畫系列 97-00-5-11

竹炭塗料之研發

Study and development on the bamboo charcoal coatings

計劃主持人：國立中興大學 森林學系 盧崑宗 教授

協同研究人員：國立中興大學 森林學系 劉正宇 兼任教育

國立中興大學 林管處 張茂榮 技工

國立中興大學 森林學系 張家偉 研究生

國立中興大學 森林學系 方偉銘 研究生

【摘要】本試驗係利用土窯產不同尺寸孟宗竹微粉炭(150、350 及 5000 mesh)與展色劑(PU 塗料)，依不同體積濃度(10/100、30/100 及 50/100)調配成 9 種竹炭塗料，除分析各種尺寸微粉炭之基本性質外，亦探討各種塗料與塗膜性質及對甲醛之吸附效果，以獲得最佳體積濃度及微粉炭尺寸之竹炭塗料配方。試驗結果得知，以採用 350 mesh 微粉炭且體積濃度 30%調配而成之竹炭塗料具有最佳之甲醛吸附效果，其他之塗料與塗膜性質亦尚稱均衡。此外，再利用土窯產 350 mesh 孟宗竹微粉炭與不同展色劑，包括硝化纖維素拉卡(NC 拉卡)、溶劑型聚胺基甲酸酯(溶劑型 PU)、水性聚胺基甲酸酯(水性 PU)、卡士漆(Cashew)及生漆(Urushii)等，依微粉竹炭/展色劑=30/100(v/v)依調配成 5 種竹炭塗料；又為改善竹炭塗料本質之黑色，本試驗以具多孔隙之白色矽藻土粉末取代部分微粉竹炭，分微粉竹炭，在粉末/展色劑=30/100(v/v)之體積濃度下，將微粉竹炭/矽藻土依 100/0、70/30、50/50、30/70 及 0/100(v/v) 配成 5 種竹炭塗料，分別分析各種竹炭塗料之塗料與塗膜性質。試驗結果得知，在不同展色劑竹炭塗料中，以含溶劑型 PU 者之黏度與乾燥時間適當，塗膜硬度及拉伸強度最佳，附著性優良，對甲醛具優秀之吸附效果，其他塗膜性能亦較為均衡。在以溶劑性 PU 為展色劑之不同微粉竹炭/矽藻土比例之竹炭塗料，隨矽藻土添加量之增加而黏度下降，但乾燥時間則延長；又隨矽藻土添加量增加，塗膜硬度、耐磨性、明度及彩度增加，但光澤度下降，而塗膜拉伸強度以 50/50 者最佳，塗膜耐溶劑性則以 30/70 者最為優良，甲醛吸付能力以 70/30 者最佳，又所有塗膜附著性均可達 10 等級。

【關鍵詞】竹炭塗料、微粉炭、體積濃度、展色劑、矽藻土

【Abstract】 In this study, 9 kinds of bamboo charcoal coatings were obtained by blending different size (150, 350 and 5000 mesh) of moso bamboo micropowder charcoal made from earth kiln with vehicle (polyurethane resin) at various volume concentrations by a micropowder/vehicle of 10/100, 30/100 and 50/100. In order to obtain the superior formulation of charcoal coatings with the best volume concentration and micropowder size, the basic properties of various size of micropowder charcoal as well as the coating, film properties and formaldehyde absorbed efficiency of charcoal coatings were examined. The results indicated that the charcoal coating containing 350 mesh micropowder charcoals at the volume concentration of 30/100 had the best formaldehyde absorbed efficiency and the balance of coatings and film properties. Furthermore, 5 kinds of bamboo charcoal coatings were prepared by blending different vehicles such as nitrocellulose lacquer, solvent-borne polyurethane, water-borne polyurethane, cashew and Urushi with 350 mesh micropowder charcoal at the volume concentration of 30/100, respectively. For improving the black color of bamboo charcoal coatings, a white color and porous diameter earth powder was used to replace some micropowder charcoal with different micropowder charcoal/ diatomaceous earth ratios of 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 and 0/100 (v/v), and 5 kinds of bamboo charcoal coatings with solvent-borne polyurethane at the volume concentration of powder/vehicle of 30/100 were also obtained. The coating and film properties of these 10 kinds of charcoal coatings were examined. The results showed that among the various vehicles coatings, the one containing polyurethane had a adequate viscosity and drying time, the best hardness and tensile strength, superior adhesion and formaldehyde absorbed efficiency and possessed the balance of other film properties. In the coatings containing solvent-borne polyurethane and with different micropowder charcoal/ diameter earth ratios, the viscosity increased and the drying time increased with increasing the dosage of diatomaceous earth. Meanwhile, the hardness, abrasive resistance, brightness and chroma increased and the gloss decreased with increasing the dosage of diatomaceous earth. The film containing the micropowder charcoal/ diameter earth ratio of 50/50 (v/v) had the best tensile strength, while, the one with 30/70 had the best solvent resistance and the one with 70/30 possessed the highest formaldehyde absorbed efficiency. All of coatings had a superior adhesion of 10 grades.

【 Key words 】 Bamboo charcoal coatings, Micropowder charcoal, Volume concentration, Vehicle, Diatomaceous earth.

一、前言

國內竹炭產業在農委會大力推廣及制定頒行 CAS 認證後，近年來一直廣受國內民眾的注目與採用；竹炭具有獨特的吸附作用、產生遠紅外線及吸收電磁波等功能(洪崇彬 等人，2004；蔡旭芳、王松永，2002；劉正宇，2007；井出 等人，1994；石原，1999；Asada et al., 2002；Wang and Hung, 2003；Mizuta et al., 2004；Chan et al., 2008)，也經產官學界在學理上的證實，而且諸多高經濟產品如竹炭紗等亦為業界帶來可觀的收益，但在國內佔有廣大市場的建築及室內裝潢塗料工業則未見竹炭塗料產品問世；依竹炭特有的機能性，將會給予住家品質的提升及環境之改善帶來莫大的助益，例如，對家具所釋出甲醛氣體的吸附，及對電氣用品電磁波的吸收並轉換成釋出負離子的健康環境，而要達成這些目的最簡單且經濟的方法，就是將竹炭粉粒化並配合展色劑調配成竹炭塗料，將塗料塗佈乾燥成薄膜後，更能將竹炭的特性充分發揮。然而，竹炭的粉粒化程度、展色劑的種類、竹炭粉與展色劑的配合比例等，均會影響塗料的品質及竹炭的功能，因此，合成及調配高性能且富經濟性的竹炭塗料，值得開發研究，同時也提供擴大竹炭用途的另一可行途徑。此外，將孟宗竹微粉炭與白色矽藻土(Diatomaceous earth)粉末依不同體積比配合，分析改善竹炭塗料顏色之可行性。

二、材料與方法

(一)試驗材料

1.微粉孟宗竹炭：由嘉義大埔合作社所提供土窯產孟宗竹(*Phyllostachys pubescens*, moso bamboo)微粉炭，分成 150、350 及 5000 mesh。

2.矽藻土粉末：真密度 1.754 g/cm³，比表面積 0.62 m²/g，購自島久藥品株式會社。

3.展色劑：(1)硝化纖維素拉卡(Nitrocellulose lacquer, NC 拉卡)、(2)溶劑型聚胺基甲酸酯(Solvent-borne polyurethane, 溶劑型 PU、二液型)，以上 2 種塗料購自顏昌興業公司、(3)水性聚胺基甲酸酯(Water-borne polyurethane, 水性 PU、一液

型)，購自新玉企業公司、(4)卡士漆(Cashew)，日本カシユ一株式會社提供、(5)生漆(Urushii)，購自龍南企業有限公司。

4.試材：包括美國雲杉(*Picea engelmannii*; white spruce，含水率約 12%)、玻璃及鐵弗龍板等。

(二)不同粒徑孟宗竹微粉炭性質分析

1. pH 值：依據 CNS697(1965)工業用活性碳(粉狀)及 698(1965)工業用活性碳(粉狀)檢驗法，測定竹炭之酸鹼值，即將試料 1 g 置入圓底燒瓶並加入新煮沸之蒸餾水 30 mL，於瓶上裝置迴流冷凝器，煮沸 5 min，待冷卻靜置澄清，取上部澄清液，以 Suntex SP-701 pH meter 測定之。

2.元素分析：使用 Elementar vario EL III Heraeus CHNOS Rapid F002 元素分析儀(Elemental analyzer)，進行碳(C)、氫(H)、氮(N)、硫(S)等含量分析，並依下式計算試樣氧(O)含量的重量百分比， $O(\%)=100-(C+H+N+S)$ 。

3.真密度：使用 Micromeritics Accupyc1330 真密度測定儀，利用氦氣置換試樣內部孔隙體積，計算出試樣之實質體積，在已知質量的情況下即可求得試樣之實質密度(Solid density)值，或稱為真密度。

4.比表面積與微孔直徑：將微粉炭以 100°C 烘箱乾燥 48 hr，再以 350°C 除氣後，利用 Micromeritics ASAP2000/CS-05，注入 N₂ 在 77.35 K 下測定其恆溫吸附曲線，並依所附軟體公式計算 BET 表面積、微孔表面積及孔隙直徑。

(三)不同體積濃度及微粉炭粒徑竹炭塗料之調配

將微粉炭(150、350 及 5000 mesh)/展色劑(PU 塗料)分別依 10/100、30/100 及 50/100(v/v)比例配合，再加入全量 20%之 PU 專用混合溶劑(德寶塗料)，以 Heidolph DIAX-900 攪拌機在 8000 rpm 下攪拌 10 min 即成，共得 9 種竹炭塗料。

(四)不同展色劑竹炭塗料之調配

將微粉炭/展色劑依 30/100(v/v)比例配合，再加入展色劑原液體積 20%之專用稀釋劑，以 Heidolph DIAX-900 攪拌機在 8000 rpm 下攪拌 10 min 即成，共得 5 種竹炭塗料。

(五)不同微粉炭/矽藻土竹炭塗料之調配

以上述最佳條件之展色劑，依微粉炭/展色劑之 30/100(v/v)比例，將微粉炭改依微粉炭/矽藻土=100/0、70/30、50/50、30/70 及 0/100(v/v)比例混合，如同上述攪拌條件，共得 5 種塗料。

(六)塗料性質分析

1.固形分：取約 2 g 塗料置入已知重之鋁箔淺盤中，使均勻分散底部，精稱其重量，置入 $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ 熱風循環式烘箱中，加熱 2 小時後移入玻璃乾燥器中冷卻至常溫，再稱取其重量，並依下式公式計算之。

$$\text{固形分}(\%) = (\text{加熱後重量}/\text{試料稱取量}) \times 100$$

2.黏度：在室溫 28°C 下，以 Brookfield viscometer RTV 型迴轉式黏度計測定之，單位為 cps。

3.乾燥時間：將塗料以施膜器塗佈於玻璃板上，濕膜厚度為 $250\mu\text{m}$ ，以直線驅動之乾燥時間紀錄器，在室溫下觀察並記錄觸針從開始至無痕跡之時間，視為塗料完全乾燥之時間。

(七)塗膜性質分析

1.硬度：以 DIN 53157 之 König 擺振式硬度計 (Braive Co.) 測定之，以秒為單位，每試片測定 10 點再平均之。

2.耐磨耗性：以 Taber Mosel 503 Abrasr 耐磨試驗機測定之，採用 CS-10 號磨輪，荷重 500 g，1000 cycles 轉數下，所磨損之重量，每種塗料測定 3 試片再平均之。

3.拉伸強度：將塗佈於離形紙上之塗膜撕離，以 I 字型模板裁切塗膜，I 字型塗膜中間之寬度為 10 mm，長度為 40 mm，以螺旋測微尺測量膜厚，並記錄之，再以拉力試驗機(EZ Tester, Shimadzu Co.)測定其拉伸強度，拉伸速度為 5 mm/min，間距 40 mm，取 10 片試片測定再平均之，拉伸強度計算式如下：

$$\text{拉伸強度}(\text{kgf}/\text{cm}^2) = \text{破壞載重}/\text{截面積}$$

並於塗膜破壞的瞬間紀錄其伸長量，以下式計算破壞伸長率：

$$\text{破壞伸長率 (\%)} = (\text{伸長量}/40) \times 100$$

4.光澤度：採用鏡面光澤度測定法，將塗佈塗料硬槭木試片以 Pacific Scientific Glossgard II 60°Gloss meter 光澤度計測定之，每試片測定 10 點再平均之。

5.附著性：將塗佈塗料硬槭木試片，依 CNS 10756 K 6800 之方格試驗法測定之，優劣等級依序為 10、8、6、4、2、0，每試片測定 3 點再平均之。

6.重量保留率：將塗佈於玻璃板上之各種配方硬化塗膜撕離，並稱重之，再將試片以濾紙包裹後置於索司勒萃取器 (Soxhlet extractor)，加入 250 mL 之丙酮，以每小時虹吸 4 次之速度，連續 6 h 後，再將濾紙置於 50°C 烘箱中乾燥 4 h，待溶劑完全揮發後稱重，並以下式計算塗膜重量保留率，每種塗料測定 3 試片再平均之。

$$\text{重量保留率 (\%)} = \text{浸漬後塗膜絕乾重 (g)} / \text{塗膜原重 (g)} \times 100$$

7.熱重量分析(TGA)：將塗佈於玻璃板上之各種配方硬化塗膜撕離，裁切成 0.5 mm²之薄膜，置於白金坩鍋中，使其充分接觸底部並分散均勻，再稱重之，在氮氣環境下，以熱重量分析儀(Perkin-Elmer thermogravimetric analyzer Pyris 1)分析塗膜熱解之重量變化情形，溫度範圍從 50~700°C，升溫速度 10°C/min。

8.甲醛吸附試驗：在容積 1.1 L 之完全密封保鮮盒中，置入 0.8 g 塗膜，再注入 5% 甲醛溶液 20 μL 於盒中鋁箔皿中，放置 1 天後，再以北川式甲醛氣體檢知管(KITAGAWA, No.171SB, 光明理化學工業株式會社)測定甲醛濃度，同時亦分析不含塗膜之相當量微粉竹炭的甲醛吸附效果。

三、結果與討論

(一)不同粒徑孟宗竹微粉炭性質

不同粒徑孟宗竹微粉炭之基本性質如表 1 所示；所有微粉炭均呈鹼性，350 mesh 者更達 10.13；元素碳含量以 350 mesh 者最高，達 87.15%，其餘仍有約 84% 以上，顯示本試驗土窯產孟宗竹炭之炭化程度仍達一定之水準；又微粉炭之真密

度以 350 mesh 者最高，達 1.6870 g/cm^3 ，150 mesh 者則最低為 1.5536 g/cm^3 。而 BET 比表面積則隨微粉炭尺寸之減少而增加，5000 mesh 者可達 $288.93 \text{ m}^2/\text{g}$ ，又微孔表面積亦有相同趨勢，孔隙直徑 3 者差異不大，約在 3.5~4.0 nm 之間。

表 1 不同粒徑孟宗竹微粉炭之基本性質

Table 1 Fundamental properties of moso bamboo micropowder charcoals with various particle sizes

Size (mesh)	pH value	Elemental composition (%)					Solid density (g/cm^3)	BET surface area(m^2/g)	Micropore surface area (by D-A^2) (m^2/g)	Pore diameter ³ (Å)
		C	H	O ¹	N	S				
150	9.67	85.27	1.93	11.18	0.85	0.77	1.5536	156.47	135.65	34.86
350	10.13	87.15	0.93	9.80	1.05	1.07	1.6870	198.45	245.87	39.14
5000	9.39	83.88	2.63	12.34	0.69	0.46	1.6081	288.93	286.26	37.65

Note: 1. by difference

2. D-A: Dubinin-Astakhov

3. by BJH method

(二)不同體積濃度及微粉炭粒徑竹炭塗料

1. 塗料性質

將孟宗竹微粉炭依不同體積濃度及粒徑與 PU 展色劑調配成各種竹炭塗料之塗料性質如表 2 所示；一般而言，在相同粒徑下，塗料固形份及黏度均隨微粉炭添加量(即體積濃度)之增加而提高，但乾燥時間則相反，體積濃度增加則塗料乾燥時間縮短。又在相同體積濃度下，一般塗料固形份有以 350 mesh 者為最高之趨勢，以添加量 30% 者為例，150、350 及 5000 mesh 者之固形份分別為 55.3、60.5 及 57.7%，此係 350 mesh 者有最高之真密度所致；而在黏度方面，較低之體積濃度如 10% 者，其黏度隨微粉炭添加量之增加而降低，相反地，體積濃度較高時，則塗料黏度有隨微粉炭添加量之增加而升高之趨勢；在相同體積濃度下，塗料乾燥時間雖無一定之趨勢，但一般而言，以 350 mesh 者乾燥較為快速。

表 2 含不同粒徑孟宗竹微粉炭竹炭塗料之塗料性質

Table 2 Coating properties of charcoal coatings with different particle sizes of moso bamboo micropowder charcoals

Coating		Solid content (%)	Viscosity (cps, 27°C)	Drying time (min)
Size (mesh)	Volume concentration (%)			
150	10	53.2	237	135
	30	55.3	267	50
	50	66.0	397	38
350	10	56.3	230	88
	30	60.5	277	88
	50	65.7	414	33
5000	10	54.3	216	175
	30	57.7	233	65
	50	62.3	530	50
PU		53.0	306	220

2. 塗膜性質

含不同粒徑孟宗竹微粉炭竹炭塗料之塗膜性質如表 3 及表 4 所示；未含微粉炭 PU 塗料塗佈於美國雲杉之塗膜硬度為 77 sec，添加微粉炭竹炭塗料之塗膜硬度均較 PU 塗料者為低，除添加 150 mesh、體積濃度 10% 者硬度最低，僅達 30 sec，而 5000 mesh、體積濃度 50% 者硬度最高，僅達 64 sec 外，其餘不同粒徑及體積濃度者均差異不大，約在 55-60 sec 之間。在塗膜耐磨性方面，竹炭塗料均較 PU 塗料者為差，在相同粒徑下，150 及 350 mesh 者之不同體積濃度間差異不大，但 5000 mesh 者則以較高體積濃度者塗膜耐磨性較差，如 30 及 50% 者磨耗量高達約 53 mg；又在相同體積濃度下，塗膜耐磨性有隨微粉炭粒徑增加而愈差之趨勢，例如，相同體積濃度 50% 下，150、350 及 5000 mesh 之磨耗量分別為 25.8、27.07 及 52.2 mg。

在塗膜拉伸強度方面，PU 展色劑者高達 338.4 kgf/cm²，塗膜破壞伸長率亦達 12.6%，顯示其為一較具強韌性的塗膜，添加微粉炭後，竹炭塗料之塗膜拉伸強度及破壞伸長率均隨之降低，但每種尺寸之微粉炭竹炭塗料均有其最佳拉伸強

度之體積濃度，例如，150 mesh 者以添加量 50% 者最佳，350 mesh 者則為 10% 者，而 5000 mesh 者以 30% 者最為優良，其塗膜拉伸強度及破壞伸長率分別 236.8 kgf/cm² 及 8.4%；整體而言，添加愈細微粉炭之竹炭塗料可得較具強韌的塗膜。

表 3 含不同粒徑孟宗竹微粉炭竹炭塗料之塗膜性質 (I)

Table 3 Film properties of charcoal coatings with different particle sizes of moso bamboo micropowder charcoals (1)

Coating		Hardness (sec)	Abrasion resistance (mg)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation at break (%)
Size (mesh)	Volume concentration (%)				
150	10	30	27.35	140.5	3.4
	30	55	29.47	113.4	4.0
	50	59	25.85	147.1	4.2
350	10	55	31.75	224.3	5.1
	30	54	35.07	187.7	5.7
	50	53	27.07	132.0	4.2
5000	10	60	33.77	172.8	7.9
	30	55	53.00	236.8	8.4
	50	64	52.20	151.3	6.7
PU		77	18.35	338.4	12.6

添加微粉炭竹炭塗料除 5000 mesh 之添加量 10% 之外，塗膜光澤度均較透明 PU 展色劑者為低，且不論何種尺寸均有隨體積濃度增加而下降之趨勢，又在相同添加量下，微粉炭尺寸愈細者之塗膜光澤度愈高之趨勢，以添加量 10% 為例，尺寸 150、350 及 5000 mesh 者之塗膜光澤度分別為 36、41 及 79。又塗膜附著性均有 8 等級以上之水準，尤其 5000 mesh 者均可達 10 等級；整體而言，本試驗之竹炭塗料有優良之附著性。在塗膜耐溶劑性方面，添加微粉炭有助於塗膜耐溶劑性，經丙酮連續萃取 6 hr 後，在相同微粉炭尺寸下，塗膜重量保留率均隨體積濃度之增加而上升；而在相同體積濃度下，以 350 mesh 者有最佳之塗膜耐溶劑性，但彼此之間差異不大。

表 4 含不同粒徑孟宗竹微粉炭竹炭塗料之塗膜性質 (II)

Table 4 Film properties of charcoal coatings with different particle sizes of moso bamboo micropowder charcoals (2)

Size (mesh)	Coating	Gloss (60°)	Adhesion (grade)	Weight retention (%)
	Volume concentration (%)			
150	10	36	10	69.4
	30	38	8	71.6
	50	11	10	73.1
350	10	41	8	70.7
	30	20	10	72.7
	50	14	8	73.7
5000	10	79	10	67.5
	30	38	10	69.3
	50	32	10	72.7
	PU	74	10	63.2

以 350 mesh 者為例，微粉竹炭、PU 塗膜及各種配方竹炭塗料之熱重量分析(TGA)及導數熱重量分析(DTG)分別如圖 1 及圖 2 所示，而各種試樣之熱重量分析參數則整理如表 5。由表 5 得知，當加熱至 700°C 時，微粉竹炭之熱重損失隨粒徑之增加而加大，例如，150、350 及 5000 mesh 之重量殘留率分別為 93.92、89.72 及 84.97%；而純 PU 塗膜幾乎熱解殆盡，其殘留率僅 1.94%；又含相同粒徑微粉竹炭塗料之塗膜殘留率均隨體積濃度增加而提高，以 350 mesh 為例，體積濃度 10(代號 350-10)、30 及 50% 之塗膜殘留率分別為 13.35、22.98 及 36.79%；又在相同體積濃度下，均以含 350 mesh 者有最高之塗膜殘留率，以體積濃度 30% 者為例，含 150、350 及 5000 mesh 微粉竹炭塗料之塗膜殘留率分別為 22.20、22.98 及 17.68%。

又從圖 1 及圖 2 之 TGA 與 DTG 曲線可以看出，微粉炭受熱後呈穩定慢慢熱解，並無特定熱解峰，而 PU 塗膜則約於 350 及 400°C 處有明顯 2 個熱解峰，前者是代表 PU 之胺酯結合(urethane bonding)之降解，而後則為整體 PU 分子之

降解(Desai *et al.*, 2000)；而添加微粉炭竹炭塗料之熱解峰均向左移，且有隨體積濃度增加而愈往左移之趨勢，顯示竹炭塗料之耐熱性不如純 PU 塗料者，此由竹炭塗料 TGA 曲線 Onset 溫度均稍低於純 PU 者亦可得證，此可能因添加微粉炭而使 PU 塗料主劑及硬化劑反應較不完全所致。

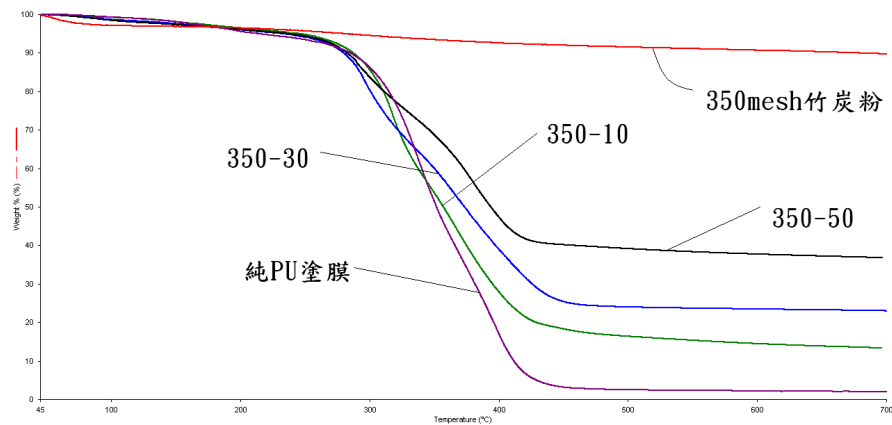


圖 1. 微粉竹炭、PU 塗膜及不同體積濃度竹炭塗料之熱重損失曲線 (350 mesh)

Fig. 1. TGA curves of micropowder charcoal, PU film and charcoal coating with different volume concentrations.

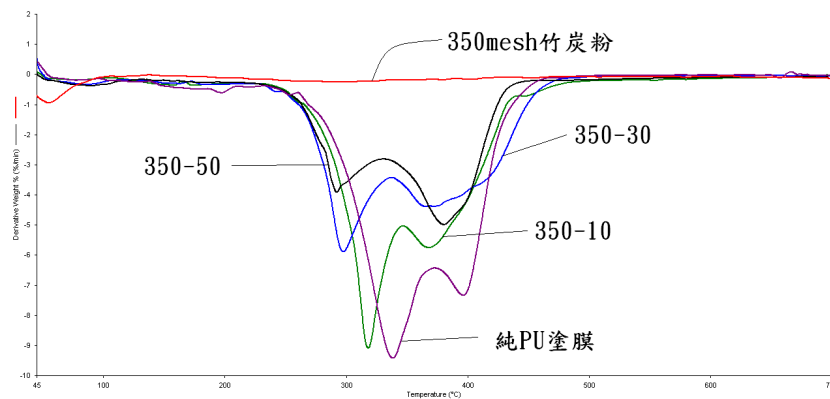


圖 2. 微粉竹炭、PU 塗膜及不同體積濃度竹炭塗料之導數熱重損失曲線 (350 mesh)

Fig. 2. DTG curves of micropowder charcoal, PU film and charcoal coating with different volume concentrations.

表 5 不同粒徑孟宗竹微粉炭竹炭塗料之塗膜熱重量分析參數

Table 5 Parameters of TGA of charcoal coatings with different particle sizes of moso bamboo micropowder charcoals

Coating		Onset (°C)	Residue (%)	
Size (mesh)	Volume concentration (%)		Charcoal coating	Micropowder charcoal
150	10	290.2	6.99	
	30	289.1	22.20	93.92
	50	289.7	28.26	
350	10	298.0	13.35	
	30	279.8	22.98	89.72
	50	275.1	36.79	
5000	10	297.3	9.25	
	30	302.1	17.68	84.97
	50	284.9	26.58	
PU		304.0	1.94	--

為探討竹炭塗料對甲醛之吸附效果，本試驗自行設計在 1.1 L 之完全密閉保鮮盒中，底部分別平鋪 PU 塗料及竹炭塗料塗膜共 0.8 g，另置入盛於鋁箔皿中之不含 PU 塗料且重量與竹炭塗料相同之微粉竹炭，再將 5% 甲醛溶液 20 μ L 注入盒中小型鋁箔皿中，放置 1 天後，以檢知管測定，利用管中藥劑與甲醛反應，由白色變成橘黃色之刻度值可測得甲醛濃度，試驗結果如表 6 所示；未放置任何試樣之空白試驗甲醛濃度為 30 ppm，放置 PU 塗膜者仍會吸附少量甲醛，其濃度降為 23 ppm，而放置竹炭塗料者，甲醛濃度均明顯降低，不同微粉炭尺寸及體積濃度間對甲醛之吸附效果並無一定之規則性，其中以 350 mesh 之體積濃度 30% 者有最低之甲醛濃度 8.5 ppm，顯示此配方之竹炭塗料對甲醛有最佳之吸附效果，又整體而言，以 150 mesh 之竹炭塗料對甲醛有最佳之吸附能力，此可能較大粒徑微粉竹炭之孔隙不易被 PU 塗料遮蔽所致；又僅微粉竹炭對甲醛之吸附效

果隨其含量之增加而提高，以 350 mesh 者為例，對 PU 塗料含量 10、30 及 50% 之甲醛濃度分別為 20、14 及 8.5 ppm；又在相同微粉竹炭含量下，粒徑愈細即比表面積愈高者，並不一定有最佳之甲醛吸附效果，且又由試驗結果得知，在相同微粉炭含量下，僅放置微粉竹炭對甲醛之吸附效果並不如竹炭塗料者，以粒徑 350 mesh、體積濃度 30% 者為例，微粉竹炭者之甲醛濃度達 14 ppm，而竹炭塗料者為 8.5 ppm，此可能竹炭塗料中的 PU 塗膜能稍微吸附甲醛外，經塗佈成膜後，可將微粉竹炭均勻開展成薄層狀，雖然部分孔隙為樹脂所填塞，但仍能充分發揮吸附甲醛之功能，反觀純微粉竹炭者，因本試驗係另盛於直徑約 2 cm 鋁箔皿中再置於保鮮盒中，微粉竹炭無法如竹炭塗料者充分展開，短時間內(1 天)無法充分吸附甲醛所致。

表 6 微粉竹炭、PU 塗膜及不同體積濃度竹炭塗料之甲醛吸附效果

Table 6 Efficiency of formaldehyde adsorption of micropowder charcoal, PU film and charcoal coating with different volume concentrations

Coating		Formaldehyde concentration (ppm)	
Size (mesh)	Volume concentration (%)	Charcoal coating	Micropowder charcoal
150	10	9	19
	30	10	12
	50	9	12
350	10	19	20
	30	8.5	14
	50	14	8.5
5000	10	12	22
	30	14	15
	50	10	10
PU		23	
Blank		30	

(三)不同展色劑竹炭塗料

1.塗料性質

依微粉炭/展色劑依 30/100(v/v)比例，由不同展色劑所調配之竹炭塗料性質如表 7 所示；為使塗料便宜塗佈，依展色劑種類不同，分別加入專用溶劑稀釋，其中，NC 拉卡及溶劑型 PU 添加專用稀釋劑，水性 PU 添加自來水，卡士漆及生漆則添加松節油；各種竹炭塗料的固形分以卡士漆最高，達 74.8%，而水性 PU 者最低，僅 37.3%。添加竹炭後之塗料黏度除卡士漆稍為下降外，其餘黏度均增加，其中以生漆為最高，未添加微粉竹炭時其黏度為 11200 cps，添加 30% 微粉竹炭後，黏度升高，本黏度計無法測得其黏度值，卡士漆之黏度高達 5560 cps，而水性 PU 者黏度最低為 78 cps。在塗料乾燥時間方面，以僅因溶劑揮發即可乾燥之 NC 拉卡者最短，約 10 min 即可達乾燥狀態；二液型之溶劑型 PU 因主劑（多元醇樹脂）與硬化劑（異氰酸酯）反應而硬化，其乾燥時間約 2 hr，而靠水分揮發而乾燥之水性 PU 乾燥時間達 6 hr，又吸收空氣中的氧氣而行氧化聚合機制的卡士漆，其乾燥時間更達 10 hr，而同樣行氧化聚合的生漆，因需漆酶先誘導漆酚行二量化反應後，再由漆酚之不飽和脂肪酸側鏈行自動氧化聚合反應而硬化，其乾燥時間最長，達 24 hr 以上。

表 7 不同展色劑竹炭塗料之塗料性質

Table 7 Coating properties of charcoal coatings with different vehicles

Vehicle	Solid content (%)	Viscosity (cps) (room temp.)	Viscosity (cps) (room temp.) ²	Drying time (hr)
Nitrocellulose lacquer	42.8±0.2	1281	458	0.2
Solvent-borne polyurethane	68.5±2.3	300	267	2.0
Water-borne polyurethane	37.3±0.1	78	40	6.0
Cashew	74.8±0.9	5560	6010	10.0
Urushi ¹	63.0±0.2	-- ¹	11200	>24

註：1. 生漆黏度高無法測得。

2. 為未添加竹炭之展色劑黏度。

2. 塗膜性質

含不同展色劑竹炭塗料之塗膜性質分別如表 8 及表 9 所示；在塗膜硬度方面，以溶劑型 PU 為展色劑之竹炭塗料具有最高之硬度，達 80 sec，而生漆及水性 PU 者硬度最低，僅 45 sec 左右。又塗膜耐磨性則以溶劑型及水性 PU 展色劑者最佳，磨輪 1000 轉後塗膜之磨耗量僅約 13-14 mg 左右。在塗膜拉伸強度方面添加微粉竹炭之 NC 拉卡塗膜具脆性，無法製得拉伸強度試驗用試片，又比較 2 種 PU 類型之竹炭塗料，溶劑型 PU 者具最高之塗膜拉伸強度及最低之破壞伸長率，分別為 206 kgf/cm² 及 5.9%，而水性 PU 者則相反，其塗膜拉伸強度及破壞伸長率分別為 68 kgf/cm² 及 8.4%，顯示以溶劑型 PU 為展色劑之竹炭塗料較具硬脆性，水性 PU 者則為較軟韌的塗膜，而卡士漆與生漆者則介於其兩者之間。

表 8 含不同展色劑竹炭塗料之塗膜性質 (I)

Table 8 Film properties of charcoal coatings with different vehicles(1)

Vehicle	Hardness (sec)	Abrasive resistance (mg/1000cycles)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation at break (%)
Nitrocellulose lacquer	62±5	21.2±1.1	--	--
Solvent-borne polyurethane	80±4	14.2±0.9	206±19	5.9±0.8
Water-borne polyurethane	46±4	13.0±1.0	68±6	8.4±0.9
Cashew	51±3	20.7±0.9	95±8	4.6±0.3
Urushi	45±3	20.5±0.3	96±6	7.3±0.5

註：--表示塗膜脆無法測得。

在塗膜光澤度方面，由於美國雲杉對塗料滲透之差異，所有塗膜之光澤度值並不如預測的高，但整體仍如展色劑本身之光澤度，含卡士漆之竹炭塗料有最高之光澤度，溶劑型 PU 者次之；又塗膜附著性仍以卡士漆及溶劑型 PU 者最

佳，可達 10 等級，其它 3 種竹炭塗料仍有達 8 等級之水準。塗膜耐衝擊性仍以卡士漆者最佳，衝擊高度達 20 cm，而含水性 PU 之竹炭塗料，雖然塗膜較具韌性，但其強度不足，因此衝擊高度僅 5 cm 塗膜即受木材牽引而破壞。在重量保留率方面，含熱可塑性之 NC 拉卡竹炭塗料之塗膜除展色劑全部被丙酮萃出外，竹炭中之殘留微量焦油及更微細粉末一併被萃出，因此其重量保留率僅 25.3%，而含水性 PU 之炭塗料之分子量及交聯程度可能不如其他反應型展色劑者，其重量保留率次低為 68.6%，而溶劑型 PU 與生漆者相當，約 75% 左右。

在甲醛吸附試驗方面，未放置竹炭粉及竹炭塗料空白試驗之甲醛濃度為 23 ppm，若直接以同重量之微粉竹炭吸附 1 天後，甲醛濃度剩下 3 ppm，顯示竹炭對甲醛之優良吸附效果；將微粉竹炭以展色劑均勻開展成薄層狀，雖然部分孔隙為樹脂所填塞，但仍能充分發揮吸附甲醛之功能，除卡士漆者甲醛濃度稍高為 13 ppm 外，其他展色劑者均可將甲醛濃度大幅降低，尤其含 PU 展色劑者可從 23 ppm 降至 5-6 ppm。

表 9 含不同展色劑竹炭塗料之塗膜性質 (II)

Table 9 Film properties of charcoal coatings with different vehicles (2)

Vehicle	Gloss (%)	Adhesion (grade)	Impact resistance (cm)	Weight retention (%)	Formaldehyde concentration ¹ (ppm)
Nitrocellulose lacquer	2±0	8	10	25.3±0.4	8
Solvent-borne polyurethane	15±2	10	10	74.2±1.1	6
Water-borne polyurethane	10±2	8	5	68.6±1.1	5
Cashew	39±5	10	20	70.5±1.3	13
Urushi	5±1	8	15	76.4±2.5	7

註：1. 空白試驗者甲醛濃度為 23 ppm，無添加展色劑之微粉竹炭者為 3 ppm。

綜合上述各種塗料及塗膜性質，以溶劑型 PU 為展色劑之竹炭塗料，其黏度與乾燥時間適當，塗膜硬度及拉伸強度最佳，附著性優良，對甲醛具優秀之吸附效果；又竹炭塗料雖有其特點，但其本質之黑色而使用途受限，因此本試驗嘗試以具多孔隙之白色矽藻土取代部分微粉竹炭，將黑色竹炭塗料呈現灰色之中性色調，以擴大竹炭塗料的適用範圍。以下就以溶劑型 PU 為展色劑，依微粉炭/展色劑 30/100(v/v) 之比例，將微粉炭與矽藻土依不同比例混合，探討其塗料與塗膜性質。

(四)不同微粉竹炭/矽藻土比例之竹炭塗料

將展色劑為溶劑型 PU，粉末/展色劑=30/100(v/v)之竹炭塗料中，體積 30% 之粉末依微粉竹炭/矽藻土=100/0、70/30、50/50、30/70 及 0/100 (v/v)等調配之塗料性如表 10 所示。除 100%使用微粉竹炭之塗料固形分稍高，約 64%左右，其餘塗料之固形分差異不大約為 60%。塗料黏度以全部使微粉竹炭者最高，達 116.8 cps，之後有隨矽藻土使用量增加而黏度下降之趨勢，此黏度之差異與粉末對展色劑之吸收量有關，微粉竹炭對展色劑之吸收量較大，使塗料黏度增加。相似地，因微粉竹炭對溶劑型 PU 吸收量較大，塗料較易達乾燥狀態，雖然塗料乾燥時間差異不大，但有隨矽藻土取代量之增加而增長之趨勢。

表 10 不同微粉竹炭/矽藻土比例竹炭塗料之塗料性質

Table 10 Coating properties of charcoal coatings with various charcoal powder/diatomaceous earth ratios

Charcoal powder/diatomaceous earth (v/v)	Solid content (%)	Viscosity (cps) (room temp.)	Drying time (min)
100/0	64.2±0.6	116.8	100
70/30	61.1±0.3	67.7	105
50/50	60.8±0.5	60.4	110
30/70	60.6±0.4	63.6	120
0/100	60.0±0.3	61.6	120

註：竹炭塗料展色劑為溶劑型 PU，粉末/展色劑=30/100(v/v)。

含不同微粉竹炭/矽藻土比例竹炭塗料之塗膜性質分別如表 11、表 12 及表 13 所示；在塗膜硬度方面，以全部使用微粉竹炭者最高，達 55 sec，但隨矽藻土含量增加則硬度下降，全部使用矽藻土者僅達 41 sec，而塗膜耐磨性則與硬度者相反，微粉竹炭添加量愈多則耐磨性愈差，尤其含量 70% 以上時差異更為明顯。在塗膜拉伸強度方面，以全部使用微粉竹炭者優於全部使用矽藻土者，其值分別為 222.5 及 180.4 kgf/cm²，而兩者之破壞伸長率相當，又隨矽藻土添加量增加至 50% 時，塗膜具最佳之拉伸強度 247.2 kgf/cm²，顯示此種微粉竹炭/矽藻土比例 (50/50) 之粉末對塗膜之填充效果最佳，可增加塗膜之機械性質，然而矽藻土添加量增加至 70% 時則塗膜強度急遽降低，僅 129.2 kgf/cm²。

表 11 含不同微粉竹炭/矽藻土比例竹炭塗料之塗膜性質 (I)

Table 11 Film properties of charcoal coatings with various charcoal powder/diatomaceous earth ratios (1)

Charcoal powder/ diatomaceous earth (v/v)	Hardness (sec)	Abrasive resistance (mg/1000 cycles)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation at break (%)
100/0	55±3	36.4±7.7	225.5±27.5	6.7±0.6
70/30	50±2	34.9±9.9	229.8±14.8	5.9±0.1
50/50	46±3	31.6±5.3	247.2±37.2	6.0±0.5
30/70	43±2	31.4±5.0	129.2±11.2	3.2±0.3
0/100	41±2	31.8±2.7	180.4±3.9	6.6±0.3

註：竹炭塗料展色劑為溶劑型 PU，粉末/展色劑=30/100(v/v)。

在塗膜顏色方面，以微粉竹炭/矽藻土=100/0 之塗膜呈黑色，其明度值為 27.88，隨矽藻土添加量增加則塗膜明度增加，亦即塗膜較亮，但由矽藻土添加量即使增加至 70%，其明度差值(ΔL*)僅增加 19.74 (47.62-27.88)，顯示此灰色

塗膜之顏色受黑色竹炭粉之影響甚於白色矽藻土，亦即只要少量竹炭粉，整個竹炭塗料則呈現黑色，而 100%矽藻土之顏色為白色，其塗膜明度值高達 81.97；而微粉竹炭/矽藻土=100/0 之塗膜彩度值為 0.72，隨矽藻土添加量增加則塗膜彩度增加，亦即塗膜視覺上有較強的顏色感受，100%矽藻土之塗膜彩度值高達 7.05，一般木材之彩度約 3.0-4.0 之間。在塗膜光澤度方面，隨矽藻土添加量增加而光澤度愈差，此係矽藻土粉末之粒徑較微粉竹炭者大，矽藻土含量愈多塗面愈粗糙所致。又所有塗膜之附著性極為優良，均為 10 等級，但耐衝擊性仍以全部使用微粉竹炭者為最佳。重量保留率方面則以微粉竹炭/矽藻土=30/70 者為最佳，其餘條件者差異不大。在甲醛吸附量方面，未添加竹炭粉及竹炭塗料之空白試驗者之甲醛濃度為 15 ppm，無添加展色劑之矽藻土者之甲醛濃度為 5 ppm，顯示矽藻土雖比表面積僅 0.62 m²/g 仍具吸附甲醛之能力；而不同微粉竹炭/矽藻土比例竹炭塗料，隨然均能吸附甲醛，但以微粉竹炭/矽藻土為 70/30 者之吸附能力最佳，可將甲醛由 15 ppm 降至 1 ppm。

表 12 含不同微粉竹炭/矽藻土比例竹炭塗料之塗膜性質 (II)

Table 12 Film properties of charcoal coatings with various charcoal powder/diatomaceous earth ratios (2)

charcoal powder/ diatomaceous earth (v/v)	Brightness (V)	Chroma (C)	Gloss (%)	Adhesion (grade)
100/0	27.88	0.72	29±0	10
70/30	28.38	0.92	26±2	10
50/50	30.32	1.23	14±1	10
30/70	47.62	4.05	11±1	10
0/100	81.97	7.05	2±0	10

註：竹炭塗料展色劑為溶劑型 PU，粉末/展色劑=30/100(v/v)。

表 13 含不同微粉竹炭/矽藻土比例竹炭塗料之塗膜性質(III)

Table 13 Film properties of charcoal coatings with various charcoal powder/diatomaceous earth ratios (2)

charcoal powder/ diatomaceous earth (v/v)	Impact resistance (cm)	Weight retention (%)	Formaldehyde concentration ¹ (ppm)
100/0	10	80.8±0.4	9
70/30	5	80.3±0.7	1
50/50	5	84.3±5.6	8
30/70	5	85.1±0.8	7
0/100	5	80.3±0.4	5

註： 1.空白試驗者甲醛濃度為 15 ppm，無添加展色劑之矽藻土者為 5 ppm。

四、結論

本試驗係利用土窯產不同尺寸孟宗竹微粉炭、添加量調配成、不同展色劑及不同微粉竹炭/矽藻土比例調配成竹炭塗料，分析其最佳體積濃度、微粉炭尺寸、展色劑及微粉竹炭/矽藻土比例，試驗結果獲得以下 9 點結論。

- 1.微粉炭愈細者之 BET 比表面積及微孔表面積愈高。
- 2.竹炭塗料之固形份及黏度均隨微粉炭體積濃度之增加而提高，乾燥時間則縮短，且以含 350 mesh 微粉炭者有較高之固形份及較短的乾燥時間。
- 3.添加微粉炭後之塗膜機械強度均較透明 PU 展色劑者為低，又含愈細微粉炭之竹炭塗料可得較佳之塗膜拉伸強度、破壞伸長率及硬度，但耐磨性較差。
- 4.竹炭塗料之塗膜光澤度均較透明 PU 展色劑者為低，且有隨體積濃度增加而下降之趨勢，但微粉炭尺寸愈細者之塗膜光澤度較高；又所有竹炭塗料之塗膜附著性尚稱優良，塗膜耐溶劑性亦較透明 PU 展色劑者為佳，但耐熱性則不如純 PU 展色劑者。
- 5.竹炭塗料可以明顯吸附甲醛，而不同微粉炭尺寸及體積濃度間對甲醛之吸附效果並無一定之規則性，但整體而言，以 150 mesh 之竹炭塗料對甲醛有最佳之吸附能力。

- 6.不同展色劑竹炭塗料之乾燥時間以 NC 拉卡者最短，其次依序為溶劑性 PU、水性 PU、卡士漆及生漆。
- 7.整體而言，在不同展色劑竹炭塗料中，以含溶劑型 PU 者之黏度與乾燥時間適當，塗膜硬度及拉伸強度最佳，附著性優良，對甲醛具優秀之吸附效果，其他塗膜性能亦較為均衡。
- 8.不同微粉竹炭/矽藻土比例之竹炭塗料，隨矽藻土添加量之增加而黏度下降，但乾燥時間則延長。
- 9.隨矽藻土添加量增加，塗膜硬度、耐磨性、明度及彩度增加，但光澤度下降，而塗膜拉伸強度以 50/50 者最佳，塗膜耐溶劑性則以 30/70 者最為優良，甲醛吸付能力以 70/30 者最佳，又所有塗膜附著性均可達 10 等級。

六、參考文獻

- 洪崇彬、許德仁、王松永、蕭英倫、柯淳涵 (2004) 炭化條件對竹炭室內空氣淨化效能之探討，林產工業 23(3): 183-197。
- 蔡旭芳、王松永 (2002) 木炭粉被覆木質複合板與木炭板在電場之電磁波屏蔽效應，林產工業 21(3):207-216。
- 劉正字 (2007) 竹炭的功能及其利用。台灣林業 33(3)：30-36。
- 井出 勇、石原茂久、樋口尚登、西川昌信 (1994) 竹炭からの機能性炭素複合材料素材の開発とその応用。J. Soc. Mat. Sci., Japan 43(485)：152-157。
- 石原茂久 (1999) 機能性炭素材料としての木炭。J. Soc. Mat. Sci., Japan 48(5)：473-482。
- Asada, T., S. Ishihara, T. Yamane, A. Toba, A. Yamada and K. Oikawa (2002) Science of bamboo charcoal: study on carbonizing temperature of bamboo charcoal and removal capability of harmful gases. J. Health Sci. 48(6):473-479.
- Chan, L. S., W. H. Cheung and G. McKay (2008) Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. Desalination 218:304-312.

Desai, S., M. Thakore, B. D. Sarawade and S. Devi (2000) Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes. Eur. Polym. J. 36: 711-725.

Mizuta, K., T. Matsumoto, Y. Hatate, K. Nishihara and T. Nakanish (2004) Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. Bioresource Technol. 95:255-257.

Wang, S. Y. and C. P. Hung (2003) Electromagnetic shielding efficiency of electric field charcoal from six wood species. J. Wood Sci. 49(5):450-454.

六、期中審查意見與回覆

審查意見	意見回覆
<p>1.本計畫以有初步具體成果，建議增列塗膜之透氣性分析、電磁波阻隔效應、顏色多樣性等試驗。</p>	<p>謝謝委員建議，本試驗之測試性質之一是甲醛的吸附，而透氣性試驗將會於其他竹炭塗料試驗時評估；又電磁波阻隔效應本試驗已初步試驗，但效果不如預期，可能塗膜厚度之影響較大，亦將於其他竹炭塗料試驗時針對此性質做其變因探討；至於竹炭塗料只能做灰色調變化，本試驗採用與矽藻土配合，結果將於期末報告中呈現。</p>
<p>2.體積濃度 30% 者之甲醛吸附效果最好，而非 50% 者，請加以說明。</p>	<p>此可能 30% 濃度者竹炭在塗膜中之排列最佳，短時間內可充分發揮竹炭之吸附效果，而 50% 者反而堆積緻密，反而填塞竹炭孔隙，將於其他竹炭塗料試驗時做甲醛之經時吸附試驗，或許竹炭含量多者，長時間吸附效果才會顯現。</p>

<p>3.竹炭粉細孔是否會被 PU 塗料之樹脂成分阻塞而影響其吸附效能，請補充說明。</p>	<p>謝謝委員指正樹脂一定會阻塞竹炭部分孔隙，阻塞情形將以 SEM 加以觀察，並補充於報告中。</p>
<p>4.有關「甲醛吸附試驗」之方法，應補充說明清楚。</p>	<p>謝謝委員指正，補充說明如下：在容積 1.1 L 之完全密封保鮮盒中，置入 0.8 g 塗膜，再注入 5% 甲醛溶液 20 μL 於盒中鋁箔皿中，放置 1 天後，以北川式甲醛氣體檢知管(KITAGAWA, No.171SB, 光明理化學工業株式会社)套入手動式吸氣幫浦，再將檢知管插入保鮮盒中，以幫浦吸氣 3 回，依檢知管中之藥劑與甲醛之呈色反應，由白色變成黃棕色，再以檢知管之刻度判定甲醛濃度 (ppm)。</p>
<p>5.表 2-表 4 中之 Dosage 是否適當？請加以說明。</p>	<p>謝謝委員指正，已修正為 Volume concentration (%)</p>

七、期末審查意見與回覆

審查意見	意見回覆
<p>1.表 1，請增加 5 種塗料為添加微粉竹炭前之黏度欄位，並將與添加竹炭之塗料性質比較，方能得知添加竹炭之塗料性質改善程度。</p>	<p>謝謝委員指正，已將未添加竹炭之塗料黏度加入表 1，並作比較。</p>
<p>2.表 3 下方註明所提「空白試驗」為何？請補充說明。</p>	<p>本試驗之空白試驗是指未放置竹炭粉及竹炭塗料時之甲醛濃度。</p>

<p>3.第 9 頁最後一行，建議修正為「有隨矽藻土取代量之增加而增長之趨勢」，並建議矽藻土研磨更細，觀察能否改善塗膜光澤性。</p>	<p>謝謝委員意見，已更改如內文。又矽藻土就採用如購買時之粒徑，未經處理，接續之試驗將會研磨至如同竹炭之尺寸，光澤度應會獲得改善。</p>
<p>4.報告中之試材：孟宗竹、雲杉，請補充學名資料。</p>	<p>已於文中補充孟宗竹 (<i>Phyllostachys pubescens</i>, moso bamboo)。</p>
<p>5.本試驗除對游離甲醛吸附效能外，對塗料一般性能及加矽藻土對光澤度之改善情形，可進一步探討。</p>	<p>謝謝委員意見，本試驗中對塗料其他性質仍有加以比較，但本試驗之矽藻土未經研磨，粒徑較大。後續之試驗將會研磨至如同竹炭之尺寸，光澤度及其他塗膜性質應會獲得不同之結果。</p>