

結構用集成材膠合劑之研究 (第四報)

——雙酚 A 系環氧樹脂膠合劑——

劉正宇¹⁾

林正榮²⁾

摘要：本試驗之目的，在以自行合成的雙酚 A 系環氧樹脂，探討其在不同的硬化劑種類、用量和硬化溫度及試材表面處理等因子條件下之膠合效果，並以此膠合 Kapur 木材，探討用於結構用集成材製作之可行性。

關鍵詞：雙酚 A 系環氧樹脂，結構用集成材。

一、前言

合成樹脂工業的發達，帶動了膠合技術的進步，木材、木質材料和其他材料膠合之進步，更促使木材加工業的發展。但一般木材加工用膠，多數為福馬林系膠合劑，游離甲醛問題，促使非福馬林系膠合劑的研究開發，蓬勃地展開；其中，環氧樹脂系膠合劑，眾所皆知，具有優越的膠合性能，以往在金屬膠合方面用得很多，故常被認為是金屬專用的膠合劑，且因價格高，所以在木材加工方面，除木材與金屬之膠合外，過去較少使用；但最近種種環氧樹脂、硬化劑及添加劑等之開發、應用，膠合性已作相當地改變。目前在木材加工應用方面雖不普遍，但已有少數廠商應用此種膠合劑於椅背拼板或框架結構 45° 斜角或端部膠合之補強上；將來若能從原料合成上降低價格，環氧樹脂勢必會在木材結構或木質系複合材料之製造，及

以往一般木材用膠未能發揮良好效果的特殊場合之應用上，占一席之地。

環氧樹脂之種類繁多，用於木材膠合之有關文獻已不少，有些為工廠研究人員所發表，商品名雜陳，廣告氣息濃厚，參考價值不高。內容都偏重於端部接合之改善^(15,16,17)，高含水率木材之膠合^(2,4,11)、塗裝面之膠合⁽¹²⁾及木竹材與異物製成的複合材料之膠合^(3,5,8)……等，膠合劑來源都採市售商品，少有自行合成者。本試驗所用者為自行合成之基本型雙酚 A 系環氧樹脂，目的在探討用於結構用集成材製作之可能性。

二、材料與方法

(一)材料

1. 試驗藥品：

雙酚 A (Bisphenol A)，環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin)，鹽酸 (Hydrochloride acid)，四乙基五胺 (Tetraethylene penta-

1) 國立中興大學森林學研究所教授。

2) 國立屏東農業專科學校木材工業科講師。

mine; 略稱為 TEPA), 三乙基四胺(Tri-ethylene tetramine; 略稱為 TETA), 以上均為林純藥工業出品, 一級試藥。苯(Benzene), 氫氧化鈉(Sodium hydroxide)為島久藥品, 一級試藥。吡啶(Pyridine)為石津製藥, 一級試藥。

2. 膠合試材:

- (1) 赤皮: 同本研究第一報⁽⁶⁾。
- (2) Kapur: 同本研究第一報⁽⁶⁾。

3. 集成材試材: Kapur 同本研究第二報⁽⁷⁾。

(二)方法

1. 樹脂之合成⁽⁹⁾:

取雙酚 A 1 mole 及環氧氯丙烷 5mole 於 1 ℓ 之四口燒瓶中, 裝置攪拌器、溫度計、冷却器和祛水分離器, 及裝有 2mole 氫氧化鈉 40% 水溶液的分液漏斗, 加熱 99 ~ 119°C 迴流, 始滴入氫氧化鈉溶液(此時有白色食鹽沈澱), 避免劇烈放熱, 並常把祛水分離器中冷凝的環氧氯丙烷導入反應器內, 上層水液則去之, 4 小時滴完後, 繼續反應 1 小時, 冷却後過濾去除食鹽, 真空抽出水分與未反應的環氧氯丙烷, 再加 100 ml 苯溶解樹脂, 使微粒食鹽再沈澱後再過濾之; 再加熱 85 ~ 90°C 減壓抽出苯, 即得純化雙酚 A 系環氧樹脂。

2. 樹脂之性質測定:

(1) 環氧當量之測定⁽⁹⁾ (塩酸 —— 吡啶法):

精稱 0.5 ~ 1.0 g 樹脂於磨砂燒瓶中, 精取 0.2 N 塩酸吡啶溶液(由 17 ml 濃塩酸加入 1 ℓ 吡啶中調製而成) 25 ml 溶解後, 裝置冷却器, 加熱迴流 20 min, 冷却至室溫後, 自冷却器上方加入 50 ml 甲醇, 去冷却器並加塞振盪後, 加 15 滴酚酞指示劑, 以標定過的 0.5 N 氫氧化鈉 甲醇液滴

定, 至粉紅色為終點; 並依上法進行空白試驗。則

$$\text{環氧當量}(E) = \frac{1000 W}{N(B - S)}$$

B: 空白試驗所消耗氫氧化鈉 甲醇液之 ml 數

S: 試料滴定所消耗氫氧化鈉 甲醇液之 ml 數

N: 氫氧化鈉 甲醇液之當量濃度

W: 試料重 (g)

(2) 平均聚合度 (n) 之計算:

若無副反應發生, 則平均聚合度可由下式計算之:

$$\text{平均聚合度}(n) = \frac{2E - 340.4}{284.4}$$

(3) 黏度測定: 於 25°C 用迴轉式黏度計 (Brookfield Synchro-electric Viscometer, Model: LVF) 測定。

(4) 可使用時間及硬化時間之測定:

於室溫 (21°C) 取 25 g 樹脂, 加計算量硬化劑, 以玻璃棒迅速攪勻, 並開始計時, 至黏稠不易攪動而塗佈困難所經時間為可使用時間 (Pot life), 至不黏棒完全硬化之時間為硬化時間。又以第一、二胺為硬化劑, 添加量 phr (parts per hundred parts of resin) 依下式計算^(9,10)

$$\text{phr} = \frac{\text{胺當量}}{\text{環氧當量}} \times 100 \quad \text{又}$$

$$\text{胺當量} = \frac{\text{胺的分子量}}{\text{胺 1 分子所含活性氫數}}$$

3. 膠合適性試驗:

試材單面佈膠量 0.62 ~ 0.64 g / 2.5 × 26 cm, 兩面塗佈; 施加壓力 Kapur 15 kgf/cm², 赤皮 20 kgf/cm², 常溫加壓 24 小時, 解壓後 6 天截切試材, 共得膠合面

積 2.5 × 2.5 cm 的抗剪膠合強度試驗片 24 個，常態及反覆煮沸各用其半。膠合試驗設計中並就硬化劑種類、添加量、膠合溫度及試材表面處理等因子對膠合強度之影響作探討。

4. 集成材之製造及性質測定：

除試材 Kapur 之 laminae 均為逢機排列組合及塗佈量用 100 g/m² 外，其他膠合操作、試材規格及性質測定均同本研究第二報⁽⁷⁾，靜曲試驗荷重方向與膠合層垂直。

三、結果與討論

(一) 環氧樹脂膠合劑之性質：

合成的反應液重複濾除食塩及去除苯

後，呈淡黃半透明的黏稠液體，性質如表 1，硬化速度相當快，故膠合塗佈操作中，不宜大量調配，否則因硬化放熱，若散熱不良易導致膠化。

(二) 環氧樹脂之膠合強度：

脂肪族聚胺 (aliphatic polyamines) 是聚醯胺 (polyamides) 樹脂外，環氧樹脂常溫硬化常用的硬化劑，其反應性受分子量大小影響，分子量愈大反應性愈低 (TEPA 即需稍升溫度才能得滿意的膠合)⁽¹⁴⁾；本實驗所用 TETA 及 TEPA 2 種脂肪族聚胺，以前者之反應性較高，雖然表 1 中兩者的可使用時間及硬化時間相差不大，但實際膠合木材時，膠合層薄膠量少，熱量散失快，而無如測試硬化時間者，因膠量較多反應熱不易散失而所具有的溫度加成

表 1：環氧樹脂膠合劑之性質

Table 1. The properties of epoxy resin adhesive.

Color	Viscosity (cps)	Epoxy equivalent	Average degree of polymerization	Curing characteristics				
				Hardener		Curing conditions	Pot life (min.)	Curing time (min.)
				Type	Quantity (phr)			
Light yellow	3,690	216.3	0.324	TETA	11.3	Resin 25g 21°C	40	70
				TEPA	12.5	Resin 25g 21°C	45	80

表 2：溫度與時間對 TEPA 硬化樹脂的膠合強度之影響

Table 2. Effect of temperature and time on bonding strength

Treatments	R.T.* 7 days	R.T. 14 days	R.T. 1day +40°C 1day +R.T. 5 days	R.T. 1day +40°C 2days +R.T. 5 days	R.T. 1day +40°C 3days +R.T. 5 days
Dry test bonding strength (Kgf/cm ²)	26 ± 4 (0)	54 ± 8 (0)	44 ± 5 (0)	61 ± 5 (0)	120 ± 10 (6±2)

* R.T.: Room temperature (18~25°C) (): Wood failure %
Adherend: Red bark oak (tangential section)
Hardener: TEPA 12.5 phr

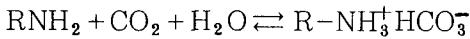
表 3 硬化劑用量，硬化溫度對膠合強度之影響
 Table 3. Effect of hardener added and curing temperature on bonding strength.

Hardener		Curing conditions	Bonding strength (Kgf/cm ²)			
Type	Quantity (phr)		Kapur		Red bark oak (Radial section)	
			D.T.*	B.T.	D.T.	B.T.
TETA	9	40°C 3days+ R.T. 4days**	118±2 (100)	79±2 (100)	194±5 (92±4)	60±10 (20±10)
		60°C 3days+ R.T. 4days	138±3 (100)	89±2 (96±4)	225±7 (97±2)	56±8 (10±4)
	11	R.T. 7days	122±4 (94±2)	88±2 (100)	153±9 (8±2)	0
		40°C 3days+ R.T. 4days	132±2 (99±1)	88±1 (99±1)	218±9 (74±6)	40±10 (12±5)
		60°C 3days+ R.T. 4days	139±4 (100)	89±3 (100)	236±7 (95±4)	50±10 (20±10)
	15	R.T. 7days	116±4 (92±5)	81±3 (85±7)	144±9 (10±6)	15±7 (0)
		40°C 3days+ R.T. 4days	123±2 (99±1)	88±2 (99±1)	189±7 (55±7)	40±9 (0)
		60°C 3days+ R.T. 4days	124±3 (99±1)	76±2 (89±4)	200±10 (76±9)	17±8 (0)
	TEPA	9	40°C 3days+ R.T. 4days	122±3 (100)	85±2 (100)	210±20 (81±9)
60°C 3days+ R.T. 4days			129±4 (99±1)	82±3 (100)	238±5 (96±2)	86±8 (40±10)
12		40°C 3days+ R.T. 4days	126±3 (99±1)	91±4 (100)	219±4 (83±6)	57±12 (10±4)
		60°C 3days+ R.T. 4days	129±3 (100)	83±2 (100)	234±5 (95±2)	61±14 (40±10)
15		40°C 3days+ R.T. 4days	126±4 (99±1)	83±4 (100)	207±5 (94±4)	69±14 (40±10)
		60°C 3days+ R.T. 4days	122±3 (100)	80±2 (100)	227±8 (97±2)	79±8 (30±10)

* D.T.: Dry test; B.T.: Boil-dry-boil test; (): Wood failure %

**R.T.: Room temperature(20~25°C)

促進效應；因此用 TEPA 為硬化劑膠合者，4 小時後仍未硬化，常溫放置 14 天，膠合強度值仍很低（表 2），40°C 加熱 3 天後常溫放置 5 天，強度值方達 100 kgf/cm² 以上，顯見 TEPA 為硬化劑膠合者，常溫反應性低，硬化困難，欲達理想膠合有必要加熱。其他使 TEPA 硬化困難之原因，或為膠合操作時，適逢雨天，相對濕度相當高，塗佈後有短暫地開放堆積，膠合時膠合層呈乳白色，乃因胺類具吸濕性⁽¹⁴⁾，吸收空氣中水汽；加上第一胺（primary amine）與空氣中的二氧化碳反應生成碳酸胺，不與環氧基反應之結果⁽⁹⁾，其反應可以下式表之：



，但碳酸胺加熱會分解再反應，故加熱可克服之。

有鑑於前述白化原因，膠合劑塗佈後即行膠合，以減少膠合層暴露於空氣中吸收水分及與二氧化碳反應，並就硬化劑種類、用量、膠合溫度及試材表面處理等因子作一探討，結果如表 3 及表 4。

1. 硬化劑種類、用量之影響：添加兩種硬化劑加熱硬化後的膠合強度，並無明顯差異，而 TEPA 用量對膠合強度之影響較不明顯。整體而言，除赤皮反覆煮沸膠合強度變異較大外，在相同之膠合溫度下，各硬化劑在理論（化學計量）添加量（TETA：11.3 phr；TEPA：12.5 phr）附近，強度值有最大之趨勢。

2. 膠合溫度之影響：在各種硬化劑添加量下（表 3），膠合強度值均隨膠合溫度之提高而增加，故環氧樹脂雖可慎選硬化劑使常溫硬化，但欲硬化完全，增高膠合溫度確屬必要。

3. 試材表面處理對膠合強度之影響：表 4 中，赤皮弦面板經各種號數的砂布研磨後，常態膠合強度均比未處理者大，且有先隨著砂布號數增加（砥粒愈細）而增加，而後減小之趨勢；Houwink 氏⁽¹³⁾等之說法是膠合剪力隨著粗糙係數 R (Roughness factor； $R = \frac{A}{a}$ ，A：真實表面積；a：幾何表面積)之增加而增加（即增加膠合有效面積），但增加表面積之同時，亦增加孔隙 (Porosity) 而減少表面層之密度並減低木材強度，故膠合強度先隨著表面粗糙係數之增加而增加，而至某程度後木材

表 4 表面處理對於膠合強度之影響
Table 4. Effect of surface treatments on bonding strength.

Treatments	Bonding strength (Kgf/cm ²)	
	Dry test	Boil-dry-boil test
Control	140±10 (10±3)	50±10 (20±10)
Sand-cloth AA - 40	168±6 (17±4)	26±6 (0)
Sand-cloth AA - 60	170±6 (16±4)	26±9 (2±1)
Sand-cloth AA - 100	192±5 (17±4)	46±9 (9±6)
Sand-cloth AA - 150	173±8 (11±4)	35±9 (8±4)
Sand-cloth AA-40 60 100 150	184±6 (22±6)	35±8 (4±2)
NaOH5% + 10%CH ₃ COOH	210±8 (27±6)	130±10 (70±9)
NaOH5%	200±6 (8±3)	100±10 (14±5)
Ethanol: Benzene (v/v)= 1 : 2	137±9 (8±3)	19±7 (2±1)

1. Adherend: red bark oak (tangential section)
Hardener: TETA 11 phr, gluing at room temperature for 7 days
2. If a single number sand-cloth was used, the rubbing operation took it back and forth for 10 times, or 5 times for each number successively.
3. Using gauze to dip NaOH solution to rub the surface for 1 min., then clean it, and another was neutralized with CH₃COOH.
4. Using gauze to dip ethanol and benzene mixture to rub the surface for 1 min. only.

強度反而降低，而致破壞之平衡點以後，增加粗糙係數則減小膠合強度。至於反覆煮沸以後，木材本身強度已降低很多，研磨後材面各個小凸起已無強度可言，加上赤皮比重大，收縮膨脹大，對於熱水之敏感性比 Kapur 為大，故變異大，使得強度比未砂磨者為低。

至於化學藥品抽出處理者，以經 5 % 氫氧化鈉處理，再以 10 % 醋酸中和者效果最好，且常態及反覆煮沸均得理想的膠合強度。

ㄟ集成材之性質

表 5 為環氧樹脂膠合 Kapur 製造的集成材之性質，各項性質皆已達 CNS-11031⁽¹⁾ 結構用集成材潤葉樹 A 類一級之檢定標準。

四、結 論

綜觀上述實驗結果，可得下列幾點結

論：

1. 環氧樹脂雖可慎選硬化劑使常溫硬化，但升高膠合溫度可使硬化更完全而得較高之膠合強度值。

2. 在相同之膠合溫度下，各種硬化劑用量，在化學計量的添加量附近，膠合強度值有最大之趨勢。

3. 被膠合木材表面經化學藥品處理者，以 5 % NaOH 處理後再以 10 % 醋酸中和者，對膠合強度之改善效果最好。物理方法以砂布研磨者，常態膠合強度均比未處理者大，且先隨著砂布號數之增加而增加，而後有減小之趨勢。

4. 環氧樹脂膠合 Kapur 製造集成材，各項性質均能符合我國國家標準 CNS-11031 結構用集成材潤葉樹 A 類一級之合格標準。

五、參考文獻

1. 中國國家標準。1984。CNS-11031，CNS-11033。
2. 李文昭。1984。高含水率木材用膠合劑之製造及其膠合方法之研究。國立中興大學碩士論文。
3. 林正榮、黃耀富。1983。薩爾瓦多銀合歡製造粒片板之研究。科學發展月刊，11(9)：847-859。
4. 黃國雄。1983。高含水率木材之膠合研究(1)(2)。林產工業，2(1)：17-28；2(4)：30-37。
5. 黃耀富、林正榮。1983。竹絲加強粒片板之研究。科學發展月刊，11(10)：945-957。
6. 劉正字、林正榮。1986。結構用集成材膠合劑之研究(第一報)。林產工業，5(4)：15-27。
7. 劉正字、林正榮。1986。結構用集成材膠合劑之研究(第二報)。農林學報，35(2)：147-158。
8. 劉立台。1979。熱可塑性酚樹脂之環氧化及其應用於木材膠合劑與塗料之研究。台

灣大學碩士論文。

9. 賴耿陽譯。1981。環氧樹脂應用實務。復漢出版社，pp. 46 ~ 53, 93, 142, 283。
10. 小西信。1982。木材の接着。日本木材加工技術協會，p.129, pp. 54 - 56。
11. 田中淳郎。1975。濕潤木材用接着劑。木材工業，30(7)：13 - 15。
12. 作野友康。1978。エポキシ樹脂による木材の接着。木材工業，33(1)：7 - 11。
13. Houwink, R. and G. Salmon, 1967. Adhesion and adhesives. Elsevier Publishing Co., 2nd ed., Vol. 2, p. 172.
14. ibid, Vol. 1, p. 192, pp. 230-236, pp. 244-246.
15. Sasaki, Hikaru and Ean Mc Arthur, 1973. Improving Scarf joint strength. F.P.J., 23(5): 37-39.
16. Sasaki, Hikaru; Ean Mc Arthur and J.W. Gottstein, 1973. Maximum strength of end-grain to end-grain butt joints. F.P.J., 23(2): 48-53.
17. Schaeffer, R.E. and R.H. Gillespie, 1970. Improving end-to-end grain butt joint gluing of white pine. F.P.J., 20 (6): 39-43.

Studies on the Adhesives Used for Structural Glued-Laminated Timbers (4)

-----Epoxy Resin Adhesive of the Type of Bisphenol A -----

Cheng- Tze Liu¹⁾ Cheng- Jung Lin²⁾

Summary

The purpose of this study was to investigate the feasibility to use epoxy resin, that was synthesized in the lab, to make Kapur structural glu- lam timbers. In the study, types and amount of hardener, the curing temperature and wood surface treatments were taken into considerations. The results obtained were as follows:

1. Epoxy resin could be cured at room temperature by suitable types of amines. But, if the curing temperature was rised, the curing reaction would be more completely and could get higher bonding strength.

2. There was a tendency that the resin cured by using the stoichiometric quantity of the hardener, that was used to cure the resin in different quantity levels at the same temperature, could get the highest bonding strength.

3. Among all the chemical treatments, the treatment which was done with 5% sodium hydroxide, then neutralized with 10% acetic acid solution was the most effective one to improve the bonding strength. On the other hand, all the physical treatments with various grit of sand-cloth were effective to increase the dry test bonding strength. And, the bonding strength increased with the grit of sand-cloth first, then decreased with it.

1) Professor, Forestry Research Institute, College of Agriculture, National Chung-Hsing University; Taichung, Taiwan, R. O. C..
2) Instructor, Dept. of Wood Science and Technology, National Ping-Tung Institute of Agriculture; Ping-Tung, Taiwan, R. O. C..

4. An epoxy resin adhesive cured by TETA (triethylene tetramine) was evaluated for Kapur structural glu-lam timbers. All the properties of these glu-lam timbers could meet the requirements of first class of type A for hardwood described in the Chinese National Standard (CNS), CNS- 11031 (1984).

Key words: Epoxy resin, Structural glued- laminated timber.