

研究報告

# 甲醛 / 酚莫耳比對Novolak型PF樹脂及成型板 性質之影響

謝漢民<sup>1</sup> 李文昭<sup>1,\*</sup>

【摘要】本研究探討Novolak型酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) 合成時，甲醛/酚 (F/P) 之莫耳比 (0.65/1、0.75/1、0.85/1) 對合成樹脂性質之影響，並探討不同條件PF樹脂混合木粉、六亞甲基四胺、硬脂酸鋅所製成成型板之性質。由試驗結果顯示，Novolak型PF樹脂合成時，F/P莫耳比較高者，其合成樹脂之平均分子量較大，熔點較高；DSC (Differential scanning calorimetry) 分析顯示添加六亞甲基四胺之Novolak型PF樹脂具熱硬化性，起始硬化反應溫度約130°C，F/P莫耳比較低者在熱硬化過程有較大之反應熱產生；Novolak型PF樹脂熱壓製作之成型板具備優異之尺寸安定性，隨F/P莫耳比提高，成型板之吸水率降低，內聚強度及抗彎強度增加，TGA (Thermogravimetry analysis) 顯示成型板之熱裂解主要發生在250~400°C。

【關鍵詞】酚醛樹脂、Novolak樹脂、成型板、熱分析

Research paper

## Effect of Formaldehyde/Phenol Molar Ratios on the Properties of Novolak-type PF Resins and Molding Plates

Han-Min Hsieh<sup>1</sup> Wen-Jau Lee<sup>1,\*</sup>

【Abstract】In this study, the influence of the molar ratio of formaldehyde to phenol (F/P), i.e. 0.65/1, 0.75/1 and 0.85/1, on the properties of Novolak-type phenol-formaldehyde resins (PF) were investigated. In addition, the properties of molding plates made with mixing various Novolak-type PF resins with wood powder, hexamethylenetetramine and zinc stearate were also demonstrated. The results show that Novolak-type PF resins prepared with higher F/P molar ratio had larger average molecular weight and higher melting point. DSC thermal analysis shows that Novolak-type PF resins had the characteristic of thermo-setting when blended with hexamethylenetetramine. It had the initial setting temperature at about 130°C. Novolak-type PF resin that prepared with lower F/P molar ratio had larger reaction heat released during thermo-setting. Molding plates made with Novolak-type resins by hot-pressing had good dimensional stability.

---

1. 國立中興大學森林學系

Department of Forestry, National Chung Hsing University

\* 通訊作者，40227台中市南區國光路250號。

Corresponding author. 250, Kuo Kuang Rd., Taichung 40227, Taiwan. email: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

Increasing the F/P molar ratio would decrease the water adsorption percentage and increase the internal bonding strength and bending strength of molding plates. TGA shows that the thermal degradation of molding plates mainly occurred at 250~400°C.

【Key words】 Molding plates, Novolak-type resins, Phenol-formaldehyde resins, Thermal analysis

## 一、前言

PF樹脂為最早被開發利用的合成樹脂，藉由合成條件之設計可獲得Resol型及Novolak型兩種不同特性PF樹脂，硬化後之PF樹脂具備優越之尺寸安定性、耐化學藥品性、耐燃性及電絕緣性，因此廣泛被應用於膠合劑、成型材料、塗料及隔熱材料等諸多用途。其中Novolak型PF樹脂為酚與不足量之甲醛在酸性環境下反應所得，為一長鏈狀熱塑型樹脂，由於其結構中缺乏甲醇基而不具備水溶性，因此多在合成後期將水分離，乾燥，並研磨成粉末狀；此固體樹脂粉加熱時僅熔融而無聚縮合反應，但添加可提供甲醛之架橋硬化劑則可進一步行聚縮合反應，並形成三次元架橋結構之硬化樹脂 (Gardziella *et al.*, 2000)。

將Novolak型PF樹脂混合填料及架橋硬化劑(六亞甲基四胺)後可熱壓製作成型物，其作用機制包含樹脂粉受熱熔融，六亞甲基四胺熱裂解釋放甲醛，此甲醛與熱熔融之PF樹脂進一步行聚縮合反應，並同時將填料結合而成為硬化成型物。Debing *et al.* (1941) 曾探討熱熔融樹脂流動性之測定方法；Siling *et al.* (1977) 曾利用<sup>13</sup>C-NMR分析Novolak型PF樹脂寡聚物之結構特性；Tejado *et al.* (2008) 則利用不同升溫速度之DSC熱分析探討Novolak型PF樹脂之熱硬化行為。

為進一步改良Novolak型PF樹脂之性能，Ma *et al.* (1998) 指出利用含-NCO基之長鏈狀聚胺酯(Polyurethane)與Novolak型PF樹脂之-OH反應可導入長鏈狀結構而提高PF樹脂之韌性；Hattali *et al.* (2005) 指出以木質素為填料之Novolak型PF樹脂成型物之熱抵抗性較以木粉為填料者佳；而Lu *et al.* (2003; 2006) 則指出於二順丁烯二醯亞胺 (Bismaleimide) 改

質之Novolak型PF樹脂中添加奈米無機成分可有效改善其熱抵抗性；Tejado *et al.* (2008) 以木質素取代部分化石酚合成共聚合Novolak型PF樹脂，並比較利用4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate; MDI) 與六亞甲基四胺為架橋硬化劑之效果，其結果指出採用MDI者所需之硬化溫度較低，硬化反應較快速。

由於Novolak型PF樹脂應用於成型物製作時，其影響因素包含樹脂之熱熔融能力、流動性、對填料之滲透性、及進一步聚縮合反應性等(Shojaei *et al.*, 2003)，此性能與樹脂之分子結構及分子量有關，並受合成時所採用F/P之莫耳比所影響，故本研究將利用不同F/P莫耳比合成Novolak型PF樹脂，探討合成時F/P莫耳比對Novolak型PF樹脂及其所製作成型板性質之影響。

## 二、材料與方法

### (一) 試驗材料

草酸 (Oxalic acid)、酚 (Phenol)、福馬林 (Formalin; 37%)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF)、六亞甲基四胺 (Hexamethylenetetramine; Hexamine)、丙酮 (Acetone)、硬脂酸鋅 (Zinc stearate)。

### (二) Novolak型PF樹脂合成

合成時設定甲醛與酚之莫耳比為0.65/1、0.75/1、0.85/1，並以酚重量重7%之草酸為催化劑；合成時先取定量酚、福馬林及草酸於1,000 mL四口圓底反應瓶，反應瓶各口分別裝上攪拌器、冷凝管及溫度計，以迴流溫度加熱至反應液呈現白濁，再持溫加熱30 min；將反應液冷卻、靜置，以傾析法去水，再以直火加熱去除水及未反應酚，冷卻、固化、研磨成

粉。

### (三) 合成樹脂性質測定

1. 熔點：將乾燥樹脂粉以熔點測定儀 (Electro-thermal IA9000) 進行分析。
2. GPC分子量分析：使用儀器為膠體滲透層析儀 (Gel permeation chromatography; GPC; Hitachi L-6200A)，檢測器為UV檢測器 (Hitachi L-4000 UV)，使用波長254 nm，分離管柱為Shodex KF-802，測定時將樣品濃度0.1%，並以0.45  $\mu\text{m}$ 之濾膜過濾，樣品注入量20  $\mu\text{L}$ ，以四氫呋喃為動相 (Mobile phase) 沖提液，流速1 mL/min。
3. FT-IR光譜分析：使用儀器為Perkin-Elmer Spectrum 100 傅利葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared spectroscopy; FT-IR)，採全反射 (Attenuated total reflection; ATR) 檢測法，測定之光譜範圍為4,000-650  $\text{cm}^{-1}$ ，解析度4  $\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數4次。
4. DSC熱分析：使用儀器為Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter)，將樹脂與六甲基四胺以重量比9:1均勻混合，取約2~5 mg試料於DSC分析用鋁製樣品盤密封，精秤。測定時採熱掃描模式，測定溫度範圍30~250 $^{\circ}\text{C}$ ，升溫速度10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，加熱槽流動氣體為氮氣。

### (四) 成型板製作

以粒徑通過100 mesh之麻六甲合歡 (*Albizia falcate*) 木粉為填料，Novolak型PF樹脂膠粉為結合劑，六亞甲基四胺為架橋硬化劑，硬脂酸鋅為流動促進劑，各成分重量比50:40:10:1，將各成分混合均勻，以平板熱壓方式製作成型板，成板規格10 $\times$ 10 $\times$ 0.4  $\text{cm}^3$ ，採用熱壓溫度180 $^{\circ}\text{C}$ ，壓力20  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，時間10 min。

### (五) 成型板性質測定

1. 含水率：測量試片氣乾 ( $W_1$ ) 及絕乾重 ( $W_2$ )，計算平衡含水率 [ $(W_1 - W_2) / W_2 \times 100; \%$ ]。
2. 浸水試驗：試片規格2 $\times$ 2 $\times$ 0.4  $\text{cm}^3$ ，量測

絕乾試片厚度 ( $T_1$ ) 及重量 ( $W_1$ )，將試片浸入去離子水，並於24 hr取出，稱重 ( $W_2$ ) 及測量厚度 ( $T_2$ )，計算吸水率 [ $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100; \%$ ] 與厚度膨脹率 [ $(T_2 - T_1) / T_1 \times 100; \%$ ]。

3. 丙酮溶出試驗：將成型板磨碎，以60 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱乾燥，取約0.2 g樣品，精稱之 ( $W_1$ )，置於20 mL丙酮中，靜置24 hr，隨後以濾紙過濾，將殘留物以105 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥 ( $W_2$ )，計算其重量保留率 ( $W_2 / W_1 \times 100; \%$ )。
4. 內聚強度：試片規格2 $\times$ 2 $\times$ 0.4  $\text{cm}^3$ ，量測其面積 ( $A; \text{mm}^2$ ) 試片以熱熔膠膠合於鋼製砧板，以木材強度試驗機於板面垂直方向施加2 mm/min之拉伸載重，測定試片剝離破壞時之最大載重 ( $N$ )，並計算其內聚強度 ( $N/\text{mm}^2; \text{MPa}$ )。
5. 抗彎強度：試片規格10 $\times$ 1 $\times$ 0.4  $\text{cm}^3$ ，量測試片寬度 ( $b; \text{mm}$ ) 及厚度 ( $h; \text{mm}$ )，試驗時採中央載重，跨距 ( $L; \text{mm}$ ) 為厚度15倍，載重速度1 mm/min，紀錄試片破壞載重 ( $N$ )，並計算抗彎強度 [ $1.5 \times P \times L / (b \times h^2); \text{MPa}$ ]。
6. TGA熱重分析：採用儀器為Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀 (Thermogravimetry analyzer)，取經乾燥試料粉末約5 mg於白金坩鍋中，精稱之，測試環境氣體為氮氣，加熱溫度範圍為室溫至700 $^{\circ}\text{C}$ ，升溫速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。
7. DMA動態熱機械性質：使用儀器為Perkin-Elmer 8000動態熱機械分析儀 (Dynamic mechanical analyzer; DMA)，試片規格5 $\times$ 1 $\times$ 0.4  $\text{cm}^3$ ，測定時採雙懸臂彎曲模式 (Dual cantilever bending)，熱掃描溫度為室溫~200 $^{\circ}\text{C}$ ，升溫速率2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，頻率1 Hz。

## 三、結果與討論

### (一) Novolak型PF樹脂之性質

本研究設定F/P莫耳比為0.65/1、0.75/1及0.85/1合成三種Novolak型PF樹脂，各合成樹脂經脫水乾燥並研磨後為粉紅色粉末，此固體粉

未受熱會形成融熔態，表1為PF樹脂之熔點及分子量，由表可知，三種PF樹脂之熔點及分子量均隨F/P莫耳比增加而提高，其中N-0.65、N-0.75及N-0.85之熔點分別為65.3°C、72.5°C及90.1°C；重量平均分子量分別為1562、2133及2914，若以酚-亞甲基為其構成單位，則三者之平均組成單元數分別為14、19及27，此乃由於合成時採用F/P莫耳比較高者，反應系統中

有較多甲醛可進行鏈成長反應，故有較大分子量及較高熔點溫度，然隨F/P莫耳比提高，其合成樹脂之分子量分散度則增大。

圖1為三種Novolak型PF樹脂之分子量分布圖，由圖顯示三者具有相似之分子量分布趨勢，其中分子量約100者為未反應之自由酚，分子量約200者為二聚體 (Dimer)，分子量約350者為三聚體 (Trimer)，隨合成時所採用F/P

表1. Novolak型PF樹脂之性質

Table 1. Properties of Novolak-type PF resins

Resins	(F/P) Molar ratio	M.P. <sup>1</sup> (°C)	Mw <sup>2</sup>	Mn <sup>2</sup>	Mw/Mn <sup>2</sup>
N-0.65	0.65/1	65.3	1,562	395	3.95
N-0.75	0.75/1	72.5	2,133	468	4.39
N-0.85	0.85/1	90.1	2,914	613	4.75

之莫耳比提高，此低分子量組成物之波峰強度降低，而較大分子組成物之分布則向高分子量區偏移，此進一步顯示在較高F/P條件下，反應系統中有較多甲醛可與酚進行反應，而使PF樹脂產生較多聚合反應而提高其分子量。

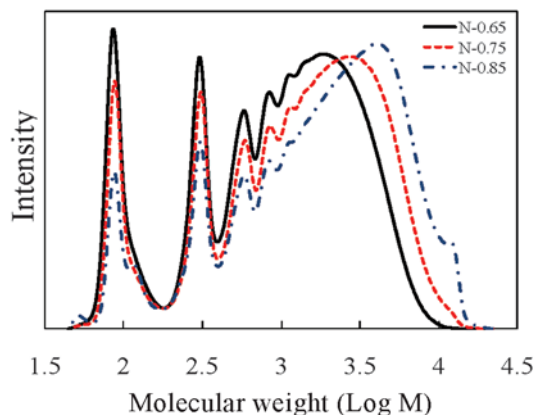


圖1. PF樹脂之分子量分布圖

Fig. 1. Molecular weight distribution of PF resins.

圖2為Novolak型PF樹脂之FT-IR光譜圖，三種不同莫耳比所合成PF樹脂有相似之分子結

構，在3200~3500  $\text{cm}^{-1}$ 附近出現酚之O-H伸縮振動之寬廣吸收峰，1359  $\text{cm}^{-1}$ 則出現O-H之彎曲震動吸收峰；2917及2849  $\text{cm}^{-1}$ 分別為C-H之不對稱及對稱伸縮振動吸收峰，1436  $\text{cm}^{-1}$ 為C-H之剪式彎曲振動吸收峰，而在1509  $\text{cm}^{-1}$ 及1595  $\text{cm}^{-1}$ 則有明顯之苯環吸收峰，顯示Novolak型PF樹脂為酚結構間以亞甲基或二亞甲基醚進行連結 (Costa *et al.*, 1997; Kristkova *et al.*, 2004)；另在814  $\text{cm}^{-1}$ 及753  $\text{cm}^{-1}$ 分別出現對位取代及鄰位取代之苯環之C-H非平面彎曲振動吸收峰 (Trick and Saliba, 1995; Holopainen *et al.*, 1998)，顯示此Novolak型PF樹脂之苯環乃以鄰位與對位型式連接。

## (二) 合成樹脂膠化性之DSC分析

Novolak型PF樹脂為分子結構中不含羥甲基之熱可塑型樹脂，使用時必須添加架橋硬化劑使其線狀分子鏈間產生架橋連結而形成三次元網狀結構之硬化高分子。六亞甲基四胺為Novolak型PF樹脂常用之架橋硬化劑，在高溫下六亞甲基四胺將分解而釋出甲醛，並在樹脂分子鏈間產生亞甲基架橋連結 (Pichelin *et al.*, 1999)。圖3為三種F/P莫耳比Novolak型PF樹脂

添加六亞甲基四胺後進行DSC熱掃描分析之熱流變化圖，由圖顯示三種莫耳比所合成樹脂在加熱過程中有相似之熱硬化行為，然莫耳比較低者放熱峰較大，推測莫耳比0.65之N-0.65因合成時採用之甲醛較少，其分子鏈較短，硬化時須進行較多之架橋反應以形成高分子化之三次元網狀結構，故放熱量較大；而莫耳比較高者因合成時添加較多甲醛，其在合成過程已進行較多分子成長反應，故達硬化所釋放之熱量較低。

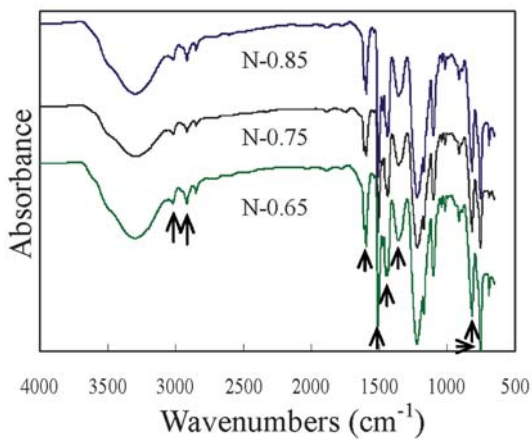


圖2. Novolak型PF樹脂之FT-IR圖

Fig. 2. FT-IR spectra of novolak-type PF resins.

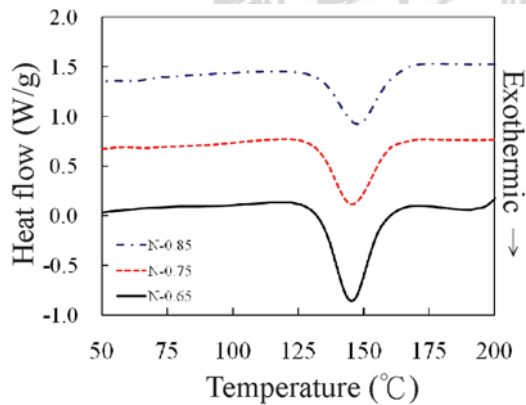


圖3. PF樹脂/六亞甲基四胺之DSC分析圖

Fig. 3. DSC curves of PF resins/hexamine.

表2為三種PF樹脂硬化反應放熱峰之熱分析參數，其中F/P莫耳比0.65/1之N-0.65起始硬化反應之Onset溫度為132.4°C，隨F/P莫耳比增加此溫度提高，此乃因N-0.65具有較低之熔點，較佳之熱活動性所致；而最高放熱峰Peak溫度、放熱峰高度(Peak height)及硬化反應過程釋放之反應熱( $\Delta H$ )則隨F/P莫耳比增加而降低，此乃因F/P莫耳比較高者，其樹脂之分子量較大，在加熱過程形成硬化樹脂所須進行之架橋反應較少所致。

(三) PF樹脂成型板之物理機械性質

表3為三種Novolak型PF樹脂所製成成型板之性質，各樹脂成型板在氣乾狀態下之含水率約2.6~2.7%，顯示PF樹脂存在可有效抑制木粉之吸濕性；各成型板經丙酮溶出試驗之重量保留率在92.2%以上，顯示成型板之樹脂已進一步發生架橋反應而形成三次元硬化樹脂結構；又預備試驗中將柳杉板材經浸水24 h後之厚度膨脹率7.5%，吸水率71.6%，而各成型板浸水24 h均無厚度膨脹現象發生，且吸水率在6%以下，顯示成型板之樹脂在木粉間產生良好的結合作用，限制水份進入成型板內部，並提高其尺寸安定性，而隨F/P莫耳比提高，其吸水率降低。

內聚強度為成型板構成原料間結合力大小的指標，由於本研究成型板製造時以木粉為填料，PF樹脂為結合劑，其內聚強度將同時受樹脂在木粉表面之分布狀態、樹脂架橋程度及木粉與樹脂間之結合狀態所影響，各成型板之內聚強度隨採用樹脂之F/P莫耳比提高而增加，顯示合成時採用較高之莫耳比者，其硬化樹脂之架橋程度較完整，此結果亦導致較高F/P莫耳比樹脂所製作之成型板有較大之抗彎強度及彈性模數。

(四) PF樹脂成型板之動態熱機械性質

圖4為不同條件成型板之DMA分析圖，由圖顯示各成型板之儲存模數均隨溫度上升而逐漸下降，此乃由於溫度提高而促進其內部分子鏈運動所致，當加熱溫度達約80°C時，各成

表2. PF樹脂/六亞甲基四胺之DSC熱硬化參數

Table 2. DSC thermosetting parameters of PF resins/hexamine

Resins	Onset <sup>1</sup> (°C)	Peak <sup>2</sup> (°C)	Peak height <sup>3</sup> (w/g)	$\Delta H^4$ (J/g)
N-0.65	132.4	151.0	0.68	63.0
N-0.75	133.5	145.5	0.46	46.9
N-0.85	136.9	144.3	0.40	42.1

<sup>1</sup> 起始硬化反應溫度<sup>2</sup> 最快速硬化反應溫度<sup>3</sup> 最快速硬化反應時之放熱量<sup>4</sup> 硬化反應總放熱量

表3. PF樹脂成型板之性質

Table 3. Properties of molding plates made with PF resins

Resins	Moisture content (%)	Weight Retention <sup>1</sup> (%)	Water immersing		Bending strength (MPa)	Modulus (MPa)	Internal bonding strength (MPa)
			Water absorption (%)	Thickness swelling (%)			
N-0.65	2.6	93.9 (1.0)	6.0 (2.1)	0.0 (0.0)	35.2 (7.7)	5001.5 (404.9)	5.07 (0.43)
N-0.75	2.6	92.2 (0.6)	5.6 (1.8)	0.0 (0.0)	36.7 (3.3)	5320.0 (748.0)	5.80 (1.28)
N-0.85	2.7	94.7 (0.7)	5.3 (2.1)	0.0 (0.0)	39.0 (4.1)	5485.4 (389.1)	6.09 (0.55)

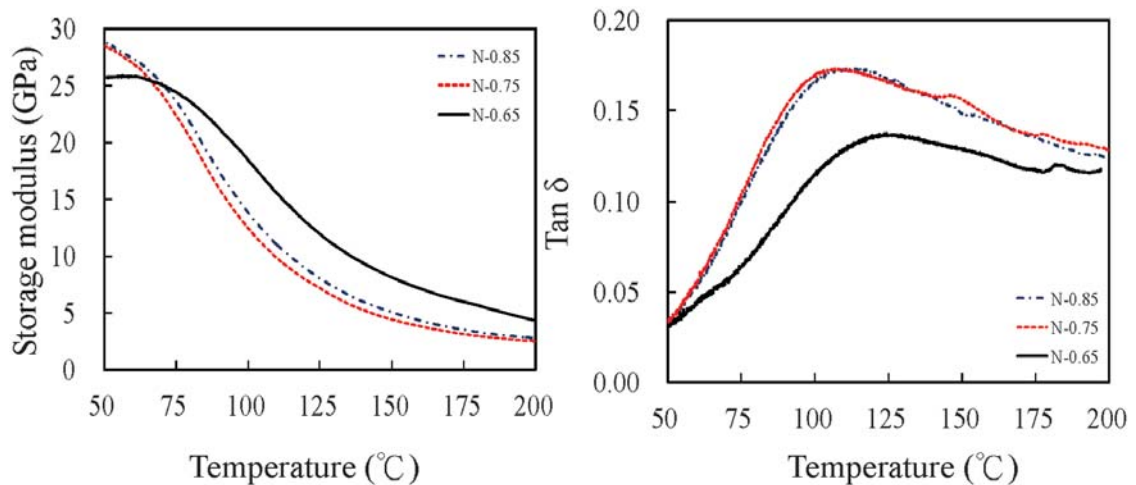
<sup>1</sup> 溶出試驗重量保留率<sup>2</sup> ( ) 內為標準偏差

圖4. PF樹脂成型板之DMA分析圖

Fig. 4. DMA curves of molding plates made with PF resins.

型板之儲存模數均急速降低，顯示達此溫度範圍時PF樹脂之分子運動加劇，內部自由體積大幅增加；Laza *et al.* (2005) 曾指出以胺架橋劑硬化之環氧樹脂在低溫時之儲存模數約為3,000~4,000 MPa，當溫度升高時其儲存模數將降至約100 MPa，然本研究各PF樹脂成型板加熱至200°C之儲存模數仍達3 GPa以上，顯示其在高溫下仍維持高剛性之特質。阻尼值 ( $\tan \delta$ ) 乃材料在特定溫度下其損失模數與儲存模數之比值，在材料加熱至發生相轉移或產生大幅度分子運動變化時，其損失模數將大幅增加，而儲存模數則降低，此時阻尼值將明顯增加並形成波峰 (Peak) 現象，其最高峰位置之溫度可代表材料發生相轉變之玻璃溫度 (Glass transition temperature;  $T_g$ )，而其高峰之高度及寬度亦可用以說明材料之分子結構特性；Laza *et al.* (2005) 指出硬化環氧樹脂在加熱過程所出現之阻尼值呈現尖銳之波峰，其波峰之  $\tan \delta$  高度差可達1.0，而圖4中PF樹脂成型板之阻尼值-溫度關係呈現一寬廣之波峰，且其波峰高度差在0.15以下，由此結果顯示各成型板中硬化PF樹脂為高架橋密度之三次元網狀結構，在受熱過程之相變化較不明顯。

#### (五) PF樹脂成型板之熱重分析

一般高分子材料在高溫作用下將發生組成結構之熱降解 (Thermal degradation) 或熱分解 (Thermal decomposition)，並造成重量損失，藉由其加熱過程之熱重損失曲線可評估材料之耐熱性能。由於本研究之成型板乃以木粉為填料，PF樹脂為結合劑所構成，其熱裂解行為同時包含此二成分之熱裂解；以木材填料而言，其組成成分包含纖維素、半纖維素與木質素，在加熱初期主要為木粉中微量水分揮發造成之重量損失，加熱至200°C以上則耐熱性較差之半纖維素將開始熱解而出現較明顯的重量損失，隨後纖維素及部分木質素亦開始產生熱裂解而造成重量損失，在400°C後則主要為木質素結構中苯環結構裂解、重排及脫氫反應，並逐漸形成焦炭結構，其焦炭率約為21% (Byrne and

Nagle, 1996)；而以苯環結構為主之PF樹脂之熱裂解主要發生在300°C以上 (Trick *et al.*, 1995; 1997)。

圖5為各成型板之熱重損失曲線 (TG) 及其導數熱重損失曲線 (DTG)，由圖顯示三種成型板有相似之熱裂解行為，其較激烈之熱重損失主要發生在250~400°C；表4則進一步分析其相關之熱解參數，其中發生在約280°C前之第一階段之重量損失推測為水分、木粉之揮發成分散失、半纖維素乙醯基斷裂及硬化樹脂中殘留之甲醇基斷裂所造成，而隨F/P莫耳比提高，此階段之重量損失較低，顯示較佳之耐熱性能；第二階段快速熱裂解之起始溫度約發生在280°C，並於約360°C達最高重量損失速率，此階段之熱重損失主要以木材組成成分之熱裂解為主，其中並伴隨部分硬化樹脂末端之亞甲基鍵結斷裂而釋出酚及甲酚等物質，第三階段熱裂解則發生在約430°C，主要為PF樹脂之熱裂解

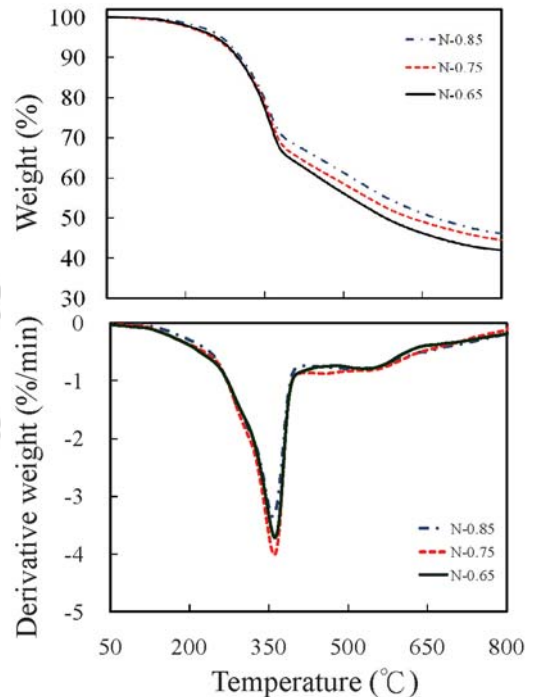


圖5. PF樹脂成型板之TG及DTG曲線圖

Fig. 5. TG and DTG curves of molding plates made with PF resins..

及縮合等許多複雜反應，其中包含酚結構之羥基與亞甲基間發生縮合反應，形成C-H架橋連結並釋出水分子，酚結構羥基間之醚化縮合反應釋出水分子，亞甲基及所形成之C-H架橋發生脫氫反應而在苯環間形成碳連結，此階段樹脂結構之亞甲基並進一步與水反應產生CO及H<sub>2</sub>，與H<sub>2</sub>作用產生甲烷，其樹脂結構因脫碳

而形成聚集之多芳香環結構 (Trick *et al.*, 1995; 1997)；而600°C以上第四階段之熱重損失則主要為其分子重新排列、開裂、脫水及去氫等反應 (Roman-martinez *et al.*, 1995)。而隨PF樹脂F/P莫耳比提高，其加熱至800°C之焦炭率較大，顯示較高莫耳比條件下所合成PF樹脂在硬化後具備較完整之架橋結構。

表4. PF樹脂成型板之TGA熱分析參數

Table 4. TGA thermal analysis parameters of molding plates made with PF resins

Code of moldings	Stage of thermal degradation							Char yield (800°C) (%)
	I	II		III	IV	III+IV		
	Weight loss (%)	Onset <sup>1</sup> (°C)	Peak <sup>1</sup> (°C)	Weight loss (%)	Onset (°C)	Onset (°C)	Weight loss (%)	
N-0.65	5.4	283.5	362.3	26.1	431.5	593.9	26.5	42.0
N-0.75	4.9	285.7	361.1	26.2	430.3	598.5	24.4	44.5
N-0.85	3.0	281.7	358.1	25.2	431.7	595.9	25.7	46.1

<sup>1</sup> Onset及Peak分別為起始熱裂解溫度及最快速熱裂解溫度。

#### 四、結論

本研究設定甲醛/酚莫耳比0.65/1、0.75/1、0.85/1條件合成三種Novolak型PF樹脂，並探討此PF樹脂所製作成型板之性質。由試驗結果顯示，PF樹脂合成時，在較高F/P莫耳比條件下，反應系統中有較多甲醛可與酚進行反應，其樹脂之分子量較大，熔點較高；三種莫耳比Novolak型PF樹脂添加六亞甲基四胺加熱可形成硬化樹脂，DSC熱分析顯示其硬化反應之起始溫度約130°C，其中F/P莫耳比較低者，硬化過程須進行較多之架橋反應，釋放之反應熱較多；此Novolak型PF樹脂混合木粉、六亞甲基四胺及硬脂酸鋅後可熱壓製作成型板，其成型板具備優異之尺寸安定性，而隨F/P莫耳比提高，成型板之吸水率降低，內聚強度及抗彎強度增加，DMA分析顯示成型板之PF樹脂具備高架橋密度，TGA分析顯示成型板在受熱至250~400°C時發生較激烈之熱重損失，而隨PF樹脂之F/P莫耳比提高，其加熱至800°C之焦炭率較大。

#### 五、致謝

本研究承蒙行政院國科會經費補助(NSC 101-2313-B-005-018-MY3)，特此申謝。

#### 六、參考文獻

- Byrne, C.E. and D.C. Nagle (1997) Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon* 35: 259-266.
- Costa, L., L.R. Montelera, G. Camino, E.D. Weil and E.M. Pearce (1997) Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. *Polym. Degrad. Stab.* 56: 23-35.
- Debing, L.M. and S.H. Silberkraus (1941) Plasticity of phenol-formaldehyde resins and molding powders. *Ind. Eng. Chem.* 33: 972-975.
- Gardziella, A., L.A. Pilato and A. Knop (2000) *Phenolic resins: Chemistry, applications, standardizations, safety and ecology.* Springer-Verlag, Berlin. 36 pp.



- Hattali, S., A. Benaboura, S. Dumarcay and P. Gerardin (2005) Evaluation of Alfa grass soda lignin as a filler for Novolak molding powder. *J. Appl. Polym. Sci.* 97: 1065-1068.
- Holopainen, T., L. Alivila, J. Rainio and T.T. Pakkanen (1998) IR spectroscopy as a quantitative and predictive analysis method of phenol-formaldehyde resol resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 69: 2175-2185.
- Kristkova, M., P. Filip, Z. Weiss and R. Peter (2004) Influence of metals on the phenol-formaldehyde resin degradation in friction composites. *Polym. Degrad. Stab.* 84: 49-60.
- Laza, J.M., J.L. Vilas, M.T. Garay, M. Rodriguez and L.M. Leon (2005) Dynamic mechanical properties of epoxy-phenolic mixtures. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* 43: 1548-1555.
- Lu, G., Y. Huang, Y. Yan, T. Zhao and Y. Yu (2003) Synthesis and properties of bismaleimide-modified Novolak resin/silsesquioxane nanocomposites. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 41: 2599-2606.
- Lu, G., Y. Huang, Y. Yan, T. Zhao and Y. Yu (2006) 4,4'-Bismaleimidodiphenyl methane modified Novolak resin/titania nanocomposites: Preparation and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 102: 52-57.
- Ma, C.C.M., H.T. Tseng and H.D. Wu (1998) Blocked diisocyanate polyester-toughened Novolak-type phenolic resin: Synthesis, characterization, and properties of composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 69: 1119-1127.
- Pichelin, F., C. Kamoun and A. Pizzi (1999) Hexamine hardener behavior: effects on wood gluing, tannin and other wood adhesives. *Holz. Roh. Werkst.* 57: 305-317.
- Roman-Martinez M.C., D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez De Lecea and F. Atamny (1996) Structural study of a phenol formaldehyde char. *Carbon* 34: 719-727.
- Shojaei, A., S. R. Ghaffarian and S. M. H. Karimian (2003) Modeling and simulation approaches in the resin transfer molding process: A review. *Polym. Composite.* 24: 525-544.
- Siling, M.I., Y.G. Urman, I.V. Adorova, S.G. Alekseyeva, O.S. Matyukhina and I.Y. Slonim (1977) Structural characteristics of phenol-formaldehyde Novolak oligomers. *Vysokomol. Soyed.* 19: 358-366.
- Tejado, A., G. Kortaberria, C. Pena, J. Labidi, J.M. Echeverria and I. Mondragon (2008) Isocyanate curing of Novolak-type ligno-phenol-formaldehyde resins. *Ind. Corp. Prod.* 27: 208-213.
- Tejado, A., G. Kortaberria, J. Labidi, J.M. Echeverria and I. Mondragon (2008) Isoconversional kinetic analysis of Novolak-type lignophenol resins cure. *Thermochim. Acta* 471: 80-85.
- Trick, K.A. and T.E. Saliba (1995) Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon* 33: 1509-1515.
- Trick, K.A., T.E. Saliba and S.S. Sandhu (1997) A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon* 35: 393-401.