

研究報告

不同酚原料製備水溶性酚醛樹脂之硬化性及膠合性能

林瑋姝¹ 李文昭^{1,*} 曾益民² 徐聞全²

【摘要】本研究以石化酚 (Petrochemical phenol; P)、液化木質素 (Liquefied lignin; LL) 及木材快速熱解油 (Wood fast pyrolysis oil; PO) 為原料合成水溶性高溫硬化型酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins, PF)，探討不同酚原料在合成過程之粘度變化及合成樹脂之性質，進一步探討經135°C、150°C及165°C加熱後之硬化樹脂及所製作合板之性能。由試驗結果得知，石化酚為原料之PF樹脂在合成過程粘度無明顯變化，重量平均分子量1526，DSC分析出現單一之明顯放熱峰，以LL及PO為酚原料者在反應過程粘度明顯上升，所得樹脂之分子量較大，其中LL-PF之DSC分析出現兩個放熱峰；TGA顯示採用較高熱硬化溫度者有較佳之熱抵抗性，不同酚原料比較，PF及LL-PF之熱抵抗性優於PO-PF，且PO-PF之熱裂解反應較複雜，且熱抵抗性較低；以PF所製作合板之常態及耐水膠合強度可符合CNS 1349號標準之要求，以PO-PF為膠合劑並以150°C熱壓溫度者可具備合格之耐水膠合強度；PF及PO-PF為膠合劑之合板甲醛釋放量符合F₁等級合板之要求，LL-PF則符合F₂等級之要求。

【關鍵詞】膠合強度、甲醛釋放量、液化木質素、水溶性酚醛樹脂、木材快速熱解油。

Research paperCuring Behavior and Bonding Performance of
Water-soluble Phenol-formaldehyde Resins Prepared
from Various Phenolic Raw MaterialsWei-Shu Lin¹ Wen-Jau Lee^{1,*} I-Min Tseng² Wen-Chuan Hsu²

【Abstract】Petrochemical phenol (P), liquefied lignin (LL) and wood fast pyrolysis oil (PO) were used as raw materials to prepare water-soluble high temperature setting phenol-formaldehyde resins (PF). The viscosity variation during synthesis and the properties of prepared resins were investigated. Moreover, the performances of set resins and plywoods those heated with 135, 150, and 165°C were also investigated. The results show that it had no significant viscosity changing during synthesis for PF resin prepared with petrochemical phenol as raw material. It had the weight average molecular weight of 1526 and an obvious

1. 國立中興大學森林學系

Department of Forestry, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan.

2. 工業技術研究院先導製程與應用研究室

Department of Pilot Process and Application, Industrial Technology Research Institute, Hsinchu, Taiwan

* 通訊作者，402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

exothermic peak during DSC analysis. On the other hand, resins prepared with LL and PO as raw materials had an obvious increasing in viscosity during synthesis and had the molecular weight larger than that with petrochemical phenol. It appeared two exothermic peaks for LL-PF during DSC analysis. TGA shows that the higher temperature for thermal setting the better thermal resistance for set resins had. Comparing among various phenolic raw materials, resins of PF and LL-PF had better thermal resistance. PO-PF had lower thermal resistance accompanied with a more complex thermal degradation. Plywood made with PF had the dry and wet bonding strength that can fit the standard of CNS1349. When using PO-PF, plywood that hot-pressed at 150°C had the wet bonding strength fit the request too. The values of formaldehyde emission of plywood that made with PF and PO-PF can fit the request of F₁ plywood, and that with LL-PF can fit the request of F₂ plywood.

【Key words】 Bonding strength, Formaldehyde emission value, Liquefied lignin, Water-soluble phenol-formaldehyde resins, Wood fast pyrolysis oil.

一、前言

石油為現今人類最為依賴之天然資源，為能源、各類工業產品及民生用品製造之基礎原料，且隨科技進展對其依賴更形加重，至今已成為不可或缺之原料。但由於人類過度的開採，使原油蘊藏量驟減；同時，在利用此化石原料過程也造成對大氣環境的嚴重汙染。因此，尋找可做為化石原料或其衍生產物之替代資源為現今相當重要之議題。植物為地球上蓄積量最豐富的再生性天然資源，主要由纖維素、半纖維素及木質素等天然高分子化合物所構成，透過適當的轉換處理可取代石油而用以提供能源資材及許多有用的化學原料 (Küçük & Demirbaş 1997; Meier & Faix 1999; Demirbaş 2000; Czernik & Bridgwater 2004; Mohan et al. 2006)。

酚甲醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) 為石化酚與甲醛反應所製備之聚縮合樹脂，其中水溶性高溫硬化型PF為木材工業重要的膠合劑，廣用於合板、粒片板、定向排列粒片板 (OSB) 等木質板材製造。而木質素為一酚類化合物，因此被認為可取代石化酚而製備PF樹脂，並應用於粒片板、OSB板、合板等製造 (Kazayawoko et al., 1992; Vázquez et al., 1995; Cavdar et al., 2008)。然由於木質素之反應性

較石化酚低，以木質素所製備之PF樹脂須較高之熱壓溫度及時間 (Pizzi, 1983; Wang et al., 2009)，因此須將木質素先行改質處理以提高其反應活性；Khan et al. (2004) 曾將木質素先與酚作用形成酚化木質素，再與甲醛反應製作PF樹脂，其結果指出在50%酚取代量條件下可獲得化石酚PF樹脂相似之膠合性能；Cetin & Özmen (2002) 指出以酚化木質素為基質之PF樹脂所製作之粒片板具備與市售PF樹脂相同之物理及機械性質。Lee et al. (2012) 亦指出將木質素以酚為溶劑進行液化處理，其液化產物所製備之PF樹脂可應用於合板製造。

木質材料在高溫缺氧環境下將發生熱裂解，而快速熱裂解乃利用流體化床使木質材料在高溫 (400-600°C) 環境下瞬間產生熱裂解，並將產出之氣體急速冷凝，由於氣體態存在時間短，可避免二次縮合反應發生，因此可獲得高收率之液態產物 (Meier & Faix, 1999)；Bu et al. (2011) 指出熱解油中酚類化合物含量可達67%；Effendi et al. (2008) 指出熱裂解油可應用於PF樹脂合成；Amen-Chen et al. (2002) 曾利用熱裂解油取代部分化石酚合成水溶性PF樹脂，並認為此樹脂可應用於OSB板之製造；李雲雲等人 (2012) 利用木材快速熱解油製備醇溶性PF樹脂，並指出其所製作之成型板具備高的

內聚強度。

本研究以化石酚、液化木質素及木材快速熱解油為原料合成水溶性高溫硬化型PF樹脂，比較不同酚原料所合成PF樹脂之性質，並進一步探討不同溫度加熱硬化及所製作合板之性能。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

杉木 (*Cunninghamia lanceolata*; China fir)、柳桉 (*Shorea* spp.; lauan) 單板、鹼木質素 (Alkaline-lignin; 日本東京化成公司, pH 9.27, 甲氧基含量10-12%)、酚 (Phenol)、硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4)、乙酸乙酯 (Ethyl acetate)、碳酸氫鈉 (Sodium hydrogen carbonate)、福馬林 (Formalin; 37% HCHO_(aq))、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、丙酮 (Acetone)、乙醇 (Ethanol)、鹽酸脛胺 (Hydroxylamine hydrochloride)、醋酸酐 (Acetic anhydride)、吡啶 (Pyridine)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran) 等。

(二) 酚原料製備

採用之酚原料包含石化酚、液化木質素 (Liquefied lignin; LL) 及木材快速熱解油 (Wood fast pyrolysis oil; PO) 三種，其中石化酚為市售試藥級酚，液化木質素為鹼木質素以酚為溶劑， H_2SO_4 為催化劑，設定酚與木質素重量比2/1， H_2SO_4 添加量為酚重量5%，以150°C加熱反應60 min所得，此液化木質素之粘度151 cps，pH值3.9，以Stiasny法 (Yazaki and Hillis, 1980) 測定之反應性酚含量97.9%；快速熱解油為將粒徑通過2 mm之乾燥杉木粉以流體化床 (內徑10 cm，高45 cm) 於氮氣環境下進行快速熱裂解，採用溫度500°C，樣品滯留時間約5 sec，熱裂解產生之氣體經急速冷凝，所得液體以乙酸乙酯萃取，將乙酸乙酯可溶部水洗，去除水可溶部後，以碳酸氫鈉溶液中中和，過濾，減壓濃縮除去乙酸乙酯，所得快速熱解油之pH值6.60，60°C下之粘度1500 cps，不揮發

份81.2%，反應性酚含量91.5%。

(三) 水溶性PF樹脂合成

以石化酚為原料合成PF樹脂時，設定甲醛/酚莫耳比2.0/1，NaOH/酚莫耳比0.35/1；先取計算量石化酚、福馬林及1/3量之NaOH (30%_(aq)) 於反應瓶，並於30 min內將反應液加熱至85°C，維持溫度反應10 min，隨後以分液漏斗滴入其餘之NaOH_(aq)，並控制反應液溫度85°C，至NaOH_(aq)添加完畢，維持溫度反應60 min，期間每隔15 min取樣測定粘度。以LL及PO為原料時，合成方法同石化酚原料，其中以LL者取料時以酚之分子量 (94 g/mol) 為計量基準，設定甲醛/酚莫耳比為2.0/1，為避免合成過程粘度增加過快而產生膠化現象NaOH/酚莫耳比設定為0.4/1；以PO為原料者，採用重量比1/1之酚/PO為酚原料，甲醛/酚之莫耳比為2.0/1，NaOH/酚之莫耳比為0.35/1；所得三種樹脂分別以PF、LL-PF及PO-PF代表。

(四) PF樹脂性質測定

三種樹脂固形分含量測定時採加熱乾燥法，將試料 (W_1) 以135°C烘箱加熱1 hr，由殘留物重 (W_2) 依 (W_2/W_1) 100計算；粘度測定時以迴轉式粘度計 (Brookfield-DV) 於25±2°C環境下測定；pH值測定以酸鹼度測定儀 (SUNTEX) 於25±2°C環境測定；膠化時間測定時取試料約10 g置於長18 cm，內徑10 mm玻璃試管，並置入一端為螺旋狀之鐵絲，將試管置於135±1°C油浴槽中，時時上下拉動鐵絲，至其上升時會將試管帶起為膠化時間；未反應甲醛含量測定時採鹽酸脛胺法，取合成樹脂10 g，精稱之，加入150 mL (乙醇/蒸餾水) 混合液，並調整pH值至4.0，加入pH值4.0之鹽酸脛胺溶液50 mL，以0.5 N NaOH溶液滴定，至試料溶液之pH值為4.0時為滴定終點；分子量測定時先取樹脂液約3 g於150 mL玻璃燒杯，以真空烘箱乾燥脫水，隨後加入體積比1/1之醋酸酐/吡啶混合液40 mL進行乙醯化反應，取乙醯化樣品溶於四氫呋喃調配為濃度0.1%溶液，以0.45 μm之濾膜過濾之，分子量測定

時採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 (L-4000)，使用波長254 nm，分離管柱為Shodex KF-802，樣品注入量為15 μL ，以THF為動相沖提液，動相流速1 mL/min；並以聚苯乙烯標準品建立檢量線。

(五) PF樹脂之DSC熱硬化性分析

採用儀器為熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter, Perkin-Elmer DSC-7)，測定時採動態熱掃描模式，升溫速度10°C/min，測定溫度範圍50-200°C，加熱槽內部氣流為氮氣，測試樣品盤採用大容量O-環密封不銹鋼盤，試料裝填量約5 mg，紀錄加熱過程之熱流變化。

(六) 硬化樹脂性質分析

取各不同條件PF樹脂分別以135°C、150°C、165°C加熱2 h，將所得硬化樹脂研磨成粉；溶出試驗時取約1 g樣品，精秤之，以20 mL丙酮浸漬24 h，過濾，殘留物以103 \pm 2°C乾燥至恆重，計算其之平均重量保留率；FT-IR分析 (Fourier transform infrared spectroscopy) 時取樣品粉末以傅利葉轉換紅外線光譜儀 (Perkin-Elmer Spectrum 100) 以全反射 (Attenuated total reflection; ATR) 模式進行檢測，測定光譜範圍4000-650 cm^{-1} ，解析度4 cm^{-1} ，掃描次數4次；TGA分析 (Thermogravimetric analysis) 採用熱重分析儀 (Perkin-Elmer Pyris 1)，測試環境氣體為氮氣，升溫速率10°C/min，加熱範圍為室溫至800°C，紀錄樣品熱裂解過程之重量變化。

(七) 合板製作及性能測定

取定量PF樹脂，添加樹脂重10-20%之相思樹樹皮粉調整粘度至1000-2000 cps；以30 \times 30 cm^2 之柳桉單板為膠合材製造三層合板，面、底板厚度1 mm，中板厚度2 mm，佈膠時採單面佈膠，每一膠合層佈膠量約200 g/ m^2 ，熱壓溫度135°C、150°C、165°C，熱壓時間5 min，熱壓10 kg/cm^2 。所製作合板依CNS 1349號標準以乾燥器法測定甲醛釋出量，以木

材強度試驗機採拉伸試驗法測定膠合強度，膠合試驗片之剪斷面積2.5 $\text{cm} \times 1.3 \text{ cm}$ ，膠合強度包含常態、溫水浸水 (60°C水浸置3 h) 及反覆煮沸浸水 (100°C水浸置4 h，60°C烘箱乾燥20 h，再以100°C水浸置4 h，冷水浸泡)；每一條件試片重複數8片。

三、結果與討論

(一) 不同酚原料PF樹脂合成過程之粘度變化

本研究以石化酚、LL及PO為酚原料合成三種PF樹脂，圖1為此三種PF樹脂在合成反應過程之粘度經時變化，其中以石化酚為原料之PF樹脂在反應至60 min之過程中，其樹脂液之粘度無明顯變化，以LL為酚原料者在反應至約45 min時粘度明顯上升，而PO在常溫下為無流動性粘稠物，故本研究中將PO與石化酚以重量比1/1混合物後做為酚原料，此石化酚可同時扮演反應物及溶劑之作用，並藉此降低反應液之粘度 (Amen-Chen et al., 2002)，由圖顯示POPF樹脂在反應初期即具備較高粘度，且隨反應進行，其粘度增加較快速，此可能因PO為一複雜之組成物，其中含有部分較高分子量或較高反應性成分 (Pakdel et al., 1997)，故在樹脂合成之聚縮合反應過程中其分子成長較快，粘度上升較明顯。

(二) 不同酚原料PF樹脂之性質

圖2為三種酚原料與福馬林經60 min反應後所得PF樹脂之分子量分佈圖，由圖顯示以石化酚為原料之PF樹脂其分子量呈現逐步聚縮合反應產物之典型倒鐘形分佈，然LL-PF及PO-PF則呈現多峰分佈形態，其中LL-PF主要分佈在低分子量區及高分子量區兩側，且以高分子量區為主，此可能因木質素具備較大之分子結構，與甲醛進行反應時，在部分聚縮合反應發生時即形成較高分子量產物，然與一般石化酚比較，木質素之反應性較低，致同時存在低分子量產物 (Kazayawoko et al. 1992; Vázquez et al. 1995; Cavdar et al. 2008; Lee et al., 2012)；而PO-PF之分子量則出現三個波峰分佈，因

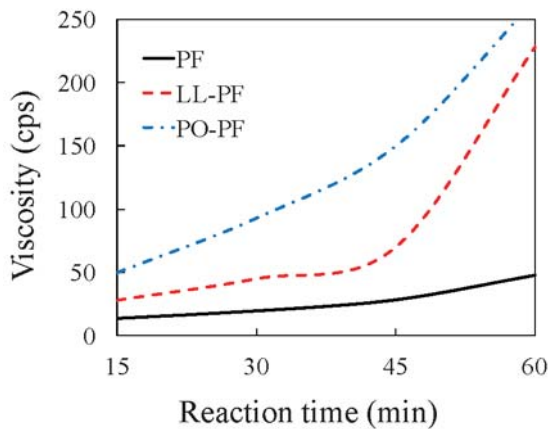


圖1. 不同酚原料PF樹脂合成過程之粘度經時變化。
Fig. 1. Viscosity variation of PF resins prepared from various phenolic materials during synthesis.

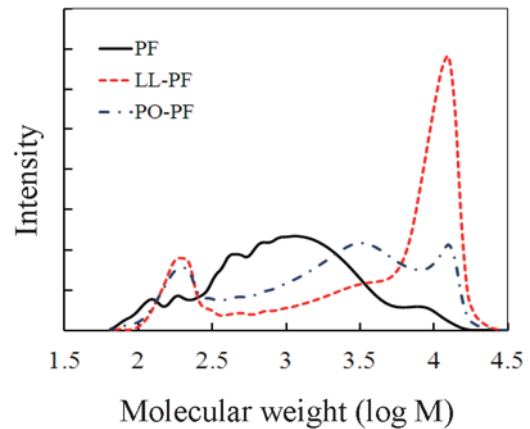


圖2. 不同酚原料PF樹脂之分子量分布。
Fig. 2. Molecular weight distribution of PF resins prepared from various phenolic materials.

PO-PF合成時將乃PO與石化酚以1/1混合後做為酚原料，故其中主波峰之分子量分佈呈現與PF相似之倒鐘形，然同時存在較高分子量及較低分子量之波峰，此乃因PO中含有部分較高分子量組成分 (Pakdel et al., 1997)，及部分無法與甲醛反應之組成分 (反應性酚含量91.5%) 所致。

表1為三種酚原料所製備PF樹脂之基本性質，PF、LL-PF及PO-PF之重量平均分子量分別為1526、6033及3248，粘度則分別為58、286及863 cps，其中PO-PF之平均分子量小於LL-PF，然其粘度較高，此可能因PO中存在部

分較高分子量組成分，其所形成之較高分子量樹脂分子將使整體樹脂液呈現較高粘度所致；膠化時間則以LL-PF明顯較短，PF及PO-PF則差異不大；其中LL-PF含有1.7%未反應甲醛，顯示在合成過程甲醛未完全參與反應，此乃因木質素之分子結構中可與甲醛反應之作用位置較石化酚少，且LL為降解之木質素，其中含有部分較大分子結構之組成分，此造成與甲醛反應之空間障礙，致使LL與甲醛之反應性較石化酚低，然LL-PF有較大之重量平均分子量(6033)，較短之膠化時間(3.9 min)，此可能因其中大分子結構之組成分導致樹脂合成過程中

National Chung Hsing University

表1. 不同酚原料PF樹脂之性質

Table 1. Properties of PF resins prepared from various phenolic materials

樹脂種類	粘度 (cps)	pH	固形分 (%)	膠化時間 (min)	未反應甲醛含量 (%)	GPC分子量 ¹		
						Mn	Mw	Mw/Mn
PF	58	11.0	44.7	7.8	0	497	1526	3.07
LL-PF	286	11.1	42.2	3.9	1.7	707	6033	8.53
PO-PF	863	10.6	47.3	7.1	0.1	574	3248	5.66

¹ Mn、Mw、Mw/Mn分別為數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分散度

產生部分較大分子量之樹脂分子，並進一步在膠化試驗過程中易形成膠凝狀態，致使其膠化時間較短。

(三) 不同酚原料PF樹脂之DSC熱硬化性

圖3為三種酚原料所製備PF樹脂DSC熱硬化性分析時之熱流變化曲線，由圖顯示以石化酚為原料之PF樹脂在加熱過程出現架橋反應之明顯放熱峰，以PO為原料者此放熱峰較不明顯，而以LL為原料者在熱硬化過程則出現兩個放熱峰，此可能因LL-PF樹脂中含有較多未反應甲醛，在低溫側之放熱峰主要為甲醛與LL進行加成反應之放熱峰，而分子成長之聚縮合反應則在更高溫時發生。表2為其硬化反應放熱峰之相關參數，PF樹脂起始硬化反應、最快速反應、終止反應之溫度分別為125°C、146°C及160°C，硬化反應過程之放熱量為83.6 J/g，以PO為原料之PO-PF進行熱硬化反應所須溫度較低，硬化反應熱較小，此可能因其分子量較PF大，在DSC加熱過程較快形成硬化樹脂所致；而LL-PF低溫側之放熱峰起始反應溫度113°C，此階段之反應熱7.9 J/g，高溫側聚縮合反應之起始溫度則在166°C，且持續進行至207°C，然前述LL-PF有較短之膠化時間，推測在膠化試驗時其樹脂之分子量易在短時間大幅增加而失去流動性，然完全高分子化則須較高溫度。

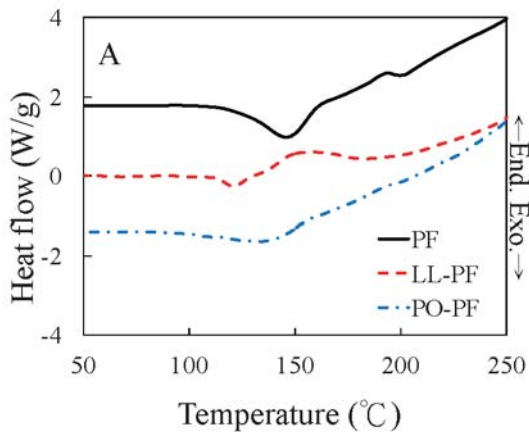


圖3. 不同酚原料PF樹脂之DSC熱分析圖。

Fig. 3. DSC thermograms of PF resins prepared from various phenolic materials.

表2. 不同酚原料PF樹脂之DSC熱分析參數

Table 2. DSC thermal analysis parameters of PF resins prepared from various phenolic materials

樹脂種類	熱硬化放熱峰 ¹			
	Onset (°C)	Peak (°C)	End (°C)	ΔH (J/g)
PF	125	146	160	-83.6
LL-PF	113 (166) ²	121 (184)	128 (207)	-7.9 (-28.0)
PO-PF	100	136	153	-51.7

¹ Onset、Peak、End分別為起始反應、最快速反應、終止反應溫度；ΔH為放熱量；

² () 第二放熱峰

(四) 不同酚原料硬化PF樹脂之性質

進一步將三種不同條件PF樹脂以135°C、150°C、165°C加熱2 h，表3為所得硬化樹脂溶出試驗之重量保留率，由表顯示，三種樹脂溶出試驗之重量保留率皆大於90%，然各條件間之差異並不明顯；其中PF樹脂以150°C熱硬化者之重量保留率略大於其他兩種溫度者，LL-PF及PO-PF則隨硬化溫度提高，其溶出試驗之重量保留率略增大。

圖4為不同熱硬化溫度PF樹脂之FT-IR圖，由圖顯不同硬化溫度PF樹脂有相同之分子結構，圖5為不同酚原料硬化PF樹脂之FTIR分析圖，三種酚原料均出現屬於PF樹脂之明顯特性吸收峰，其中3200~3500 cm⁻¹寬廣吸收帶屬於酚結構中O-H之收縮振動，2900 cm⁻¹附近出現亞甲基(CH₂)之C-H對稱及不對稱吸收峰，1600 cm⁻¹則為苯環之特性吸收峰，1460 cm⁻¹則為1,2,4取代苯環之吸收峰附近出現，並與亞甲基之C-H彎曲振動吸收峰(1430 cm⁻¹)重疊，1264 cm⁻¹出現苯環之OH同平面之吸收峰，1210 cm⁻¹則為C-O振動吸收峰，1143 cm⁻¹出現2,4-取代之苯環吸收峰，1010 cm⁻¹則有CH₃之微小吸收峰，880 cm⁻¹出現四取代苯環之特性吸收峰，774 cm⁻¹為CH₂之非平面變形吸收峰；以LL及PO為原料之LL-PF及PO-PF在1430

表3. 硬化PF樹脂溶出試驗重量保留率¹

Table 3. Weight retention of cured resins after dissolving test

樹脂種類	硬化溫度 (°C)		
	135	150	165
PF	91.3	92.0	91.6
LL-PF	90.5	92.6	93.0
PO-PF	92.1	92.0	93.7

¹單位：%

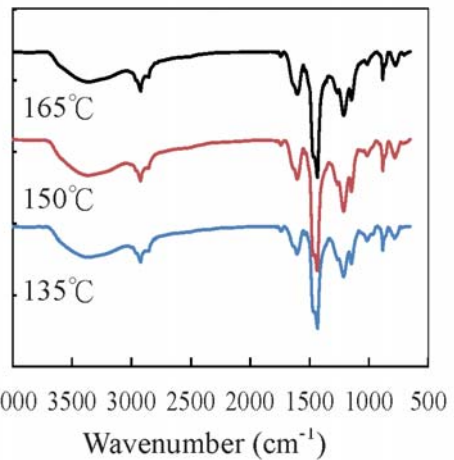


圖4. 不同熱硬化溫度PF樹脂之FT-IR圖。

Fig. 4. FT-IR spectra of PF resins cured with various temperatures.

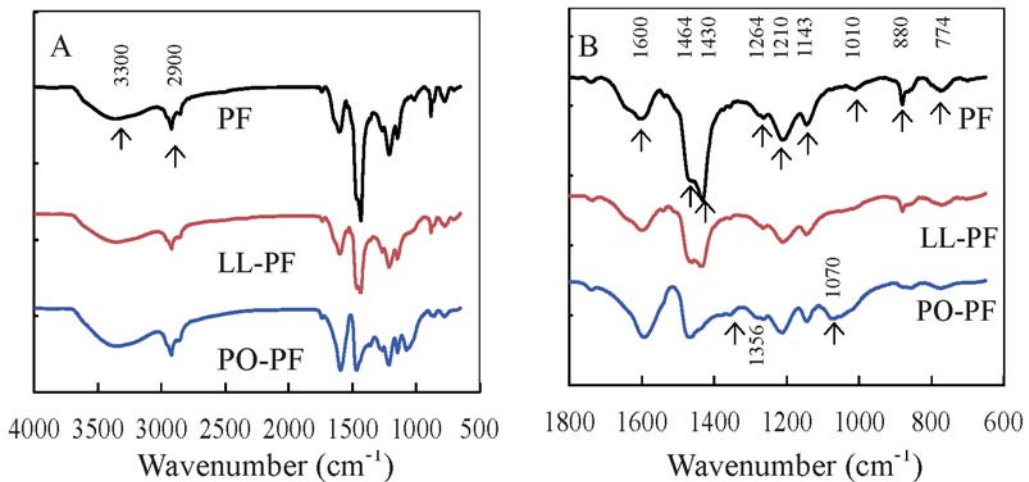


圖5. 不同酚原料硬化PF樹脂之FTIR分析圖；硬化溫度165°C。

Fig. 5. FT-IR spectra of cured PF resins prepared with various phenolic materials; curing temperature 165°C.

cm⁻¹附近亞甲基之彎曲振動及880 cm⁻¹之四取代苯環吸收峰減弱，顯示其架橋程度較低；而PO-PF在1356 cm⁻¹及1070 cm⁻¹分別出現羥甲基之O-H振動吸收峰及CH₃之同平面變形吸收峰，顯示其硬化樹脂之組成結構較複雜 (Trick and Saliba, 1995; Costa et al., 1997; Lin and Teng, 2002; Křístková et al., 2004)。

PF樹脂在高溫下之熱裂解為一複雜行為，包含分子結構之裂解及裂解生成物之再縮合等

多種反應，在熱裂解初期結構中殘留之羥甲基斷裂，產生甲醛並發生再縮合反應，而亞甲基斷裂則產生酚及甲基酚等而造成重量損失；加熱溫度達約400°C後，酚結構上之OH基可能發生相互間之縮合反應，或與亞甲基間發生縮合反應而釋出水，而亞甲基亦可能與碳氫結構反應而釋出氫氣，此水分子及氫氣並可進一步與亞甲基作用而釋出二氧化碳及甲烷等氣體，此階段將造成急速之重量損失，隨後重量損失趨

於緩和，此階段主要為炭化後樹脂持續之脫氫所造成 (李美儀 等, 2011; 謝漢民 等, 2011; Trick and Saliba, 1995; Lenghaus et al., 2001; Lee et al., 2011)。圖6為三種溫度熱硬化PF樹脂之TGA及DTG圖，由TGA圖顯示熱硬化溫度較高者，其硬化樹脂之熱抵抗能力較佳，在500°C前其熱重損失較小，而由DTG圖可將其熱裂解行為區分為四個階段，其中第三階段之重量損失速率最快，此階段發生溫度約在400-600°C。圖7則為三種酚原料PF樹脂經165°C加

熱硬化後，其硬化樹脂之TGA及DTG比較圖，由TGA圖顯示LL-PF之熱裂解行為與PF樹脂相似，然PO-PF則在加熱至約350°C後其重量急速降低，顯示其熱抵抗能力低，而DTG圖則顯示其在此階段之熱裂解行為較複雜，推測可能因熱解油中所含酚類化合物之種類複雜 (Mohan et al. 2006; Pakdel et al., 1997)，且含有部分無法與甲醛反應之組成物，故其硬化樹脂之熱裂解行為複雜，熱抵抗能力較低。

表4進一步列出各不同條件硬化樹脂TGA

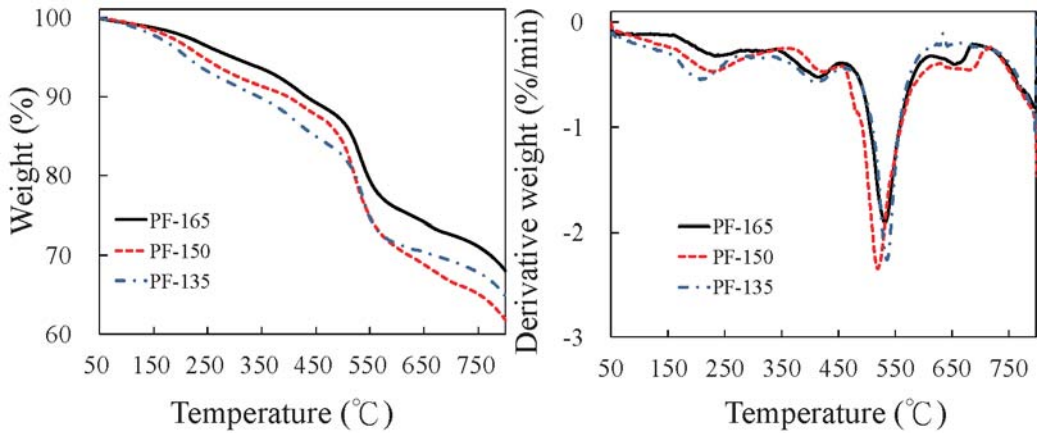


圖6. 不同硬化溫度PF樹脂之TGA及DTG圖。

Fig. 6. TGA and DTG grams of PF resins cured with various temperatures.

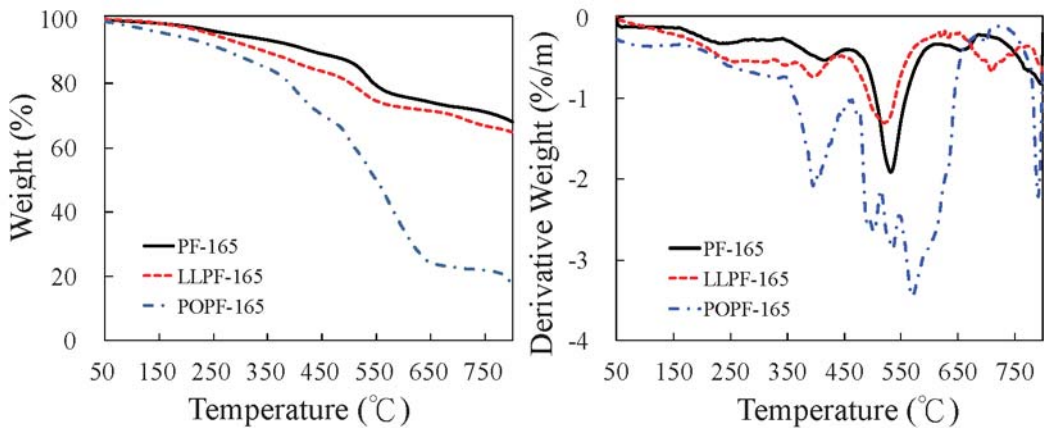


圖7. 不同酚原料PF樹脂之TGA及DTG圖。

Fig. 7. TGA and DTG grams of PF resins prepared from various phenolic materials.

之熱分析參數，其中PF樹脂在加熱至800°C之焦炭率在61.8%以上，LL-PF樹脂在56.4%以上，然PO-PF樹脂則僅殘留21.2%以下；而PF及PO-PF第一階段開始發生熱裂解之起始溫度則隨熱硬化溫度提高而向高溫側偏移，此階段之重量損失則降低，顯示較高熱硬化溫度可改善受熱初期之熱抵抗性；另PF及LL-PF第三階段快速熱裂解之起始溫度亦有隨熱硬化溫度提高而向高溫側偏移之趨勢，然熱重損失則受前二階段之影響而無明顯之規律。

(五) 不同酚原料PF樹脂製作合板之性質

表5為三種PF樹脂以不同熱壓溫度所製作合板之性質，由表可知其常態膠合強度皆可達CNS 1349號標準所要求之0.7 MPa以上，其中並以採用PF樹脂者有較大之膠合強度值，且熱壓溫度較高者其膠合強度較大；然耐水膠合強度則依樹脂種類及熱壓溫度不同而異，採用PF樹脂者其溫水浸水之膠合強度均可達要求標準，反覆煮沸浸水膠合強度除熱壓溫度150°C者外亦可達要求標準，而膠合強度試驗之木破率則以熱壓溫度165°C者較高，此可能因高溫

使膠液粘度降低，提高膠液對木材細胞壁之滲透，進而增加硬化膠合劑層與被膠合材間機械之投錨作用所致；PO-PF樹脂採用熱壓溫度150°C者亦可達要求標準；而LL-PF樹脂之耐水膠合強度則較低。由於膠合強度除受硬化樹脂之結構所影響外，被膠合材與樹脂間之界面性質亦為重要之影響因子，前述LL-PF樹脂有較大分子量及較短之膠化時間，此可能影響樹脂液對膠合木材細胞壁之滲透性，致使其硬化樹脂雖有高的溶出試驗重量保留率，然膠合強度偏低。

另比較三種PF樹脂所製作合板之甲醛釋放量，其中採用PF及PO-PF為膠合劑者符合CNS 1349號標準中F₁等級合板之要求，其中PF膠合劑採用熱壓溫度165°C者之甲醛釋放量略高於熱壓溫度135°C及150°C者，此可能因其含較大之比例二亞甲基醚結構所致，而採用LL-PF為膠合劑者甲醛釋放量較高，但仍可符合F₂等級合板之要求，此較高之甲醛釋放量可能因其樹脂液中含少量未反應甲醛所致。

表4. 不同硬化PF樹脂之TGA熱分析參數

Table 4. TGA thermal analysis parameters of various cured PF resins

樹脂代號	第一階段		第二階段		第三階段			第四階段		Char yield (%)	
	Onset (°C)	Weight Loss (%)	Onset (°C)	Weight Loss (%)	Onset (°C)	Peak (°C)	Max. rate (%/min)	Weight Loss (%)	Onset (°C)		Weight Loss (%)
PF-135	157	9.1	383	5.8	399	537	-1.83	15.0	759	2.9	64.8
PF-150	178	7.4	387	3.2	463	519	-1.93	12.0	753	3.4	61.8
PF-165	183	5.3	367	6.0	503	532	-1.51	15.9	752	3.2	68.0
LLPF-135	183	7.6	339	7.6	471	471	-0.83	13.1	686	13.3	56.4
LLPF-150	176	6.2	298	10.5	473	473	-0.69	11.2	667	9.4	60.4
LLPF-165	183	5.3	367	6.0	503	503	-1.51	16.0	712	6.3	64.8
POPF-135	161	14.0	360	17.1	483	483	-2.62	42.4	735	3.2	20.9
POPF-150	191	12.2	358	15.5	477	477	-2.96	44.9	712	3.8	21.2
POPF-165	217	9.2	359	17.4	478	478	-2.43	45.6	780	3.7	18.0

表5. 不同PF樹脂製作合板之性質

Table 5. Properties of plywood made with various PF resins

樹脂種類	熱壓溫度 (°C)	合板膠合強度 (MPa) ¹			甲醛釋出量 (mg/L) ²
		常態	溫水浸水	反覆煮沸浸水	
PF	135	1.01±0.14 (55)	0.83±0.23 (30)	0.87±0.19 (20)	0.11 (0.11)
PF	150	1.19±0.18 (25)	0.81±0.33 (5)	0.69±0.08 (45)	0.09 (0.09)
PF	165	1.21±0.15 (40)	1.10±0.11 (70)	0.71±0.19 (70)	0.30 (0.03)
LL-PF	135	0.79±0.12 (0)	0.66±0.15 (0)	0.62±0.09 (10)	0.36 (0.36)
LL-PF	150	1.00±0.19 (5)	0.59±0.22 (0)	0.52±0.20 (0)	0.40 (0.40)
LL-PF	165	0.99±0.11 (0)	0.69±0.18 (10)	0.58±0.14 (0)	0.28 (0.28)
PO-PF	135	0.92±0.07 (15)	0.62±0.11 (20)	0.64±0.07 (10)	0.06 (0.06)
PO-PF	150	1.05±0.19 (10)	1.01±0.16 (30)	0.77±0.12 (50)	0.40 (0.05)
PO-PF	165	0.84±0.19 (40)	0.81±0.11 (25)	0.66±0.14 (10)	0.09 (0.09)

¹ ()為木破率。

² ()為最大值。

四、結論

本研究以石化酚、LL及PO為酚原料製備PF樹脂，探討經不同加熱溫度硬化後之樹脂性質及所製作合板之性能，其中以石化酚為原料者在合成過程粘度無明顯變化，所得PF樹脂之分子量呈現常態分佈，其重量平均分子量1526，而以LL及PO為酚原料者在反應至約45 min時粘度明顯上升，其分子量分佈呈現低分子量及高分子量兩區，重量平均分子量分別為6033及3248；DSC分析顯示PF在加熱過程出現單一之明顯放熱峰，LL-PF則出現兩個放熱峰；三種PF樹脂經135°C、150°C、165°C加熱硬化後均有高的重量保留率；TGA分析顯示採用較高熱硬化溫度者，其硬化樹脂之熱抵抗能力較佳，三種酚原料PF樹脂比較，PF及LL-PF有相似之熱裂解行為，PO-PF則熱抵抗能力較低，且熱裂解反應較複雜；以PF所製作合板之常態及耐水膠合強度可符合CNS 1349號標準之要求，以PO-PF為膠合劑者，採用熱壓溫度150°C所製作合板具備合格之耐水膠合強度，

以LL-PF為膠合劑者其耐水膠合強度偏低；PF及PO-PF為膠合劑之合板甲醛釋出量符合F₁等級合板之要求，LL-PF為膠合劑者則符合F₂等級合板之要求。

五、致謝

本研究承蒙行政院經濟部能源局經費補助(102-D0106)，特此申謝。

六、參考文獻

- 李雲蕓、李文昭、曾益民、徐聞全 (2012) 木材快速熱裂解油為基質醇溶性PF樹脂含浸材製作成型板之性質。林業研究季刊 34(3)：227-236
- 李美儀、許玲瑛、李文昭、謝漢民、曾益民 (2011) 酚液化木質素為基質Novolak型PF樹脂製作成型板之性質。林產工業 30(1)：43-52。
- 謝漢民、李文昭、尤昭云、張國峻 (2011) 酚液化柳杉以懸浮聚合法製作硬化圓球形PF樹

脂顆粒。林產工業 30(3) : 149-156。

- Amen-Chen, C., Riedl, B., Wang, X.M., & Roy, C. (2002) Softwood bark pyrolysis oil-PF resols. Part I. Resin synthesis and OSB mechanical properties. *Holzforschung*, 56, 167-175.
- Bu, Q., Lei, H., Ren, S., Wang, L., Holladay, J., Zhang, Q., Tang, J., & Ruan, R. (2011) Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. *Bioresource Technology*, 102, 7004-7007.
- Cavdar, A.D., Kalaycioglu, H., & Hiziroglu, S. (2008) Some of the properties of oriented strandboard manufactured using kraft lignin phenolic resin. *Journal of Materials Processing Technology*, 202, 559-563.
- Cetin, N.S., Özmen, N. (2002) Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production. II. Particleboard production and properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22, 481-486.
- Costa, L., di Montelera, L., Camino, G., Weil, E.D., & Pearce, E.M. (1997) Structure-charring relationship in phenolformaldehyde type resins. *Polymer Degradation and Stability*, 56, 23-35.
- Czernik, S., Bridgwater, A.V. (2004) Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, 18, 590-598.
- Demirbaş, A. (2000) Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41, 633-646.
- Effendi A., Gerhauser, H., & Bridgwater, A.V. (2008) Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renew. Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 12, 2092-2116.
- Kazayawoko, J.S.M., Riedl, B., & Poliquin, J. (1992) A lignin-phenol-formaldehyde binder for particleboard. part 2. Physico-mechanical properties. *Holzforschung*, 46, 349-354.
- Khan, M.A., Ashraf, S.M., & Malhotra, V.P. (2004) Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24, 485-493.
- Křístková, M., Filip, P., Weiss, Z., & Peter, R. (2004) Influence of metals on the phenol-formaldehyde resin degradation in friction composites. *Polymer Degradation Stability*, 84, 49-60.
- Küçük, M.M., Demirbaş, A. (1997) Biomass conversion processes. *Energy Conversion and Management*, 38, 151-165.
- Lee, W.J., Chang, K.C., & Tseng, I.M. (2012) Properties of phenol-formaldehyde resins prepared from phenol-liquefied lignin. *Journal Applied Polymer Science*, 124, 4782-4788.
- Lee, W.J., Yu, C.Y., Chang, K.C., Huang, Y.P., Chang, C.H., & Liu, C.T. (2011) Spherical PF resin beads prepared from phenol-liquefied *Bambusa dolichoclada* with a suspension polymerization. *Holzforschung*, 65, 163-169.
- Lenghaus, K., Qiao, G.G., & Solomon, D.H. (2001) The effect of formaldehyde to phenol ratio on the curing and carbonization behaviour of resole resins. *Polymer*, 42, 3355-3362.
- Lin, C.C., Teng, H. (2002) Influence of the formaldehyde-to-phenol ratio in resin synthesis on the production of activated carbons from phenol-formaldehyde resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(8), 1986-1992.
- Meier, D., Faix, O. (1999) State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials: a review. *Bioresource Technology*,

- 68, 71-77.
- Mohan, D., Pittman, Jr., C.U., & Steele, P.H. (2006) Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuels*, 20, 848-889.
- Pakdel, H., Amen-Chen, C., & Roy, C. (1997) Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood wastes. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75, 121-126.
- Pizzi, A. (1983) Wood adhesives: Chemistry and technology. Marcel Dekker Inc. New York pp.247-288.
- Trick, K.A., Saliba, T.E. (1995) Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 33, 1509-1515.
- Vázquez, G., Antorrena, G., González, J., & Mayor, J. (1995) Lignin-phenol-formaldehyde adhesives for exterior grade plywoods. *Bioresource Technology*, 51, 187-192.
- Wang, M., Leitch, M., & Xu, C. (2009) Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*, 45, 3380-3388.
- Yazaki, Y., Hillis, W.E. (1980) Molecular size distribution of radiate pine extracts and its effect on properties. *Holzforschung*, 34, 125-130.

國立中興大學 

National Chung Hsing University