

Research paper

Comparison of the Properties of Epoxy Resin and Epoxidized Novolac-type Phenol-formaldehyde Resins

Han-Min Hsieh¹ Wen-Jau Lee^{1,*}

【Abstract】 In this study, epoxy resin was prepared by reacting bisphenol A with epichlorohydrin. Epoxidized phenol-formaldehyde resins (E-PF and E-LWPF) were prepared by reacting novolac resins that prepared from fossil phenol and liquefied *Cryptomeria japonica* with epichlorohydrin. The epoxy equivalent, weight average molecular weight, gel behavior, and molecular structure of these three epoxy group containing resins were compared. In addition, triethylene tetramine (TETA) was used as a crosslinking hardener, and the physical, mechanical, and thermal properties of room temperature cured resins were investigated. The results showed that OH groups in novolac resin could be converted to epoxy groups by reacting with epichlorohydrin. E-PF had the number of epoxy group more than epoxy and E-LWPF. All of these epoxy group containing resins could cure under room temperature after TETA was added as a crosslinking hardener. The curing behavior of E-PF was similar to epoxy resin, but it was more moderate for E-LWPF. DSC analysis showed that E-PF underwent more crosslinking reaction than that of others during curing. Set epoxidized PF resins had higher weight retention after dissolving testing and had higher bending strength than that of set epoxy resin. DMA and TGA results showed epoxidized PF resins had lower heat activity, higher stiffness, and better heat resistance than that of epoxy resin.

【Key words】 *Cryptomeria japonica*, Epoxidized novolac resins, Epoxy resins, Liquefied wood, Phenol-formaldehyde resins.

研究報告

環氧樹脂及環氧化Novolac樹脂性質之比較

謝漢民¹ 李文昭^{1,*}

【摘要】 本研究利用雙酚A與環氧氯丙烷反應合成Epoxy樹脂，利用化石酚及液化柳杉為原料之Novolac樹脂與環氧氯丙烷反應合成環氧化PF樹脂（E-PF、E-LWPF）。比較三種含環氧基樹脂之環氧當量、重量平均分子量、膠化特性及分子結構。並利用三乙基四胺（TETA）為架橋硬化劑，探討常溫硬化樹脂之物理、機械及熱性質。由結果得知，Novolac樹脂之OH基可與環氧氯丙烷反應而

1. 國立中興大學森林學系

Departement of Forestry, National Chung-Hsing University, Taichung, Taiwan.

* 通訊作者，402 台中市南區國光路250號

Corresponding author, 250, Kuo Kuang Ro., Taichung, 40227, Taiwan, ROC.

e-mail: wjlee@mail.nchu.edu.tw

轉換成環氧基，其中E-PF所含環氧基數量大於Epoxy及E-LWPF。三種含環氧基樹脂添加TETA為架橋硬化劑可常溫硬化，其中E-PF之硬化性與Epoxy相當，E-LWPF則較緩和。DSC熱分析顯示E-PF在硬化過程發生較多之架橋反應。硬化後之環氧化PF樹脂之溶出試驗重量保留率及抗彎強度大於Epoxy樹脂。DMA及TGA結果顯示，環氧化PF樹脂有較低之熱活動性，較大剛性及較佳之熱抵抗能力。

【關鍵詞】柳杉、環氧化 Novolac 樹脂、環氧樹脂、液化木材、酚醛樹脂。

一、前言

酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) 為酚與甲醛經聚縮合反應而得，依其合成條件可區分為Resol及Novolac兩種型態，其中Novolac乃酚與不足量甲醛於酸性環境下反應而得，為一線狀熱可塑型樹脂，添加架橋硬化劑使分子鏈間產生交聯則可形成三次元網狀硬化樹脂。雙酚A型環氧樹脂 (Epoxy resin) 為雙酚A與環氧氯丙烷反應而得，為分子鏈末端具有環氧基之熱塑型樹脂，添加胺類化合物為架橋硬化劑可常溫硬化，並形成三次元網狀結構之硬化樹脂。

PF樹脂具備低成本、高衝擊抵抗力、高硬度及高耐熱性，而Epoxy樹脂則具備較佳之可撓性及低收縮性。將兩種樹脂以共聚合或摻合方式加以結合而形成PF/Epoxy共聚合樹脂則可同時擷取兩種樹脂之優點。Patel *et al.* (1991) 曾利用不同酚類化合物與甲醛反應形成Novolac樹脂，再將其OH基環氧化而形成含環氧基之Novolac樹脂。然此樹脂之硬化特性受溫度及時間影響，進而改變其樹脂之物理性質及硬化動力學 (Hsieh and Su, 1992; Gualpa *et al.*, 1998; Auad *et al.*, 2006; Ren *et al.*, 2006)。Ho (2000) 以不同芳香族烷基Novolac樹脂與環氧氯丙烷反應製備Epoxy樹脂，認為此樹脂具備低熱膨脹性、吸濕性及高熱抵抗性。Liu *et al.* (2005) 認為環氧化Novolac樹脂之高官能性而使其硬化樹脂有較高之架橋密度，並提供硬化樹脂優異的機械及化學性能。Atta *et al.* (2008) 將雙酚A以聚甲醛為架橋劑形成Bisphenol A Novolac，再將其環氧化形成

Novolak-epoxy樹脂，其結果顯示此樹脂做為塗料之塗膜具優異化學抵抗性。

溶劑液化處理為將木質材料由固態轉換成液態的有效方法，酚為溶劑之液化產物可應用於Novolac樹脂製備 (Lee and Chen, 2008; 高毓斌等, 2009; 謝漢民等, 2010)。本研究將利用化石酚及酚液化柳杉為原料合成兩種Novolac型PF樹脂，再將其與環氧氯丙烷反應形成環氧化PF樹脂，並以雙酚A型Epoxy樹脂為對照組，比較三種含環氧基樹脂添加TETA為架橋硬化劑後之硬化特性及硬化樹脂之性質。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

柳杉 (*Cryptomeria japonica* D. Don)，液化用試材，採自國立台灣大學實驗林溪頭營林區第3林班，樹齡為43年生。化學藥品包含酚 (Phenol)、鹽酸 (Hydrochloric acid; HCl)、福馬林 (Formalin; 37%)、草酸 (Oxalic acid)、雙酚A (Bisphenol A)、環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、吡啶 (Pyridine)、酚酞 (Phenolphthalein)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF)、甲醇 (Methyl alcohol)、丙酮 (Acetone)、三乙基四胺 (Triethylene tetramine; TETA)。

(二) 柳杉木材液化處理

以通過20 mesh爐乾柳杉木粉為液化試料，酚為溶劑，HCl為催化劑，酚/木粉重量比3/1，HCl添加量為酚重量10%。取定量酚與催

化劑於1000 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。將液化藥劑加熱至85°C，將乾燥木粉分次加入，隨後升溫至110°C反應60 min。所得液化產物殘渣率6.6%，黏度11140 cps，自由酚含量55.9%，數量及重量平均分子量分別為137及1157（謝漢民、李文昭，2015）。

（三）樹脂合成

- 1.以酚為原料Novolac樹脂（PF）：合成時設定甲醛與酚莫耳比0.65/1，並以酚重量7%之草酸為催化劑。先取定量酚、福馬林及草酸於1000 mL四口圓底反應瓶，以迴流溫度加熱至反應液呈現白濁，維持溫度再加熱反應30 min。將反應液冷卻、靜置，以傾析法去水，以直火加熱去除水及未反應酚，冷卻、固化、研磨成粉。所得樹脂粉熔點65°C，數量及重量平均分子量分別為395及1562，分子量分散度3.95（謝漢民、李文昭，2012）。
- 2.以液化木材為原料Novolac樹脂（LWPF）：設定甲醛與液化木材中自由酚莫耳比0.85/1，取定量液化木材與福馬林於塑膠燒杯中，攪拌使進行反應，至放熱停止，反應物形成團塊狀，加熱去除水分，研磨成粉。所得樹脂粉熔點125°C，數量及重量平均分子量分別為432及2255，分子量分散度5.22（謝漢民、李文昭，2015）。
- 3.環氧樹脂（Epoxy）合成：取莫耳比5/1之環氧氯丙烷與雙酚A於1000 mL四口圓底反應瓶，反應瓶各口分別裝置攪拌器、溫度計、冷凝管及祛水器，將反應物升溫至110°C，以蠕動馬達逐漸滴入濃度40% NaOH（aq）1.6莫耳，並控制滴入速度使在4 h添加完畢，隨後再持溫反應1 h。冷卻，過濾，去除NaCl，並以減壓蒸餾除去水及未反應之環氧氯丙烷。
- 4.環氧化Novolac樹脂合成：以重量比10/0及8/2之PF/LWPF為Novolac樹脂基質，設定Novolac樹脂之羥基與環氧氯丙烷之環氧基莫

耳比為8/1。取定量Novolac樹脂與環氧氯丙烷於1000 mL四口圓底玻璃反應瓶，攪拌並加熱至110°C，以蠕動馬達逐漸滴入濃度40% NaOH（aq）1.6莫耳，其餘操作條件同前述環氧樹脂合成。所得兩種環氧化Novolac樹脂分別以E-PF及E-LWPF為代號。

（四）合成樹脂性質測定

- 1.環氧當量：取0.5~1.0 g合成樹脂於250 mL三角燒瓶中，精稱之（W），加入0.2 N鹽酸吡啶溶液25 mL，迴流加熱20 min，冷卻，加入50 mL甲醇，以酚酞為指示劑，以0.5 N NaOH之甲醇溶液滴定至當量點（S mL），同上述方法進行空白試驗（B mL）；並依下式計算其環氧當量。

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

N：NaOH甲醇溶液之當量濃度

- 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，將樹脂樣品以THF調配成濃度0.1%，以0.45 μ m濾膜過濾。試驗時樣品注入量20 μ L，以THF為動相沖提液，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）檢測模式，測定光譜範圍為4000-650 cm^{-1} ，解析度4 cm^{-1} ，掃描次數16次。

（五）樹脂調配及硬化性分析

採用TETA為硬化劑，設定環氧當量與胺當量比為1/1，將合成樹脂與定量硬化劑混合均勻，放置室溫環境使形成硬化樹脂，期間並測定硬化過程之溫度變化。另取2-5 mg試料於DSC分析用樣品盤，密封，精稱，以熱示差掃描卡量儀（Differential scanning calorimeter; Perkin-Elmer DSC-7）以動態

熱掃描模式分析其熱流變化，測定溫度30-200°C，升溫速度10°C/min，加熱槽流動氣體為氮氣。

(六) 硬化樹脂性質分析

1. 丙酮溶出試驗：將硬化樹脂磨碎，以60°C真空烘箱乾燥去水，取約0.2 g 樣品，精稱之，置於20 mL 丙酮，靜置24 h，以濾紙過濾，將殘留物以105±2°C 乾燥至絕乾，計算重量保留率。
2. 抗彎強度試驗：試片規格10×1×0.4 cm³，測定時採中央載重，跨距為厚度15倍，並以1 mm/min速度施加載重，由試驗結果計算抗彎強度 (Modulus of rupture; MOR) 和彈性模數 (Modulus of elasticity; MOE)。
3. DMA動態熱機械分析：使用儀器為Perkin-Elmer 8000動態熱機械分析儀 (Dynamic mechanical analyzer; DMA)，試片規格5×1×0.4 cm³，測定時採雙懸臂彎曲模式 (Dual cantilever bending)，熱掃描溫度為25-200°C，升溫速率2°C/min，頻率1 Hz。
4. TGA熱重分析：採用儀器為Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀 (Thermogravimetry analyzer; TGA)，取經乾燥試料粉末約5 mg 於白金樣品盤，精稱之，測試環境氣體為氮氣，加熱溫度範圍50-800°C，升溫速率10°C/min，紀錄加熱過程中樣品之重量變化。

表1. 環氧樹脂及環氧化PF樹脂之基本性質

Table 1. Properties of epoxide PF resins.

樹脂 代號	組成(w/w)		環氧 當量	環氧		
	PF	LWPF		M _w	M _n	M _w / M _n
PF	100	-	-	1562	395	3.95
LWPF	-	100	-	2255	432	5.22
Epoxy	-	-	299	1020	656	1.55
E-PF	100	0	237	2878	485	5.93
E-LWPF	80	20	395	3483	557	6.25

三、結果與討論

(一) 環氧樹脂及環氧化Novolac樹脂之性質

本研究以Novolac型PF樹脂為基質，將其與環氧氯丙烷反應形成環氧化Novolac樹脂。其中以酚為原料之PF樹脂可順利進行環氧化反應，並形成黏稠產物 (E-PF)。而以LWPF為基質者則在環氧化過程其樹脂液黏度大幅增加，並形成團塊狀物，經減壓濃縮去除未反應環氧氯丙烷後則形成不融及不溶之樹脂。此可能因LWPF樹脂之分子結構較複雜，在環氧化過程部分環氧化LWPF樹脂間產生架橋，進而形成高分子化產物。而將PF樹脂與LWPF樹脂以重量比8/2混合者，經環氧化反應後可得具備可溶性之黏稠狀樹脂。

表1為Epoxy及E-PF及E-LWPF兩種環氧化Novolac樹脂之性質，其中對照組Epoxy之環氧當量為299，而E-PF之環氧當量237。此較低之環氧當量代表單位重量E-PF所含環氧基數量大於Epoxy。顯示經環氧化反應後，PF樹脂中酚結構之OH基有效被轉換成環氧基。然以PF/LWPF為基質之E-LWPF之環氧當量則較大，此可能因單位重量液化木材所含OH基數量較少，且部分結構較大之木材降解成分妨礙環氧化反應，此導致E-LWPF所含環氧基數量較少。

圖1為Epoxy及兩種環氧化PF樹脂之分子量分布圖，其中Epoxy之分子量分布較集中，環氧化PF樹脂則呈現寬廣之分子量分佈，並有較高分子量組成樹脂。兩種環氧化PF樹脂有相似之分子量分佈圖，然含液化木材之E-LWPF在分子量區域所佔比例大於E-PF。由於Novolac型PF樹脂乃由酚-亞甲基為構成單元，而環氧化反應主要將酚結構之OH基轉換成環氧基，因此每一單元結構經環氧化後之

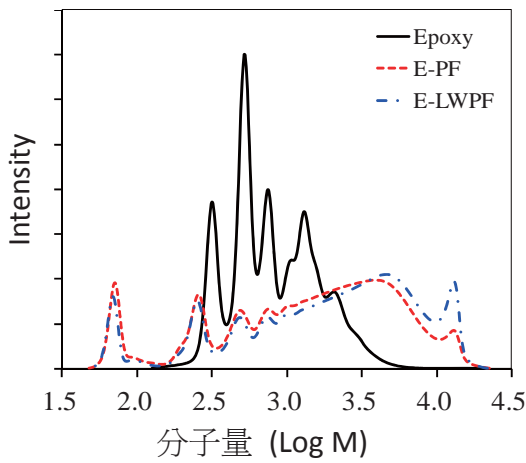


圖1. 合成樹脂之分子量分布圖。
Fig. 1. Molecular weight distribution of synthesis resins.

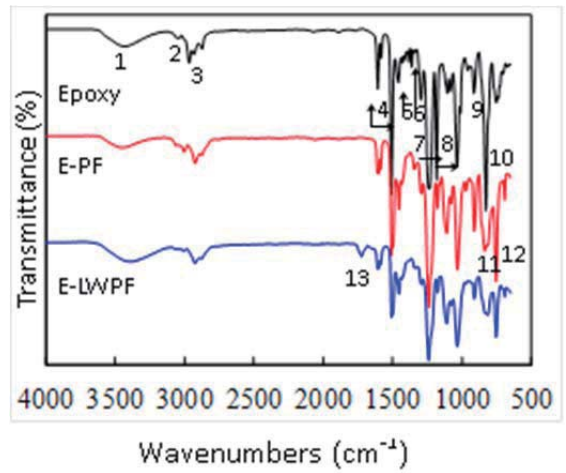
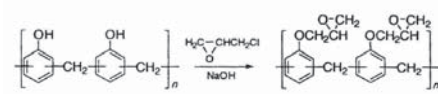
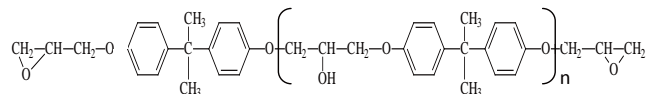


圖2. 合成樹脂之FTIR分析圖。
Fig. 2. FT-IR spectra of synthesis resins.



Scheme 1. 環氧化 PF 樹脂



Scheme 2. Epoxy 樹脂之結構

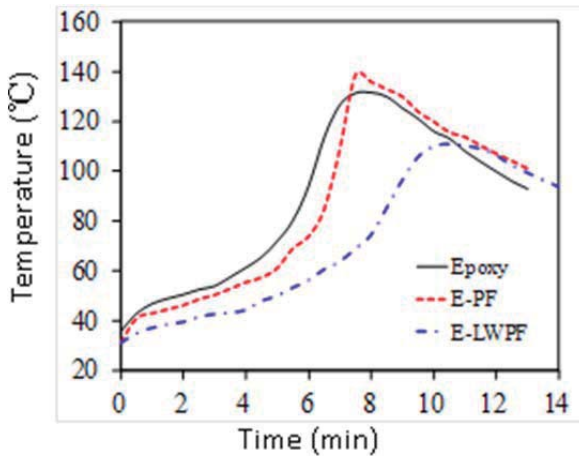


圖3. 合成樹脂室溫膠化過程之溫度變化。
Fig. 3. Temperature variation of synthesis resins during room temperature curing.

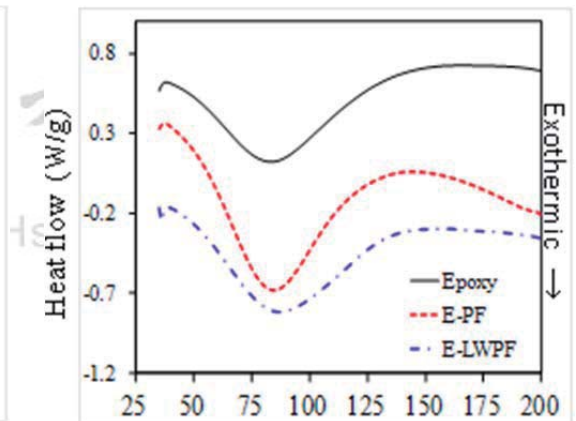


圖4. 合成樹脂之DSC熱硬化性分析圖。
Fig. 4. DSC thermosetting diagram of synthesis resins.

理論重量增加約1.46倍，其化學式如模式1 (Scheme 1) 所示。前述所合成PF樹脂之重量平均分子量為1562，經環氧化處理之E-PF則為2878，約增加1.84倍，且分子量分散度由3.95提高至5.93，顯示其OH基大部分轉換成環氧基，且有部份環氧基產生局部架橋而使其有部份較高分子量組成分。而E-LWPF乃重量比80/20之PF/LWPF混合樹脂經環氧化而得，其混合樹脂之平均分子量約為1700，經環氧化後之重量平均分子量為3483，重量增加2.05倍，顯示有較多接枝結構形成。

典型的雙酚A型環氧樹脂之化學結構如模式2 (Scheme 2) 所示，圖2則為Epoxy與環氧化PF樹脂之FT-IR光譜分析圖，其中3000-3600 cm^{-1} 為O-H之伸縮振動吸收峰(1)，3037、3058 cm^{-1} 為芳香環中C-H之伸縮振動(2)，2916及2838 cm^{-1} 分別為脂肪族 CH_2 之不對稱及對稱伸縮振動吸收峰(3)，1600、1580、1500為苯環之特性吸收峰(4)，1460、1360 cm^{-1} 為Epoxy結構中 CH_3 之不對稱及對稱彎曲振動吸收峰(5)，1293 cm^{-1} 為環氧基中C-C及C-O之平面伸縮振動吸收峰(6)，1240、1190 cm^{-1} 為苯基烷基醚C-O-C之不對稱伸縮振動吸收峰(7)，1035 cm^{-1} 則為其對稱伸縮振動吸收峰(8)，912 cm^{-1} (9)及854 cm^{-1} (10)屬於環氧基之特性吸收峰 (Patel *et al.*, 1991; Costa *et al.*, 1997; Li *et al.*, 1997; Martín *et al.*, 2006)。而E-PF除前述環氧樹脂之特徵吸收峰外，815 cm^{-1} (11)與754 cm^{-1} (12)則出現苯環鄰位及對位取代之吸收峰，顯示E-PF之酚以鄰位與對位型式產生鍵結 (Křístková *et al.*, 2004)。而E-LWPF在1738 cm^{-1} 出現屬於木質素與半纖維素的酮類 (Keto)、醛類 (Aldehyde)、羧酸 (Carboxylic acid) 與酯類 (Ester) 等結構之 $\text{C}=\text{O}$ 之特性吸收峰(13)，顯示含液化木材之E-LWPF中具備生物質之組成分 (Pan *et al.*, 2009)。

(二) 環氧樹脂及環氧化Novolac樹脂之膠化性

含環氧基之樹脂可利用胺類化合物進行開環聚合反應，TETA為同時具備一級胺及二級胺之胺化合物，常做為環氧樹脂常溫硬化之架橋硬化劑。圖3為Epoxy及兩種環氧化PF樹脂添加TETA後之溫度變化，由圖可知三種樹脂添加TETA後均出現架橋反應之明顯放熱現象，其中E-PF與Epoxy有相似之溫度變化曲線，最高放熱溫度可達130°C以上。而E-LWPF則溫度上升速度較緩慢，且最高放熱溫度較低，顯示其反應性較低。

圖4進一步以DSC動態熱掃描模式分析三種樹脂之硬化特性。由圖可知此三種含環氧基樹脂在添加TETA後有相似之熱硬化行為，且均具備高反應性。在加熱初期即出現架橋反應之放熱現象，並隨熱掃描溫度升高而形成明顯的放熱峰，最快速反應之波峰溫度約為84°C。然其中E-PF有較大波峰高度及波峰面積，顯示其熱硬化過程發生較多架橋反應，推測為其分子結構中具有較多之環氧基，故可透過TETA進行較多架橋硬化反應所致。

表2. 硬化樹脂之重量保留率與抗彎性質

Table 2. Weight retention and bending properties of cured resins

樹脂代號	重量 ¹ 保留率 (%)	抗彎性質 ²	
		MOR (MPa)	MOE (MPa)
Epoxy	80.3±1.5	22.1±9.9	2058±125
E-PF	95.9±1.3	27.6±7.4	2803±137
E-LWPF	90.6±1.1	27.9±5.8	2572±248

¹ 丙酮溶出試驗 ² 平均值 標準差

(三) 硬化樹脂之重量保率與抗彎性質

表2為三種樹脂添加TETA後硬化樹脂之重量保率與抗彎性質。溶出試驗之重量保留率可做為硬化樹脂架橋程度之指標，其中未反應成分或低架橋結構部位可能被溶劑溶出

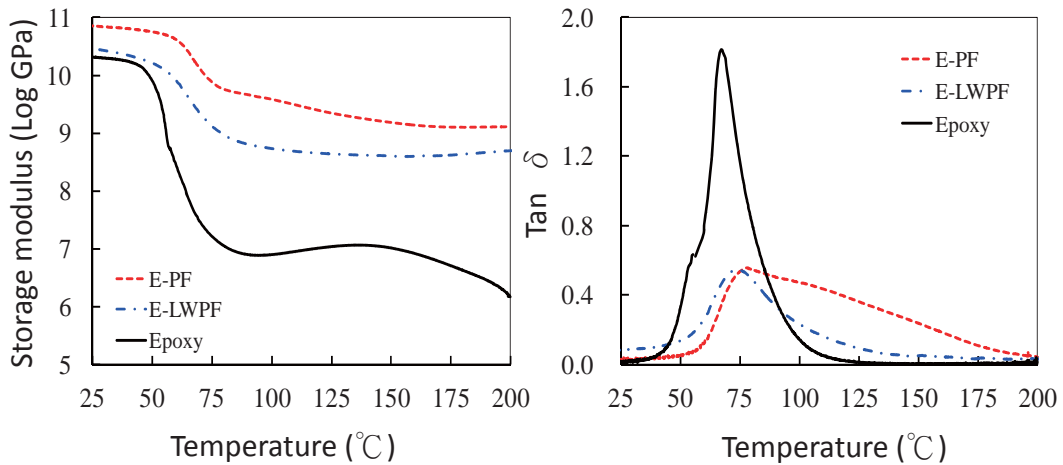


圖5. 硬化樹脂之DMA及Tan δ 曲線圖。
Fig. 5. DMA and Tan δ curves of cured resins.

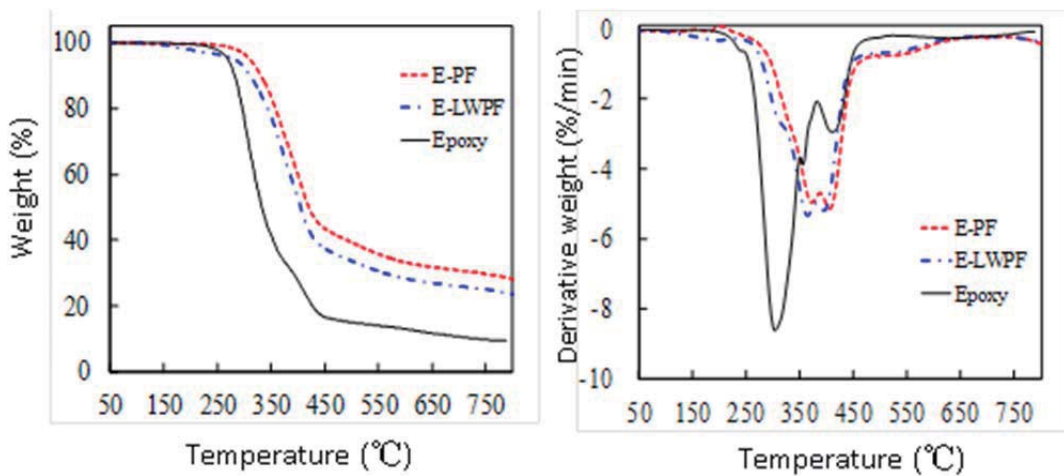


圖6. 硬化樹脂之TG及DTG曲線圖。
Fig. 6. TG and DTG curves of cured resins.

而造成重量損失。由表可知E-PF及E-LWPF兩種環氧化PF樹脂丙酮溶出試驗之重量保留率大於Epoxy，顯示硬化環氧化PF樹脂之架橋程度較大。兩種環氧化PF樹脂比較，E-PF之重量保留率大於E-LWPF，此乃因E-PF單位重量之環氧基較多，架橋密度較高所致 (Liu *et al.*, 2005)。又環氧化PF樹脂之抗彎強度 (MOR) 及彈性模數 (MOE) 均大於Epoxy，此主要因環氧化PF樹脂中含較多苯

環結構，此苯環結構提供較大之剛性所致。

(四) 硬化樹脂之動態熱機械分析

圖5為三種硬化樹脂之DMA動態熱機械分析圖，各合成樹脂均有隨溫度上升，儲存模數值下降之現象，此乃由於溫度提高可促進其內部分子鏈運動所致。三種硬化樹脂比較，E-PF有較大之儲存模數，E-LWPF次之，Epoxy則較小，此差異在高溫下尤為明顯，此乃由於環氧化PF樹脂之架橋密度較

高，且其主鏈結構以熱活動較低之苯環為主，故有較大之常溫及高溫下之儲存模數。而Epoxy在兩個環氧基之間有一較長分子鏈，故呈現較大之熱活動性及較低之儲存模數，且相轉移前後之儲存模數值變化較大。又環氧化PF樹脂在高溫區域之儲存模數呈現水平狀態，而Epoxy之儲存模數則在加熱至150°C以上時再次降低。另三種硬化樹脂之Tan δ 曲線均只出現一個阻尼值波峰，然Epoxy之阻尼值波峰之起始溫度較低，高度較大，顯示其材料性質較柔軟。而環氧化PF樹脂此阻尼值波峰之起始溫度較高，波峰高度則在0.5以下，顯示其為一高剛性之材料，在受熱過程之相變化較不明顯 (Laza *et al.*, 2005)。

(五) 硬化樹脂之熱重分析

圖6為三種硬化樹脂之熱重損失 (TG) 及其導數熱重損失 (DTG) 曲線，由圖顯示其熱裂解主要發生在約270-440°C之間。然三種硬化樹脂比較，E-PF之TG曲線偏向較高溫側，顯示較佳之熱抵抗性。而Epoxy之TG曲線則在較低溫側，且加熱至440°C之重量損失約達83%，顯示其熱抵抗性較低。兩種環氧化PF樹脂比較，E-LWPF之起始熱裂解溫度較低，重量損失較大，且在DTG熱裂解波峰之低溫側出現一肩部，此現象推測為E-LWPF中所含木材組成分之熱裂解所造成。而Epoxy、E-PF及E-LWPF三種樹脂於800°C之焦炭率分別為9.4%、28.2%及23.6%，其中E-PF及E-LWPF有較高之焦炭率，推測為其分子結構中具有較多之苯環結構所致。

四、結論

本研究利用雙酚A、Novolac樹脂、液化木材為原料之Novolac樹脂與環氧氯丙烷反應合成Epoxy樹脂及環氧化PF樹脂 (E-PF、E-LWPF)。由試驗結果得知，Novolac樹脂之

OH基可與環氧氯丙烷反應而導入環氧基，其中液化木材所合成之LWPF樹脂進行環氧化處理時須混合化石酚為原料之PF樹脂。環氧化PF樹脂之平均分子量大於Epoxy樹脂。Epoxy、E-PF及E-LWPF均可添加TETA為架橋硬化劑，並於常溫下形成硬化樹脂。其中E-PF之硬化性與Epoxy相當，E-LWPF則較緩和。DSC熱分析則顯示E-PF在硬化過程發生較多之架橋反應。硬化後環氧化PF樹脂溶出試驗重量保留率及抗彎強度大於Epoxy樹脂。DMA分析顯示，與Epoxy樹脂比較，環氧化PF樹脂有較低之熱活動性，較大剛性。TGA分析顯示，環氧化PF樹脂之熱抵抗能力大於Epoxy樹脂。

五、謝誌

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

- 高毓斌、吳秋昌、張國峻、李文昭 (2009) 酚液化相思樹-甲醛製備Novolak型酚樹脂之反應特性及其所製造成型板之性質。《中華林學季刊》42(3)：421-433。
- 謝漢民、李文昭 (2012) 甲醛/酚莫耳比對Novolak型PF樹脂及成型板性質之影響。《林業研究季刊》35(4)：307-316。
- 謝漢民、李文昭 (2015) 不同酚原料Novolak型PF樹脂製造成型板之性質。《林產工業》(印行中)
- 謝漢民、張國峻、許玲瑛、李文昭 (2010) 以酚液化相思樹為基質Novolak型酚甲醛樹脂含浸木粉製造成型板性質之研究。《林業研究季刊》32(4)：61-70。
- Atta, A. M., Shaker, N. O., & Nasser, N. E. (2008) Synthesis of bisphenol A novolac epoxy resins for coating applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 347-354.
- Auad, M. L., Nutt, S. R., Stefani, P. M., &

- Aranguren, M. I. (2006) Rheological study of the curing kinetics of epoxy-phenol novolac resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 4430-4439.
- Costa, L., Montelera, L. R., Camino, G., Weil, E. D. & Pearce, E. M. (1997) Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. *Polymer Degradation and Stability*, 56, 23-35.
- Gualpa, M. C., Riccardi, C. C., & Vázquez, A., (1998) Study of the kinetic and crosslinking reaction of novolak with epoxy resin. *Polymer*, 39, 2247-2253.
- Ho, T. H. (2000) Synthesis of naphthalene containing aralkyl novolac epoxy resins for electronic application. *Macromolecular Materials and Engineering*, 283, 57-61.
- Hsieh, T. H., & Su, A. C. (1992) Cure behavior of an epoxy-novolac molding compound. *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 165-172.
- Křístková, M., Filip, P., Weiss, Z., & Peter, R. (2004) Influence of metals on the phenol-formaldehyde resin degradation in friction composites. *Polymer Degradation and Stability*, 84, 49-60.
- Laza, J. M., Vilas, J. L., Garay, M. T., Rodríguez, M., & Leon, L. M. (2005) Dynamic mechanical properties of epoxy-phenolic mixtures. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 43, 1548-1555.
- Lee, W. J., & Chen, Y. C. (2008) Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings. *Bioresource Technology*, 99, 7247-7254.
- Li, M. S., Ma, C. C. M., Lin, M. L. & Chang, F. C. (1997) Chemical reaction occurring during the preparation of polycarbonate-epoxy blends. *Polymer*, 38, 4903-4913.
- Liu, Y., Zhang, C., Du, Z., & Li, H. (2005) Preparation and curing kinetics of bisphenol A type novolac epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 858-868.
- Martín, C., Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., & Cádiz, V. (2006) Synthesis of novel boron-containing epoxy-novolac resins and properties of cured products. *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 6332-6344.
- Pan, H., Shupe, T. F., & Hse, C. Y. (2009) Characterization of novolak type liquefied wood/phenol/formaldehyde (LWPF) resin. *European Journal of Wood Products*, 67, 427-437.
- Patel, R. D., Patel, M. B., Patel, R. G. & Patel, V. S. (1991) Glass-reinforced epoxy novolac composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 2, 197-200.
- Ren, S. P., Lan, Y. X., Zhen, Y. Q., Ling, Y. D., & Lu, M.G. (2006) Curing reaction characteristics and phase behaviors of biphenol type epoxy resins with phenol novolac resins. *Thermochimica Acta*, 440, 60-67.