

研究報告

酚/雙酚A液化柳杉製備Novolac型酚醛樹脂之性質

朱建芳¹ 李文昭^{1,*}

【摘要】本研究將柳杉木粉以酚及重量比6/4之酚/雙酚A混合液為液化藥劑， H_2SO_4 為催化劑，以 $150^\circ C$ 加熱60 min進行液化處理，分別獲得PLW及BLW兩種液化柳杉，再將PLW、BLW及化石酚與甲醛於酸性環境下反應製備PF、PLW-PF及BLW-PF三種novolac型PF樹脂。由試驗結果顯示，木材組成成分可與液化藥劑結合形成衍生物，其中PLW有較低之平均分子量及分子量分散度。三種novolac型PF樹脂均具備熱熔融特性，其中PF樹脂之熔點及平均分子量較低。未添加硬化劑之novolac型PF樹脂在DSC熱掃描過程出現吸熱現象，添加六亞甲基四胺則出現架橋反應之明顯放熱峰，其中以PF樹脂之熱活動現象及熱架橋反應較PLW-PF樹脂及BLW-PF樹脂明顯。將重量比100/0、70/30、50/50之PF/BLW-PF樹脂混合麻六甲合歡木粉、六亞甲基四胺所製成型板具備優良之尺寸安定性。然成型板之內聚強度及抗彎強度隨BLW-PF所占比例增加而降低。

【關鍵詞】柳杉、液化木材、成型板、Novolac型酚醛樹脂。

Research paper

Properties of Novolac-Type Phenol-Formaldehyde Resins Prepared from *Cryptomeria japonica* Liquefied with Phenol/Bisphenol A

Chien-Fang Chu¹ Wen-Jau Lee^{1,*}

【Abstract】In this study, wood powders of *Cryptomeria japonica* (Japanese cedar) were liquefied in phenol and the mixture of phenol/bisphenol A (6/4, wt/wt) with H_2SO_4 as a catalyst at $150^\circ C$ for 60 min to obtain the liquefied wood of PLW and BLW, respectively. The fossil phenol, PLW and BLW were reacted with formaldehyde under acid condition to prepare three kinds of novolac resins, named PF, PLW-PF and BLW-PF. The results show that wood components could combine with liquefaction reagents to form derivatives. The PLW had lower average molecular weight and molecular weight dispersity than the BLW. All of these three novolac-type PF resins had the behavior of hot-melting. Among them, PF resin had lower melting point and less average molecular weight than others. Novolac-type PF resins without hardener

1. 國立中興大學森林學系。

Department of Forestry, National Chung Hsing University.

* 通訊作者，台中市南區國光路250號。

Corresponding author, 250, Kuo Kuang Rd., Taichung, Taiwan.

E-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

showed an endothermic phenomenon during DSC heat scanning. However, an obvious exothermic peak due to crosslinking reaction appeared when hexamethylene tetramine was added. The phenomenon of thermal activity and thermal crosslinking were more obvious for PF resin than PLW-PF and BLW-PF. Molding plates made with the mixture of PF/BLW-PF resins that had the weight ratio of 100/0, 70/30 and 50/50, *Albizia falcate* wood flour and hexamethylene tetramine had good dimensional stability. However, the internal bonding strength and bending strength of molding plates decreased with increasing the weight ratio of BLW-PF.

【Key words】 *Cryptomeria japonica*, Liquefied wood, Molding plates, Novolac-type phenol-formaldehyde resins.

一、前言

酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) 為最早被開發之合成樹脂，乃由酚與甲醛在鹼性或酸性環境下經聚縮合反應所得預聚合樹脂，依反應條件不同可區分為resol型及novolac型兩大類。其中resol型PF樹脂主要做為膠合劑及含浸樹脂，而novolac型PF樹脂則應用於成型板製造。此novolac型PF樹脂乃利用酚與不足量甲醛在酸性條件下反應所得熱塑型樹脂，使用時藉由添加可提供甲醛之化合物而在分子鏈間產生亞甲基架橋連結而高分化。由於酚為石化工業產物，如何減量利用為重要課題。

木材為一天然高分子化合物，然其固體形態限制在化學加工之應用。而溶劑液化處理為目前將木質材料由固體轉變成液體的有效方法，主要應用之溶劑系統有酚及多元醇兩大類。酚液化系統之機制乃利用酸催化劑將木材組成分解成較小的分子，再使其進一步與酚反應形成衍生物而溶解於酚液體中，此酚液化產物可做為PF樹脂及環氧樹脂 (Epoxy resins) 製備之原料。Lin *et al.* (2001) 曾以酚為溶劑探討木質素之液化機制，並指出其產物以癒瘡木甘油- α -苯基- β -癒瘡木醚 (Guaiacylglycerol- α -phenyl- β -guaiacyl ether) 為主，其次為癒瘡木酚 (Guaiacol)、三苯基乙烷 (Triphenylethane)、二苯基甲烷 (Diphenylmethane)、苯並環丁烯 (Benzocyclobutane) 等。Zhang (2006) 曾以纖維

素為原料探討其酚液化機制，認為纖維素降解之吡喃糖 (Pyranose) 可與酚產生結合而形成羥基苄 (Hydroxyl benzyl) 衍生物，並可保留其酚官能基 (Phenolic functional group) 的特性。Lee *et al.* (2002a; 2002b) 指出酚液化玉米及廢紙可應用於resol型及novolac型PF樹脂製備。Lee and Chen (2008) 曾利用酚液化木材與福馬林混合，在未提供外部熱源條件下可自發反應而形成固態樹脂產物，此樹脂可應用於成型板製造。趙中譽等人 (2008) 曾探討不同酚液化柳杉/甲醛莫耳比對novolac型PF樹脂及成型板性質之影響。高毓斌等人 (2009) 則探討酚液化相思樹所製備novolac型PF樹脂之反應特性。Lee *et al.* (2010) 則以乙醇為溶劑製備novolac型PF樹脂溶液，並探討其樹脂含浸木粉製作成型板之性質。

Kishi *et al.* (2006) 曾利用間苯二酚取代部分酚進行木材液化處理，並將其液化產物與環氧氯丙烷反應製備環氧樹脂。吳秋昌及李文昭 (2009) 曾利用酚/雙酚A混合液做為液化藥劑，並探討其液化柳杉之性質，並指出此液化產物可應用於共聚合環氧樹脂製備 (Wu and Lee, 2010a; 2010b)。本研究則利用化石酚、酚液化柳杉及酚/雙酚A液化柳杉製備novolac型PF樹脂，探討不同原料樹脂及其所製造成型板之性質。後續則將進一步探討此不同條件novolac型PF樹脂進行環氧化所得樹脂之性質。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

柳杉 (*Cryptomeria japonica*; Japanese cedar), 採自國立台灣大學實驗林溪頭營林區第3林班, 液化用木材。麻六甲合歡 (*Albizia falcate*; Malacca albizzia), 採自國立中興大學惠蓀實驗林, 粒徑通過100 mesh, 成型板製造用木粉。化學藥品包含酚 (Phenol)、雙酚A (Bisphenol A)、福馬林 (Formalin; 37%)、六亞甲基四胺 (Hexamethylene tetramine)、硬脂酸鋅 (Zinc stearate)、硫酸 (Sulfuric acid; H_2SO_4)、草酸 (Oxalic acid)、醋酸酐 (Acetic anhydride)、吡啶 (Pyridine)、甲醇 (Methyl alcohol)、乙醇 (Ethyl alcohol)、丙酮 (Acetone)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、酚酞指示劑 (Phenolphthalein indicator)。

(二) 柳杉木材之液化處理

將氣乾柳杉木材研磨成粉, 取粒徑通過20 mesh者為試料, 以 $100 \pm 5^\circ C$ 乾燥去除水分。液化處理時以酚及重量比6/4之酚/雙酚A混合液為液化藥劑, 並添加液化藥劑重5%之 H_2SO_4 為催化劑, 設定木粉/液比藥劑重量比2.5/1。先將酚或酚/雙酚A、 H_2SO_4 及1/4量木粉置於1000 mL四口圓底反應瓶, 攪拌並加熱至 $120^\circ C$, 隨後將剩餘木粉分次加入反應瓶, 至木粉添加完畢, 以 $150^\circ C$ 加熱60 min。冷卻, 以乙醇稀釋, 以NaOH調整pH至3-4, 過濾, 以 $50^\circ C$ 減壓濃縮去除乙醇。其中以酚及酚/雙酚A為液化藥劑所得液化柳杉分別以PLW及BLW代表。

(三) 液化柳杉性質測定

取液化柳杉約5 g, 精稱, 以100 mL甲醇稀釋, 以1G3玻璃濾杯過濾, 殘留物以 $103 \pm 2^\circ C$ 乾燥至恆重, 計算殘渣率。另取約2 g液化柳杉於鋁箔皿, 精稱, 以 $135 \pm 2^\circ C$ 加熱乾燥至恆重, 計算不揮發分。黏度測定以Brookfield-DV III單一圓筒迴轉式黏度計於 $25 \pm 2^\circ C$ 測定。自由酚及結合酚含量由不揮發分計算而得, 其中結合酚含量 (%) = 不揮發

分 (%) - 液化時柳杉佔有重量百分率 (%) ; 自由酚含量 (%) = 液化時酚佔有重量比 (%) - 結合酚百分率 (%)。反應性酚含量測定採Wissing法 (Wissing, 1955), 取定量液化柳杉於250 mL燒杯中, 加水稀釋至50 mL, 調整pH至7.0, 加入福馬林10 mL及濃鹽酸5 mL, 以 $100^\circ C$ 水浴加熱1 h, 以1G3玻璃濾杯過濾, 以熱水將殘留物充分洗淨, 於 $103 \pm 2^\circ C$ 烘箱中乾燥至恆重; 反應性酚含量 (%) = (乾燥物重/取樣重) $\times 100$ 。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), 採用UV檢測器 (Hitachi L-4000 UV), 使用波長254 nm, 分離管柱為Shodex KF-803, 測定時樣品濃度為0.1%, 並以0.45 μm 濾膜過濾, 樣品注入量20 μL , 以四氫呋喃為動相沖提液, 流速1 mL/min。FTIR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 $4000-650\text{ cm}^{-1}$, 解析度 4 cm^{-1} , 掃描次數4次。

(四) Novolac型PF樹脂合成

合成時設定甲醛與酚之莫耳比為0.75/1, 並添加酚重量7%之草酸為催化劑。將反應物於迴流溫度加熱至白濁產生, 再持溫反應30 min。將反應液靜置、冷卻、分層, 先以傾析法去水, 再以本生燈加熱使完全去除水及未反應酚, 將樹脂液冷卻、固化、研磨成粉。以液化柳杉PLW及BLW為原料者, 設定甲醛與液化柳杉之自由酚莫耳比為0.75/1, 並添加自由酚重量7%之草酸為催化劑, 另添加反應物總重20%之甲醇與60%之水以降低反應液粘度。以酚、PLW及BLW為原料之樹脂分別以PF、PLW-PF及BLW-PF代表。三種PF樹脂粉以Electrothermal 9200熔點測定儀測定其熔點, 以GPC測定其分子量分佈, 以FT-IR分析其結構特性。

(五) Novolac型PF樹脂之DSC熱活動分析

使用儀器為Perkin-Elmer DSC-7熱差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter; DSC)，取約1-2 mg樹脂粉於DSC分析用鋁盤，密封，精秤。測定時採用動態熱掃描模式，測定溫度範圍30-200°C，升溫速度10°C/min，加熱槽流動氣體為氮氣。另將樹脂粉與六亞甲基四胺以重量比9：1均勻混合，同前述方法進行熱硬化性測試。

(六) PF樹脂成型物製作

以重量比100/0、70/30、50/50之PF/BLW-PF混合樹脂為結合劑，麻六甲合歡木粉為填料，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50：40：5：1。將各成分均勻混合，以熱壓方式製造平板狀成型物，採用之熱壓溫度140°C，時間4 min，壓力20 kgf/cm²，成板規格10×8×0.4 cm³。

(七) 成型板性質測定

1. 浸水試驗：試片規格2×1×0.4 cm³，測量試片重量 (W₀) 及厚度 (T₀)，將試片浸泡蒸餾水24 h，輕拭表面水分，測量試片重量 (W₂₄) 及厚度 (T₂₄)，計算吸水率 [(W₂₄-W₀)/W₀ × 100] 及厚度膨脹率 [(T₂₄-T₀)/T₀ × 100]，試片數量5重複。
2. 丙酮溶出試驗：將成型物研磨成粉，取粒徑20-35 mesh試料約1 g，以100°C烘箱乾燥，稱重 (W₀)，加入20 mL丙酮，密封靜置24 h，過濾，將殘留物以103±2°C乾燥至恆重 (W₁)，計算重量保留率 (W₁/W₀ × 100)。
3. 內聚強度：試片規格2×2×0.4 cm³，將試片以熱熔膠固定於鋁製砧板，以木材強度試驗

機 (Shimadzu UEH-10) 於板面垂直方向施加2 mm/min之拉伸載重，測量試片面積 (mm²)，並測定試片剝離破壞時之載重 (N)，內聚強度 = (N/mm²)，試片數量為5重複。

4. 抗彎試驗：試片規格8×1×0.4 cm³，以Shimadzu EZ Tester型強度試驗機以三點中央載重測定其彎曲破壞強度 (MOR) 及彈性係數 (MOE)，測定時跨距6 cm，載重速度1 mm/min，試片數量為5重複。破壞強度 (MPa) = (1.5×P×L) / (b×h²)，彈性係數 (MPa) = (ΔP×L³) / (4×Δy×b×h³)；P：最大載重，L：跨距，b：寬度，h：厚度，ΔP：比例限界內上限荷重與下限荷重之差，Δy：ΔP對應之跨距中央之彎曲變形量。

三、結果與討論

(一) 液化柳杉之性質

木材為纖維素、半纖維素及木質素等天然高分子所組成，其中木質素為三次元網狀高分子，而纖維素則因長鏈狀分子鏈間存在的強氫鍵引力而形成結晶區，在一般條件下木材為固體形態。本研究將柳杉木材以酚及酚/雙酚A混合液為液化藥劑，H₂SO₄為催化劑進行液化處理，此液化程序主要是透過酸催化劑及高溫使木材組成分解而形成較小之分子，並進一步與溶劑酚或酚/雙酚A反應形成酚類衍生物而溶解於液化溶劑中。

表1為兩種藥劑液化柳杉之性質，以酚及酚/雙酚A為溶劑之PLW及BLW之殘渣率分別為1.8%及2.1%，顯示此兩種液化藥劑有相似

表1. 不同藥劑液化柳杉之性質

Table 1 Properties of liquefied *C. japonica* with different chemical reagents

液化柳杉	液化藥劑	黏度 (cps)	殘渣率 (%)	不揮發分 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)	反應性酚 (%)	分子量 ¹		
								Mw	Mn	Mw/Mn
PLW	酚	178900	1.8	70.9	43.3	25.6	103.1	1562	555	2.82
BLW	酚/雙酚A	159600	2.1	66.9	42.8	29.5	111.7	2963	716	4.14

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

之液化效果。不揮發分為液化柳杉以高溫加熱去除未反應液化藥劑後殘留之固體成分，其中PLW及BLW分別為70.9%及66.9%，此數值高於原液化系統中木粉所佔重量比(27.6%)，顯示部分液化藥劑與木材組成分結合而形成不揮發成分(Alma *et al.*, 1995; 1996)。PLW及BLW利用不揮發分進一步計算之自由酚含量分別為25.6%及29.5%，結合酚含量則分別為43.3%及42.8%，其中以酚為液化藥劑所形成之衍生物含量略大於酚/雙酚A為液化藥劑者。PLW之重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)分別為1562及555，分子量分散度為2.82。而BLW之Mw及Mn則分別為2963及716，分子量分散度為4.14。圖1顯示兩種液化柳杉具備相似之分子量分布，惟BLW偏向較高分子側。然兩種液化木材皆以分子量約530區分兩個區域，其中低分子量側可能為單分子酚、雙酚A及部分經降解或裂解之木材組成分，而高分子量側則為不同降解程度之木材組成分及其與液化藥劑形成之衍生物。

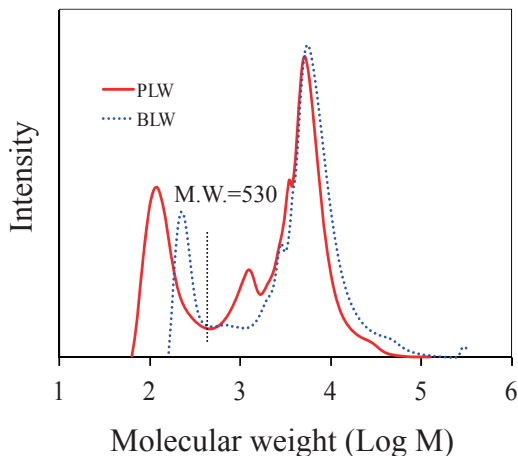


圖1. 液化柳杉之分子量分布圖。
Fig. 1. Molecular weight distribution of liquefied *C. japonica*.

圖2為PLW及BLW兩種液化柳杉之FT-IR光譜分析圖，由圖顯示兩種藥劑所得液化柳杉

具備相似之化學組成結構物，其中3200-3500 cm^{-1} 為O-H之伸縮振動吸收峰(1)，3000-2850 cm^{-1} 為全纖維素脂環族碳氫化合物C-H與C-H₂之C-H伸縮振動吸收峰(2)，1456 cm^{-1} 及1359 cm^{-1} 則為CH₂之不對稱(5)及對稱(6)彎曲伸縮振動吸收峰，顯示液化木材中仍含有部分碳水化合物之結構。1500 cm^{-1} 及1595 cm^{-1} 則為木質素或液化藥劑之酚、雙酚A之苯環特定吸收峰(3, 4)。827 cm^{-1} 及750 cm^{-1} 出現酚之芳香環之對位及鄰位被取代之C-H非平面彎曲振動吸收峰(10、11)，884 cm^{-1} 則為1,2,4,6-四取代苯環(9)，694 cm^{-1} 為未取代酚結構(12)，此顯示兩種液化木材中皆存在木材降解產物與液化藥劑形成之苯酚衍生物及未反應自由酚。又兩種藥劑液化柳杉於1000-1200 cm^{-1} 間皆出現屬於C-O-C醚鍵之吸收峰(7)，而1030 cm^{-1} 則出現屬於碳水化合物的C-O伸縮振動或木質素芳香環之C-H彎曲振動或一級醇之OH之彎曲振動吸收峰(8)(Boeriu *et al.*, 2004; Pan *et al.*, 2007)。

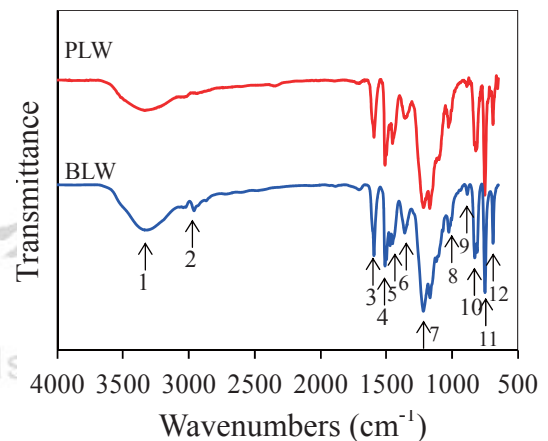


圖2. 液化柳杉之FT-IR圖譜。
Fig. 2. FT-IR spectra of liquefied *C. japonica*.

(二) Novolac型PF樹脂之性質

novolac型PF樹脂為酚與不足量甲醛於酸性環境下經聚縮合反應所形成長鏈狀熱可塑型樹脂。表2為利用化石酚、PLW及BLW為原料與甲醛反應所合成PF樹脂之性質，三種PF樹

脂均具備熱熔融特性，其中以PF樹脂之熔點較低，PLW-PF及BLW-PF則較高。三種PF樹脂之分子量比較，以液化木材為原料者分子量較大，其中PLW-PF及BLW-PF之重量平均分子量分別為5656及5223。此乃由於液化木材之組成成分中包含較大分子量之木材降解物及其衍生物，故與甲醛進一步反應之聚縮合樹脂有較高之分子量。

表2. Novolac型PF樹脂之性質

Table 2 Properties of novolac-type PF resins

樹脂代號	酚原料	熔點 (°C)	分子量		
			Mw	Mn	Mw/Mn
PF	化石酚	78	1852	610	3.04
PLW-PF	PLW	105	5656	800	7.07
BLW-PF	BLW	110	5223	1281	4.07

圖3為三種PF樹脂之分子量分布圖，其中PF樹脂之分子量分佈較集中，且主要分佈在分子量10000以下，在分子量約260處出現一個較大強度波峰，顯示PF樹脂中含有部分二聚體。PLW-PF樹脂之分子量分佈則較寬廣，且在分子量100附近出現屬於單分子酚之波峰，分子量10000以上則出現另一較大波峰，顯示其聚

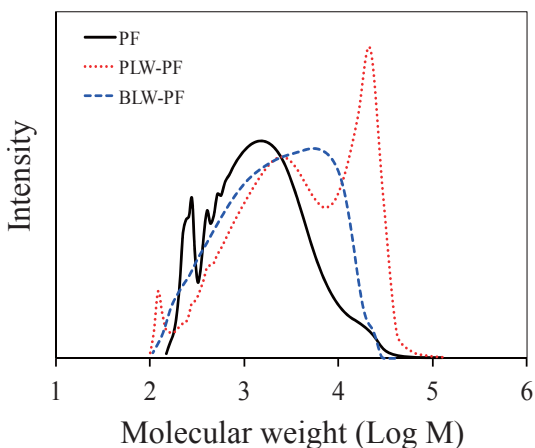


圖3. Novolac型PF樹脂之分子量分布圖。

Fig. 3. Molecular weight distribution of novolac-type PF resins.

合物反應程度較不均勻，其中並存在部分未反應之自由酚。而BLW-PF則有較均勻之分子量分佈，然與PF樹脂比較，其分子量偏向高分子量側，此乃因雙酚A之分子量較大，且其原料BLW中含較大分子之液化木材所致。

圖4為三種酚原料novolac型PF樹脂之FT-IR光譜分析圖，由圖顯示三種原料PF樹脂有相似之分子結構，且與圖2液化木材相似。惟694 cm^{-1} 屬於未取代自由酚之強度減弱，顯示合成過程自由酚參與反應而減少或消失。

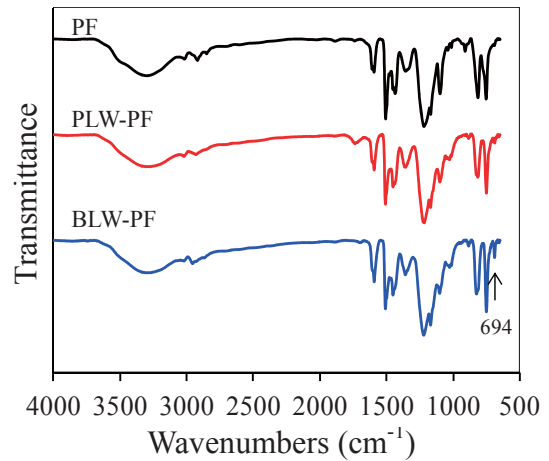


圖4. Novolac 型PF樹脂之FT-IR圖譜。

Fig. 4. FT-IR spectra of novolac-type PF resins.

圖5為三種酚原料novolac型PF樹脂在DSC熱掃描過程之熱流變化圖，由圖顯示此三種PF樹脂在加熱過程皆呈現吸熱現象。此乃因novolac樹脂為長鏈狀分子，且結構中不含羥甲基，故加熱過程僅發生分子鏈之熱運動，而無架橋反應發生。三種樹脂比較，PF樹脂在較低溫即開始發生熱活動，且熱流曲線之高度變化較大，在加熱至約170°C後其熱流曲線再度向上飄移，顯示PF樹脂具備較大之熱活動性，此可能因其分子量較小，熱活動性較大所致。而以液化木材為原料之PLW-PF樹脂及BLW-PF樹脂在加熱至140-150°C後其熱流曲線向基線飄移，此可能因其分子量較大，且液化木材含結

構較複雜之木材組成分，此造成其合成novolac樹脂之分子鏈為非典型之線狀結構，進而限制其在更高溫下熱活動。兩種液化木材為原料之PF樹脂比較，PLW-PF之熱活動較不明顯，此可能如前述GPC分子量分析結果所示，其樹脂分子中含部分較高分子量組成物，此高分子量結構進一步限制其熱活動所致。

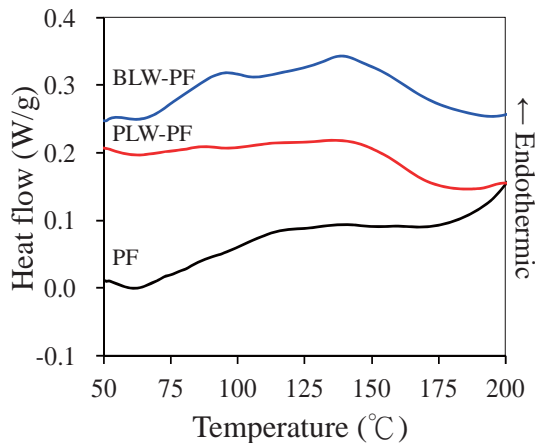


圖5. Novolac型PF樹脂之DSC熱分析圖。

Fig. 5. DSC curves of novolac-type PF resins.

(三) Novolac型PF樹脂之DSC熱硬化性分析

長鏈狀novolac樹脂可透過架橋型硬化劑在分子鏈間產生架橋連結，進而形成三次元網狀結構之硬化高分子。其中六亞甲基四胺為常用之架橋硬化劑，此六亞甲基四胺在高溫下將裂解釋出甲醛，並在熱熔融之樹脂分子鏈之間產生亞甲基架橋連結 (Pichelin *et al.*, 1999)。圖6為三種不同原料之novolac型PF樹脂添加六亞甲基四胺之DSC熱分析圖，三種novolac型PF樹脂於加熱過程皆出現架橋反應之明顯放熱峰，其中以酚為原料之PF之放熱峰較強烈，顯示其反應性較大。表3為其放熱峰之相關熱分析參數，PF、PLW-PF及BLW-PF之起始硬化反應之Onset溫度分別為133°C、118°C及142°C，其中PLW-PF之Onset溫度較低，此可能為其樹脂中含有部分單分子酚，此單分子酚在較低溫下與熱裂解產生之甲醛行加成反應。而各novolac樹

脂最快速架橋反應之Peak溫度分別為149°C、143°C及152°C，而熱硬化過程架橋反應之放熱量則分別為30.2 J/g、24.0 J/g及10.9 J/g。其中PF有較大之架橋反應放熱量，顯示與架橋硬化劑有較佳之反應性。兩種液化木材比較，PLW-PF有較低之Onset溫度及較大之架橋反應放熱量。

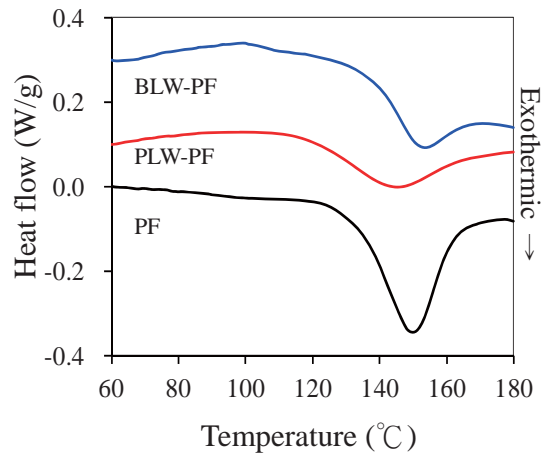


圖6. Novolac型PF樹脂之DSC熱硬化性分析圖。

Fig. 6. DSC thermosetting curves of novolac-type PF resins.

表3. Novolac型PF樹脂之DSC熱硬化性分析參數
Table 3. DSC thermosetting parameters of novolac-type PF resins

樹脂代號	Onset (°C)	Peak (°C)	Peak height (W/g)	ΔH (J/g)
PF	133	149	-0.27	-30.2
PLW-PF	118	143	-0.13	-24.0
BLW-PF	142	152	-0.12	-10.9

(四) Novolac型PF樹脂成型板之性質

本研究進一步將重量比100/0、70/30、50/50之PF/BLW-PF樹脂為結合劑，將其與麻六甲合歡木粉、六亞甲基四胺及硬脂酸鋅以重量比50：40：5：1混合，並透過熱壓製作成型板。在加熱過程中樹脂粉將先受熱熔融、流動、並濕潤木粉，六亞甲基四胺受熱裂解產

生之甲醛則與熔融樹脂進一步行聚縮合反應而高分子化，並在木粉間產生結合作用。表4為三種條件樹脂結合劑所製成成型板之性質，因成型板製作時以木粉為填料，此木質組成分具備吸水性，各成型板浸水時之吸水率在24.5-30.7%，厚度膨脹率4.9-5.5%。高毓斌等人(2009)曾指出相思樹木板浸水24 h之吸水率

及厚度膨脹率分別為70.6%及7.7%，此結果顯示成型板之尺寸安定性優於實木板。而經丙酮溶出試驗之重量保留率則以PF樹脂較高，混合BLW-PF之PB73及PB55成型板則降低，此可能因BLW-PF之反應性較低，且存在較複雜之木材組成分，並使其硬化樹脂之架橋結構較不完整所致。

表4. Novolac型PF樹脂成型板之性質

Table 4 Properties of moldings made with novolac-type PF resins

成型板 ¹	吸水率 (%)	厚度膨脹率 (%)	重量保留率 ² (%)	內聚強度 (MPa)	抗彎性質	
					MOR (MPa)	MOE (MPa)
PF	30.7±7.6	5.5±0.7	80.2±1.0	2.8±0.0 ^{a,3}	25.4±3.4 ^a	2422±275 ^a
PB73	27.5±4.0	4.9±0.6	74.9±0.3	2.5±0.3 ^a	23.9±5.9 ^a	2454±258 ^a
PB55	24.5±3.8	5.2±2.1	73.7±0.7	2.2±0.0 ^a	22.9±2.7 ^a	2381±81 ^a

¹ PF、PB73、PB55分別為PF/BLWPF重量比100/0、70/30、50/50之混合樹脂。

² 丙酮溶出試驗重量保留率。

³ SPSS統計分析之差異性 (P<0.05, Tukey's HSD法)

內聚強度為成型板內部組成分間結合力量大小之指標，由於本研究成型板製造時以木粉為填料，樹脂為結合劑，其內聚強度將同時受樹脂於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。由表顯示PF樹脂製成成型板之內聚強度略優於採用混合樹脂之成型板PB73及PB55，此可能因PF樹脂之熔點溫度較低，熱流動性較佳，樹脂在木粉表面之分佈較均勻，且熱硬化時可發生較多之架橋反應，並使樹脂分子間及樹脂與木粉間有較佳之結合作用。而MOR亦有隨BLW-PF比例增加而降低之趨勢。然經統計分析顯示三種成型板之內聚強度、MOR及MOE並無顯著差異。

四、結論

本研究將柳杉木粉以酚及酚/雙酚A混合液為藥劑進行液化處理，所得PLW及BLW兩種液化柳杉之性質分析顯示，兩種液化藥劑有相似之液化效果，且部分液化藥劑與木材組成分結

合形成衍生物，其中PLW有較低之平均分子量及分子量分散度。利用化石酚、PLW及BLW與不足量甲醛於酸性環境下反應所合成novolac型PF樹脂均具備熱熔融特性，其中PF樹脂之熔點及平均分子量較低，PLW-PF樹脂及BLW-PF樹脂則較高。三種PF樹脂在DSC熱掃描過程皆呈現吸熱之熱活動性現象，而添加六亞甲基四胺則出現架橋反應之明顯放熱峰，其中以PF樹脂有較明顯之熱活動吸熱現象及架橋反應之放熱現象。將重量比100/0、70/30、50/50之PF/BLW-PF樹脂混合麻六甲合歡木粉、六亞甲基四胺所製作之成型板具備優良之尺寸安定性。成型板之內聚強度及MOR均有隨BLW-PF所占比例增加而降低之趨勢。

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

- 吳秋昌、李文昭 (2009) 酚/雙酚A混合液液化柳杉之性質。林產工業 28(2) : 85-98。
- 趙中譽、張國峻、李文昭 (2008) 甲醛與酚液化柳杉調配比對其所製備Novolak型PF樹脂及成型板性質之影響。林產工業 27(4) : 259-269。
- 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。
- Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y., & Shiraishi, N. (1995) Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid (HCl) as a catalyst. *Wood Science and Technology*, 30, 39-47.
- Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y., & Shiraishi, N. (1996) The preparation and flow properties of HCl catalyzed phenolated wood and its blends with commercial novolak resin. *Holzforchung*, 50, 85-90.
- Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J. A., & van Dam, J. E. G. (2004) Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Corps and Products*, 20, 205-218.
- Kishi, H., Fujita, A., Miyazaki, H., Matsuda, S., & Murakami, A. (2006) Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2285-2292.
- Lee, S. H., Teramoto, Y., & Shiraishi, N. (2002a) Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 468-472.
- Lee, S. H., Teramoto, Y., & Shiraishi, N. (2002b) Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to novolak-type phenolic resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1473-1481.
- 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.
- Lee, W. J., Wu, Y. S., Wu, C. C., Chang, K. C., & Tseng, I. M. (2010) Properties of compression-molded plates made from wood powders impregnated with liquefied wood-based novolak-type phenol-formaldehyde resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 3471-3476.
- Lin, L., Nakagame, S., Yao, Y., Yoshioka, M., & Shiraishi, N. (2001) Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under catalysts. Part 2. Reaction behavior and pathways. *Holzforchung*, 55, 625-630.
- Pan, H., Shupe T. F., & Hse, C. Y. (2007) Characterization of liquefied wood residues from different liquefaction conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3739-3746.
- Pichelin, F., Kamoun, C., & Pizzi, A. (1999) Hexamine hardener behavior: effects on wood gluing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57, 305-317.
- Wissing, A. (1955) The utilization of bark. Part 2: Investigation of the Stiasny reaction for the precipitation of polyphenols in pine bark extractives. *Svensk Papperstidning*, 20, 745-750.
- Wu, C. C., & Lee, W. J. (2010a) Synthesis and properties of copolymer epoxy resins prepared from copolymerization of bisphenol A, epichlorohydrin and liquefied

Dendrocalamus latiflorus. *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 2065-2073.

Wu, C. C., & Lee, W. J. (2010b) Curing and thermal properties of copolymer epoxy resins prepared by copolymerized bisphenol-A and epichlorohydrin with liquefied *Dendrocalamus latiflorus*. *Polymer Journal*,

42, 711-715.

Zhang, Y., Ikeda, A., Hori, N., Takemura, A., One, H., & Yamada, T. (2006) Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid. *Bioresource Technology*, 97, 313-321.