

研究報告

間苯二酚/甲醛製備水凝膠及氣凝膠之性質

林瑋姝¹ 李文昭^{1,*}

【摘要】本研究利用間苯二酚（Resorcinol；R）、甲醛（Formaldehyde；F）及水（Water；W）混合物製作RF水凝膠（Hydrogels），並將水凝膠利用冷凍乾燥脫水製作RF氣凝膠（Aerogels）。探討F/R及W/R莫耳比對所RF水凝膠及氣凝膠性質之影響。由試驗結果得知，在密閉環境中，間苯二酚與甲醛可於大量水存在之系統中進行聚縮合反應形成水凝膠。隨W/R莫耳比提高，凝膠化所需時間延長，水凝膠之壓縮強度則降低。提高F/R莫耳比可縮短凝膠化時間，但對水凝膠之機械性質影響不明顯。氣凝膠之FTIR分析結果顯示，F/R莫耳比較高者，其間苯二酚之苯環結構之取代度較大。DSC分析顯示，氣凝膠在熱掃描過程出現分子鏈熱活動之吸熱峰。隨F/R莫耳比提高，氣凝膠再吸水之能力降低，丙酮溶出之重量損失則增加。TGA熱分析顯示，隨W/R及F/R莫耳比提高，氣凝膠之熱抵抗性降低。

【關鍵詞】氣凝膠、冷凍乾燥、水凝膠、間苯二酚-甲醛樹脂。

Research paper

Properties of Hydrogels and Aerogels Prepared from Resorcinol/Formaldehyde

Wei-Shu Lin¹ Wen-Jau Lee^{1,*}

【Abstract】 In this study, RF hydrogels were prepared by mixtures of resorcinol (R), formaldehyde (F), and water (W). The RF aerogels were made from RF hydrogels by dehydrating with freeze drying. The effect of the molar ratio of F/R and W/R on the properties of RF hydrogels and aerogels were investigated. The results showed that the polycondensation reaction between resorcinol and formaldehyde could be carried out in the system with a large amount of water to form hydrogels at a sealed environment. Increasing the molar ratio of W/R, the time needed for gelation prolonged and the compression strength of hydrogel decreased. However, increasing the molar ratio of F/R, the gel time could be shortened but which had no obvious influence on the mechanical properties of hydrogels. FTIR analysis results of aerogel showed that

¹ 國立中興大學森林學系，台中，台灣。

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

* 通訊作者。

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

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

the higher the F/R molar ratio, the higher substituted degree of aromatic ring of resorcinol did. DSC analysis showed an endothermic peak due to the thermal activity of molecular chain during the heat scanning. Increasing the molar ratio of F/R, the water re-absorption capability of aerogels decreased, the weight loss after acetone dissolving increased. TGA results showed that the heat resistance of aerogel decreased with the molar ratio of W/R and F/R increasing.

【Key words】 Aerogels, Freeze drying, Hydrogels, Resorcinol-formaldehyde resins.

一、前言

水凝膠 (Hydrogel) 為一種親水性三次元網狀聚合物，其結構主要藉由物理或化學交聯而形成，此類材料可吸著大量水分，在高膨潤狀態下並具備良好的水分保持能力。由於其具備高親水性、滲透性、生物相容性及低磨擦係數，因此在生醫材料，如隱形眼鏡、角膜、肌腱、韌帶、軟骨等之開發應用備受重視，並被應用於食品、化妝品、藥物傳輸、高吸水樹脂材料、生理衛生用吸附材料等製造工業，並可將其應用於農業之作物栽培、保水材料、細胞培養基質等諸多用途 (Chang & Zhang, 2011; Vlierberghe *et al.*, 2011)。

間苯二酚-甲醛樹脂 (Resorcinol-formaldehyde resin; RF) 為間苯二酚與甲醛行聚縮合反應所得合成樹脂，做為膠合劑使用時多利用間苯二酚與不足量甲醛於酸性環境下形成熱可塑型預聚物，使用時再添加可釋放甲醛之物質，使完成三次元高分子化反應而形成硬化樹脂。由於間苯二酚與甲醛之間具備高反應性，在過量甲醛存在下將直接形成三次元結構之固體聚合物。然若在大量水相中進行反應，則可形成低架橋密度，結構中富含水分之水凝膠。Pekala (1989) 最早開發RF水凝膠之製備技術，其方法乃將間苯二酚與甲醛在大量水存在之鹼性環境下進行反應使形成凝膠態之水凝膠，此RF水凝膠經脫水後可形成氣凝膠 (Aerogel)。此氣凝膠具備輕質、多孔隙性等特性，並擁有獨特之光學、熱、電及音學性質 (Pekala *et al.*, 1992)。若將RF氣凝膠進一步行碳化處理則可形成高比表面積之碳凝膠 (Carbon gels)，並可將其做為多孔性氣

體吸附材料、電極材料、催化劑載體等特殊用途 (Al-Muhtaseb & Ritter, 2003; ElKhatat & Al-Muhtaseb, 2011)。

Tamon和Ishizaka (1998) 曾利用溶膠-凝膠聚縮合法 (Sol-gel polycondensation) 製備RF水凝膠及氣凝膠，並利用小角度X射線繞射儀分析水凝膠之凝膠化程序，其結果指出，在RF凝膠化初期會先形成約2 nm大小的接枝化聚合物小串珠結構種核，此串珠結構再聚集形成表面不規則粒子，並利用凝膠化作用將此粒子結合定著而形成水凝膠，最終藉由熟成作用而形成平滑表面。Horikawa等人 (2004) 曾將間苯二酚與甲醛混合液以水為稀釋劑，碳酸鉀為催化劑，在弱鹼環境下採用乳化聚合法製備球形RF水凝膠，再利用CO₂超臨界乾燥法製備粒徑10-500 μm之RF氣凝膠。Mirzaeian和Hall (2009) 利用間苯二酚與甲醛為原料，碳酸鈉為催化劑，探討間苯二酚與碳酸鈉莫耳比對氣凝膠性質之影響，其結果指出合成時採用較大莫耳比者，其氣凝膠有較佳的孔隙結構。而Wu等人 (2004) 則以呋喃醛取代甲醛與間苯二酚反應製備水凝膠，其結果指出利用此水凝膠所製作之碳凝膠呈現多孔性構造，並具備優良之吸附能力。Szczurek等人 (2011) 利用單寧取代2/3的間苯二酚以合成RF水凝膠，並認為此法可有效降低RF氣凝膠之製備成本。Wu等人 (2005) 則以酚為原料製備酚-甲醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resin; PF) 水凝膠，其結果指出經脫水、碳化後之碳凝膠為三次元網狀結構，並形成相互連結的珍珠狀粒子。Grishechko等人 (2013) 利用酚、木質素與甲醛混合物製備水凝膠，並以超臨界乾燥法及冷

凍乾燥法製備氣凝膠，其結果指出，氣凝膠之孔隙特性主要受水凝膠製備時之組成成分條件所影響，而脫水乾燥方法之影響則較小。

前述研究多偏重於RF水凝膠經脫水所形成氣凝膠及經高溫處理所得碳凝膠之吸附特性，本研究則將探討所RF水凝膠製備時採用甲醛及水與間苯二酚之莫耳比對RF水凝膠之膠化性、機性性能、脫水特性之影響，並以FTIR、DSC及TGA分析其所製作氣凝膠之性質。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

間苯二酚 (Resorcinol)、福馬林 (Formalin; 37% Formaldehyde(aq))、碳酸鈉 (Sodium carbonate)、丙酮 (Acetone) 及蒸餾水 (Distilled water)。

(二) RF水凝膠合成

設定甲醛/間苯二酚莫耳比 (F/R) 2/1、3/1、4/1，水/間苯二酚莫耳比 (W/R) 25/1、50/1、75/1，並添加碳酸鈉為催化劑，碳酸鈉/間苯二酚莫耳比 (C/R) 0.02/1。取計算量間苯二酚、福馬林、水及碳酸鈉於250mL塑膠瓶，攪拌使混合均勻，密封，於25°C環境靜置。期間定時觀測流動性，至反應物不流動為其膠化時間。試驗材料製備條件及代號如表1所示。

(三) RF水凝膠性質分析

將RF水凝膠裁切成規格 $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ 試片，秤量其重量及體積，計算水凝膠之密度。將水凝膠試片放置25°C環境，期間每隔一定時間測量其重量，至重量不變，繪製重量損失率與時間之相關曲線。另測量其達恆定重量時之試片體積，計算體積收縮率。將前述脫水試片浸泡蒸餾水3天，取出後輕拭表面水分，稱重，計算再吸水率。另將規格 $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ 之RF水凝膠以強度試驗機 (Shimadzu EZ tester) 在5 mm/min壓縮速度下測定其壓縮強度，並繪製壓縮試驗之應力-應變圖。各試驗均進行二重複。

(四) RF氣凝膠製備及性質測定

將RF水凝膠置於-18°C冷凍櫃使凍結，隨後以冷凍乾燥機進行脫水使形成RF氣凝膠。乾燥氣凝膠以電子顯微鏡 (Hitachi TM-1000) 觀測其內部結構。以傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR; Perkin Elmer Spectrum 100) 分析其結構，測定時採用光譜範圍 $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ ，解析度 4 cm^{-1} ，掃描次數16次。另取約1g氣凝膠，精秤，浸漬於20mL丙酮24h，過濾，並以 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 乾燥至恆重，計算重量保留率。以熱

表1 RF水凝膠之製備條件及性質

Table 1 Preparation conditions and properties of RF hydrogels

代號	凝膠化條件 ¹				膠化時間 (h)	密度 (kg/m ³)	壓縮強度 (kPa)
	F/R (莫耳比)	C/R (莫耳比)	W/R (重量比)	溫度 (°C)			
RF-2-25	2/1	0.02	25/1	25	3.7	981	426 ± 0.2 ²
RF-2-50	2/1	0.02	50/1	25	13.7	970	260 ± 16 ²
RF-2-75	2/1	0.02	75/1	25	24.5	939	138 ± 1.5 ²
RF-3-50	3/1	0.02	50/1	25	9.8	950	251 ± 11 ²
RF-4-50	4/1	0.02	50/1	25	9.2	1033	247 ± 1.8 ²

¹ F、R、W、C分別代表甲醛、間苯二酚、水、碳酸鈉。

² 表中數值為平均值±標準差。

示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter ; DSC ; Perkin Elmer DSC 7) 進行熱活動性分析，測定環境為氮氣，以 10°C/min 升溫速度由 50°C 加熱至 250°C。以熱重分析 (Thermogravimetry analyzer ; TGA ; Perkin Elmer Pyris 1) 進行熱裂解行為分析，測試環境氣體為氮氣，測定樣品重約 5-10mg，以 10°C/min 之升溫速度由 50°C 加熱至 650°C。

三、結果與討論

(一) RF水凝膠之外觀

本研究將間苯二酚、福馬林、碳酸鈉與大量水混合，並將其混合液密封放置 25°C 環境。由於間苯二酚之苯環結構具備高電

子密度之鄰位及對位，易受親電子之甲醛攻擊而進行聚縮合反應。圖 1 為間苯二酚與甲醛反應所形成三次元網狀結構體之示意圖，圖 1 (A) 為硬化 RF 樹脂之典型結構圖，其中三官能性之間苯二酚與二官能性之甲醛反應而形成高架橋密度之網狀結構。圖 1 (B) 則為在大量水存在之密封環境下，間苯二酚與甲醛反應所形成 RF 水凝膠之結構示意圖。由於大量水分之空間障礙影響間苯二酚與甲醛之架橋反應，故最終產物為低架橋密度之網狀結構，並將水分子包圍於其架橋結構之中而形成水凝膠。

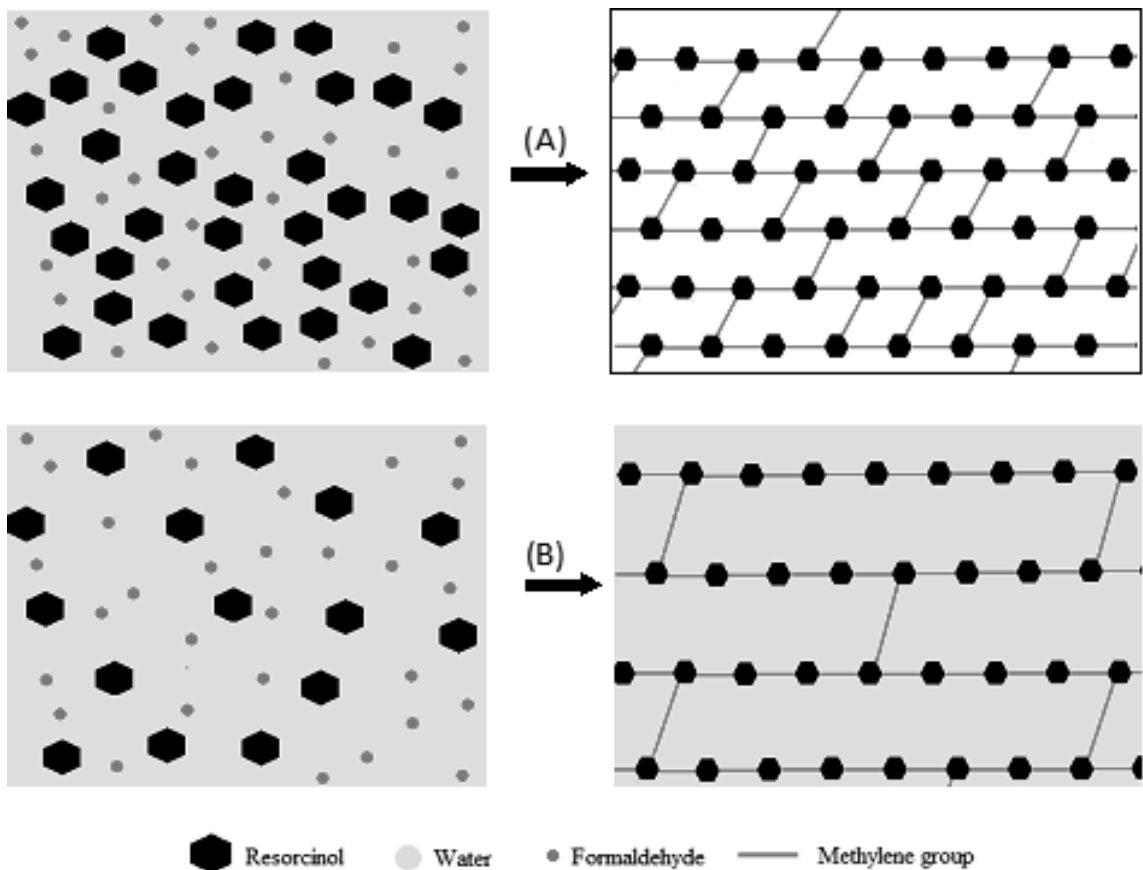


圖 1 RF 樹脂之架橋結構示意圖；(A) 典型 RF 樹脂，(B) RF 水凝膠。

Fig. 1 Diagrams of cross-linked structure of RF resin; (A) Typical RF resin, (B) RF hydrogel.

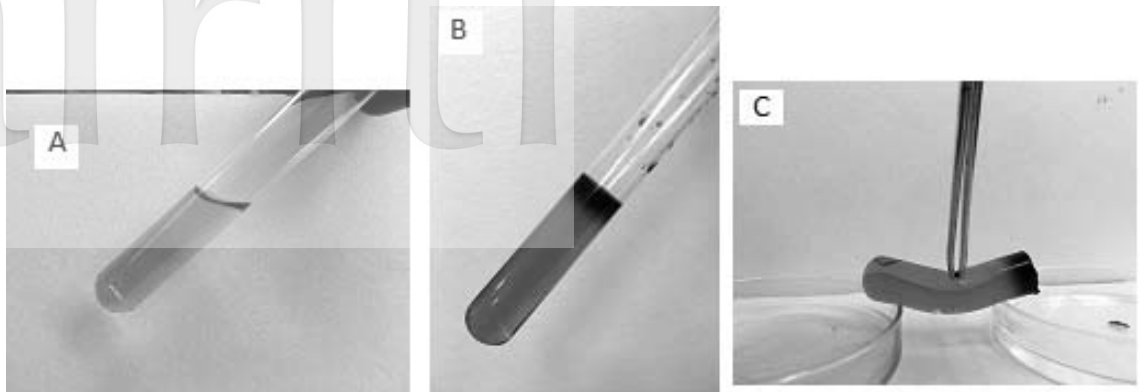


圖2 RF水凝膠之外觀圖。

Fig. 2 Appearance of RF hydrogels.

圖2為間苯二酚與甲醛反應形成RF水凝膠過程之外觀變化，圖2 (A) 為間苯二酚與福馬林混合後之溶液外觀，在密封環境下此混合溶液隨靜置時間延長而呈現紅棕色外觀，並失去流動性，如圖2 (B) 所示。此結果顯示在靜置過程間苯二酚與甲醛進行聚縮合反應而形成凝膠態，凝膠上層由於接觸空氣出現水分散失行為，因此結構較下層緻密，並呈現較深色之外觀。由於RF水凝膠乃在大量水分環境下進行反應，其凝膠化樹脂為一種低架橋密度之高分子網狀結構，其中並包覆大量水分，圖3 (C) 顯示此PF水凝膠具備柔韌之特性。

(二) RF水凝膠之性質

表1為不同F/R及W/R莫耳比條件下所製備RF水凝膠之性質，由表可知，間苯二酚可與過量的甲醛在25°C之密封環境下進行聚縮合反應而形成凝膠態。其凝膠化反應所需時間主要受反應系統中水分含量 (W/R) 所影響，在F/R莫耳比2/1條件下，W/R莫耳比25/1、50/1、75/1所需之膠化時間分別為3.7 h、13.7 h及24.5 h，此可能因較高W/R條件下，反應物濃度較低，分子間發生碰撞反應而形成鍵結之機會相對較少，故膠化所需時間較長。而在相同W/R莫耳比 (50/1) 條件下，F/R莫耳比由2/1

提高至3/1，其膠化時間可由13.7 h縮短至9.8 h，顯示較多甲醛存在有助架橋反應進行。然F/R莫耳比再提高至4/1對膠化時間縮短之效果則較小。又由於凝膠化過程乃在密封環境下進行，反應系統中之水分並未散失，因此各水凝膠之密度差異不大，其分佈範圍在935~1033 kg/m³，唯W/R莫耳比較高者，因反應物濃度較低，水凝膠之密度相對較小。

圖3為不同製作條件RF水凝膠壓縮試驗之應力-應變圖，由圖3 (A) 可知水凝膠製作時採用W/R莫耳比較大者，其水凝膠之性質較柔軟，可容許之壓縮變形較大，但破壞應力較低。此現象顯示在較多水分子存在條件下，PF水凝膠分子結構中間苯二酚與甲醛所形成聚縮合產物之交聯密度較低所致。圖3 (B) 則顯示在W/R莫耳比50/1條件下，改變F/R莫耳比對RF水凝膠機械性質之影響則較不明顯，此結果顯示增加反應系統中甲醛含量雖可使其凝膠態現象較快形成，但由於大量水分存在下所造成之空間障礙使其交聯密度無法有效提高。

圖4為不同製作條件RF水凝膠之脫水特性，由圖可知各條件RF水凝膠在大氣環境中因水分散失而導致其重量急速降低，並

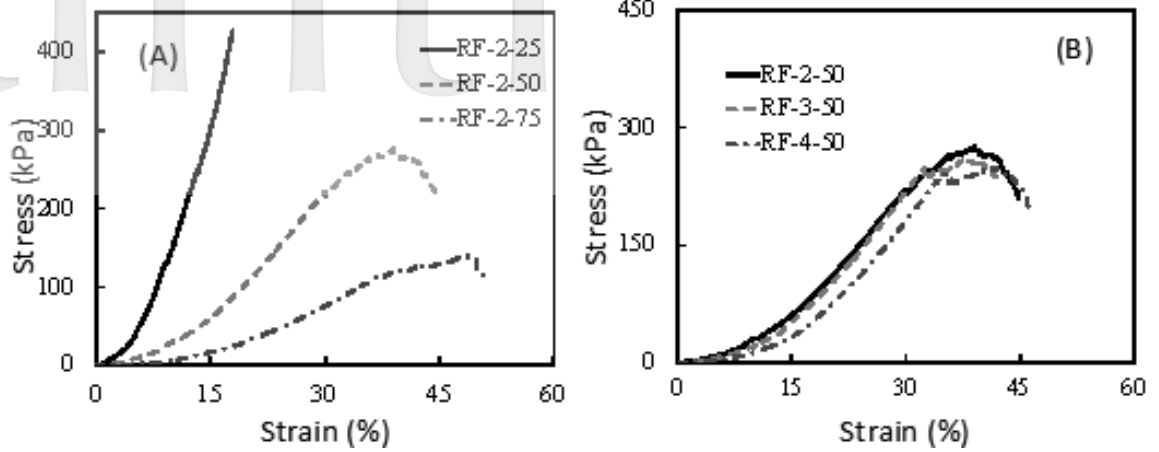


圖3 不同條件RF水凝膠之應力-應變圖；(A) 不同W/R莫耳比，(B) 不同F/R莫耳比。

Fig. 3 Stress-strain curves of RF hydrogel made with different conditions;
(A) difference in W/R mole ratio, (B) difference in F/R mole ratio.

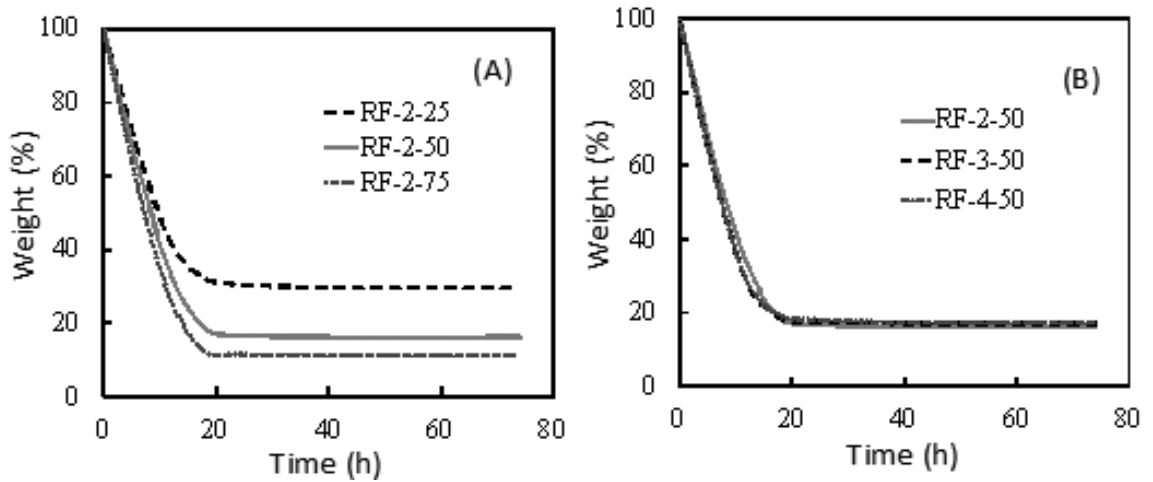


圖4 不同條件RF水凝膠之脫水特性；(A) 不同W/R莫耳比，(B) 不同F/R莫耳比。

Fig. 4 Dehydrate behavior of RF hydrogel made with different conditions;
(A) difference in W/R mole ratios, (B) difference in F/R mole ratios.



圖5 RF氣凝膠之外觀圖。

Fig. 5 Appearance of RF aerogel.

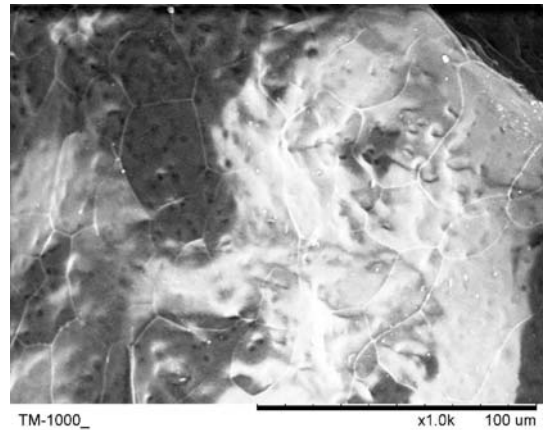


圖6 RF氣凝膠之顯微結構圖。

Fig. 6 Microscope graph of RF aerogels.

於約20h時其重量變化趨於緩和。此結果顯示間苯二酚與甲醛雖可在密封環境中藉由聚縮合反應而形成凝膠態，但此凝膠態結構缺乏保水能力。由圖4 (A) 顯示W/R越大者，因水分所占比例較高，水分散失後所保留之樹脂重量較小，而圖4 (B) 則顯示在相同W/R條件下，F/R之莫耳比對其脫水速度及脫水後之重量保留率並無明顯影響。

(三) RF氣凝膠之結構特性

圖5為脫水後RF氣凝膠之外觀圖，其氣凝膠呈現鬆散之片狀結構，顯示大量水分在水凝膠脫水乾燥過程中由其內部逸散，並使氣凝膠內部出現大量孔隙。圖6為其顯微結構圖，由圖顯示氣凝膠具備平滑表面，然呈現層狀結構，並含有許多微細孔洞。

(四) RF氣凝膠之FTIR分析

RF樹脂為間苯二酚透過亞甲基連結所形成之三次元網狀結構高分子化。圖7為不同製作條件RF氣凝膠之FTIR分析圖，其中 3300 cm^{-1} 附近為間苯二酚之OH伸縮振動之寬廣吸收峰， 1366 cm^{-1} 則為其同平面之彎曲振動吸收峰， 2900 cm^{-1} 附近為亞甲基 (CH_2) 之C-H對稱及不對稱伸縮振動吸收， 1600 cm^{-1} 及 1500 cm^{-1} 出現苯環之

特性吸收峰， 1460 cm^{-1} 之肩部則為1,2,4取代苯環之吸收峰， 1306 cm^{-1} 及 1216 cm^{-1} 為C-O之吸收峰， 1090 cm^{-1} 則為芳香環CH同平面之彎曲振動吸收峰， $1000\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 則為不同形式之多取代芳香環之特性吸收峰 (Křístková *et al.*, 2004)。由圖7 (A) 可知在相同F/R莫耳比 (2/1) 條件下，改變W/R莫耳比並未影響RF氣凝膠之分子結構。而圖7 (B) 在相同W/R莫耳比 (50/1) 條件下，三種F/R莫耳比RF氣凝膠則在 1000 cm^{-1} 以下屬於多取代芳香環之吸收出現明顯不同，隨F/P莫耳比增加，此區域之吸收強度提高，且合併成一個較大吸收峰，顯示在較多甲醛存在下，間苯二酚分子中可取代位置進行較多之架橋反應。

(五) RF氣凝膠之DSC熱分析

圖8為各條件RF氣凝膠在DSC動態熱掃描過程之熱流變化圖，其結果顯示在熱掃描過程中，各氣凝膠並未出現進一步架橋反應之放熱峰，顯示間苯二酚與甲醛於形成水凝膠及氣凝膠過程已完成其聚縮合反應。然各條件RF氣凝膠在熱掃描過程中出現明顯之吸熱峰，前述RF水凝膠乃在大量水分環境中進行聚縮合反應，並形成低架橋密度之網狀結構。因此，此放熱峰推測

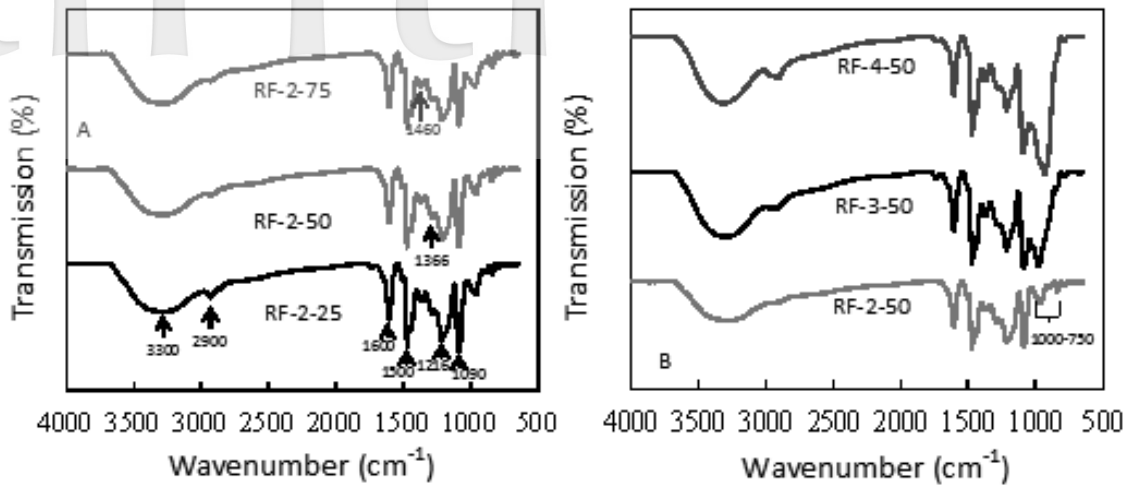


圖7 不同條件RF氣凝膠之FTIR分析圖；(A) 不同W/R莫耳比，(B) 不同F/R莫耳比。

Fig. 7 FTIR spectra of RF aerogel made with different conditions;

(A) difference in W/R mole ratio, (B) difference in F/R mole ratio.

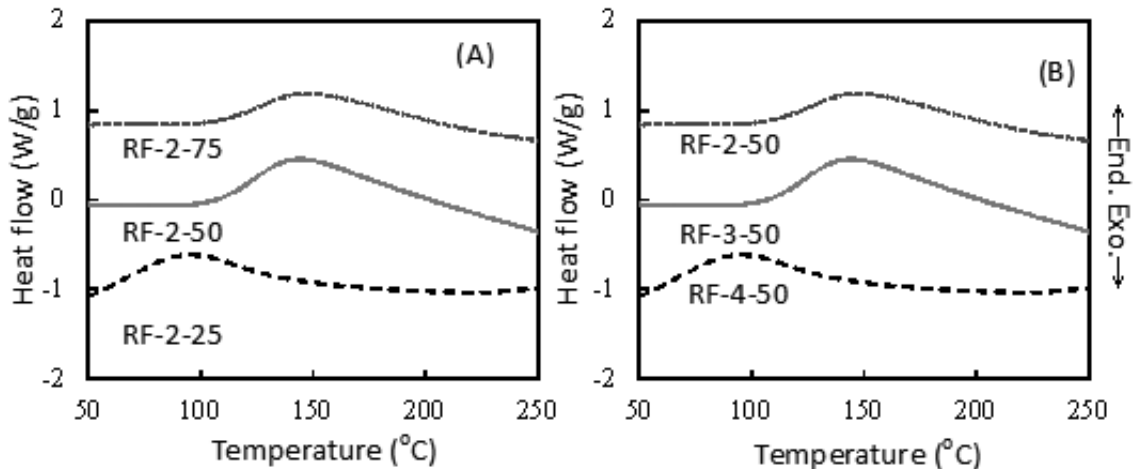


圖8 不同條件RF氣凝膠之DSC圖；(A) 不同W/R莫耳比，(B) 不同F/R莫耳比。

Fig. 8 DSC curves of RF aerogel made with different conditions;

(A) difference in W/R mole ratio, (B) difference in F/R mole ratio.

表2 RF水凝膠/氣凝膠之性質

Table 2 Properties of RF hydrogel/aerogels

代號	重量收率 (%)	體積收縮率 (%)	再吸水率 (%)	溶出試驗重量保留率 (%)
RF-2-25	29.6±0.71	77.4±0.91	13.8±0.11	96.9±1.81
RF-2-50	16.2±0.1	87.8±0.3	13.2±0.2	98.4±1.3
RF-2-75	11.3±0.1	91.7±0.9	13.5±0.3	98.1±1.2
RF-3-50	17.0±0.3	87.2±0.4	12.0±0.3	89.5±1.1
RF-4-50	17.2±0.3	85.7±0.6	5.7±0.6	84.0±0.2

¹ 表中數值為平均值±標準差。

為氣凝膠分子結構之架橋節點間分子鏈之熱活動所造成 (Laza *et al.*, 2005)。

(六) RF氣凝膠之物理性質

表2 為不同條件RF氣凝膠之性質，由表可知RF水凝膠經脫水乾燥之體積收縮率在77.4~91.7%，重量收率則在11.3~29.6%，顯示水凝膠結構中大部分為水分子。而在F/R莫耳比2/1條件下，W/R莫耳比較大者所形成之水凝膠含較多水分，故形成氣凝膠之重量收率較低，而體積收縮率則較大。然在相同W/R條件下，不同F/R莫耳比之差異則不明顯，此現象與壓縮強度試驗具相似結果。

又各RF氣凝膠浸水時均發生因吸水而造成之重量增加，顯示此氣凝膠內部存在微孔隙結構，而容許水分進入其內部。而其再吸水能力主要受F/R之莫耳比所影響，隨F/R莫耳比提高，其再吸水率降低，此結果顯示在較多甲醛存在下，其氣凝膠之架橋密度較高，內部存在之微孔隙較少。然氣凝膠之丙酮溶出試驗則顯示，F/R莫耳比較大者之重量保留率較低。此可能因間苯二酚與甲醛之間具備高反應性，易藉由甲醛而形成三次元結構，而較多的甲醛將使間苯二酚高分子化機會提高，但在大量水存在之反應系統中，可能使其形成部分獨立而分散較低分子量聚合物分子團，此

分子團對溶劑之抵抗性較低，故溶出試驗之重量保留率較小。

(七) RF氣凝膠之TGA熱分析

圖9為RF氣凝膠之TGA熱分析圖，由圖可知各氣凝膠在加熱至700°C之重量保留率在40%以下，此數值低於一般酚系統膠合劑約60-70%之重量保留率 (林瑋妹等人, 2014)，顯示RF氣凝膠之熱抵抗性較低，此乃因其樹脂三次元化之架橋程度較低所致。而不同製備條件比較，由圖9 (A) 可知，不同W/R莫耳比氣凝膠在約400°C之前有相似之熱重損失曲線，然400°C以上則以W/R莫耳比較高者有較大之重量損失。圖9 (B) 則顯示F/R莫耳比較大者在加熱過程之熱重損失較明顯，此現象與前述溶出試驗結果相同。進一步分析其熱裂解行為，在400°C前之主要為其結構中殘留之羥甲基斷裂形成甲醛釋出，或亞甲基斷裂釋出間苯二酚及甲基間苯二酚等而造成之重量損失。加熱溫度400°C以上之重量損失則由許多複雜反應所共同造成，其中包含芳香環結構之OH基相互作用，或OH基與亞甲基間發生縮合反應而釋出水，亞甲基與碳氫結構反應而釋出氫氣，並進一步與亞甲基作用而釋出二氧化碳及甲烷等氣體，及炭化後碳氫多環結構持續之脫氫反應所造成 (謝漢民等人，

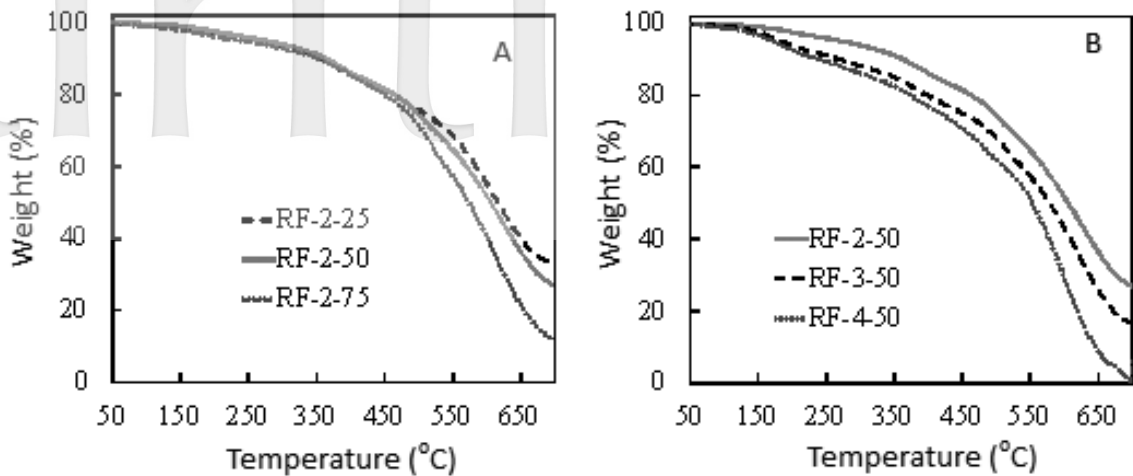


圖9 不同製作條件RF氣凝膠之TGA分析圖；(A) 不同W/R莫耳比，(B) 不同F/R莫耳比。

Fig. 9 TGA analysis of RF aerogel made with different conditions;

(A) different in W/R mole ratio, (B) different in F/R mole ratio.

2011; Trick & Saliba, 1995; Lenghaus *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2011)。

四、結論

間苯二酚與甲醛可於大量水存在之密閉系統中常溫進行聚縮合反應，並形成低架橋密度之RF水凝膠。其凝膠化速度及水凝膠之性質受反應物組成條件所影響，隨W/R莫耳比提高，凝膠化所需時間延長，水凝膠之壓縮強度則降低。改變F/R莫耳比亦可縮短凝膠化時間，但對機械性質之影響則不明顯。將RF水凝膠以冷凍乾燥所得之氣凝膠呈現片狀結構，內部具有微細孔洞。FTIR分析結果顯示，W/R莫耳比並未影響氣凝膠之分子結構，然F/R莫耳比提高，苯環結構之取代度增加。DSC熱分析顯示，間苯二酚與甲醛於形成水凝膠及氣凝膠過程已完成聚縮合反應，在熱掃描過程僅出現架橋節點間分子鏈熱活動之吸熱峰。隨合成時F/R莫耳比提高，氣凝膠再吸水之能力降低，丙酮溶出之重量損失則增加。TGA熱分析顯示，不同W/R莫耳比氣凝膠在400°C之前有相似之熱裂解行為，然400°C以上則隨W/R莫耳比提高，熱抵抗性降低。在相同W/P莫耳比條件

下，F/P莫耳比較大者之熱抵抗性較低。

六、參考文獻

- 林瑋姝、李文昭、曾益民、徐聞全 (2014) 不同酚原料製備水溶性酚醛樹脂之硬化性及膠合性能 *林業研究季刊* 36(2): 149-160。
- 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。
- Al-Muhtaseb, S.A., & Ritter, J.A. (2003) Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 15, 101-114. doi:10.1002/adma.200390020
- Chang, C., & Zhang, L. (2011) Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects. *Carbohydrate Polymers*, 84, 40-53. doi:10.1016/j.carbpol.2010.12.023
- ElKhatat, A.M., & Al-Muhtaseb, S.A. (2011) Advances in tailoring resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 23, 2887-2903. doi:10.1002/adma.201100283
- Grishechko, L.I., Amaral-Labat, G., Szczurek, A.,

- Fierro, V., Kuznetsov, B.N., & Celzard, A. (2013) Lignin-phenol-formaldehyde aerogels and cryogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168, 19-29. doi:10.1016/j.micromeso.2012.09.024
- Horikawa, T., Hayashi, J., & Muroyama, K. (2004) Size control and characterization of spherical carbon aerogel particles from resorcinol-formaldehyde resin. *Carbon*, 42, 169-175. doi:10.1016/j.carbon.2003.10.007
- 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. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.012
- Laza, J.M., Vilas, J.L., Garay, M.T., Rodríguez, M., & León, L.M. (2005) Dynamic mechanical properties of epoxy-phenolic mixtures. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 43, 1548-1555. doi:10.1002/polb.20433
- 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. doi:10.1515/hf.2010.120
- 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. doi:10.1016/S0032-3861(00)00710-2
- Mirzaeian, M., & Hall, P.J. (2009) The control of porosity at nano scale in resorcinol formaldehyde carbon aerogels. *Journal of Materials Science*, 44, 2705-2713.
- Pekala, R.W. (1989) Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, 24, 3221-3227.
- Pekala, R.W., Alviso, C.T., Kong, F.M., & Hulse, S.S. (1992) Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 90-98. doi:10.1016/S0022-3093(05)80436-3
- Szczurek, A., Amaral-Labat, G., Fierro, V., Pizzi, A., & Celzard, A. (2011) The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels. *Carbon*, 49, 2785-2794. doi:10.1016/j.carbon.2011.03.005
- Tamon, H., & Ishizaka, H. (1998) SAXS study on gelation process in preparation of resorcinol-formaldehyde aerogel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 206, 577-582. doi:10.1006/jcis.1998.5770
- Trick, K.A., & Saliba, T.E. (1995) Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 33, 1509-1515. doi:10.1016/0008-6223(95)00092-R
- Vlierberghe, S.V., Dubruel, P., & Schacht, E. (2011) Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: A review. *Biomacromolecules*, 12, 1387-1408. doi:10.1021/bm200083n
- Wu, D., Fu, R., Zhang, S., Dresselhaus, M.S., & Dresselhaus, G. (2004) The preparation of carbon aerogels based upon the gelation of resorcinol-furfural in isopropanol with organic base catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 336, 26-31. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.051
- Wu, D., Fu, R., Sun, Z., & Yu, Z. (2005) Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 915-921. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.02.008