

動態及等溫DSC熱掃描應用於環氧樹脂/ 酚液化柳杉摻合樹脂之硬化性分析

李文昭¹ 康甄玲² 吳政穎³ 陳奕君^{4*}

(收件日期：民國105年5月3日、接受日期：民國105年6月30日)

【摘要】本研究將柳杉(*Cryptomeria japonica*, Japanese cedar)木粉以酚為溶劑，HCl及H₂SO₄為催化劑進行液化處理得液化柳杉LW-C及LW-S，兩種液化柳杉與環氧樹脂以重量比50/100混合調配摻合環氧樹脂，以樹脂重10%之三乙基四胺為硬化劑，並利用熱示差掃描卡量儀(Differential scanning calorimetry; DSC)以動態(30~200°C)及等溫(55°C、65°C、75°C)熱掃描模式分析環氧樹脂及摻合樹脂之硬化反應行為。由動態DSC分析結果顯示Epoxy、Epoxy/LW-C及Epoxy/LW-S三種樹脂在熱掃描過程均出現架橋反應之放熱峰，硬化反應熱分別為250.6 J/g、186.5 J/g及82.4 J/g，其硬化反應符合Arrhenius動力學模式，三種樹脂之活化能分別為63.9 kJ/mol、53.8 kJ/mol及78.1 kJ/mol。等溫DSC熱硬化性分析結果顯示三種樹脂之放熱峰出現在熱掃描初期，設定溫度愈高者，放熱峰強度愈大，反應終止時間愈短，其硬化反應亦符合Arrhenius動力學模式，然其活化能低於動態熱掃描分析所得者，三種環氧樹脂比較，其中Epoxy/LW-S之反應性受溫度之影響最為明顯。

【關鍵詞】摻合樹脂、柳杉、熱示差掃描卡量、環氧樹脂、酚液化木材。

APPLICATION OF DYNAMIC AND ISOTHERMAL DSC HEAT SCANNING TO THE ANALYSIS OF THE CURING BEHAVIOR OF BLENDED RESINS PREPARED BY EPOXY RESIN/PHENOL-LIQUEFIED *CRYPTOMERIA JAPONICA*

Wen-Jau Lee¹ Chen-Ling Kang² Zheng-Ying Wu³ Yi-Chun Chen^{4*}

(Received: May 3, 2016; Accepted: June 30, 2016)

¹ 國立中興大學森林學系教授。

Professor, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

² 國立中興大學森林學系碩士。

Master, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

³ 國立中興大學森林學系博士。

Doctor, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

^{4*} 國立中興大學森林學系助理教授，通訊作者，402 臺中市南區國光路250號

Assistant Professor, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

Corresponding Author. 250, Kuo Kuang Road, Taichung, Taiwan, ROC.

E-mail: chenyc@nchu.edu.tw

【Abstract】 Liquefied woods, named LW-C and LW-S, were obtained by liquefying wood powders of *Cryptomeria japonica* (Japanese cedar) in phenol with HCl and H₂SO₄ as the catalyst, respectively. The blended epoxy resins were prepared by mixing epoxy resin with liquefied *C. japonica* wood with the weight ratio of 100/50. Ten percent of triethylenetetramine based on the weight of resin was added as a hardener. The curing behavior of epoxy resin and blended resins (Epoxy/LW-C and Epoxy/LW-S) were detected by differential scanning calorimetry (DSC) with dynamic (30~200°C) and isothermal (55°C, 65°C and 75°C) heat scanning mode. The dynamic DSC analysis showed that an exothermic peak caused by crosslinking reaction appeared at the period of heat scanning with the curing reaction heat of 250.6 J/g, 186.5 J/g and 82.4 J/g for Epoxy, Epoxy/LW-C and Epoxy/LW-S, respectively. Their curing reactions could fit the Arrhenius kinetic equation, which had the activation energy of 63.9 kJ/mol, 53.8 kJ/mol and 78.1 kJ/mol for Epoxy, Epoxy/LW-C and Epoxy/LW-S, respectively. The isothermal DSC analysis showed that the exothermic peak of these three resins appeared at the initial stage of thermal scanning. Increasing the scanning temperature, the intensity of the exothermic peak strengthened, but the reaction terminated time shortened. Their curing reactions could also fit the Arrhenius kinetic equation. However, their reactivity energy was lower than that obtained from the dynamic DSC analysis. Comparison of the three kinds of epoxy resin, the effect of temperature on the reactivity was the most notable for Epoxy/LW-S than the others.

【Key words】 Blended resins, *Cryptomeria japonica*, Differential scanning calorimetry, Epoxy resins, Phenol-liquefied wood.

I、前言

環氧樹脂(Epoxy resins)為分子結構中具備兩個或兩個以上環氧基之合成樹脂，利用環氧氯丙烷與雙酚A反應而得之雙酚A型環氧樹脂為最廣泛被應用的環氧樹脂。硬化後之環氧樹脂具備高機械強度、耐水性、耐藥品性、耐磨耗性及優良的電性質等諸多優點，因此常用於膠合劑、塗料、成型材料等之製備。

由於雙酚A為石化工業產物，且為一種環境賀爾蒙，為降低對化石原料之依賴，利用具備再生性特質之生物資源取代部分雙酚A為目前環氧樹脂發展方向之一(Koike, 2012)。Sun等人(2007)曾利用磺酸鹽木質素為原料所製備環氧樹脂，並指出此樹脂添加順丁烯二酸酐為硬化劑，並加

熱至110°C以上可形成硬化樹脂。Wang和Schuman(2013)將環氧樹脂與環氧化之大豆油及亞麻仁油脂肪酸混合調配環氧樹脂，並指出添加BF₃及酸酐後可加熱形成硬化樹脂。Kuo等人(2014)則利用樹皮抽出物為原料合成環氧樹脂，其結果指出環氧氯丙烷可與抽出物反應而使其環氧化，與雙酚A為原料之典型環氧樹脂比較，抽出物為基質之環氧樹脂在膠化時所需活化能較低，而硬化樹脂之拉伸強度及熱安定性則與其相當。

溶劑液化(Solvent liquefaction)為將木質材料由固態整體轉換成液態的一種技術，目前較常被應用之液化溶劑有酚(Phenol)及多元醇(Polyhydric alcohol)兩大類。經液化後之木質材料可應用於高分子樹脂之製備(Pan, 2011)，其中包含酚醛樹脂(Phenol-

formaldehyde resins ; PF) (李文昭等人, 2006)及聚胺基甲酸酯樹脂(Polyurethane resin ; PU) (李文昭和張嘉方, 2004)。而目前亦有將液化木材應用於環氧樹脂製備之相關研究, Kobayashi等人(2000 ; 2001)認為多元醇液化木材可參與環氧樹脂之架橋硬化反應。吳秋昌和李文昭(2008)及Wu和Lee (2011)則指出此摻合環氧樹脂在加入三乙基四胺為硬化劑後具備常溫硬化能力, 並有良好的常態膠合強度。康甄玲等人(2009)及傅馨慧等人(2011)則在環氧樹脂與酚液化柳杉混合之摻合樹脂中添加矽氧烷做為發泡劑, 其結果指出矽氧烷可與硬化劑三乙基四胺反應釋出氫氣而應用環氧樹脂發泡體製作。謝漢民和李文昭(2015)則先利用液化木材與甲醛反應形成Novolak型酚醛樹脂, 再將此PF樹脂與環氧氯丙烷反應形成環氧化酚醛樹脂, 其結果指出此樹脂添加三乙基四胺後具備常溫硬化性。Wu和Lee (2010a ; 2010b)則先將酚液化竹材與雙酚A及環氧氯丙烷反應形成共聚環氧樹脂預聚物, 其結果指出在50%雙酚A被液化竹材取代條件下其共聚環氧樹脂之膠化特性與對照組環氧樹脂相似。林俊延和李文昭(2016)則進一步將此共聚環氧樹脂與一般的雙酚A型環氧樹脂以不同比例混合製備摻合樹脂。

熱示差掃描卡量儀(Differential scanning calorimeter ; DSC)為分析熱硬化型樹脂(Thermosetting resins)硬化行為的有力工具。Lee等人(2000)曾利用DSC動態及等溫熱掃描模式分析苯基縮水甘油醚/乙醯胺做為活性添加物對環氧樹脂硬化行為之影響, 結果指出其硬化反應為一種自催化反

應, 而添加物之OH基可扮演催化劑角色而促進其反應。Rosu等人(2002)則將環氧樹脂以三乙基四胺為架橋硬化劑, 二縮水甘油苯胺(Diglycidyl aniline)為反應稀釋劑, 以不同加熱速度之動態DSC探討其硬化動力學, 其認為由動態熱掃描所得資料可轉換成等溫硬化參數, 且其硬化行為符合二參數自催化模式。Wu等人(2006)曾利用DSC、動態熱機械分析(Dynamic mechanical analysis ; DMA)及紅外線光譜分析(Infrared spectroscopy ; IR)探討不同三乙基四胺添加量對環氧樹脂硬化行為之影響, 其結果指出初期硬化反應速率隨硬化劑添加量增加而提高, 但過量的硬化劑將使反應主要發生在三乙基四胺末端的一級胺, 並導致硬化樹脂有較低的架橋密度。

作者等人先前曾探討環氧樹脂與酚液化柳杉之重量比及硬化劑添加量對摻合樹脂硬化性及膠合強度之影響, 由結果得知此摻合樹脂添加三乙基四胺後具備常溫硬化能力(康甄玲和李文昭, 2016)。本研究則進一步利用DSC熱分析儀分別以動態熱掃描及等溫熱掃描探討環氧樹脂與酚液化柳杉混合之摻合樹脂之硬化特性。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

柳杉(*Cryptomeria japonica* ; Japanese cedar), 採自國立臺灣大學實驗林溪頭營林區第3林班, 樹齡為43年生, 液化用木材。化學藥劑包含: 酚(Phenol)、硫酸(Sulfuric acid ; H_2SO_4)、鹽酸(Hydrochloric acid ; HCl)、雙酚A (Bisphenol A)、環氧氯丙烷

(Epichlorohydrin)、三乙基四胺(Triethylene tetramine ; TETA)、氫氧化鈉(Sodium hydroxide ; NaOH)。

(II) 柳杉木材之液化處理

取粒徑通過20 mesh柳杉木粉以105°C加熱乾燥去除水分，液化處理時以酚為溶劑，酚/木材之重量比3/1，採用HCl或H₂SO₄為催化劑，其添加量分別為酚重量之10%及5%，反應溫度分別為110°C及130°C，所得液化產物分別以LW-C及LW-S為代號，並測定液化產物之殘渣率、黏度、pH、不揮發分及重量平均分子量(康甄玲和李文昭，2016)。

(III) 環氧樹脂之合成

將莫耳比5/1之雙酚A及環氧氯丙烷置於1000 mL四口圓底反應瓶，將反應物加熱至110°C，由分液漏斗將1莫耳NaOH(40% aq)滴入反應系統中，並控制滴入速度使在4h滴完，隨後再持溫反應1h。將反應液冷卻，過濾，去除樹脂液中NaCl，並以減壓蒸餾除去水及未反應之環氧氯丙烷。隨後加入100 mL苯使溶解樹脂，並使NaCl微粒再沉澱，並過濾之，再行減壓蒸餾去除苯(劉正宇，林正榮；1987)。所得環氧樹脂黏度1096 cps，環氧當量269.3 g/uq，數量及重量平均分子量分別為843及2586(康甄玲和李文昭，2016)。

(IV) 環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之調配

將環氧樹脂與液化柳杉以重量比100/50均勻混合調配摻合樹脂，另添加樹脂重10%之TETA為硬化劑。

(V) 環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之DSC分析

使用儀器為Perkin-Elmer之DSC-7

熱示差掃描卡量儀(Differential scanning calorimetry ; DSC)，採用樣品盤為鋁盤，環境氣體為氮氣，測定時採用動態熱掃描及等溫熱掃描兩種模式。動態熱掃描測定時升溫速度10°C/min，熱掃描溫度範圍30~200°C。等溫熱掃描測定時設定加熱槽溫度55°C、65°C及75°C三種，持溫時間60 min，偵測反應過程之熱流變化。

(VI) 熱硬化動力學資料分析(Elegant *et al.*, 1986)

所有熱分析資料依據Borchardt及Daniels之熱硬化動力學模式分析其相關之熱硬化動力學參數，此模式中假設硬化反應速率(da/dt ; 1/sec)與熱生成速率(dH/dt)成比例，若硬化反應依n次反應動力學進行，則其

$$\text{膠化率}(\alpha) = H/H_t \quad \text{---(1)}$$

H : T溫度時之DSC放熱面積

H_t : 整個DSC之放熱總面積

$$\text{反應速率}(da/dt) = k(T) \times (1-\alpha)^n \quad \text{---(2)}$$

α : 硬化反應之膠化率(化學轉化率；%)

t : 反應時間

k(T) : 溫度T時之速率常數(1/sec)

n : 反應級數

1-α : 未反應率

又根據Arrhenius之反應速率式

$$k(T) = Z \times \exp(-E_a/RT) \quad \text{---(3)}$$

Z : Arrhenius pre-exponential常數(1/sec)

E_a : 反應活化能(J/mole)

R : 氣體常數(8.314 J/mole.K)

T : 絕對溫度(K)

將(3)取對數之關係式，則 $\ln k(T) = \ln Z - E_a/RT$ ---(4)

利用此式，並由 $\ln k(T)$ 及 $1/T$ 之關係

圖可獲得其活化能(斜率)及Z值(截距)。而以DSC進行膠化性分析時，若 $\ln k$ 與 $1/RT$ 為直線相關，則其反應速率與溫度符合Arrhenius之關係式，將(3)式代入(2)式中則其在等溫的DSC程序中所發生的反應可以下式表示

$$d\alpha/dt = Z \times \exp(-E_a/RT) \times (1-\alpha)^n \quad \text{---(5)}$$

將(5)式取自然對數之關係式

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln Z - E_a/RT + n \times \ln(1-\alpha) \quad \text{---(6)}$$

在動態(Dynamic)DSC硬化程序中則依下式表示

$$d\alpha/dT = Z/\theta \times \exp(-E_a/RT) \times (1-\alpha)^n \quad \text{---(7)}$$

θ : 加熱速率($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

將(7)式取自然對數關係式表示時則為

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln(Z/\theta) - E_a/RT + n \times \ln(1-\alpha) \quad \text{---(8)}$$

(6)(8)式可簡化為

$$Z = \alpha + bx + cy \quad \text{---(9)}$$

利用多線性迴歸分析可求得其硬化率與反應時間及溫度之關係

$$F(t, T) = 1 - [(n-1) \times k(T) \times t + 1]^{1/(n-1)} \quad \text{---(10)}$$

III、結果與討論

(I) 酚液化柳杉之性質

表1為兩種液化柳杉之性質，LW-C及LW-S之殘渣率分別為3.9%及2.2%，黏度則分別為4510 cps及7650 cps，其中以 H_2SO_4 為

催化劑之LW-S有較低之未液化殘渣，然黏度則較高。由pH值顯示兩種液化柳杉均屬於酸性物質。而加熱去除未反應酚後之不揮發分均大於原反應系統中所添加柳杉木粉比例(分別為23.3%及24.1%)，顯示液化處理過程有部分酚與木材結合而形成酚-生質物衍生物，致使其不揮發分增加(Alma *et al.*, 1995; 1996)，其中LW-S之不揮發分大於LW-C。進一步比較兩種液化柳杉之分子量顯示LW-S之平均分子量大於LW-C。

(II) 環氧樹脂及摻合樹脂之DSC動態熱掃描分析

Barral等人(2000)曾指出環氧樹脂添加胺硬化劑之硬化反應為一種自催化行為。圖1為環氧樹脂(Epoxy)及添加液化柳杉LW-C及LW-S所調配兩種摻合樹脂(Epoxy/LW-C及 Epoxy/LW-S)以DSC動態熱掃描分析所得之熱流變化圖，由圖顯示三種樹脂在加熱過程均出現架橋反應之明顯放熱峰。表2為其放熱峰之相關熱分析參數，其中環氧樹脂之起始反應溫度、最快速反應溫度及終止反應溫度分別為 54.6°C 、 82.5°C 及 123.3°C 。而添加液化柳杉之摻合樹脂此溫度向低溫側偏移，顯示摻合樹脂具備較高之反應活性，在較低溫即可開始發生架橋反應。然摻合樹脂在硬化過程之放熱量則較少，此可能因摻合樹脂中部分液化

表1 酚液化柳杉之性質

Table 1 Properties of phenol-liquefied *C. japonica*

Code	Catalyst	Residue (%)	Viscosity (cps)	pH	Non-Volatile (%)	Mn ¹	Mw ²
LW-C	HCl	3.9	4510	0.46	43.6	199	1328
LW-S	H ₂ SO ₄	2.2	7650	0.51	56.9	215	1383

¹Mn, number-average molecular weight.

²Mw, weight-average molecular weight

柳杉未參與反應，致使其單位重量樹脂之反應熱較低。兩種摻合樹脂比較，Epoxy/LW-C及Epoxy/LW-S之反應熱分別為186.5 J/g及82.4 J/g，其中Epoxy/LW-S明顯較低，此可能因其在較低溫即開始進行架橋反應，並使其分子量提高，而過早形成之局部高分子結構使其分子活動性降低，並妨礙進一步架橋反應之進行，故使其硬化反應之放熱量較低(Pérez *et al.*, 2011)。

圖2為三種樹脂硬化反應之速率常數之對數與絕對溫度倒數之關係圖。由圖可知兩者之間呈現直線相關，顯示其在DSC熱掃描之硬化反應符合Arrhenius動力學模式，進一步分析可知Epoxy、Epoxy/LW-C

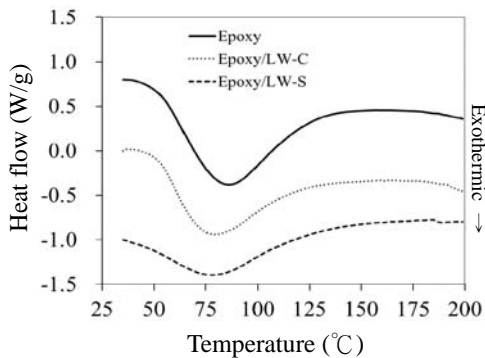


圖1 環氧樹脂及摻合環氧樹脂DSC動態熱掃描分析圖。

Fig. 1 DSC dynamic thermo-scanning grams of epoxy resin and blended epoxy resins.

及Epoxy/LW-S三種樹脂熱硬化過程之活化能分別為63.9 kJ/mol、53.8 kJ/mol及78.1 kJ/mol，其中以Epoxy/LW-C有較低之反應活化能。

圖3則利用動態DSC熱硬化性分析之熱流變化推估環氧樹脂及摻合樹脂在不同加熱溫度條件下其膠化率與反應時間之關係，由圖可知Epoxy(A圖)及Epoxy/LW-C(B圖)兩種樹脂之膠化率均隨時間延長而提高，且其硬化速度受溫度所影響，溫度較高者硬化反應較快。圖4則進一步比較環氧樹脂及二種摻合樹脂之膠化率與反應時間之關係，由圖可知在不同溫度條件下(55°C及75°C)均以Epoxy/LW-C之膠化率提高速度

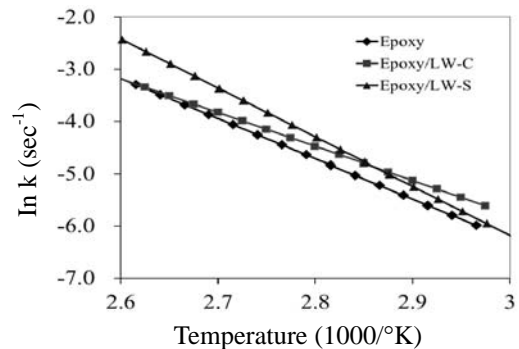


圖2 環氧樹脂及摻合環氧樹脂之Arrhenius圖。

Fig. 2 Arrhenius plots of epoxy resin and blended epoxy resins.

表2 環氧樹脂及摻合樹脂之動態DSC熱硬化性參數

Table 2 DSC dynamic thermo-setting parameters of epoxy resin and blended resins

Code	Temperature (°C)			ΔH (J/g)	Activation energy (kJ/mol)
	Onset	Peak	End		
Epoxy	50.5	82.5	123.3	250.6	63.9 ± 2.2
Epoxy/LW-C	50.9	75.5	116.4	186.5	53.8 ± 4.0
Epoxy/LW-S	41.5	77.0	114.2	82.4	78.1 ± 1.6

較快，Epoxy樹脂次之，Epoxy/LW-S則較緩和，此結果與表2之三種樹脂之活化能大小順序相符合。

(III) 環氧樹脂及摻合樹脂之DSC等溫熱掃描分析

由於環氧樹脂具備常溫硬化性，且硬化過程為一明顯之放熱反應。前述DSC動態熱掃描分析顯示Epoxy、Epoxy/LW-C及Epoxy/LW-S起始反應之溫度分別為50.5°C、50.9°C及41.5°C。本研究進一步針對三種樹脂以55°C、65°C、75°C三種環境

溫度進行DSC等溫熱掃描分析，探討其在不同溫度下之硬化行為。圖5為三種樹脂DSC等溫熱掃描分析之熱流變化圖，由圖顯示三種樹脂在熱掃描初期均出現架橋反應之明顯放熱峰，環境溫度愈高者此放熱峰強度愈大，而各樹脂達熱流穩定時間約30 min。表3為55°C、65°C、75°C三種環境溫度下，三種樹脂之放熱峰高度、反應熱及反應終止時間，其中反應終止時間為放熱峰高溫側切線與熱流穩定直線之相交點時間。由表可知，三種樹脂均有隨環境溫

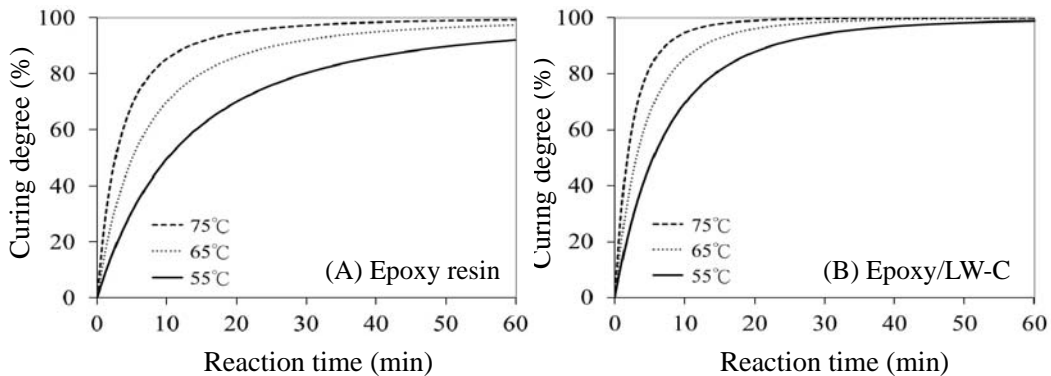


圖3 動態DSC分析推估不同加熱溫度條件下膠化率與反應時間之關係。

Fig. 3 Relationships between curing degree and reaction time under different heating temperatures simulated from dynamic DSC analysis.

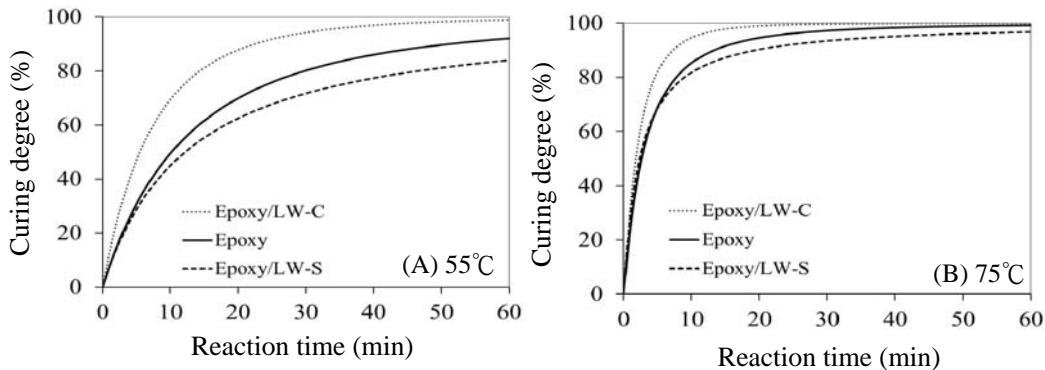


圖4 動態DSC分析推估不同組成條件環氧樹脂膠化率與反應時間之關係。

Fig. 4 Relationships between curing degree and reaction time for epoxy resin with different compositions simulated from dynamic DSC analysis.

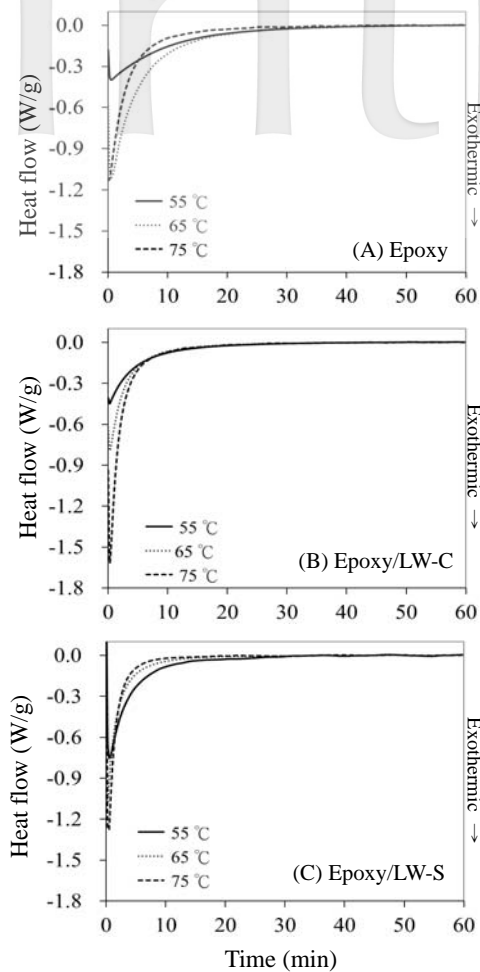


圖5 環氧樹脂及摻合環氧樹脂DSC等溫熱分析圖。

Fig. 5 DSC isothermal analysis grams of epoxy resin and blended epoxy resins.

度提高，放熱峰高度增大，反應終止時間縮短之趨勢。Lee等人(2000)亦指出提高環氧樹脂之硬化溫度可使其反應速度增加，達最大反應速度之時間縮短。而反應熱變化則依樹脂種類不同而異，其中Epoxy樹脂以環境溫度65°C者有較大反應熱，Epoxy/LW-C樹脂之反應熱隨環境溫度提高而增大，Epoxy/LW-S則隨環境溫度提高而減小。而Epoxy、Epoxy/LW-C及Epoxy/LW-S三種環氧樹脂藉由等溫熱掃描結果分析所得反應活化能則分別為35.32、41.62及51.35 kJ/mol，此數值低於前述動態熱掃描分析所得者。

圖6為Epoxy樹脂利用55°C、65°C、75°C三種等溫DSC分析模式之熱流變化所得反應過程速率常數之對數與絕對溫度倒數之關係，由圖可知其關係曲線隨膠化率不同而異，隨反應過程之膠化率提高，其關係曲線向下移動，顯示其反應性隨膠化率提高而降低。然其速率常數之對數與絕對溫度倒數均呈現直線相關，顯示在不同膠化率時其硬化反應均符合Arrhenius動力學模式。圖7則比較三種環氧樹脂在45%膠化率時之Arrhenius圖，其中以Epoxy/LW-S有較大之反應速率，Epoxy/LW-C次之，

表3 環氧樹脂及摻合樹脂之等溫DSC熱分析參數

Table 3 DSC isothermal-setting parameters of epoxy resin and blended resins

Code	Peak height (W/g)			ΔH (J/g)			Reaction time (min)			Activation energy (kJ/mol)
	55°C	65°C	75°C	55°C	65°C	75°C	55°C	65°C	75°C	
Epoxy	0.40	1.11	1.15	259.1	441.9	286.3	10.4	5.7	3.8	35.3±1.01
Epoxy/LW-C	0.45	0.82	1.62	168.2	193.0	268.3	5.0	3.4	2.3	41.6±0.86
Epoxy/LW-S	0.76	1.10	1.28	233.3	173.5	165.5	4.4	1.9	1.8	51.4±1.18

Epoxy樹脂則較小，此結果顯示添加液化柳杉可提高環氧樹脂之膠化速度。圖8為不同條件環氧樹脂之反應活化能與膠化率關係圖，其中Epoxy及Epoxy/LW-C樹脂隨膠化率增加，活化能降低，此現象與Kuo等人(2014)就抽出物為基質所合成環氧樹脂所進行之DSC分析結果相似，而Epoxy/LW-S樹脂則在膠化率達26%後其活化能達溫定狀

態。圖9則推估三種樹脂在不同溫度下之速率常數，其中以Epoxy/LW-S樹脂受溫度之影響最為明顯，提高溫度可大幅度增加其反應速率，Epoxy樹脂之反應速率受溫度之影響則較小。

圖10則進一步利用等溫DSC分析結果推估在不同反應溫度下膠化率與反應時間之關係，由圖顯示設定溫度愈高者，其

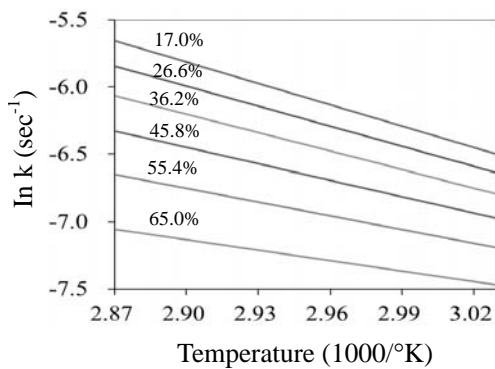


圖6 Epoxy樹脂DSC等溫熱分析所得不同膠化率時之Arrhenius圖。

Fig. 6 Arrhenius plot of epoxy resin at different curing degrees obtained from isothermal DSC analysis.

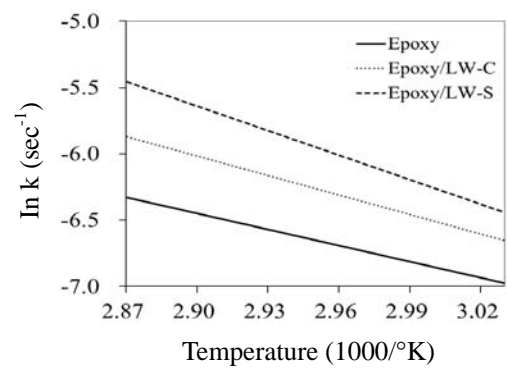


圖7 不同條件環氧樹脂45%膠化率時之Arrhenius圖。

Fig. 7 Arrhenius plot of different epoxy resins at 45% curing degree.

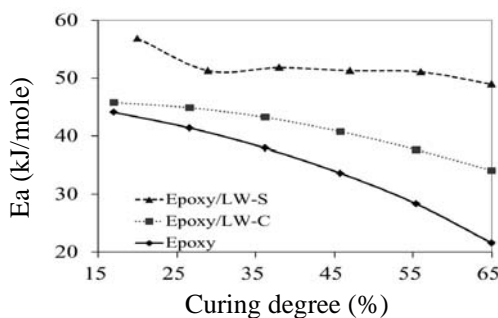


圖8 不同條件環氧樹脂活化能與膠化率關係圖。

Fig. 8 Relationships between activation energy and curing degree for different epoxy resins.

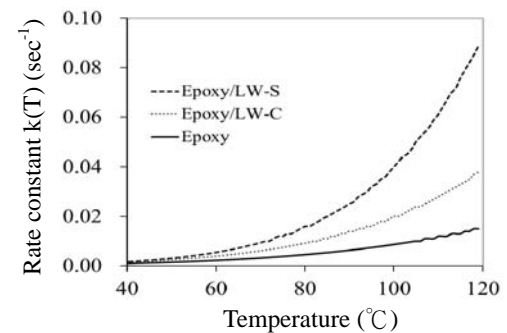


圖9 不同條件環氧樹脂硬化反應之速率常數與溫度關係圖。

Fig. 9 Relationships between the rate constant of curing reaction and temperature for different epoxy resins.

膠化率隨時間延長而增加之速度愈快，此現象與圖3藉由DSC動態熱掃描所分析之結果同。圖11則為三種環氧樹脂在固定溫度下其膠化率與反應時間之關係，其中以Epoxy/LW-S之膠化率增加較快速，Epoxy/LW-C次之，Epoxy樹脂則較緩和。

IV、結論

本研究將柳杉木粉以酚為溶劑，HCl及H₂SO₄為催化劑進行液化處理，所得LW-C

及LW-S兩種液化柳杉與環氧樹脂以重量比50/100混合調配摻合樹脂，另添加樹脂重10 phr之TETA為硬化劑，並以DSC動態及等溫熱掃描分析環氧樹脂及摻合樹脂之硬化反應行為。由DSC動態熱分析顯示Epoxy、Epoxy/LW-C及Epoxy/LW-S三種樹脂在加熱過程均出現架橋反應之明顯放熱峰，添加液化柳杉之摻合樹脂具備較高之反應活性，然硬化過程之放熱量較少，其反應熱分別為250.6 J/g、186.5 J/g及82.4 J/g。三種樹脂硬化反應符合Arrhenius動力學模式，

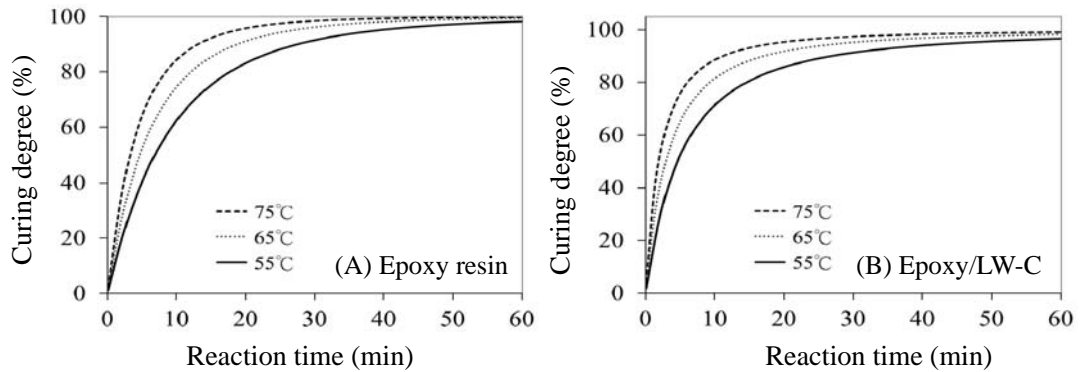


圖10 等溫DSC分析推估不同加熱條件下環氧樹脂膠化率與反應時間之關係。

Fig. 10 Relationships between curing degree and reaction time for epoxy resin under different heating temperatures simulated from isothermal DSC analysis.

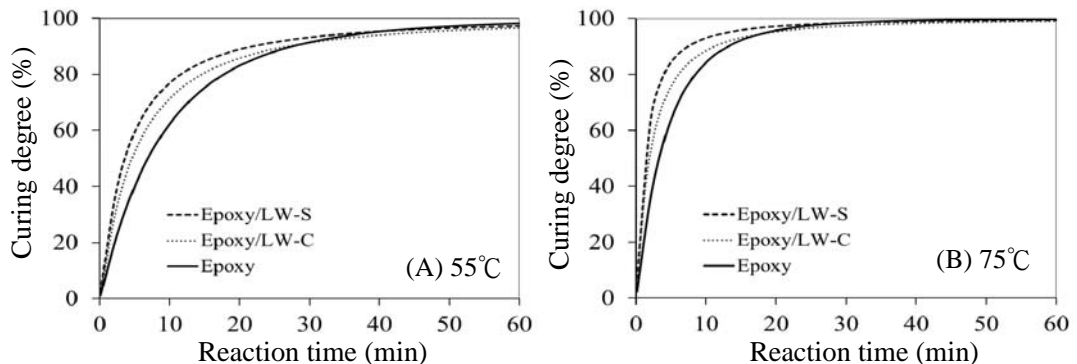


圖11 等溫DSC分析推估不同組成條件環氧樹脂膠化率與反應時間之關係。

Fig. 11 Relationships between curing degree and reaction time for epoxy resin with different compositions simulated from isothermal DSC analysis.

其速率常數之對數與絕對溫度倒數呈現直線相關，其活化能分別為63.9 kJ/mol、53.8 kJ/mol及78.1 kJ/mol。將三種樹脂以55°C、65°C、75°C進行DSC等溫熱掃描分析之結果顯示，其架橋反應之放熱峰出現在熱掃描初期，溫度愈高者此放熱峰強度愈大，反應終止時間愈短，而達熱流穩定時間則約30 min。藉由等溫熱掃描分析呈現之硬化反應亦符合Arrhenius動力學模式，然其活化能低於動態熱掃描分析所得者，三種樹脂之活化能分別為35.32 kJ/mol、41.62 kJ/mol及51.35 kJ/mol，而其反應性隨膠化率提高而降低，三種環氧樹脂比較，Epoxy/LW-S樹脂受溫度之影響最為明顯，提高溫度可大幅度增加其反應速率。

V、參考文獻

- 李文昭、張國峻、宋憶青、陳奕君 (2006) 柳杉之酚液化處理及其在Resol型PF樹脂製備之應用。中華林學季刊 39(4)：517-530。
- 李文昭、張嘉方 (2004) 多元醇液化相思樹在聚胺基甲酸酯發泡體製造之應用。林產工業 23(3)：239-248。
- 吳秋昌、李文昭 (2008) 多元醇液化麻竹-環氧樹脂製備聚摻合樹脂之膠合性能。林產工業 27(1)：31-40。
- 林俊延、李文昭 (2016) 雙酚A型/含液化木材型環氧樹脂製備摻合樹脂之硬化特性及其成型物之性質。林業研究季刊 37(4)：269-281。
- 康甄玲、李文昭 (2016) 硬化劑添加量對環氧樹脂/酚液化柳杉摻合樹脂硬化性及膠合性能之影響。林產工業(已接受)。
- 康甄玲、吳秋昌、李文昭 (2009) 環氧樹脂/酚液化柳杉摻合樹脂製作環氧發泡體。林產工業 28(3)：177-188。
- 傅馨慧、吳秋昌、李文昭 (2011) 環氧樹脂/酚液化柳杉為基質製作發泡體之性質。林業研究季刊 33(2)：61-70。
- 劉正字、林正榮(1987)結構用集成材膠合劑之研究(第四報)--雙酚 A 系環氧樹脂膠合劑。農林學報 36(2)：171-179。
- 謝漢民、李文昭 (2015) 環氧樹脂及環氧化Novolac樹脂性質之比較。林業研究季刊 37(1)：55-64。
- Alma, M. H., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (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., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1996) The preparation and flow properties of HCl catalyzed phenolated wood and its blends with commercial novolak resin. Holzforschung 50: 85-90.
- Barral, L., J. Cano, J. López, L. López-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad and C. Ramírez (2000) Kinetic studies of the effect of ABS on the curing of an epoxy/cycloaliphatic amine resin. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 38: 351-361.
- Elegant, L., P. Tomi, G. Augier, J. P. Nicolas and G. Pecqueux (1986) Differential scanning calorimetry applied to cross-linking of a filled epoxy resin: accuracy of the Borchardt and Daniels equation for describing the curing process kinetics. Journal of Thermal Analysis

- 31: 1351-1358.
- Kobayashi, M., K. Tukamoto and B. Tomita (2000) Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforschung* 54: 93-97.
- Kobayashi, M., Y. Hatano and B. Tomita (2001) Viscoelastic properties of liquefied wood/epoxy resin and its bond strength. *Holzforschung* 55: 667-671.
- Koike, T. (2012) Progress in development of epoxy resin systems based on wood biomass in Japan. *Polymer Engineering and Science* 52: 701-717.
- Kuo, P.Y., M. Sain and N. Yan (2014) Synthesis and characterization of an extractive-based bio-epoxy resin from beetle infested *Pinus contorta* bark. *Green Chemistry* 16: 3483-3493.
- Lee, J. Y., H. K. Choi, M. J. Shim and S. W. Kim (2000) Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis. *Thermochimica Acta* 343: 111-117.
- Pan, H. (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 3454-3463.
- Pérez, J. M., F. Rodríguez, M. V. Alonso and M. Oliet (2011) Time-temperature-transformation cure diagrams of phenol-formaldehyde and lignin-phenol-formaldehyde novolac resins. *Journal of Applied Polymer Science* 119: 2275-2282.
- Rosu, D., C. N. Cascaval, F. Mustata and C. Ciobanu (2002) Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochimica Acta* 383: 119-127.
- Sun, G., H. Sun, Y. Liu, B. Zhao, N. Zhu and K. Hu (2007) Comparative study on the curing kinetics and mechanism of a lignin-based-epoxy/anhydride resin system. *Polymer* 48: 330-337.
- Wang, R. and T.P. Schuman (2013) Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review. *Express Polymer Letters* 17(3): 272-292.
- Wu, L., S. V. Hoa and M. T. Ton-That (2006) Effect of composition of hardener on the curing and aging for an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* 99: 580-588.
- Wu, C. C. and W. J. Lee (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. and W. J. Lee (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.
- Wu, C. C. and W. J. Lee (2011) Curing behavior and adhesion properties of epoxy resin blended with polyhydric alcohol-liquefied *Cryptomeria japonica* wood. *Wood Science and Technology* 45: 559-571.