

本文章已註冊DOI數位物件識別碼

▶ 酚液化孟宗竹材製造Resol型水溶性PF樹脂

Manufacturing of Resol Type Water Soluble Phenol-Formaldehyde Resins from Phenol Liquefied Moso Bamboo

doi:10.6561/FPI.2006.25.(3).8

林產工業, 25(3), 2006

作者/Author： 陳奕君(Yi-Chun Chen);李文昭(Wen-Jau Lee);劉正字(Cheng-Tzu Liu)

頁數/Page： 249-258

出版日期/Publication Date：2006/09

引用本篇文獻時，請提供DOI資訊，並透過DOI永久網址取得最正確的書目資訊。

To cite this Article, please include the DOI name in your reference data.

請使用本篇文獻DOI永久網址進行連結:

To link to this Article:

[http://dx.doi.org/10.6561/FPI.2006.25.\(3\).8](http://dx.doi.org/10.6561/FPI.2006.25.(3).8)



DOI Enhanced

DOI是數位物件識別碼 (Digital Object Identifier, DOI) 的簡稱，是這篇文章在網路上的唯一識別碼，用於永久連結及引用該篇文章。

若想得知更多DOI使用資訊，

請參考 <http://doi.airiti.com>

For more information,

Please see: <http://doi.airiti.com>

請往下捲動至下一頁，開始閱讀本篇文獻

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE



酚液化孟宗竹材製造Resol型水溶性PF樹脂

陳奕君¹ 李文昭² 劉正字³

【摘要】本研究以酚為液化藥劑， H_2SO_4 及HCl為催化劑對孟宗竹(*phyllostachys pubesens*)進行液化處理，所得酚液化孟宗竹進一步與甲醛反應製備Resol型水溶性PF樹脂，探討樹脂合成時液化竹材之性質及採用甲醛/酚之莫耳比對所得酚樹脂性質之影響。由試驗結果得知，各條件液化竹材與甲醛反應所製備PF樹脂中未反應甲醛含量皆在0.25%以下，顯示液化竹材可充分與甲醛反應。兩種催化劑液化竹材比較，以 H_2SO_4 為催化劑之液化竹材在PF樹脂合成過程中之黏度增加快速，達設定樹脂液粘度所需合成時間較短，且其PF樹脂之膠化速度較快。在相同條件下，合成時甲醛/酚莫耳比較高者，合成反應過程之粘度增加較快速。PF樹脂之DSC熱分析顯示，以HCl為催化劑之液化竹材所製備PF樹脂之反應性優於以 H_2SO_4 為催化劑者。將液化孟宗竹所製備之Resol型水溶性PF樹脂應用於合板膠合時，以液化時酚/竹材重量比3/1，HCl為液化催化劑，合成時甲醛/酚莫耳比1.7/1者有較佳之合板膠合強度。

【關鍵詞】膠合強度、液化竹材、孟宗竹、酚、PF樹脂。

Manufacturing of Resol Type Water Soluble Phenol-Formaldehyde Resins from Phenol Liquefied Moso Bamboo

Yi-Chun Chen¹ Wen-Jau Lee² Cheng-Tzu Liu³

【Abstract】Moso bamboo (*phyllostachy pubesens*) was liquefied in phenol with the H_2SO_4 and HCl as catalyst. The liquefied Moso bamboos were used to react with formaldehyde to prepare the resol type water soluble PF Resins. The effects of the liquefaction condition of the liquefied bamboo and the molar ratio of formaldehyde to phenol used for the resin preparation on the properties of PF resins were investigated. The results showed that the liquefied bamboo could react adequately with formaldehyde, the unreacted formaldehyde in all PF resins was below 0.25%. Comparison the viscosity increasing rate between the liquefied bamboos that liquefied with H_2SO_4 and HCl as catalyst at the period of PF resin synthesis, the former was faster than the latter. PF resin prepared with the liquefied bamboo that with H_2SO_4 as catalyst needed shorter time to reach the setting viscosity and had fast gel speed. Under the same condition, PF

¹ 國立中興大學森林學系碩士。

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

² 國立中興大學森林學系教授，通訊作者，402 台中市南區國光路 250 號

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

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

Tel.: 04-22840345 ext 126; e-mail: wjlee@mail.nchu.edu.tw

³ 國立中興大學森林學系教授。

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

resins prepared with the higher molar ratio of formaldehyde to phenol had faster viscosity increasing rate at the period of resin synthesis. DSC thermal analysis showed that the PF resins prepared with liquefied bamboo that with HCl as catalyst had reactivity higher than the liquefied bamboo that with H₂SO₄ as a catalyst. As the PF resins prepared from liquefied bamboo were used in the manufacturing of plywood, liquefaction with the weight ratio of phenol to bamboo at three to one, and using HCl as a catalyst, and synthesis with the molar ratio of formaldehyde to phenol at 1.7 to 1 had the better bonding strength.

【Key word】 Bonding strength, Liquefied bamboo, *Phyllostachy pubesens*, Phenol, PF resin.

I、前言

石油為組成十分複雜的碳氫化合物，由地底開採而得之原油，經過精煉、蒸餾等分離程序後可分成各種不同成分之油品，其中輕油及柴油再加以裂解精煉可產生乙烯、丙烯、丁二烯等石油化學基本原料，進而衍生出各種石油化學製品。1973 年第一次石油危機造成全球工業生產全面衰退及經濟大幅萎縮；而 1980 年第二次石油危機更使油價從每桶 13 美元上漲至 34 美元，在 70 年代末造成西方經濟衰退(郭博堯, 2001)。近年來因石油減產，價格大幅提高，更於 2006 年七月創下歷史新高每桶 78 美元。目前木材工業所使用的膠合劑以合成樹脂為主，其原料主要來自石化工業產物，在木材加工過程中，約 70 % 的木材製品需要使用膠合劑(陳嘉明, 2000)，因此石油短缺對石化產業之衝擊亦將影響木材工業之發展，故尋求石油替代之原料為一重要課題。

由於木、竹材之結晶結構及其化學組成間存在強的氫鍵引力，一般情況下，缺乏熱塑性，且不溶於水或一般溶劑中，因此其用途不如塑膠、金屬及玻璃等材料廣泛。然目前已發展出木材液化技術，其中使用最多者乃利用酸為催化劑，並以酚或多元醇為液化時之溶劑系統，其機制乃利用酸催化劑將木材組成分解成為較小的分子，再使其進一步與酚或多元醇發生反應形成衍生物，並溶解於液化溶劑之中而形成液體態。酚液化產物可用於 PF 樹脂(Phenol-Formaldehyde resin; PF resin)之製備，多元醇系統液化產物可用於聚胺基甲酸酯樹脂(Polyurethane; PU)之製備。Alma 等人(1994, 1996a, 1996b)曾利用鹽酸及

草酸為催化劑，探討以酚為溶劑所液化樺木之性質，並將此液化木材與商業用 Novolak 型 PF 樹脂混合而做為成型材料。Lin 等人(1996)以磷酸與硫酸為催化劑，探討液化樺木之分子量大小及分子量分布。Lee 等人曾利用酚液化廢紙製備 Novolak 型 PF 樹脂(Lee *et al.*, 2002a)，並曾探討酚液化放射松木材製備 Resol 型 PF 樹脂發泡體之可行性(Lee *et al.*, 2002b)。李文昭等人(李文昭等, 2003; 2004)曾以鹽酸及硫酸為催化劑進行相思樹及杉木之酚液化處理，並探討其液化木材所製備 PF 樹脂之性質。

竹材為台灣重要之森林資源，全島蓄積量豐富，為一具再生性特質的天然資源，且竹子生長快速，繁殖力強，生育期短，更新容易，在砍伐利用的過程中對林地環境破壞較小，是極佳的再生性資源。本研究擬以台灣產孟宗竹為材料，探討其在酚液體中之液化效果，進一步將此酚液化之孟宗竹材與甲醛反應製備 Resol 型水溶性酚樹脂，並探討其膠合強度，藉此將生物質之竹材導入傳統酚樹脂中，以達有效利用再生性資源之目的。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

- 1.竹材：孟宗竹(*Phyllostachys pubesens* Mazel ex H. de Len., moso bamboo)，約 5 年生，產自南投縣。
- 2.化學藥品：硫酸(Sulfuric acid; 95%；H₂SO₄)、鹽酸(Hydrochloric acid; 35%；HCl)、酚(Phenol; C₆H₅OH)、甲醇(Methanol; CH₃OH)、福馬林(Formalin; 37% HCHO_(aq))、氫氧化鈉(Sodium

hydroxide; NaOH)、鹽酸脛胺(Hydroxylamine hydrochloride; $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、溴化鉀(Potassium bromide; KBr)。

3.單板：柳桉(*Shorea* spp.; Lauan)，中板厚度 2 mm，面、底板厚度 1 mm，合板膠合用。

(II) 試驗方法

1.竹材前處理：將新砍伐竹材經氣乾，剖切、搗碎、以篩網孔徑為 2 mm 之磨粉機研磨成試驗用竹粉，所得竹粉經篩分，取粒徑 20~60 mesh 為液化用試料，隨後以 60℃ 真空烘箱乾燥以去除水分。

2.竹材之液化處理：竹材液化處理時，以酚為液化藥劑， H_2SO_4 及 HCl 為催化劑，酚與竹材重量比設定為 3/1 及 2.5/1，以 H_2SO_4 為催化劑者，添加量為酚重量之 3.5% 及 5%，以 HCl 為催化劑者，添加量 10%，液化時反應溫度 110~130℃。液化處理，時先將定量的酚置於 1000 mL 四孔圓底燒瓶中，反應瓶各口分別裝上攪拌器、冷凝管及溫度計，另一口則供添加試料。攪拌並加熱至設定之反應溫度，以分液漏斗滴入計算量之 H_2SO_4 及 HCl ，至酸催化劑添加完畢，將計算量之乾燥竹粉分次逐漸加入反應瓶中，待竹粉添加完畢，將反應液維持在設定溫度，並加熱反應 60 min。

3.液化竹材性質測定

(1)殘渣率：取液化竹材約 5 g，精秤之，以 100 mL 甲醇加以稀釋，並以 G3 玻璃濾杯過濾，殘留物以 103±2℃ 之烘箱乾燥至恆重，計算液化竹材之殘渣率。

$$\text{殘渣率}(\%) = \frac{\text{殘留物絕乾重}(\text{g})}{\text{試料重}(\text{g})} \times 100$$

(2)黏度：以 Brookfield-LVF 型單一圓筒迴轉式黏度測定儀於 25±2℃ 測定之。

(3)不揮發分：取約 2 g 之液化竹材於鋁皿中，精秤之，以 135±2℃ 之烘箱乾燥至恆重，取出後放置於玻璃乾燥皿中冷卻，秤重，並計算其不揮發分。

$$\text{不揮發分}(\%) = \frac{\text{不揮發分重}(\text{g})}{\text{試料重}(\text{g})} \times 100$$

(4)結合酚含量、自由酚含量：由不揮發分計算

所得。

結合酚含量(%) = 不揮發分(%) - 液化時竹粉佔有重量百分率(%)

自由酚含量(%) = 液化時酚佔有重量比(%) - 結合酚百分率(%)

4.液化竹材製備 Resol 型水溶性 PF 樹脂：將液化竹材全量應用於 PF 樹脂合成而不去除殘渣，並以酚之分子量(94)代表液化竹材做為計量標準。合成時設定之甲醛/酚之莫耳比為 1.7/1.0 及 2.0/1.0，並以濃度 40% 之 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 為反應催化劑， NaOH /酚之莫耳比為 0.6/1.0。PF 樹脂合成時先取定量之液化竹材、福馬林及計算量 1/3 之 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 於四孔圓底反應瓶，反應瓶各口分別裝上攪拌器、溫度計、冷凝管及內部冷卻器，另一孔則留供催化劑添加用。將反應液升溫至 85℃，並持溫反應 10 min，隨後以分液漏斗逐漸滴入剩餘之 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，待 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 添加完畢後，維持溫度 85℃ 進行反應，其間每 20 min 取樣一次測定其黏度變化，若黏度超過 200 cps 則終止反應，若至反應時間 90 min 時其黏度仍未達 200 cps，則以 90 min 為反應停止點，將所得樹脂冷卻至常溫保存。對照組 PF 樹脂合成時以酚為原料，其他設定條件及合成控制條件與前述方法。

5.Resol 型水溶性 PF 樹脂性質測定

(1)不揮發分：取約 2 g 之合成樹脂於鋁皿中，精秤之，以 135±2℃ 之烘箱加熱乾燥 1 hr，取出後放置於玻璃乾燥皿中冷卻，秤重，計算其不揮發分。

(2) pH 值：以玻璃電極 pH 測定儀於 25±2℃ 下測定。

(3)黏度：以 Brookfield-LVF 型單一圓筒迴轉式黏度測定儀於 25±2℃ 測定之。

(4)膠化時間：取試料約 3 g 置於內徑 10 mm，長 18 cm 之玻璃試管中，試管口以塑膠膜覆蓋，並置一端為螺旋狀之鐵絲於試管內，另一端則露出試管外，將試管置於 135±1℃ 之油浴槽中，時時上下拉動鐵絲，至其上升時會將試管帶起為膠化時間。

(5)含鹼量：取試料約 2 g 於 250 mL 玻璃燒杯中，精秤之，隨即加入 100 mL 蒸餾水，若有沉澱

發生時，則以體積比 1/1 之甲醇/水加以溶解，以 0.1 N HCl 溶液滴定之，以 pH 值 7.0 時為滴定終點，以下式計算其含鹼量。

$$\text{含鹼量}(\%) = \frac{\text{滴定 mL 數} \times 0.1 \times f \times 4.0}{\text{試料重}(g)} \times 100$$

f: 0.1 N HCl 之力價

(6)未反應甲醛含量：稱取約 7 g 的 PF 樹脂於 250 mL 玻璃燒杯中，精秤之，迅速加入 150 mL 蒸餾水，以 0.5 N HCl 溶液調整 pH 值至 4.0，加入 pH 值 4.0 之鹽酸脛胺溶液 50 mL，持續攪拌反應 5 min，以 0.5 N NaOH_(aq) 滴定至 pH 值 4.0 為滴定終點(A mL)。同上述步驟進行空白試驗 (B mL)，並依下式計算未反應甲醛含量。

$$\text{未反應甲醛}(\%) = \frac{(A - B) \times 0.5 \times f \times 3.003}{\text{樣品重}(g)}$$

f: 0.5 N NaOH 之力價

6.合成樹脂之 DSC 熱硬化性分析：使用儀器為 Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀，採用之樣品盤為大容量 O-環密封之不鏽鋼盤，加熱槽內流動氣體為氮氣。取 15~20 mg 樣品盤中，密封，精秤，將樣品盤及參考盤分別置於 DSC 之加熱槽中，起始溫度為 30°C，待熱流穩定之後，以 10 °C/min 之加熱速度升溫至 225°C。由熱流變化曲線分析其起始反應溫度 (Onset)、最高放熱峰溫度及硬化反應熱。

7.FT-IR 光譜分析：將熱硬化後之 PF 樹脂固體研磨成細粉，將其與 KBr 以重量比 1:100 混合均勻，並以 60°C 真空烘箱乾燥。FT-IR 光譜分析採用儀器為 Mattson Genesis II 紅外線光譜儀，檢測方法為散反射(Diffuse reflectance)檢測法，檢測器為 DTGS，解析度為 4 cm⁻¹，測定之波數範圍為 400~4000 cm⁻¹，掃描次數為 16 次。

8.Resol 型水溶性 PF 樹脂之合板膠合強度：於合成樹脂中加入樹脂液重 5~10% 之孟宗竹粉 (通過 200 mesh 篩網者) 做為填充劑以提高樹脂液之黏度，並以柳桉單板製造三層合板以進行膠合強度試驗。佈膠時採單面佈膠，將膠液塗佈於中板兩側，每一膠合層佈膠量為 25 g/30×30 cm²，佈膠後經冷壓膠合 5 min，隨後以溫度 135°C，壓力 10 kgf/cm² 熱壓 5 min。所得合板經放置 7 天候，依據 CNS 1349 號“普通合板”之標準規定裁切成規格為 2.5 cm×8.1 cm，膠合剪斷面積 2.5 cm×1.3 cm 之試驗片，並以強度試驗機在 1 mm/min 之載重速度下測定其拉伸之膠合剪力。各試片並分別測定其常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水之膠合強度，其中常態者乃在乾燥狀態下直接進行膠合剪力試驗；溫水浸水則將試片先以 60±3 °C 水浸漬 3 hr，以冷水冷卻至常溫，在濕潤狀態進行強度試驗；反覆煮沸浸水則先將試片以沸水浸漬 4 hr 後，以 60±3 °C 烘箱乾燥 20 hr，再以

表 1. 液化孟宗竹之基本性質

Table 1. Properties of liquefied moso bamboo

酚/竹材 (重量比)	催化劑		反應 溫度 (°C)	殘渣率 (%)		黏度 (cps)	不揮發分 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)	代號
	種類	添加量* (%)		(對液化 竹材)	(對原 竹材)					
3/1	H ₂ SO ₄	5	130	0.4	1.3	30,500	61.4	37.6	33.8	S1
2.5/1	H ₂ SO ₄	5	130	1.9	8.0	164,000	69.6	42.0	27.0	S2
2.5/1	H ₂ SO ₄	3.5	130	3.7	15.3	80,000	73.5	45.6	24.4	S3
3/1	HCl	10	120	5.6	18.5	2,750	42.2	19.5	48.7	C1
2.5/1	HCl	10	120	6.3	27.8	6,400	46.6	19.9	46.8	C2
3/1	HCl	10	110	7.4	24.4	2,250	41.1	18.4	49.8	C3

* 對酚重量比

沸水浸漬 4 hr，隨後以冷水冷卻至常溫，在濕潤狀態進行強度試驗。並由膠合破壞面積計算其木破率，每一條件試片重複數為 8。

$$\text{膠合剪力強度 (kgf/cm}^2\text{)} = \frac{P}{b \times \lambda} \times 0.9 \times 1.2$$

P:破壞載重(kgf)；b:膠合面寬度(cm)；λ:膠合面長度(cm)。

III、結果與討論

(I) 液化孟宗竹之性質

表 1 為不同條件液化竹材之基本性質，由表可知，以 H₂SO₄ 為催化劑之液化竹材中所含未液化之竹材殘渣量較低，其中液化處理時液比 3/1，H₂SO₄ 添加量 5% 者，基於液化竹材重之殘渣率僅 0.4%，若以原竹材重量計算則為 1.3%，亦即 98.7% 之竹材在液化處理過程中已被液化；而以 HCl 為催化劑者液化效果較差，依液化條件不同仍有 18.5%~27.8% 竹材無法被液化。比較兩種催化劑液化竹材之黏度，以 H₂SO₄ 為催化劑者粘度偏高。由液化竹材之不揮發分進一步計算其結合酚及自由酚含量，由表顯示以

H₂SO₄ 為催化劑者其液化竹材中結合酚含量大於自由酚，而以 HCl 為催化劑之液化竹材中則以自由酚為主。

(II) Resol 型水溶性 PF 樹脂合成過程之黏度經時變化

Zhang 等人(2006)曾探討酚液化纖維素之反應機制，其認為酚與降解之纖維素組成份作用時主要形成 Hydroxyl benzyl form 的衍生物，而非 Phenoxy-form 的衍生物，因其保留了酚官能性之羥基，因此仍具備酚的特性。故在酚液化木材中除自由酚外，與木材組成分結合之結合酚亦可進一步利用其苯環上的反應性位置與甲醛進行聚合反應。表 2 為 6 種不同條件液化竹材與福馬林在甲醛/酚(F/P)之莫耳比設定為 1.7/1 及 2.0/1 之條件下所合成 PF 樹脂之性質，其中由酚與福馬林反應所得之對照組 P-1 及 P-2 兩種 PF 樹脂在反應時間 90 min 時之黏度分別為 100 cps 及 219 cps；而以 H₂SO₄ 為催化劑之液化竹材應用於 PF 樹脂合成時其黏度上升快速，在短時間內其樹脂液之黏度即大於 200 cps，延長反應時間則發生膠化現象；以 HCl 為催化劑之液化竹材為酚原料所合成者，其黏度增加較緩和，然除 C1-1 合成反應時間可延長至設定之 90 min 外，

表 2. 液化竹材製備 Resol 型水溶性 PF 樹脂之合成條件及性質

Table 2. Synthesis conditions and properties of resol type water soluble PF resins prepared from liquefied bamboo

樹脂代號	液化竹材	F/P (莫耳比)	反應時間 (min)	不揮發分 (%)	pH	黏度 (cps)	膠化時間 (min)	含鹼量 (%)	未反應甲醛 (%)
S1-1	S1	1.7/1	40	48.3	11.0	300	5.8	5.4	0.25
S1-2	S1	2.0/1	25	47.1	11.2	306	6.0	5.4	0.13
S2-1	S2	1.7/1	30	48.8	11.4	350	8.0	5.5	0.14
S3-1	S3	1.7/1	12	49.3	11.7	305	8.5	6.7	0.11
C1-1	C1	1.7/1	90	48.5	11.4	225	10.7	6.0	0.12
C1-2	C1	2.0/1	60	47.0	11.8	235	10.7	5.8	0.05
C2-1	C2	1.7/1	75	48.1	11.5	193	8.8	5.9	0.10
C3-1	C3	1.7/1	70	49.0	11.6	240	9.5	6.9	0.16
P-1*	-	1.7/1	90	49.4	11.6	100	9.1	9.0	—
P-2*	-	2.0/1	90	47.6	11.1	219	10.3	8.3	—

* 對照組水溶性 PF 樹脂。

其餘 3 種條件合成樹脂均於 90 min 內黏度即大於 200 cps 而須停止其加熱反應。

圖 1 比較以 H_2SO_4 及 HCl 為催化劑之液化竹材所合成 PF 樹脂(S1-2、C1-2)及對照組 PF 樹脂(P-2)在 $F/P=2.0/1$ ， $NaOH/P=0.6/1$ 之合成條件下，其樹脂液合成過程中之黏度經時變化，其中對照組之 P-2 樹脂在加熱反應過程中粘度增加緩慢，經反應 80 min 時黏度為 103 cps；而以 H_2SO_4 為催化劑之液化竹材為原料所合成之 S1-2 在反應時間 20 min 時黏度已達到 228 cps；以 HCl 為催化劑之液化竹材為原料所合成之 C1-2 之黏度增加雖較為緩和，但於反應時間 60 min 時其黏度亦超過 200 cps。由以上結果得知，以 H_2SO_4 為催化劑之液化竹材應用於 PF 樹脂製備時，其反應不易控制，黏度值變化大。

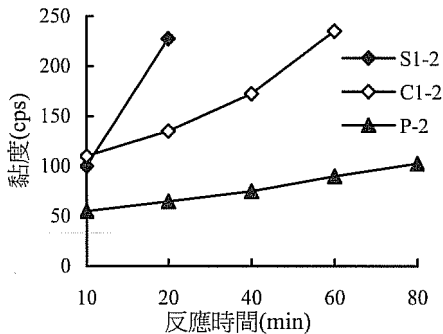


圖 1. S1-2、C1-2、P-2 三種 PF 樹脂合成過程之黏度經時變化

Fig. 1. Viscosity variation of S1-2、C1-2 and P-2 at the period of synthesis($F/P=2.0/1$)

圖 2 進一步以 HCl 為催化劑之液化竹材 C1 及酚為原料，比較其 PF 樹脂合成時， F/P 之莫耳比對其樹脂液黏度經時變化之影響，由圖顯示 F/P 之莫耳比為 2.0 者其黏度增加較 F/P 之莫耳比為 1.7/1 者快速，顯示較多的甲醛含量有助其反應進行而提高其黏度。

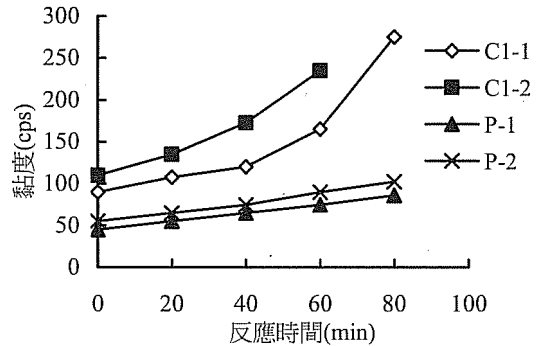


圖 2. 不同 F/P 莫耳比 PF 樹脂合成過程之黏度經時變化

Fig. 2. Viscosity variation of PF resin prepared with various F/P molar ratios at the period of synthesis

(III) Resol型水溶性PF樹脂之一般性質

由表 2 進一步比較各不同條件所合成 PF 樹脂之一般性質，其中不揮發分主要受合成時所採用之 F/P 莫耳比所影響，莫耳比為 2.0/1 者在反應系統中加入較多甲醛濃度 37% 之福馬林，導入反應系統中之水含量相對較高，故其不揮發分較低(47.0~47.6%)，而莫耳比為 1.7/1 者之不揮發分則在 48.1~49.4 % 間。各合成樹脂之 pH 值差異不大，介於 11.0~11.8 間；然以液化竹材為原料所合成者之含鹼量較對照組之 PF 樹脂低，此乃由於在相同 $NaOH/P$ 莫耳比之樹脂合成條件下，部分 $NaOH$ 被液化竹材中所含之酸催化劑中和，致其含鹼量較低，另液化竹材原料之酚樹脂具有緩衝作用，故 pH 值變化小。又由表中各液化竹材為原料所合成 PF 樹脂中未反應甲醛含量均在 0.25% 以下，顯示在停止加熱反應時甲醛已充分參與反應；將各 PF 樹脂以 $135^{\circ}C$ 加熱進行膠化試驗，其中對照組 P-1 及 P-2 兩種傳統 PF 樹脂所需之膠化時間分別為 9.1 min 及 10.3 min，而以 H_2SO_4 為催化劑之液化竹材為原料所合成之 PF 樹脂所需膠化時間明顯較短，以 HCl 為催化劑之液化竹材所合成者所需之膠化時間則與對照組之 PF 樹脂相近。

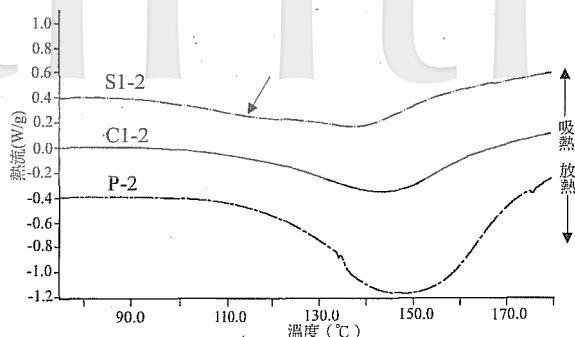


圖 3. S1-2、C1-2、P-2 三種 PF 樹脂之 DSC 熱分析圖

Fig. 3. DSC thermograms of S1-2, C1-2 and P-2

(IV) Resol型水溶性PF樹脂之熱硬化性

PF 樹脂之合成包含兩階段反應，首先為酚與甲醛之加成反應，形成羥甲基化酚，隨後此羥甲基化酚再進行分子成長之第二階段縮合反應，而樹脂硬化時之高分子化反應則以縮合反應為主。在此過程中出現的加成反應與縮合反應均為放熱反應，然其反應發生溫度不同，加成反應在較低溫側，縮合反應在較高溫側(Šebenik *et al.*, 1974)。圖 3 為 S1-2、C1-2 及 P-2 三種 PF 樹脂之 DSC 熱分析圖，其中對照組 P-2 樹脂在熱硬化過程中出現一明顯放熱峰，以 HCl 為催化劑之液化竹材所合成之 C1-2 樹脂在熱硬化過程中亦出現明顯放熱峰，然其放熱峰高度較 P-2 樹脂低，而以 H₂SO₄ 為催化劑之液化竹材所合成之 S1-2 在低溫側另出現一較不明顯之寬廣放熱峰(如圖 3 箭頭所示)，顯示 S1-2 在合成反應停止時

其樹脂液仍有尚未完成之加成反應，故在熱硬化過程出現低溫側加成反應之放熱峰，然由於 S1-2 在合成時黏度上升劇烈，前述表 2 顯示其合成時間僅為 25 min，延長合成反應時間將發生樹脂液膠化現象，因此無法藉由延長合成時間而改善之。表 3 進一步分析比較三種合成樹脂之熱硬化參數，其中 S1-2、C1-2 及 P-2 之最高放熱峰溫度分別為 138.6°C、144.0°C 及 149.4°C，起始熱硬化反應之 Onset 溫度分別為 97.3°C、120.0°C 及 130.7°C，而硬化反應熱則分別為 54.9 J/g、70.5 J/g 及 178.3 J/g，其中 S1-2 之硬化反應熱明顯較小，顯示以 H₂SO₄ 為催化劑之液化竹材與甲醛的反應性較低，其合成樹脂在熱硬化過程中僅進行低度之縮合反應。

(V) 硬化PF樹脂之FT-IR分析

圖 4 加熱硬化後 Resol 型水溶性酚樹脂結構之 FT-IR 光譜分析圖，由圖可知，利用酚與甲醛反應所得之對照組 P-1 樹脂之結構較單純，主要出現 1467 cm⁻¹ 處之強的吸收峰，據 Trick 與 Saliba(1995)指出其為含四個取代基之苯環(Tetra substituted ring)，顯示 P-1 樹脂主要由酚所構成，且架橋完整，為三次元網狀結構。而利用 H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑之液化竹材與甲醛反應所得 S1-1 與 C1-1 樹脂具有相似之 FT-IR 光譜分析圖，顯示其硬化樹脂具有相似之分子結構，但與對照組 P-1 樹脂比較則較複雜，S1-1 與 C1-1 樹脂除分別於 1455 cm⁻¹ 及 1440 cm⁻¹ 出現酚之特性吸收峰外，於 1595 cm⁻¹ 均出現一強的吸收峰，此為癒創木木質素(Guaiacyl lignin)之特性吸收峰(Nuopponen *et al.*, 2003)，顯示以液化竹材為原料

表 3. Resol 型水溶性 PF 樹脂之熱硬化參數

Table 3. Thermosetting parameters of resol type water soluble PF resins

合成樹脂	S1-2	C1-2	P-2
合成反應時間 (min)	25	60	90
起始硬化反應溫度(°C)	97.3	120.0	130.7
最高峰溫度(°C)	138.6	144.0	149.4
硬化反應熱 (J/g)	54.9	70.5	178.3

製備PF樹脂時將導入生物質之木質素結構。而S1-1與C1-1於 1354 cm^{-1} 附近出現一吸收帶，其為酚的OH基在平面之變形(in-plane deformation of phenolic OH)(Costa *et al.*, 1997)；S1-1在 1148 cm^{-1} 具一微弱之吸收峰，其為愈創木基或紫丁香基(Syringyl)C-H特性吸收峰(Pandey, 1999)。以上藉由FT-IR光譜分析顯示以液化竹材製備PF樹脂時可將生物質導入硬化PF樹脂之結構中。

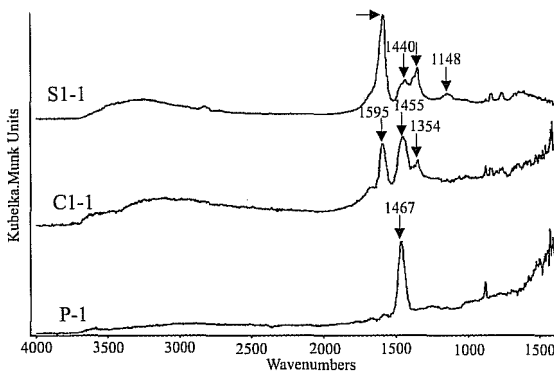


圖 4. S1-1、C1-1、P-1 三種 PF 樹脂之 FT-IR 光譜分析圖

Fig. 4. FT-IR spectra of S1-1, C1-1 and P-1

(VI) Resol型水溶性PF樹脂之合板膠合性質

據CNS 1349 號“普通合板”之標準規範，使用柳桉單板為被膠合材時其合板膠合剪力需大於 7 kgf/cm^2 以上。表 4 為液化竹材為原料所合成四種PF樹脂之合板膠合強度，試驗中並添加細竹粉以提高樹脂液之粘度，減少膠液之過度滲透。由表中各不同條件膠液所製造合板之常態試驗之膠合剪力，除C1-1 樹脂添加 10% 填充劑者外，皆符合CNS要求之強度標準。進一步將膠合試材經溫水及沸水浸漬處理後再進行其膠合強度測定，其中以 H_2SO_4 為催化劑之液化竹材與甲醛反應所得之S1-1 及S1-2 在未添加填充劑之條件下皆未達要求標準，然加入 5% 填充劑則可有效改善其溫水浸水之膠合性；以HCl為催化劑之液化竹材所合成C1-1 及C1-2 則有較佳之膠合性能，其溫水浸水之膠合剪力可達強度要求標準，加入 5% 填充劑則可進一步提高其膠合剪力，此乃由於在合成樹脂中加入 5% 填充劑後，其黏度可調整至 719~1319 cps間，使其有較佳之作業性，並減少原樹脂液黏度過低而造成之過度滲透所導致之欠膠問題。然C1-1 及C1-2 將填充劑添加量提高至 10% 時其膠合剪力明顯降低，此可能因其黏度過高，導致塗佈困難，且濕潤性不

表 4. Resol 型水溶性 PF 樹脂之合板膠合強度

Table 4. Bonding strength of plywoods made with resol type water soluble PF resins

合成樹脂	填充劑 ^{*1} (%)	黏度 (cps)	合板膠合剪力(kgf/cm ²)* ²		
			常態	溫水浸水	反覆煮沸浸水
S1-1	0	333	9.0±1.0 (1)	5.0±9.5 (0)	2.3±1.9 (0)
	5	1319	11.5±1.6 (6)	8.3±1.0 (16)	3.0±2.3 (0)
S1-2	0	238	8.6±1.9 (6)	4.1±2.6 (0)	1.8±1.5 (0)
	5	719	13.0±1.9 (1)	9.0±2.7 (13)	6.5±1.0 (0)
C1-1	0	215	11.3±1.0 (20)	8.5±2.4 (15)	4.7±1.1 (0)
	5	913	13.9±1.2 (29)	9.5±2.3 (5)	6.7±1.2 (0)
	10	11100	5.4±1.2 (0)	3.2±0.4 (0)	2.9±0.5 (0)
C1-2	0	238	12.7±2.2 (25)	7.0±1.6 (0)	3.2±2.2 (0)
	5	1225	12.6±1.7 (0)	7.6±1.0 (0)	4.1±0.4 (0)
	10	6650	13.3±2.6 (3)	5.1±1.2 (0)	2.4±2.8 (0)

*¹: 填料為通過 200mesh的孟宗竹粉

*²: ()內為木破率，單位為%

足所造成。又比較合成時所採用F/P莫耳比對其合板膠合剪力之影響，在5%填充劑添加條件下，以HCl為催化劑之液化竹材所合成以F/P之莫耳比為1.7/1者(C1-1)有較佳之膠合強度值，以H₂SO₄為催化劑之液化竹材所合成則以F/P之莫耳比為2/1者(S1-2)較佳。然各合成樹脂仍缺乏耐反覆煮沸浸水之膠合強度，此仍值得進一步探討改進。

IV、結論

本研究將孟宗竹在酚溶劑中以H₂SO₄或HCl為催化劑進行液化處理，並以液化產物與甲醛反應製備PF樹脂。以液化竹材為原料製備PF樹脂時，液化時採用條件及樹脂合成條件將影響其樹脂合成時之經時黏度變化及合成樹脂之膠化時間。DSC熱分析顯示，以HCl為催化劑之液化竹材所製備PF樹脂之反應性較以H₂SO₄為催化劑之液化竹材所製備者為佳。FT-IR光譜分析顯示以液化竹材為原料所製備PF樹脂可將生物質導入其硬化PF樹脂之結構中。液化竹材應用於PF樹脂製備時，以液化時酚/竹材重量比3/1，HCl為液化催化劑，合成時甲醛/酚莫耳比1.7/1者有較佳之合板常態及耐溫水浸水膠合強度，耐反覆煮沸浸水之膠合強度則仍待進一步改進。

V、參考文獻

- 李文昭、劉正字、侯家翔 (2003) 杉木木材之液化處理及其在酚-甲醛膠合劑製造之應用。林業研究季刊 25(3)：73-86。
- 李文昭、劉正字、侯家翔 (2004) 液化相思樹木材製備酚甲醛樹脂膠合劑製造之應用。林產工業 23(1)：43-53。
- 陳嘉明 (2000) 生物質木材膠合劑。國立編譯館。pp.325-326；151-152。台北。
- 郭博堯 (2001) 背景分析—石油與國際危機的關聯
<http://www.npf.org.tw/PUBLICATION/SD/090/SD-R-090-036.htm>
- Alma, M. H., M. Yoshioka and N. Shiralshi (1994) Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid (HCl) as a catalyat. J. Appl. Polym. Sci. 30:39-47.
- Alma, M. H., M. Yoshioka and N. Shiralishi (1996a) The preparation and flow properties of HCl catalyzed phenolated wood and its blends with commercial novolak resin. Holzforschung 50(1):85-90.
- Alma, M. H., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiralishi (1996b) Phenolation of wood using oxalic acid as a catalyst: Effects of temperature and hydrochloric acid addition. J. Appl. Polym. Sci. 61:675-683.
- Costa, L., R. L. Montelera, G. Camino, E. D. Weill and E. M. Pearle (1997) Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. Polymer Degradation and Stability 56:23-35.
- Lee, S.H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002a) Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to novolac-type phenolic resin. J. Appl. Polym. Sci. 83:1473-1481.
- Lee, S.H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002b) Resol-type phenolic resin form liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. J. Appl. Polym. Sci. 84:468-472.
- Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (1996) Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalyzed phenolysis. J. Appl. Polym. Sci. 64:351-357.
- Nuopponen M., Wikberg H., Vuorinen T., Maunu S. L., Jämsä S., and Viitaniemi P.(2004) Heat-treated softwood exposed to weathering. J. Appl. Polym. Sci.91: 2128-2134
- Pandey, K.K.(1999) A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. J. Appl. Polym. Sci.

71:1996-1975.

- Šebenik, A., I. Vizovisek and S. Lapanje (1974) Determination of kinetic parameters for the reaction between phenol and formaldehyde by differential scanning calorimetry. *European Polym. J.* 10:273-178.
- Trick, K.A. and T. E. Saliba (1995) Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon* 33(11):1509-1515.
- Zhang, Y., A. Ikeda, N. Hori, A. Takemura, H. One and T. Yamada (2006) Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid. *Bioresource Technol.* 97:313-321.