

研究報告

酚/間苯二酚共溶劑液化之酚化柳杉木材之性質

張國峻¹ 李文昭²

【摘要】本研究將柳杉 (*Cryptomeria japonica*; Japanese cedar) 木材以重量比 100/0、75/25、50/50 之酚/間苯二酚混合液為溶劑，H₂SO₄ 為催化劑，於 130°C 加熱 90 min 進行液化處理，探討添加間苯二酚對柳杉木材之液化效果及其液化產物之性質。由結果顯示，酚/間苯二酚共溶劑可應用於木材之液化處理，添加間苯二酚者其液化產物之結合酚含量較高，然其液化效果降低，未液化之木材殘渣含量較高，且粘度大幅提升；FT-IR 分析顯示液化過程木材之化學組成分被降解，而兩種酚類化合物在液化過程均可與降解之木材組成分結合形成衍生物；GPC 分子量分析顯示液化產物之重量平均分子量在 1243-1464 之間，其中添加間苯二酚為共溶劑者之分子量大於單獨以酚為液化溶劑者；TGA 熱重分析顯示液化柳杉之熱裂解行為與柳杉木材不同，其熱裂解溫度較低，此乃由於液化藥劑與木材形成衍生物之鍵結在加熱過程易斷裂，然液化柳杉加熱至 800°C 之焦炭殘留率則較柳杉木材高。

【關鍵詞】柳杉、液化木材、酚、間苯二酚

Research paperCharacteristics of Phenolated *Cryptomeria japonica* Wood Liquefied with Phenol/Resorcinol Co-solventKuo-Chun Chang¹ Wen-Jau Lee²

【Abstract】*Cryptomeria japonica* D. Don (Japanese cedar) wood was liquefied using the mixture of phenol and resorcinol as a co-solvent, which had the weight ratio of phenol to resorcinol as 100/0, 75/25 and 50/50. The wood liquefaction was underwent at 130°C for 60 min with H₂SO₄ as a catalyst. The influence of resorcinol that added into the solvent on the efficiency of liquefaction and the properties of liquefied products were investigated. The results showed that the co-solvent could be used to liquefy wood. The product that liquefied with the co-solvent containing resorcinol had higher combine phenol content. However, the efficiency of the liquefaction would be reduced. They had much amount of un-liquefied wood residue and higher viscosity than that liquefied with phenol as

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) 台中市南區國光路 250 號

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

Corresponding Author. 250, Kuo Kuang Rd. Taichung, Taiwan, R.O.C.

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

the solvent. FT-IR analysis showed that wood components were degraded during the period of liquefaction and could react with both the phenol and the resorcinol to form derivatives. GPC analysis showed that liquefied products had the weight average molecular weight between 1243 and 1464. Among which, liquefied with the phenol/resorcinol co-solvent had higher molecular weight than that liquefied with phenol alone. TGA analysis showed that the thermal degradation behavior of the liquefied wood was dissimilar to un-liquefied wood. They had a lower thermal degradation temperature due to the weak bonding between the liquefaction reagent and wood component of the derivatives, which would be easy to break during the heat process. However, the liquefied wood had higher char content than wood when heated to 800°C.

【Key words】 *Cryptomeria japonica*, Liquefied wood, Phenol, Resorcinol.

一、前言

木材為地球上蓄積量最豐富的再生性天然資源之一，而溶劑液化技術為將此生物性材料透過化學轉換使成為高分子前趨物或化學物質之有效方法；酚為目前最常用於木材液化的溶劑之一，其操作條件乃將木質材料分散於酚液體中，並配合酸催化劑及加熱處理使木材由固態轉變成液態，所得液化產物中包含降解之木材組成分、木材組成分與酚所形成之衍生物及未反應酚，此液化產物可進一步應用於酚醛樹脂(Phenol-formaldehyde resin; PF)之製備。

Alma *et al.* (1995a; 1995b; 1996) 曾以酚為溶劑，HCl 為催化劑對樺木(Birch)木材進行液化處理，並將其液化產物與六甲基四胺混合製作成型物，然其認為溶劑對木材之混合比將影響液化產物及所製作成型物之性質；Alma and Basturk (2006) 認為利用 H₂SO₄ 為催化劑之酚液化木質材料與甲醛反應可製作 Resol 型 PF 樹脂膠合劑；Lee *et al.* (2002a; 2002b; 2005) 曾探討液化時水分含量對液化效果與液化產物性質之影響，並曾利用酚液化廢紙製備 Novolak 型 PF 樹脂，利用酚液化木材製備 Resol 型 PF 樹脂，並將其應用於發泡體製造；Lin *et al.* (1997; 2001a; 2001b; 2004) 曾探討酚液化木之分子量分布情形，並利用β-O-4 木質素(lignin)及纖維二糖(Cellobiose)為模式化合物，探討其於酚溶劑中以酸為催化劑之液化機制，其結

果指出液化產物之組成分受液比、酸催化劑濃度、反應溫度及時間所影響；Pan *et al.* (2007) 則藉由液化處理後之殘渣推測其液化反應，並指出在液化過程木質素較纖維素易被溶解；Zhang *et al.* (2006) 曾以纖維素為原料探討其酚液化機制，認為纖維素降解之六環糖(Pyranose)將進一步分解，並與酚產生結合而形成含羥基之苄基(Hydroxyl benzyl)衍生物，並可保留其酚類物質之特性官能基(Phenolic functional group)；筆者曾就多種台灣產木材以酚為溶劑進行液化處理，並將其應用於 Resol 型水溶性高溫硬化 PF 樹脂製備，結果顯示此合成樹脂可應用於合板製造膠合(李文昭等，2002；2004；2006；陳奕君等，2006)，並可做為粒片板製造用膠(Lee and Liu, 2003)；而將此酸性之酚液化木材直接與福馬林反應則可形成具備熱熔融特性之 Novolak 型 PF 樹脂膠粉，並可應用於成型材之製造(Lee *et al.*, 2008; 2009; 趙中譽等，2008)。

一般 PF 樹脂因其反應性較低，故硬化時多採用加熱硬化，若要求常溫硬化則須在強酸環境下進行，然此強酸將造成被膠合木材之水解；而間苯二酚甲醛樹脂(Resorcinol-formaldehyde resin; RF)具備中性條件下常溫硬化之能力，且硬化後之膠膜具有優異之耐水性與耐候性，因此常應用於集成材製造，或需特殊耐水、耐候性能要求之木質產品製造。前述以酚

為溶劑之液化木材多應用於加熱硬化之 PF 樹脂的製備，若能將此液化木材應用於 RF 樹脂之製備，則其將更具經濟效益；然常溫硬化之 RF 樹脂須具備更高之反應性，因此本研究擬於木材酚液化過程添加間苯二酚為共溶劑，探討添加間苯二酚對其液化效果之影響及其液化產物之性質。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 木質材料：柳杉 (*Cryptomeria japonica* D. Don; Japanese cedar)，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。
2. 化學藥品：酚 (Phenol; C_6H_5OH)、間苯二酚 (Resorcinol; $C_6H_4(OH)_2$)、硫酸 (Sulfuric acid; H_2SO_4)、甲醇 (Methanol; CH_3OH)、溴化鉀 (Potassium bromide; KBr)、福馬林 (Formalin; 37% $HCHO(aq)$)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF)、聚苯乙烯 (Polystyrene)。

(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 網目者為液化用試料，並以 $103\pm 2^\circ C$ 烘箱乾燥去除水分。液化時以重量比 100/0 (S1)、75/25 (S2)、50/50 (S3) 之酚/間苯二酚混合液為溶劑，並添加液化溶劑重 5% 之 H_2SO_4 為催化劑，液化溶劑與柳杉木粉之重量比為 3/1。液化處理時將液化溶劑與催化劑置於 1000 mL 四孔圓底反應瓶，反應瓶各口接上攪拌棒、冷凝管及溫度計，攪拌並加熱至 $110^\circ C$ ，隨後將木粉分批加入反應瓶中，至木粉添加完畢將反應液溫度升至 $130^\circ C$ 反應 90 min，期間每隔 15 min 取少量樣品迅速冷卻，測定其殘渣率、粘度及分子量變化。

(三) 液化柳杉性質測定：殘渣率測定時將液化柳杉以甲醇稀釋，以 G3 玻璃濾杯過濾，殘留物以 $105\pm 2^\circ C$ 烘箱乾燥至恆重，計算未液化柳杉之殘渣率。不揮發分測定時將

液化柳杉以 $135\pm 2^\circ C$ 烘箱乾燥至恆重，計算其不揮發分含量；進一步由不揮發分 (%) 減去液化時柳杉木粉佔全部反應液之重量百分率 (%) 計算結合酚含量 (%)；液化時酚佔全部反應液之重量百分率 (%) 減去結合酚含量 (%) 計算自由酚含量 (%)。粘度以 Brookfield 單一圓筒迴轉式粘度計測定，最終液化柳杉之粘度於 $25\pm 2^\circ C$ 下測定，液化過程之黏度經時變化則於 $80\pm 2^\circ C$ 下測定。

(四) 酚化柳杉之 FTIR 光譜分析：取液化柳杉以甲醇稀釋，並以 G3 玻璃濾杯過濾，濾液先以減壓蒸餾去甲醇，隨後以烘箱加熱去除未反應之液化溶劑，所得乾燥酚化柳杉與 KBr 以重量比 1/100 均勻混合。檢測時採用儀器為 Mattson Genesis II 紅外線光譜分析儀，檢測方式為散反射 (Diffuse reflectance) 檢測法，檢測器為 DTGS，解析度 4 cm^{-1} ，測定之波數範圍為 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數 64 次，另取未液化處理之柳杉木粉及液化後之殘渣同前述方法進行分析。

(五) 酚化柳杉之 GPC 分子量測定：取前述乾燥之酚化柳杉溶於四氫呋喃調配成濃度 0.1% 之溶液，以 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 之濾膜過濾；測定時採用儀器為 Hitachi L-6200A 膠體滲透層析儀 (Gel permeation chromatography; GPC)，檢測器為 UV 檢測器 (L-4000)，使用波長 280 nm，分離管柱為 KF-802 (Shodex; 8 mm ID \times 300 mm L)，樣品注入量 20 μL ，以四氫呋喃為動相，動相流速 1 mL/min。以分子量 28500、22000、5050、1680、1100 與 162 之聚苯乙烯標準品製作分子量與滯留時間相關性之檢量線。

(六) 酚化柳杉之 TGA 熱重分析：採用儀器為 Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀 (Thermogravimetric analyzer; TGA)，將前述乾燥之酚化柳杉粉末以 $60^\circ C$ 真空烘箱乾燥 24 hr 以去除水分，取樣品約 10 mg 置入白金

坩鍋中，精秤之，在氮氣環境下以 10°C/min 之升溫速率加熱至 800°C，測定其樣品在加熱過程之重量損失；另取未液化處理之柳杉木粉依相同條件進行分析。

三、結果與討論

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結構，而纖維素及半纖維素雖為線狀高分子結構，然纖維素之排列較規則，分子間排列緊密並有強的氫鍵引力，易形成結晶區，因此一般條件下溶劑無法將木材組成分分散、溶解。本研究將柳杉木材於酚/間苯二酚混合溶劑中透過酸催化劑與高溫作用，將木材組成分降解成較小之片段，並進一步與酚溶劑作用形成酚類衍生物，使降解產物溶於酚溶劑中。

(一) 酚/間苯二酚液化柳杉木材之性質

表 1 為三種不同條件液化柳杉木材之性質，其中液化時單純以酚為液化溶劑者(S1)

有較佳之液化效果，經 130°C 加熱反應 90 min 後未液化之木材殘渣率為 6.8%，液化產物之粘度為 55,900 cps；而以酚/間苯二酚混合液為液化溶劑之 S2 及 S3 之殘渣率分別為 14.7% 及 13.7%，粘度則分別提高至 1,550,000 cps 及 2,000,000 cps 以上。Zhang *et al.* (2006) 曾指出以酚為溶劑進行木質材料之液化處理時，酚可與降解之木材組成分產生鍵結而形成衍生物，並進一步扮演架橋劑之作用而在降解之木材組成分間產生連結；本研究採用之液化系統中木粉所佔重量百分率為 24.1%，然其液化產物經加熱去除未反應液化溶劑後殘留之不揮發分均大於木粉所佔比例，顯示部分液化藥劑與木材組成分產生結合；而添加間苯二酚者其不揮發分明顯大於單純以酚為液化溶劑者，推測為間苯二酚之反應性大於酚，致與木材產生較多之結合所致；進一步以不揮發分計算 S1、S2 及 S3 三種液化木材之結合酚含量則分別為 33.7、47.0 及 53.1%。

表 1. 液化柳杉木材之基本性質

Table 1. Properties of liquefied *Cryptomeria japonica* wood

液化木材	酚/間苯二酚 (重量比)	殘渣率(%)		粘度* (cps)	不揮發分 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)
		對液化木材	對原木材				
S1	100/0	1.6	6.8	55,900	57.8	33.7	38.6
S2	75/25	3.5	14.7	1,550,000	71.1	47.0	25.3
S3	50/50	3.3	13.7	>2,000,000	77.2	53.1	19.2

圖 1 為 S1 與 S2 兩種液化柳杉在液化過程之殘渣率經時變化，在反應時間 15 min 時其反應系統中未液化之殘渣率分別為 5.5% 與 4.5%，顯示木質材料在液化反應初期迅速被降解，隨液化反應時間延長，其殘渣率可進一步降低，然 S2 在液化反應時間達 75 min 後其殘渣率反上升，推測乃間苯二酚之反應性較高，經長時間反應後其液化產物發生再縮合之現象，使部分液化產物之分子量增大，致不可溶之殘渣率

含量增加。

圖 2 為 S1 與 S2 兩種液化柳杉在液化過程之粘度經時變化，在反應時間 15 min 時，S1 與 S2 在 80°C 之測定溫度下其黏度分別為 4,070 cps 及 11,440 cps，隨反應時間延長其黏度皆明顯下降，其中液化柳杉 S1 在反應時間 45 min 時其黏度值趨於穩定，而液化柳杉 S2 則有較高之粘度值，然隨反應時間延長其黏度持續降低。

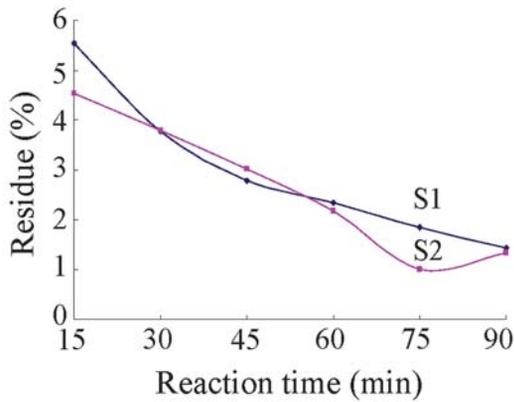


圖 1. 柳杉木材液化處理時殘渣率經時變化；S1 及 S2 分別為液化時酚/間苯二酚重量比 100/0 及 75/25。

Fig. 1. Variation in residue content of *Cryptomeria japonica* wood during liquefaction; S1 and S2 were liquefied with the weight ratio of phenol to resorcinol at 100/0 and 75/25, respectively.

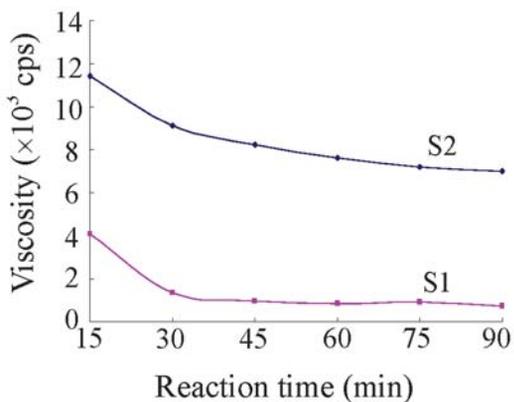


圖 2. 柳杉木材液化處理時粘度經時變化；S1 及 S2 分別為液化時酚/間苯二酚重量比 100/0 及 75/25。

Fig. 2. Variation in viscosity of *Cryptomeria japonica* wood during liquefaction; S1 and S2 were liquefied with the weight ratio of phenol to resorcinol at 100/0 and 75/25, respectively.

(二) 液化柳杉之 FT-IR 光譜分析

圖 3 以酚液化柳杉 S1 為例，比較未處理柳杉木粉與液化產物之 FT-IR 光譜分析圖，由圖顯示兩者之 FT-IR 圖有明顯差異，未處理柳杉在 3200~3500 cm^{-1} 附近出現木材組成分中 O-H 伸縮振動之寬廣吸收峰，2900 cm^{-1} 及 2945 cm^{-1} 處出現碳水化合物之 C-H 伸縮振動吸收，1350~1470 cm^{-1} 附近出現 C-H 之彎曲振動吸收 (張上鎮等, 1997)，而液化產物在 3200~3500 cm^{-1} 及 2900、2945 cm^{-1} 之吸收峰減弱，顯示其 OH 基含量減少，且部分碳水化合物之結構改變，而 3030 cm^{-1} 處出現之吸收峰推測為酚液化過程中形成苯類衍生物之 C-H 伸縮振動吸收峰；又未處理木材在 1659~1734 cm^{-1} 附近出現木材成分中木質素與半纖維素的酮類、醛類、羧酸與酯類結構中之羰基 (Carbonyl, C=O) 特性吸收峰，經液化處理後此吸收峰強度明顯降低，顯示液化處理過程易使木材結構中酮類、醛類、羧酸與酯類等結構受破壞；而未處理木材在 1059 cm^{-1} 附近出現 C-O-C 醚鍵之寬廣吸收帶，經液化處理後此醚鍵吸收帶者偏移至 1229 cm^{-1} 附近，顯示木材組成分中原有之

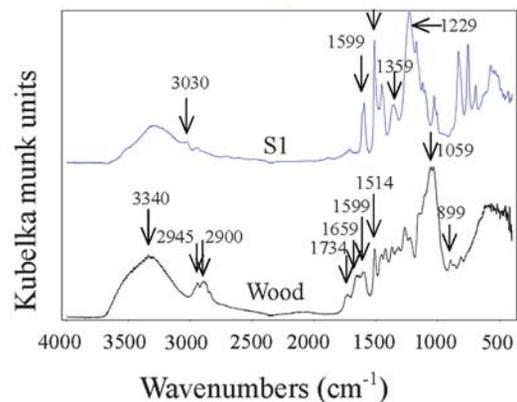


圖 3. 未處理及液化柳杉木材之 FT-IR 圖；S1 為液化時酚/間苯二酚重量比 100/0。

Fig. 3. FT-IR spectra of untreated and liquefied *Cryptomeria japonica* wood; S1 was liquefied with the weight ratio of phenol to resorcinol at 100/0.

醚鍵受破壞，並與液化溶劑產生新的醚鍵鍵結； 1599 cm^{-1} 與 1514 cm^{-1} 則為苯環之特性吸收峰，經液化處理後此吸收峰強度明顯提高，顯示經液化處理後酚溶劑進一步與木材之降解產物鍵結，而使液化產物中苯環結構之相對含量增加，同時酚的導入使 1359 cm^{-1} 有顯著之 O-H 彎曲振動吸收峰，並於 834 、 754 、 694 cm^{-1} 出現屬於酚結構中 C-H 彎曲振動之明顯吸收峰；又未處理材在 899 cm^{-1} 處出現纖維素 C₁-H 振動吸收 (Pandey, 1999)，液化產物則無此吸收峰，顯示液化過程中碳水化合物亦遭受破壞。

S1 為酚液化柳杉，而 S2 與 S3 則為添加間苯二酚之酚液化柳杉，圖 4 進一步比較此三種液化木材之 FT-IR 光譜分析圖，由圖顯示其具有相似之 FT-IR 光譜分析圖，其中均出現 834 、 754 、 694 cm^{-1} 屬於酚結構中 C-H 非平面之彎曲振動 (Out-of-plane bending) 吸收峰，然其吸收峰位置則會因酚的苯環上所形成之取代基位置不同而異，其中 834 cm^{-1} 為苯環結構發生對位取代後兩個相鄰 C-H 之彎曲振動， 754 cm^{-1} 則為發生鄰位取代後四個相鄰 C-H 之彎曲振動，酚液化木材中因木材組成成分與酚結合形成苯環上取代衍生物，故此二吸收峰明顯 (Zhang *et al.*, 2006)；而添加間苯二酚之 S2 及 S3 因酚之含量減少，故 834 cm^{-1} 及 754 cm^{-1} 之吸收峰強度相對較低，而 694 cm^{-1} 屬於苯環結構上 C-H 彎曲振動之吸收峰相對強度則增加，且在 964 cm^{-1} 出現含有 1,3-OH 之間苯二酚中 C-H 同平面彎曲振動 (In-plane bending) 吸收峰，並使 834 cm^{-1} 之吸收峰產生側峰現象，且在 964 cm^{-1} 之吸收峰強度及 834 cm^{-1} 之側峰隨間苯二酚添加比增加而增強；由上述結果顯示除酚與木材組成成分形成衍生物外，液化溶劑中添加之間苯二酚亦可與木材組成成分產生結合。

Pan *et al.* (2007) 曾探討木材經液化處理後，其未液化木質殘渣之特性，由其結果指出，液化處理過程中木材主成分之纖維素、半

纖維素與木質素於高溫及酸催化劑作用下將發生降解作用，降解產物與酚溶劑產生鍵結而使其更易溶於酚溶劑之中，但部份纖維素則因其結晶區排列緊密，溶劑不易進入產生降解，因此液化後之殘渣主要為纖維素。圖 5 為液化木材 S1 之殘渣與未處理材之光譜分析圖比較，由圖顯示其殘渣與原木材有相似之 FTIR 光譜分析圖，其中在 899 cm^{-1} 處仍出現纖維素 C₁-H 之振動吸收，然 1599 cm^{-1} 與 1514 cm^{-1} 處屬於苯環之特性吸收峰則明顯降低，顯示其未液化之殘渣主要為纖維素，部分木質素則被移除而溶解於酚溶劑中。

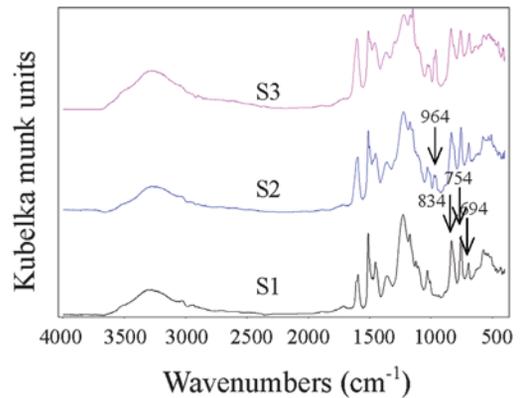


圖 4. 三種液化柳杉木材之 FT-IR 圖；S1、S2 及 S3 分別為液化時酚/間苯二酚重量比 100/0、75/25 及 50/50。

Fig. 4. FT-IR spectra of three kinds of liquefied *Cryptomeria japonica* wood; S1, S2 and S3 were liquefied with the weight ratio of phenol to resorcinol at 100/0, 75/25 and 50/50, respectively.

(三) 液化柳杉之分子量及分子量分布

表 2 為三種不同條件液化柳杉之平均分子量及分子量分散度，其中以酚為溶劑之液化柳杉 S1 之數量平均分子量 (Number average molecular weights, \overline{M}_n) 與重量平均分子量 (Weight average molecular weights, \overline{M}_w) 分別為 513 與 1243，分子量分散度 (Polydispersity index,

$\overline{Mw} / \overline{Mn}$) 則為 2.42；酚/間苯二酚重量混合比 75/25 之液化木材 S2 之分子量較 S1 提高，其 \overline{Mn} 與 \overline{Mw} 分別為 627 與 1464；而酚/間苯二酚重量混合比 50/50 之液化木材 S3 雖有較大之 \overline{Mn} ，然其 \overline{Mw} 及分子量分散度較 S2 為低，此可能因部分高分子量成分不易溶解於 THF，導致此高分子量組成成分在分子量測定前之過濾過程中被排除，致其呈現較大之 \overline{Mn} ，而 \overline{Mw} 反降低。

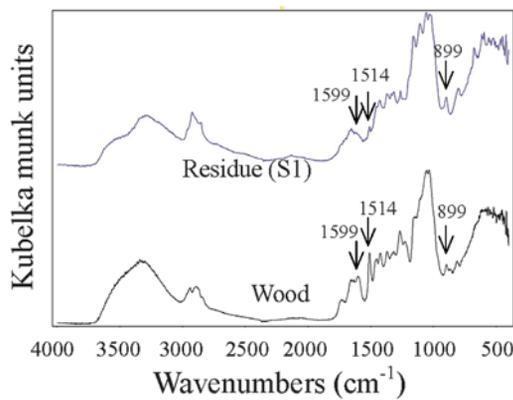


圖 5. 柳杉木材與液化殘渣之 FT-IR 圖；S1 為液化時酚/間苯二酚重量比 100/0。

Fig. 5. FT-IR spectra of *Cryptomeria japonica* wood and residue; S1 was liquefied with the weight ratio of phenol to resorcinol at 100/0.

表 2. 液化柳杉木材之平均分子量與分子量分散度

Table 2. Average molecular weight and molecular weight dispersion of liquefied *Cryptomeria japonica* wood

液化木材	\overline{Mn}	\overline{Mw}	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
S1	513	1243	2.42
S2	627	1464	2.33
S3	687	1344	1.96

* S1、S2 及 S3 分別為液化時酚/間苯二酚重量比 100/0、75/25 及 50/50。

圖 6 為三種條件液化柳杉之分子量分布圖，其中滯留時間 9.0~9.5 min 之分子量約 100~200，為未反應之自由酚與間苯二酚，由圖可見隨液化溶劑中間苯二酚比例增加，其相對高度降低，顯示間苯二酚較易參與反應形成衍生物；滯留時間 7.0~9.0 min 之分子量約 240~350，隨間苯二酚含量增加，此區域之相對強度提高，顯示較多之衍生物形成；滯留時間 5~7 min 則為較高分子量組成成分，其中 S2 之分子量分布曲線較 S3 略偏向高分子量側，推測乃 S3 因含較多反應性較強之間苯二酚，其液化過程較易發生再縮合反應產生較多高分子量物質，而此高分子成分在 GPC 測定過程前被濾膜所去除。

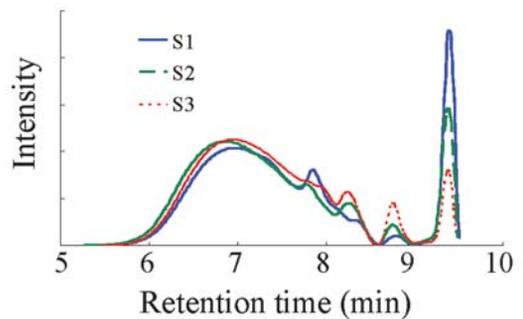


圖 6. 液化柳杉木材之分子量分布圖；S1、S2 及 S3 分別為液化時酚/間苯二酚重量比 100/0、75/25 及 50/50。

Fig. 6. Molecular weight distribution of liquefied *Cryptomeria japonica* wood; S1, S2 and S3 were liquefied with the weight ratio of phenol to resorcinol at 100/0, 75/25 and 50/50, respectively.

(四) 液化柳杉之 TGA 熱分析

圖 7 為柳杉木粉及液化柳杉 S1、S2 與 S3 之 TGA 熱重損失圖及其 DTG 導數熱重損失圖，柳杉木材乃由半纖維素、纖維素及木質素等三種高分子組成成分所共同構成，由圖顯示其在加熱過程之重量損失可區分為三個階段，在

加熱初期主要為木粉中微量水分揮發所造成之重量損失，第二階段則為柳杉木材之主要熱裂解階段，此階段之重量損失約 70%，其熱裂解起始溫度約發生在 280°C，並於約 360°C 時達最大之熱裂解速率，在此階段木材組成成分發生連續之熱裂解，其中耐熱性較差之半纖維素先產生熱裂解，隨後則為纖維素及部分木質素熱裂解造成之重量損失；而加熱至 400°C 以上第三階段之重量損失則為木質素結構中苯環結構之裂解、重排及脫氫作用，並逐漸形成焦炭結構 (Byrne and Nagle, 1996)，加熱至 800°C 之焦炭殘留率 20%。

液化柳杉則因其在液化過程中木材組成成分已降解成較小分子，並與溶劑產生鍵結形成衍生物，因此其熱裂解行為與柳杉木材不同；由

其 TGA 及 DTG 圖顯示液化柳杉第二階段主要熱裂解區域明顯向低溫側偏移，其起始熱裂解溫度約發生在 180°C，並於約 220-250°C 間達最大之熱裂解速率，由於酚之沸點溫度約 180°C，因此此階段之重量損失包含與木材形成衍生物之酚受熱斷裂後氯化逸失，及經降解之較低分子量碳水化合物與木質素之熱裂解；三種不同條件液化木材比較，其加熱至 800°C 之焦炭率約為 35%，明顯高於柳杉木粉，顯示液化木材中導入之苯環結構可提高其高溫加熱後之焦炭率；然單獨以酚為液化溶劑之 S1 之熱裂解行為與添加間苯二酚重量 S2 與 S3 不同，前者加熱至 300°C 時其熱裂解趨於緩和，進一步加熱至 350°C 再快速進行另一階段之熱裂解，後者則未出現此一現象。

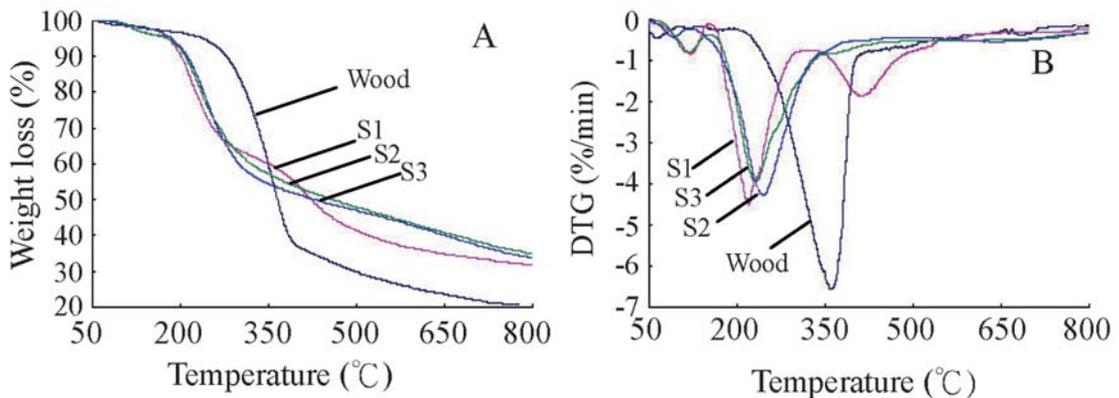


圖 7. 未處理木材及液化柳杉之熱重損失 (A) 及熱重損失導數曲線圖 (B)；S1、S2 及 S3 分別為液化時酚/間苯二酚重量比 100/0、75/25 及 50/50。

Fig. 7. TGA (A) and DTG (B) curves of untreated and liquefied *Cryptomeria japonica* wood; S1, S2 and S3 were liquefied with the weight ratio of phenol to resorcinol at 100/0, 75/25 and 50/50, respectively.

四、結論

本研究於柳杉木材酚液化過程添加間苯二酚為共溶劑，探討添加間苯二酚對其液化效果之影響及其液化產物之性質，結果顯示酚/間苯二酚共溶劑可對木材進行液化處理，其中添加間苯二酚者其液化產物之結合酚含量增加，然

液化效果降低，其殘渣率增加，且粘度大幅提高；液化產物之重量平均分子量在 1243-1464，其中添加間苯二酚為共溶劑者其分子量高於單獨以酚為液化溶劑者；兩種酚類化合物在液化過程均可與降解之木材組成成分結合形成衍生物；液化柳杉之熱裂解行為與柳杉木材不同，

其中酚與木材形成衍生物之鍵結在加熱過程易斷裂。

五、參考文獻

- 李文昭、劉正字、侯家翔 (2002) 木材殘料之液化及其應用 -- 杉木木材液化及液化木材膠合劑製備。林業研究季刊 24(1) : 11-20。
- 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。林產工業 23 (1) : 43-53。
- 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。林學季刊 39(4) : 517-530。
- 張上鎮、吳季玲、王升陽、張惠婷 (1997) 反射式傅立葉轉換紅外線光譜分析在林產化學研究之應用。林產工業 16:825-838。
- 陳奕君、李文昭、劉正字 (2006/9) 酚液化孟宗竹材製造 Resol 型水溶性 PF 樹脂。林產工業 25(3) : 249-258。
- 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) : 259-268。
- Alma, M. H. and M. A. Basturk (2006) Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinifera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. Ind. Crop Prod. 24:171-176.
- Alma, M. H., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1995a) Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid (HCl) as a catalyst. Wood Sci. Technol. 30:39-47.
- Alma, M. H., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1995b) Some characterizations of hydrochloric acid catalyzed phenolated wood-based materials. Mokuzai Gakkaishi 41(8):741-748.
- 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.

- Byrne, C. E. and D. C. Nagle (1996) Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon 35: 259-266.
- Lee, S. H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002a) Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to novolak-type phenolic resin. J. Appl. Polym. Sci. 83:1473-1471.
- Lee, S. H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002b) Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. J. Appl. Polym. Sci. 84:468-472.
- Lee, S. H. and S. Wang (2005) Effect of water on wood liquefaction and the properties of phenolated wood. Holzforschung 59:628-634.
- Lee, W. J. and Y. C. Chen (2008) Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings. Bioresource Technol. 99:7247-7254.
- Lee, W. J., Y. C. Chen, C. C. Wu and Y. M. Juan (2009) Physicomechanical and thermal properties of moldings made from liquefied wood-based novolak PF resins under various hot-pressing conditions. J. Appl. Polym. Sci. 113:1257-1263.
- Lee, W. J. and C. T. Liu (2003) Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particleboard. J. Appl. Polym. Sci. 87:1837-1841.
- Lin, L., S. Nakagame, Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (2001a) Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under catalysts. Part 2. Reaction behavior and pathways. Holzforschung 55:625-630.
- Lin, L., Y. Yao and N. Shiraishi (2001b) Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin

- model compound in the presence of phenol under catalysts. Part I. Identification of the reaction products. *Holzforschung* 55(6): 617-624.
- Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (1997) Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalyzed phenolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 64:351-357.
- Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (2004) Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis. *Carbohydr. Polym.* 57:123-129.
- Pan, H., T. F. Shupe and C. Y. Hse (2007) Characterization of liquefied wood residues from different liquefaction conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 105:3739-3746.
- Pandey, K. K. (1999) A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 71:1969-1975.
- Zhang, Y., A. Ikeda, N. Hori, A. Takemura, H. Ono and T. Yamada (2006) Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid. *Bioresource Technol.* 97:313-321.