

# 順丁烯二酐/丙三醇處理材之機械強度、膠合性及塗裝性<sup>1</sup>

劉正字<sup>2</sup> 李文昭<sup>3</sup> 徐麗珠<sup>4</sup>

**【摘要】**本研究以順丁烯二酐 (maleic anhydride) 及丙三醇 (glycerol) 之混合液 (MG) 對杉木、紅欒木及紅柳桉等木材進行酯化之化學改質，探討 MG 處理材之機械強度、膠合性及塗裝性。由其結果得知，MG 處理材經 180°C、3hr 加熱反應者之硬度較未處理材提高，然較短時間或較低溫度加熱反應之 MG 處理材之硬度則較未處理材降低。各不同條件 MG 處理材之 MOR 均較未處理材降低，其降低程度同時受樹種、WPG值及處理條件所影響。MOE 則依樹種而異，紅欒木及紅柳桉之 MG 處理材 MOE 均提高，杉木以 180°C 加熱 2hr 及 3hr 者 MOE 提高，其餘加熱條件則降低。MG 處理材膠合時以 RF 膠及 Epoxy 膠有較佳之膠合效果，然其常態及耐水膠合強度值均較未處理材降低。MG 處理材以 PU 塗料塗裝時，其塗膜具優異之附著性，經乾式及濕式冷熱循環試驗後之附著性均維持最高等級。以 NC lacquer 塗裝者之附著性雖較 PU 塗裝者低，但其促進劣化試驗前後之附著性均高於未經 MG 處理者。

**【關鍵詞】**化學改質、酯化、順丁烯二酐／丙三醇、膠合、塗裝

## Mechanical Strength, Adhesion Properties and Coating Properties of Maleic Anhydride-Glycerol Treated Wood<sup>1</sup>

Cheng-Tzu Liu<sup>2</sup> Wen-Jau Lee<sup>3</sup> Li-Chu Hsu<sup>4</sup>

**【Abstract】** China fir (*Cunninghamia lanceolata*), red oak (*Quercus* sp.) and red lauan (*Shorea* sp.) were chemical modified with the mixture of maleic anhydride(M) and glycerol(G) by esterification. The mechanical strength, adhesion property and coating property of MG treated woods were investigated. As the results, MG treated wood that heated with heating reaction temperature of 180 °C and reaction time of three hours had higher hardness than untreated wood, but with shorter heating reaction time or lower reaction temperature had hardness lower than untreated woods. The MOR of MG treated woods were lower than untreated woods, and the degree of decrement was depended simultaneously on wood species, WPG and treatment condition. The variation of MOE of MG treated wood was depended on wood species

1. 本研究為行政院國科會補助之專題研究計畫(NSC-87-2313-B005-098-A09)

This project was sponsored by the National Science Council, R.O.C. Grant number (NSC-87-2313-B005-098-A09)

2. 國立中興大學森林學系教授

Professor, Department of Forestry, NCHU.

3. 國立中興大學森林學系副教授，通訊作者

Associate professor, Department of Forestry, NCHU. Corresponding author.

4. 國立中興大學森林學系研究生

Graduate student, Department of Forestry, NCHU.

---

---

principally, the MOE of all MG treated woods of red oak and red lauan was increased, China fir MG treated wood that heated with temperature of 180°C and time of two and three hours was increased too, but the rests were decreased. MG treated wood glued with RF and Epoxy adhesive had better bonding property, but their dry and wet bonding strength were lower than untreated wood. MG treated wood coated with PU had excellent coating-film adhesion, they maintained the highest grade after dry and wet cold-and-hot recycle test. Adhesion of coating-film of MG treated wood coated with NC lacquer was worse than with PU, but better than untreated wood after accelerated test.

**【Key words】** chemical modification, esterification, maleic anhydride-glycerol, adhesion, coating.

## 一、前言

木材化學改質時藉由化學藥劑與木材羥基之作用，使其親水性之羥基轉換成疏水性結構，並進而改善木材之尺寸安定性（劉正字，1997；Rowell *et al.*, 1986）。作者等曾利用丙烯腈、正氯丁烷及環氧丙烷等藥劑對木材行醚化改質（劉正字等，1998a），利用醋酸酐對木材行乙醯化改質（劉正字等，2000a），由其結果得知木材經醚化或乙醯化處理後之尺寸安定性均明顯改善。又醚化及乙醯化木材進行膠合及塗裝試驗時，台灣杉及麻六甲合歡之醚化處理材之膠合強度高於未處理材（劉正字等，1998b），乙醯化處理材之膠合強度值則低於未處理材，然其塗裝後之塗膜光澤度、硬度、耐衝擊性及附著性等多優於未乙醯化材者（劉正字等，2000b）。Matsuda等（1988）以順丁烯二酐（maleic anhydride；MA）及烯丙基二乙醚（allyl glycidyl ether；AGE）與木材反應形成寡聚合酯化木，其硬度隨 MA/AGE 增加而提升，而未與木材發生鍵結之游離寡酯化鍵可藉由高溫、高壓及催化劑之作用而與木材交聯形成網狀組織而提高木材強度。本研究前報（劉正字等，2001）以順丁烯二酐（maleic anhydride）及丙三醇（glycerol）之混合液（MG）對杉木、紅欖木及紅柳桉等試材進行酯化之化學改質處理，由其結果得知以 MG 處理時之加熱反應溫度、時間，及 MG 混合液中酸與醇莫耳比會

影響其改質木材之尺寸安定性改良效果。本研究乃進一步探討經 MG 混合液化學改質後之 MG 處理材之機械強度、膠合性及塗裝性。

## 二、材料與方法

### （一）試驗材料

#### 1. 木材：

杉木（*Cunninghamia lanceolata*，China fir）：取自林業試驗所蓮花池分所之造林疏伐木，約 25 年生。

紅欖木（*Quercus sp.*, red oak）：又稱紅橡木，為市售進口材。

紅柳桉（*Shorea sp.*, lauan）：屬龍腦香科，為市售進口材。

#### 2. 化學藥劑：順丁烯二酐（maleic anhydride）、丙三醇（glycerin）、間苯二酚（resorcinol）、苯磺酸（benzene sulfonic acid）、尿素（urea）、福馬林（formalin）、聚甲醛（paraformaldehyde）、氯化銨（ammonium chloride）。

#### 3. 膠合劑：環氧樹脂膠（epoxy resin adhesive，簡稱 Epoxy，市售協達興業 E-600）、聚醋酸乙烯乳膠（polyvinyl acetate emulsion adhesive，簡稱 PVAc，市售南寶樹脂 300）。

#### 4. 塗料：硝化纖維素塗料（NC lacquer；國豐造漆木工裝潢系列 151 底漆及 154 面漆），

聚胺基甲酸酯塗料 (PU; 德寶塗料之底漆及面漆)。

## (二) 試驗方法

1. 試材備製：將各試驗樹種木材切製成下列規格試驗片。

靜曲試驗：2cm (R)×2cm (T)×32cm (L)  
(CNS 454 號標準, 1995)

硬度試驗：4cm (R)×4cm (T)×4cm (L)  
(CNS 460 號標準, 1995)

膠合及塗裝試驗：2.5cm (R)×1.0cm(T)  
×26 cm(L)。

2. 注入液配製及注入處理：同本研究前報 (劉正字等, 2001), 順丁烯二酐與丙三醇之羧基 (-COOH) 與羥基 (-OH) 莫耳比為 1.1 : 1、1.25 : 1 及 1.5 : 1 等三種, 調配之注入液濃度為 60%, 各爐乾試材先經減壓 (35 mm-Hg) 處理 30min, 隨後於常壓下注入 12hr, 注入材隨後以 140°C 及 160°C 加熱反應 3hr, 或以 180°C 加熱反應 1hr、2hr、3hr, 並以 103±2°C 烘箱乾燥至恆乾。

## 3. 膠合劑之合成與調配

(1) 間苯二酚甲醛膠合劑 (Resorcinol-formaldehyde adhesive; RF)：取 1mole (110g) 間苯二酚於 500mL 分離式四口圓底燒瓶中, 並加入 50g 甲醇為溶劑, 1g 苯磺酸為催化劑, 於反應瓶各接口分別裝上攪拌器、溫度計、冷凝管、分液漏斗及反應瓶內部冷卻器。攪拌並微加熱至約 45°C 使間苯二酚完全溶解, 停止加熱。取相當於 0.65mole 甲醛含量之福馬林置於分液漏斗中, 將福馬林緩慢滴入反應瓶中, 並控制滴入速度使反應液之液溫不超過 80°C, 俟福馬林加入完畢後, 再加熱, 並維持液溫於 80°C 反應 1hr, 冷卻, 以 NaOH 溶液調整 pH 值至 7.0。使用前加入 RF 樹脂液重 10% 之聚甲醛粉末為硬化劑, 硬化劑添加後須經常加以攪拌, 並放置 2hr 後使用。

(2) 尿素甲醛膠合劑 (urea-formaldehyde adhesive; 簡稱 UF)：取相當於 1.8 mole 甲醛之福馬林於 500mL 四口圓底燒瓶中, 以濃度 1N 之 NaOH 溶液調整 pH 值為 8.0~8.2, 加入 1mole 尿素, 於反應瓶各接口分別裝設攪拌器、溫度計、冷凝管及反應瓶內部冷卻器, 攪拌並加熱, 於 20~30min 內升至 85°C, 並維持 15min, 停止加熱, 冷卻至室溫, 以 1N CH<sub>3</sub>COOH 調整 pH 值至 4.9~5.0, 再加熱至 85°C, 並維持溫度反應 60min, 冷卻至室溫, 以 NaOH 調整 pH 至 7.0~7.2。

## 4. 膠合劑之性質測定

(1) 固形分含量：取 1g 膠合劑於鋁箔皿中, 並將其置於熱風循環烘箱, UF 膠及 PVAc 膠以 105±2°C 乾燥 3 hr, RF 膠以 135±2°C 乾燥 1hr, Epoxy 膠以 105±2°C 乾燥 24 hr, 冷卻、稱重、計算其固形分含量。

(2) 黏度：以迴轉式黏度計 (Brookfield Synchro-electric viscometer, Model LVF) 測定之, 單位 cps, 測定溫度 25°C。

(3) pH值：以玻璃電極 pH 計測定 (SUNTEX Microprocessor pH meter 200A)。

(4) 可使用時間：稱取膠合劑 10g 於塑膠杯中, RF 膠及 UF 膠分別添加膠合劑重 10% 之聚甲醛粉末及氯化銨水溶液 (10% 濃度) 為硬化劑, 攪拌均勻後倒入內徑 10cm 之玻璃試管, 並置 25±1°C 水浴中, 至膠合劑不再流動為其可使用時間。Epoxy 膠則取 10g 膠合劑及計算量硬化劑於塑膠杯中, 攪拌至不易攪動且塗佈困難為其可使用時間。

(5) 接觸角：以接觸角測定儀 (Contact-anglemeter CA-D, 協和界面科學株式會社) 測定之。

5. MG 處理材之機械性質測定：試驗項目包含靜曲強度及硬度, 靜曲強度測試採三點中央集中載重之靜曲試驗, 載重速度為每分鐘靜

曲應力不超過  $150\text{kgfcm}^{-2}$ ，並計算其靜曲破壞強度 (MOR) 及靜曲彈性係數 (MOE)，硬度測試時測定其三個切面之硬度值。

6. 膠合強度試驗：膠合前各 MG 處理材之表面以鉋光機將表面加以鉋削平整，鉋削深度為  $1\text{mm}$ 。將調配好之 RF、UF、PVAc 及 Epoxy 膠分別塗佈於各膠合試材，佈膠時採雙面佈膠，每一膠合層佈膠量為  $200\text{gm}^{-2}$ ，以冷壓鉋加壓，紅欖木採用壓力為  $15\text{kgfcm}^{-2}$ ，紅柳桉及杉木則為  $10\text{kgfcm}^{-2}$ ，加壓時間  $24\text{hr}$ ，解壓後於常溫下靜置 3 天以上，並裁切成剪斷面積  $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$  之壓縮剪斷膠合強度試驗片。膠合強度測定時以木材強度試驗機進行之，採用之載重速度為  $2\text{mm}/\text{min}$ ，每一條件試片重複數為 10。各處理條件試材除測定其常態之膠合強度外，以 RF、UF 及 Epoxy 膠合者並測定耐  $60^\circ\text{C}$  水 ( $60^\circ\text{C}$  水浸漬  $3\text{hr}$ ，常溫水  $1\text{hr}$ ，濕潤狀態下測定) 之膠合強度，以 RF 及 Epoxy 膠合者並測定其耐沸水反覆 ( $100^\circ\text{C}$  水浸漬  $4\text{hr}$ ， $60^\circ\text{C}$  烘箱乾燥  $20\text{hr}$ ，再  $100^\circ\text{C}$  水浸漬  $4\text{hr}$ ，常溫水  $1\text{hr}$ ，濕潤狀態下測定) 之膠合強度。

7. 塗料調配與塗裝：NC lacquer 塗料之底漆和面漆分別添加稀釋劑，並以福特 4 號杯調整塗料黏度至  $20\sim 25\text{sec}$  之間，PU 塗料則先將其主劑及硬化劑混合並攪拌均勻，PU 塗料底漆之主劑與硬化劑添加比為  $2:1$ ，面漆之主劑與硬化劑添加比為  $1:1$ ，並加入 PU 塗料專用稀釋劑調整粘度至  $20\sim 25\text{sec}$  之間。各塗裝試驗片表面先經 150 號及 240 號砂紙砂磨，隨後以噴槍進行 NC lacquer 塗料和 PU 塗料之噴塗，噴塗時每一試片之底漆與面漆均採順紋方向噴塗三次，底塗後以 240 號砂紙進行砂磨，然後實施面塗。

8. 塗膜性質之測定

(1) 乾燥硬化時間：以指觸乾燥法測定之，單位為  $\text{min}$ 。

(2) 光澤度：以 Reflectometer 測定之，採用之光源角度為  $60^\circ$ 。

(3) 附著性：以切割刀於塗膜表面切割兩組互相垂直之平行直線，每組平行切割線各為 11 條，使塗膜表面在  $1\text{cm}^2$  內共有 100 個小方格，隨後以透明膠帶 (炎洲) 黏附，並用力撕下，檢查其剝離情形。評價點數愈高者其塗膜受破壞程度愈小，附著性愈佳。

(4) 乾式冷熱循環：各塗裝試驗片先置於  $-20^\circ\text{C}$  之低溫  $2\text{hr}$ ，隨後立即置於  $50^\circ\text{C}$  烘箱  $2\text{hr}$ ，此為一循環，反覆進行 10 個循環，觀察塗膜表面變化，並測定其光澤度保留率。

(5) 濕式冷熱循環：各塗裝試驗片先置於  $-20^\circ\text{C}$  之低溫  $2\text{hr}$ ，隨後立即置入  $50^\circ\text{C}$  之溫水中  $2\text{hr}$ ，此為一循環，反覆進行 10 個循環，觀察塗膜表面變化，並測定其光澤度保留率。

### 三、結果與討論

(一) MG 處理材之機械性質

本研究前報 (劉正字等, 2001) 得知 MG 處理材須經  $180^\circ\text{C}$   $3\text{hr}$  之加熱反應始具較佳之尺寸安定性改良效果, Fujimoto 等 (1987; 1991) 亦認為在未添加催化劑情況下, MG 處理材中游離之羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 與羥基必須在高溫下才能發生反應, 然 Satish (1994) 認為木材加熱至  $120^\circ\text{C}$  會開始產生降解。

表 1 為不同加熱條件 MG 處理材之硬度。由表可知, 經  $180^\circ\text{C}$   $3\text{hr}$  加熱反應之 MG 處理材三切面之硬度均較未處理材提高, 然其它加熱條件, 除紅柳桉經  $180^\circ\text{C}$   $2\text{hr}$  加熱反應者外, 其餘 MG 處理材三切面或其中部分切面之硬度均有較未處理材降低之現象。又在  $180^\circ\text{C}$  加熱條件下, 隨加熱時間延長, 其 MG 處理材之硬度增加, 且高溫短時間加熱之 MG 處理材之硬度大於低溫長時間加熱者。由實驗中亦可發現低溫加熱之 MG 處理材表面

呈黏滯狀態，顯示在較低溫度下 MG 之反應不完全，木材細胞腔或細胞壁保留許多未反應或低分子量物質，故硬度降低。而在足夠之加熱條件下，順丁烯二酐與丙三醇反應形成醇酸樹脂，其末端之羧基並可與木材之羥基間形成完整之三次元網狀結構，因此不但增進其尺寸安定，且可提升木材之硬度。

表 2 為不同酸與醇官能基比 MG 處理材之硬度。三種官能基比之注入材經 180°C、3hr 加熱反應，其 MG 處理材之硬度均較未處理材提高，樹種間比較則以杉木 MG 處理材之增加幅度最大，其弦切面及徑切面之硬度較未處理材增加達 5 倍左右，而橫切面硬度亦提高約 1.5~2 倍。紅櫟木及紅柳桉之弦切面及徑切面

硬度則約可提高 1.5 倍。

表 3 為不同加熱條件 MG 處理材之靜曲強度 (MOR) 及彈性係數 (MOE)。杉木、紅櫟木及紅柳桉 MG 處理材之 MOR 均較未處理材降低，其降低幅度同時受樹種、WPG 值及處理條件所影響。杉木經 140°C 加熱 3hr 後之 MG 處理材之 WPG 高達 70% 以上，然其 MOR 僅未處理材之 46%，160°C 加熱 3hr 及 180°C 加熱 1hr 者之 WPG 亦高達 63.7% 以上，其 MOR 值亦均偏低，然以 180°C 加熱 2hr 及 3hr 者之 MOR 則比加熱 1hr 者大幅提高；紅櫟木經高溫長時間處理者亦有較佳之 MOR；然紅柳桉 MG 處理材則以低溫短時間處理者較佳。

表 1. 不同加熱條件 MG 處理材之硬度

Table 1. Hardness of MG treated woods with various heating conditions.

試材樹種	加熱處理條件		注入率 (%)	WPG (%)	平衡含水率 (%)	硬度 (kgfmm <sup>2</sup> )		
	溫度 (°C)	時間 (hr)				徑切面	弦切面	橫切面
杉木	-	-	-	-	12.7	0.51	0.64	2.52
	140	3	234.2	113.7	6.2	0.41	0.71	0.71
	160	3	212.6	92.7	4.9	0.54	0.52	1.51
	180	1	158.2	68.5	5.2	0.82	0.96	1.82
	180	2	229.8	88.8	5.2	1.04	0.98	1.86
	180	3	209.7	82.3	4.0	2.51	1.76	3.77
紅櫟木	-	-	-	-	8.8	2.15	2.50	5.05
	140	3	84.8	47.8	4.5	0.98	0.95	1.31
	160	3	86.2	45.1	5.0	0.85	0.89	1.42
	180	1	85.1	46.6	4.9	1.14	1.46	1.84
	180	2	86.7	44.5	5.0	2.01	2.28	2.73
	180	3	85.5	39.5	4.3	3.29	2.99	5.46
紅柳桉	-	-	-	-	8.2	1.77	1.94	3.77
	140	3	63.5	33.4	4.5	1.25	1.79	2.24
	160	3	64.1	32.9	4.2	1.18	2.00	2.42
	180	1	64.6	31.8	4.8	2.06	1.48	2.39
	180	2	63.9	30.6	4.4	1.93	2.10	3.97
	180	3	68.4	29.1	3.4	2.35	2.63	6.01

\* M 與 G 之 COOH : OH 官能基比為 1.25 : 1

表 2. 不同官能基比 MG 處理材之硬度

Table 2. Hardness of MG treated woods with different molar ratio of M to G.

試材 樹種	COOH:OH (官能基比)	注入率 (%)	WPG (%)	平衡含水率 (%)	硬度 (kgfmm <sup>2</sup> )		
					徑切面	弦切面	橫切面
杉木	-	-	-	12.7	0.51	0.64	2.52
	1.5 : 1	169.4	57.5	3.7	2.66	3.10	4.78
	1.25 : 1	209.7	82.3	4.0	2.51	1.76	3.77
	1.1 : 1	187.1	62.8	4.0	2.24	2.14	4.69
紅欖木	-	-	-	8.8	2.15	2.50	5.05
	1.5 : 1	73.4	25.0	4.3	3.02	3.80	6.00
	1.25 : 1	85.5	39.5	4.3	3.29	2.99	5.46
	1.1 : 1	75.0	24.0	4.1	3.22	3.29	6.47
紅柳桉	-	-	-	8.2	1.77	1.94	3.77
	1.5 : 1	98.9	42.9	3.4	2.50	2.76	4.62
	1.25 : 1	68.4	29.1	3.4	2.35	2.63	6.01
	1.1 : 1	99.4	40.3	3.3	2.45	2.30	4.39

\*加熱處理條件 180 °C、3 hr

表 3. 不同加熱條件 MG 處理材之靜曲強度 (MOR) 及彈性係數 (MOE)

Table 3. MOR and MOE of MG treated with various heating conditions.

試材樹種	加熱處理條件		注入率 (%)	WPG (%)	平衡含水率 (%)	MOR (kgfcm <sup>2</sup> )	MOE (× 10 <sup>3</sup> kgfcm <sup>2</sup> )
	溫度 (°C)	時間 (hr)					
杉木	-	-	-	-	11.2	684.9	84.1
	140	3	155.1	70.2	4.0	315.6	30.5
	160	3	178.6	68.7	3.8	305.2	39.8
	180	1	122.7	63.7	4.1	349.1	32.2
	180	2	127.9	48.7	3.4	678.4	86.2
	180	3	155.1	54.9	2.2	668.4	98.5
紅欖木	-	-	-	-	6.2	1014.3	106.2
	140	3	47.2	23.4	2.0	673.3	108.7
	160	3	51.5	26.2	1.8	703.3	107.8
	180	1	47.7	21.5	2.1	641.7	105.8
	180	2	49.9	26.4	1.9	668.4	118.1
	180	3	51.1	19.4	1.5	762.6	128.5
紅柳桉	-	-	-	-	7.5	921.8	99.0
	140	3	33.5	14.5	2.6	859.2	103.4
	160	3	30.2	12.6	2.4	854.3	108.3
	180	1	34.9	18.5	2.2	786.2	99.2
	180	2	35.0	13.8	1.8	718.5	101.5
	180	3	38.0	12.9	1.8	716.4	101.7

\* M 與 G 之 COOH : OH 官能基比為 1.25 : 1

又由表 3 可知紅欖木及紅柳桉 MG 處理材之 MOE 提高，杉木以 180°C 加熱 2hr 及 3hr 者之 MOE 提高，加熱溫度 140°C、160°C 者及 180°C 加熱 1hr 者等三種條件 MG 處理材之 MOE 則均大幅下降，顯示 MG 處理過程中除熱效應對木材產生影響外，MG 注入過程對木材之破壞或其在木材中存在之型態亦造成對木材性質之影響。又由其靜曲試驗時之應力變形圖發現，未處理材達比例限界應力後至最大破壞強度所需之時間長，其材料富撓性，然杉木及紅欖木 MG 處理材達比例限界應力後隨即發生材料之破壞，顯示其材質偏向脆性材料之特質，然紅柳桉 MG 處理材之 MOE 值雖高於未處理材，然二者間之應力變形圖則無明顯差異。

表 4 則為不同官能基莫耳比 MG 處理材之 MOR 及 MOE，由表可知經 180°C、3 hr 加熱反應之 MG 處理材之 MOR 值皆較未處理材降低，杉木、紅欖木、紅柳桉之降幅分別在 2~18%、13~27% 及 5~22% 之間，然 MG

處理材之 MOE 值則均較未處理材提高，但不同官能基莫耳比之 MG 處理藥劑間則無一明顯趨勢。

(二) MG 處理材之膠合性

本研究以 UF、RF、PVAc 及 Epoxy 等四種膠合劑進行 MG 處理材之膠合試驗，各膠合劑之性質如表 5 所示，UF、RF 及 Epoxy 膠對不同加熱條件 MG 處理材之表面接觸角如表 6 所示。由表知除 RF 膠對紅欖木 MG 處理材及 Epoxy 膠對杉木 MG 處理材之接觸角增大外，其餘條件 MG 處理材之接觸角多降低，顯示 MG 改質處理可提高 UF、RF 及 Epoxy 膠對木材表面之濕潤性。

表 7 為各不同加熱條件 MG 處理材以 UF、RF、PVAc 及 Epoxy 等四種膠合劑膠合時之常態膠合強度。未經 MG 處理時，四種膠合劑對紅柳桉均有良好之膠合結果，其木破率均達 100%，杉木則以 UF、RF 及 Epoxy 膠較佳，紅欖木以 RF 及 UF 膠合時具良好膠合結果，以 PVAc 及 Epoxy 膠合者則木破率偏

表 4. 不同官能基比的 MG 處理材之靜曲強度 (MOR) 和彈性係數 (MOE)

Table 4. MOR and MOE of MG treated woods with different molar ratio of M to G.

試材樹種	COOH:OH (官能基比)	注入率 (%)	WPG (%)	平衡含水率 (%)	MOR (kgfcm <sup>2</sup> )	MOE (×10 <sup>3</sup> kgfcm <sup>2</sup> )
杉木	-	-	-	11.2	684.9	84.1
	1.5 : 1	166.8	56.0	1.8	558.3	83.6
	1.25 : 1	155.1	54.9	2.2	668.4	98.5
	1.1 : 1	179.9	69.1	1.9	568.3	86.8
紅欖木	-	-	-	6.2	1014.3	106.2
	1.5 : 1	43.6	15.5	1.5	741.4	140.2
	1.25 : 1	51.1	19.4	1.5	762.6	128.5
	1.1 : 1	45.3	15.3	1.6	881.2	143.3
紅柳桉	-	-	-	7.5	921.8	99.0
	1.5 : 1	29.0	11.4	1.8	872.3	120.7
	1.25 : 1	38.0	12.9	1.8	716.4	101.7
	1.1 : 1	26.6	10.4	2.2	833.0	110.8

\*加熱處理條件 180°C、3hr

表 5. 膠合劑之基本性質  
Table 5. The properties of adhesive.

膠合劑種類	固形分含量 (%)	pH	黏度(25°C) (cps)	可使用時間(25°C) (min)
UF	51.0	7.50	110	28
RF	59.6	7.05	125	213
PVAc	57.0	-	>100,000	-
Epoxy	100.0	-	>100,000	118

表 6. 不同加熱條件 MG 處理材之接觸角  
Table 6. Contact angle of MG treated woods with various heating conditions.

試材種類	加熱處理條件*		接觸角 ( ° )		
	溫度 (°C)	時間 ( hr )	RF	UF	Epoxy
杉木	-	-	65	71	89
	140	3	52	51	72
	160	3	63	69	92
	180	1	66	38	95
	180	2	56	43	99
	180	3	58	50	97
紅欖木	-	-	64	65	102
	140	3	57	51	81
	160	3	61	62	86
	180	1	67	65	89
	180	2	68	58	90
	180	3	64	60	89
紅柳桉	-	-	68	72	93
	140	3	63	48	85
	160	3	67	55	91
	180	1	53	69	88
	180	2	46	63	93
	180	3	63	68	91

\*: M 與 G 之 COOH : OH 官能基比為 1.25 : 1



表 7. 不同加熱條件 MG 處理材之常態膠合強度

Table 7. Dry bonding strength of MG treated woods with various heating conditions.

試材種類	加熱處理條件*1		壓縮剪斷膠合強度(kgfc <sup>m</sup> )*2			
	溫度 (°C)	時間 (hr)	RF	UF	Epoxy	PVAc
杉木	-	-	74.4 (99)	80.0 (100)	75.4 (98)	47.1 (61)
	140	3	40.5 (99)	41.8 (70)	43.0 (81)	25.9 (10)
	160	3	42.7 (100)	51.4 (51)	47.5 (87)	24.9 (67)
	180	1	52.4 (90)	48.0 (84)	58.8 (93)	17.0 (37)
	180	2	53.9 (75)	14.5 (49)	53.7 (74)	36.4 (82)
	180	3	45.0 (98)	34.0 (80)	58.4 (95)	19.9 (98)
紅欖木	-	-	133.3 (89)	130.6(100)	88.9 (7)	96.2 (39)
	140	3	56.7 (83)	40.6 (96)	62.0 (63)	42.3 (52)
	160	3	45.8 (88)	55.7 (72)	77.2 (94)	43.2 (8)
	180	1	60.0 (100)	49.9 (45)	90.8 (100)	32.2 (33)
	180	2	103.3 (100)	66.0 (78)	73.2 (100)	46.8 (13)
	180	3	70.3 (75)	53.6 (46)	85.3 (100)	46.7 (37)
紅柳桉	-	-	52.2 (100)	44.8 (100)	50.8 (100)	49.5 (100)
	140	3	37.5 (98)	26.8 (94)	38.2 (99)	30.2 (46)
	160	3	31.0 (92)	28.4 (95)	40.9 (100)	28.3 (24)
	180	1	36.8 (84)	36.1 (84)	53.6 (94)	26.5 (26)
	180	2	37.7 (95)	15.7 (10)	56.5 (100)	38.2 (27)
	180	3	44.6 (90)	16.2 (30)	41.4 (100)	35.3 (59)

\*1: M 與 G 之官能基比為 1.25 : 1

\*2: ( )為木破率，單位 (%)

低。MG 處理材則採用 RF 及 Epoxy 膠者有較佳之膠合效果。杉木 MG 處理材以 RF 及 Epoxy 膠合時有較高木破率，其中 RF 膠膠合者之木破率有達 100% 者，然其強度值均較未處理材明顯降低，顯示杉木試材經 MG 處理後之木材強度大幅降低。紅欖木未處理材以 UF 膠合時膠合強度值 130.6kgfc<sup>m</sup>，木破率 100%，此亦可代表紅欖木之木材剪斷強度約 130kgfc<sup>m</sup>，而其 MG 處理材以 RF 及 Epoxy 膠合時之木破率亦有達 100% 者，然其強度均較未處理材降低，顯示經 MG 處理後之紅欖木亦有木材強度降低之現象，又以 Epoxy 膠合時之木破率均大於未處理材，且部分 MG

處理條件試材之膠合強度與未處理材相當，顯示 Epoxy 對紅欖木 MG 處理材有良好之膠合效果。紅柳桉 MG 處理材亦以 RF 及 Epoxy 膠合者有良好之膠合效果。

表 8 為 MG 處理材之耐溫水及耐反覆煮沸之膠合強度。未經 MG 處理之杉木、紅欖木及紅柳桉以 RF 膠合時均有良好之耐溫水及耐反覆煮沸之膠合強度，其木破率在 99% 以上；以 Epoxy 膠合時則對紅柳桉及杉木效果較佳，紅欖木則強度及木破率均偏低。經 MG 處理之試材，其耐水膠合強度均較未 MG 處理試材降低。杉木 MG 處理材以 RF 膠合時仍有高的耐溫水及耐反覆煮沸之膠合試驗木破

表 8. 不同加熱條件 MG 處理材之耐水膠合強度

Table 8. Wet bonding strength of MG treated woods with various heating conditions.

試材種類	加熱處理條件*1		壓縮剪斷膠合強度(kg <sub>f</sub> cm <sup>-2</sup> )*2				
	溫度 (°C)	時間 (hr)	耐溫水			反覆煮沸	
			RF	Epoxy	UF	RF	Epoxy
杉木	-	-	57.6 (99)	61.3 (96)	52.9 (55)	45.6 (100)	40.0 (68)
	140	3	30.2 (93)	23.6 (61)	2.4 (3)	22.4 (95)	3.6 (13)
	160	3	33.8 (86)	16.8 (44)	5.0 (1)	24.6 (98)	5.3 (15)
	180	1	35.2 (94)	56.0 (63)	0.0 (0)	31.0 (75)	0.0 (0)
	180	2	43.1 (75)	50.5 (65)	0.0 (0)	36.0 (65)	0.0 (0)
	180	3	29.1 (80)	44.8 (58)	4.1 (16)	29.5 (97)	19.0 (31)
紅櫟木	-	-	85.6 (100)	33.2 (0)	46.6 (9)	68.3 (100)	36.4 (1)
	140	3	21.6 (93)	20.1 (28)	17.0 (64)	8.6 (100)	11.3 (13)
	160	3	36.0 (97)	37.6 (8)	2.6 (0)	15.4 (100)	10.3 (23)
	180	1	27.0 (90)	32.0 (44)	3.9 (6)	11.3 (100)	30.5 (70)
	180	2	27.3 (86)	16.6 (49)	15.0 (25)	13.8 (100)	37.9 (73)
	180	3	46.6 (83)	67.6 (85)	1.0 (0)	15.4 (91)	26.9 (27)
紅柳桉	-	-	62.2 (99)	44.1 (100)	39.1 (43)	37.8 (100)	34.9 (100)
	140	3	37.5 (96)	24.1 (81)	0.2 (1)	9.0 (100)	6.7 (59)
	160	3	26.4 (100)	26.5 (80)	1.9 (0)	11.4 (94)	6.4 (39)
	180	1	32.7 (95)	36.6 (23)	3.1 (0)	18.8 (100)	3.9 (12)
	180	2	39.5 (88)	55.4 (100)	0.0 (0)	21.5 (84)	24.1 (84)
	180	3	39.8 (100)	47.4 (99)	0.0 (0)	16.3 (98)	36.1 (92)

\*1: M 與 G 之官能基比為 1.25 : 1

\*2: ( ) 為木破率，單位 (%)

率，以 Epoxy 膠合者則其耐溫水及耐反覆煮沸之膠合強度及木破率均降低，以 UF 膠合者經溫水浸漬後即幾無膠合強度可言。紅櫟木 MG 處理材以 RF 膠合時雖有高的耐溫水及耐反覆煮沸膠合木破率，然其膠合強度低，尤以經反覆煮沸者之木破率雖達 100%，然膠合強度最高僅 15.4kg<sub>f</sub>cm<sup>-2</sup>，顯示紅櫟木 MG 處理材在浸水加熱過程中其木材強度大幅降低。紅柳桉 MG 處理材以 RF 膠合時亦有高木破率，低強度之現象。

### (三) MG 處理材之塗裝性

表 9 為不同加熱條件 MG 處理材以 NC lacquer 及 PU 塗料塗裝時所需之塗膜乾燥硬化

時間。NC lacquer 底漆及面漆對未經 MG 處理試材之塗膜乾燥硬化時間約分別為 7~8min 及 17~20min，經 MG 處理試材所需之塗膜乾燥硬化時間則多略為增加，但與未處理材間差異不大。以 PU 塗料塗裝時，PU 底漆對未經 MG 處理試材之塗膜乾燥硬化時間約為 10~13min，PU 面漆之塗膜乾燥硬化時間則需長達 155~159min，各不同條件 MG 處理材以 PU 底漆塗裝時，紅櫟木 MG 處理材之塗膜乾燥硬化時間略縮短，杉木及紅柳桉則與未處理材相當或略為延長，以 PU 面漆塗裝時則所需之塗膜乾燥硬化時間較未處理試材多略縮短。

又由試驗得知杉木、紅櫟木、紅柳桉之未

表 9. 不同加熱條件 MG 處理材之塗膜乾燥硬化時間

Table 9. The dry hardening time of coatings of MG treated woods with various heating conditions.

試材種類	加熱處理條件*		乾燥硬化時間 (min)			
	溫度 (°C)	時間 (hr)	NC lacquer		PU	
			底漆	面漆	底漆	面漆
杉木	-	-	8	17	10	156
	140	3	10	19	10	120
	160	3	9	17	10	143
	180	1	8	17	11	124
	180	2	8	17	10	145
	180	3	8	18	11	138
紅櫟木	-	-	7	20	13	155
	140	3	11	19	9	153
	160	3	10	18	9	154
	180	1	10	21	10	143
	180	2	10	20	12	152
	180	3	8	20	10	144
紅柳桉	-	-	7	18	12	159
	140	3	9	19	13	156
	160	3	9	19	12	150
	180	1	10	20	12	155
	180	2	10	19	14	160
	180	3	11	16	12	162

\*:M 與 G 之COOH : OH 為 1.25 : 1

處理材光澤度分別為 6.7、6.7、5.1，經 MG 處理後之木材光澤度則分別降低至 3.4、5.6、3.4 以下，然各試材以 NC lacquer 或 PU 塗裝後之光澤度均提高，部分 MG 處理材之塗膜光澤度且高於未處理材之塗膜光澤度，MG 處理材以 NC lacquer 塗裝者之光澤度在 5.0~11.6 之間，以 PU 塗裝者之塗膜光澤度則遠大於以 NC lacquer 塗裝者，其塗膜光澤度則在 58.5~93.5 之間。表 10 為不同加熱條件 MG 處理材經 NC lacquer 或 PU 塗料塗裝後，其塗膜經乾式、濕式冷熱循環試驗後之光澤度保留率。以 NC lacquer 塗裝者經乾式冷熱循環促進劣化後之光澤度保留率在 73.2% 以上，而將各塗裝材以濕式冷熱循環試驗處

理時，未經 MG 處理材之塗膜表面在經第一次循環試驗後即出現白化之現象，且經 10 循環試驗後之光澤度均降低，而 MG 處理材之塗膜光澤度亦有相同之降低現象。以 PU 塗裝者經乾式冷熱循環試驗後之塗膜光澤度保留率在 69.0~118.5% 之間，而經濕式冷熱循環試驗後，各試材均因表面產生白化現象而造成光澤度明顯降低。

表 11 為 MG 處理材之塗膜附著性。以 PU 塗裝者具優異之塗膜附著性，其所塗裝之未經 MG 處理材及各不同條件 MG 處理材在未經促進劣化處理前之附著性均為最高等級 (10)，經乾式冷熱循環後亦多維持在最高等級，經濕式冷熱循環處理後除部分杉木試材

表 10. 不同加熱條件 MG 處理材之塗膜光澤度保留率

Table 10. Gloss retention of coating films of MG treated wood with various heating conditions.

試材種類	加熱處理條件*		光澤度保留率 (%)			
			NC塗裝材		PU塗裝材	
	溫度 (°C)	時間 (hr)	乾式冷熱 循環處理	濕式冷熱 循環處理	乾式冷熱 循環處理	濕式冷熱 循環處理
杉木	未處理材		102.1	72.6	97.9	91.7
	140	3	84.3	109.4	98.6	43.8
	160	3	73.2	69.4	99.1	91.3
	180	1	100.0	90.0	112.7	64.7
	180	2	102.3	84.3	102.5	89.6
	180	3	84.5	65.3	85.9	76.6
紅欖木	未處理材		87.4	57.8	99.3	70.4
	140	3	101.1	63.3	92.7	65.9
	160	3	83.0	73.7	69.0	79.5
	180	1	85.5	98.5	94.2	77.1
	180	2	90.0	93.2	94.5	37.9
	180	3	93.3	110.0	89.5	77.7
紅柳桉	未處理材		102.0	67.1	118.5	85.7
	140	3	97.7	63.5	94.9	60.5
	160	3	94.3	68.3	104.8	44.2
	180	1	104.0	70.7	95.9	71.0
	180	2	112.7	77.8	93.9	79.7
	180	3	87.7	70.0	87.7	81.1

\*:M 與 G 之 COOH : OH 為 1.25 : 1

附著性降低外，各條件紅柳桉及紅欖木試材能仍維持 10 之最高等級。以 NC lacquer 塗裝者，未行促進劣化前杉木及紅柳桉以 MG 處理材有較佳之附著性，紅欖木則以未經 MG 處理材較佳；經乾式及濕式冷熱循環促進劣化試驗後，未經 MG 處理材之塗膜附著性等級降至 0，已幾無附著性存在，經 MG 處理之杉木及紅柳桉則多可維持 2 至 4 等級之附著性，紅欖木則無附著性存在或僅等級 2，然綜合其結果可知以 NC lacquer 塗裝時，MG 處理材之附著性較未處理材佳。

#### 四、結論

1. 各不同酸與醇官能基比之 MG 處理材經

180°C、3hr 加熱反應處理後之硬度均較未處理材提高，其它加熱條件 MG 處理材之硬度則多較未處理材降低。又在 180°C 加熱條件下，隨加熱時間延長，其 MG 處理材之硬度增加。

2. MG 處理材之 MOR 均較未處理材降低，其降低幅度同時受樹種、WPG 值及處理條件所影響。MOE 則依樹種而異，紅欖木及紅柳桉 MG 處理材之 MOE 提高，杉木以 180°C 加熱 2hr 及 3hr 者 MOE 提高，其餘加熱條件之 MOE 均降低。

3. MG 處理材膠合時以 RF 膠及 Epoxy 膠有較佳之膠合效果，然由於 MG 處理材本身之木材剪斷強度降低，其膠合試材雖有高木破

表 11. 不同加熱條件的 MG 處理材之附著性

Table 11. The crosscut adhesion of coatings of MG treated woods with various heating conditions.

試材種類	加熱處理條件* <sup>1</sup>		附著性* <sup>2</sup>					
			NC lacquer			PU塗裝材		
	溫度 (°C)	時間 (hr)	塗裝材	乾式冷熱 循環處理	濕式冷熱 循環處理	塗裝材	乾式冷熱 循環處理	濕式冷熱 循環處理
杉木	-	-	6	0	0	10	10	0
	140	3	8	2	0	10	10	6
	160	3	8	4	2	10	10	10
	180	1	8	4	0	10	10	10
	180	2	6	4	4	10	10	8
	180	3	6	2	0	10	10	10
紅欖木	-	-	10	0	2	10	10	10
	140	3	10	0	0	10	10	10
	160	3	8	0	2	10	8	10
	180	1	8	2	0	10	10	10
	180	2	6	2	2	10	10	10
	180	3	6	0	2	10	10	10
紅柳桉	-	-	4	0	0	10	10	10
	140	3	10	2	2	10	10	10
	160	3	6	4	4	10	10	10
	180	1	6	6	2	10	10	10
	180	2	4	2	4	10	10	10
	180	3	10	2	2	10	10	10

\*<sup>1</sup>: M 與 G 之 COOH : OH 為 1.25 : 1

\*<sup>2</sup>: 單位為評價點數

率，但其常態及耐水膠合強度值均較未處理材降低。

4. 木材經 MG 處理後之光澤度均降低，以 NC lacquer 或 PU 塗料塗裝後之光澤度則可提高，其中 PU 塗裝者之光澤度遠大於 NC lacquer 塗裝者，且其塗膜具優異之附著性，各不同條件 MG 處理材經乾式及濕式冷熱循環試驗後之附著性均維持最高等級。以 NC lacquer 塗裝者之附著性較低，但其對 MG 處理材在促進劣化試驗前後之附著性均高於未經 MG 處理者。

劉正字（1997）木材尺寸安定化的方法。木質建材 2:47-50。

劉正字、李文昭、林福元（1998a）木材之化學改質及其膠合性之研究（I）不同醃化處理對木材尺寸安定性及力學性質之影響。林產工業 17(2):305-320。

劉正字、李文昭、林福元（1998b）木材之化學改質及其膠合性之研究（II）不同醃化處理材之膠合性。中興大學實驗林研究彙刊 20(2):17-25。

劉正字、李文昭、徐麗珠（2001）順丁烯二酐/丙三醇處理材之尺寸安定性。林業研究季刊 23(1):69-82。

## 五、引用文獻

- 
- 劉正字、李文昭、夏以淳 (2000a) 木材之化學改質及其膠合性之研究 (III) 乙醯化處理對木材尺寸安定性及力學性質之影響。林產工業 19(2):229-240。
- 劉正字、李文昭、夏以淳 (2000b) 木材之化學改質及其膠合性之研究 (IV) 不同乙醯化處理材之膠合性及塗裝性。林業研究季刊 23(3):27-36。
- Fujimoto, H., Anazawa, T. and Yamagishi, K. (1987) The production of antishwelling particleboard treatment with maleic acid/glycerol mixture. *Mokuzai Gakkaishi* 33(7):610-612.
- Fujimoto, H., Anazawa, T., Ohmiya, Y. and Yamagishi, K. (1991) Dimensional stability of a maleic acid-glycerol (MG) treated particleboard - effect of MG contents and hot-press temperature. *Mokuzai Gakkaishi* 37(5):456-461.
- Matsuda, H., Ueda, M. and Mori, H. (1988) Preparation and crosslinking of oligoesterified woods based on maleic anhydride and allyl glycidyl ether. *Wood Sci. Technol.* 22:21-32.
- Rowell, R.M., Tillman, A.M. and Liu Z. (1986) Dimensional stabilization of flakeboard by chemical modification. *Wood Sci. Technol.* 20:83-95.
- Satish, K. (1994) Chemical Modification of Wood. *Wood and Fiber Sci.* 26(2):270-280.
- Yoshitaka, K., Okano, T. and Ohta, M. (1998) Vibrational properties of Sitka spruce heat-treated in nitrogen gas. *Mokuzai Gakkaishi* 44:73-77.