

木材殘料之液化及其應用¹

— 杉木木材液化及液化木材膠合劑製備

李文昭² 劉正字³ 侯家翔⁴

【摘要】 本研究旨在探討杉木木材在酚液體中以酸為催化劑進行液化處理之條件及其效果，實驗變因包含酚／木材之重量比、催化劑種類及添加量、木粉之粒徑大小及液化處理之時間等，並探討此液化木材全量應用於膠合劑製備之可行性。由試驗結果得知，催化劑種類及反應溫度為影響液化效果之主要因素。以 H₂SO₄ 為催化劑者，在催化劑添加量 5 %，經 130 °C 之液化溫度處理 60 min 時，其木粉已幾可完全溶解。以 HCl 為催化劑者在 110 °C 之液化溫度下亦有良好之液化效果，在 130 °C 之液化溫度下則殘渣率明顯偏高，且其液化效果受木粉粒徑之大小所影響。木粉在酚液體中進行液化反應時有部分酚與木材產生結合。以 H₂SO₄ 為液化催化劑之液化杉木與甲醛反應所製備膠合劑 (S-5-60及S-5-90) 有較高粘度，較短膠化時間，其 DSC 熱分析圖具有低溫側明顯且狹窄之放熱峰及高溫側微小而平緩之放熱峰，以 HCl 為液化催化劑之 C-10-60 則粘度較低，膠化時間較長，且僅有一寬廣之放熱峰。C-10-60 膠在 135 °C 及 145 °C 熱壓溫度下均有良好之合板常態及耐水膠合強度，S-5-60 及 S-5-90 之膠合效果則較差，且其膠合強度受熱壓條件所影響。

【關鍵字】 木材殘料、液化木材、酚化作用、液化木材膠合劑

Liquefaction of Wood Residues and Its Utilization¹

— Liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* and Preparation of Liquefied Wood Adhesives

Wen-Jau Lee² Cheng-Tzu Liu³ Chia-Hsiang Hou⁴

【Abstract】 This study investigated the condition of liquefaction of China fir (*Cunninghamia lanceolata*) in phenol by acid as catalyst. The variance changed in this study including weight ratio of phenol to wood, kind and amount of catalyst, dimension of wood flour and time of liquefaction. The feasibility of adhesives prepared from liquefied wood was investigated too. Kind of catalyst and temperature of reaction were the most important factors influenced the effect of liquefaction. If H₂SO₄ was used as catalyst with

1. 本研究為行政院國科會補助之專題研究計畫(NSC.89-2621-Z-005-003)

This project was sponsored by the National Science Council, R.O.C.[Grant number (NSC.89-2621-Z-005-003)]

2. 國立中興大學森林學系副教授

Associate Professor, Department of Forestry, NCHU.

3. 國立中興大學森林學系教授

Professor, Department of Forestry, NCHU.

4. 國立中興大學森林學系研究生

Graduate Student, Department of Forestry, NCHU.

5 % concentration in phenol, wood flour would almost fully dissolved after 60 minutes of liquefaction with reaction temperature of 130 °C. If HCl was used as catalyst, it had good liquefaction efficiency at reaction temperature of 110 °C but bad at 130 °C, its efficiency would depend on the particle dimension of wood flour. Partialness of phenol would combine with wood after the reaction of liquefaction. Adhesives prepared from liquefied wood that used H₂SO₄ as catalyst, e.g. S-5-60 and S-5-90, had higher viscosity and shorter gel time. They appeared two exothermic peaks in their DSC thermogram, one at lower temperature with sharp and narrow shape, the other at higher temperature with small and broad shape. Adhesive prepared from liquefied wood that used HCl as catalyst, C-10-60, had lower viscosity and longer gel time. It appeared only one exothermic peak with flat and broad shape in DSC thermogram. Plywood made with C-10-60 and hot-pressed both at 135 °C or 145 °C had good dry and wet bonding strength. But plywood made with S-5-60 and S-5-90 were not so good as C-10-60, and their bonding strength was effected by the condition of hot pressing.

[Key words] Wood residue, Liquefied wood, Phenolation, Liquefied wood adhesive.

一、前言

森林為調節大氣環境、涵養水資源之最佳屏障，但森林覆蓋面積之急速減少已影響到人類未來之生存環境，因此保護森林之呼聲日益高漲。台灣地屬山高水急，森林之被覆對國土保安更加重要。然木材為人類生活中所不可或缺者，且對森林適度之撫育更新有助於發揮森林對環境調節之機能，因此對森林做適度之伐採，並對木材做充分而有效之利用為林產工業界努力之目標。為達成對木材資源之充分利用，將木質原料經一次加工製作成各類木質板材再加以應用為現今及未來木材利用之主要方向，然此類木質板材製造時所使用之膠合劑為石化工業產物，而此石化產物過度之生產將進一步加速地球生態環境之惡化，且隨石油資源日益缺乏，其價格將隨之高漲。木材為一再生性天然資源，若能對其疏伐中小徑木，木材加工過程中之邊皮材、鋸屑、鉋花等殘料做更有效利用，則對地球環境之保護將有莫大之貢獻。將木材經液化處理再應用於木材膠合劑、成型材料、發泡體等高附加價值材料之開發、製備，不但可充分利用木材資源，且可降低對石化工業之依賴。在國外已有學者對木材及樹

皮在酚液體中之液化反應及其應用進行探討，Alma 等將液化木材與甲醛反應而做為成型材料 (Alma *et al.*, 1996)，Kurimoto 則探討不同樹種木材在多元醇中之液化效應 (Kurimoto *et al.*, 1999)，Lin 等探討木材及木質素於酚液中液化之機制及其液化木材之流動特性 (Lin *et al.*, 1994; 1997)，Mitsunaga 等利用 BF₃ 為催化劑將樹皮或單寧在酚液體中加以液化並製備木材膠合劑 (Mitsunaga *et al.*, 1995)，Pu 及 Shiraishi 將木材於酚液體中以高溫、高壓進行液化處理 (Pu and Shiraishi, 1993; 1994)，Santana 等則將樹皮或單寧在酚液中液化處理後再製造木材膠合劑 (Santana *et al.*, 1995; 1996)，Sano 以溶解木質素製備 RF 膠 (Sano and Yamane, 1987)。筆者等亦曾以台灣相思樹及杉木之樹皮為材料，將其於酚液體中行液化處理，並將液化後之樹皮與甲醛反應製備液化樹皮膠合劑 (李文昭, 1998; 李文昭、劉正字, 2001)，並將其實際應用於木質板材之製造 (李文昭、劉正字, 2002)。而木材與樹皮之組成成分並不盡相同，樹皮中有較高的木質素含量，纖維素含量則較低，部分樹種之樹皮並有豐富的單寧成分，然木材之組成成分中則

以纖維素含量較高，木質素則相對較低，且少有單寧成分，因此其液化處理之可行性與條件，及其液化後之應用條件與樹皮可能不同。本研究乃探討杉木木材在酚液體中以酸為催化劑進行液化處理之條件，及其製備木材膠合劑之可行性。

二、材料及方法

(一) 試驗材料：

1. 化學藥品：鹽酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、酚(phenol)、福馬林(formalin)、氫氧化鈉(NaOH)、甲醇(methanol)。
2. 木材：杉木 (*Cunninghamia lanceolata*, China fir)
3. 單板：紅柳桉 (*Shorea spp.*; lauan)

(二) 試驗方法：

1. 木粉之準備及前處理：將杉木木材氣乾，以磨粉機在 2 mm 之篩網下研磨成木粉，部份木粉並依其粒徑大小加以篩分，各木粉行液化處理前置於 60 °C 之真空烘箱中乾燥以去除水分。
2. 木材之液化處理：取定量酚於四口分離式圓底玻璃反應瓶中，反應瓶各口分別裝上攪拌器、溫度計、冷凝管，另一口則留供添加藥品及採取試樣用，攪拌並加熱至 110 °C，隨後滴入定量之 H₂SO₄ 或 HCl 為催化劑，並將計算量之乾燥木粉逐漸加入反應瓶中，至木粉添加完畢，維持反應液溫度 110 °C 或升溫至 130 °C，並維持溫度至反應終了。液化反應時酚/木粉之重量比為 3/1、2.5/1 及 2/1，催化劑添加量為酚使用重量之 5~15%，液化反應時間為 60 或 90 min。至設定之反應時間時將反應液冷卻，取約 5 g 樣品精稱之，以 100 ml 之甲醇稀釋，並以 G3 玻璃濾杯過濾，其殘留物以 103~105 °C 之電熱烘箱乾燥至恆重，計算各樹皮反應液中未液化之殘渣量。另取少量樣品置 135 °C 之電熱烘箱乾燥至恆重，並依下式計算其不

揮發分、結合酚及自由酚含量。

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

$$\text{結合酚含量(\%)} = \text{不揮發分(\%)} - \text{液化時木粉佔有重(\%)}$$

$$\text{自由酚含量(\%)} = \text{液化時酚佔有重(\%)} - \text{結合酚含量(\%)}$$

3. 液化木材膠合劑之合成：將未經篩分之杉木木粉於酚液體中以 H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑行液化處理，所得之液化杉木全量應用於膠合劑之製備。液化木材膠合劑合成時，以酚/甲醛之莫耳比 1.0/1.8，NaOH/酚之莫耳比 0.6/1.0 為計量標準，先稱取計算量之液化木材、福馬林及 1/3 量之 NaOH 溶液（濃度 30%）於反應瓶中，於 30 min 內將反應液加熱至 85 °C，並維持溫度反應 10 min，隨後以分液漏斗逐漸滴入剩餘之 NaOH 溶液，並控制反應液溫度為 85 °C，至 NaOH 溶液添加完畢後，維持反應溫度 85 °C，並持續加熱反應 1 hr，反應過程中於 1/3 量 NaOH 添加完畢時（反應第一階段），及全部 NaOH 添加完畢之持溫階段每隔 20 min（反應第二階段至第五階段）取少量樣品，以 5°C 冰水急速冷卻，供熱硬化性分析用，其餘反應液則於合成反應時間終了時，冷卻，並測定其樹脂液之性質。
4. 合成脂液之性質測定：固形分含量、黏度、pH 值及 135 °C 下之膠化時間。
5. 合成樹脂熱硬化性分析：將各反應階段所採取之樣品以熱示差掃描卡量 (Perkin-Elmer DSC-7) 測定其熱硬化性，採用之樣品盤為內部可承受 24 大氣壓之大容量 O—環密封不銹鋼盤，試樣重約 20 mg，精稱之，加熱槽內部氣流為氮氣，測定溫度 30~225 °C，升溫速度 10 °C/min。
6. 膠合強度測定：採用合板引張膠合強度測定法，以柳桉單板為試材製造三層合板，中板厚 2 mm，面底板厚 1 mm，佈膠時採單面佈

膠，每一膠合層佈膠量約 200 g/m²，佈膠後冷壓放置 10 min，熱壓時溫度 135 °C 及 145 °C，熱壓時間 3.5 min 及 5 min，壓力 10 kg/cm²，各板材放置溫度 20 °C，相對濕度 60 % 之恆溫恆濕室一週以上，膠合試驗片之剪斷面積為 2.5 cm×1.3 cm，以木材強度試驗機依 CNS 1349 號標準“普通合板”測定其常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水之引張抗剪膠合強度及木破率。

三、結果與討論

筆者等（李文昭，1998；李文昭、劉正字，2001）曾探討杉木及相思樹樹皮在酚液體中以酸為催化劑行液化處理之效果，由其結果得知，液化時酚與樹皮粉之重量比應在

3/1 以上，酚在樹皮液化過程可與樹皮產生結合，而樹種及液化條件將影響樹皮在酚液體中之液化效果，其中以催化劑種類為影響樹皮液化之最重要因素。本研究以杉木木材為試驗材料，探討木材在酚液體中以 HCl 及 H₂SO₄ 為催化劑之液化條件及其液化效果。由其結果得知杉木木粉進行液化處理時，酚/木粉之重量比亦需在 3/1 以上。以 H₂SO₄ 為催化劑，而酚/木粉之重量比 2.5/1 及 2/1 者在 130 °C 之液化反應過程中雖可形成液體狀態，但反應終了將其冷卻至 100°C 時其液化木材即形成凝固狀。以 HCl 為催化劑者，酚/木粉之重量比 2.5/1 者在液化過程即呈不具流動性之渣狀物，重量比 2/1 者更於反應過程中即形成焦炭狀。表 1 為不同粒徑大小之

表 1. 杉木木材之液化效果
Table 1. Liquefaction effect of China fir wood.

催化劑 種類	添加量		液化條件		木粉 規格 (mesh)	殘渣率(%)		液化木材中		
	(%)	重量比	溫度 (°C)	液化 時間 (min)		對液化 木材重	對原木 材重	不揮發 分含量 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)
H ₂ SO ₄	5	3/1	130	60	混合	0.05	0.21	80.2	56.1	16.2
					粗	0.18	0.76	74.8	50.7	21.6
					中	0.04	0.17	73.7	49.6	22.7
					細	0.05	0.19	78.4	54.3	18.0
	5	3/1	130	90	混合	0.05	0.22	75.7	51.6	20.7
					粗	0.06	0.23	74.1	50.0	22.3
					中	0.04	0.16	74.5	50.4	21.9
					細	0.05	0.19	78.4	54.3	18.0
HCl	10	3/1	130	60	混合	5.50	23.66	38.6	15.3	54.5
					粗	11.69	50.25	25.7	2.5	67.3
					中	10.12	43.53	35.4	12.2	57.6
					細	7.10	30.54	47.1	23.9	45.9
	12	3/1	110	60	混合	0.15	0.64	45.8	22.9	45.9
					混合	0.76	3.33	50.0	27.1	41.7
				90	混合	0.15	0.66	53.4	30.9	36.5
					混合	0.86	3.84	49.7	27.2	40.2

杉木木粉在酚/木粉重量比 3/1，並以 H₂SO₄ 或 HCl 為催化劑，在不同條件下之液化效果。其中木粉並依其粒徑大小加以區分為粗、中、細三種規格，篩分時無法通過 30 mesh 篩網者為粗粒徑木粉，通過 30 mesh 但無法通過 100 mesh 者為中粒徑木粉，通過 100 mesh 者則通稱細粒徑木粉。由表得知催化劑種類為影響液化效果之最主要因素，以 H₂SO₄ 為催化劑者，其添加量雖僅酚使用重量之 5%，然經 130 °C，60 min 之液化反應後，其木粉幾可完全溶解。以 HCl 為催化劑者在 110 °C 之加熱溫度下亦有良好之液化效果，經 60 min 液化反應後之殘渣率僅約 0.65%，然液化時間延長至 90 min 之殘渣率反略為升高，此可能因木材在酚液體中行液化反應時，酸催化劑之存在雖可促使木質素或纖維素於液化反應過程中產生降解作用，降低其分子量，而有利於酚連結而使其具備酚液中之溶解性，然在酸性下較長之反應時間將促使部份木質素產生再縮合作用而使其殘渣量又提高。而以 HCl 為催化劑，並在 130 °C 下進行液化反應者，其殘渣率明顯偏高，液化效果差，且其液化之效果受木粉粒徑之大小所影響，此可能因 HCl 之低沸點使其在 130 °C 之液化反應溫度下有很強之蒸氣壓，其氯化之 HCl 不及冷凝回流而蒸散逸失，致反應系統中酸催化劑之存在量不足，故液化

效果不佳。

將液化木材加熱乾燥時，其不揮發分中包含原添加之木粉及與木粉結合之酚，在催化劑添加量 5、10、12 及 15% 之液化條件下，其木粉佔整個反應液之重量比分別為 24.1%、23.3%、22.9% 及 22.5%，然表 1 中各液化木材之不揮發分含量均大於此值，顯示有部分酚在液化過程中與木材產生結合，故在加熱乾燥中未揮散而提高其不揮發分含量。兩種催化劑比較，以 H₂SO₄ 為催化劑者其與木材結合之酚較多，液化木材中不揮發分含量在 73.7~80.2% 之間，將液化反應時間由 60 min 延長為 90 min 對不揮發分含量之增加並無效果。以 HCl 為催化劑者之不揮發分含量均較以 H₂SO₄ 為催化劑者低，且加熱溫度 130 °C 者之不揮發分含量較加熱溫度 110 °C 者低。又以 HCl 為催化劑者之不揮發分含量明顯受木粉粒徑所影響，在 130 °C 之加熱溫度下粗粒徑者之不揮發分含量為 25.7%，而在相同液化條件下，細粒徑者之不揮發分含量可提高至 47.1% 之間。若將液化木材中之酚依其存在型態區分為結合酚及自由酚時，以 H₂SO₄ 為催化劑者其液化木材中結合酚可達 49.6% 以上，以 HCl 為催化劑者則在 30.9% 以下，其中以 110 °C 加熱反應者之結合酚含量較以 130 °C 加熱反應者高。

表 2 為杉木於酚液體中行液化處理後，

表 2. 液化杉木膠合劑之性質

Table 2. Properties of liquefied China fir wood adhesives.

膠合劑 代號	液化處理條件			膠合劑性質			
	催化劑 種類	催化劑 添加量 (%)	液化時間 (min)	固形分 含量 (%)	pH	粘度 (cps)	膠化時間 (min)
S-5-60	H ₂ SO ₄	5	60	44.2	11.67	600	8.8
S-5-90	H ₂ SO ₄	5	90	42.2	11.77	375	6.5
C-10-60	HCl	10	60	45.9	11.54	80	22.1

其液化木材所製備膠合劑之性質。以 H_2SO_4 為催化劑之液化木材所製備膠合劑有較高之粘度，較短之膠化時間，液化處理時間 60 min 者，其膠液粘度 600 cps， 135°C 下之膠化時間 8.8 min，液化處理時間 90 min 者之膠液粘度 375 cps，膠化時間 6.5 min。而以 HCl 為液化催化劑者之膠液粘度 80 cps，膠化時間則需 22.1 min。以 H_2SO_4 為液化催化劑者可能因其酸強度較高，在液化過程中造成部份已降解之木質素產生再縮合反應而較高分子量之縮合木質素，此較高分子成分之存在導致其製備之膠合劑有較高之粘度，且此類分子成分間一但產生架橋連接，將使其分子量急劇增大而呈現膠化狀態，故有較短之膠化時間。

表 3 為三種液化杉木膠合劑之 DSC 熱硬化性分析結果，圖 1 則為其 DSC 熱分析之比較圖。其中 S-5-60 及 S-5-90 兩種膠合劑具有相似之熱分析圖譜，而與 C-10-60 明顯不同。以 H_2SO_4 為液化催化劑之 S-5-60 及 S-5-90 在熱硬化過程中出現兩個放熱峰，在較低溫側為一明顯但狹窄之放熱峰，此放熱峰最高溫度為 130.0°C ，在 145°C 附近則有另一平緩且不明顯之放熱峰，而以 HCl 為催化劑之 C-10-60 則僅出現一較平坦之放熱峰，其放熱峰最高溫在 148.6°C 。熱硬化時起始反應溫度(onset)則以 C-10-60 較低，為 103.5°C ，而 S-5-60 及 S-5-90 之反應則起始於 126.7°C 及 127.1°C 。此顯示 C-10-60 中含有較複雜之成分或較不均勻之分子量分佈，其膠合劑組成成分中含有低分

子量成分或反應活性較大之物質，因此有較低之熱硬化起始反應溫度溫度，且含有較高分子量成分或反應活性較小之物質，其須較高之溫度以促其反應，故最高放熱峰溫度向高溫側偏移。兩種催化劑液化木材所製備膠合劑之硬化反應熱及放熱峰高度亦明顯不同，硬化反應熱乃表現各膠合劑在熱硬化過程中所進行架橋反應之量，以 HCl 為催化劑之 C-10-60 之硬化反應熱為 142.082 J/g ，而以 H_2SO_4 為液化催化劑之 S-5-60 及 S-5-90 僅分別為 53.016 J/g 及 45.145 J/g ，然其放熱峰高度為 1.631 w/g 及 1.595 w/g ，較之 C-10-60 之 0.572 w/g 大約 3 倍，顯示 C-10-60 在 DSC 熱硬化過程中進行較多之反應，故有較高之放熱量。

圖 2 及圖 3 則分別為 S-5-60 及 C-10-60 在不同合成階段所採取膠液之 DSC 熱分析圖。一般酚類物質與甲醛作用時之反應包含第一階段之加成反應及第二階段之聚縮合反應，而此二反應均為放熱反應，圖 2 中 S-5-60 在合成各階段所採取樣品均出現兩放熱峰，然低溫側之加成反應放熱峰較高溫側之聚縮合反應放熱峰陡峭明顯，此現象至反應第五階段仍明顯存在，顯示以 H_2SO_4 為液化催化劑之液化木材與甲醛之反應性低，其膠液在反應終了時仍有大量未完成之加成反應，且其膠液在熱硬化過程中僅進行低度之聚縮合反應，由此亦可推論表 2 中 S-5-60 所具備之較高粘度及較短膠化時間，應為其膠液中存在部份較高分子量之液化木材，致使其呈現出較高粘度，而此高分子部

表 3. 液化杉木膠合劑之熱硬化性

Table 3. Heat-setting properties of liquefied China fir wood adhesives.

膠合劑 代號	取樣時之 反應階段	最高放熱峰 溫度($^\circ\text{C}$)	硬化反應熱 (J/g)	放熱峰高度 (w/g)	熱硬化起始 反應溫度($^\circ\text{C}$)
S-5-60	5	130.0	53.016	1.631	126.7
S-5-90	5	130.0	45.145	1.595	127.1
C-10-60	5	148.6	142.082	0.572	103.5

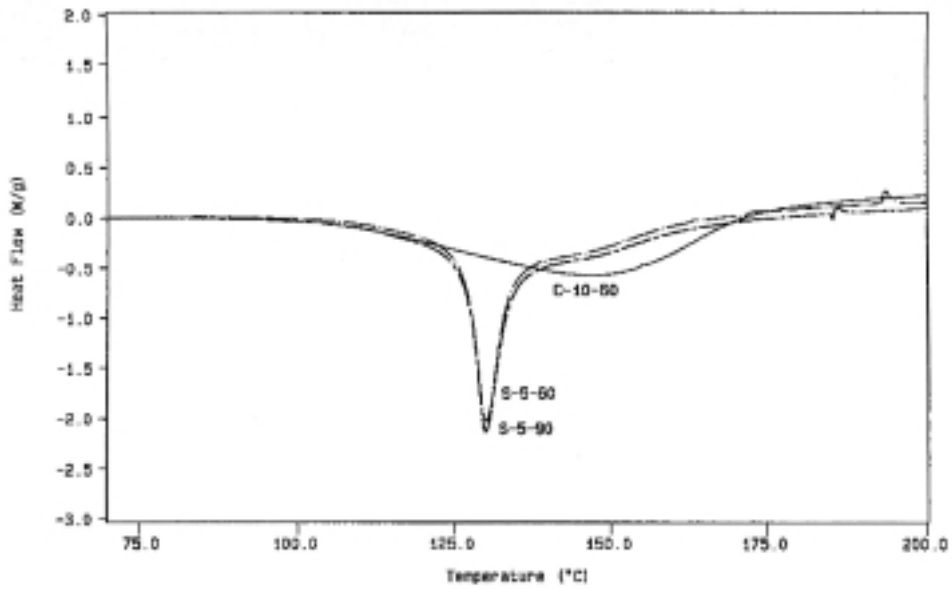


圖 1. 不同液化杉木膠合劑之 DSC 熱分析圖
Fig. 1. DSC thermograms of various liquefied China fir wood adhesives.

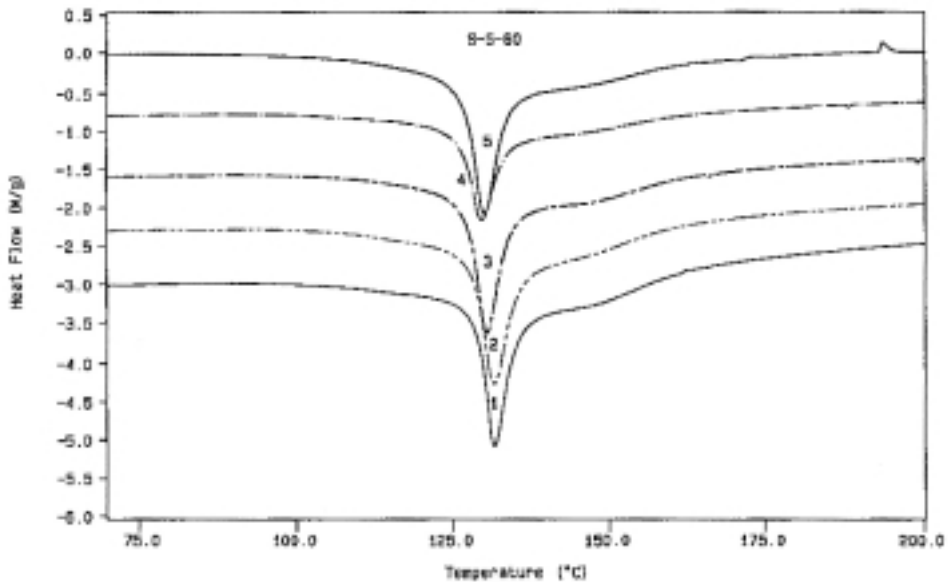


圖 2. S-5-60不同合成階段膠液之 DSC
Fig. 2. DSC thermograms of S-5-60 at various time of adhesive synthesis.
(1 為合成反應時 1/3 量 NaOH 添加完畢所取得樣品、2~5 為全部 NaOH 添加完畢，分別在加熱反應時間 0、20、40 及 60 min 所取得樣品)

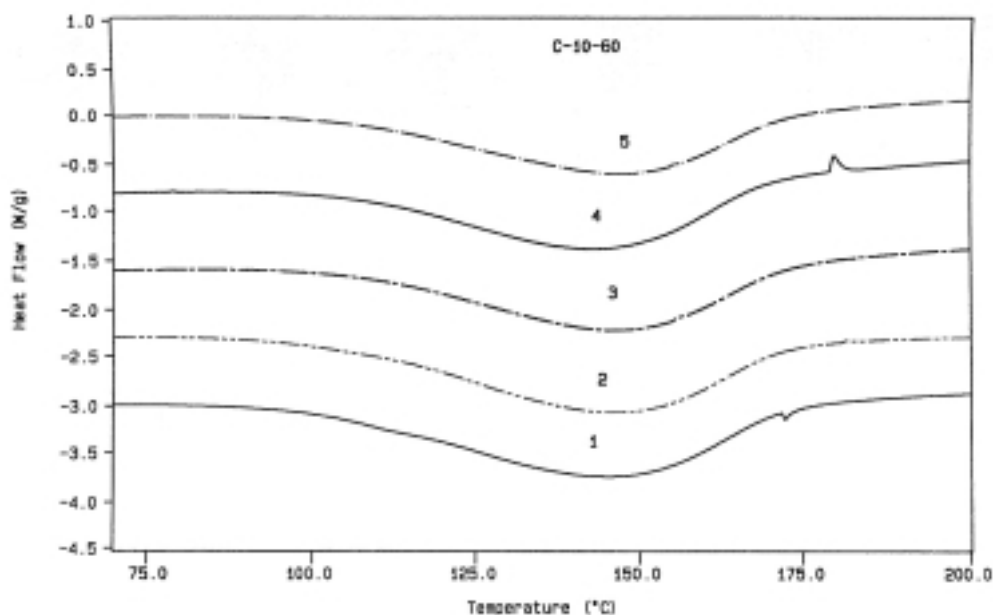


圖 3. C-10-60 不同合成階段膠液之 DSC

Fig. 3. DSC thermograms of C-10-60 at various time of adhesive synthesis.

(1 為合成反應時 1/3 量 NaOH 添加完畢所取得樣品、2~5 為全部 NaOH 添加完畢，分別在加熱反應時間 0、20、40 及 60min 所取得樣品)

發生架橋連結時將使膠液之局部分子量大幅增加而使膠液呈膠化狀態。圖 3 之 C-10-60 在反應各階段所採取之樣品在熱硬化過程中則均只出現一放熱峰，由前述表 2 知其有較低之熱硬化起始反應溫度，但最高放熱峰溫度在 148.6 °C，此溫度與 S-5-60 之第二放熱峰溫度相近，由此可推斷以 HCl 為液化催化劑之液化木材與甲醛之加成反應較快速，在反應初期已完成大部分之加成反應，且在硬化過程中有較高程度之架橋反應發生。

表 4 為三種液化杉木膠合劑之合板膠合強度，以 HCl 為液化催化劑之液化木材與甲醛反應所製備之 C-10-60 有良好之膠合強度，在 135 °C 及 145 °C 之熱壓溫度下，其常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水膠合強度均遠大於 CNS 1349 號標準中所要求之 7 kgf/cm²。以 H₂SO₄ 為液化催化劑之液化木材與甲醛反應所

製備之 S-5-60 及 S-5-90 之膠合效果則較差，且其膠合強度受熱壓條件所影響，在 145 °C 之熱壓溫度下，其常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水膠合強度亦可達 7 kgf/cm²之要求標準，然其膠合強度值明顯低於 C-10-60 所膠合者，在 135 °C 熱壓溫度下之膠合強度則進一步受熱壓時間影響，熱壓時間 3.5 min 者之耐水膠合強度偏低，延長熱壓時間至 5 min 則可提高其膠合強度。此兩種不同催化劑液化木材所製備膠合劑膠合性能之差異與前述膠合劑熱硬化性分析所得結果吻合，亦即以 H₂SO₄ 為液化催化劑者其膠液在硬化過程中所進行之聚縮合架橋反應程度低，致其耐水膠合強度較差。

四、結論

1. 杉木木粉在酚液體中進行液化反應時，催化

表 4. 液化杉木膠合劑之合板膠合強度

Table 4. Bonding strength of plywood made with liquefied China fir adhesive.

膠合劑 代號	熱壓溫度 (°C)	熱壓時間 (min)	合板引張膠合強度 (kgf/cm ²)*		
			常態	溫水浸水	反覆煮沸浸水
S-5-60	135	3.5	10.2 (2)	6.0 (0)	3.5 (0)
		5	12.3 (0)	9.5 (0)	6.4 (0)
	145	3.5	13.1 (44)	11.5 (40)	7.4 (8)
		5	13.4 (0)	10.0 (9)	8.2 (13)
S-5-90	135	3.5	14.5 (0)	9.3 (0)	4.4 (0)
		5	16.5 (4)	11.2 (0)	8.0 (0)
	145	3.5	12.2 (33)	10.2 (11)	7.3 (0)
		5	14.8 (12)	10.4 (7)	7.3 (0)
C-10-60	135	3.5	15.9 (58)	16.0 (70)	14.6 (23)
		5	18.3 (2)	15.2 (0)	15.6 (0)
	145	3.5	20.2 (13)	16.1 (3)	13.9 (0)
		5	17.3 (24)	14.8 (0)	12.6 (13)

()內為木破率，單位 %。

劑種類及液化溫度為影響液化效果之主要因素。以 H₂SO₄ 為催化劑者，在 130 °C 之液化溫度下，其木粉在酚液體中幾可完全溶解，以 HCl 為催化劑者在 110 °C 之液化溫度下亦有良好之液化效果，在 130 °C 之加熱溫度下則殘渣率明顯偏高。

- 木粉在酚液體中進行液化反應時有部分酚與木材產生結合，且以 H₂SO₄ 為催化劑者，其結合酚含量較高。
- 兩種催化劑所液化木材製備膠合劑時，以 H₂SO₄ 為液化催化劑者，其液化木材膠合劑有較高粘度，較短膠化時間。
- 以 H₂SO₄ 為液化催化劑之 S-5-60 及 S-5-90 在 DSC 熱硬化性分析時有相似之熱分析圖，且出現低溫側尖銳且明顯及高溫側微小但平坦二放熱峰，以 HCl 為液化催化劑之 C-10-60 則僅出現一寬廣狀之放熱峰。
- C-10-60 膠有良好之合板膠合強度，在 135 °C 及 145 °C 之熱壓溫度下，其常態、溫

水浸水及反覆煮沸浸水膠合強度均大於 CNS 1349 號標準中所要求之 7 kgf/cm²。S-5-60 及 S-5-90 之膠合效果則較差，且其膠合強度受熱壓條件所影響。

五、參考文獻

- 李文昭 (1998) 溶解相思樹樹皮製造木材膠合劑之研究。林產工業 17(4) : 681-696。
- 李文昭、劉正字 (2001) 液化杉木樹皮膠合劑之製造。林產工業。印行中。
- 李文昭、劉正字 (2002) 液化樹皮膠合劑製造木質板材之性能。未發表。
- 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(1): 85-90.
- Kurimoto, Y., S. Doi and Y. Tamura (1999) Species effects on wood-liquefaction in

-
- polyhydric alcohols. *Holzforschung* 53(6):617-622.
- Lin, L., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1997) Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts--studies on β -O-4 lignin model compound. II .Reaction pathway. *Holzforschung* 51(4):325-332.
- Lin, L., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1994) Liquefaction of wood in the presence of phenol using phosphoric acid as a catalyst and the flow properties of the liquefied wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 52 : 1629-1636.
- Mitsunaga, T., O. Kondo and I. Abe (1995) The Phenolations of bark extracts in the presence of boron trifluoride and the reactivities of the products with formaldehyde. *Mokuzai Gakkaishi* 41(2):200-205.
- Pu, S and N. Shiraishi (1993) Liquefaction of wood without a catalyst I. Time course of wood liquefaction with phenols and effects wood/phenol ratios. *Mokuzai Gakkaishi* 39(4):446-452.
- Pu, S and N. Shiraishi (1994) Liquefaction of wood without a catalyst IV. Effect of additives, such as acid, salt, and neutral organic solvent. *Mokuzai Gakkaishi* 40(8):824-829.
- Santana, M.A.E., M.G.D. Baumann and A.H. Conner (1995) Resol resins prepared with tannin liquefied in phenol. *Holzforschung* 49(2):146-156.
- Santana, M.A.E. and M.G.D. Baumann (1996) Phenol-formaldehyde plywood adhesive resins prepared with liquefied bark of black wattle. *J. Wood Chem. and Technol.* 16(1):1-19.
- Sano, Y. and N. Yamane (1987) Preparation of lignin-based resorcinol resin adhesives from solvolysis lignins. *Mokuzai Gakkaishi* 33(1):47-52.