

研究報告

酚液化孟宗竹製備 Resol 型醇溶性酚樹脂及其性質

陳奕君¹ 李文昭² 劉正宇³

【摘要】本研究以酚為溶劑，H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑就孟宗竹材進行液化處理，並將孟宗竹液化產物應用於 Resol 型醇溶性酚樹脂之製備，探討其適用之合成條件及其合成樹脂之性質。由試驗結果顯示，液化時以 H₂SO₄ 為催化劑者有較佳之液化效果。將液化孟宗竹應用於 Resol 型醇溶性酚樹脂製備時，宜採用之合成條件為甲醛/酚 (F/P) 莫耳比 1.2/1，氨水/酚添加比 10/1 (mL/莫耳)，合成反應時應先將酚液化竹材與福馬林先行混合，並添加 15 g 之 40% NaOH_(aq) 及 1/3 量之氨水，隨後將反應液於 60 min 內加熱至 65°C，再逐漸加入其餘之氨水，並在溫度 80°C 進行反應 20-30 min。所合成液態之酚樹脂應用於成型物製作時宜先以 80°C 加熱 24 hr，再以 135°C 加熱 0.5 hr，熱硬化樹脂之重量保留率可達 92.5-99.7%。

【關鍵詞】醇溶性酚樹脂、液化竹材、成型物、孟宗竹

Research paper

Preparation and Properties of Resol Type Alcohol Soluble PF Resins Made from the Liquefied Moso Bamboo (*Phyllostachys pubesens*)

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

【Abstract】Moso bamboo (*Phyllostachys pubesens*) was liquefied in phenol with the H₂SO₄ and HCl as catalyst. The liquefied bamboo was used in the preparation of resol type alcohol soluble PF resin. The appropriate synthesis conditions and the properties of these PF resins were investigated. The results showed that moso bamboo liquefied with H₂SO₄ as the catalyst had better effect. As the liquefied bamboo was used in the preparation of resol type alcohol soluble PF resins, the adequate synthesis conditions were using the formaldehyde/phenol (F/P) molar ratio of 1.2/1 and ammonia/phenol (mL/mole) of 10/1. The calculated amount of liquefied bamboo, formalin, 15g of 40% NaOH_(aq)

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 Rd., 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.

and third amount of ammonia solution should be mixed completely prior to synthesis processing, and then the reactant would be heating to 65°C within 60 min, followed by adding the remnant ammonia solution gradually, and maintained the reaction temperature at 80°C for 20 to 30 min. When the liquid type PF resins were used in the manufacturing of moldings, it should be heating at 80°C for 24 hr first, and then elevated the temperature to 135°C for 0.5 hr. The weight retention of the thermosetting resins was between 92.5% and 99.7%.

[Key words] Alcohol soluble PF resin, Liquefied bamboo, Moldings, *Phyllostachys pubesens*.

一、前言

現今合成樹脂之製造大多使用化石原料，然 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。又自 2005 年起國際油價不斷攀升，目前每桶可達 70 美元之高價，因此積極尋求石油替代品為重要課題。木材為地球上最豐富的再生性天然資源，其組成份中富含酚類物質與羥基構造，因此被認為是獲取樹脂製造原料之理想來源，若能將酚類物質應用於酚樹脂 (Phenolic resin) 或間苯二酚樹脂 (Resorcinol resin)，將羥基成分應用於醇酸樹脂 (Alkyd resin) 的合成，則可降低樹脂工業對化石原料的依賴。

目前已有許多將木質材料利用溶劑液化的探討，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，其機制乃藉由酸催化劑將木材組成份降解成為較小的分子，再使其進一步與酚或多元醇發生反應而形成衍生物，並溶解於酚或多元醇中。近年來已有許多將經酚液化之再生性木質材料做為酚樹脂製備原料之探討，其中如 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 型酚樹脂混合而製成成型物；Lee 等人 (2002a; 2002b) 曾探討利用酚液化廢紙製備 Novolak 型酚樹脂，及利用酚液化放射松木材製備 Resol 型酚樹脂發泡體之可行性；李文昭等人曾以 H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑對相思樹、杉木、柳杉進行酚液化處理，並

探討此酚液化木材所製備 Resol 型水溶性酚樹脂之膠合特性 (1998; 2001; 2003; 2004; 2006)，並將其應用於粒片板製造 (Lee and Liu, 2003)。然對於酚液化木質材料應用於醇溶性酚樹脂之製造則未見相關之探討。

竹材為台灣森林的重要產物，全島竹林地面積約佔森林總面積的 7.2%，竹材具有生長快速、繁殖力強、生育期短、更新容易，在砍伐利用過程中對林地環境破壞較小等優點，是極佳的再生性資源。筆者 (陳奕君等, 2006) 曾以酚液化孟宗竹為原料，將其應用於 Resol 型水溶性高溫硬化型酚樹脂之製備，本研究則進一步探討其應用於 Resol 型醇溶性酚樹脂製備之可行性。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 孟宗竹 (*Phyllostachys pubesens* Mazel ex H. de Leh., moso bamboo)，採自南投縣竹山地區，4 年生，經乾燥、磨粉，並取通過 20 mesh 篩網之竹粉為液化用材料。
2. 化學藥品：酚 (Phenol; C₆H₅OH)、鹽酸 (Hydrochloric acid; HCl)、硫酸 (Sulfuric acid; H₂SO₄)、福馬林 (Formalin; 37% HCHO_(aq))、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、乙醇 (Ethanol; CH₃OH)、丙酮 [Acetone; (CH₃)₂CO]、溴化鉀 (Potassium bromide; KBr)、氫氧化氨 (Ammonium hydroxide)。

(二) 試驗方法

1. 竹材之液化處理：以酚為液化藥劑，酚與竹材重量比設定為 3/1，以 H₂SO₄ 及 HCl 為催

- 化劑，其添加量分別為酚重量 5% 及 10%，反應溫度分別為 130°C 及 120°C；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。
2. 液化竹材性質測定：測定項目包含殘渣率、黏度、不揮發分、結合酚及自由酚含量。其中殘渣率測定時將液化竹材以甲醇稀釋後，以 G3 玻璃率杯過濾，由其殘留固體之絕乾重計算。黏度測定時以 Brookfield 迴轉式單軸黏度計於 $25 \pm 2^\circ C$ 測定之。不揮發分測定時以 $135 \pm 2^\circ C$ 乾燥至恆重，計算不揮發成分重量百分率，結合酚及自由酚含量則由不揮發分進一步計算所得(陳奕君等, 2006)。
 3. Resol 型醇溶性酚樹脂之製備：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。設定之甲醛與酚莫耳比為 1.6/1.0/1，以濃度 28% 之氫氧化氨水溶液(以下簡稱氨水)為催化劑，添加量為每 94 g 酚原料添加 10、15 或 20 mL，合成條件及樹脂代號如表 1 所示。樹脂合成時先將液化竹材、福馬林、 $NaOH_{(aq)}$ 及計算量 1/3 之氨水置於 500 mL 四孔圓底反應瓶中，將反應液於 30 或 60 min 內升溫至 65°C，停止外部加熱，並由分液漏斗逐漸滴入剩餘之氨水，待氨水添加完畢，將反應液升溫至 80°C，並持溫進行反應。若膠液黏度過高或產生膠化現象，即停止加熱並終止反應，若無上述現象發生則持溫加熱反應 50 min，冷卻，靜置使反應液分層，去水層而得合成樹脂。所得合成樹脂依反應條件不同而呈現固態或低流動性液態。
 4. 合成樹脂之性質測定：液體態者測定其不揮發分及 135°C 加熱所需之膠化時間。固態合

成樹脂經靜置去水後測定其不揮發分，另取樣品經 60°C 真空烘箱乾燥 24 hr 後，浸置於丙酮溶劑中 24 hr，測定其重量保留率。

5. 合成樹脂之 DSC 熱硬化分析：使用儀器為 Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀，固態合成樹脂先磨碎成粉末狀，並以 60°C 真空烘箱乾燥 24 hr 以去除殘留之水分，取 0.2-0.5 mg 粉末狀樣品於鋁製樣品盤，密封並精稱之；液體狀樹脂則直接稱取約 15-20 mg 樣品於大容量 O-環密封之不鏽鋼樣品盤，密封並精稱之。測定時加熱槽內流動氣體為氮氣，起始溫度為 30°C，並以 10°C/min 之加熱速度升溫至 250°C，測定加熱過程之熱流變化。
6. 合成樹脂之熱硬化及成型物製造：將表 1 中具備流動性之 S-D、C-C 與對照組 PF-1 三種合成樹脂添加少量乙醇以降低其粘度，隨後倒入成型模具中，並採二階段加熱模式使硬化成型，先以 80°C 加熱 24 hr 以去除溶劑，隨後升溫至 135°C，並維持溫度 0.5 hr 或 12 hr 使其架橋硬化成型。其餘不具流動性或呈現固態之酚樹脂則直接取樣，並同前述加熱模式使完全硬化。
7. 硬化樹脂及成型物性質測定：所有硬化樹脂以丙酮溶出試驗測定其膠化度，成型物則另測定其比重，並以場發式掃描電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)觀測其顯微構造、以 FT-IR 光譜分析其化學鍵結。
 - (1) 丙酮溶出試驗：將硬化樹脂磨碎，以 60°C 之真空烘箱乾燥 24 hr，取約 0.2 g 樣品於 50 mL 燒杯中，精稱之 (W_0)，加入 20 mL 丙酮，靜置 24 hr，隨後以濾紙過濾，將殘留物以 $105 \pm 2^\circ C$ 乾燥至絕乾 (W_1)，並計算重量保留率 ($W_1 / W_0 \times 100$)。
 - (2) FESEM 觀察：將樣品以鉑金屬離子覆膜(Coating)，再將樣品置入 JSM-6330F 場發式掃描電子顯微鏡，加速電壓(Acceleration voltage)為 2.8 kV，放大倍率(Magnification)為 300-10000 倍。

表 1. 酚液化孟宗竹製備醇溶性酚樹脂之合成條件

Table 1. Synthesis condition of alcohol soluble PF resins prepared from liquefied moso bamboo

液化竹材	樹脂代號	F/P (莫耳比)	氨水/P (mL/莫耳)	升溫時間*3 (min)	反應溫度 (°C)	反應時間 (min)	合成時 pH 值調整說明
S*1	S-A	1.4/1	10/1	30	90	13	液化竹材之 pH 值調整至 6
	S-B	1.4/1	10/1	30	85	15	液化竹材之 pH 值調整至 6，合成過程並以內部冷卻器控制溫度 85°C
	S-C	1.2/1	10/1	30	80	14	液化竹材與福馬林混合後，再加入 10 g 之 40% NaOH _(aq)
	S-D	1.2/1	10/1	60	80	30	液化竹材與福馬林混合後，再加入 15 g 之 40% NaOH _(aq)
C*2	C-A	1.6/1	20/1	30	90	15	液化竹材與福馬林混合後，再加入 10 g 之 40% NaOH _(aq)
	C-B	1.2/1	15/1	30	90	23	液化竹材與福馬林混合後，再加入 10 g 之 40% NaOH _(aq)
	C-C	1.2/1	10/1	60	80	26	液化竹材與福馬林混合後，再加入 15 g 之 40% NaOH _(aq)
	C-D	1.0/1	20/1	30	80	17	液化竹材與福馬林混合後，再加入 15 g 之 40% NaOH _(aq)
-	PF-1	1.6/1	10/1	30	90	50	
	PF-2	1.4/1	10/1	30	90	50	

*1. 以 H₂SO₄ 為催化劑者

*2. 以 HCl 為催化劑者

*3. 升溫至 65°C 所需時間

(3) FT-IR 光譜分析：將 S-D、C-C 及對照組 PF-1 成型物研磨成細粉，並將其與 KBr 以重量比 1 : 100 混合均勻，並以 60°C 真空烘箱乾燥。測定時採用儀器為 Mattson Genesis II 紅外線光譜儀，檢測模式為散反射 (Diffuse reflectance) 檢測法，檢測器為 DTGS，解析度 4 cm⁻¹，測定波數範圍為 400-4000 cm⁻¹，掃描次數為 16 次。

三、結果與討論

(一) 酚液化孟宗竹之基本性質

表 2 為孟宗竹之液化條件及液化孟宗竹之性質，以 H₂SO₄ 為催化劑者其殘渣率較低，顯示孟宗竹以酚為溶劑進行液化處理時，以 H₂SO₄ 為催化劑者之液化效果優於 HCl 者，此與筆者對杉木所進行之液化處理所得結果相似 (李文昭等，2003)。又黏度明顯受催化劑所影

響，以 H₂SO₄ 為催化劑者液化竹材之黏度遠大於 HCl 為催化劑者，此可能因 H₂SO₄ 之酸性較強，造成降解後之木質素成分進行再縮合反應 (Recondensation reaction) 所致 (Lee and Wang, 2005)。又液化時採用之酚/竹材重量比為 3/1，並添加 5% 或 10% 之酸催化，此時竹材在液化系統中所佔重量比在 25% 以下，然液化竹材經高溫加熱去除未反應酚後，其不揮發分高於原竹材在液化系統中之比例，顯示部分酚與竹材結合形成衍生物而未揮發散失，故有較高之不揮發分，兩種催化劑比較則以 H₂SO₄ 為催化劑者有較高之不揮發分含量，故其結合酚含量相對較高，自由酚含量則較低。

(二) Resol 型醇溶性酚樹脂合成條件之調整

一般醇溶性酚樹脂製備多以弱鹼性之氨水為催化劑，其第一階段形成羥甲基之加成反應較慢，此羥甲基進一步進行第二階段之縮合反

應則較快，故分子成長較快，分子鏈較長，且形成物之組成較為複雜，其合成樹脂不溶於水，可溶於甲醇、乙醇、丙酮等溶劑中。本研究預備試驗中將莫耳比 1/1 之福馬林與酚混合，其 pH 值為 3.6-4.0，然酚液化竹材為一酸性催化劑作用下之產物，其 pH 值小於 1.0，為求與一般醇溶性酚樹脂有相同之反應條件，故樹脂合成前先調整液化竹材或混合樹脂液之 pH 值。

表 2. 酚液化孟宗竹之性質

Table 2. Properties of phenol liquefied moso bamboo

液化竹材	催化劑		反應溫度 (°C)	殘渣率 (%)		黏度 (cps)	不揮發分 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)
	種類	添加量 (%)		(對液化竹材重)	(對原竹材重)				
S	H ₂ SO ₄	5	130	0.8	3.4	24000	67.7	43.6	28.7
C	HCl	10	120	6.6	29.0	1500	45.0	21.7	48.1

* 酚/竹材重量比：3/1；反應時間：60 min

S-A 樹脂則以 H₂SO₄ 為催化劑之液化竹材取代酚進行反應，並將液化竹材之 pH 值先以 NaOH 溶液調整至 6，隨後加入福馬林及 1/3 量氨水，並於 30 min 內將反應液逐漸升溫至 65°C，停止外部加熱，以分液漏斗逐漸滴入剩餘量之氨水，此時為一放熱反應，然最高溫僅達 71.5°C，至氨水添加完畢再以外部加熱升溫至 90°C，然此時反應液產生激烈之放熱反應，約 3 min 時達沸騰狀，並於反應時間 13 min 時形成膠化現象。為控制其縮合反應之速率，S-B 樹脂合成時於反應瓶內部安裝內部冷卻器，並維持反應液溫度為 85°C，然在反應時間 15 min 時仍因黏度過高而需終止反應。進一步檢視 S-A 與 S-B 兩種合成樹脂，其外觀雖已呈現固體狀，然仍有強烈之甲醛味，顯示其中仍含有大量未反應之甲醛存在，此乃由於液化竹材之分子量較高，約為 2000-3000 (陳奕君, 2005)，在低交聯程度下即易使樹脂液因分子量過大而呈現膠化現象，並使其餘之甲醛無法進一步參與反應。為克服反應過程發生膠化現象及過多

表 1 為酚液化孟宗竹應用於醇溶性酚樹脂製備時，針對合成過程中遭遇之困難所進行合成條件之調整。其中對照組 PF-1 及 PF-2 為傳統醇溶性 PF 樹脂，乃甲醛與酚在莫耳比 1.6/1 及 1.4/1 之條件下加熱 50 min 所得，在合成過程中隨反應時間延長，反應液由透明溶液逐漸變成黃白色混濁狀液體，經靜置分層去水後可得黃色之黏稠狀樹脂。

殘留甲醛之問題，S-C 樹脂則嘗試減少甲醛添加比例，並將反應溫度降低至 80°C，另為使液化竹材之 pH 值調整更均勻，先將所需之液化竹材與福馬林先行混合降低黏度，再加入調整 pH 值所需之鹼溶液，然 S-C 樹脂於反應時間 14 min 時亦呈現黏度大幅增加之現象，冷卻後為一不流動的黏稠樹脂，並有甲醛味。在一般酚樹脂合成時，較強之鹼性環境可促進加成反應進行，然分子成長之縮合反應則相對較慢，故 S-D 樹脂合成時嘗試增加 NaOH 添加量，並將反應液加熱至 65°C 所需時間延長至 60 min 以緩和液化竹材與甲醛間之反應，此法在 80°C 加熱反應 30 min 後，其樹脂液黏度雖增加，但仍呈現液體狀態，且無明顯之甲醛氣味，顯示甲醛與液化竹材在第一階段所進行之加成反應程度較高，故較少未反應之自由甲醛存在。

表 1 中另以 HCl 為催化劑之液化竹材為原料合成醇溶性酚樹脂，其中 C-A 樹脂採用之 F/P 莫耳比為 1.6/1，然於 90°C 加熱反應 15 min 時即發生膠化現象，且其膠化樹脂仍有強烈甲

醛氣味。C-B 樹脂將 F/P 莫耳比降低至 1.2/1，然於加熱反應 23 min 時亦發生黏度大幅上升，冷卻後之樹脂呈現無流動性之固體態。C-C 樹脂則增加調整 pH 值之 NaOH 添加量，並將反應液加熱至 65°C 所需時間延長至 60 min，且將反應溫度控制於 80°C，此合成樹脂在反應 26 min 時黏度亦明顯增加，然冷卻後仍保持液態，且無甲醛味，顯示甲醛反應較完全。C-D 樹脂則嘗試將 F/P 莫耳比降低至 1/1，然在 80°C 反應 17 min 其黏度即大幅上升，冷卻至室溫則呈現無流動性。

綜合上述可知，液化孟宗竹應用於醇溶性酚樹脂製備時應採行之合成條件為：F/P 莫耳比為 1.2/1，氨水/P 添加比 10/1 (mL/莫耳)，液化竹材應先與福馬林混合，再加入 15 g 之 40% NaOH_(aq) 調整反應液 pH 值，升溫至 65°C 的時間應控制在 60 min 內，並於 80°C 反應 20-30 min。

表 3. 液化孟宗竹製備醇溶性酚樹脂之性質

Table 3. Properties of alcohol soluble PF resins prepared from liquefied moso bamboo

樹脂代號	外觀	不揮發分 (%)	丙酮溶出重量保留率 (%)	膠化時間 (min)
S-A	咖啡色固體	68.1	70.1	—
S-B	咖啡色固體	70.9	67.6	—
S-C	黑色固體	64.8	88.1	—
S-D	黑色液體，具低流動性	66.4	—	3.8
C-A	黑色固體	77.3	30.7	—
C-B	黑色固體	57.5	44.4	—
C-C	黑色液體，具流動性	63.3	—	10.4
C-D	黑色液體，無流動性	66.1	—	9.2
PF-1	黃色液體，具流動性	70.8	—	9.3
PF-2	黃色液體，具低流動性	70.5	—	10.1

(四) Resol 型醇溶性酚樹脂之 DSC 熱分析

圖 1 及圖 2 分別為固體態及液體態 Resol 型醇溶性酚樹脂之 DSC 熱分析圖，表 4 為各合成樹脂之 DSC 熱分析所得之相關熱特性參

(三) Resol 型醇溶性酚樹脂之性質

表 3 為液化孟宗竹為原料所製備醇溶性酚樹脂之外觀及性質，以液化竹材為原料所製備之合成樹脂中僅 S-D 與 C-C 具流動性，其餘在室溫下皆為固體狀。各合成樹脂經 135°C 加熱乾燥後之不揮發分為 57.5-77.3%。固態合成樹脂經 60°C 乾燥後之丙酮溶出試驗重量保留率可做為架橋程度指標，其中以 H₂SO₄ 為催化劑之液化竹材所合成者之重量保留率較高，顯示其固態樹脂有較高之架橋程度，而液化時以 HCl 為催化劑者重量保留率僅 30.7% 及 44.4%，顯示此固態樹脂之架橋程度低，所成之三次元網狀結構不完整，然因分子鏈糾結而使呈現固態。液狀樹脂在 135°C 加熱之膠化時間以 C-C 最長，為 10.4 min，S-D 則僅 3.8 min。由以上結果可知以 H₂SO₄ 為催化劑之液化竹材應用於醇溶性酚樹脂時，其反應快速，在合成過程中已完成相當程度之架橋反應。

數。圖 1 左圖為利用 H₂SO₄ 為催化劑之液化竹材所合成之固態酚樹脂，其中 S-B 與 S-C 兩種樹脂於低溫側出現一寬廣之吸熱峰，起始溫度分別為 67.0°C 及 75.1°C，最高峰溫度分別為

105.8°C 及 89.6°C，然加熱溫度上升後隨即出現明顯之放熱峰，顯示其在合成過程中雖呈現固態，但並未完成其架橋反應，故於 DSC 分析之高溫側出現進一步縮合反應之放熱峰，由表 4 可知 S-A、S-B、S-C 之硬化反應熱分別為 100.1 J/g、208.0 J/g 與 806.4 J/g，由此可推斷 S-C 樹脂在熱硬化過程可進行較多之架橋反應。右圖則為以 HCl 為催化劑之液化竹材所合成者之 C-A 及 C-B 兩種固態態酚樹脂之 DSC 熱分析圖，與左圖比較，其低溫側之吸熱峰較明顯，顯示其具備較佳之熱活動性，由前述表 3 丙酮溶出試驗之重量保留率顯示 C-A 及 C-B 兩種樹脂經 60°C 乾燥後其架橋程度低，且其在 DSC 分析圖之高溫側放熱峰亦較小，其硬化反應熱僅分別為 51.5 J/g 及 37.2 J/g，顯示其反應性較低，熱硬化之架橋程度較小。

圖 2 則為液態 Resol 型醇溶性酚樹脂之 DSC 熱分析圖，由於此液體態樹脂乃合成後經靜置去水層而得，由 DSC 分析圖顯示各合成樹脂於低溫側皆出現吸熱現象，且最高吸熱峰溫度在 100°C 左右，顯示其膠液中仍含有部分未去除之水分，在加熱過程中此水分受熱氣化而出現吸熱峰。又由圖顯示各液體態合成樹脂於高溫側皆出現一放熱峰，此為其進一步進行之縮合反應，由表 4 可知 S-D、C-C、C-D 及 PF-1 之最高放熱峰溫度分別為 141.9°C、182.5°C、129.6°C 及 175.6°C，硬化反應熱則分別為 53.3 J/g、3.9 J/g、14.2 J/g 及 24.4 J/g，此與筆者 (陳奕君等, 2006) 先前對 Resol 型水溶性酚樹脂所進行之 DSC 試驗比較，此醇溶性酚樹脂之硬化反應熱較低，顯示醇溶性酚樹脂之分子鏈較長，在較低熱量供應條件下

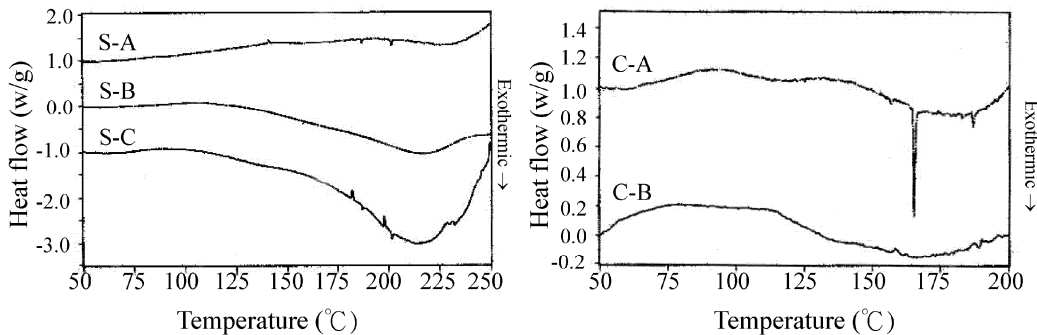


圖 1. 固態酚樹脂之 DSC 熱分析圖
Fig. 1. DSC thermograms of solid type PF resins.

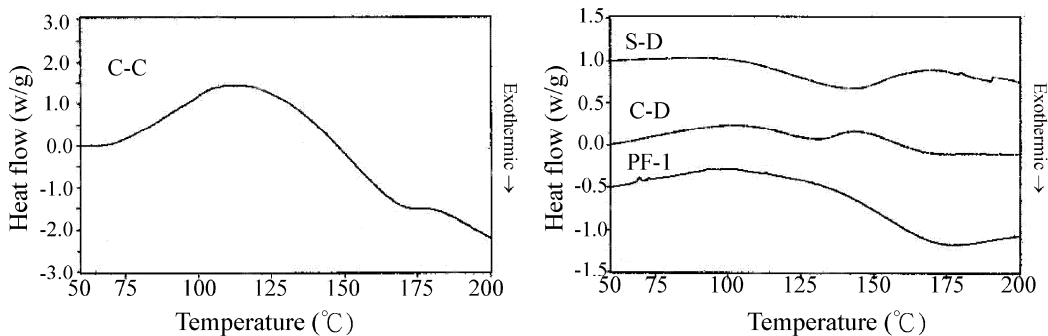


圖 2. 液態酚樹脂之 DSC 熱分析圖
Fig. 2. DSC thermograms of liquid type PF resins.

表 4. Resol 型醇溶性酚樹脂之 DSC 熱分析參數

Table 4. DSC thermosetting parameters of resol type alcohol soluble PF resins

合成樹脂	吸熱峰			放熱峰	
	起始溫度 (°C)	最高溫度 (°C)	熱量 (J/g)	最高溫度 (°C)	熱量 (J/g)
S-A	—	—	—	229.2	100.1
S-B	67.0	105.8	16.4	213.5	208.0
S-C	75.1	89.6	13.8	212.9	896.4
S-D	65.0	92.3	5.5	141.9	53.3
C-A	74.2	90.9	12.6	165.2	51.5
C-B	51.5	79.9	71.3	166.2	37.3
C-C	74.7	119.1	257.9	182.5	3.9
C-D	62.7	99.6	45.2	129.6	14.2
PF-1	68.3	101.8	53.3	175.6	24.4

即可完成其硬化反應。

(五)熱硬化樹脂之溶出試驗

本研究進一步將各合成樹脂加熱使完全硬化，並測定硬化樹脂經丙酮溶出試驗後之重量保留率，其中具備流動性之 S-D、C-C 與對照

組 PF-1 樹脂採製作成型物之方式加熱硬化，其餘固態酚樹脂則直接取樣加熱硬化。由於液態酚樹脂直接以 135°C 加熱製作硬化成型物時，合成樹脂在此高溫下將快速進行其硬化之縮合反應，使黏度提高，最終形成三次元網狀

表 5. 二階段加熱硬化酚樹脂之丙酮溶出重量保留率

Table 5. Weight retention rate of PF resin cured with two-step heating after acetone soaked

樹脂代號	比重	重量保留率 (%)	
		A* ¹	B* ²
S-A	—	97.3	100.0
S-B	—	98.0	97.0
S-C	—	99.7	97.0
S-D	0.90	98.2	96.1
C-A	—	92.5	99.2
C-B	—	96.3	96.8
C-C	0.91	95.2	99.6
C-D	—	95.9	96.1
PF-1	1.07	94.2	94.5
PF-2	—	95.9	97.4

*1. 80°C 加熱 24 hr，135°C 加熱 0.5 hr

*2. 80°C 加熱 24 hr，135°C 加熱 12 hr

結構物，在此同時，樹脂中所含水及溶劑亦將氯化散失，但隨黏度提高，氣體移動困難，將在最終之硬化成型物內部產生許多泡孔，經預備試驗液態樹脂在加熱至 90°C 將開始出現大量發泡之現象，故本研究採用二階段加熱法，第一階段先加熱至 80°C，並維持加熱 24 hr 使排除水分及溶劑，隨後進行第二階段加熱至 135°C 使完全架橋硬化。表 5 為各熱硬化樹脂經丙酮溶出試驗後之重量保留率，由表可知各合成樹脂經 135°C 加熱 0.5 hr 後，其硬化樹脂之丙酮溶出試驗之重量保留率已達 92.5-99.7%，顯示其已具備高度之架橋程度，將 135°C 加熱時間延長至 12 hr 對其重量保留率增加效果有限，甚至無增加之效果，顯示在 135°C 加熱 0.5 hr 已足夠。

(六) 硬化酚樹脂之 FT-IR 分析

圖 3 為 S-D、C-C 及 PF-1 三種醇溶性酚樹脂經二階段加熱硬化後之成型物之 FT-IR 光譜

分析圖，其中以液化竹材為原料所製備之 S-D 及 C-C 兩種酚樹脂其相似之光譜分析圖，顯示兩者具備相似的分子結構，但與對照組傳統酚樹脂 PF-1 則有明顯之差異。Costa 等人(1997)曾指出 1650-1450 cm^{-1} 間主要為芳香環結構之伸縮振動吸收帶，筆者(陳奕君，2005)對液化竹材所進行之 FT-IR 分析亦出現此吸收峰，推測其主要為木材組成中木質素之吸收峰，而以液化竹材為基質之 S-D 與 C-C 分別於 1596 cm^{-1} 及 1599 cm^{-1} 處附近有一強烈的吸收峰，然 PF-1 樹脂則無此吸收帶出現，顯示酚液化竹材與甲醛之反應時可將竹材之分子結構導入所製備之酚樹脂中。又 S-D 與 C-C 分別於於 1352 cm^{-1} 及 1356 cm^{-1} 附近出現酚之 OH 基的平面彎曲振動吸收，而液化竹材亦具備此一吸收峰。另 S-D 則在 1142 cm^{-1} 出現烷基與酚之羥基作用後形成之 C-O-C 鍵伸縮振動；由以上藉由 FT-IR 光譜圖比較，得以證明以液化竹材製備

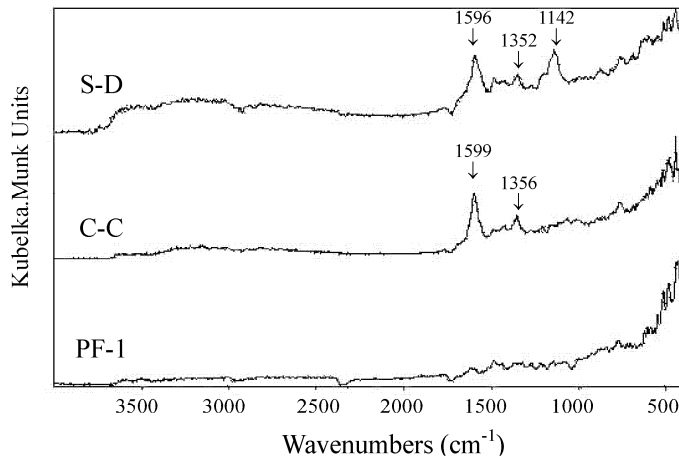


圖 3. Resol 型醇溶性酚樹脂之 FT-IR 圖譜

Fig. 3. FT-IR spectra of alcohol soluble resol-type PF.

酚樹脂可將生物質導入酚樹脂。

(七) 成型物之 SEM 觀察

圖 7 為 PF-1、S-D 及 C-C 三種成型物之 SEM 圖，由圖可知以液化竹材製備之醇溶性酚

樹脂所製造之成型物與對照組之 PF 樹脂呈現不同的表面型態，對照組 PF-1 樹脂所製作之成型物表面外觀均勻，結構完整，無孔隙存在；而液化竹材所製備之 S-D 樹脂之表面出現

許多微細孔隙，此可能因其粘度高，溶劑排除困難，因此留下溶劑造成之微孔隙；而以 C-C

樹脂為原料者其成型物之表面呈現雲霧狀，顯示其整體結構因液化竹材導入而呈現不均勻狀。

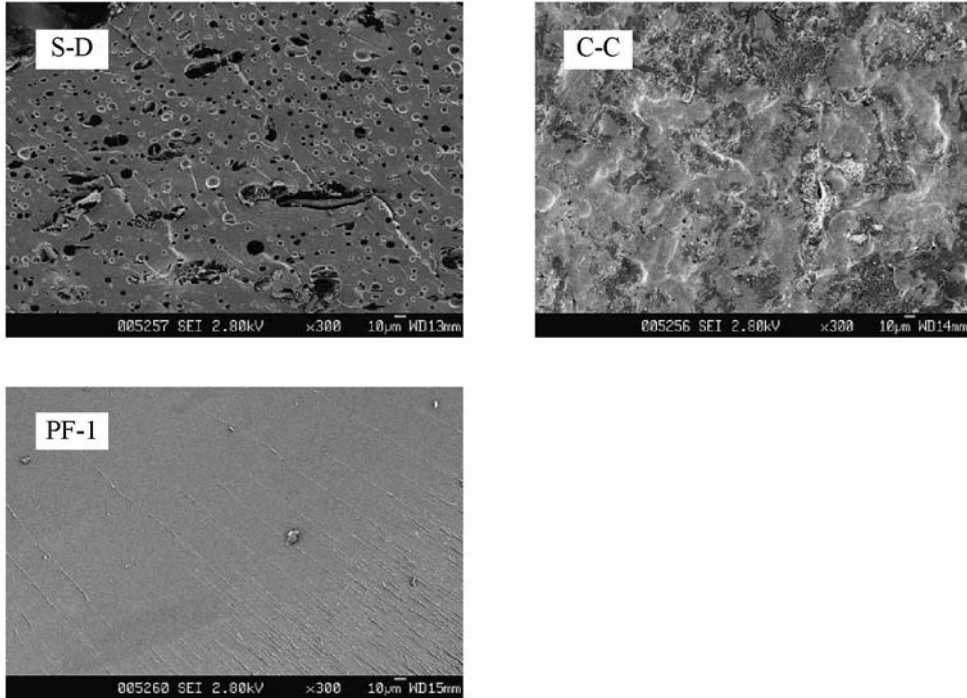


圖 4. PF-1、S-D、C-C 三種成型物之 SEM 圖

Fig. 4. SEM of moldings made from PF-1, S-D and C-C.

四、結論

本研究以酚為溶劑， H_2SO_4 及 HCl 為催化劑對孟宗竹進行液化處理，並將液化孟宗竹應用於 Resol 型醇溶性酚樹脂之製備，由其結果得知以 H_2SO_4 為催化劑之液化效果優於 HCl ，但其液化產物之黏度較高。液化孟宗竹應用於醇溶性酚樹脂製備時宜採用 F/P 莫耳比 1.2/1，氨水/P 添加比 10/1 (mL/莫耳)，且液化竹材應先與福馬林混合並加入 $NaOH_{(aq)}$ 調整反應液 pH 值，加熱時宜緩慢升溫至 $65^\circ C$ ，添加催化劑，並於 $80^\circ C$ 反應 20-30 min。所合成液體態之酚樹脂製作成型物時宜先以 $80^\circ C$ 加熱 24 hr，再以 $135^\circ C$ 加熱 0.5 hr，其熱硬化樹脂之重量保留率可達 92.5-99.7%。

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、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。
- 李文昭、劉正字 (2001) 液化杉木樹皮製造酚-甲醛木材膠合劑。林產工業 20(3) : 217-226。
- 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。林產工業 23(1) : 43-53。

陳奕君 (2005) 酚液化孟宗竹製備酚樹脂及其在成型材料製造之應用。中興大學森林學系碩士論文。台中。15-30 頁。

陳奕君、李文昭、劉正字 (2006) 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。

Alma, M. H., M. Yoshioka and N. Shiralishi (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. *Polym. Degrad. Stabil.* 56:23-35.

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.

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.

Lee, S.H. and S. Wang (2005) Effect of water on wood liquefaction and the properties of phenolated wood. *Holzforschung.* 59: 628-634.

