

研究報告

酚液化孟宗竹材製備 Novolak 型酚樹脂及其在 成型物製作之應用

李文昭¹ 陳奕君² 劉正字³

【摘要】本研究以酚為溶劑，硫酸及鹽酸為催化劑對孟宗竹進行液化處理，探討酚液化竹材應用於 Novolak 型酚樹脂製備之合成條件，並進一步將所得合成樹脂應用於成型材製造。由試驗結果得知，酚液化竹材與甲醛反應性高，以一般 Novolak 型酚樹脂之合成法易於反應過程發生膠化現象而不適用，採用間苯二酚甲醛樹脂之合成法則可有效降低其反應性，並獲得液體態合成樹脂。於液體態 Novolak 型酚樹脂中添加四氮六甲基圓、竹粉及硬脂酸鋅所得之成型材原料以 DSC 分析顯示其具備熱硬化性，熱壓所得成型物經丙酮溶出試驗顯示具有高的膠化度，然浸水時之吸水率較一般 Novolak 型酚樹脂為原料所製造者為高，其成型物之吸水率與樹脂合成條件及熱壓溫度並無明顯關係，然其中以硫酸為催化劑之液化竹材在甲醛與酚之莫耳比為 0.8/1.0 所合成之 R-S2 樹脂為原料，並以溫度 180°C 熱壓成型者吸水率最低。

【關鍵詞】液化竹材、成型物、孟宗竹、Novolak 型酚樹脂

Research paper

Preparation of Novolak Type PF Resins from Liquefied Moso Bamboo (*Phyllostachys pubesens*) and Utilization in the Manufacturing of Moldings

Wen-Jau Lee¹ Yi-Chun Chen² Cheng-Tzu Liu³

【Abstract】In this study, moso bamboo (*phyllostachys pubesens*) was liquefied in phenol with the H₂SO₄ and HCl as catalyst. The appropriate synthesis conditions of novolak type PF resins prepared from the liquefied bamboo was investigated. The results showed that the synthesis method used for traditional novolak PF resins would be not suitable. The reactivity of liquefied bamboo was too high

-
1. 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@dragon.nchu.edu.tw
 2. 國立中興大學森林學系碩士
Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University.
 3. 國立中興大學森林學系教授
Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

and the reactant would cure at the period of synthesis process. But using the method as resorcinol formaldehyde (RF) resin prepared, the reactivity could be decreased effectively and the liquid state resins obtained. DSC thermal analysis shown the liquid novolak resins mixed with hexamine, bamboo powder, and zinc stearate had the capability of thermosetting. The acetone solubility test shown the moldings made from these novolak resins had the high degree of gel. But the water absorption rate after soaked in water was higher than that of normal novolak PF resins. There was no significant relationship between the water absorption and hot-pressing temperature. But the moldings using R-S2 that prepared from the liquefied bamboo with H_2SO_4 as a catalyst and had the molar ratio of formaldehyde with phenol as 0.8/1.0, as the raw material and hot-pressed with the temperature of $180^\circ C$ had the lowest water absorption.

【Key words】 Liquefied bamboo, Moldings, Moso bamboo, Novolak type PF resin.

一、前言

竹材為台灣重要之森林資源，全島蓄積量豐富，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，因此竹材可視為取代木材極佳的再生性資源。木、竹材之化學組成成分中富含酚類物質與羥基構造，若能將酚類物質應用於酚樹脂 (Phenolic resin) 或間苯二酚樹脂 (Resorcinol resin) 製造，而將羥基成分應用於聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resin, PU) 與醇酸樹脂 (Alkyd resin) 的合成，則可降低樹脂工業對石化原料的依賴。

酚樹脂依其合成條件之不同可分為 Resol 型與 Novolak 型兩大類，Resol 型酚樹脂乃在鹼性條件下使酚與足量之甲醛進行反應，其合成產物經加熱後可形成三次元網狀結構；而 Novolak 型酚樹脂乃在酸性環境下使酚與不足量之甲醛反應而形成之線狀、不含羥甲基結構之熱可塑型樹脂，使用時再添加可產生甲醛之化合物為架橋硬化劑，在高溫下完成其三次元高分子網狀結構之硬化反應。

以酚為溶劑對木質材料進行液化處理，並將其液化產物應用於酚樹脂製造已有許多相關研究，筆者等曾以鹽酸及硫酸為催化劑對相思樹及杉木之木材及樹皮進行酚液化處理，所得液化產物可應用於 Resol 型酚樹脂合成，並具備良好的合板膠合力 (李文昭，1998；李文昭、

劉正字，2001；李文昭等，2003；2004)。另亦曾就孟宗竹進行酚液化處理，並將此液化竹材應用於 Resol 型水溶性及醇溶性酚樹脂之製造 (陳奕君等，2006；2007)。而 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 型酚樹脂摻合而做為成型材料。Lin 等人 (1994, 1995a, 1995b) 曾探討以磷酸為催化劑之酚液化樺木之流動性，並嘗試將乾燥之酚液化產物與六甲基四胺混合而應用於成型材製造，其認為未液化之木質殘渣可做為成型時填料，其成型物的彎曲強度與利用木粉為填料者相當；其進一步將液化樺木、酚及甲醛進行共縮合反應後再應用於成型材製造，所獲得成型材之機械強度大於直接利用液化產物為原料者。Lee 等人 (2002) 則嘗試利用酚液化廢紙製備 Novolak 型酚樹脂。

本研究則以酚為液化溶劑，硫酸及鹽酸為催化劑對孟宗竹試材進行液化處理，探討酚液化孟宗竹與甲醛反應製造 Novolak 型酚樹脂之合成條件，及所得酚樹脂應用於成型材製造之可行性。

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，4~5 年生，經乾燥、磨粉，取通過 20 mesh 篩網之竹粉為液化用材料，通過 200 mesh 篩網之竹粉為成型材料之填料。

- 化學藥品：酚 (Phenol; C_6H_5OH)、四氮六甲基圓 (Hexamethylene-tetramine; Hexamine; $(CH_2)_6N_4$)、溴化鉀 (Potassium bromide; KBr)、福馬林 (Formalin; 37% $HCHO_{(aq)}$)、硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4)、鹽酸 (Hydrochloric acid, HCl)、草酸 (Oxalic acid; $(COOH)_2$)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、甲醇 (Methanol; CH_3OH)、丙酮 (Acetone; $(CH_3)_2CO$)、

硬脂酸鋅 (Zinc stearate, $Zn (C_{17}H_{35}COO)_2$)。

(二) 試驗方法

- 竹材之液化處理及性質測定：試驗方法同筆者先前之試驗 (陳奕君等, 2006)，竹材液化處理時，以酚為液化藥劑，硫酸及鹽酸為催化劑，酚與竹材重量比 3/1，硫酸及鹽酸添加量分別為酚重量 5% 及 10%，反應溫度分別為 $130^{\circ}C$ 及 $120^{\circ}C$ ，反應時間 60 min；表 1 為兩種催化劑之酚液化孟宗竹之液化條件及液化產物之性質。

表 1. 孟宗竹之酚液化處理條件及液化產物之性質

Table 1. Liquefaction condition and properties of phenol liquefied moso bamboo

液化 竹材 代號	催化劑		反應 溫度 ($^{\circ}C$)	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_2SO_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

2. 液化孟宗竹製備 Novolak 型酚樹脂

(1) 方法一：採用一般 Novolak 型酚樹脂合成法，並以酚之分子量 (94) 代表液化竹材之分子量做為計量標準，合成條件如表 2 所示；取定量之液化竹材與福馬林於 500 mL 四口圓底反應瓶，反應瓶各口分別裝上攪拌器、溫度計、冷凝管及內部冷卻器，反應液先加熱至 $60^{\circ}C$ ，停止外部加熱並藉由其放熱反應使自然升溫，至溫度不再上升時，再以外部加熱至 $90^{\circ}C$ ，並維持此溫度進行反應，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續加熱 90 min，冷卻後將反應液靜置分層，去水層而得合成樹脂。

(2) 方法二：採用間苯二酚樹脂合成法，取相當於 1 莫耳酚 (即 94 g) 之液化竹材於 500 mL

四口圓底反應瓶，加入 50 g 之甲醇為溶劑，於 60 min 內將反應液加熱至 $50-60^{\circ}C$ ，隨後依表 2 設定之條件取定量福馬林於分液漏斗，並逐漸滴入反應瓶，約於 40 min 內添加完畢，隨後開啓加熱器，維持其沸騰溫度反應 60 min，隨後冷卻至常溫，並調整其 pH 值至 7-7.5。

3. 合成樹脂性質測定

(1) pH：以玻璃電極 pH 測定儀於 $25 \pm 2^{\circ}C$ 下測定。

(2) 不揮發分：取約 2 g 之合成樹脂，精秤之，以 $135 \pm 2^{\circ}C$ 加熱乾燥 1 hr，取出後置於玻璃乾燥皿冷卻，秤重，計算其不揮發分。

(3) 黏度：以 Brookfield-LVF 型單一圓筒迴轉式黏度測定儀於 $25 \pm 2^{\circ}C$ 測定之。

4. 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，採用樣品盤為O-環密封不鏽鋼盤(O-ring sealed stainless steel pan)，加熱槽內流動氣體為氮氣；測定樣品為液體態之 R-S2、R-C2 及 N-PF 三種，取重量比 39/9.4/50/1 之樹脂/四氮六甲基圓/填料竹粉/硬脂酸鋅混合均勻；測定時取 5-10 mg 試料於樣品盤密封精秤，起始溫度 30°C，並以 10°C/min 之加熱速度升溫至 250°C，檢測其加熱過程之熱流變化，並分析其熱硬化過程之相關參數。

5. Novolak 型酚樹脂成型物製作：以方法二所合成之 R-S1、R-S2、R-C1、R-C2 及對照組 N-PF 樹脂為原料，同前述 4 加入四氮六甲基圓、竹粉及硬脂酸鋅混合均勻後倒入成型模具，成型物尺寸 10 cm×10 cm×0.4 cm，採平板式熱壓成型，熱壓溫度 150°C 及 180°C，熱壓時間 10 min，壓力 10 kgf/cm²。

6. 成型材料性質測定

(1) 比重：試片尺寸為 1 cm×1 cm×0.4 cm。

(2) 膠化度試驗：採丙酮溶出法，將成型物樣品磨碎，以 60°C 真空烘箱乾燥 24 hr，取約 0.2 g 樣品於 50 mL 燒杯中，精秤之，加入 20 mL 丙酮，靜置 24 hr 後過濾，將殘留物以 105±2°C 乾燥至絕乾，並計算重量保留率。

(3) 吸水性試驗：試片尺寸為 8 cm×1 cm×0.4 cm，將各試片以 60°C 真空烘箱乾燥去除水分，稱重，隨後將試片浸入去離子水中，並在時間 0.5、1、1.5、2、3、4、12、24 及 36 hr 時將試片取出，拭去表面多餘水分，稱重，並計算經不同浸水時間之吸水率變化。

(4) 場發式掃描電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 觀察：採用儀器為 JSM-6330F 場發式掃描電子顯微鏡，測定前先將樣品以鉑金屬離子覆膜 (Coating)，檢測時加速電壓 (Acceleration voltage) 2.8 kV，放大倍率 (Magnification) 為 300 倍。

三、結果與討論

(一) Novolak 型酚樹脂合成時之現象及其性質

一般 Novolak 型酚樹脂製備時所採用之甲醛與酚之莫耳比 (F/P) 小於 1，並於酸性環境下進行反應，在此合成條件下甲醛與酚之加成反應慢，但進一步之縮合反應快速，一旦甲醛與酚形成羥甲基酚後，此羥甲基酚即迅速與另一酚作用，而形成長鏈狀且不具羥甲基之 Novolak 型酚樹脂，使用時再加入架橋劑促使其進行架橋反應，進而形成三次元之網狀結構而硬化。

本研究合成方法一乃參照一般 Novolak 型酚樹脂之合成條件，以液化竹材取代酚進行樹脂之合成反應，其中 N-S1 將福馬林與硫酸為催化劑之酚液化竹材在 F/P 莫耳比設定為 0.8/1 之條件下直接取樣混合，並加熱至 60°C，此時雖停止外部加熱，然反應系統因放熱反應而使反應液溫度快速上升至 105°C，同時伴隨反應物粘度急速增加，約 4 min 後即發生樹脂膠化現象，其膠化樹脂有強烈甲醛味，顯示其中仍有未反應之甲醛。為降低其反應性，避免在合成過程中發生膠化現象，N-S2 乃先將液化竹材之 pH 值調整至 6.2，並將 F/P 之莫耳比降低至 0.5/1，此合成樹脂在加熱至 60°C 並停止外部加熱後，其反應液會因放熱反應而緩緩升溫至 85°C，隨後再以外部加熱至 90°C 反應 30 min 後可得一黏稠狀樹脂。N-C1 則以鹽酸為催化劑之酚液化竹材為原料，為避免其與甲醛之反應速度過快而造成膠化現象，合成時先添加 1/3 量福馬林至液化竹材中，待加熱至 60°C 後再將其餘之福馬林以分液漏斗逐漸滴入，此時反應液因放熱反應而逐漸升溫，最高溫度可達 80°C，至福馬林添加完畢，將反應液升溫至 90°C，然經 13 min 後仍因黏度過高而呈現不流動態。N-C2 則將 F/P 莫耳比降低至 0.3/1，並將液化竹材與福馬林同時加熱至 60°C，此時亦出現放熱現象，在升溫至 90°C 並反應 6 min 即出現黏度過高，冷卻後則形成固體態。由前述結果可知，酸性之酚液化竹材應用於 Novolak

型酚樹脂合成時，其反應物具備高反應性，在 60°C 後雖停止外部加熱，然因放熱反應而使溫度仍持續上升，並使其黏度急劇增高，甚至發生膠化現象，另由於液化竹材之分子量遠大於一般之酚(陳奕君, 2005)，因此在低架橋程度下，即易因分子量過高，失去對水之親和力而呈現膠化狀。

由於一般 Novolak 型酚樹脂之合成條件不適用酚液化竹材，本研究第二階段乃採用間苯

二酚甲醛樹脂 (RF) 之合成法，即在反應系統中添加甲醇為溶劑，醇類化合物可緩和甲醛與酚類物質之反應性，並提高對高分子組成分子在合成系統中之溶解力，表 2 中 4 種合成條件均以外部加熱將液化竹材升溫至 60°C，隨後將福馬林以分液漏斗逐漸滴入反應瓶中，此過程放熱現象不明顯，至福馬林添加完畢後再輔以外部加熱至沸騰溫度，其沸騰溫度介於 67-73°C，經反應 60 min 所得為液體狀樹脂。

表 2. 液化竹材製備 Novolak 型酚樹脂之合成條件

Table 2. Synthesis conditions of novolak PF resins prepared from liquefied bamboo

合成法	液化竹材	樹脂代號	F/P (莫耳比)	反應溫度 (°C)	反應時間 (min)	說明
方法一*1	酚	N-PF	0.8/1.0	90	90	—
	S	N-S1	0.8/1.0	105	4	液化竹材原液
		N-S2	0.5/1.0	90	30	液化竹材 pH 值調整至 6.2，並添加草酸為催化劑
	C	N-C1	0.8/1.0	90	13	福馬林分次添加
		N-C2	0.3/1.0	90	6	液化竹材原液
	方法二*2	S	R-S1	0.6/1.0	67	60
R-S2			0.8/1.0	70	60	—
C		R-C	0.6/1.0	73	60	—
		R-C2	0.8/1.0	71	60	—

*1 以 Novolak 法製備

*2 以 RF 法製備

表 3 為不同條件 Novolak 型酚樹脂之外觀及性質，以方法一所製備者僅 N-S2 具有流動性，以方法二所製備者則皆為液體態。以方法一製備者經 135°C 加熱乾燥後之不揮發分 62.0-73.8%，以方法二所製備者不揮發分含量僅 24.1-36.5% 間，且黏度偏低，此乃由於其合成過程中添加甲醇為溶劑，反應物被稀釋，且

反應性較低所致，而其合成後樹脂之 pH 值介於 0.48-1.13，而經 NaOH (aq) 調整後為 7-7.5 之間。

(二) Novolak 型酚樹脂之 DSC 熱硬化性

圖 1 為 R-S2、R-C2 及對照組 N-PF 三種 Novolak 型酚樹脂添加架橋劑四氮六甲基圓、填料竹粉及硬脂酸鋅後之 DSC 熱分析圖，由

表 3. 不同合成條件 Novolak 型酚樹脂之性質

Table 3. Properties of Novolak PF resins prepared with various synthesis conditions

樹脂代號	合成樹脂外觀	不揮發分 (%)	黏度 (cps)	pH	
				合成後	調整後
N-PF	液體態	67.6	—	—	—
N-S1	固體態	—	—	—	—
N-S2	黏稠狀液體	62.0	—	—	—
N-C1	無流動性液體	71.3	—	—	—
N-C2	固體態	73.8	—	—	—
R-S1	液體態	36.4	2.28	0.77	7.35
R-S2	液體態	36.5	2.76	1.13	7.40
R-C1	液體態	24.1	1.94	0.48	7.35
R-C2	液體態	25.1	3.05	1.12	7.44

於 Novolak 型酚樹脂乃在不足量甲醛之合成條件下形成不含羥甲基之長鏈狀分子，其硬化反應須藉由添加之四氮六甲基團在高溫下裂解產生甲醛而提供進一步之架橋反應形成三次元網狀結構而硬化，由圖可知三種 Novolak 型酚樹脂在升溫初期均出現吸熱現象，此應為溶劑揮發及長鏈狀樹脂分子之熱活動所產生之吸熱現象。隨加熱溫度持續增加，其 DSC 分析圖出現樹脂硬化反應之放熱現象，顯示所添加之四氮六甲基團架橋硬化劑在高溫下裂解產生甲醛，並使 Novolak 型酚樹脂進一步產生縮合反應而出現放熱現象。表 4 為三種 Novolak 型酚樹脂以 DSC 進行熱硬化性分析所得之相關參數，其中 N-PF、R-S2 及 R-C2 之吸熱峰初始溫度分別為 53.0°C、61.0°C 及 53.8°C，最高吸熱峰溫度分別為 113.9°C、125.2°C 及 120.7°C，吸熱峰熱量分別為 281.5 J/g、446.6 J/g 及 411.0 J/g。而硬化反應之起始溫度分別為 191.9°C、191.1°C 及 188.9°C，最高放熱峰溫度分別為

230.2°C、228.3°C 及 221.0°C，其中以 R-C2 所需之硬化反應發生溫度較低，此結果顯示以鹽酸為催化劑之液化竹材所合成之 Novolak 型酚樹脂具有較高之反應性；而硬化反應熱可代表合成樹脂在熱硬化過程所進行之架橋反應程度，由表 N-PF、R-S2 及 R-C2 三者之硬化反應熱分別為 377.9 J/g、707.6 J/g 及 1143.6 J/g，其中以對照組之 N-PF 明顯較小，此可能為 N-PF 在樹脂合成過程已進行較大程度之聚縮合反應，在熱硬化過程中進一步進行聚縮合反應，並完成其三次元網狀結構而硬化所須之架橋反應較少，故反應放熱量較小；就兩種液化竹材所合成之 Novolak 型酚樹脂加以比較，則以 R-C2 之硬化反應熱較大，顯示其在熱硬化過程中進行較多之聚縮合反應。綜合前述 R-C2 有較高之反應性及較大之硬化反應熱，推測以鹽酸為催化劑之液化竹材所合成 R-C2 之分子量較小，故熱活動性較高，而硬化則須進行較多之架橋反應。

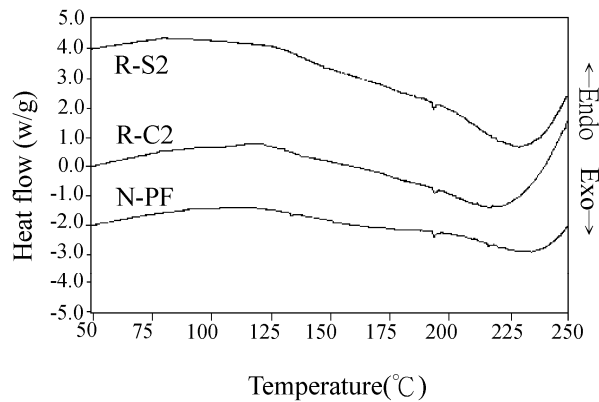


圖 1. Novolak 型酚樹脂之 DSC 熱分析圖

Fig. 1. DSC thermograms of Novolak PF resins.

表 4. Novolak 型酚樹脂之 DSC 熱分析參數

Table 4. Parameters of DSC thermal analysis of Novolak PF resins

樹脂代號	吸熱峰			放熱峰		
	起始溫度 (°C)	最高峰溫度 (°C)	熱量 (J/g)	起始硬化溫度 (°C)	最高峰溫度 (°C)	硬化反應熱 (J/g)
N-PF	53.0	113.9	281.5	191.9	230.2	377.9
R-S2	61.0	125.2	446.6	191.1	228.3	707.6
R-C2	53.8	120.7	411.0	188.9	221.0	1143.6

(三) Novolak 型酚樹脂成型物之基本性質

將方法二所合成 Novolak 型酚樹脂添加竹粉為填料、四氮六甲基圓為架橋硬化劑，並以高溫熱壓製作成型物，表 5 為其成型物之性質，原設定成型物比重 1.0 者，經熱壓成型後除對照組 N-PF 外，其實際比重均低於 1.0，且熱壓溫度愈高，其成型物之實際比重愈低，此可能在高溫熱壓成型過程中，除溶劑及水分散失外，做為填料之竹粉在高溫下其揮發性成分散失，甚至部分化學組成成分降解而逸散所致。又由表可知各成型物經丙酮溶出試驗後之重量保留率在 94.8% 至 100% 間，顯示其成型物中樹脂架橋硬化之結構完整，樹脂之膠化度高，故溶出量低。

表 6 則為各 Novolak 型酚樹脂成型物浸水時之吸水率經時變化，其中對照組之 N-PF 樹脂成型物在浸水 0.5 hr 後的吸水率為 1.9%，隨浸水時間延長，其吸水率逐漸增加至 36 hr 之 11.3%；然以酚液化竹材為原料所製備之 Novolak 型酚樹脂之成型物的吸水率則較大，尤其在浸水初期其吸水率增加快速，由表可見在浸水 0.5 hr 之吸水率為 5.5% 至 23.0%，浸水 2 hr 提高至 9.4% 至 30.6%，隨後之吸水速度雖減緩，然浸水 36 hr 後之吸水率仍增加至 31.0% 至 47.1%。此結果顯示，以酚液化竹材為原料所製備之 Novolak 型酚樹脂在熱壓過程雖可硬化完全而有高的溶出試驗重量保留率，但其對木質填料之結合能力仍不及一般之 PF

樹脂，故其成型物之內部結構較不完整，致水分易進入成型物內部而有較高之吸水率。進一步比較液化竹材合成 Novolak 型酚樹脂所製作不同條件成形物之吸水率，結果顯示樹脂種類

與熱壓溫度與成型物之吸水率並無明顯關係，然其中以 R-S2 為原料，並以溫度 180°C 熱壓成型者吸水率最低。

表 5. Novolak 型酚樹脂成型物之性質

Table 5. Properties of Novolak type PF resin moldings

合成樹脂	熱壓溫度 (°C)	設定比重	實際比重	吸水率* (%)	重量保留率 (%)
N-PF	130	1.0	1.02	9.8	94.8
R-S1	150	1.0	0.95	35.2	97.9
	180	1.0	0.82	44.6	96.3
R-S2	150	1.0	0.87	38.9	97.9
	180	1.0	0.85	27.8	100.0
R-C1	150	1.0	0.88	36.2	96.1
	180	1.0	0.86	34.5	100.0
R-C2	150	1.0	0.87	39.0	97.4
	180	1.0	0.80	44.2	97.0

* 浸水 24 hr 之吸水率

表 6. Novolak 型酚樹脂成型物之吸水率經時變化

Table 6. Water absorption variation of Novolak PF resins moldings at the period of water soaking

合成樹脂	熱壓溫度 (°C)	浸水時間 (hr)							
		0.5	1.5	2	3	4	12	24	36
N-PF	150	1.9	2.8	3.0	3.7	4.1	6.8	9.8	11.3
R-S1	150	12.9	18.1	19.9	22.4	25.3	31.0	35.2	37.5
	180	18.2	27.6	30.6	32.8	35.6	40.9	44.6	47.1
R-S2	150	12.4	18.3	20.3	22.8	25.4	32.9	38.9	42.1
	180	5.5	8.6	9.4	11.4	13.0	19.9	27.8	31.0
R-C1	150	23.0	26.8	27.0	28.7	29.4	33.0	36.2	36.7
	180	11.0	15.3	17.5	20.4	22.8	19.7	34.5	35.7
R-C2	150	13.9	21.1	23.2	27.4	29.4	35.8	39.0	41.3
	180	21.2	28.8	30.5	35.1	36.1	41.1	44.2	45.2

* 吸水率單位為 %

(四) Novolak 型酚樹脂成型物之 SEM 觀察

圖 2 為 N-PF、R-S2、R-C2 三種合成樹脂所製造成型物之 SEM 圖，其中以對照組 N-PF 樹脂為原料者，其剖面無明顯之竹材顆粒，以液化竹材製備之 R-S2 與 R-C2 則明顯呈現竹材填料之外觀型態，顯示以液化竹材所合成之酚樹脂應用於成型物製造時，其對竹粉填料之結

合效果不及 N-PF 樹脂，此可能因採用間苯二酚合成法所得之 Novolak 型樹脂之固型分含量較低，在相同重量比取樣混合製造成型物時其樹脂成分含量不足所致，此現象亦可能為前述酚液化竹材所合成之 Novolak 型酚樹脂應用於成型物製造時，其吸水率偏高之原因。

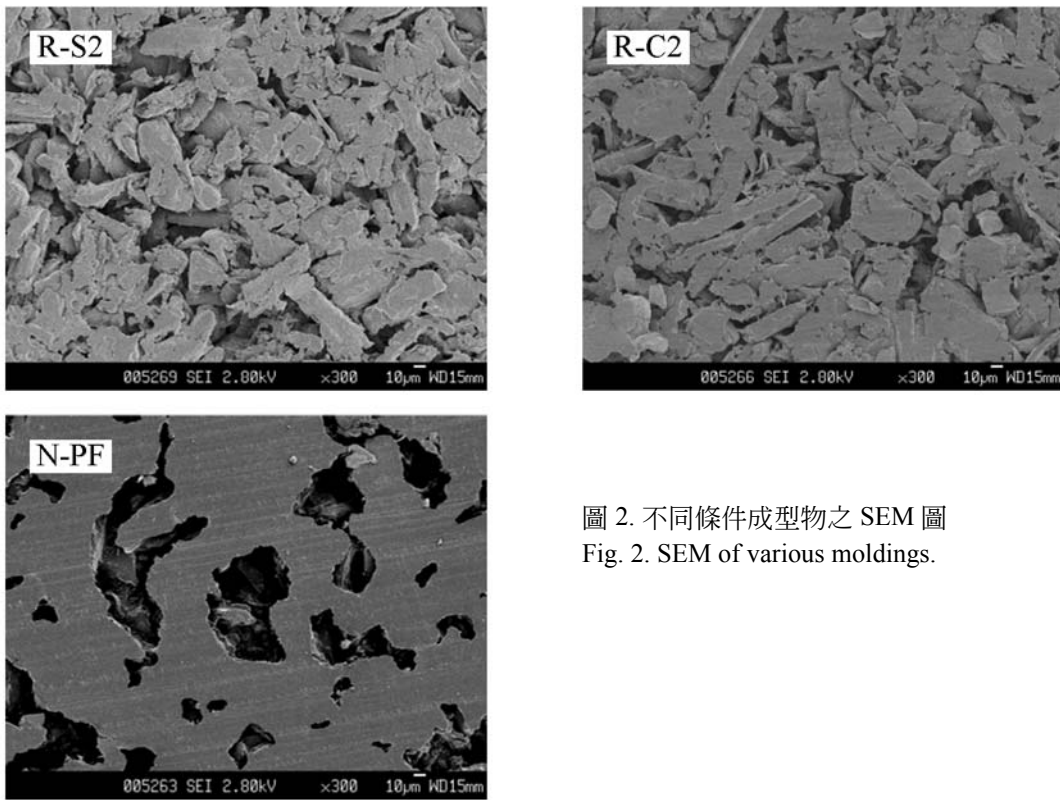


圖 2. 不同條件成型物之 SEM 圖
Fig. 2. SEM of various moldings.

四、結論

本研究以酚液化竹材為原料製備 Novolak 型酚樹脂，並將其合成樹脂應用於成型材料製造，由試驗結果得知，酚液化竹材與甲醛反應性高，採用一般 Novolak 型酚樹脂之合成法易於合成過程中發生膠化現象而不適用，而採用間苯二酚甲醛樹脂之合成法則可有效降低其反應性，並獲得液體態合成樹脂。於液體態 Novolak 型酚樹脂中添加四氮六甲基團、竹粉及硬脂酸鋅所得之成型材原料以 DSC 分析顯示其

具備熱硬化性，熱壓所得成型物具有高的膠化度，然浸水時之吸水率較一般 Novolak 型酚樹脂為原料所製造者為高。

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。
- 陳奕君、李文昭、劉正字 (2007) 酚液化孟宗竹製備 Resol 型醇溶性酚樹脂及其性質。林業研究季刊 29(2) : 55-66。
- 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 50:85-90.
- 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.
- Lee, S. H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002) 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.
- 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.
- Lin, L., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1995a) Preparation of phenolated wood/phenol/formaldehyde cocondensed resin. J. Appl. Polym. Sci. 58:1297-1304.
- Lin, L., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1995b) Physical properties of moldings from liquefied wood resins. J. Appl. Polym. Sci. 55:1563-1571.