

研究報告

以酚液化相思樹為基質 Novolak 型酚甲醛樹脂 含浸木粉製造成型板性質之研究

謝漢民¹ 張國峻² 許玲瑛² 李文昭³

【摘要】本研究將相思樹木材以酚為溶劑， H_2SO_4 及 HCl 為催化劑進行液化處理，所得酚液化相思樹與福馬林在甲醇溶液中進行反應製備 S-PF 及 H-PF 兩種 Novolak 型酚甲醛 (PF) 樹脂溶液，並將其含浸至麻六甲合歡木粉形成樹脂含浸木粉。由 DSC 熱分析顯示含浸至木粉之乾燥樹脂具熱熔融性，混合六甲基四胺為架橋劑則具備熱硬化性。兩種樹脂含浸木粉混合六甲基四胺後可熱壓製造成型板，其中以 H-PF 樹脂含浸木粉所製造者其內聚強度及浸水尺寸安定性優於以 S-PF 樹脂含浸者，在 $200^\circ C$ 熱壓溫度下，熱壓時間 10 min 者優於熱壓時間 12 min 者；TGA 熱分析顯示在相同熱壓溫度下，兩種樹脂含浸木粉所製造成型板具有相似之熱裂解行為，然熱壓時間 12 min 者之耐熱性則優於熱壓時間 10 min 者。

【關鍵詞】相思樹、液化木材、成型板、Novolak 型酚甲醛樹脂、樹脂含浸木粉

Research paper

Study on the Properties of Moldings Made with Wood Powders Impregnated with Phenol-liquefied *Acacia Confusa* Based-novolak Phenol-Formaldehyde Resins

Han-Min Hsieh¹ Kuo-Chun Chang² Ling-Ying Hsu² Wen-Jau Lee³

【Abstract】Wood of *Acacia confusa* Merr. (Taiwan acacia) was liquefied in phenol with H_2SO_4 and HCl as catalysts. Two kinds of solution-type novolak phenol-formaldehyde (PF) resin, S-PF and H-PF, were synthesized by reacting liquefied Taiwan acacia with formalin in methanol. After then, *Albizia falcate* wood powders were immersed in these resins to form resin impregnated wood powders. DSC analysis showed that the dried resin that impregnated in wood powders had the behavior of thermo-melting, and had the capability of thermo-setting when mixing with hexamethylenetetramine

1. 國立中興大學森林學系碩士生

Graduate Student, Department of Forestry, National Chung-Hsing University, ROC

2. 國立中興大學森林學系碩士

Master, Department of Forestry, National Chung-Hsing University, ROC

3. 國立中興大學森林學系教授；通訊作者

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

Corresponding Author; 250, Kuo Kuang Road, Taichung 402, Taiwan.

E-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

(hexamine). Both of these PF resin impregnated wood powders could be used to make moldings by hot-pressing when they were mixed with hexamine. Among which, moldings made with H-PF resin impregnated wood powders had better internal bonding strength and dimensional stability than those with S-PF resin impregnated wood powders. When hot-pressed under 200°C, moldings made with the hot-pressing time of 10 min had better properties than those of 12 min. TGA analysis showed that moldings made with H-PF and S-PF resins impregnated wood powders had a similar thermo-degradation behavior for those hot-pressed with the same temperature. However, made with hot-pressing time of 12 min had better thermal resistance than those with 10 min.

Key words: *Acacia confuse* Merr., Liquefied wood, Moldings, Novolake phenol formaldehyde resin, Resin impregnated wood powders

一、前言

Novolak 型 PF 樹脂為酚與不足量之甲醛在酸性環境下反應所得之線狀樹脂分子，由於其結構中缺乏甲醇基 (Methylol group)，故所得樹脂不溶於水，因此多在合成後期將水分離，乾燥並研磨成粉末狀；然此固體之樹脂粉末加熱時僅熔融而無法進行聚縮合反應，但添加可提供甲醛之架橋硬化劑則可使熔融之樹脂進一步行聚縮合反應而形成三次元架橋結構之硬化樹脂；Novolak 型 PF 樹脂常用於成型材製造，其產品具備高強度、高耐熱性及良好的尺寸安定性，故可應用於許多不同之工業領域。

木材為地球上最豐富的再生性天然資源，其化學組成物結構中具備反應性之羥基 (Hydroxy group) 及酚基 (Phenolic group) 結構，然木材之固體型態限制其在化學加工上之應用，若能將木材轉換成液態，則其應用領域將可大幅拓展。溶劑液化處理為目前將木質材料由固體轉變成液體的有效方法，其中酚為常用之液化溶劑，Zhang *et al.* (2006) 指出液化過程降解的木材組成成分與酚反應形成具有羥基苯甲基 (hydroxyl benzyl group) 的衍生物而溶解於酚溶劑之中，此酚衍生物具備與甲醛反應之能力；Alma *et al.* (1996; 2000a; 2000b) 指出此酚化木材 (Phenolated wood) 混合六甲基四胺後可熱壓製作成型板，然若將其與甲醛先行反應再將其樹脂應用於成型板製造則性能更佳；

Lin *et al.* (1995a; 1995b; 2001; 2004) 曾探討木質素及纖維素以酚為溶劑在酸性環境下進行液化反應之機制，並指出含較高比例結合酚之酚化木材所製作之成型板性能較佳，然亦指出將酚化木材與甲醛反應形成共縮合 Novolak 型 PF 樹脂，則其熱流動溫度與熔融粘度與一般商用 Novolak 型 PF 樹脂相似；Lee *et al.* (2002; 2003) 指出酚液化產物中存在之自由酚亦可與甲醛反應而應用於 Novolak 型 PF 樹脂之製備，將酚液化木材與甲醛反應形成共聚合樹脂，其所製造成型材之機械性質及熱性質與一般商用之 Novolak 型 PF 樹脂相當。Lee *et al.* (2008; 2009) 亦指出酸性之酚液化木材可在不添加外部熱源之條件下，藉由自發之放熱反應而樹脂化，經乾燥之樹脂粉末具備熱熔融性，添加六甲基四胺則可熱壓製造成型板；高毓斌等人 (2009) 則進一步探討以此方法所製得 Novolak 型 PF 樹脂之反應特性及其所製造成型板之性質；趙中譽等人 (2008) 則探討此 Novolak 型 PF 樹脂製備時，甲醛與酚液化柳杉調配比對其性質之影響。

由於 Novolak 型 PF 樹脂應用於成型板製造時乃將固體之樹脂粉末與木粉填料混合，並添加六甲基四胺為架橋硬化劑，硬脂酸鋅為流動促進劑，在熱壓成型過程中樹脂受熱熔融並包附填料木粉，六甲基四胺則分解釋出甲醛，以促使熱熔融之樹脂分子進一步進行架橋反應而硬化成型。為使 PF 樹脂與木粉間有較均勻

之分散性，本研究將酚液化相思樹與福馬林在甲醇溶劑中進行反應，形成溶液態之 Novolak 型 PF 樹脂，並將此樹脂溶液含浸至木粉，探討其樹脂含浸木粉之熱性質，及應用於成型板製造之可行性。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

以粒徑通過 20 mesh 之相思樹 (*Acacia confusa*, Taiwan acacia) 木粉為液化用試料，粒徑通過 60 mesh 之麻六甲合歡 (*Albizia falcate*, Malacca albizzia) 為樹脂含浸用填料木粉；酚 (Phenol)、硫酸 (Sulfuric acid; H_2SO_4)、鹽酸 (Hydrochloric acid; HCl) 為液化用藥劑，福馬林 (Formalin; 37% HCHO_(aq))、甲醇 (Methanol)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide)、鹽酸羥胺 (Hydroxylamine hydrochloride)、乙醇 (Ethanol)、丙酮 (Acetone) 為樹脂合成及性質測定用藥劑；六甲基四胺 (Hexamethylenetetramine; Hexamine) 為成型板製造之架橋硬化劑。

(二) 相思樹木粉之液化處理

液化時以酚為溶劑， H_2SO_4 及 HCl 為催化劑，由於兩種催化劑所適用之液化條件不同 (李文昭等, 2002; Chen and Lee, 2008)，以 H_2SO_4 為催化劑者，採用酚/木材重量比 2.5/1，催化劑添加量為酚重量 5%，液化溫度 130°C，處理時間 60 min；以 HCl 為催化劑者，酚/木材重量比 3/1，催化劑添加量為酚重量 10%，液化溫度 110°C，處理時間 60 min。

(三) 液化相思樹之性質測定

殘渣率測定時取液化相思樹約 5g 精稱之，以 100 mL 甲醇稀釋，並以 1G3 玻璃濾杯過濾，殘留物以 103±2°C 烘箱乾燥至恆重；粘度以 Brookfield-DV III 粘度計於 25±2°C 測定；不揮發成分測定時取試料約 2 g 精稱之，並以 135±2°C 之烘箱乾燥至恆重，並由液化開始時各組成分所佔百分率及液化產物之不揮發成分含量，計算液化產物中結合酚及自由酚之含量，其中結合酚含量 (%) = [不揮發成分 (%) -

液化時木粉佔有重量百分率 (%)]，自由酚含量 (%) = [液化時酚佔有重量百分率 (%) - 結合酚百分率 (%)]。

(四) Novolak 型 PF 樹脂合成及性質測定

取相當於 1 莫耳自由酚含量之液化木材及 50 g 甲醇於 500 mL 四口圓底燒瓶中，加熱至迴流溫度，隨後將含 0.6 莫耳甲醛之福馬林逐漸滴入反應瓶中，至福馬林添加完畢，維持迴流溫度反應 60 min，冷卻後調整 pH 至 7~7.5。性質測定項目包含不揮發成分、粘度、pH 值、未反應甲醛含量等，其中未反應甲醛含量測定採鹽酸羥胺法，試料樹脂以體積比 1/1 之水/甲醇混合液稀釋，調整 pH 值至 4.0，加入 pH 值 4.0 之鹽酸羥胺溶液攪拌反應 5 min，以 0.5 N NaOH 溶液滴定，至試料溶液之 pH 值為 4.0 時為滴定終點。

(五) 樹脂含浸處理及樹脂含浸木粉性質分析

將 PF 樹脂濃度以乙醇調整至 15%，取麻六甲合歡木粉浸泡於樹脂溶液中使充分吸收樹脂液，取出後經瀝乾、氣乾，隨後以 60°C 烘箱加熱乾燥使完全去除水及溶劑，其樹脂吸收量約為乾燥木粉重之 85%。將乾燥樹脂含浸木粉以熱示差掃描卡量儀 (Perkin-Elmer DSC-7; DSC) 測定其熱熔融性質，取約 2 mg 試料於鋁製樣品盤，密封並精稱，以 10 °C/min 之加熱速度升溫至 250°C 進行熱掃描，加熱槽環境氣體為氮氣；另將樹脂含浸木粉與 Hexamine 以重量比 9/1 混合，同前述方法進行熱掃描分析其熱硬化性。

(六) 成型板製造及性質測定

取重量比 9/1 之樹脂含浸木粉及 Hexamine 均勻混合，並灑佈於成型模具，以 200°C 熱壓 10 及 12 min 製造平板狀成型板，成板規格 10 × 10 × 0.4 cm³。將成型板裁切成 2 × 2 × 0.4 cm³ 之試片，並將 60°C 真空烘箱乾燥之試片浸入去離子水，經 2 hr 及 24 hr 時取出，稱量其重量及厚度，計算其吸水率與厚度膨脹率。另將試片以熱熔膠膠合於鋼製砧板，以木材強度試驗機 (Shimadzu UEH-10) 於板面垂直方向以

2 mm/min 之拉伸速度施加载重，測定試片剝離破壞時之內聚強度。另取部分試片磨碎，以 60°C 真空烘箱乾燥 24 hr；丙酮溶出試驗時取約 0.2 g 樣品，精稱之，並將其浸泡 20 mL 丙酮中 24 hr，以濾紙過濾，將殘留物以 105±2 °C 乾燥至絕乾，計算其重量保留率；TGA 熱分析 (Thermogravimetric analysis) 採用 Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀，取試料粉末約 7~10 mg 於白金樣品盤，精稱之，測試環境氣體為氮氣，加熱溫度範圍為室溫至 700°C，升溫速率 10°C/min，測定加熱過程中樣品之重量變化。

三、結果與討論

(一) 酚液化相思樹之性質

表 1 為相思樹木材以酚為溶劑，H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑，加熱 60 min 所得液化木材之性質，其殘渣率分別為 4.8% 及 6.3%，其中以 H₂SO₄ 為催化劑者殘渣率較低，然其粘度偏高。而經加熱去除未反應之酚溶劑後，以 H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑之液化木材其不揮發成分含量分別為 64.3% 及 38.0%，其中以 H₂SO₄ 為催化劑者之結合酚含量較高，自由酚含量則較低，推測因採用之市售 H₂SO₄ 及 HCl 之濃度分別為 96% 及 36%，且 H₂SO₄ 之解離常數大於 HCl，因此以 H₂SO₄ 為催化劑者可促使木材

組成分與酚產生較多之結合，且部分降解之木材組成分，尤其是木質素成分將產生再縮合反應，因此有較高粘度及結合酚含量 (Kurimoto *et al.* 1999; Yamada and Ono, 2001; Lee and Wang, 2005)。

(二) Novolak 型 PF 樹脂基本性質

表 2 為酚液化相思樹與福馬林在甲醇溶劑中反應所得 Novolak 型 PF 樹脂之性質，其中 S-PF 及 H-PF 兩種合成樹脂之不揮發成分分別為 32.0% 及 21.0%，此乃由於合成時甲醛添加量係以液化木材中自由酚之含量為基準計算所得，以 HCl 為催化劑之液化木材具有較高的自由酚含量，在相同液化木材重量條件下其所須添加甲醛量較多，而福馬林為 37% 濃度之甲醛水溶液，因此帶入反應系統中之水含量亦較多，導致其不揮發成分含量較低；兩種合成樹脂之粘度比較，以 H₂SO₄ 為催化劑之液化木材所合成之 S-PF 樹脂具有較高之黏度，此可能為其原料液化木材之粘度較高，且合成樹脂之結合酚含量較高所導致。又 S-PF 及 H-PF 兩種合成樹脂之未反應甲醛含量僅分別為 0.9% 及 0.3%，顯示在反應過程中大部分甲醛可參與反應，其中 H-PF 在合成過程中雖添加較多甲醛，然其未反應甲醛含量較低，顯示以 HCl 為催化劑之液化木材與甲醛有較佳之反應性。

表 1. 酚液化相思樹之性質

Table 1. Properties of phenol-liquefied Taiwan acacia

代號	催化劑	殘渣率 (%)	黏度 (cps)	不揮發分 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)
S	H ₂ SO ₄	4.8	384000	64.3	36.7	32.3
H	HCl	6.3	7020	38.0	14.7	55.0

表 2. 酚液化相思樹為基質 Novolak 型 PF 樹脂之性質

Table 2. Properties of phenol-liquefied Taiwan acacia-based novolak PF resins

合成樹脂*	不揮發分 (%)	黏度 (cps)	pH	未反應甲醛含量 (%)
S-PF	32.0	174.1	7.0	0.9
H-PF	21.0	39.5	7.0	0.3

* S-PF、H-PF 分別為採用 H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑之酚液化木材為基質所合成。

(三) PF 樹脂含浸木粉之熱性質

圖 1 為 S-PF 及 H-PF 兩種樹脂含浸木粉之 DSC 熱分析圖，兩種樹脂含浸木粉在加熱過程均出現吸熱現象，此應為其木粉中所含浸之樹脂在加熱過程中吸熱熔融所造成，其中以 H-PF 樹脂含浸之木粉在較低加熱溫度即開始出現熱流曲線向上飄移之吸熱現象，且熱熔融過程之吸熱量 (72.2 J/g) 大於 S-PF 樹脂含浸木粉 (40.9 J/g)，顯示其具有較佳之熱活動性。

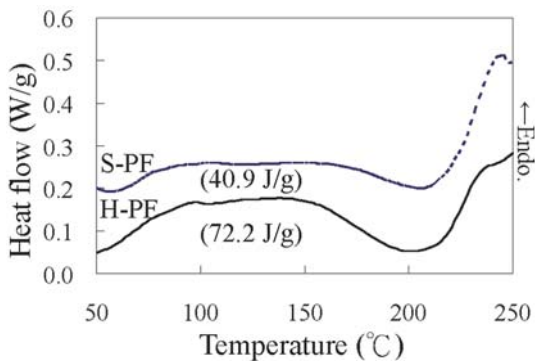


圖 1. 樹脂含浸木粉之 DSC 熱分析圖
Fig. 1. DSC thermograms of PF resin impregnated wood powders.

由於 Novolak 樹脂之分子結構中不含反應性之羥甲基，無法進一步進行聚縮合反應，然藉由架橋硬化劑六甲基四胺熱裂解所產生之甲醛則可提供 Novolak 樹脂分子間架橋連結之作用，並使其高分子化而硬化，此聚縮合反應為一放熱反應。圖 2 為兩種樹脂含浸木粉加入六甲基四胺為架橋硬化劑所進行之 DSC 熱分析圖，由圖顯示在加熱過程出現架橋反應之放熱現象；表 3 則為熱硬化過程所出現放熱峰之相關熱分析參數，H-PF 及 S-PF 樹脂含浸木粉之起始硬化反應溫度 (Onset temperature) 分別為 126.7°C 及 129.6°C，放熱峰最高峰溫度 (Peak temperature) 分別為 152.0°C 及 153.2°C，而熱硬化過程之架橋反應放熱量則分別為 114.7 J/g 及 113.7 J/g；其中 H-PF 樹脂含浸木粉具備較低之起始硬化反應溫度，及反應速度達最快之

放熱峰最高峰位置溫度，此結果顯示 H-PF 樹脂含浸木粉較 S-PF 樹脂含浸木粉易進行熱硬化反應。

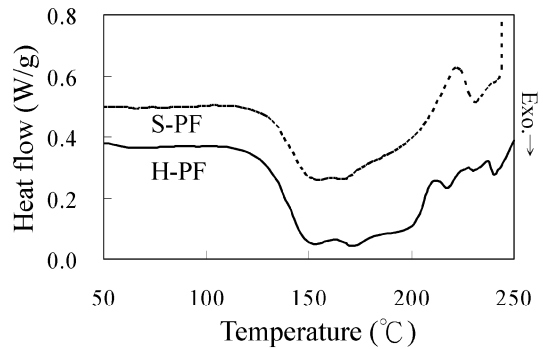


圖 2. PF 樹脂含浸木粉混合 Hexamine 之 DSC 熱分析圖
Fig. 2. DSC thermograms of PF resin impregnated wood powders mixing with hexamine.

(四) PF 樹脂含浸木粉成型板之性質

表 4 為兩種樹脂含浸木粉熱壓所得成型板之性質，由表可知，各成型板經丙酮溶出試驗後均有高的重量保留率，顯示其成型板中之酚樹脂具備高的膠化度，亦即其含浸樹脂在熱壓過程中有高度的架橋反應發生；兩種樹脂含浸木粉之成型板比較，以 H-PF 樹脂含浸木粉所製造成型板之重量保留率大於 S-PF 樹脂含浸木粉，此可能因 H-PF 樹脂具備較佳之熱活動性及反應性，使其硬化反應較完整所致。

內聚強度為成型板組成成分間之結合力量指標，其同時受樹脂在木粉表面之分布狀態、樹脂架橋程度、木粉間之結合狀態所影響，其中以 H-PF 樹脂含浸木粉所製造成型板有較佳之內聚強度，此應為 H-PF 樹脂具有較佳之熱活動性及熱硬化性所致；然兩種樹脂含浸木粉以熱壓時間 10 min 所製造成型板之內聚強度均優於熱壓時間 12 min 者，此可能因六甲基四胺熱裂解時同時產生甲醛及胺化合物，在較長熱壓時間條件，因高溫及板材內部存在之胺化合物氣體可能破壞木粉間已經形成的鍵結而導致木

表 3. PF 樹脂含浸木粉混合六甲基四胺之 DSC 熱硬化參數

Table 3. DSC thermo-setting parameters of PF resin impregnated wood powders mixing with hexamine

合成樹脂	Onset* (°C)	Max. Peak* (°C)	Heat* (J/g)
S-PF	129.6	153.2	113.7
H-PF	126.7	152.0	114.7

* Onset 及 Max. peak 分別為起始硬化反應及最快速硬化反應溫度，Heat 為硬化過程釋出反應熱。

表 4. PF 樹脂含浸木粉製造成型板之性質

Table 4. Properties of moldings made with PF resin impregnated wood powders

成型板 代號	樹脂 種類	熱壓條件		密度 (g/cm ³)	重量* 保留率 (%)	內聚 強度 (MPa)	吸水率 (%)		厚度膨脹率 (%)	
		溫度 (°C)	時間 (min)				2 hr	24 hr	2 hr	24 hr
S-PF-10	S-PF	200	10	0.96	89.7	3.29 (0.06)	5.2 (0.6)	14.0 (1.6)	1.4 (0.3)	3.5 (0.4)
S-PF-12	S-PF	200	12	0.83	92.2	2.83 (0.74)	8.1 (1.2)	23.0 (3.8)	1.8 (0.6)	4.2 (0.2)
H-PF-10	H-PF	200	10	0.84	98.9	3.54 (0.01)	6.6 (1.1)	15.0 (9.2)	1.1 (0.2)	2.5 (0.7)
H-PF-12	H-PF	200	12	0.92	96.3	2.95 (0.45)	7.3 (0.8)	20.0 (4.2)	1.2 (0.0)	3.1 (0.1)

* 溶出試驗重量保留率

* () 內為標準偏差。

粉間結合強度降低，板材內部結構較不緊密所致 (Pizzi and Cameron, 1981; Pichelin *et al.*, 1999)。

又比較各成型板浸水 2 hr 及 24 hr 之吸水率與厚度膨脹率，熱壓時間 10 min 所得成型板浸水時之吸水率較熱壓時間 12 min 者低，且其浸水之厚度膨脹率亦較小，顯示熱壓時間 10 min 者有較佳之尺寸安定性；兩種含浸樹脂比較，則以 H-PF 樹脂含浸木粉所製造成型板有較佳之尺寸安定性，其吸水時之厚度膨脹率較低。

(五) 成型板之 TGA 熱分析

圖 3 為 H-PF 及 S-PF 樹脂含浸木粉所製造成型板之熱重分析圖 (TGA) 及導數熱重分析圖 (DTG)，由圖可將其熱裂解過程區分為四個階段，四種條件成型板在加熱第 I 階段及第 II 階

段有相似之熱裂解行為，加熱至第 III 階段則以採用熱壓時間 10 min 者其熱重損失較明顯，而在相同熱壓時間條件下，兩種樹脂間並無明顯差異，顯示其耐熱性主要受熱壓時間所影響，而加熱至第 IV 階段後各成型板之熱重損失曲線則呈平行現象，顯示在更高溫時有相同之熱解行為。由於 PF 樹脂之熱裂解主要發生在 300°C 以上，因此推測第 I 階段及第 II 階段之熱重損失主要係以成型板中木材組成分之熱裂解為主，其中伴隨少數硬化樹脂中甲醇基或亞甲基鍵結斷裂等反應，加熱至第 III 階段則主要為 PF 樹脂之熱裂解及縮合等許多複雜反應，其中包含硬化樹脂末端之苯環結構斷裂釋出酚及甲酚，酚結構之羥基與亞甲基間縮合反應形成 C-H 架橋連結並釋放水分子，酚結構羥基間之

醚化縮合反應釋出水分子，亞甲基及所形成之 C-H 架橋發生脫氫反應而在苯環間形成碳連結，此階段樹脂結構之亞甲基並進一步與水反應產生 CO 及 H₂，與 H₂ 作用產生甲烷，其樹脂結構因脫碳而形成聚集之多芳香環結構；第IV階段則主要為其芳香環之脫氫反應 (Trick *et al.*, 1995; 1997)。

表 5 則為四種條件成型板 TGA 熱重分析之相關參數，其中熱壓時間 12 min 者在第II階段之熱重損失低於熱壓時間 10 min 者，顯示其成型板中未反應之甲醇基含量較少，而第III階段及第IV階段之重量損失較低，且加熱至 700°C 之殘留物較多則顯示其硬化樹脂本身之架橋結構較完整。

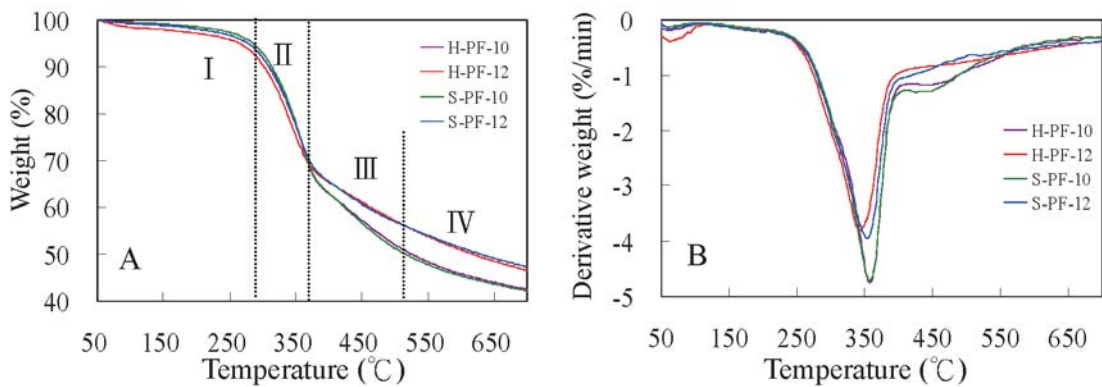


圖 3. PF 樹脂含浸木粉製造成型板之熱重損失曲線圖 (A) 及導數熱重損失曲線圖 (B)

Fig. 3. TGA and DTG curves of moldings made with PF resin impregnated wood powders.

表 5. PF 樹脂含浸木粉製造成型板之 TGA 熱裂解參數

Table 5. TGA thermo-degradation parameters of moldings made with PF resin impregnated wood powders

成型板 代號	熱裂解階段							殘留物 (700°C) (%)
	I Weight loss (%)	II Onset* (°C)	II Max. peak* (°C)	III Weight loss (%)	III Onset (°C)	IV Onset (°C)	III+IV Weight Loss (%)	
S-PF-10	3.1	280.6	357.2	31.2	377.4	517.2	23.6	42.1
S-PF-12	4.1	279.4	353.4	28.2	378.9	-	20.5	47.2
H-PF-10	3.7	279.5	357.5	30.5	376.9	534.6	23.3	42.5
H-PF-12	3.9	284.2	342.0	28.1	371.4	-	21.5	46.5

四、結論

本研究將酚液化相思樹與福馬林在甲醇溶液中進行反應製備 S-PF 及 H-PF 兩種 Novolac 型 PF 樹脂，並將此 PF 樹脂含浸至木粉使形成樹脂含浸木粉，其中以 HCl 為催化劑之液化木材所合成 H-PF 樹脂之含浸木粉具有較佳之熱

性質及硬化性。將兩種樹脂含浸木粉應用於成型板製造時，其內聚強度在 2.83 MPa 以上，浸水 24 hr 之厚度膨潤率則在 4.2% 以下，其中以 H-PF 樹脂含浸者之內聚強度及尺寸安定性優於 S-PF 樹脂含浸者；在 200°C 熱壓溫度下，熱壓時間 10 min 所製造成型板之物理及機械性

質優於熱壓時間 12 min 者；TGA 熱分析顯示成型板之熱裂解包含四個階段，在相同熱壓溫度條件下，兩種樹脂含浸木粉所製造成型板具有相似之熱裂解行為，而熱壓時間 12 min 者之耐熱性則優於熱壓時間 10 min 者。

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。

高毓斌、吳秋昌、張國峻、李文昭 (2009) 酚液化相思樹－甲醛製備 Novolak 型酚樹脂之反應特性及其所製造成型板之性質。中華林學季刊 42(3)：421-433。

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)：259-269。

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. *Holzforchung* 50: 85-90.

Alma, M. H. and S. S. Kelley (2000a) Thermal stability of novolak-type thermosettings made by the condensation of bark and phenol. *Polym. Degrad. Stab.* 68: 413-418.

Alma, M. H., D. Maldas and N. Shiraishi (2000b) Resinification of Na OH-catalyzed phenolated wood-phenol mixture with formalin for making molding materials. *J. Adhesion Sci. Technol.* 16(8): 1141-1151.

Chen, Y. C. and W. J. Lee (2008) Characteristic of phenolated moso bamboo (*Phyllostachys pubesens*) liquefied under various liquefaction conditions. *Taiwan J. For. Sci.* 23(3): 221-231.

Kurimoto, Y., S. Doi and Y. Tamura (1999) Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforchung* 53: 617-622.

Lee, S. H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002) Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to novolak-type phenolic resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 83: 1473-1481.

Lee, S. H. (2003) Phenolic Resol resin from phenolated corn bran and its characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* 87: 1365-1370.

Lee, S. H. and S. Wang (2005) Effect of water on wood liquefaction and the properties of phenolated wood. *Holzforchung* 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.

Lin, L., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1995a) Physical properties of moldings from liquefied wood resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 55: 1563-1571.

Lin, L., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1995b) Preparation and properties of phenolated wood/phenol/formaldehyde co-condensed resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 58: 1297-1304.

Lin, L., S. Nakagame, Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (2001) Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. II. Reaction behavior and pathways. *Holzforchung* 55: 625-630.

Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (2004) Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis.

- Carbohyd. Polym. 57: 123-129.
- Pichelin, F., C. Kamoun and A. Pizzi (1999) Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. Holz Rof. Werkst. 37:305-317.
- Pizzi, A. and F.A. Cameron (1981) Decrease of pressing temperature and adhesive content by metallic ion catalysis in tannin-bonded particleboard. Holz Rof. Werkst. 39: 463-467.
- Trick, K. A. and T. E. Saliba (1995) Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. Carbon 33: 1509-1515.
- Trick, K. A., T. E. Saliba and S. S. Sandhu (1997) A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. Carbon 35: 393-401.
- Yamada, T. and H. Ono (2001) Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. J. Wood Sci. 47: 458-464.
- Zhang, Y., A. Ikeda, N. Hori, A. Takemura, H. One and T. Yamada (2006) Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid. Bio-resource Technol. 97: 313-321.

