

研究報告

# 木材快速熱裂解油為基質醇溶性PF樹脂 含浸材製作成型板之性質

李雲蓁<sup>1</sup> 李文昭<sup>2</sup> 曾益民<sup>3</sup> 徐聞全<sup>4</sup>

【摘要】本研究分別以化石酚及木材快速熱裂解油 (Pyrolysis oil, PO) 為原料合成醇溶性化石酚-甲醛樹脂 (Phenol-formaldehyde, PF) 及POPF樹脂，並將此樹脂含浸至木粉、濾紙、布等基材，探討此樹脂含浸基材以熱壓製作成型板之性質；由試驗結果得知，熱裂解油與酚混合後可應用於醇溶性POPF樹脂製備，熱示差掃描卡量 (DSC) 分析顯示經脫水後之乾燥樹脂粉具備熱熔融及熱硬化之特性；PF及POPF樹脂含浸基材均可利用熱壓製作成型板，然其成型板之性質受樹脂及基材種類所影響，其中以POPF樹脂含浸木粉及濾紙所製作成型板具備高的內聚強度，且與對照組之PF樹脂相當，而以PF樹脂含浸者則有較低之浸水吸水率及厚度膨脹率，較高之靜曲強度；不同基材間比較，以濾紙為基材者其成型板具備高抗彎強度及彈性係數；熱重分析 (TGA) 顯示各成型板明顯重量損失之快速熱裂解之起始溫度均在310°C以上，其中以POPF樹脂含浸者在此階段之熱重損失大於PF樹脂含浸者，且加熱至800°C之焦炭率較低。

【關鍵詞】醇溶性酚醛樹脂、快速熱裂解、成型板、熱裂解油、樹脂含浸。

Research paper

## Properties of Moldings Made with Materials Impregnated with Fast Wood Pyrolysis oil-based Alcohol-soluble PF Resins

Myo Sandar<sup>1</sup> Wen-Jau Lee<sup>2</sup> I-Min Tseng<sup>3</sup> Wen-Chuan Hsu<sup>3</sup>

【Abstract】Fossil Phenol and fast wood pyrolysis oil were used as raw materials to prepare alcohol soluble fossil phenol-formaldehyde resin (PF) and POPF resin, respectively; which were then impregnated

- 
1. 國立中興大學森林學系大學生。40227台中市南區國光路250號  
Undergraduate student, Department of Forestry, National Chung Hsing University. 250, Kuo Kuang Rd., Taichung 40227, Taiwan.
  2. 國立中興大學森林學系教授。40227台中市南區國光路250號。通訊作者。  
Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University. 250, Kuo Kuang Rd., Taichung 40227, Taiwan.  
Corresponding author, email: wjlee@dragon.nchu.edu.tw
  3. 工業技術研究院先導製程與應用研究室研究員。30011新竹市光復路2段321號  
Researcher, Department of Pilot Process and Application, Industrial Technology Research Institute. 321 Kuang Fu Rd., Hsinchu 30011, Taiwan
  4. 工業技術研究院先導製程與應用研究室副工程師。30011新竹市光復路2段321號  
Associate Engineer, Department of Pilot Process and Application, Industrial Technology Research Institute. 321 Kuang Fu Rd., Hsinchu 30011, Taiwan

into wood powder, filter paper and cloth. The properties of moldings made with the resin impregnated base materials by hot-pressing were investigated. The results show that alcohol soluble PF resin could be prepared from the mixture of pyrolysis oil and phenol. Differential scanning calorimeter (DSC) analysis shows that the dehydrated resin powder had the behavior of heat melting and thermal setting. The base materials that impregnated both with PF and POPF could be employed to make moldings by hot-pressing. The properties of moldings depended on the kind of resins and base materials. Moldings that made with POPF resin impregnated wood powder and filter paper had high internal bonding strength that similar to those impregnated with contrast PF resin. However, which impregnated with contrast PF resin had lower water adsorption and thickness swelling during water immersing, and had higher static bending strength. Comparison among various base materials, using filter paper as base materials had higher static bending strength and elastic modulus than others. Thermogravimetric analysis (TGA) shows the onset temperatures of obvious weight loss that caused by drastic thermal degradation were over 310°C for all moldings. Moldings with POPF resin impregnated had higher weight loss than that with contrast PF resin impregnated, and had lower char yield at 800°C.

**【Key Words】** Alcohol-soluble PF resins, Fast pyrolysis, Moldings, resin, Pyrolysis oil, Resin impregnation.

## 一、前言

由於化石酚為石油加工產物，在石油日漸耗竭之現今，尋找化石酚之替代原料為許多研究者努力之目標；植物為地球上蓄積量最豐富的再生性天然資源，其組成分中含有許多酚類化合物，因此目前已有許多利用此生質酚為原料製備酚甲醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) 之相關研究。

PF樹脂為木材工業所採用最重要合成樹脂之一，依其合成條件可區分為Resol及Novolak兩種型態，其中Resol型PF樹脂可藉由催化劑之選擇而形成水溶性或醇溶性PF樹脂，醇溶性PF樹脂乃酚與甲醛在弱鹼性環境下反應所得，由於其溶劑乙醇易揮發移除，故多被應用為含浸用樹脂，經此樹脂含浸之基材在去溶劑乾燥後可藉由熱壓製成型板。

木質素為構成木材之三大化學組成分之一，Mansouri and Salvadó (2006) 曾分析不同製漿法所得木質素之性質，並認為其中以硫酸鹽木質素 (Kraft lignin) 及蘇打-蒽醌木質素 (Soda-anthraquinone lignin)較適用於PF樹脂合

成；Tejado *et al.* (2007) 則探討不同木質素原料之性質，其結果指出硫酸鹽松木質素 (Kraft pine lignin) 之苯環具備較高反應活性位置而較適合PF樹脂製備；Wang *et al.* (2009) 則利用溶劑溶解之松木質素 (Organosolv pine lignin) 取代部分化石酚而應用於PF樹脂合成，其認為適宜之取代量為50%；Cavdar *et al.* (2008) 則認為木質素為基質之PF樹脂可應用於木質板材製造；單寧為木材之抽出成份，主要為C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>為單元體所構成之聚黃酮類化合物，其A環具備間苯二酚或間苯三酚之性質，因此亦被探討應用於酚樹脂之可行性，李文昭、劉正字 (1996、2000) 曾利用相思樹樹皮單寧製備PF樹脂，並認為其合成樹脂可應用於粒片板製造；Moubarik *et al.* (2009) 認為將混合單寧及玉米澱粉之PF樹脂應用於合板製造時，其合板之剪斷膠合強度優於商用之PF樹脂；Lei *et al.* (2008) 之研究則指出混合單寧及木質素可製備對環境友善之膠合劑；而將木質材料透過溶劑液化處理所得液化木材可應用於不同種類樹脂之合成 (Pan 2011)，其中酚液化木材可直接在

酸性條件下與甲醛反應製備Novolak型PF樹脂 (Lee *et al.* 2000; Lee and Chen, 2008), 經調整成鹼性後則可應用於Resol型PF樹脂合成 (Hassan *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2012)。

木材在缺氧環境下以高溫加熱將發生熱裂解反應 (Thermal decomposition), 其產物包含固態木炭、液態木醋液及木焦油、氣態木燃氣, 其中木焦油為許多酚化合物所組成之複雜混合物 (Pakdel *et al.*, 1997); 一般對木質材料之熱處理可區分為慢速熱裂解 (Slow pyrolysis) 及快速熱裂解 (Fast pyrolysis) 兩種模式, 其中快速熱裂解多利用高溫 (400-600°C) 之流體化床使木質材料在瞬間產生熱裂解, 並將其產出氣體急速冷凝, 此作用時間通常在5秒以內完成, 由於氣體態存在時間短, 可避免二次縮合反應發生, 因此可獲得高收率之液態產物 (Meier and Faix, 1999); Duman *et al.* (2011) 曾比較慢速熱裂解及快速熱裂解之生質油 (Bio-oil) 收率及性質, 其結果指出後者之收率可達44%, 且其產物分子量較低, 較適合應用於化學原料取得; Effendi *et al.* (2008) 指出其熱裂解油可應用於PF樹脂合成; Amen-Chen *et al.* (2002) 曾利用熱裂解油取代部分化石酚合成水溶性PF樹脂, 並認為此樹脂可應用於定向排列粒片板 (OSB) 之製造。

本研究則利用木材快速熱裂解油為原料合成醇溶性PF樹脂, 並將此樹脂含浸至不同基材, 探討此樹脂含浸基材以熱壓所製作成型板之物理、機械及熱性質。

## 二、材料與方法

### (一) 試驗材料

以杉木 (*Cunninghamia lanceolata*; China fir) 為熱裂解用木材; 麻六甲合歡 (*Albizia falcate*, Malacca albizzia) 木粉 (通過100 mesh篩網)、濾紙、布為含浸用基材; 化學藥品包含酚 (Phenol)、福馬林 (Formalin; 37% HCHO<sub>(aq)</sub>)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide)、鹽酸 (Hydrochloric acid)、乙酸

乙酯 (Ethyl acetate)、乙醇 (Ethanol)、氫氧化氨 (Ammonium hydroxide; 28% NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub>)、丙酮 (Acetone) 等。

### (二) 快速熱裂解油製備

將粒徑通過2 mm之乾燥杉木木粉於熱裂解用流體化床進行快速熱裂解, 採用溫度500°C, 樣品滯留時間約5 sec, 熱裂解產生之氣體經冷凝, 所得液體以乙酸乙酯進行萃取, 將乙酸乙酯可溶部水洗, 去除水可溶部後, 加鹼中和, 過濾, 減壓濃縮除去乙酸乙酯, 殘留黏稠物為本研究採用之快速熱裂解油 (Pyrolysis oil; PO)。

### (三) 熱解油性質測定

以Brookfield-DV迴轉式粘度計於試料溫度60±2°C測定其黏度; 將試料以乙醇稀釋後以酸鹼度測定儀測定pH; 取熱解油2~3g, 精秤之, 於135±2°C烘箱中乾燥至恆重, 計算其揮發分含量; 反應性酚含量以Stiasny value代表, 測定時取定量試料於250 mL燒杯中, 加入20% NaOH<sub>(aq)</sub> 5g, 福馬林溶液10 mL, 水20g, 以100°C水浴加熱2h, 隨後加入濃鹽酸10g, 並繼續加熱反應3h, 以G3玻璃濾杯過濾, 殘留物以乙醇充分洗淨, 於103±2°C烘箱中乾燥至恆重; Stiasny value (%) = (乾燥物重/試料重) × 100 (Yazaki and Hillis 1980)。

### (四) 醇溶性PF樹脂合成及性質測定

以酚及重量比1/1之熱裂解油/酚為酚原料, 所得樹脂分別以PF及POPF代表, 其中熱裂解油之分子量以酚之分子量 (94 g/mol) 計量, 設定甲醛/酚原料莫耳比1.6/1, 並添加10 mL之NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 為催化劑; POPF樹脂合成時取47g酚、47g熱裂解油、130g福馬林及30mL乙醇於500 mL四口圓底燒瓶, 反應瓶各口分別裝上攪拌器、冷凝管及溫度計, 攪拌並加熱至60°C, 隨後將NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> 以分液漏斗逐漸滴入反應瓶中, 並控制滴入速度使反應液維持85°C, 至反應液呈混濁時再加熱反應30 min, 將反應液冷卻、靜置, 去除上層水, 下層樹脂以乙醇稀釋至30%濃度。所得樹脂以粘度計於

25±2°C條件下測定其粘度；以酸鹼度測定儀測定其pH。

#### (五) PF樹脂之DSC熱分析

採用儀器為Perkin-Elmer DSC-7熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter; DSC)，測試樣品包含去溶劑之乾燥樹脂及樹脂含浸木粉，測定時採動態熱掃描模式，測試樣品重約3mg，加熱槽內流動氣體為氮氣，升溫速度10°C/min，測定溫度範圍30~250°C。

#### (六) 硬化樹脂之TGA熱分析

將經135°C加熱硬化之PF樹脂研磨成粉，測定時採用儀器為Perkin-Elmer Pyris 1熱重分析儀 (Thermogravimetry; TGA)，測試環境氣體為氮氣，並以10°C/min之升溫速率由室溫加熱至800°C，分析樣品經熱裂解之重量變化。

#### (七) 成型板製造

以麻六甲合歡木粉、濾紙及布為含浸基材，設定乾燥樹脂吸收量為基材重50%，將各類基材浸泡PF樹脂液中24h，取出瀝乾，待乙醇揮發後，以60°C烘箱加熱使完全乾燥。成型板製造時設定板材規格10×10×0.4cm<sup>3</sup>，密度1.0g/cm<sup>3</sup>，並以熱壓機於15 kgf/cm<sup>2</sup>壓力下以180°C熱壓10 min。

#### (八) 成型板性質測定

1. 浸水試驗：將2×2×0.4cm<sup>3</sup>試片浸泡蒸餾水中，並於2 h及24h時取出輕拭去除表面水分，並測量試片重量及厚度，計算吸水率及厚度膨脹率。
2. 內聚強度：將2×2×0.4cm<sup>3</sup>試片以熱融膠固定於試驗用鋼製砧板，以強度試驗機 (Shimadzu Autograph AG-X) 於板面垂直方向以2 mm/min之載重速度施加拉伸載重，測定試片剝離破壞時之破裂載重，內聚強度=(破裂載重/試片截面積)。
3. 抗彎強度：試片規格8×1×0.4cm<sup>3</sup>，測試時採三點中央載重，載重速度1 mm/min，測定試材斷裂之抗彎強度及彈性模數。
4. TGA熱分析：將成型板搗碎並研磨成粉，同

前述硬化樹脂分析法進行測試。

### 三、結果與討論

#### (一) 木材快速熱裂解油之性質

構成木材之主要化學組成分為纖維素、半纖維素及木質素等有機高分子，在高溫環境下此有機高分子將發生降解 (Degradation) 及分解 (Decomposition) 反應而形成複雜之低分子量組成分，本研究採用之杉木熱裂解油在室溫下為粘稠狀產物，在60°C之黏度為1500 cps，pH值6.56，不揮發分含量87.4%；Stiasny test 為檢測複雜酚混合物與甲醛反應性常用之方法 (Yazaki and Hillis 1980)，Stiasny value高代表其含有較多可與甲醛反應之組成分，本研究採用熱裂解油之Stiasny value為75.9%，顯示組成分中約含70%可與甲醛反應之物質。

#### (二) 合成樹脂之性質

醇溶性PF樹脂為一高溫硬化Resol型PF樹脂，其合成時乃在NH<sub>4</sub>OH為催化劑之弱鹼性環境下使過量甲醛與酚反應而得，與採用NaOH為催化劑之PF樹脂合成比較，其羥甲基化之加成反應較緩和，分子鏈成長之縮合反應則相對較快，因此其分子鏈中羥甲基含量較少，分子成長後易失去對水之親和力而被析出，然脫水後則可溶於乙醇。本研究首先嘗試將熱裂解油直接與甲醛反應製備PF樹脂，然在反應過程很快發生相分離及膠化現象，此可能因熱裂解油中含有部分較大分子量或較高反應性組成分 (Pakdel *et al.* 1997)，此導致其形成部分高分子量樹脂，並使樹脂液呈現膠化態；故本研究將熱裂解油與酚以重量比1/1混合，其中酚在反應系統中可同時扮演反應試劑及溶劑之作用而降低其黏度 (Amen-Chen *et al.* 2002)，另添加少量乙醇以提高其在樹脂分子成長時之溶解性。表1為酚及熱裂解油/酚混合物為原料所合成醇溶性PF樹脂之粘度及pH，由表顯示其在30%濃度下之粘度約10 cps，此低粘度特性可適用於樹脂含浸用途。

表1. PF樹脂之性質

Table 1. Properties of PF resins

| 合成樹脂 | 酚原料                 | 粘度 <sup>1</sup><br>(cps) | pH  |
|------|---------------------|--------------------------|-----|
| PF   | 化石酚                 | 10.3                     | 8.4 |
| POPF | 熱裂解油/酚 <sup>2</sup> | 9.8                      | 7.1 |

<sup>1</sup> 30%濃度。

<sup>2</sup> 重量比1/1。

(三) 合成樹脂之熱性質

醇溶性PF樹脂常被應用為含浸樹脂，其樹脂含浸材可藉由氣乾或低溫加熱 (60°C 以下) 去除溶劑而形成乾燥基材，在高溫熱壓條件下，其基材內部之乾燥樹脂將受熱熔融流動，發生進一步之聚縮合反應而高分子化，並在基材間產生結合。圖1為乾燥PF樹脂及樹脂含浸木粉之DSC熱分析圖，表2則為其聚縮合反應之相關熱分析參數，由圖顯示在加熱過程先發生樹脂熱熔融之吸熱現象，更高溫則發生聚縮合架橋反應之放熱現象；其中對照組PF樹脂之乾燥樹脂與樹脂含浸木粉有相似之熱流曲線，其聚縮合反應最快速之溫度 (Peak溫度) 分別為158°C及162°C；而以熱裂解油/酚混合物為原料之POPF樹脂其樹脂粉在加熱初期亦出現明顯熱熔融之吸熱現象，但樹脂含浸木粉則此現象不明顯，顯示木粉中所含浸樹脂之熱活動性較低，又POPF乾燥樹脂及樹脂含浸木粉聚縮合反應之Peak溫度高於PF樹脂，分別為174°C及193°C，顯示其硬化反應須較高能量。

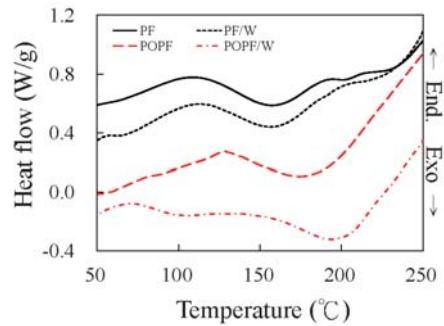


圖1. 乾燥樹脂粉及樹脂含浸木粉之DSC圖。

Fig. 1 DSC curves of dried resin and resin impregnated wood.

表2. 樹脂膠粉DSC熱硬化參數

Table 2. DSC thermal setting parameters of resin powders

| 樹脂種類 <sup>1</sup> | Onset (°C) | Peak (°C) | ΔH (J/g) |
|-------------------|------------|-----------|----------|
| PF-H              | 121        | 158       | -43.3    |
| PF-W              | 124        | 162       | -59.8    |
| POPF-H            | 129        | 174       | -43.8    |
| POPF-W            | 157        | 193       | -40.8    |

<sup>1</sup> H及W分別代表膠粉及樹脂含浸木粉。

(四) 硬化樹脂之TGA耐熱性質

進一步將經135°C加熱硬化之PF樹脂及POPF樹脂以TGA進行分析所得熱重損失曲線 (TG) 及其熱重導數曲線 (DTG) 如圖2，由TG

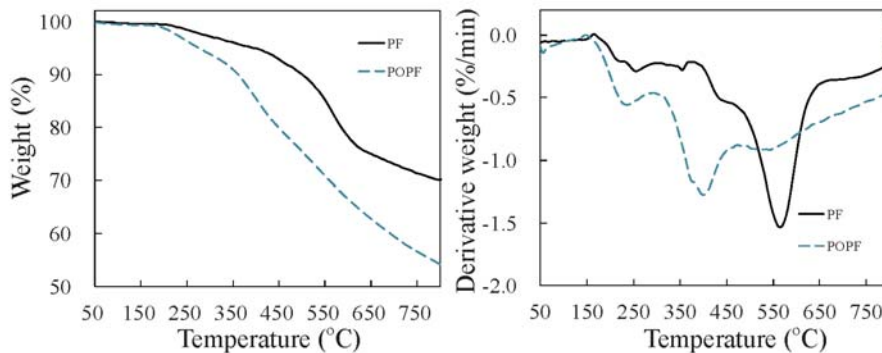


圖2. 硬化樹脂之TGA及DTG圖。

Fig. 2. TGA and DTG curves of cured resins.

圖顯示含熱裂解油之POPF樹脂之熱抵抗性較PF樹脂低，在加熱過程之重量損失較明顯，且加熱至800°C殘留之焦炭率較低，前述熱裂解油組成分中約含70%可與甲醛反應之物質，其他不具備反應性之組成分在高溫下易裂解氯化散失，且此物質之存在可能影響硬化樹脂架橋結構之完整性，致其熱重損失較大，焦炭率較低。

#### (五) 成型板之物理機械性質

本研究進一步將兩種PF樹脂所含浸之麻六甲合歡木粉、濾紙及布等基材以熱壓製成成型板，表3為各成型板之性質，其中浸水24 h之吸水率主要受板材構成之基材間及基材內部存在之孔隙率所影響，厚度膨脹率除肇因於基材本身之吸水膨脹外，基材間樹脂結合之膠合性能亦將影響其厚度膨脹率，且吸水率與厚度

膨脹率間存在交互影響之關係。高毓斌等人(2009)曾利用酚液化相思樹-甲醛製備Novolak型酚樹脂製成成型板，並在其研究中指出相思樹木板經浸水24 h後之吸水率及厚度膨脹率分別為70.6%及7.7%，而本研究以木粉及濾紙為基材者，其吸水率與厚度膨脹率均較低，顯示樹脂之存在除提供結合作用外，亦減少水分之侵入，並增加其尺寸安定性；而各成型板浸水後之吸水率及厚度膨脹率同時受樹脂及基材種類所影響，其中以PF樹脂含浸者之吸水率及厚度膨脹率均較POPF樹脂含浸者低；三種基材間比較則以木粉及濾紙較低，而以布為含浸基材者則偏高，推測為所採用基質為合成纖維布料，樹脂無法滲入纖維內部，故其結合效果較低所致。

表3. PF樹脂含浸材成型板之性質

Table 3. Properties of moldings made with PF resin impregnated materials

| 樹脂種類 | 基材種類1       | 吸水率 (%)  |          | 厚度膨脹率 (%) |           | 內聚強度 (MPa) | 抗彎強度 (MPa) | 彈性模數 (MPa)    |
|------|-------------|----------|----------|-----------|-----------|------------|------------|---------------|
|      |             | 2 hr     | 24 hr    | 2 hr      | 24 hr     |            |            |               |
| PF   | Wood powder | 2.4±0.4  | 8.8±2.3  | 1.1±0.1   | 1.2±0.3   | 3.01±1.51  | 49.9±10.3  | 3861.2±760.5  |
| PF   | Paper       | 2.8±0.4  | 9.3±2.2  | 2.9±1.4   | 12.4±1.3  | 4.05±0.68  | 149.9±7.3  | 8133.0±731.1  |
| PF   | Cloth       | 12.7±1.9 | 29.1±1.1 | 3.4±1.8   | 7.7±1.1   | 1.51±0.87  | 33.2±1.9   | 1726.8±379.3  |
| POPF | Wood powder | 5.4±0.1  | 21.2±2.6 | 1.6±0.2   | 4.5±0.7   | 4.61±0.97  | 19.4±1.2   | 5033.3±1325.9 |
| POPF | Paper       | 7.3±1.4  | 16.2±1.7 | 1.3±0.4   | 1.8±0.3   | 3.19±1.73  | 119.5±1.9  | 7685.2±397.9  |
| POPF | Cloth       | 68.7±1.2 | 72.9±2.4 | 12.5±2.0  | 15.1±16.9 | 0.18±0.10  | 10.4±0.7   | 466.5±7.8     |

內聚強度可做為成型板基質間結合力之指標，除受樹脂之膠化架橋程度所影響外，樹脂含浸基材在熱壓過程其樹脂受熱熔融後之流動性，樹脂在基質表面之分布狀態、樹脂分子間及樹脂與基質間之交互作用均將影響其內聚強度，由表以PF樹脂及POPF樹脂含浸之木粉及紙所製成成型板均有高的內聚強度，其強度值在3 MPa以上，顯示此兩種樹脂在基材間產生良好的結合效果，然以布為基材者之內聚強度

較低。進一步分析各成型板之抗彎強度及彈性模數，由表顯示基材種類為影響其強度性能之主要因子，其中以紙為基材者之抗彎強度及彈性模數明顯較高，此可能因紙基材本身已具備良好之纖維交織結構，故其成型板有較高之抗彎強度；然同樣具備交織結構之布基材所製成成型板之抗彎強度則偏低，且抗彎試驗之破壞現象為層間剝離，其原因可能如前所述，亦即樹脂無法滲透至基材纖維內部致層間結合力較

弱所致。

進一步比較PF及POPF樹脂含浸材成型板之性質，其中以POPF樹脂含浸者之物理及機械性質均較PF樹脂含浸者低，此可能因前述熱裂解油中含有部分無法與甲醛反應之組成分，其硬化樹脂之架橋結構密度較低所致。

(六) 成型板之熱性質

樹脂含浸材所製成型板廣被應用於電路基板等特殊用途，其結合之電子元件在使用過程中常發生高溫，故本研究進一步以TGA分析其耐熱特性。一般而言，材料在高溫下之熱裂解為一連續性行為，圖3為三種含浸基材及兩種PF樹脂所製成型板之TG及DTG圖，其重量損失同時包含基材及硬化PF樹脂之熱裂解；由於三種含浸基材之化學組成分不同，其TG曲線所呈現之熱裂解行為亦明顯不同，其中以木粉及紙為基材者之熱裂解主要包含兩個階段，較低溫側急速之熱重損失主要為基材之

熱裂解所造成，隨後出現較緩和之持續熱重損失則主要為硬化酚樹脂之熱裂解及脫氫化反應所造成 (Trick and Saliba 1995; Lenghaus *et al.* 2001)；而以布為基材者出現兩個快速熱重損失階段，推測為其布料含有兩種纖維樹脂組成分所造成。

又比較三種基材成型板之熱重損失曲線，其中以木粉為基材者較早出現明顯之熱重損失，其在約360°C前之熱重損失大於其他兩種基材成型板，此乃由於木粉之化學組成成分中含耐熱性較低之半纖維素熱裂解所致，然因其同時含有耐熱性較高之木質素，故更高溫時持續之熱重損失則較小；而濾紙主要由纖維素所構成，故其熱重損失發生在較高溫側，然持續之熱重損失則較大；而以POPF樹脂含浸者，各不同基材之熱重損失趨勢與PF樹脂含浸者相似，惟其重量損失率較大，顯示其硬化樹脂之架橋程度較低，耐熱性較差，故易受熱分解。

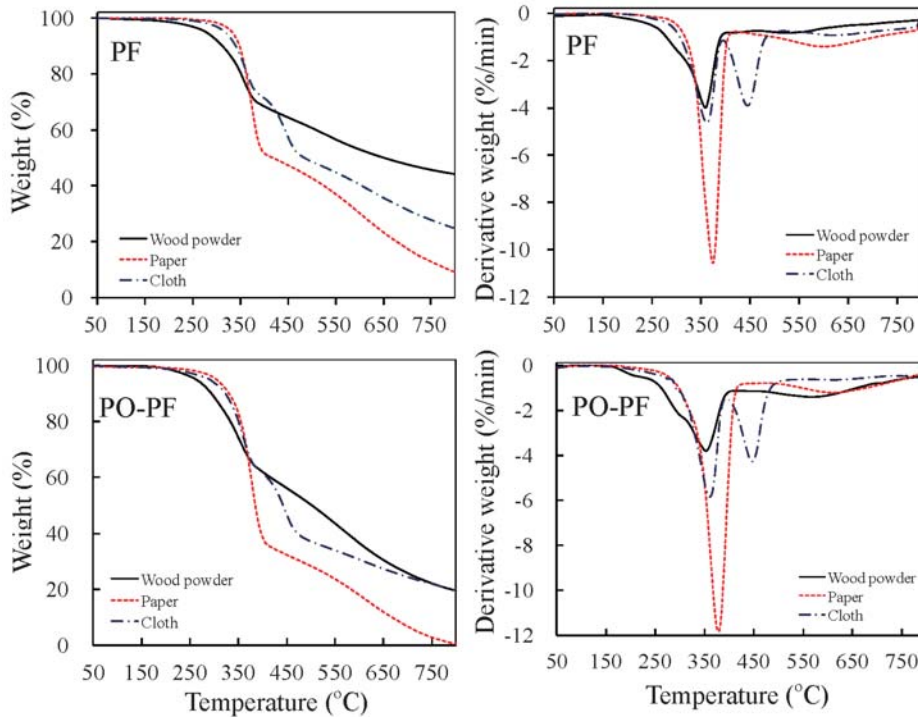


圖3. 成型板之TGA及DTG圖。  
Fig. 3. TGA and DTG curves of moldings.

表4進一步分析其熱裂解相關參數，其中以木粉為基材者在加熱至220°C時已發生2%之熱重損失，而以濾紙為基材者此重量損失率發生在加熱溫度305°C (PF樹脂) 或260°C (POPF樹脂)，顯示在發生快速熱裂解前具備較佳之熱穩定性；而各成型板快速熱裂解階段之起始溫度均發生在310°C以上，最快速熱裂解溫度則在350°C以上，其中以濾紙為基材者此溫度均

較高；然此階段之熱重損失則以木粉為基材者較低，其中PF樹脂及POPF樹脂含浸者分別為12.4%及21.7%，以濾紙為基材者則出現較高之重量損失，以PF樹脂及POPF樹脂含浸者分別達45.5%及52.0%；加熱至800°C之焦炭率則以木粉為基材者較高，然其焦炭率明顯受樹脂種類所影響，以PF樹脂含浸者為44.2%，以POPF樹脂含浸者僅19.5%。

表4. PF樹脂含浸材成型板之TGA熱分析參數

Table 4. TGA thermal analysis parameters of moldings made with PF resin impregnated materials

| 樹脂種類 | 基材種類        | 達2%<br>重量損失<br>(°C) | 快速熱解階段                    |                           |                           |                             | 焦炭率<br>(800° C)<br>(%) |
|------|-------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------------|
|      |             |                     | 起始溫度<br>(°C)              | 最快速溫度<br>(°C)             | 結束溫度<br>(°C)              | 重量損失<br>(%)                 |                        |
| PF   | Wood powder | 220                 | 334                       | 363                       | 381                       | 12.4                        | 44.2                   |
| PF   | Paper       | 305                 | 343                       | 375                       | 392                       | 45.5                        | 9.2                    |
| PF   | Cloth       | 280                 | 326<br>(422) <sup>1</sup> | 362<br>(445) <sup>1</sup> | 381<br>(466) <sup>1</sup> | 22.3<br>(17.1) <sup>1</sup> | 24.9                   |
| POPF | Wood powder | 220                 | 311                       | 353                       | 376                       | 21.7                        | 19.5                   |
| POPF | Paper       | 260                 | 346                       | 379                       | 398                       | 52.0                        | 0.5                    |
| POPF | Cloth       | 230                 | 320<br>(416) <sup>1</sup> | 361<br>(447) <sup>1</sup> | 379<br>(470) <sup>1</sup> | 27.5<br>(19.6) <sup>1</sup> | 19.8                   |

<sup>1</sup> 第二熱裂解峰。

#### 四、結論

本研究以木材快速熱裂解油為原料合成醇溶性PF樹脂，並探討此樹脂含浸基材以熱壓所製作成型板之性質，由結果得知將熱裂解油與酚混合後可應用於醇溶性PF樹脂製備，經脫水後之乾燥樹脂粉具備熱熔融及熱硬化之特性，此樹脂所含浸之基材可利用熱壓製作成型板，其成型板具備高的內聚強度，且與對照組之純PF樹脂相當，不同基材間比較則以濾紙為基材之成型板具備高抗彎強度及彈性模數，各條件成形板快速熱裂解之起始發生溫度在310°C以上，以POPF樹脂含浸基材之成形板在此階段之熱重損失大於PF樹脂含浸者，且加熱至800°C之焦炭率較低。

#### 五、致謝

本研究承蒙行政院經濟部能源局經費補助(101-D0103)，特此申謝。

#### 六、參考文獻

- 李文昭、劉正字 (1996) 農林廢料製造木材膠合劑之研究 (IV)--酚一相思樹樹皮抽出物一甲醛共聚合膠合劑之應用。林產工業 15(2)：251-270。
- 李文昭、劉正字 (2000) 農林廢料製造木材膠合劑之研究(VIII)----樹皮萃取物及其共聚合樹脂膠合劑所製造粒片板之性質。林產工業 19(3)：363-370。
- 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。
- Amen-Chen, C., B. Riedl, X.M. Wang and C. Roy (2002) Softwood bark pyrolysis oil-PF resols. Part I. Resin synthesis and OSB mechanical properties. *Holzforschung* 56:167-175.
- Cavdar, A.D., H. Kalaycioglu and S. Hiziroglu (2008) Some of the properties of oriented strandboard manufactured using kraft lignin phenolic resin. *J. Mater. Process. Tech.* 202:559-563.
- Duman, G., C. Okutucu, S. Ucar, R. Stahl and J. Yanik (2011) The slow and fast pyrolysis of cherry seed. *Bioresour. Technol.* 102:1869-1878.
- Effendi A., H. Gerhauser and A.V. Bridgwater (2008) Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 12:2092-2116.
- Hassan, E.B., M. Kim and H. Wan (2009) Phenol-formaldehyde-type resins made from phenol-liquefied wood for the bonding of particleboard. *J. Appl. Polym. Sci.* 112:1436-1443.
- Lee, S.H., M. Yoshioka and N. Shiraishi (2000) Preparation and properties of phenolated corn bran (CB)/phenol/formaldehyde cocondensed resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 77:2901-2907.
- Lee, W.J. and Y.C. Chen (2008) Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings. *Bioresour. Technol.* 99:7247-7254.
- Lee, W.J., C.L. Kang, K.C. Chang and Y.C. Chen (2012) Synthesis and properties of resol-type phenol-formaldehyde resins prepared from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- and HCl-catalyzed phenol-liquefied *Cryptomeria japonica* wood. *Holzforschung* 66:67-72.
- Lei, H., A. Pizzi and G. Du (2008) Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 107:203-209.
- Lenghaus, K., G.G. Qiao and D.H. Solomon (2001) The effect of formaldehyde to phenol ratio on the curing and carbonization behaviour of resole resins. *Polymer* 42:3355-3362.
- Mansouri, N-E. E. and J. Salvadó (2006) Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Ind. Crop. Prod.* 24:8-16.
- Meier, D. and O. Faix (1999) State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials: a review. *Bioresour. Technol.* 68:71-77.
- Moubarik, A., A. Pizzi, A. Allal, F. Charrier and B. Charrier (2009) Cornstarch and tannin in phenol-formaldehyde resins for plywood production. *Ind. Crop. Prod.* 30:188-193.
- Pakdel, H., C. Amen-Chen and C. Roy (1997) Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood wastes. *Can. J. Chem. Eng.* 75:121-126.
- Pan, H. (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15:3454-3463.
- Tejado, A., C. Peña, J. Labidi, J.M. Echeverria and I. Mondragon (2007) Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresour. Technol.* 98:1655-1663.
- Trick, K.A. and T.E. Saliba (1995) Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon* 33:1509-1515.
- Wang, M., M. Leitch and C. Xu (2009) Synthesis

of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *Euro. Polym. J.* 45:3380-3388.

Yazaki, Y. and W.E. Hillis (1980) Molecular size

distribution of radiate pine extracts and its effect on properties. *Holzforschung* 34:125-130.