

研究報告

環氧樹脂與不同Novolac樹脂混合製備聚摻合樹脂之性質

朱建芳¹ 李文昭^{1,*}

【摘要】本研究將柳杉木粉以酚及重量比6/4之酚/雙酚A混合液為溶劑進行液化處理，所得PLW及BLW兩種液化柳杉及化石酚分別與福馬林反應合成PLW-PF、BLW-PF及PF三種novolac樹脂，另利用雙酚A與環氧氯丙烷反應合成環氧樹脂。隨後將環氧樹脂與三種novolac樹脂以等當量比混合製備聚摻合樹脂，並添加三苯基磷 (Triphenylphosphine) 為催化劑，六亞甲基四胺 (Hexamine ; Hexamethylene tetramine) 為架橋劑，探討novolac樹脂種類對聚摻合樹脂性質之影響。由DSC熱分析結果顯示添加三苯基磷之聚摻合樹脂在熱掃描過程出現一個架橋反應之放熱峰，其中以PF樹脂為原料聚摻合樹脂有較高之反應性。兩種液化木材為原料之PF比較，BLW-PF所釋放之反應熱大於PLW-PF。DMA熱分析結果顯示聚摻合樹脂為一均質結構體，其中以PLW-PF及BLW-PF為原料者則有較低之熱活性，較高之剛性，但架橋密度較不均勻。TGA熱分析結果顯示在400°C之前以混合PF樹脂者有較佳之熱抵抗性，在400~500°C則以PLW-PF及BLW-PF之熱抵抗性較佳。

【關鍵詞】環氧樹脂、六亞甲基四胺、Novolac樹脂、聚摻合樹脂、三苯基磷。

Research paper

Properties of Polyblended Resins Prepared by Mixing Epoxy Resin with Different Novolac Resins

Chien-Fang Chu¹ Wen-Jau Lee^{1,*}

【Abstract】In this study, wood powders of *Cryptomeria japonica* (Japanese cedar) were liquefied with phenol and the mixture of phenol/bisphenol (6/4 in the weight ratio) as solvents to obtain the liquefied wood of PLW and BLW, respectively. Novolac resins, named PLW-PF, BLW-PF and PF, were prepared by reacting formalin with PLW, BLW and fossil phenol, respectively. Epoxy resin was synthesized by reacting bisphenol A with epichlorohydrin. The polyblended resins were prepared by mixing stoichiometric amount of epoxy resin and novolac resin. In addition, triphenylphosphine and hexamine (hexamethylene tetramine) were added as a catalyst and cross-linking agent, respectively. The influence of the kind of novolac resin on the properties of polyblended resins was investigated. The results of DSC thermal analysis showed that

1. 國立中興大學森林學系，40227台中市南區國光路250號。

Department of Forestry, National Chung Hsing University, 250, Kuo Kuang Rd., Taichung 40227, Taiwan.

* 通訊作者。

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

polyblended resins mixing with triphenylphosphine presented an exothermic peak due to cross-linking reaction during the heat scanning. Among them, the polyblended resin that used PF resin as the raw material had the highest reactivity. Comparison between two kinds of liquefied wood, BLW-PF released more reaction heat than PLW-PF. The results of DMA thermal analysis indicated that polyblended resins had a homogeneous structure. Using PLW-PF and BLW-PF as raw materials had the lower thermal activity and higher stiffness but had more ununiform cross-linking density than that of PF. The results of TGA thermal analysis displayed that polyblended resin with PF resin had a superior heat resistance at temperature before 400°C. However, it was better for PLW-PF and BLW-PF at temperature between 400°C and 500°C.

【Key words】Epoxy resin, Hexamine, Novolac resins, Polyblended resins, Triphenylphosphine.

一、前言

雙酚A系環氧樹脂 (Epoxy resins) 乃由雙酚A與環氧氯丙烷反應而得之合成樹脂，硬化後之環氧樹脂具備優異的機械及化學性能，為目前最重要的合成樹脂之一。其應用領域廣泛，包含膠合劑、塗料、成形材料、積層材料、電子及電氣絕緣材料、複合材料等諸多領域，然有耐熱性不足之缺點。酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) 為酚與甲醛反應所得合成樹脂，具備低成本、高機械強度、高硬度及高耐熱性等優點。其中novolac樹脂則為不足量甲醛與酚在酸性環境下反應所形成的線狀熱可塑型PF樹脂，若添加六亞甲基四胺為架橋硬化劑，則在高溫下可進一步行聚縮合反應而形成三次元網狀結構之硬化樹脂 (Lee and Chen, 2008)。將此兩種樹脂以共聚合或摻合方式加以結合而形成環氧樹脂/PF共聚合樹脂則可同時擷取兩種樹脂之優點 (Gualpa et al., 1998; Liu et al., 2006)。

Gualpa等人 (1998) 曾以DSC分析環氧樹脂與PF樹脂間之反應，其結果指出PF樹脂之OH基可與環氧基發生反應，產生之二級羥基可進一步與其他環氧基發生反應，且硬化過程此兩種反應同時發生。Park等人 (2000) 認為在未添加催化劑條件下，環氧樹脂不易與PF樹脂發生反應。Han等人 (1999) 則指出添加三苯基磷為催化劑可促進環氧樹脂與PF樹脂之反應性，且

隨催化劑濃度增加，反應速率提高，但不影響硬化樹脂之架橋程度。

溶劑液化處理為將木質材料由固態轉換成液態的有效方法，其中以酚為溶劑之液化產物可應用於novolac樹脂製備。Lee和Chen (2008) 曾將酚液化木材與福馬林混合，其結果指出此混合物可發生自發放熱反應，並形成塊狀預聚合樹脂。將此樹脂研磨成粉，並將其與填料木粉及六亞甲基四胺混合後可熱壓製作成型板 (Lee et al., 2009)。趙中馨等人 (2008) 曾比較酚液化柳杉與福馬林在甲醛與自由酚莫耳比0.7/1、0.8/1及0.9/1條件下所合成novolac樹脂之性質，其結果指出甲醛比例較高者，所合成樹脂之分子量較大，而將其應用於成型板製作時則以莫耳比0.7/1者有較高之內聚強度及較佳之熱抵抗性。朱建芳和李文昭 (2015) 曾利用酚/雙酚A混合液為溶劑所得液化木材合成novolac樹脂，並指出其所製作之成型板具備優良之尺寸安定性。謝漢民和李文昭 (2015a, 2015b) 則利用化石酚及酚液化柳杉為原料合成novolac樹脂，再將此novolac樹脂與環氧氯丙烷反應形成環氧化novolac樹脂，其結果指出環氧化novolac樹脂添加三乙基四胺為架橋硬化劑可常溫硬化，其硬化樹脂溶出試驗重量保留率及抗彎強度大於一般環氧樹脂，且具備較佳之熱抵抗性。而採用順丁烯二酸酐及六亞甲基四胺為硬化劑者則須採用加熱硬化。

本研究則利用化石酚、酚液化柳杉及酚/雙酚A液化柳杉為原料合成三種novolac樹脂，再將此novolac樹脂與環氧樹脂以等當量比混合製備聚摻合樹脂，探討不同種類novolac樹脂所調配聚摻合樹脂在添加三苯基磷為催化劑，六亞甲基四胺為架橋硬化劑條件下之硬化特性及其硬化聚摻合樹脂之性質。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

柳杉 (*Cryptomeria japonica* ; Japanese cedar)，液化用試料，採自國立台灣大學實驗林溪頭營林區第3林班，樹齡約43年。取粒徑通過20 mesh 網目木粉以 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱乾燥去除水分。化學藥品包含酚 (Phenol)、雙酚A (Bisphenol A)、福馬林 (Formalin ; 37%)、環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin)、三苯基磷 (Triphenylphosphine)、六亞甲基四胺 (Hexamethylene tetramine ; Hexamine)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide ; NaOH)、硫酸 (Sulfuric acid ; H_2SO_4)、草酸 (Oxalic acid)、甲醇 (Methyl alcohol)、乙醇 (Ethyl alcohol)、苯 (Benzene)、丙酮 (Acetone)。

(二) 柳杉木粉之液化處理

以酚及重量比6/4之酚/雙酚A混合液為液化溶劑，並添加液化藥劑重5%之 H_2SO_4 為催化劑，設定木粉/液比藥劑重量比2.5/1。液化處理時先將酚或酚/雙酚A、 H_2SO_4 及1/4量木粉置於1000 mL四口圓底反應瓶，攪拌並加熱至 120°C ，隨後將剩餘木粉分次加入反應瓶。至木粉添加完畢，以 150°C 加熱60 min。冷卻後以乙醇稀釋，以NaOH調整pH至3-4，過濾，以 50°C 減壓濃縮去除乙醇。所得液化柳杉測定殘渣率、黏度、不揮發分、自由酚含量、結合酚含量及反應性酚含量，並以膠體滲透層析儀 (Gel permeation chromatography ; GPC ; Hitachi L-6200A) 測定平均分子量 (朱建芳和李文昭，2015)。其中以酚及酚/雙酚A為液化藥劑所得液化柳杉分別以PLW及BLW代表。

(三) Novolac樹脂合成

以酚為原料者，設定甲醛與酚莫耳比0.75/1，並添加酚重量7%之草酸為催化劑，將反應物加熱至迴流溫度，至白濁產生後再持溫反應30 min。將反應液靜置分層，以傾析法去水，以本生燈加熱使完全去除水及未反應之酚，冷卻、固化、磨粉。以PLW及BLW為原料者，設定甲醛與液化柳杉中自由酚之莫耳比0.75/1，並添加自由酚重量7%之草酸為催化劑，另添加反應物總重20%之甲醇與60%之水以降低反應液粘度。以酚、PLW及BLW為原料之樹脂分別以PF、PLW-PF及BLW-PF代表。三種PF樹脂粉以滴定法測羥價，以Electrothermal 9200熔點測定儀測定其熔點，以GPC測定其分子量分佈。

(四) 環氧樹脂 (Epoxy resins) 合成

取莫耳比5/1之環氧氯丙烷與雙酚A於1000 mL四口圓底反應瓶，將反應物加熱至 110°C ，逐漸滴入濃度40% $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 1.6莫耳，至NaOH添加完畢 (約4 h)，持溫再反應1 h，反應過程適時將祛水器中冷凝之環氧氯丙烷導回反應系統。隨後將反應液冷卻，過濾，去除樹脂液中之NaCl，並以減壓蒸餾除去水及未反應之環氧氯丙烷。隨後加入100 mL苯使溶解樹脂，並使殘留之NaCl微粒再沉澱，並過濾之，再行減壓蒸餾去除苯 (劉正宇，林正榮；1987)。所得環氧樹脂之環氧當量245 g/eq，黏度為8800 cps，重量平均分子量 (Mw) 及數量平均分子量 (Mn) 分別為431及338，分子量分散度 (Mw/Mn) 1.28。

(五) 環氧樹脂/novolac聚摻合樹脂之DSC熱硬化性分析

將等當量之環氧樹脂與novolac樹脂混合 (環氧樹脂與PF、PLW-PF及BLW-PF之重量比分別為100/49、100/47及100/61)，並添加混合樹脂重0.5%之三苯基磷為催化劑，novolac樹脂重10%之六亞甲基四胺為架橋劑，將各成分攪拌混合均勻。取約1~2 mg試料於樣品盤，密封，精秤。測定時採用動態熱掃描模式，使用

儀器為Perkin-Elmer DSC-7熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter; DSC)，測定溫度範圍30~200°C，升溫速度10°C/min，加熱槽流動氣體為氮氣。

(六) 成型物製作

將等當量環氧樹脂與novolac樹脂混合，並添加混合樹脂重0.5%之三苯基磷，novolac樹脂重10%之六亞甲基四胺。將各成分攪拌混合均勻，置入加熱烘箱使聚摻合樹脂熔融，抽真空去除樹脂內部包覆之氣體，再置於150°C烘箱24 h使硬化成型，成型板厚度設定0.2 cm及0.4 cm兩種。

(七) 成型物性質測定

1. 溶出試驗：將成型物研磨成粉，取粒徑20~35 mesh者為試料，以100°C烘箱乾燥24 h，取約1.0 g樣品浸泡於20 mL丙酮，密封靜置24 h，過濾，將殘留物以105 ± 2°C乾燥至恆重，計算其重量保留率。
2. 抗彎強度：試片規格8×1×0.4 cm³，以強度試驗機 (Shimadzu EZ Tester) 採三點中央載重測定其抗彎強度 (MOR) 及彈性模數 (MOE)，測定時載重速度1 mm/min，試片重複數5片。
3. DMA動態熱機械分析：試片規格5×1×0.2 cm³，以Perkin-Elmer DMA 8000動態熱機械分析儀 (Dynamic mechanical analyzer; DMA) 採用雙懸臂抗彎試驗模式 (Dual cantilever bending) 進行測試，設定頻率1 Hz，升溫速

度2°C/min，測定溫度範圍40~200°C。

4. TGA熱重分析：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，升溫速率10°C/min，測定溫度範圍50~800°C。

三、結果與討論

(一) 液化柳杉之性質

本研究將柳杉木粉以酚及重量比6/4之酚/雙酚A混合液為溶劑進行液化處理，表1為兩種液化柳杉之性質，其中PLW及BLW之殘渣率分別為1.8%及2.1%。以高溫加熱去除未反應液化藥劑後殘留之不揮發分分別為70.9%及66.9%，此數值高於原液化系統中木粉所佔重量比例 (27.6%)，顯示部分液化藥劑與木材組成分結合而形成不揮發成分 (Alma et al., 1995; 1996)。反應性酚含量為液化柳杉與福馬林在酸性環境下加熱反應所得固體沉澱物含量 (Wissing, 1955)，其中PLW及BLW分別為103.1%及111.7%，顯示兩種液化柳杉均富含可與甲醛反應之組成分。進一步以GPC分析兩種液化柳杉之分子量則顯示BLW有較高之平均分子量及分子量分散度。

(二) Novolac樹脂之性質

本研究利用化石酚、PLW及BLW為酚原料合成novolac樹脂，表2為PF、PLW-PF及BLW-PF三種樹脂之羥價、熔點及分子量，其中以液化柳杉為酚原料之PLW-PF及BLW-PF者有較

表1. 液化柳杉之性質

Table 1. Properties of liquefied *C. japonica*

液化柳杉 ¹	殘渣率 (%)	黏度 (cps)	不揮發分 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)	反應性酚 (%)	分子量 ²		
							Mw	Mn	Mw/Mn
PLW	1.8	178900	70.9	43.3	25.6	103.1	1562	555	2.82
BLW	2.1	159600	66.9	42.8	29.5	111.7	2963	716	4.14

¹ PLW及BLW分別利用酚及重量比6/4之酚/雙酚A混合液為液化藥劑。

² Mw、Mn、Mw/Mn分別為重量平均分子量、數量平均分子量及分子量分散度。

高熔點及較大平均分子量。由於柳杉木材在酸催化劑存在條件下之液化過程為一複雜反應，其中高分子之纖維素、半纖維素及木質素除發生降解反應而形成寡聚物或單分子組成分外，並可能進一步發生分解反應而轉換成呋喃醛(Furfural)、羥甲基呋喃醛 (Hydroxymethyl furfuraldehyde)、乙醯丙酸 (Levulinic acid)、酚

類等各種低分子化合物 (Alma and Baştürk, 2001)，此低分子化合物將誘導降解產物發生再縮反應而形成較高分子量組成分。另液化溶劑之酚及間苯二酚亦可與降解之木材組成分反應形成酚類衍生物 (Lin et al., 2001; 2004; Zhang et al., 2006)。因此，以液化柳杉為原料之novolac樹脂有較大之分子量，並使其樹脂之熔點較高。

表2. Novolac樹脂之性質

Table 2. Properties of novolac resins

樹脂代號	酚原料	羥價 (mg-KOH/g)	熔點 (°C)	分子量		
				Mw	Mn	Mw/Mn
PF	化石酚	462.6	78	1852	610	3.04
PLW-PF	PLW	482.1	105	5656	800	7.07
BLW-PF	BLW	375.2	110	5223	1281	4.07

(三) 環氧樹脂/Novolac聚摻合樹脂之DSC熱硬化性

Gualpa等人 (1998) 曾指出環氧樹脂之環氧基可與PF樹脂之OH基發生反應。然Park等人 (2000) 則認為在未添加催化劑條件下環氧樹脂不易與PF樹脂發生反應。而Han 等人 (1999) 之研究結果顯示添加三苯基磷為催化劑可促進環氧樹脂與PF樹脂之反應性。Lin-Gibson 等人 (2002) 認為此乃因三苯基磷為親核試劑，可促進環氧基開環形成醇鹽 (Alkoxide)，並快速與酚上質子反應產生硬化反應所致。圖1為環氧樹脂與PF、PLW-PF及BLW-PF等三種novolac樹脂以等當量比混合，並添加三苯基磷為催化劑之聚摻合樹脂在DSC動態熱掃描過程之熱流變化圖，由圖顯示三種聚摻合樹脂在加熱過程均出現架橋反應之放熱峰。表3為其放熱峰之相關分析參數，其中以PF為原料之聚摻合樹脂起始反應之Onset溫度115°C，最高放熱峰溫度172°C，反應放熱量236.8 J/g。而以液化木材為原料之PLW-PF及BLW-PF所製備摻合樹脂之起始反應溫度較高，分別為209°C及234°C，最高

放熱峰溫度分別為260°C及267°C，反應放熱量分別為111.0 J/g及209.1 J/g。此結果顯示以PF樹脂為原料者有較高之反應性，在較低溫即可發生架橋反應，且進行較多之架橋反應。此可能因利用化石酚為原料所合成之novolac樹脂之分子量較低，熱活動性較佳，且其結構為典型的長鏈狀，故與環氧樹脂之環氧基有較佳之反應性。而利用液化木材所合成PLW-PF及BLW-PF為原料者則因其分子量較大，熱活動性較差，且液化木材之組成分較複雜，其novolac樹脂可能存在側鏈或局部三次元結構，進而影響其OH基與環氧基之反應性及反應機會，故反應發生在較高溫側，且反應放熱量較小。兩種液化木材所合成novolac樹脂比較，以酚/雙酚A混合液為溶劑之液化木材所合成BLW-PF之起始反應溫度較高，但反應放熱量則較大。

六亞甲基四胺 (Hexamine) 為novolac樹脂常用之架橋硬化劑，在高溫環境下Hexamine將裂解釋出甲醛及胺化合物，此甲醛可在novolac樹脂之分子鏈間產生亞甲基架橋連結 (Pichelin et al., 1999)。而將Hexamine與環氧樹脂混合

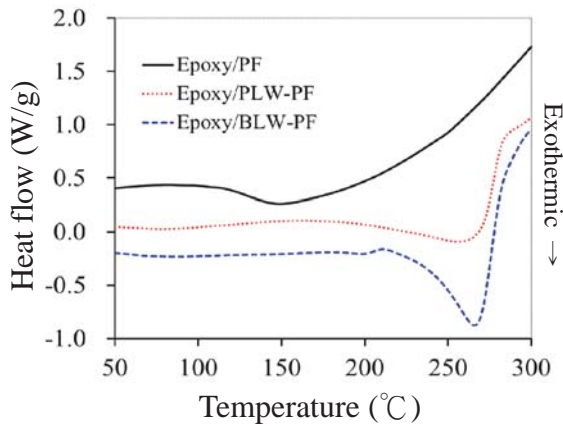


圖1. 添加三苯基磷環氧樹脂/novolac聚摻合樹脂之DSC熱分析圖。

Fig. 1. DSC thermograms of polyblended resins prepared by epoxy/novolac containing triphenylphosphine.

表3. 環氧樹脂/novolac聚摻合樹脂之DSC熱分析參數

Table 3. DSC thermal parameters of polyblended resins prepared by epoxy/novolac resins

Novolac 種類	添加物		Peak I ¹			Peak II ¹		
	催化劑	架橋劑	Onset (°C)	Peak (°C)	ΔH (J/g)	Onset (°C)	Peak (°C)	ΔH (J/g)
PF	三苯基磷	-	115	172	-236.8	-	-	-
PLW-PF	三苯基磷	-	209	260	-111.0	-	-	-
BLW-PF	三苯基磷	-	234	267	-209.1	-	-	-
PF	三苯基磷	Hexamine	90	142	-99.6	191	205	-16.6
PLW-PF	三苯基磷	Hexamine	99	140	-48.2	193	203	-14.4
BLW-PF	三苯基磷	Hexamine	122	155	-53.3	188	196	-1.4

¹ Onset、Peak及 ΔH 分別為起始反應溫度、最快速反應溫度及反應熱。

時，此三級胺化合物可促進環氧基開環而形成陰離子，並進一步攻擊其他環氧基而使其發生連續性之開環反應，並藉由環氧基間之相互作用而高分子化 (Tanaka & Bauer, 1988)。本研究進一步在聚摻合樹脂中同時添加三苯基磷及Hexamine。圖2為其聚摻合樹脂之DSC熱分析圖，由圖顯示三種聚摻合樹脂在加熱過程中均出現兩個放熱峰，顯示其硬化反應包含兩個階段。其中低溫側放熱峰推測為Hexamine熱裂解產生之甲醛與novolac樹脂高電子密度之鄰位或對位進行架橋反應，或環氧樹脂之環氧基藉Hexamine為催化劑進行之開環聚合。此放熱峰之起始溫度約發生在90~122°C，此階段最快速

反應之溫度約於140~155°C。而高溫側放熱峰之起始溫度在188~193°C，最快速反應溫度在196~205°C，此階段推測為環氧樹脂中未反應之環氧基與novolac樹脂之羥基間發生反應所形成之放熱波峰。三種novolac樹脂比較亦以PF樹脂有較高之反應性。

而將圖2與圖1比較，同時添加三苯基磷及Hexamine者雖有較低之起始架橋反應溫度，然其整體之放熱量較僅添加三苯基磷者小。此可能因Hexamine在較低溫側引起之架橋反應使混合樹脂液過早形成膠化態或玻璃態，此膠化態將影響分子鏈或組成分之活動性，並限制環氧樹脂與novolac樹脂間架橋反應之進行所致

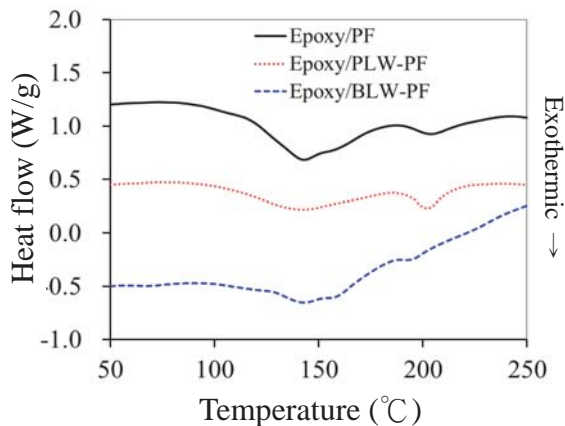


圖2. 添加三苯基磷及Hexamine環氧樹脂/novolac聚摻合樹脂之DSC熱分析圖。

Fig. 2. DSC thermograms of polyblended resins prepared by epoxy/novolac containing triphenylphosphine and hexamine.

(Pérez et al., 2011)。

(四) 聚摻合樹脂成型物之物理機械性質

謝漢民及李文昭 (2013) 曾利用化石酚及酚液化木材為原料合成novolac樹脂，並將此樹脂混合填料木粉及架橋硬化劑Hexamine，其經熱壓所製作成型板溶出試驗重量保留率分別為94.7%及84.9%，抗彎強度則分別為39.0 MPa及22.8 MPa。林俊延及李文昭 (2014) 將雙酚A型環氧樹脂以三乙基四胺為架橋硬化劑所製作成型物之溶出試驗重量保留率及抗彎強度則分別為82.3%及39.5MPa。表4為環氧樹脂與三種novolac樹脂混合之聚摻合樹脂所製作成型物之性質。由表顯示，添加三苯基磷為催化劑者之重量保留率在73.1%以下。由於在此條件下其聚摻合樹脂之硬化主要透過環氧樹脂之環氧基與novolac樹脂之羥基進行架橋反應，此結果顯示其硬化樹脂中仍含有部分未反應之預聚合樹脂或低架橋密度之結構部位。而進一步添加Hexamine為架橋硬化劑者，其中採用化石酚之PF樹脂之溶出試驗重量保留率明顯提高。然採用液化柳杉為原料之PLW-PF及BLW-PF則改善效果不明顯，推測原因為PLW-PF及BLW-PF具有較大之分子結構，產生立體障礙，導致Hexamine無法發揮其作用。而與前述單純novolac樹脂成型板及環氧樹脂成型物比較，表4中摻合樹脂成型物之抗彎強度較低。此結果進一步顯示利用三苯基磷為催化劑誘使環氧樹

脂與novolac樹脂間發生之架橋反應並不完全，而進一步添加之Hexamine雖有改善效果，然對抗彎強度之提升仍屬有限之效果。又與謝漢民和李文昭 (2015a, 2015b) 利用環氧化novolac樹脂所製作成型板比較，將novolac樹脂透過環氧化導入環氧基所製作成型板可提供較佳之機械強度。

(五) 聚摻合樹脂成型物之動態熱機械性質

圖3為添加三苯基磷為催化劑之聚摻合樹脂所製作成型物之DMA分析圖。由圖3 (A) 顯示各成型物之儲存模數均隨溫度提高而降低，此乃由於受熱時其架橋節點間之分子鏈因吸收能量而產生自由轉動，並使其內部自由體積增加所致 (Laza et al., 2005)。阻尼值 (Tan δ) 為材料於特定溫度下其損失模數與儲存模數之比值，在材料加熱至產生相轉移或發生明顯分子運動時，其損失模數將大幅提升，而儲存模數則降低，此時Tan δ 將提升並形成波峰 (Peak) 現象，其最高峰位置之溫度可視為材料產生相轉移之玻璃轉移溫度 (Glass transition temperature ; Tg) 或相轉移溫度。圖3 (B) 各成型物在加熱過程僅出現單一阻尼值波峰，顯示其硬化樹脂為一均質結構。由於材料阻尼值波峰之高度及寬度受材料之分子結構特性所影響，表5進一步比較三種聚摻合樹脂之阻尼值波峰之相關參數，其中以PF樹脂為novolac樹脂原料者有較低之阻尼值波峰溫度，較大之阻

表4. 聚摻合樹脂成型物之物理機械性質

Table 4. Physical and mechanical properties of moldings made with polyblended resins

Novolac 種類	添加物		重量保留率 ¹ (%)	抗彎強度 (MPa)	彈性模數 (MPa)
	催化劑	架橋劑			
PF	三苯基磷	-	70.6±0.4 ^{b2}	11.6±4.9 ^a	2787±161 ^b
PLW-PF	三苯基磷	-	73.1±0.2 ^c	11.3±1.7 ^a	1254±230 ^a
BLW-PF	三苯基磷	-	69.3±0.1 ^a	16.1±3.9 ^b	3008±223 ^b
PF	三苯基磷	Hexamine	76.6±0.1 ^d	24.7±5.1 ^c	2662±247 ^b
PLW-PF	三苯基磷	Hexamine	70.4±0.3 ^b	11.8±2.1 ^a	2621±276 ^b
BLW-PF	三苯基磷	Hexamine	70.2±0.2 ^b	17.3±5.6 ^b	2784±334 ^b

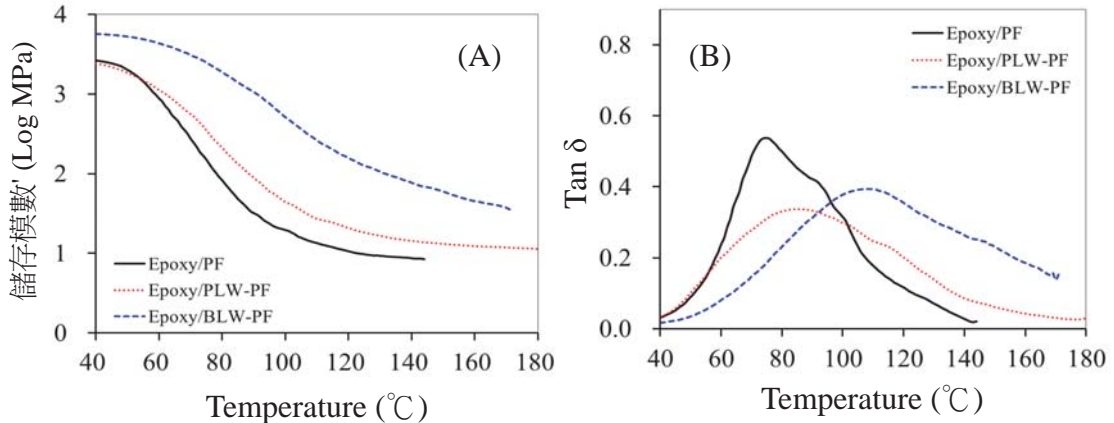
¹ 丙酮溶出試驗。² SPSS群組分析之差異性 (P < 0.05, Tukey's HSD法)。

圖3. 添加三苯基磷聚摻合樹脂成型物之DMA圖。

Fig. 3. DMA curves of moldings prepared by polyblended resin mixed with triphenylphosphine.

表5. 聚摻合樹脂成型物之Tan δ 波峰參數

Table 5. Parameters of the peak of Tan δ for moldings made with polyblended resin

Novolac 種類	添加物		Onset ¹ (°C)	Peak ¹ (°C)	End ¹ (°C)	ΔT ¹ (°C)	Height ¹
	催化劑	架橋劑					
PF	三苯基磷	-	50	75	115	65	0.54
PLW-PF	三苯基磷	-	43	85	171	128	0.34
BLW-PF	三苯基磷	-	51	108	169	118	0.39
PF	三苯基磷	Hexamine	78	107	134	56	0.87
PLW-PF	三苯基磷	Hexamine	45	92	173	128	0.48
BLW-PF	三苯基磷	Hexamine	41	96	171	130	0.43

¹ Onset、Peak、End、ΔT及Height分別為Tan δ 波峰起始溫度、最高峰溫度、結束溫度、波峰溫度範圍及波峰高度。

尼值波峰高度，此顯示其硬化樹脂具備較明顯之熱活動性，且硬化樹脂之剛性較低，此可能因其novolac樹脂為較典型之長鏈狀結構所致。而其相轉移之溫度範圍 (ΔT) 較小則顯示其硬化樹脂內部之架橋密度較均勻。而利用兩種液化木材所合成PLW-PF及BLW-PF為原料者則有較高之阻尼值波峰溫度，較小之阻尼值波峰高度，顯示液化木材組成分可提高聚摻合樹脂之剛性，然因其結構較複雜，與環氧樹脂反應所形成之架橋密度較不均勻，故相轉移之溫度範圍較大。

圖4為同時添加三苯基磷及Hexamine之聚摻合樹脂成型物之DMA分析圖。其中以PF樹脂為原料者，相轉移之起始溫度及波峰溫

度分別提高至78°C及107°C，顯示同時添加Hexamine可使novolac樹脂間發生架橋連結反應而降低硬化樹脂之熱活動性，然其波峰高度較大，硬化樹脂之性質較柔軟。而利用PLW-PF及BLW-PF為原料者之相轉移起始溫度及波峰溫度雖較低，然其在高溫側橡膠平板區之儲存模數較高，且阻尼值波峰高度較小，顯示其具備較大之剛性。而與圖3比較，同時添加三苯基磷及Hexamine之聚摻合樹脂成型物之阻尼值波峰高度均較大，此可能如前述Hexamine在較低溫即發生架橋反應，混合樹脂液過早形成之膠化態影響分子鏈之活動性，進而限制環氧樹脂與novolac樹脂間架橋反應之進行所致。

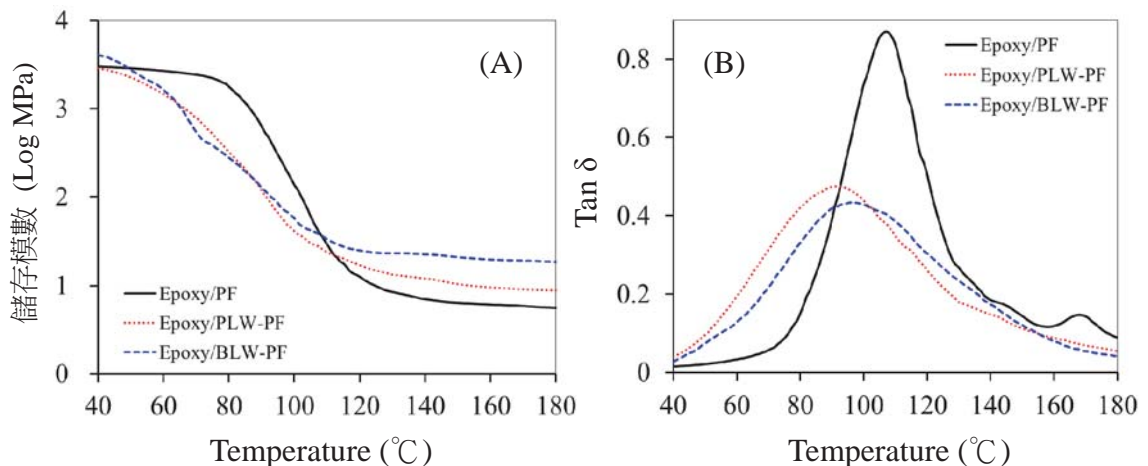


圖4. 添加三苯基磷/Hexamine聚摻合樹脂成型物之DMA圖。

Fig. 4. DMA curves of moldings prepared by polyblended resin mixed with triphenylphosphine/hexamine.

(六) 聚摻合樹脂成型物之熱重分析

Laza等人 (2008) 曾比較環氧樹脂與novolac樹脂之熱抵抗性，並指出環氧樹脂之熱裂解行為較單純，其熱重損失主要發生在300~400°C；而novolac樹脂之熱裂解雖然較緩和，但熱裂解行為則較複雜，其中包含樹脂結構之裂解及縮合等反應。圖5為添加三苯基磷為催化劑之聚摻合樹脂所製作成型物之TGA分析圖。由圖可將其熱裂解過程區分為三個階

段。表6為各階段之起始Onset溫度、重量損失率及最快速熱裂解之Peak溫度。其中第一階段熱裂解約發生在250~400°C，主要為未反應樹脂或低架橋密度之結構部位之熱裂解，其中並包含耐熱性較低之環氧樹脂結構中-OH、-CH₃及-CH₂-之熱裂解 (Wu and Lee, 2010)。第二階段熱裂解則發生在約400~500°C，在此階段聚摻合樹脂之主要架橋結構開始發生熱裂解，同時發生novolac樹脂之熱裂解及縮合等複雜反

應，其中包含亞甲基與酚之間的C-C鍵結斷裂而釋出酚或甲基酚，酚結構之OH基間發生醚化縮合反應，或與亞甲基發生縮合反應而釋出水，而其形成之C-H結構可與亞甲基發生脫氫架橋反應。此縮合水及氫氣並進一步與亞甲基作用而釋出二氧化碳及甲烷等氣體等而造成重量損失 (Trick & Saliba, 1995; Trick et al., 1997; Lenghaus et al., 2001; 林睿晨等人, 2014)。而在500°C以上之重量損失則為碳化樹脂進一步

脫氫而形成芳香環所致。

比較三種novolac樹脂為原料聚摻合樹脂之熱抵抗性，在400°C之前以混合PF樹脂者有較佳之熱抵抗性，其Onset溫度及Peak溫度較高，重量損失率較低。然加熱溫度達400°C以上時發生激烈之熱裂解，並形成較大之熱裂解速率波峰。而利用PLW-PF及BLW-PF為原料者第一階段起始熱裂解之溫度較低，此階段之重量損失較大，然第二階段熱裂解之速率波峰較

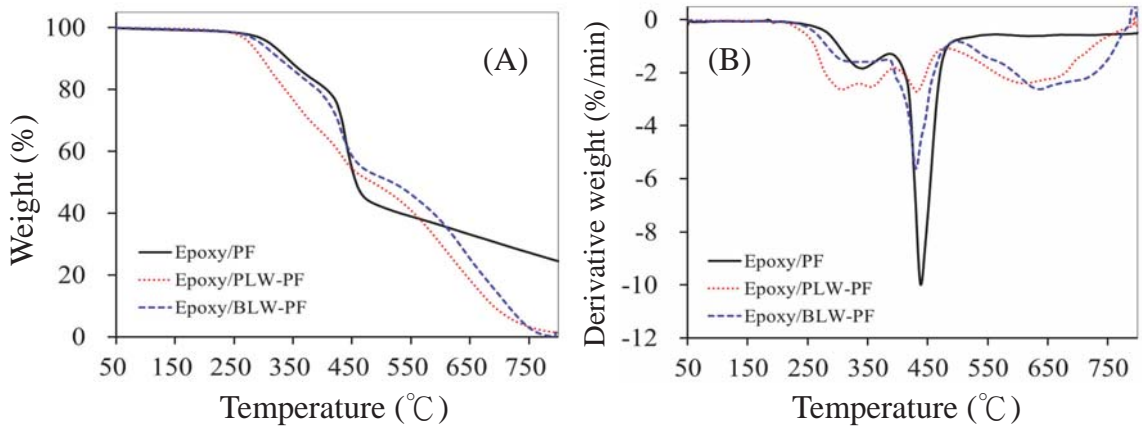


圖5. 添加三苯基磷聚摻合樹脂成型物之TGA圖。

Fig. 5. TGA curves of moldings prepared by polyblended resin mixed with triphenylphosphine.

表6. 聚摻合樹脂成型物之TGA熱裂解參數

Table 6. TGA thermo-degradation parameters of moldings made with polyblended resin

Novolac 種類	添加物		Stage I ¹			Stage II ¹			Stage III ¹		
	催化劑	架橋劑	Onset (°C)	Weight loss (%)	Peak (°C)	Onset (°C)	Weight loss (%)	Peak (°C)	Onset (°C)	Weight loss (%)	Peak (°C)
PF	三苯基磷	-	291	19.8	341	404	36.2	439	498	17.8	-
PLW-PF	三苯基磷	-	254	34.6	307	407	20.4	430	516	43.7	613
BLW-PF	三苯基磷	-	264	20.5	330	395	29.6	430	516	48.3	636
PF	三苯基磷	Hexamine	292	24.4	334	397	36.9	441	510	36.8	656
PLW-PF	三苯基磷	Hexamine	262	52.9	309	390	16.0	426	501	43.2	639
BLW-PF	三苯基磷	Hexamine	259	30.2	301	396	20.0	429	500	44.9	624

¹ Onset及Peak分別為起始熱裂解及最快速熱裂解溫度，Weight loss為重量損失率。

小。PLW-PF及BLW-PF比較則以採用BLW-PF者之熱抵抗性較佳，其熱重損失曲線偏向較高溫側。

圖6為同時添加三苯基磷及Hexamine聚摻合樹脂成型物之TGA分析圖。由圖及表6結果顯示，添加Hexamine對聚摻合樹脂之熱抵抗性

並無提升效果，且第一階段熱裂解之熱重損失較僅添加三苯基磷者增加，此可能如前述添加Hexamine在較低溫即發生novolac樹脂間之架橋反應，並限制其與環氧樹脂之反應機會，進而使其硬化樹脂中存在較多未反應之環氧樹脂所致。

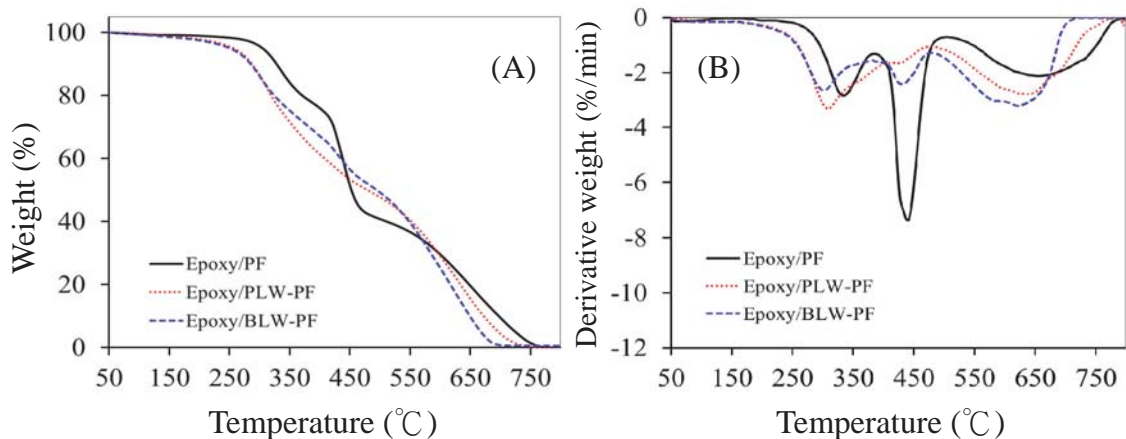


圖6. 添加三苯基磷/Hexamine聚摻合樹脂成型物之TGA圖。

Fig. 6. TGA curves of moldings prepared by polyblended resin mixed with triphenylphosphine/hexamine.

四、結論

本研究利用化石酚及PLW、BLW兩種液化柳杉與福馬林反應合成PF、PLW-PF及BLW-PF三種novolac樹脂，利用環氧氯丙烷與雙酚A反應合成環氧樹脂，將環氧樹脂與三種novolac樹脂以等當量比混合，並添加三苯基磷為催化劑，Hexamine為架橋硬化劑製備聚摻合樹脂。DSC熱分析顯示添加三苯基磷之聚摻合樹脂在高溫時出現架橋反應之放熱峰，其中以混合PF樹脂者有較高之反應性，兩種液化木材所合成novolac樹脂比較則以BLW-PF有較大之反應放熱量。而同時添加三苯基磷及Hexamine者則出現兩個放熱峰，然其整體之放熱量小於僅添加三苯基磷者。溶出試驗結果顯示硬化聚摻合樹脂中仍含有部分未反應之預聚合樹脂或低架

橋密度之結構部位。DMA分析結果顯示硬化聚摻合樹脂為一均質結構，其中以PLW-PF及BLW-PF為原料者則有較低之熱活性，較高之剛性，但架橋密度較不均勻。同時添加三苯基磷及Hexamine可降低其硬化樹脂之熱活動性，然硬化樹脂較柔軟。TGA分析結果顯示硬化聚摻合樹脂之熱裂解過程可區分為三個階段，在400°C之前以混合PF樹脂者有較佳之熱抵抗性，在400~500°C則以PLW-PF及BLW-PF為原料者之熱抵抗性較佳，添加Hexamine對聚摻合樹脂之熱抵抗性並無提升效果。

五、謝誌

本研究承蒙行政院國科會經費補助 (NSC 101-2313-B-005-018-MY3)，特此申謝。

六、參考文獻

- 朱建芳、李文昭 (2015) 酚/雙酚A液化柳杉製備 Novolac型酚醛樹脂之性質。林業研究季刊 37(2) : 133-142。
- 林俊延、李文昭 (2014) 不同合成條件製備雙酚A型環氧樹脂之性質。林產工業 33(3) : 161-170。
- 林睿晨、林瑋姝、李文昭 (2014) 不同原料及製作條件酚醛樹脂發泡體之性質。林產工業 33(4) : 223-234。
- 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。
- 劉正字、林正榮 (1987) 結構用集成材膠合劑之研究(第四報)--雙酚A系環氧樹脂膠合劑。農林學報 36(2) : 171-179。
- 謝漢民、李文昭 (2013) 不同酚原料Novolak型PF樹脂製作成型板之性質。林產工業 32(4) : 237-346。
- 謝漢民、李文昭 (2015a) 環氧樹脂及環氧化Novolac樹脂性質之比較。林業研究季刊 37(1) : 55-64。
- 謝漢民、李文昭 (2015b) 架橋硬化劑組成對環氧化Novolac樹脂機械性質及熱性質之影響。中華林學季刊 48(1) : 87-96。
- Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y., & Shiraishi, N. (1995) Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid (HCl) as a catalyst. *Wood Science and Technology*, 30, 39-47.
- Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y., & Shiraishi, N. (1996) The preparation and flow properties of HCl catalyzed phenolated wood and its blends with commercial novolak resin. *Holzforschung*, 50, 85-90.
- Alma, M. H., & Baştürk, M. A. (2001) Cocondensation of NaOH-catalyzed liquefied wood wastes, phenol, and formaldehyde for the production of resol-type adhesives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 5036-5039.
- Gualpa, M. C., Riccardi, C. C., & Vázquez, A. (1998) Study of the kinetic and crosslinking reaction of novolak with epoxy resin. *Polymer*, 39, 2247-2253.
- Han, S., Yoon, H. G., Suh, K. S., Kim, W. G., & Moon, T. J. (1999) Cure kinetics of biphenyl epoxy-phenol novolak resin system using triphenylphosphine as catalyst. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 713-720.
- Laza, J. M., Bilbao, E., Garay, M. T., Vilas, J. L., Rodríguez, M., & León, L. M. (2008) Thermal properties and fire behaviour of materials produced from curing mixed epoxy and phenolic resins. *Fire and Materials*, 32, 281-292.
- Laza, J. M., Vilas, J. L., Garay, M. T., Rodríguez, M., & León L. M. (2005) Dynamic mechanical properties of epoxy-phenolic mixtures. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 43, 1548-1555.
- Lee, W. J., & Chen, Y. C. (2008) Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings. *Bioresource Technology*, 99, 7247-7254.
- Lee, W. J., Chen, Y. C., Wu, C. C., & Juan, Y. M. (2009) Physicomechanical and thermal properties of moldings made from liquefied wood-based novolak PF resins under various hot-pressing conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 1257-1263.
- Lenghaus, K., Qiao, G. G., & Solomon, D. H. (2001) The effect of formaldehyde to phenol ratio on the curing and carbonization behaviour of resole resins. *Polymer*, 42,

- 3355-3362.
- Lin, L., Yao, Y., & Shiraishi, N. (2001) Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under catalysis. Part 1. Identification of the reaction products. *Holzforschung*, 55, 617-624.
- Lin, L., Yao, Y., Yoshioka, M., & Shiraishi, N. (2004) Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis. *Carbohydrate Polymers*, 57, 123-129.
- Lin-Gibson, S., Baranauskas, V., Riffle, J. S., & Sorathia, U. (2002) Cresol novolac-epoxy networks: properties and processability. *Polymer*, 43, 7389-7398.
- Liu, Y., Zhang, C., Du, Z., & Li, H. (2006) Preparation and curing kinetics of bisphenol A type novolac epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 858-868.
- Park, S. J., Seo, M. K., & Lee, J. R. (2000) Relationship between viscoelastic properties and gelation in the epoxy/phenol-novolac blend system with N-benzylpyrazinium salt as a latent thermal catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 2299-2308.
- Pérez, J. M., Rodríguez, F., Alonso, M. V., & Oliet, M. (2011) Time-temperature-transformation cure diagrams of phenol-formaldehyde and lignin-phenol-formaldehyde novolac resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2275-2282.
- Pichelin, F., Kamoun, C., & Pizzi, A. (1999) Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 57, 305-317.
- Tanaka, Y., & Bauer, R. S. (1988) Curing reactions. In C. A. May (Ed), *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. Marcel Dekker Inc., New York, pp.323-330; 333-336.
- Trick, K. A., & Saliba, T. E. (1995) Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 33, 1509-1515.
- Trick, K. A., Saliba, T. E., & Sandhu, S. S. (1997) A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon*, 35, 393-401.
- Wissing, A. (1955) The utilization of bark. Part 2: Investigation of the Stiasny reaction for the precipitation of polyphenols in pine bark extractives. *Svensk Papperstidning*, 20, 745-750.
- Wu, C. C., & Lee, W. J. (2010) Curing and thermal properties of copolymer epoxy resins prepared by copolymerized bisphenol-A and epichlorohydrin with liquefied *Dendrocalamus latiflorus*. *Polymer Journal*, 42, 711-715.
- Zhang, Y., Ikeda, A., Hori, N., Takemura, A., One, H., & Yamada, T. (2006) Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulfuric acid. *Bioresource Technology*, 97, 313-321.

