

研究報告

酚液化柳杉爲原料所製備酚/間苯二酚/ 甲醛共聚樹脂之性質

張國峻¹ 李韶郁² 李亞璇¹ 李文昭^{1*}

【摘要】 間苯二酚-甲醛樹脂 (Resorcinol-formaldehyde resin ; RF) 爲木材工業重要用膠之一，RF 膠添加架橋硬化劑後具備中性條件下常溫硬化的能力，主要應用於集成材製造。然由於間苯二酚價格昂貴，目前多採用酚/間苯二酚/甲醛共聚樹脂 (Phenol-resorcinol-formaldehyde copolymer resin ; PRF) 以降低其製造成本。本研究將柳杉 (*Cryptomeria japonica*) 木材以酚爲溶劑進行液化處理，並將所得液化木材 (Liquefied wood ; LW) 與甲醛在不同F/P莫耳比條件下反應形成LW-PF預聚合樹脂，再添加不同比例間苯二酚形成LW-PRF共聚樹脂。由試驗結果可知，鹼性條件較酸性條件有利於LW-PRF共聚樹脂的合成。LW-PRF共聚樹脂的性質受合成條件所影響，預聚合階段採用甲醛/酚 (F/P) 莫耳比較低者，其共聚樹脂之固形分及粘度較高、未反應甲醛含量較少、膠液保存性較佳。共聚階段較多間苯二酚添加比例者，其樹脂液之固形分較高、粘度較低、膠化時間較短、膠液保存性較佳。熱示差掃描卡量 (Differential scanning calorimetry ; DSC) 熱分析顯示，常溫膠化樹脂在熱掃描過程出現進一步架橋反應的放熱峰，其中間苯二酚添加量較多者，此放熱峰向低溫側偏移。將LW-PRF共聚樹脂應用於木材膠合時，預聚合階段採用F/P莫耳比1.8/1，共聚階段添加40%及30%間苯二酚者有較佳的膠合性能，其膠合強度及木破率可符合CNS 11031號「結構用集成材」標準對樹種區分編號第1類集成材之膠合性能要求。

【關鍵詞】 膠合強度、柳杉、集成材、液化木材、酚/間苯二酚/甲醛共聚樹脂。

Research paper

The properties of phenol-resorcinol-formaldehyde copolymer resins prepared with phenol-liquefied *Cryptomeria japonica* as a raw material

Kuo-Chun Chang¹ Shau-Yu Lee² Ya-Shiuan Lee¹ Wen-Jau Lee^{1*}

1. 國立中興大學森林學系。

Department of Forestry, National Chung Hsing University.

2. 國立清華大學分子與細胞生物研究所。

Institute of Molecular and Cellular Biology, National Tsing Hua University.

* 通訊作者，40227台中市南區興大路145號。

Corresponding author. 145 Xingda Rd., South Dist., Taichung City 40227, Taiwan Email: wjlee@dragon.nchu.edu.tw.

【Abstract】 Resorcinol-formaldehyde resin (RF) is one of the most important widely used adhesives in the wood industry. It is mainly applied in the manufacturing of laminated wood. After the adding of crosslinking hardener, RF adhesive has the capability to set at room temperature under neutral conditions. However, because resorcinol is costly, phenol-resorcinol-formaldehyde copolymer resin (PRF) is often used in order to reduce its production cost. In this study, wood of *Cryptomeria japonica* was liquefied with phenol as solvent. The liquefied wood (LW) was reacted with formaldehyde under different formaldehyde/phenol (F/P) molar ratios to form LW-PF prepolymer, resorcinol were then added at different ratios to form LW-PRF copolymers. The results showed that, compared to the acidic condition, the basic condition was better for preparing LW-PRF copolymer resins. The properties of the LW-PRF copolymers were affected by the synthesis conditions. Using lower F/P molar ratio at pre-polymerization stage, the resulted LW-PRF copolymer resin had higher solid content and viscosity, less unreacted formaldehyde content and relatively longer storage life. Increasing resorcinol in the co-polymerization stage would decreased the gel time and reduce the the viscosity of LW-PRF copolymer resin, while at the same time, enhanced solid content and storage life. Differential scanning calorimetry (DSC) thermal analysis showed that resins cured at room temperature exhibited an exothermic peak due to further cross-linking reaction. The LW-PRF copolymer resin with the addition of higher amount of resorcinol had the exothermic peak shifted to lower temperature region. When these LW-PRT copolymer resins were applied for wood gluing, resins prepared with the F/P molar ratio of 1.8/1 during pre-polymerization and with 40% and 30% of resorcinol during copolymerization had better bonding performance with bonding strength and wood failure rate meet the CNS 11031 standard requirements for structural laminated wood of the first type tree species.

【Key words】 Bonding strength, *Cryptomeria japonica*, Laminated wood, Liquefied wood, Phenol-resorcinol-formaldehyde copolymer resin.

一、前言

RF膠為應用於木材工業最重要的膠合劑之一，為間苯二酚與不足量甲醛在酸性環境下反應所得Novolak型樹脂，添加聚甲醛為架橋硬化劑後可在中性、常溫環境下形成三次元網狀結構之硬化樹脂。硬化後之膠膜具有優異之耐水性與耐候性，因此為集成材製造或需特殊耐水、耐候性能要求之木質產品製造時所選用的膠合劑。然由於間苯二酚之價格昂貴，實用上常利用酚取代部分間苯二酚製備PRF共聚合樹脂以降低其膠合劑成本 (Pizzi, 1983)。

酚及間苯二酚為非再生性石油的加工產物，利用具備再生性特質之生質物取代化石

原料為全球共同探討的主題。透過溶劑液化處理將生質物由固態全量轉換成液態的有效方法，經液化後之生質物可做為樹脂合成的原料 (Pan, 2011 ; Yong and Ning, 2014)。其中以酚為溶劑之液化產物常被應用於PF樹脂製備，Santana等人 (1995) 指出酚液化單寧與甲醛反應所製備Resol型PF樹脂可應用於合板製作，其合板之膠合強度與市售PF相當。李文昭 (1998) 亦指出以酚液化相思樹皮為原料所製備之PF樹脂可做為合板製造用膠。Lee等人 (2012a) 利用酚液化木質素製備PF樹脂，並指出其膠合強度可通過CNS 1349標準對1類合板之性能要求。李文昭和陳奕君 (2015) 利用酚

液化麻竹所製備的Resol型水溶性PF樹脂亦可獲得相同的合板膠合性能。而Lee和Liu (2003) 進一步指出酚液化相思樹及杉木樹皮所製備的PF樹脂可應用於粒片板製造，其粒片板之靜曲強度可達CNS 2215號標準中對150型粒片板之要求。Lee和Oh (2010) 亦指出以液化木材改質的PF樹脂可應用於粒片板製造。Roslan等人 (2014) 利用酚液化油椰子殼製造PF樹脂，其結果指出此PF樹脂之反應性與市售PF樹脂相似，並具備JIS K-6852標準所規範的膠合剪斷強度。

張國峻等人 (2017a) 曾利用酚及酚/間苯二酚混合液為溶劑所得LW與RF樹脂以不同重量比混合，其結果指出RF/LW樹脂在添加聚甲醛為架橋硬化劑後，其混合樹脂之反應性隨LW比例增加而提高，其中LW並可參與RF樹脂的高分子化反應，在RF/LW重量混合比3/7時其膠合強度仍可符合CNS 11031號標準中對結構用集成材第1類樹種之要求。Lee等人 (2012b) 曾指出利用酚液化木材為原料所合成Resol型PF樹脂之反應性大於利用化石酚所合成者。張國峻等人 (2017b) 則進一步將此LW-PF樹脂與RF樹脂混合製備RF/LW-PF摻合樹脂，其結果顯示LW-PF樹脂可與RF樹脂發生架橋反應，隨LW-PF樹脂所占比例增加，常溫膠化所需時間縮短，在RF/LW-PF重量混合比3/7時其膠合強度亦可符合CNS 11031號標準之要求。

本研究則進一步以LW取代酚製備LW-PRF共聚合樹脂，試驗過程係採用二階段合成法，第一階段將LW與甲醛在不同莫耳比條件下反應形成LW-PF預聚合樹脂，第二階段再加入不同比例間苯二酚形成LW-PRF共聚合樹脂，探討合成條件對將LW-PRF共聚合樹脂固形分、粘度、未反應甲醛含量、保存性等一般性質及樹脂液之膠化特性、木材膠合強度之影響。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 木質材料：柳杉 (*Cryptomeria japonica* D.

Don; Japanese cedar)，採自國立台灣大學實驗林溪頭營林區第3林班，樹齡為43年生，液化用木材。赤揚木 (*Alnus japonica*, Formosan alder)，市售，密度約0.5 g/cm³，含水率約10.5%，膠合用木材，試材尺寸26 cm×2.5 cm×1.0 cm。

2. 化學藥品：酚 (Phenol; C₆H₅OH)、硫酸 (Sulfuric acid; H₂SO₄)、間苯二酚 (Resorcinol; C₆H₄(OH)₂)、甲醇 (Methanol; CH₃OH)、福馬林 (Formalin; 37% HCHO_(aq))、丙酮 (Acetone; (CH₃)₂CO)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、聚甲醛 (Paraformaldehyde)、鹽酸羥胺 (Hydroxylamine hydrochloride; NH₂OH·HCl)、鹽酸 (Hydrochloric acid; HCl)。

(二) 柳杉木材之液化處理

取粒徑通過20 mesh網目之氣乾木粉為液化用試料，以103±2°C烘箱乾燥去除水分。液化時以酚為溶劑，酚重量5%之H₂SO₄為催化劑，酚與木粉重量比3/1。將酚及H₂SO₄置於1000 mL四孔圓底反應瓶，反應瓶各口裝置攪拌棒、冷凝管及溫度計，加熱至110°C，隨後將木粉分批加入反應瓶中，至木粉添加完畢，將反應液溫度升至130°C反應90 min，冷卻。所得液化木材粘度55,900 cps，未液化木材殘渣1.6%，以135±2°C加熱至恆重之不揮發分含量57.8%，經計算之結合酚及自由酚含量分別為33.7%及38.6%，以膠體滲透層析儀 (Gel permeation chromatography) 測定之數量平均、重量平均分子量及分子量分散度分別為513、1243及2.42 (張國峻、李文昭；2010)。

(三) PRF共聚合樹脂合成

1. PRF共聚合樹脂：取1莫耳酚及含1.8莫耳甲醛之福馬林於500 mL四孔圓底反應瓶，加入NaOH_(20% : aq) 溶液27 g，於77°C持溫反應210 min，冷卻至60°C，加入酚含量重30%之間苯二酚，再升溫至77°C反應60 min，冷卻 (劉正字、林正榮，1986)。

2. LW-PRF共聚合樹脂：包含LW-PRF-R及LW-

PRF-N兩種類型，合成時以LW取代酚，並以酚之分子量 (94 g/mole) 為LW的計量基準，其中LW-PRF-R合成時參考Lee 等人 (2012b) 對LW-PF樹脂的合成法，並配合前述PRF修正採用二階段合成法。設定F/P莫耳比1.8/1、1.4/1及1.0/1，NaOH/P莫耳比0.6/1，間苯二酚添加量為LW重20、30及40%。第一階段反應時先將LW、福馬林及1/3量之 $\text{NaOH}_{(40\% ; \text{aq})}$ 加入500 mL四口圓底反應瓶，攪拌並加熱至 80°C 反應10 min，隨後以分液漏斗將剩餘之 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 滴入反應瓶中，並控制滴入速度使反應液溫度不超過 80°C ，至 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 添加完畢，於 80°C 持溫反應60 min，將反應液溫度降至 50°C ，加入設定量之間苯二酚，再升溫至 80°C 反應30 min進行第二階段共聚合反應。LW-PRF-N合成時參考李文昭 and 劉正字 (1996) 之合成法加以修正，並直接在LW所提供之酸性環境下進行反應，合成時設定甲醛與LW莫耳比為0.25/1，間苯二酚添加量為LW重30%。第一階段反應時先將1莫耳LW與50 g甲醇混合並加熱至 50°C ，隨後以分液漏斗逐漸滴入計算量福馬林，至福馬林添加完畢，將反應液在迴流溫度下加熱反應1 h；冷卻至 50°C ，加入間苯二酚及相對量之福馬林 (F/R莫耳比0.65/1)，再加熱至迴流溫度反應30 min，冷卻，調整樹脂液之pH值至7.0-7.5。

(四) PRF共聚合樹脂之性質測定

取合成樹脂液2~3 g，精秤之，以 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱加熱1 h，由重量變化計算其固形分。樹脂液粘度測定時以Brookfield單一圓筒迴轉式粘度計於 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 環境下測定。pH值測定以玻璃電極酸鹼度計於室溫下測定。樹脂液中未反應甲醛含量測定時採用鹽酸羥胺法，取定量樹脂於250 mL燒杯中，精秤之，加入150 mL甲醇，以0.5 N $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 調整其pH值至4.0，加入pH值4.0之鹽酸羥胺 $(7\% ; \text{aq})$ 溶液50 mL，攪拌反應5 min，以0.5 N $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 滴定，至試料溶液之pH值達4.0為滴定終點，

依相同方法進行空白試驗，未反應甲醛含量 $(\%) = [(A-B) \times 0.5 \times f \times 3.003] / S$ ；其中A及B分別為試驗組及空白組的滴定毫升數 (mL)，f為0.5 N $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 之力價，S為試料重 (g)。保存性試驗時取10 g樹脂於長度16.5 cm、內徑1.8 cm玻璃試管，將其置入 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ 水浴中加熱，每小時取出觀察其流動性，至樹脂液不流動之時間為其保存性指標。

(五) PRF共聚合樹脂之膠化性試驗

於合成樹脂中添加樹脂液重10%之聚甲醛為架橋硬化劑，於溫度 25°C 環境中以玻璃棒持續攪拌，至樹脂液不具流動性之時間為其膠化時間。

(六) PRF共聚合樹脂之DSC熱分析

採用儀器為Perkin-Elmer DSC-7熱示差掃描卡量儀，將含樹脂液重10%聚甲醛之PRF共聚合樹脂密封於DSC分析用樣品盤，秤重，並置於DSC分析儀之加熱爐，先於 30°C 環境持溫4 h，隨後以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加熱至 200°C 進行動態熱掃描，紀錄熱掃描過程之熱流變化。

(七) 硬化PRF共聚合樹脂之膠化度測定

將完全硬化後之共聚合樹脂磨碎，以 60°C 真空烘箱乾燥24 h，取篩網孔目20~40 mesh者約0.5 g於50 mL玻璃燒杯中，精秤之 (W_0)，加入20 mL丙酮浸漬24 h，以玻璃纖維濾紙過濾，殘留物以 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 乾燥至絕乾 (W_1)，計算重量保留率 ($W_1/W_0 \times 100$)，並以重量保留率為其膠化度指標。

(八) PRF共聚合樹脂之膠合試驗

以台灣赤楊之徑切面材為膠合用木條，於PRF共聚合樹脂中加入樹脂液重10%之聚甲醛為硬化劑，佈膠時採用雙面佈膠，每一膠合層佈膠量 $200 \text{ g}/\text{m}^2$ 。以冷壓鈹加壓，壓力1.5 MPa，加壓時間24 h。依 CNS 12002 號「木材用酚樹脂黏著劑檢驗法」標準 (2012) 將膠合木條裁切為膠合剪斷試驗片，膠合剪斷面積 $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ ，並以萬能強度試驗機測定其壓縮剪斷膠合強度 (以下簡稱膠合強度)，測定時載重速度 $1 \text{ mm}/\text{min}$ ，測試時依試片前處理條件

測定其常態、溫水浸水 (60°C 水浸漬 3 h, 常溫水浸漬 1 h, 濕潤狀態下測定) 及反覆煮沸浸水 (100°C 水浸漬 4 h, 60°C 烘箱放置 20 h, 100°C 水再浸漬 4 h, 常溫水浸漬 1 h, 濕潤狀態下測定) 之壓縮剪斷膠合強度, 試片重複 8 片。

三、結果與討論

(一) PRF 共聚合樹脂之性質

本研究以 LW 取代酚, 並分別在鹼性及酸性環境下與甲醛反應形成 LW-PF 預聚合樹脂, 再添加間苯二酚反應形成 LW-PRF 共聚合樹脂, 表 1 為 LW-PRF 共聚合樹脂及對照組 PRF 共聚合樹脂之合成條件及所得共聚合樹脂之性質。其中 LW-PRF-R 系列為 Resol 型共聚合樹脂, 其樹脂合成乃設定在鹼性環境下進行, 在此條件下有利於 LW 與甲醛的羥甲基化反應, 並形成含有羥甲基之 LW-PF 預聚合樹脂, 第二階段添加之間苯二酚直接與羥甲基作用而形成含有間苯二酚結構之 LW-PRF 共聚合樹脂。由於鹼催化劑 NaOH 可使反應系統中酚結構之 OH 基鈉鹽化, 提高其分子鏈之極性及親水性, 並降低樹脂液之粘度。因此, 本研究在此鹼性環

境下可順利合成不同條件 LW-PRF-R 共聚合樹脂。而 LW-PRF-N 系列為 Novolak 型共聚合樹脂, 由於在酸性環境反應有利於羥甲基化酚進一步發生縮合反應, 並使分子鏈成長而形成不具備羥甲基的長鏈狀樹脂, 因此第二階段反應時除添加間苯二酚外, 並添加甲醛為架橋聯結劑。然由於其分子結構中不存在羥甲基及鈉鹽化酚, 故此樹脂的親水性低。本研究中 LW-PRF-N 系列 PRF 共聚合樹脂合成時, 第一階段採用 F/P 莫耳比大於 0.25/1 者在合成過程即發生膠化現象, 此可能因 LW 為結構較複雜的多羥基組成物 (Xu et al., 2014), 在酸性環境下進行樹脂化反應過程中易產生局部三次元結構, 並使其形成凝膠態所致。

固形分為 PRF 共聚合樹脂經 135°C 加熱 1 h 後殘留之固體成分, 其中 LW-PRF-R 系列共聚合樹脂之固形分在 51.5~59.4% 之間。比較合成條件對固形分之影響, 在相同間苯二酚添加量條件下, F/P 莫耳比較高者固形分較低, 此乃因所採用之福馬林為 37% 水溶液, 在較高甲醛添加比例條件下將使得較多的水分被導入反應系統而降低固形分; 而在相同 F/P 莫耳比條件

表 1. PRF 共聚合樹脂之合成條件及性質

Table 1. Synthesis conditions and properties of PRF copolymer resins

樹脂代號	合成條件			固形分 (%)	粘度 ² (cps)	pH	未反應 甲醛 (%)	保存性 (h)
	第一階段	第二階段						
	F/P (莫耳比)	R ¹ (%)	F/R (莫耳比)					
PRF	1.8/1	30	-	52.9	39	9.29	0.02	35
LW-PRF-R1	1.8/1	40	-	54.2	444	10.51	0.19	42
LW-PRF-R2	1.8/1	30	-	53.7	436	10.67	0.17	27
LW-PRF-R3	1.8/1	20	-	51.5	550	10.95	0.14	16
LW-PRF-R4	1.4/1	30	-	55.7	486	10.93	0.09	35
LW-PRF-R5	1.0/1	30	-	59.4	905	10.93	0.05	>48
LW-PRF-N	0.25/1	30	0.65/1	56.8	370	7.43	0.04	>48

¹ 間苯二酚添加量, 對 LW 重量比。

² 測定溫度 25°C。

下，添加較多間苯二酚可賦予較高的固形分。又除F/P莫耳比及間苯二酚添加比例外，聚縮合反應過程產生縮合水的多寡亦將影響其固形分，比較相同合成條件之LW-PRF-R2與對照組PRF共聚樹脂，前者之固形分略大於後者，此可能因LW的組成中同時包含降解之木材組成分、未反應之溶劑及其兩者形成之衍生物 (Yamada et al. 2007; Zou et al. 2009)，並有部分無法參與反應之低分子量組成分 (Lin et al., 2001; 2004)。故在相同LW與酚添加重量比條件下，前者所發生聚縮合反應程度較低，產生之縮合水較少，因此有較大之固形分。

粘度為影響膠合劑塗佈作業性的最重要因子，粘度將影響膠液對被膠合材表面的濕潤性及滲透性，並進一步影響其膠合強度。由表1顯示對照組PRF共聚樹脂之粘度為39 cps，以LW取代酚所製備LW-PRF-R2共聚樹脂之粘度則大幅提高至436 cps，此乃因LW的平均分子量大於酚 (張國峻、李文昭；2010)，故所合成LW-PRF共聚樹脂有較大的粘度。進一步比較合成條件對LW-PRF共聚樹脂粘度之影響，其中R1、R2、R3合成時第一階段有相同的反應條件，其差異乃在第二階段所添加間苯二酚比例不同，此時間苯二酚主要與第一階段所得LW-PF預聚合樹脂的羥甲基反應而形成LW-PRF共聚樹脂，其中R1及R2之粘度較低，推測在較多間苯二酚添加量條件下，部分間苯二酚在樹脂合成階段未參與反應而以單分子形態存在，故造成樹脂液之粘度較低。另比較第一階段反應時設定F/P莫耳比對LW-PRF-R共聚樹脂粘度之影響，其中莫耳比較低者粘度較大，此乃因F/P莫耳比較低時，反應系統中LW之比例相對較高，增加羥甲基與LW的反應機會而有助於分子鏈成長，故有較大粘度。而LW-PRF-N共聚樹脂之粘度低於LW-PRF-R，推測其原因有二，其一為此PRF共聚樹脂在第一階段反應時採用之F/P莫耳比為0.25/1，由於甲醛在PF樹脂結構中扮演架橋連結劑之功能，此過少的甲醛使分子鏈不易成長

而有較低之分子量，另合成時添加甲醇為共溶劑，此甲醇的存在可提供樹脂分子鏈在樹脂液系統中較佳的溶解性，進而使其呈現較低的粘度。

比較各合成樹脂之pH值，其中對照組PRF共聚樹脂之pH值為9.29，LW-PRF-R系列共聚樹脂之pH值則在10.51~10.95之間，此乃因其合成時設定NaOH/P莫耳比為0.6/1，此較高的pH值為添加較多的NaOH所致。LW-PRF-N共聚樹脂則在樹脂合成後將其pH值調整至中性，其pH值7.43。

本研究進一步以鹽酸脛胺法測定共聚樹脂中未反應甲醛含量，由表1可知各合成樹脂中未反應甲醛含量在0.19%以下，此低的未反應甲醛含量顯示所添加甲醛已大部分參與樹脂化的架橋反應。若進一步比較各合成樹脂之差異，LW-PRF-R2共聚樹脂中未反應甲醛含量大於對照組PRF共聚樹脂，前述粘度分析指出以LW取代酚所製備LW-PRF-R2共聚樹脂有較高粘度，然其未反應甲醛含量亦較高，此可能因LW較複雜之結構易形成局部三次元結構，並妨礙此結構中可能存在的微量甲醛的反應機會，故其樹脂液中有較大的未反應甲醛含量。不同間苯二酚添加量比較，理論上第二階段所添加的間苯二酚除與LW-PF預聚合樹脂之羥甲基作用外，亦可捕捉合成系統中未反應的甲醛，然LW-PRF-R1、R2、R3比較，間苯二酚添加量較多者其未反應的甲醛含量略大添加量較少者，此結果有待進一步探討。而隨F/P莫耳比降低，合成時採用的甲醛比例較少，所製備共聚樹脂液中未反應甲醛含量較低。Novolak型LW-PRF-N共聚樹脂則因合成時採用不足量甲醛進行反應，其樹脂液中未反應甲醛含量僅0.04%。

由於Resol型樹脂在儲存期間其樹脂分子可藉由結構中之羥甲基而持續進行聚縮合反應，樹脂液之粘度會逐漸增加，最終將形成膠化態或硬化樹脂。本研究將LW-PRF共聚樹脂置於60°C水浴環境中加熱以促進其反應，並

以樹脂液達不流動所需時間做為其保存性指標。由表1可知，Novolak型的LW-PRF-N及合成時設定F/P莫耳比1.0/1.0的LW-PRF-R5兩種共聚合樹脂在保存期間有較高的安定性，其保存性指標時間均超過48 h，此乃因其共聚合樹脂中不含羥甲基或僅含有少量羥甲基所致。而其他條件共聚合樹脂在加熱42 h內均呈現不流動之膠化態，顯示其樹脂分子結構中仍存在具備反應性的羥甲基，並藉由羥甲基而使其分子量持續增加。與對照組PRF共聚合樹脂比較，LW-PRF-R2之保存時間較短。不同間苯二酚添加量比較，添加量較多者其保存性較佳，其中LW-PRF-R1、R2、R3之保存時間分別為42、27及16 h，此乃因為所添加的間苯二酚可與LW-PF預聚合樹脂的羥甲基作用，添加比例較高者將消耗較多羥甲基，因此在未添加架橋劑情況下，其樹脂分子間發生縮合反應之機會降低而有較佳的保存性。而在相同間苯二酚添加量下，其分子結構中之羥甲基含量隨F/P莫耳比降低而減少，進而提升其共聚合樹脂液之保存性。

(二) PRF共聚合樹脂之膠化特性

本研究於共聚合樹脂中添加聚甲醛為架橋硬化劑，並以樹脂液至不能流動所需時間為其膠化時間，由表2可知對照組PRF共聚合樹脂添加聚甲醛後，在室溫環境下之膠化時間為240 min，而以LW取代酚所製備LW-PRF-R2共聚合樹脂在35 min時失去流動性，此乃因LW有較大的分子量，所製備的LW-PRF-R2有較高粘度，添加聚甲醛發生進一步聚縮合反應時其粘度易大幅提升，致使其膠化時間明顯較短。前述保存性結果指出，添加較高比例間苯二酚之LW-PRF-R有較佳的樹脂液保存性，然其膠化時間則明顯較短，其中間苯二酚添加比例40、30、20%之LW-PRF-R1、R2、R3之膠化時間分別為15、35及200 min。此結果顯示第二階段合成過程所添加間苯二酚可與PF預聚合樹脂中之羥甲基作用，並形成間苯二酚末端結構或側鏈結構，此一方面可使其樹脂中羥甲基含量降

低而提高其安定性，另一方面可因間苯二酚的存在而提高其反應性，並使其在添加聚甲醛後快速反應而形成膠化態。然不同F/P莫耳比對所製備共聚合樹脂之膠化性則無明顯之規律。

表2. PRF共聚合樹脂之膠化時間及硬化樹脂之膠化度

Table 2. Gelation time of PRF copolymer resin and the gelation degree of cured resin

樹脂代號	膠化時間 (min)	膠化度 ¹ (%)
PRF	240	97.6
LW-PRF-R1	15	100.0
LW-PRF-R2	35	95.2
LW-PRF-R3	200	96.3
LW-PRF-R4	180	97.6
LW-PRF-R5	55	99.6
LW-PRF-N	180	56.7

¹ 硬化樹脂丙酮溶出之重量保留率。

由於添加聚甲醛為硬化劑之PRF共聚合樹脂可藉由進一步的架橋反應而逐漸高分子化，此架橋反應為一放熱反應，本研究進一步以DSC分析其熱流變化，試驗中先將添加聚甲醛之共聚合樹脂於30°C環境中進行等溫熱掃描4 h，隨後以10°C/min之加熱速度進行動態熱掃描。圖1為不同條件PRF共聚合樹脂在30°C等溫熱掃描過程中前20 min之熱流曲線，由圖可知各樹脂除測試初期發生熱流波動外，在整個測試過程並未出現架橋反應的明顯放熱峰。此乃由於PRF共聚合樹脂的高分子化過程為逐步聚縮合反應，期間包含聚甲醛逐漸解聚合釋出甲醛分子，此甲醛分子再於PRF樹脂之分子鏈間產生架橋聯結而使其分子成長，然由於聚甲醛在30°C環境下的解聚合速度緩慢，並使其進一步架橋反應之速度較慢，故在DSC等溫熱掃描過程未出現明顯架橋反應的放熱峰。

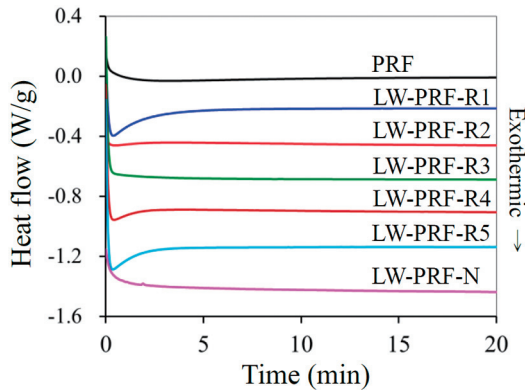


圖1. PRF共聚樹脂之DSC等溫熱分析圖。
Figure 1. DSC isothermal analysis grams of PRF copolymer resin.

圖2及圖3為經等溫熱掃描後樣品進行動態熱掃描所得DSC熱流變化圖，表3則為其放熱峰之相關熱分析參數。前述膠化性分析指出，以LW為原料之LW-PRF共聚樹脂在添加聚甲醛後，樹脂液至不流動所需膠化時間較對照組PRF共聚樹脂縮短，然由圖顯示各共聚樹脂在加熱過程中均出現架橋反應之明顯放熱峰，由此結果可知前述膠化現象發生時，共聚樹脂僅因粘度提高而失去流動，此時並完成其高分子化反應。

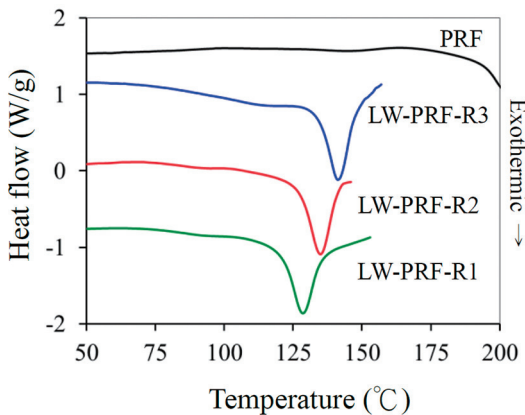


圖2. 不同間苯二酚添加比例PRF共聚樹脂之DSC動態熱掃描分析圖。
Figure 2. DSC dynamic thermo-scanning grams of PRF copolymer resin prepared with different resorcinol rates.

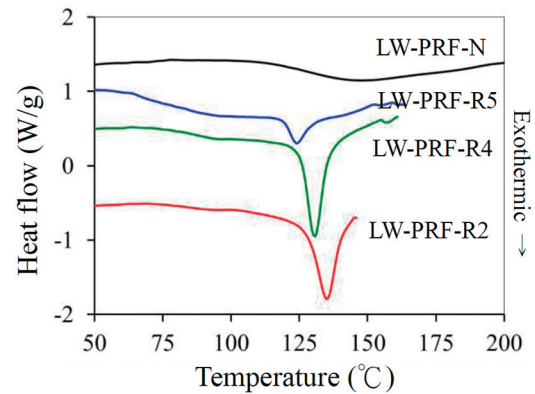


圖3. 不同F/P莫耳比PRF共聚樹脂之DSC動態熱掃描分析圖。

Figure 3. DSC dynamic thermo-scanning grams of PRF copolymer resin prepared with different F/P molar ratios.

比較各條件共聚樹脂在第二階段動態熱掃描之熱流曲線，其中對照組PRF共聚樹脂在加熱至170°C前之放熱現象不明顯，由熱流曲線分析其放熱峰高度僅0.017 W/g，放熱量僅1.95 J/g，此結果顯示在30°C環境下經4 h後已完成大部分的架橋反應。而添加LW之Resol型LW-PRF-R共聚樹脂在約120~145°C處出現明顯放熱峰，此溫度範圍與Lin等人 (2014) 就LW/PF共聚樹脂進行DSC熱分析所得結果相似，並與一般Resol型PF樹脂熱硬化反應所需溫度相近 (Waage et al., 1991)，推測為形成LW-PRF-R共聚樹脂之LW-PF主鏈結構中存在尚未完全反應的羥甲基，在加熱至此溫度範圍時此羥甲基進一步進行架橋反應所致。圖2比較不同間苯二酚添加量LW-PRF-R共聚樹脂之熱流變化，隨合成過程間苯二酚含量增加，此放熱峰有向低溫側偏移之現象，顯示較多的間苯二酚含量可提供LW-PRF-R共聚樹脂較高的反應性。圖3比較不同F/P莫耳比的影響，其中莫耳比1.8/1及1.4/1之LW-PRF-R2及LW-PRF-R4共聚樹脂出現明顯的放熱峰，而F/P莫耳比1.0/1之LW-PRF-R5之放熱峰較小，此可能因其分子結構中所含羥甲基數量較少所致；而隨F/P莫耳比降低，此放熱峰向低溫側偏

移，此可能因在較低F/P條件下，預聚合樹脂中羥甲基數量較少，在共聚合反應後仍殘留少量未反應的間苯二酚分子，並使其在熱掃描階段的較低溫時即發生進一步架橋反應所致。而

Novolak型LW-PRF-N則因其結構不含羥甲基，主要藉由聚甲醛裂解產生之甲醛進行高分子化反應，因此未出現強烈的放熱峰，然隨溫度上升形成一個寬廣而緩和的架橋反應放熱峰。

表3. PRF共聚合樹脂動態DSC熱分析參數¹

Table 3. DSC dynamic thermal analysis parameters of PRF copolymer resin

樹脂代號	Onset (°C)	Peak (°C)	End (°C)	Peak height (W/g)	ΔH (J/g)
PRF	135	152	160	0.017	1.95
LW-PRF-R1	123	129	133	0.971	50.39
LW-PRF-R2	129	135	139	0.806	34.05
LW-PRF-R3	136	142	145	0.937	36.36
LW-PRF-R4	126	131	135	1.368	52.61
LW-PRF-R5	121	124	131	0.348	13.46
LW-PRF-N	119	143	200	0.179	53.80

¹ Onset、Peak、End及Peak height分別為放熱峰起始溫度、最高峰溫度、結束溫度及強度，ΔH為放熱峰面積(反應熱)。

(三) 硬化PRF共聚合樹脂之膠化度

將完全硬化後之PRF共聚合樹脂以丙酮進行溶出試驗結果如表2所示，一般而言，硬化樹脂中三次元網狀結構較完整者其耐溶劑性較佳，其中Resol型PRF共聚合樹脂之重量保留率在95.2%以上，顯示此類型硬化樹脂之膠化度高。然Novolak型LW-PRF-N則有明顯的重量損失，其重量保留率僅56.7%，此可能因第一階段反應時設定F/P莫耳比為0.25/1，其中存在大量未反應的單分子酚，第二階段反應時雖添加間苯二酚及甲醛，然此時F/R莫耳比僅0.65/1，此甲醛主要與所添加的間苯二酚作用，而未反應酚則持續存在，在添加聚甲醛進行硬化反應時，此未反應的酚在常溫下無法充分與聚甲醛作用，並在溶出試驗時被丙酮溶出而造成明顯的重量損失。

(四) PRF共聚合樹脂之膠合強度

依據CNS 11031號「結構用集成材」標準(2014) 規範，硬槭木等樹種區分編號第1類樹

種所製作集成材之膠合強度要求為9.6 MPa，木破率為60%，光蠟樹等第2類樹種之膠合強度要求為8.4 MPa，木破率為65%，扁柏等第3類樹種之膠合強度要求為7.2 MPa。表4為不同合成條件PRF共聚合樹脂之膠合強度，其中對照組PRF共聚合樹脂之常態膠合強度為11.78 MPa，木破率85%。以液化木材為原料，並添加40%及30%間苯二酚之Resol型LW-PRF-R1及LW-PRF-R2之膠合強度及木破率均可符合樹種區分編號第1類集成材之膠合性能要求，且其木破率達75%，顯示在膠合破壞時所呈現之強度值主要為木材本身之強度，其膠合劑本身之強度應在此數值以上。間苯二酚添加量20%之LW-PRF-R3之膠合強度符合第2類集成材之膠合性能要求。而在30%間苯二酚添加量條件下，合成時設定F/P莫耳比1.4/1及1.0/1之LW-PRF-R4及LW-PRF-R5之膠合性能較差，僅符合第3類集成材之膠合強度要求。又LW-PRF-R3、R4、R5之木破率在25%以下，亦即

其破壞主要發生在膠合劑部位，此結果顯示此三種膠合劑本身之強度較低。另屬於Novolak型之LW-PTF-N雖具備符合第1類集成材之膠合強度要求，但木破率偏低。

而各膠合試材經溫水浸水與反覆煮沸浸水處理後之膠合強度均降低，然反覆煮沸浸水之

膠合強度大於溫水浸水之膠合強度。前述DSC熱分析指出，等溫熱掃描後之PRF聚合樹脂在動態熱掃描過程出現進一步架橋反應之放熱峰。故此較高的膠合強度推測為膠合試材在反覆煮沸浸水處理過程中進一步架橋反應而使其有較大的膠合強度。

表4. PRF共聚樹脂之膠合強度

Table 4. Bonding strength of PRF copolymer resins

樹脂代號	膠合剪斷強度 (MPa) ¹		
	常態	溫水浸水	反覆煮沸浸水
PRF	11.78±1.37 (85)	2.65±1.34 (0)	5.14±0.85 (35)
LW-PRF-R1	12.10±1.63 (75)	5.47±0.38 (55)	5.02±0.55 (50)
LW-PRF-R2	10.30±1.18 (75)	4.36±0.96 (45)	4.09±0.82 (40)
LW-PRF-R3	9.32±1.96 (25)	2.89±1.27 (10)	3.88±1.29 (55)
LW-PRF-R4	7.56±1.71 (15)	1.66±1.13 (0)	4.88±0.77 (65)
LW-PRF-R5	7.82±1.22 (5)	1.65±1.07 (0)	4.26±1.67 (30)
LW-PRF-N	10.72±2.74 (5)	6.58±0.76 (45)	6.43±1.02 (70)

¹()內為木破率，單位為%。

四、結論

本研究將柳杉木粉以酚為溶劑進行液化處理，並以所得LW取代酚，分別在鹼性及酸性環境下與甲醛反應形成LW-PF預聚合樹脂，再添加間苯二酚反應形成LW-PRF共聚樹脂。試驗結果指出，在鹼性環境下可順利合成不同條件LW-PRF-R共聚樹脂，在酸性環境則以F/P莫耳比0.25/1之LW-PF預聚合樹脂可合成LW-PRF-N共聚樹脂。與對照組PRF比較，LW-PRF在合成過程所發生聚縮合反應程度較低。不同間苯二酚添加量LW-PRF共聚樹脂性質比較，間苯二酚添加量較多者，其樹脂液之固形分較高、粘度較低、膠液保存性較佳、膠化所需時間則較短。不同F/P莫耳比比，莫耳比較低者，固形分及粘度較高、未反應甲醛含量較少、膠液保存性較佳。DSC熱分析顯示，不同條件LW-PRF共聚樹脂在30°C環境

下4 h後並未完成高分子化反應，在接續的熱掃描過程均出現架橋反應的放熱峰，其中間苯二酚添加量較多者，此放熱峰出現在較低溫側，而F/P莫耳比較低者此放熱峰較小。溶出試驗顯示，完全硬化之LW-PRF-R共聚樹脂之膠化度95.2%以上，LW-PRF-N共聚樹脂則偏低。膠合強度試驗顯示，預聚合階段設定F/P莫耳比1.8/1，共聚樹脂階段間苯二酚添加量40%及30%之LW-PRF共聚樹脂之膠合強度及木破率可符合樹種區分編號第1類集成材之膠合性能要求，添加量20%者可符合第2類集成材之要求，F/P莫耳比1.4/1及1.0/1之膠合性能則較差。各膠合試材經反覆煮沸浸水處理之膠合強度大於溫水浸水處理者。

五、參考文獻

Lee WJ, Chang KC, Tseng IM (2012a) Properties

- of phenol-formaldehyde resins prepared from phenol-liquefied lignin. *Journal of Applied Polymer Science* 124: 4782-4788.
- Lee WJ, Kang CL, Chang KC, Chen YC (2012b) Synthesis and properties of resol-type phenol-formaldehyde resins prepared from H₂SO₄- and HCl-catalyzed phenol-liquefied *Cryptomeria japonica* wood. *Holzforchung* 66: 67-72.
- Lee WJ, Liu CT (2003) Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particleboard. *Journal of Applied Polymer Science* 87: 1837-1841.
- Lee JU, Oh YS (2010) Properties of particleboard produced with liquefaction-modified phenol-formaldehyde adhesive. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* 34: 303-308.
- Lin R, Sun J, Yue C, Wang X, Tu D, Gao Z (2014) Study on preparation and properties of phenol-formaldehyde-Chinese fir liquefaction copolymer resin. *Maderas-Ciencia Y Tecnologia* 16: 159-174.
- Lin L, Yao Y, Shiraishi N (2001) Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis. Part 1. Identification of the reaction products. *Holzforchung* 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.
- Pan H (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 3454-3463.
- Pizzi A (1983) Phenolic resin wood adhesives. In "Wood Adhesives: Chemistry and Technology" Pizzi, A. (Ed) Marcel Dekker Inc. New York pp.105-176.
- Roslan R, Zakaria S, Chia CH, Boehm R, Laborie MP (2014) Physico-mechanical properties of resol phenolic adhesives derived from liquefaction of oil palm empty fruit bunch fibres. *Industrial Crops and Products* 62: 119-124.
- Santana MAE, Baumann MGD, Conner AH (1995) Resol resins prepared with tannin liquefied in phenol. *Holzforchung* 49: 146-156.
- Waage SK, Gardner DJ, Elder TJ (1991) The effects of fillers and extenders on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by the application of the thermal techniques. *Journal of Applied Polymer Science* 42: 273-278.
- Xu J, Jiang J, Hse CY, Shupe TF (2014) Preparation of Polyurethane Foams Using Fractionated Products in Liquefied Wood. *Journal of Applied Polymer Science* 131: 40096 (1-7).
- Yamada T, Aratani M, Kubo S, Ono H (2007) Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *Journal of Wood Science* 53: 487-493
- Yong Z, Ning Y (2014) Recent development in forest biomass derived phenol formaldehyde (PF) resol resin for wood adhesives application. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 8: 465-480.
- Zou X, Qin T, Huang L, Zhang X, Yang Z, Wang Y (2009) Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcohol solvents. *Energy & Fuels* 23: 5213-5218.
- 中華民國國家標準 CNS 12002 號 (2012) 木材用酚樹脂黏著劑檢驗法。經濟部標準檢驗局。
- 中華民國國家標準 CNS 11031號 (2014) 結構用集成材。經濟部標準檢驗局。

- 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、陳奕君 (2015) 酚液化麻竹應用於 Resol型水溶性PF樹脂製備及其性質。中華林學季刊 48(3)：321-330。
- 李文昭、劉正字 (1996) 農林廢料製造木材膠合劑之研究 (III)--抽出成分添加對間苯二酚膠合劑性質之影響。林產工業 15(1)：109-127。
- 劉正字、林正榮 (1986) 結構用集成材膠合劑之研究 (第一報)-- RPF膠之合成及其性質之測定。林產工業 5(4)：15-27。
- 張國峻、李文昭 (2010) 酚/間苯二酚共溶劑液化之酚化柳杉木材之性質。林業研究季刊 32(1)：77-86。
- 張國峻、張鎮、陳彥君、李文昭 (2017a) 添加液化柳杉對間苯二酚-甲醛樹脂反應性及膠合性能之影響。林產工業 (印行中)
- 張國峻、陳彥君、林睿晨、李文昭 (2017b) 間苯二酚甲醛樹脂/液化柳杉為基質酚甲醛樹脂製備摻合樹脂之反應性及膠合性能。中華林學季刊 50(3)：251-264。