

# 架橋硬化劑添加量對雙酚A型及 液化木材為基質環氧樹脂硬化性及 硬化樹脂性質之影響

楊彝綱<sup>1</sup> 陳奕君<sup>2</sup> 李文昭<sup>3\*</sup>

(收件日期：民國105年1月18日、接受日期：民國105年2月19日)

【摘要】本研究利用雙酚A(Bisphenol A)及酚/雙酚A液化柳杉(Liquefied *Cryptomeria japonica*; LW)分別與環氧氯丙烷(Epichlorohydrin)反應製備雙酚A型環氧樹脂(Bisphenol A-type epoxy resin; ER)及液化木材為基質環氧樹脂(Liquefied wood-based epoxy resin; LWER)，並以三乙基四胺(Triethylenetetramine; TETA)為架橋硬化劑，設定胺當量與環氧當量比為0.8/1、0.9/1及1.0/1。以熱示差掃描卡量儀(Differential scanning calorimeter; DSC)採動態及等溫熱掃描模式分析不同架橋硬化劑添加量環氧樹脂之硬化行為，以傅利葉轉換紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)、溶出試驗、動態熱機械分析儀(Dynamic mechanical analyzer; DMA)、熱重分析儀(Thermogravimeter; TGA)探討不同條件硬化樹脂之性質。由試驗結果顯示，ER樹脂之分子量較小，粘度較低，硬化過程之放熱量較多，硬化樹脂之儲存模數較高，溶出試驗重量保留率較大，熱安定性較佳。架橋硬化劑添加量並未影響硬化樹脂之分子結構。ER樹脂隨架橋硬化劑添加量提高，硬化過程之放熱量較多，硬化樹脂之物理、動態機械及熱性質較佳。LWER樹脂則以架橋硬化劑當量比0.9/1者有較大之硬化反應放熱量，較佳之硬化樹脂性質。

【關鍵詞】架橋硬化劑、柳杉、環氧樹脂、液化木材、熱性質。

## EFFECTS OF THE DOSAGE OF CROSS-LINKING HARDENER ON THE CURING BEHAVIOR AND THE PROPERTIES OF CURED BISPHENOL A-TYPE AND LIQUEFIED WOOD-BASED EPOXY RESINS

Yi-Gang Yang<sup>1</sup> Yi-Chun Chen<sup>2</sup> Wen-Jau Lee<sup>3\*</sup>

(Received: January 18, 2016; Accepted: February 19, 2016)

<sup>1</sup> 國立中興大學森林學系碩士。40227台中市南區國光路250號

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

<sup>2</sup> 國立中興大學森林學系助理教授。40227 台中市南區國光路250號

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

<sup>3\*</sup> 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, E-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw.

**【Abstract】** In this study, bisphenol A-type epoxy resin (ER) and liquefied wood-based epoxy resin (LWER) were prepared by reacting epichlorohydrin with bisphenol A and phenol/bisphenol A liquefied *Cryptomeria japonica*, respectively. Triethylenetetramine (TETA) was used as a cross-linking hardener with the equivalent ratio of amine to epoxy as 0.8/1, 0.9/1 and 1.0/1. The curing behavior of epoxy resins with different dosages of cross-linking hardener was detected by differential scanning calorimeter (DSC) with dynamic and isothermal heat scanning. The properties of cured resin were measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dissolving test, dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetry analysis (TGA). The results showed that ER resin had smaller molecular weight, lower viscosity and had more heat released during curing than that of LWER resin. In addition, the cured ER resins had higher storage modulus, larger weight retention after dissolving test and better heat stability. The chemical structure of cured resin was not influenced by the dosage of cross-linking hardener. For ER resin, increasing the dosage of cross-linking hardener caused a more heat released during curing and provided better physical, dynamic mechanical and thermal properties for cured resins. However, with the equivalent ratio of cross-linking hardener as 0.9/1 had more heat released and better properties for LWER resin.

**【Key words】** Cross-linking hardener, *Cryptomeria japonica*, Epoxy resins, Liquefied wood, Thermal properties.

## I、前言

環氧樹脂(Epoxy resins)為分子結構中含有兩個或兩個以上環氧基之合成樹脂，其中以雙酚A為原料之雙酚A型環氧樹脂之應用最為廣泛。環氧樹脂具有硬化反應簡單、硬化過程收縮率小，硬化樹脂具有良好耐水性、耐熱性、耐化學藥劑、絕緣性、機械性質、電性質及膠合性能等優點。因此廣泛被應用於塗料、膠合劑、成型材料、電子封裝材料等許多用途。

環氧樹脂製備所需之雙酚A及環氧氯丙烷均為石化工業產物，然由於石油為非再生性資源，終有耗盡之日，尋找石油之替代資源為當今重要議題。木質材料為地球上蓄積量最豐富，且具備再生性特質之天然資源。惟其固體型態限制木質材料在化學加工領域之應用，若能將其轉化成液體型態，則其應用領域將更廣泛而有效(Pan,

2011)。Asano等人(2007)曾將多元醇液化木材與環氧樹脂混合，並添加TETA及檸檬酸為架橋硬化劑，其結果指出此複合樹脂有良好相容性，且其硬化樹脂之拉伸強度與市售樹脂相近。Kobayashi等人(2000；2001)則指出隨液化木材組成分比例增加，其混合樹脂之相容性及所製作樹脂薄膜之性能提高。吳秋昌、李文昭(2008a；2009a)並指出環氧樹脂與多元醇液化木材之摻合樹脂添加TETA後具備常溫硬化性，且其膠合強度與一般環氧樹脂相近，並可提高其硬化環氧樹脂之熱抵抗性。康甄玲等人(2009)利用環氧樹脂與酚液化柳杉混合製備摻合樹脂，並指出此摻合樹脂添加TETA為架橋硬化劑，聚矽氧烷為發泡劑可製作硬質環氧樹脂發泡體。傅馨慧等人(2011)進一步探討環氧樹脂/酚液化木材重量比對發泡體性質之影響，其結果指出隨液化木材比例增加，發泡體密度提高，玻璃轉移溫度

降低，加熱至700°C之焦炭率則較高。Wu and Lee(2010a；2010b)進一步將酚液化麻竹與雙酚A及環氧氯丙烷反應製備共聚合環氧樹脂，其結果指此共聚合樹脂具備常溫硬化性，在酚液化麻竹取代量達50%時，其共聚合樹脂仍具備與一般雙酚A型環氧樹脂相似之硬化行爲。

雙酚A型環氧樹脂之結構如圖1所示，實用上其n值多設定在0-4之間，透過架橋硬化劑形成之硬化樹脂具備高架橋密度(Goulding, 2003)。de Bakker等人(1993)則指出，在胺硬化之環氧樹脂系統中，一級胺、二級胺及羥基皆可與環氧基反應產生開環聚合，並形成三次元網狀結構物。Rigail-Cedeño and Sung(2005)認為以TETA

為架橋硬化劑之環氧樹脂系統中，一級胺之活性氫可與環氧樹脂作用使環氧基開環，並形成含有二級胺及羥基之構造，此二級胺及羥基可再進一步與其他環氧基作用。Wu等人(2006)曾將雙酚A型環氧樹脂與TETA以不同重量比混合，其結果指出初期硬化反應速率隨TETA添加量增加而提高，但過量的架橋硬化劑將使反應主要發生在TETA末端的一級胺，並導致較低架橋密度，且使硬化樹脂之吸水性提高。吳秋昌、李文昭(2008b)曾探討TETA添加量對雙酚A型環氧樹脂膠化性及膠合性能之影響，其結果指出隨TETA添加量增加，硬化樹脂之膠化度較大，膠合性能提高。

本研究進一步以雙酚A及酚/雙酚A液化

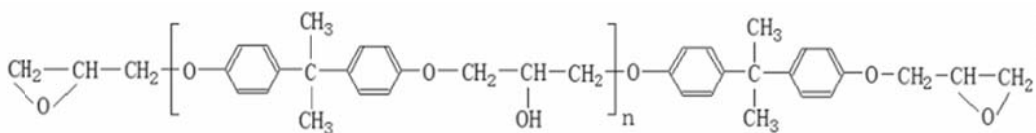


圖1 環氧樹脂之結構。

Fig. 1 Structure of epoxy resin.

柳杉與環氧氯丙烷反應製備ER及LWER兩種環氧樹脂，以TETA為架橋硬化劑，探討架橋硬化劑添加量對兩種類型環氧樹脂之反應性及硬化樹脂分子結構、物理性質、動態機械性質及熱性質之影響。

## II、材料與方法

### (I) 試驗材料

#### 1. 化學藥品：

酚(Phenol)、雙酚A(Bisphenol A)、環氧氯丙烷(Epichlorohydrin)、硫酸(Sulfuric

acid；H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、甲醇(Methanol)、四氫呋喃(Tetrahydrofuran；THF)、吡啶(Pyridine)、冰醋酸(Glacial acetic acid)、氫氧化鈉(Sodium hydroxide；NaOH)、酚酞指示劑(Phenol phthalene indicator)、三乙基四胺(Triethylenetetramine；TETA)、鹽酸(Hydrochloric acid)、丙酮(Acetone)。

#### 2. 木質材料

柳杉(*Cryptomeria japonica* 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，液化用試材。

## (II) 柳杉木材之液化處理

以粒徑通過20 mesh之柳杉木粉為液化用試料，重量比8/2之酚/雙酚A混合液為溶劑，液化溶劑重5%之 $H_2SO_4$ 為催化劑，液化藥劑與木粉重量比2.5/1，以 $150^\circ C$ 加熱60 min進行液化處理。所得液化產物殘渣率1.9%、黏度24350 cps、羥價452 mg-KOH/g、不揮發分 65.9%。

## (III) 環氧樹脂合成

1. 雙酚A系環氧樹脂(Bisphenol A-type epoxy resin ; ER)：取莫耳比5/1之環氧氯丙烷與雙酚A於1,000 mL四口圓底反應瓶，將反應物加熱至 $110^\circ C$ ，以蠕動馬達逐漸滴入40%  $NaOH_{(aq)}$  1莫耳，控制滴入速度使在4 h滴完，至 $NaOH_{(aq)}$ 添加完畢，持溫再反應1 h。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。隨後再加入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，所得為實驗用樹脂(劉正字、林正榮，1987)。
2. 酚/雙酚A液化柳杉為基質環氧樹脂(Liquefied wood-based epoxy resin ; LWER)：取含1莫耳羥基之液化柳杉與10莫耳環氧氯丙烷於反應瓶中，同前述方法進行樹脂合成反應。

## (IV) 環氧樹脂性質測定

1. 黏度：以Brookfield 單一圓筒迴轉式黏度計測定之，測定樣品溫度 $25 \pm 2^\circ C$ ，重複測定次數3次。
2. 環氧當量：取0.5-1.0 g合成樹脂於250 mL三角燒瓶中，精秤之(W)，加入0.2

N鹽酸吡啶溶液25 mL，迴流加熱20 min，冷卻至室溫，加入50 mL甲醇，以酚酞為指示劑，以0.5 N NaOH甲醇溶液滴定至當量點(A mL)，同上述方法進行空白試驗(B mL)。環氧當量(g/eq) =  $(1000 \times W) / [N \times (B-A)]$ ；其中N為NaOH甲醇溶液之當量濃度，測定樣品為3重複。

3. 分子量：將環氧樹脂以THF稀釋至濃度0.1%，以0.45  $\mu m$ 濾膜過濾，分子量測定時使用儀器為膠體滲透層析儀(Gel permeation chromatography ; GPC ; Hitachi L-6200A)，檢測器為UV檢測器(Hitachi L-4000)，使用波長254 nm，分離管柱為Shodex KF-802，樣品注入量20  $\mu L$ ，以THF為動相沖提液，流速1 mL/min。

## (V) 環氧樹脂之DSC硬化性分析

1. DSC動態熱掃描分析：採用儀器為Perkin-Elmer DSC-7熱示差掃描卡量儀(Differential scanning calorimeter ; DSC)，設定架橋硬化劑TETA與環氧樹脂之胺當量與環氧當量比為0.8/1、0.9/1及1.0/1。將設定量之環氧樹脂與TETA迅速攪拌混和均勻，取約2 mg試料於樣品鋁盤，密封，精稱。測定溫度範圍 $30-250^\circ C$ ，升溫速度 $10^\circ C/min$ ，加熱槽內部氣流為氮氣，紀錄熱掃描過程之熱流變化。
2. DSC等溫熱掃描分析：採用儀器及樹脂調配條件同前述，取約2 mg試料於樣品鋁盤，密封，精稱。等溫熱掃描分析時，加熱槽設定溫度 $55^\circ C$ 、 $65^\circ C$ 及 $75^\circ C$ ，持溫時間50 min，紀錄持溫熱

掃描過程之熱流變化。

#### (VI) 硬化環氧樹脂之性質

設定TETA與環氧樹脂之胺當量與環氧當量比為0.8/1、0.9/1及1.0/1，取設定量之環氧樹脂與TETA攪拌混和均勻，倒入面積 $10 \times 1 \text{ cm}^2$ 成型物模具，先於常溫下放置2 h，隨後依序以100°C加熱1 h，110°C加熱2 h，120°C加熱3 h進行後硬化處理。

1. FTIR分析：取硬化樹脂研磨成粉，測定時使用儀器為Perkin-Elmer Spectrum 100傅利葉轉換紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy；FTIR)，採全反射檢測法，測定之光譜範圍 $4,000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ ，解析度 $4 \text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數4次。
2. 溶出試驗：將硬化樹脂搗碎，取0.2 g 樣品於50 mL玻璃燒杯，精秤之( $W_0$ )，加入20 mL丙酮，靜置24 h，以濾紙過濾，殘留物以105°C乾燥至絕乾重( $W_1$ )。重量保留率(%) =  $W_1/W_0$ 。每一樣品進行3重複試驗。
3. DMA動態機械熱分析：採用儀器Perkin-Elmer 8000動態熱機械分析儀(Dynamic mechanical analyzer；DMA)，試片規格 $5 \times 1 \times 0.4 \text{ cm}^3$ ，測定時採用雙懸臂彎曲(Dual cantilever

bending)檢測模式，測定頻率1 Hz，升溫速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測定溫度範圍室溫至 $160^\circ\text{C}$ 。

4. TGA熱分析：取硬化樹脂研磨成粉，採用儀器Perkin-Elmer Pyris 1熱重分析儀(Thermogravimetry analyzer；TGA)，取約5 mg樣品於白金樣品盤，精秤之，測定環境為氮氣，測定溫度範圍 $50\text{-}750^\circ\text{C}$ ，升溫速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，分析樣品熱裂解過程之重量變化。

### III、結果與討論

#### (I) 環氧樹脂之基本性質

表1為雙酚A型環氧樹脂(ER)與酚/雙酚A液化木材為原料環氧樹脂(LWER)之性質，其中ER樹脂之黏度1370 cps、環氧當量284 g/eq。而LWER樹脂之黏度47320 cps、環氧當量318 g/eq。另比較兩種環氧樹脂之分子量，LWER樹脂之分子量明顯高於ER樹脂。此可能因液化木材為木材在酸性環境下之降解產物，其組成分包含不同的降解程度之分子片段，其平均分子量大於雙酚A，且具備多羥基結構(吳秋昌、李文昭，2009b；Zhang *et al.*, 2006)。因此合成過程中易形成含有側鏈之結構，致使其分

表1 環氧樹脂之性質

Table 1 Properties of epoxy resins

Code of resins <sup>1</sup>	Viscosity (cps)	EEW <sup>2</sup> (g/eq)	Molecular weight		
			Mw	Mn	Dispersity
ER	1,370	284	600	377	1.59
LWER	47,320	318	2,345	787	2.98

<sup>1</sup> ER和LWER分別為利用雙酚A及液化木材為原料製備之環氧樹脂。

<sup>2</sup> EER：環氧當量。

子量較大，分布範圍較寬廣，並使LWER樹脂具有較高的黏度及較大的環氧當量。

圖2為兩種環氧樹脂之分子量分布圖，其中ER樹脂之分子量分布在較低分子側，且分子量分布較集中，其分散度1.59，並呈現四個波峰。此四個峰值所代表之分子量分別為228、329、447及626，將其對應圖2可推測此四個波峰分別為n值為0、1、2、3之寡預物，顯示此ER樹脂主要為小分子量

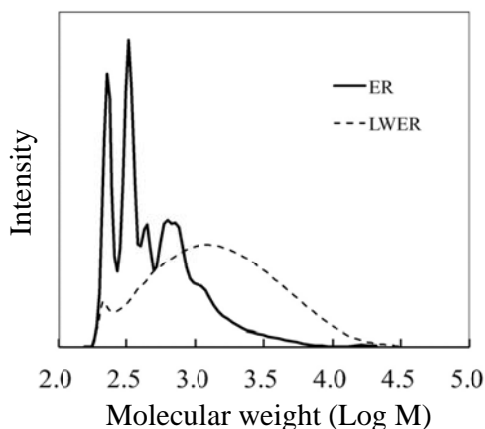


圖2 環氧樹脂之分子量分布圖。

Fig. 2 Molecular weight distribution of epoxy resins.

結構物。而以液化木材為原料之LWER樹脂之分子量分布較寬廣，且偏向高分子側，其分子量分布在300至10,000，分散度為2.98。

## (II) 環氧樹脂之硬化性

環氧樹脂添加架橋硬化劑TETA後為一放熱反應，Barral 等人(2000)曾利用DSC分析環氧樹脂添加胺類架橋硬化劑之硬化特性，其結果指出此硬化反應符合自催化行為(Autocatalytic behavior)。圖3為兩種環氧樹脂添加不同比例TETA之DSC動態熱掃描分析過程之熱流變化圖，表2則為其熱硬化之相關分析參數。由圖可知兩種環氧樹脂在熱掃描初期即出現放熱現象，並隨溫度上升而形成一個明顯之放熱峰，顯示此三種不同比例之TETA架橋硬化劑添加量均出現明顯之架橋反應。

兩種類型環氧樹脂比較，ER樹脂之放熱峰高度及面積明顯大於LWER樹脂，顯示ER樹脂在熱硬化過程有較高之反應性，並進行較多之架橋反應。而LWER樹脂在熱掃描過程之放熱峰較小，推測乃因LWER

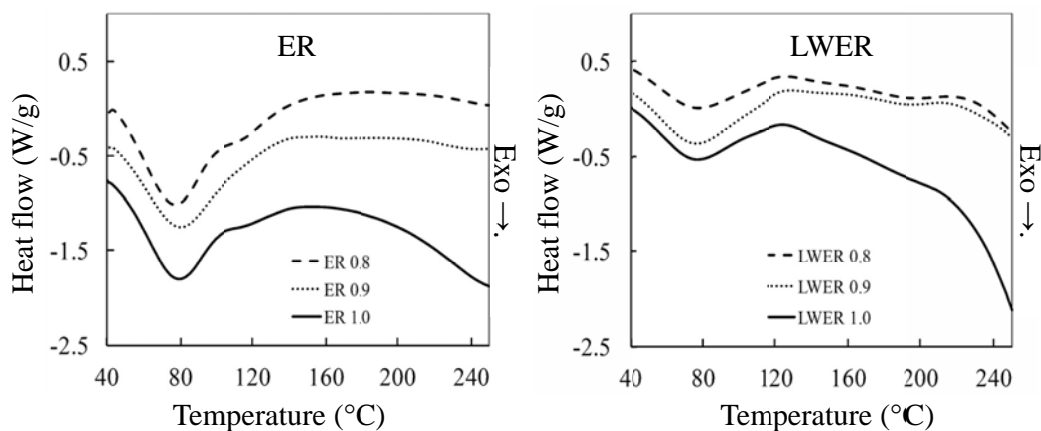


圖3 不同架橋硬化劑添加量環氧樹脂之DSC熱硬化圖。

Fig. 3 DSC thermo-setting curves of epoxy resin with different dosages of cross-linking hardener.

表2 不同架橋硬化劑添加量環氧樹脂之DSC熱硬化性分析參數

Table 2 DSC thermo-setting parameters of epoxy resins with different dosages of cross-linking hardener

Code of resins	Rate of hardener <sup>1</sup>	Peak temperature (°C)	Peak height (W/g)	$\Delta H^2$ (J/g)
ER	0.8/1	81	1.0	292.9
ER	0.9/1	80	1.1	310.3
ER	1.0/1	80	1.1	319.8
LWER	0.8/1	75	0.4	110.1
LWER	0.9/1	76	0.5	163.8
LWER	1.0/1	74	0.5	163.4

<sup>1</sup> 胺基與環氧基當量比。

<sup>2</sup>  $\Delta H$ ：代表反應熱。

樹脂之分子量較大，易形成膠化態樹脂而使進一步之架橋反應受到限制，且其環氧當量較大，單位重量樹脂所含環氧基數量較少，故熱硬化過程再發生之交聯反應較少(林俊延、李文昭，2015)。另比較架橋硬化劑添加量之影響，其中ER樹脂隨架橋硬化劑添加量增加，架橋反應之放熱量有增大之趨勢，顯示添加較高比例架橋硬化劑有助於架橋反應程度提高，此結果與吳秋昌、李文昭(2008b)相似。而LWER樹脂在架橋硬化劑添加量由當量比0.8/1提高至0.9/1時，其硬化反應放熱量明顯增加，然進一步提高至1.0/1則無再提升之效果。

由於環氧樹脂添加TETA為架橋硬化劑時具備常溫硬化之能力，本研究進一步以DSC等溫熱掃描模式探討不同架橋硬化劑添加量環氧樹脂於55°C、65°C及75°C之硬化行為。圖4為不同架橋硬化劑添加量環氧樹脂之DSC等溫硬化圖，表3為其熱分析參數。由結果顯示，採用較高熱硬化溫度可縮短其反應終止時間。進一步比較架橋硬化劑添加量及熱硬化溫度之效應，其中ER

樹脂在架橋硬化劑當量比0.8/1及0.9/1時，採用硬化溫度較高者，其放熱峰高度及反應熱較大，顯示提高溫度有助架橋反應進行。然架橋硬化劑當量比1.0/1者以硬化溫度65°C有較大之放熱峰高度。而LWER樹脂在三種架橋硬化劑添加條件下，其放熱峰高度及反應熱均以加熱溫度65°C者較大，提高加熱溫度至75°C時其放熱峰高度及反應熱均降低，推測可能因LWER樹脂有較高分子量，在過高之溫度下，其樹脂在短時間內形成不流動之膠化態而影響進一步架橋反應進行。兩種類型環氧樹脂比較，在相同硬化溫度及架橋硬化劑添加量條件下，ER樹脂之放熱峰高度及反應熱均大於LWER樹脂，終止反應之時間則較短，顯示ER樹脂之反應性高於LWER樹脂。

### (III) 硬化樹脂之FTIR分析

圖5為添加不同比例架橋硬化劑之硬化環氧樹脂之FTIR分析圖，兩種類型環氧樹脂在不同架橋硬化劑添加條件下均有相似之FTIR吸收圖譜，顯示架橋硬化劑添加量並未影響其硬化樹脂之分子結構。圖5(A)

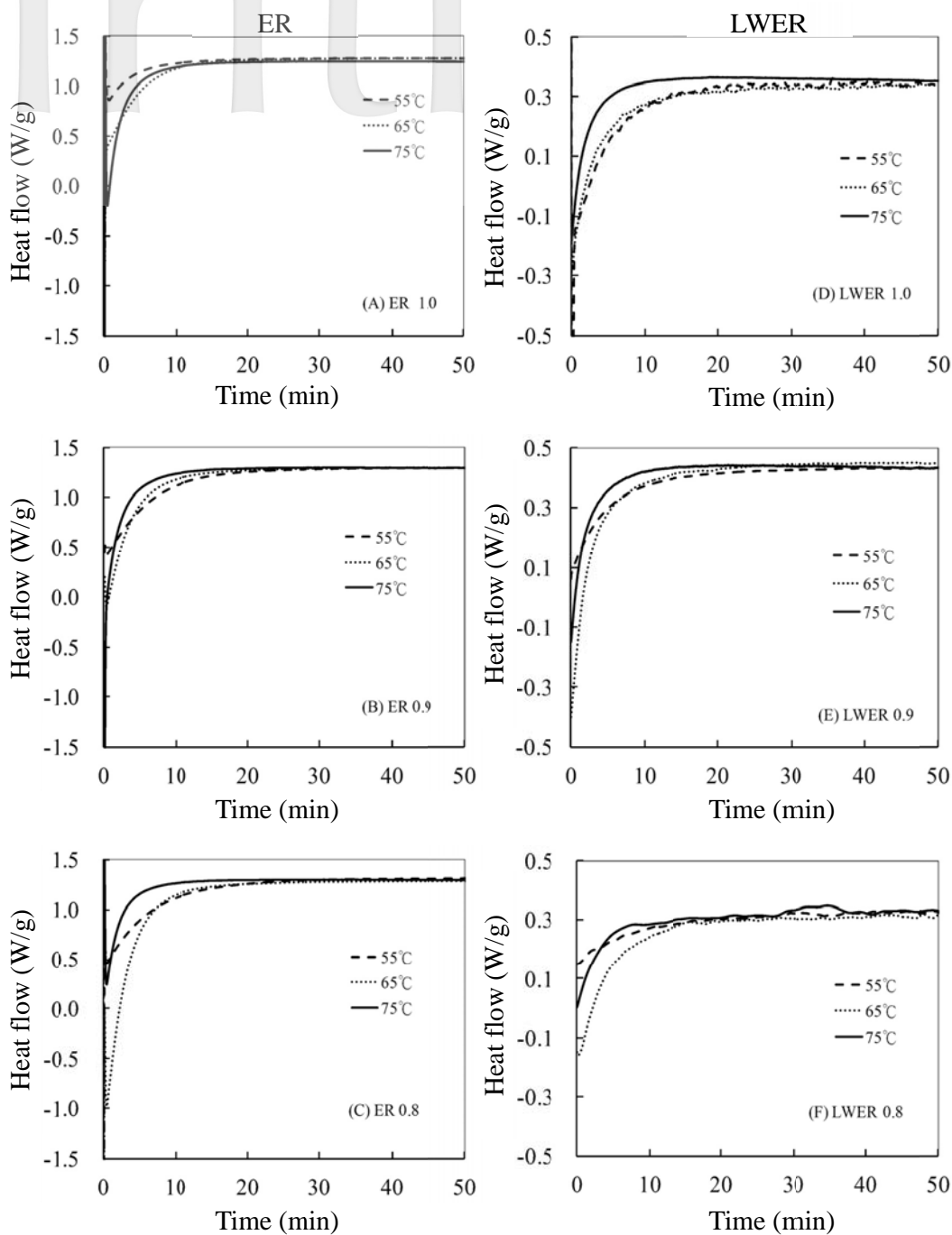


圖4 不同架橋硬化劑添加量環氧樹脂之DSC等溫熱硬化圖。

Fig. 4 DSC isothermo-setting curves of epoxy resin with different dosages of cross-linking hardener.



表3 不同架橋硬化劑添加量環氧樹脂之DSC等溫熱硬化分析參數

Table 3 DSC isothermo-setting parameters of epoxy resin with different dosages of cross-linking hardener

Code of resins	Rate of hardener <sup>1</sup>	Peak height (W/g)			$\Delta H^2$ (J/g)			End <sup>2</sup> (min)			Ea <sup>3</sup> (kJ/mol)
		55°C	65°C	75°C	55°C	65°C	75°C	55°C	65°C	75°C	
ER	0.8/1	0.43	0.58	0.88	107	213	213	4.4	3.0	2.8	38.1±2.0
ER	0.9/1	0.86	1.38	1.82	206	231	231	7.1	4.2	1.9	38.8±0.8
ER	1.0/1	0.92	1.57	0.96	192	192	217	6.6	5.4	3.1	30.6±8.4
LWER	0.8/1	0.19	0.49	0.38	66	133	84	17.6	15.9	7.0	37.4±12.8
LWER	0.9/1	0.31	0.79	0.58	65	113	83	10.6	7.5	7.1	55.0±23.3
LWER	1.0/1	0.46	0.60	0.56	67	118	73	7.9	5.1	4.8	55.1±23.2

<sup>1</sup> 胺基與環氧基當量比。

<sup>2</sup>  $\Delta H$ 及End分別為反應熱及反應結束時間。

<sup>3</sup> Ea為反應活化能。

ER樹脂在 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 之寬廣吸收帶為O-H及N-H之伸縮振動(1)， $3,060\text{ cm}^{-1}$ 為苯環之C-H伸縮振動(2)， $2,962$ 、 $2,930$ 、 $2,867\text{ cm}^{-1}$ 為脂肪族之C-H之伸縮振動(3)， $1,607$ 、 $1,582$ 、 $1,508\text{ cm}^{-1}$ 為苯環特性吸收峰(4)， $1,460$ 及 $1,360\text{ cm}^{-1}$ 為環氧樹脂結構中 $\text{CH}_3$ 之不對稱及對稱彎曲振動吸收峰(5)， $1,295\text{ cm}^{-1}$ 為為脂肪族C-O-C之醚鍵吸收峰(6)， $1,239$ 、 $1,182\text{ cm}^{-1}$ 為環氧基之對稱伸縮振動+苯基烷基醚之C-O-C非對稱伸縮振動(7)， $1,034\text{ cm}^{-1}$ 為1、4取代的苯環之C-H同平面彎曲振動和苯基烷基醚之C-O-C對稱伸縮振動(8)， $828\text{ cm}^{-1}$ 為1、4取代的苯環之C-H非平面彎曲振動+環氧基中 $\text{CH}_2$ 之平面彎曲振動(9)(Patel *et al.*, 1991; Cherdoud-Chihani *et al.*, 2003; Martin *et al.*, 2006)。

圖5(B)以LW為原料之LWER樹脂與ER樹脂具備相似之吸收圖譜，顯示液化柳杉可與環氧氯丙烷反應而形成環氧樹脂。然在 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 附近出現C=O之吸收峰(1')，

$1,335\text{ cm}^{-1}$ 出現連結於芳香環之 $\text{CH}_3$ 特性吸收峰(2')， $884\text{ cm}^{-1}$ 出現四取代苯環(3')， $754\text{ cm}^{-1}$ 出現1,2,6三取代非平面之芳香環彎曲振動(4')， $692\text{ cm}^{-1}$ 出現單取代之苯環(5')，由上述結果顯示LWER樹脂因存在液化之木材組成分而有較複雜之結構(Pan *et al.*, 2009; Křístková *et al.*, 2004)。

#### (IV) 溶出試驗重量保留率

將添加不同比例架橋硬化劑之硬化環氧樹脂以丙酮進行溶出試驗，其結果如表4所示，隨架橋硬化劑添加比例增加，溶出試驗之重量保留率有提高之趨勢，顯示添加較多架橋硬化劑有助於環氧樹脂產生較多之架橋反應，使其硬化樹脂有較高之交聯密度，並使分子結構中的小分子結構減少，而使溶出試驗之重量保留率較大。兩種類型環氧樹脂比較，ER樹脂之重量保留率皆大於LWER樹脂，顯示其架橋反應較為完整。

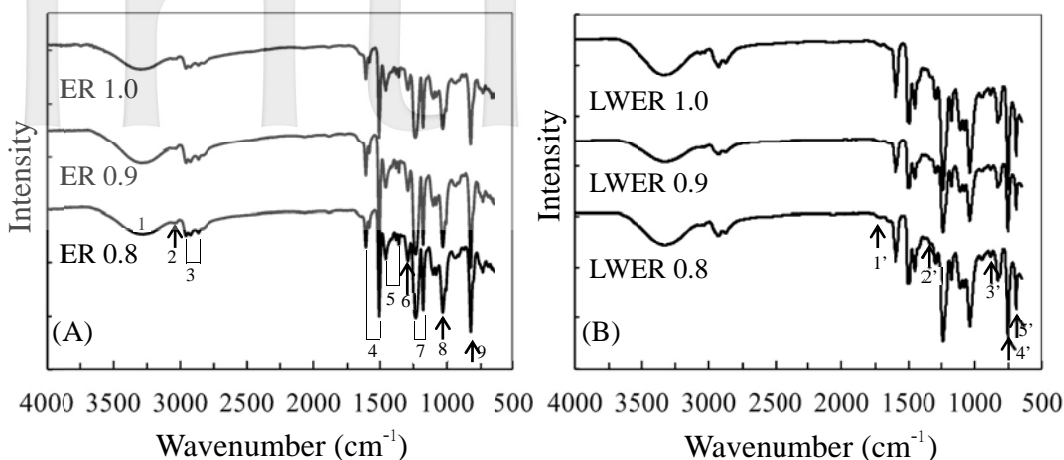


圖5 硬化環氧樹脂之FTIR圖。

Fig. 5 FTIR spectra of cured epoxy resins.

表4 硬化環氧樹脂溶出試驗之重量保留率

Table 4 Weight retention of cured epoxy resins after solvent dissolving test

Rate of hardener <sup>1</sup>	Weight retention (%)	
	ER	LWER
0.8/1	81.0	76.2
0.9/1	82.8	76.3
1.0/1	83.1	78.5

<sup>1</sup> 胺基與環氧基當量比。

(V) 硬化樹脂之動態熱機械分析

圖6為硬化ER樹脂及LWER樹脂之DMA分析圖，由圖可知各硬化樹脂之儲存模數均隨溫度上升而下降，顯示其硬化樹脂具備熱活動性，此現象主要為架橋節點間之分子鏈受熱時之自由轉動(Laza *et al.*, 2005)。其中ER樹脂在較多架橋硬化劑添加條件下之儲存模數較高，此乃因添加較多架橋硬化劑有助於其交聯密度增加，進而提高硬化樹脂之剛性。而其阻尼值(Tan δ)

曲線則僅出現一個明顯波峰，顯示其硬化樹脂為同質結構，然架橋硬化劑添加量較多者在110°C附近出現一肩部，顯示其內部結構之架橋密度較不均勻。

而LWER樹脂則以架橋硬化劑添加量之當量比0.9/1者具有較高之儲存模數，顯示於該添加量條件下有較高之架橋密度。而當量比1.0/1者，可能因反應速率過快而提前形成膠化態，導致其架橋不完全，儲存模數較低。此現象與DSC之結果相符合。而其阻尼值曲線僅出現單一波峰，顯示硬化之LWER並未因液化木材存在而造成相分離現象。兩種類型環氧樹脂相比，ER樹脂有較高的儲存模數，顯示其架橋密度較高，而LWER樹脂之阻尼值波峰寬度較大，此可能因其結構較複雜，且具備較寬廣之分子量分佈，故硬化樹脂內部之架橋密度較不均勻所致。然其中當量比0.8/1及0.9/1者之阻尼值波峰高度較低，可能因木材組成分提供較大剛性所致。

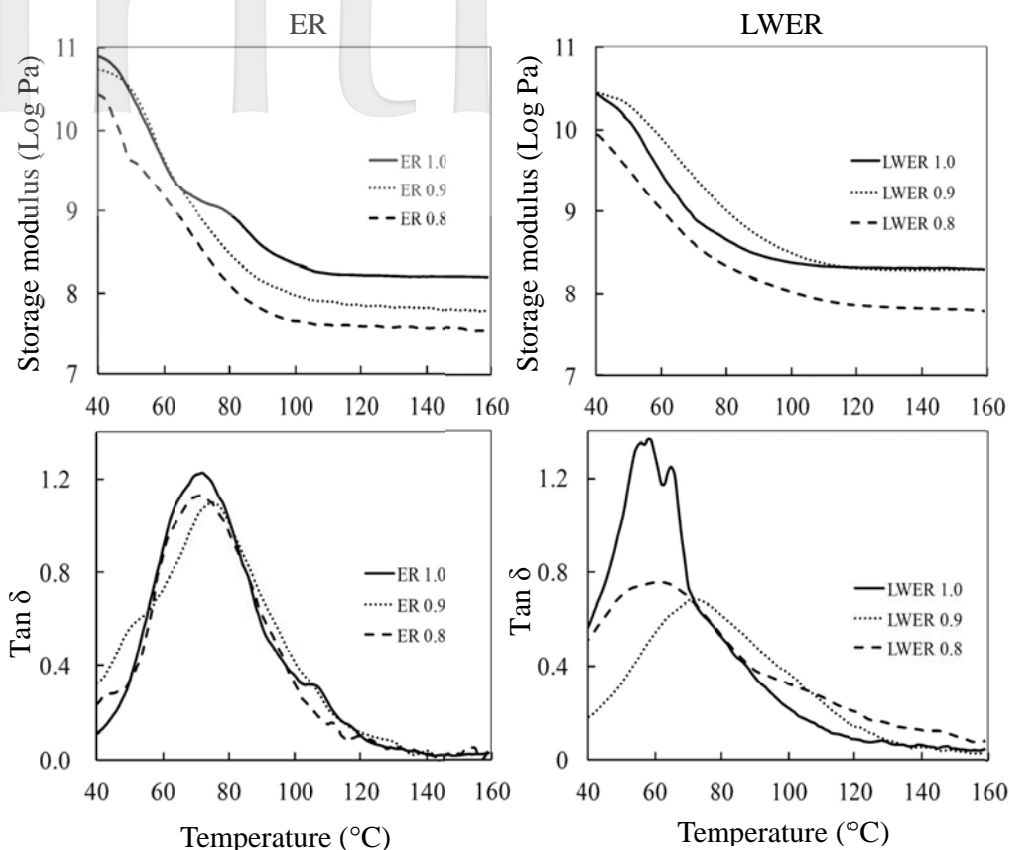


圖6 硬化環氧樹脂之DMA圖。

Fig. 6 DMA curves of cured epoxy resins.

## (VI) 硬化樹脂之熱重分析

圖7為硬化ER樹脂及LWER樹脂之TGA分析圖，表5為其相關之熱裂解分析參數。由圖顯示兩種類型環氧樹脂有不同之熱裂解行為，然不同架橋硬化劑添加量之硬化樹脂則有相似之熱裂解行為。其中ER樹脂隨架橋硬化劑添加量增加，TG曲線向高溫側偏移，顯示較佳之熱抵抗性。而由TG及DTG圖可將其熱裂解區分為四個階段，其中主要之熱裂解發生於第二階段，此階段裂解溫度介於250-350°C之間，主要為環氧樹脂結構中-OH、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-及C-O-C之

裂解。而隨架橋硬化劑添加量增加，此階段起始熱裂解之溫度提高，其中架橋硬化劑當量比0.8/1者，起始熱裂解溫度240°C，當量比1.0則提高至303°C，顯示較多架橋硬化劑添加量可形成較多之架橋點，並使硬化樹脂之熱抵抗性增加，此階段之熱重損失約為55%。第三階段起始熱裂解溫度約在350°C，推測主要為環氧樹脂結構中熱穩定性較佳之苯環等結構之熱裂解，此階段之熱重損失約為20%，由圖顯示環氧樹脂之熱裂解主要發生在此二階段之溫度範圍。而加熱至約460°C後持續之重量損失則

為其炭化結構之脫氫作用所造成(吳秋昌、李文昭, 2009a; Wu and Lee, 2010b; Liu *et al.*, 2007)。

LWER樹脂之TG及DTG圖亦可將其熱裂解區分為四個階段, 第一階段發生於250°C以下, 第二階段約於250-350°C之間, 第三階段位於350-500°C, 第四階段則500°C以上。其中第一階段熱裂解同時包含液化木材組成分之熱裂解造成之質量損失, 此階段之重量損失率約為20%, 第二階段之裂解溫度與ER樹脂相近, 推斷環氧樹脂主結構之熱裂解主要發生在此階段,

而500°C以上則為炭化樹脂之芳香環氧化、脫氫及碳化所致。不同架橋硬化劑添加量比較, 其中以架橋硬化劑當量比0.9/1者第一階段之重量損失率較小, 顯示其具有較佳之熱抵抗性。而架橋硬化劑當量比1.0/1者則因反應速率過快, 導致局部膠化現象過早發生, 並使其硬化樹脂之架橋反應較不完全。兩種類型環氧樹脂比較, LWER樹脂於較低溫度即產生較明顯之熱裂解重量損失, 而ER樹脂於較低溫度側之重量損失較小, 顯示ER樹脂有較佳之熱安定性。

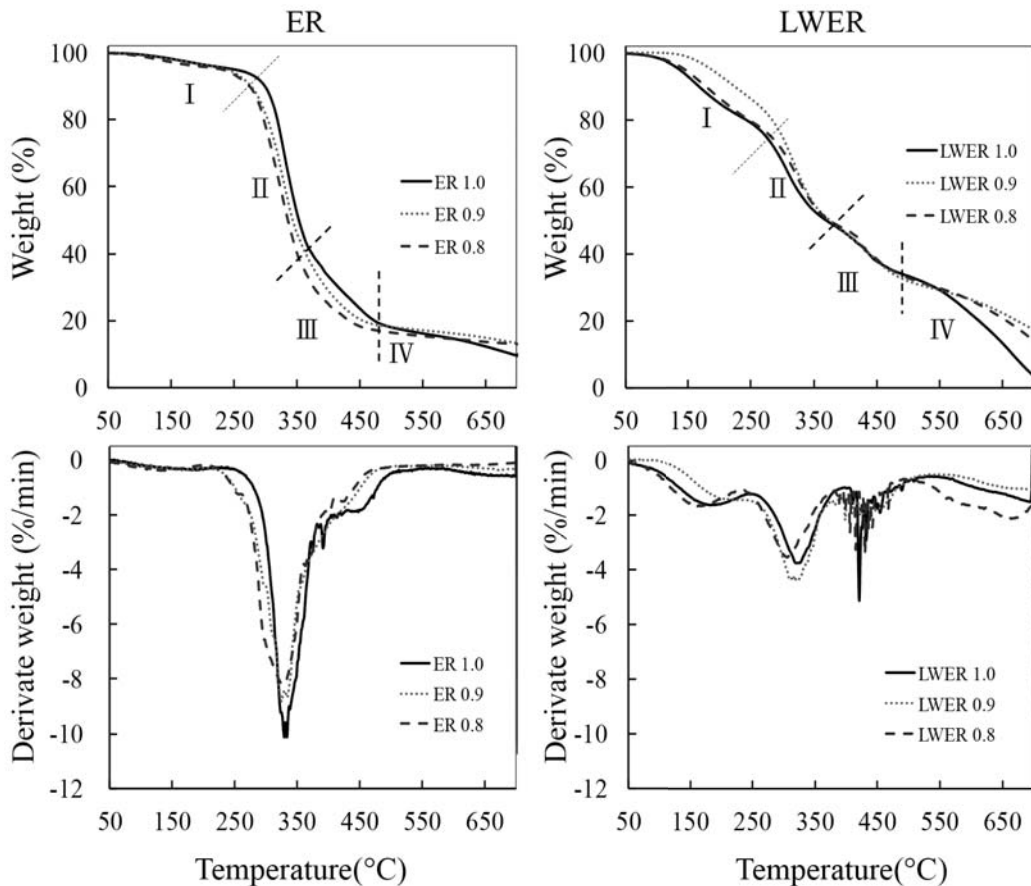


圖7 硬化環氧樹脂之TG及DTG圖。

Fig. 7 TG and DTG curves of cured epoxy resins.

表5 硬化環氧樹脂之熱重分析參數

Table 5 Thermo-gravimetric analysis parameters of cured epoxy resins

Code of resins	Rate of hardener <sup>1</sup>	I		II			III		IV	
		WL (%)	Onset <sup>2</sup> (°C)	Peak <sup>2</sup> (°C)	Peak Height <sup>3</sup> (%/min)	WL <sup>4</sup> (%)	Onset (°C)	WL (%)	Onset (°C)	WL (%)
ER	0.8/1	6.3	241	327	-8.1	54.9	352	19.6	464	5.9
ER	0.9/1	4.6	240	326	-8.6	52.3	352	24.5	472	5.3
ER	1.0/1	5.5	303	333	-10.1	55.7	372	20.8	486	8.4
LWER	0.8/1	25.1	287	319	-3.7	24.1	362	18.1	497	29.3
LWER	0.9/1	18.7	276	315	-4.4	27.7	350	21.3	487	15.1
LWER	1.0/1	22.0	263	305	-3.5	26.3	353	19.8	522	18.0

<sup>1</sup> 胺基與環氧基當量比。

<sup>2</sup> Onset和Peak分別代表熱裂解開始溫度及最快速溫度。

<sup>3</sup> Peak height為最快速熱裂解之速率。

<sup>4</sup> WL為重量損失率。

#### IV、結論

本研究利用雙酚A及酚/雙酚A液化柳杉為原料製備ER及LWER兩種環氧樹脂，並探討架橋硬化劑TETA添加量對兩種類型環氧樹脂反應性及硬化樹脂性質之影響。其中ER樹脂分子量較小，粘度較低。DSC動態熱掃描分析顯示ER樹脂硬化過程之放熱峰面積明顯大於LWER樹脂。在架橋硬化劑當量比0.8/1、0.9/1及1.0/1條件下，ER樹脂隨當量比增加，放熱峰面積有增大之趨勢，LWER樹脂則以當量比0.9/1者有較大放熱峰面積。FTIR分析顯示，架橋硬化劑添加量並未影響硬化樹脂之分子結構，而LWER樹脂則因液化木材存在而有較複雜之結構。溶出試驗顯示，隨架橋硬化劑添加量增加，硬化樹脂之重量保留率提高。DMA分析顯示，ER樹脂有較高的儲存模數，LWER樹脂則有較低之阻尼值波峰高

度，較大之阻尼值波峰寬度。架橋硬化劑添加量較多之ER樹脂有較高儲存模數，然當量比1.0/1者其硬化樹脂之內部結構較不均勻。LWER樹脂則以當量比0.9/1者具有較高儲存模數。TGA熱分析顯示，不同架橋硬化劑添加量之硬化樹脂則有相似之熱裂解行為，ER樹脂隨架橋硬化劑添加量增加，熱抵抗性提高。LWER樹脂則以架橋硬化劑當量比0.9/1者具有較高之熱抵抗性。

#### V、致謝

本研究承蒙行政院國科會經費補助 (NSC 104-2313-B-005-029-MY3)，特此申謝。

#### VI、引用文獻

吳秋昌、李文昭 (2008a) 多元醇液化麻竹-

- 環氧樹脂製備聚摻合樹脂之膠合性能。  
林產工業 27(1) : 31-40。
- 吳秋昌、李文昭 (2008b) 胺硬化劑添加量對雙酚A型環氧樹脂之膠化性及膠合性能之影響。中華林學季刊 41(1) : 121-133。
- 吳秋昌、李文昭 (2009a) 多元醇液化木質材料-環氧樹脂之反應特性及其硬化樹脂之熱性質。林產工業 28(1) : 1-12。
- 吳秋昌、李文昭 (2009b) 酚/雙酚A混合液液化柳杉之性質。林產工業 28(2) : 85-98。
- 林俊延、李文昭 (2015) 雙酚A型/含液化木材型環氧樹脂製備摻合樹脂之硬化特性及其成型物之性質。林業研究季刊 (已接受, 印行中)。
- 康甄玲、吳秋昌、李文昭 (2009) 環氧樹脂/酚液化柳杉摻合樹脂製作環氧發泡體。林產工業 28(3) : 177-188。
- 傅馨慧、吳秋昌、李文昭 (2011) 環氧樹脂/酚液化柳杉為基質製作發泡體之性質。林業研究季刊 33(2) : 61-70。
- 劉正宇、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。
- Asano, T., M. Kobayashi, B. Tomita and M. Kajiyama (2007) Syntheses and properties of liquefied products of ozone treated wood/epoxy resins having high wood contents. *Holzforschung* 61:14-18.
- de Bakker, C. J., N. A. St. John and G. A. George (1993) Simultaneous differential scanning calorimetry and near-infrared analysis of the curing of tetraglycidyl diamine diphenylmethane with diamine diphenylsulphone. *Polymer* 34:716-725.
- Barral, L., J. Cano, J. López, L. López-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad and C. Ramírez (2000) Kinetic studies of the effect of ABS on the curing of an epoxy/cycloaliphatic amine resin. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 38:351-361.
- Cherdoud-Chihani, A., M. Mouzali and M. J. M. Abadie (2003) Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA Systems by FTIR. *Journal of Applied Polymer Science* 87:2033-2051.
- Goulding, T. M. (2003) Epoxy resin adhesives. In: A. Pizzi, K. L. Mittal (Ed), *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, pp.823-838.
- Kobayashi, M., K. Tukamoto and B. Tomita (2000) Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforschung* 54:93-97.
- Kobayashi, M., Y. Hatano and B. Tomita (2001) Viscoelastic properties of liquefied wood/epoxy resin and its bond strength. *Holzforschung* 55:667-671.
- Křístková, M., P. Filip, Z. Weiss and R. Peter (2004) Influence of metals on the phenol-formaldehyde resin degradation in friction composites. *Polymer Degradation and Stability* 84:49-60.
- Laza, J. M., J. L. Vilas, M. T. Garay, M. Rodríguez and L. M. León (2005) Dynamic mechanical properties of epoxy-phenolic mixtures. *Journal of Polymer Science Part*

- B-Polymer Physics 43:1548-1555.
- Liu, Y., Z. Du, C. Zhang, C. Li and H. Li (2007) Curing behavior and thermal properties of multifunctional epoxy resin with methylhexahydrophthalic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science* 103:2041-2048.
- Martín, C., G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz (2006) Synthesis of novel boron-containing epoxy-novolac resins and properties of cured products. *Journal of Applied Polymer Science* 44:6332-6344.
- Pan, H. (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15:3454-3463.
- Pan, H., T. F. Shupe and C. Y. Hse (2009) Characterization of novolak type liquefied wood/phenol/formaldehyde (LWPF) resin. *European Journal of Wood and Wood Products* 67:427-437.
- Patel, R. D., M. B. Patel, R. G. Patel and V. S. Patel (1991) Glass-reinforced epoxy novolac composites. *Polymers for Advanced Technologies* 2:197-200.
- Rigail-Cedeño, A. and C. S. P. Sung (2005) Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines. *Polymer* 46:9378-9384.
- Wu, L., S. V. Hoa and M. T. Ton-That (2006) Effect of composition of hardener on the curing and aging for an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* 99:580-588.
- Wu, C. C. and W. J. Lee (2010a) Synthesis and properties of copolymer epoxy resins prepared from copolymerization of bisphenol A, epichlorohydrin and liquefied *Dendrocalamus latiflorus*. *Journal of Applied Polymer Science* 116:2065-2073.
- Wu, C. C. and W. J. Lee (2010b) 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., 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. *Bioresource Technology* 97:313-321.