

# 環氧樹脂/酚液化柳杉/稻殼粉製作發泡體之性質

李文昭<sup>1</sup> 康甄玲<sup>2</sup> 吳政穎<sup>3</sup> 陳奕君<sup>4\*</sup>

(收件日期：民國105年8月19日、接受日期：民國105年9月30日)

【摘要】本研究將柳杉(*Cryptomeria japonica*; Japanese cedar)木粉以酚為溶劑， $H_2SO_4$ 為催化劑進行液化處理，以莫耳比5/1之環氧氯丙烷與雙酚A反應合成環氧樹脂，將環氧樹脂與酚液化柳杉以重量比100/50混合調配摻合環氧樹脂，並以環氧樹脂及摻合環氧樹脂為基質，稻殼粉為填料，三乙基四胺為硬化劑，聚矽氧烷化合物為發泡劑製作環氧樹脂發泡體。由試驗結果得知，以環氧樹脂為基質之發泡體具備圓形泡孔。添加稻殼粉可形成較大尺寸泡孔，並使其發泡體性質由硬脆轉變成硬韌。以摻合環氧樹脂為基質之發泡體為不規則之泡孔，並具有骨架結構，其性質軟韌。添加稻殼粉可提高環氧樹脂發泡體在350~450°C之熱抵抗能力，但在500°C以上有較多的重量損失。

【關鍵詞】摻合樹脂、柳杉、環氧樹脂、發泡體、酚液化木材。

## PROPERTIES OF FOAMS MADE FROM EXPOXY RESIN/ PHENOL-LIQUEFIED *CRYPTOMERIA JAPONICA*/RICE HUSK POWDER

Wen-Jau Lee<sup>1</sup> Chen-Ling Kang<sup>2</sup> Zheng-Ying Wu<sup>3</sup> Yi-Chun Chen<sup>4\*</sup>

(Received: August 19, 2016; Accepted: September 30, 2016)

【Abstract】In this study, *Cryptomeria japonica* wood powders were liquefied in phenol with  $H_2SO_4$  as the catalyst. Epoxy resin was synthesized by reacting bisphenol A with epichlorohydrin. The blended epoxy resin was prepared by mixing epoxy resin with phenol-liquefied *C. japonica* wood at a weight ratio of 100/50. Epoxy resin foams were made with epoxy resin and blended epoxy resin as the matrixes and the rice husk powder, triethylenetetramine and polysiloxane were

<sup>1</sup> 國立中興大學森林學系教授，402 臺中市南區國光路250號。

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

<sup>2</sup> 國立中興大學森林學系碩士，402 臺中市南區國光路250號。

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

<sup>3</sup> 國立中興大學森林學系博士，402 臺中市南區國光路250號。

Doctor, Department of Forestry, National Chung-Hsing University, 250, Kuo Kuang Road Taichung, 40227 Taiwan, ROC.

<sup>4\*</sup> 國立中興大學森林學系助理教授，通訊作者，402 臺中市南區國光路250號。

Assistant Professor, Department of Forestry, National Chung-Hsing University. Corresponding Author. 250, Kuo Kuang Road, Taichung, Taiwan, ROC. E-mail: chenyc@nchu.edu.tw

used as the filler, hardener and blowing agent, respectively. The results showed foams made with epoxy resin as matrixes had the pores with rounded shape. Adding rice husk powder led the pores with a larger dimensions and changed the properties of foams from hard-brittle to hard-toughness. Nevertheless, foams made with blended epoxy resin as matrixes had the pores with an irregular shapes and the skeleton structure, which had the behavior of soft-toughness. Rice husk could enhance the heat-resistance of epoxy resin foams at the temperatures between 350°C and 450°C. However, it had larger weight loss at temperature over 500°C.

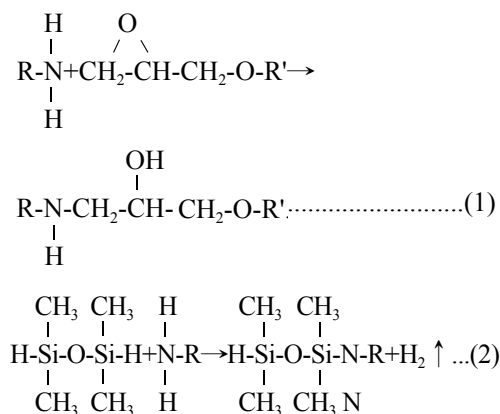
**【Key words】** Blended resins, *Cryptomeria japonica*, Epoxy resins, Foams, Phenol-liquefied wood.

## I、前言

發泡體(Foams)為一應用非常廣泛的高分子材料，其結構包含固體的高分子基質及氣體之泡孔兩相。依其機械性質可區分為軟質(Flexible)發泡體及硬質(Rigid)發泡體，而其泡孔(Cell)則有開放型(Open)及封閉型(Close)兩類，其中具備封閉型泡孔之發泡體多屬於硬質發泡體，此類發泡體最適用於熱絕緣材料，而具備開放型泡孔之發泡體則多為軟質發泡體。可做為發泡體基質之樹種種類繁多，其中常見者如聚胺基甲酸酯樹脂(Polyurethane resins)、聚苯乙烯樹脂(Polystyrene resins)、聚烯烴(Polyolefin resins)、聚氯乙烯樹脂(Polyvinyl chloride resins)、矽樹脂(Silicone resins)、酚甲醛樹脂(Phenol-formaldehyde resins)等，發泡體製造以水或其他溶劑為發泡劑，如聚胺基甲酸酯樹脂反應產生二氧化碳填充於樹脂內形成發泡體(尤昭云和李文昭，2009)，另可應用低沸點溶劑作為發泡劑，如酚甲醛樹脂可應用異丙醚為溶劑加熱後形成發泡體(林睿晨等，2014)。

環氧樹脂(Epoxy resins)為分子結構中具備兩個或兩個以上環氧基(Epoxide

groups)之合成樹脂。由於環氧樹脂具有硬化收縮小，硬化後樹脂則有機械强度高，耐水、耐藥品性、耐磨耗性良好，對填充物容許量大，且具備特殊電性質，因此被廣泛應用於膠合劑、塗料、成型材料、封裝材料等諸多領域，目前亦將其應用於發泡體之製造(Alonso *et al.*, 2006a ; 2006b ; Bledzki *et al.* ; 1998 ; Stefani *et al.*, 2003 ; 2006 ; 2008)。Stefani等(2003)指出以胺化合物為硬化劑之環氧樹脂可利用矽氧烷化合物為發泡劑製備環氧樹脂發泡體，在此反應系統中胺化合物除與環氧樹脂之環氧基行開環聚合反應外(式1)，並可與矽氧烷化合物反應釋出氫氣(式2)，使環氧樹脂形成發泡體，其反應機制如下列反應式。



環氧樹脂發泡體為一熱硬化型結構用

多孔性發泡體，其具備質量較輕，且有機械抵抗能力高、熱與化學穩定性佳、收縮率與吸水率低等諸多優點，因此廣泛應用在汽車工業、航空工業及建築工業等許多領域。Stefani等(2006)指出於環氧樹脂發泡體製程中添加二氧化矽(Silica; SiO<sub>2</sub>)等無機填料可進一步提升其發泡體之機械性質與熱穩定性。

木材為一種具備再生性特質之天然高分子，然固體型態限制化學加工之應用。溶劑液化為將木質材料由固態轉換成液態的有效方法，目前主要應用液化藥劑為酚及多元醇兩類。其中酚液化產物可應用於酚醛樹脂製造(李文昭等，2006；Lee *et al.*, 2012；Alma and Basturk, 2006)，多元醇液化產物則主要應用於聚胺基甲酸酯樹脂之製備(尤昭云和李文昭，2009；Kurimoto *et al.*, 2000)。由於環氧樹脂之環氧基具有高反應活性，可與含活性氫之化合物反應，液化木材為一具備多羥基結構之混合物，因此具有與環氧基反應之潛力。Kobayashi等(2000；2001)曾指出多元醇液化木材可參與環氧樹脂聚合之架橋反應。Kishi等(2006)認為以液化木材為基質之環氧樹脂可應用於木材膠合。Wu和Lee(2011)則探討環氧樹脂與多元醇液化木材所調配摻合樹脂之硬化特性及膠合性能，其結果指出此摻合樹脂添加三乙基四胺(Triethylenetetramine；TETA)為硬化劑可常溫硬化，有良好的常態膠合強度。進一步將酚液化竹材與雙酚A及環氧氯丙烷反應製備共聚合環氧樹脂，在50%雙酚A被取代條件下，其樹脂之膠化特性與一般環氧樹脂相似(Wu and Lee, 2010a；2010b)。康甄玲

等(2016)則將酚液化柳杉與環氧樹脂混合，結果指出摻合樹脂具備常溫硬化性，應用於木材膠合其常態膠合強度可符合CNS 11031號標準。

康甄玲等(2009)及傅馨慧等(2011)曾在酚液化柳杉與環氧樹脂所調配之摻合環氧樹脂中添加三乙基四胺為硬化劑，聚矽氧烷為發泡劑製備環氧樹脂發泡體。由於Stefani等(2006)曾指出稻殼灰分中之SiO<sub>2</sub>在環氧樹脂發泡過程中可提供成核效應，所形成之發泡體有較多的泡孔數量。因此，本研究以環氧樹脂及混合酚液化柳杉之摻合環氧樹脂為基質，探討添加稻殼粉為填料所製作發泡體之泡孔形態、機械性質與熱性質。

## II、材料與方法

### (I) 試驗材料

柳杉(*Cryptomeria japonica*；Japanese cedar)，採自國立台灣大學實驗林溪頭營林區第3林班，樹齡約為43年生。酚(Phenol)及硫酸(Sulfuric acid；H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)為液化藥劑，雙酚A(Bisphenol A)、環氧氯丙烷(Epichlorohydrin)、氫氧化鈉(Sodium hydroxide；NaOH)、苯(Benzene)為環氧樹脂合成藥劑，三乙基四胺、聚矽氧烷(Polysiloxane；中亞實業；DC-193)及稻殼粉(Rice husk powder；粒徑通過100 mesh)分別為發泡體成型用硬化劑、發泡劑及填料。

### (II) 柳杉木粉之液化處理

將粒徑通過20 mesh之柳杉木粉以105°C烘箱加熱乾燥去除水分。液化處理以

酚為液化藥劑，酚/木材重量比3/1，添加液化藥劑重5%之 $H_2SO_4$ 為催化劑，以 $130^\circ C$ 加熱反應60 min。所得液化柳杉殘渣率2.2%，pH值0.51，黏度7650 cps，重量平均分子量1383 (康甄玲等，2016)。

### (III) 環氧樹脂合成

將莫耳比5/1之雙酚A及環氧氯丙烷置於四口圓底玻璃反應瓶，反應瓶各口分別裝置攪拌器、溫度計、冷凝管及祛水器，及裝有1莫耳 $NaOH_{(aq)}$  (40%)之分液漏斗。將反應物加熱至 $110^\circ C$ ，由分液漏斗將 $NaOH_{(aq)}$ 滴入反應系統中，並控制滴入速度使在4 h滴完，隨後再持溫反應1 h。將反應液冷卻，過濾，去除樹脂液中 $NaCl$ ，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苯使樹脂溶解，並使 $NaCl$ 微粒再沉澱，過濾之，再行減壓蒸餾去除苯(劉正字、林正榮，1987)。所得環氧樹脂黏度1096 cps，環氧當量269.3 g/eq，數量及重量平均分子量分別為843及2586 (康甄玲等，2016)。

### (IV) 環氧樹脂發泡體製作

以環氧樹脂及重量比100/50之環氧樹脂/酚液化柳杉所調配之摻合環氧樹脂做為發泡體之基質。發泡體製作時先取定量環氧樹脂於燒杯中，加入環氧樹脂重5%之稻殼粉及50%之酚液化柳杉，攪拌使混合均勻，隨後加入環氧樹脂重12%之三乙基四胺為硬化劑，經攪拌均勻後再加入環氧樹脂重0.4%之聚矽氧烷為發泡劑，並將其靜置室溫環境使自由發泡成型(康甄玲等，2009)。

### (V) 環氧樹脂發泡體顯微結構觀測

以桌上型電子顯微鏡(Tabletop

microscope ; Hitachi TM-1000)觀測發泡體內部之顯微結構，放大倍率設定為40倍與600倍。

### (VI) 環氧樹脂發泡體之壓縮試驗

將環氧樹脂發泡體裁切成規格  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  試片，以萬能強度試驗機(Shimadzu ; Autograph AG-X)採壓縮方式進行測試，測定時載重速度 1 mm/min，試片重複數5，測試過程紀錄其應力-應變曲線，並計算其壓縮強度及彈性模數。

$$\text{壓縮強度} = \text{最大載重值} / \text{試片橫斷面積}$$
$$\text{彈性模數} = \text{應力} / \text{應變}$$

### (VII) 環氧樹脂發泡體之TGA熱重分析

採用儀器為Perkin-Elmer Pyris 1 熱重量分析儀(Thermogravimetric analyzer ; TGA)，將發泡體研磨機研磨成粉末，通過60 mesh篩網，以 $60^\circ C$ 真空烘箱乾燥，隨後將試料置於白金樣品盤，精秤，在氮氣環境下進行測試，溫度範圍為室溫至 $800^\circ C$ ，升溫速率 $10^\circ C/min$ ，分析樣品在熱裂解過程之重量變化。

## III、結果與討論

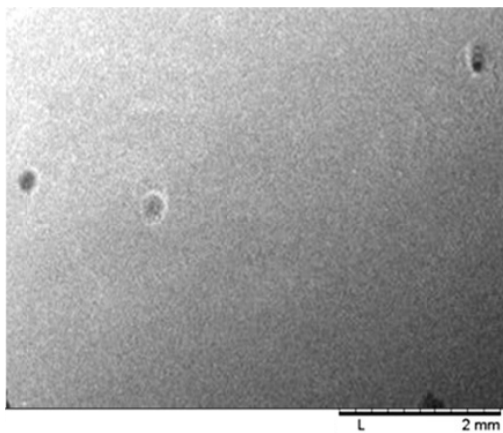
### (I) 發泡體之顯微結構

本研究分別以環氧樹脂及重量比100/50之環氧樹脂/酚液化柳杉為基質，並添加稻殼粉為填料，三乙基四胺為硬化劑，聚矽氧烷為發泡劑製作環氧樹脂發泡體。其中三乙基四胺除可做為環氧樹脂之架橋硬化劑外，並可與聚矽氧烷化合物反應釋出氫氣而產生發泡效果(Stefani *et al.*, 2003 ; 康甄玲等，2009)，而分散於樹脂基質之稻殼粉則可做為發泡過程中形成泡孔

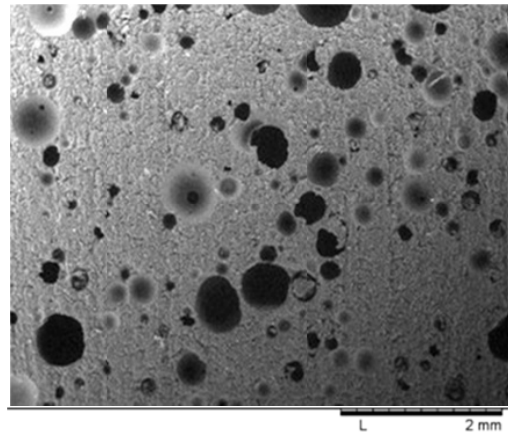
之成核點。

圖1為不同組成配方環氧樹脂發泡體之內部結構圖，圖1 (A)以環氧樹脂為基質者其發泡體呈現細緻之封閉型微小泡孔，圖1 (B)進一步添加稻殼粉者則存在部分較大尺寸之圓形與橢圓形泡孔，顯示稻殼粉可做為成核劑，在發泡過程扮演成核效應，有助於氣體聚集而形成較明顯之泡孔(Stefani *et al.*, 2006)。圖1 (C)以添加酚

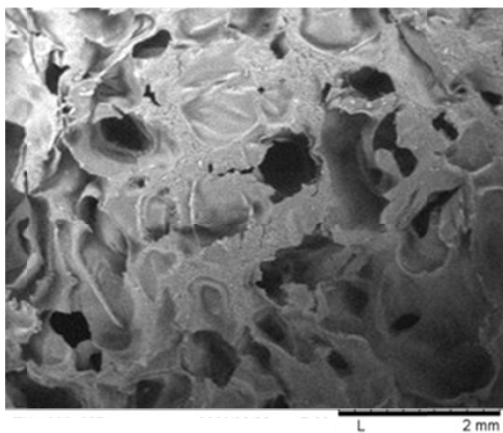
液化柳杉之摻合環氧樹脂為基質，其發泡體內部出現不規則之較大尺寸孔隙，且呈現薄膜狀泡壁，此可能因液化柳杉之粘度較高，三乙基四胺與聚矽氧烷反應產生之氣泡在摻合環氧樹脂中不易移動而聚集所致。圖1 (D)則為其進一步添加稻殼粉所形成之發泡體，其泡孔尺寸小於未添加稻殼粉者，但泡體數量較多，且分佈較為均勻。



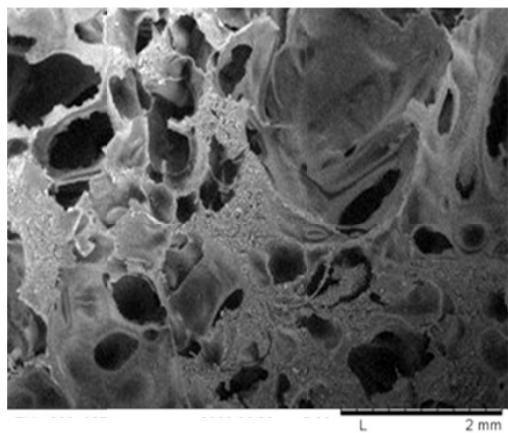
(A) 100/0/0



(B) 100/0/5



(C) 100/50/0



(D) 100/50/5

圖1 環氧樹脂發泡體之顯微結構圖(40X)；x/x/x為環氧樹脂/酚液化柳杉/稻殼粉重量比。

Fig. 1 Micro-structure photos of epoxy resin foams (40X); x/x/x are the weight ratios of epoxy resin/phenol liquefied *C. japonica*/rice husk powders.

圖2以進一步600X之放大倍率觀測添加稻殼粉環氧樹脂與摻合環氧樹脂發泡體之泡孔結構，由圖2 (A)顯示環氧樹脂發泡體之泡孔為圓球狀，周圍為樹脂基質所包覆，而泡體內壁則附著許多稻殼粉。圖

2 (B)摻合環氧樹脂發泡體則具備樹脂基質所形成之泡孔壁骨架結構，泡孔間存在貫穿缺口，而在泡體壁則有較多之稻殼粉粒子。

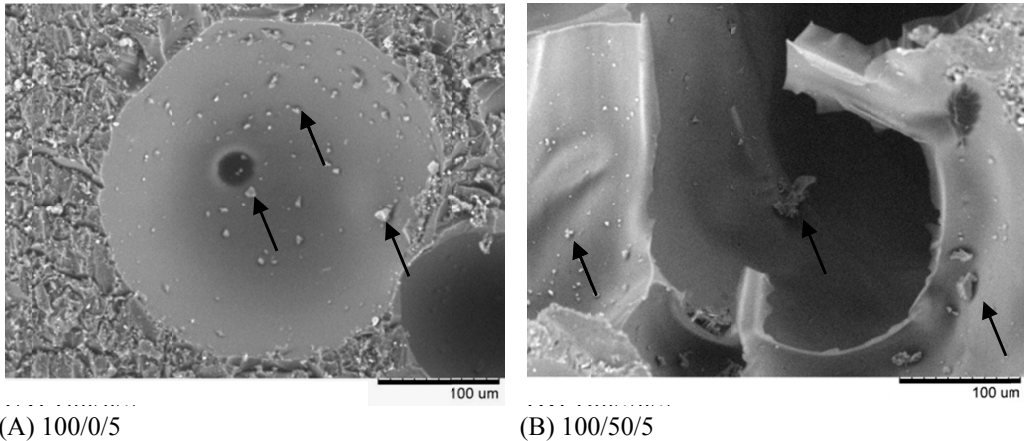


圖2 環氧樹脂發泡體之顯微結構圖(600X)；x/x/x為環氧樹脂/酚液化柳杉/稻殼粉重量比。

Fig. 2 Micro-structure photos of epoxy resin foams (600X); x/x/x are the weight ratios of epoxy resin/phenol liquefied *C. japonica*/rice husk powders.

(II)環氧樹脂發泡體之壓縮性質

圖3為不同條件環氧樹脂發泡體壓縮試驗之應力-應變曲線，圖3 (A)為採用環氧樹脂為基質所製作之發泡體，由圖顯示未添加稻殼粉之環氧樹脂發泡體屬於硬脆型材質，在承受外力負載時具備高應力，低應變，且達最大應力時材料瞬間破裂(李育德等，1991)。而添加稻殼粉之環氧樹脂發泡體則呈現硬韌型材質，在應力達約65 MPa後，其應力不再上升，然此時其形變量大幅增加，至應變達約10%後其應力再逐漸上升。此乃因添加稻殼粉之環氧樹脂發泡體內部存在許多較大尺寸之泡孔，在承受載重至一定程度時，此泡孔吸收外

力能量，並將此能量轉換成變形所致。圖3 (B)以添加液化柳杉之摻合環氧樹脂為基質所製作之發泡體則屬於軟韌型材質，此乃因其發泡體內部存在許多形狀不規則，且具備骨架結構之泡體，在承載外力時此骨架結構易彎曲變形，故呈現低應力和高變形量之材料特性。其中添加稻殼粉者有較大之應力值，此可能因其內部泡孔尺寸較小，且分布較均勻所致。

表1為各條件環氧樹脂發泡體之壓縮強度與彈性模數，其中以環氧樹脂為基質者壓縮強度115.2 MPa，彈性模數1111.8 MPa，而添加稻殼粉者壓縮強度明顯降低至68.3 MPa，稻殼粉為泡孔的成核中心，

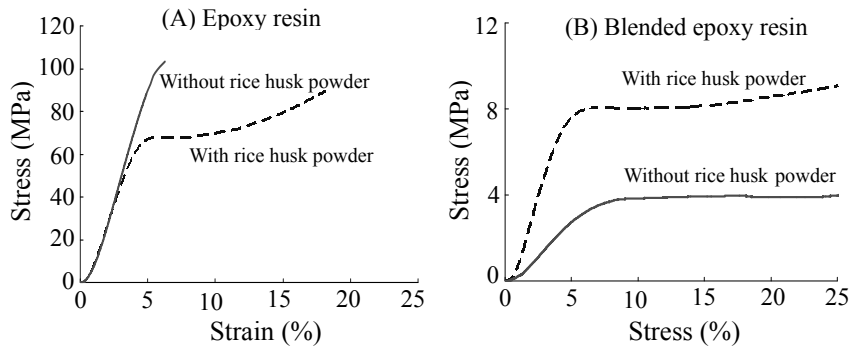


圖3 環氧樹脂發泡體之壓縮試驗之應力-應變曲線。

Fig. 3 Stress-strain curves of epoxy resin foams under compression. test.

表1 環氧樹脂發泡體之壓縮強度與彈性模數

Table 1 Compression strength and elastic modulus of epoxy resin foams

發泡體組成			壓縮強度(MPa)	彈性模數(MPa)
環氧樹脂(part)	液化木材(part)	稻殼粉(part)		
100	-	-	115.2 ± 14.5	1111.8 ± 49.2
100	-	5	68.3 ± 1.8	936.6 ± 17.1
100	50	-	3.6 ± 0.5	91.2 ± 18.7
100	50	5	8.4 ± 0.4	226.4 ± 13.0

內部泡孔的產生將造成外力時，材料應力不均使壓縮強度降低，彈性模數則略降低至936.6 MPa。以摻合環氧樹脂為基質者壓縮強度及彈性模數僅分別為3.6 MPa及91.2 MPa，添加稻殼粉後則可分別提高至8.4 MPa及226.4 MPa，可能因上段所述，摻合環氧樹脂添加稻殼粉者增加，材料應力較為均勻所致。

### (III) 環氧樹脂發泡體之TGA熱重分析

圖4為稻殼粉與環氧樹脂發泡體熱重分析之重量變化圖(Thermogravimetry; TG)及其導數分析圖(Derivative thermogravimetry; DTG)，表2則為其熱重分析之相關參數。其中稻殼粉熱裂解之重量損失包含三個階

段，TG圖指出在加熱至約160°C開始出現熱裂解之重量損失，此階段主要為半纖維素乙醯基斷裂。DTG分析結果顯示快速熱裂解重量損失之起始溫度約發生在243°C，並持續至約330°C，此階段半纖維素之熱裂解外，另纖維素及部分較低分子量之木質素之熱裂解。隨加熱溫度升高，其熱裂解之重量損失趨於緩和，此階段主要為木質素之熱裂解，其中包含苯環結構之裂解、縮合、重排等反應，釋放H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>等許多低分子量物質，逐漸形成焦炭結構(Byrne and Nagle, 1996; Sjöström, 1993)。而加熱至800°C之焦炭率為36.5%，此殘留率高於一般之木質材料加熱後之殘

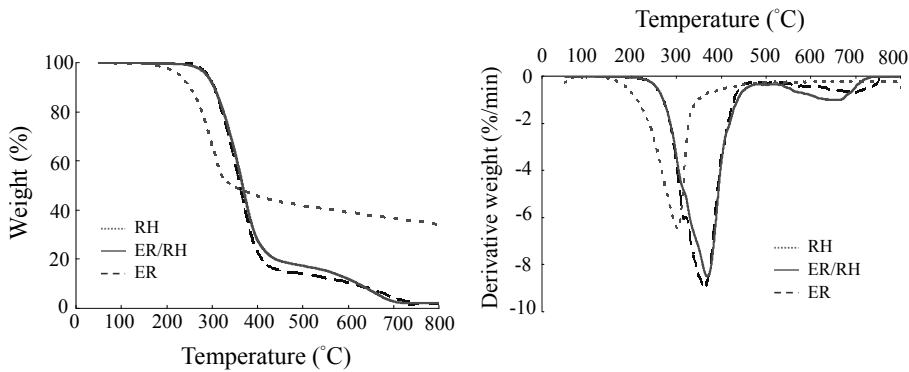


圖4 稻殼粉與環氧樹脂發泡體之TG及DTG圖；RH：稻殼粉，ER/RH及ER分別為添加及未添加稻殼粉之發泡體。

Fig. 4 TG and DTG curves of rice husk and epoxy resin foams; RH: rice husk powder; ER/RH and ER are epoxy foam with and without rice husk powder, respectively.

表2 稻殼粉及環氧樹脂發泡體之熱重分析參數

Table 2 TGA thermo-analysis parameters of rice husk powder and epoxy resin foams

發泡體組成			第一階段	第二階段		第三階段		焦炭率 (800°C) (%)
環氧樹脂 (part)	液化木材 (part)	稻殼粉 (part)	重量損失率 (%)	起始溫度 (°C)	重量損失率 (%)	起始溫度 (°C)	重量損失率 (%)	
-	-	100	-	243	48.3	331	15.2	36.5
100	-	-	-	288	83.2	552	12.4	4.3
100	-	5	-	286	77.7	582	19.3	2.8
100	50	-	9.6	308	61.2	532	20.9	7.4
100	50	5	10.6	310	57.8	546	29.8	1.8

留率，此乃因其中含有較多無機矽成分所致(Mansary and Ghaly, 1999)。

環氧樹脂為基質之發泡體在加熱溫度約280°C前無明顯重量損失，由DTG圖顯示其熱裂解過程包含兩個熱裂解速率波峰，由TG圖可知其熱重損失主要發生在285~400°C，此結果與Laza等(2008)以混合環氧樹脂和酚甲醛樹脂之TG熱穩定性試驗相似。圖4中之兩種環氧樹脂發泡體有相似之熱裂解行為，然其中添加稻殼粉者起始

熱裂解溫度略低於未添加者，此乃因其添加之稻殼粉中半纖維素之熱裂解所致，而其熱重損失曲線則向高溫側偏移，且此階段之熱重損失較小，顯示添加稻殼粉者有較佳之熱抵抗能力。又由DTG圖顯示兩種環氧樹脂發泡體在加熱至500°C以上，出現另一較快速之熱裂解重量損失，其中以添加稻殼粉者此階段有較大之熱重損失速率及熱重損失量。

圖5則為摻合環氧樹脂所製造發泡體



之TG及DTG圖，與圖4環氧樹脂發泡體比較，摻合環氧樹脂發泡體在150°C前即出現明顯之重量損失，DTG圖則呈現三個熱裂解之速率波峰。其中低溫側明顯之重量損失推測為液化柳杉中含有部分無法參與架橋反應之低分子量組成物之熱裂解所造成 (Lin *et al.*, 2001; 2004)。進一步比較添加稻殼粉對其發泡體熱抵抗性之影響，由圖可知，在加熱溫度約350°C前兩者有似之重量損失曲線，350~450°C則以添加稻殼粉者有較大之重量保留率，且其DTG之熱裂解

速率波峰之最高峰溫度略向高溫側偏移，顯示添加稻殼粉有較高之熱抵抗能力。然添加稻殼粉者在第三階段之重量損失率較大，且DTG圖顯示較大之熱裂解速率，此結果與前述環氧樹脂發泡體相同。推測添加稻殼粉雖可提供成核點而有助於泡孔生成，然泡孔之存在破壞其硬化樹脂架橋結構的連續性，進而降低其在高溫下之熱抵抗性，另泡孔可能妨礙熱裂解產生之低分子量物質之再縮合反應而逸失，故有較大之重量損失。

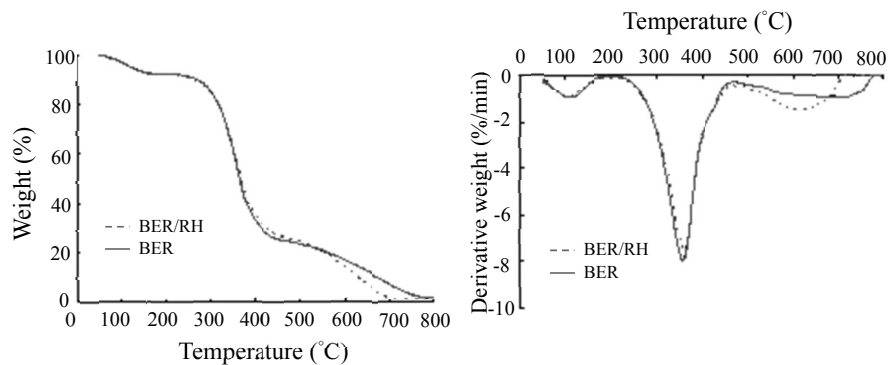


圖5 摻合環氧樹脂發泡體之TG及DTG圖；BER/RH及BER分別為添加及未添加稻殼粉之發泡體。

Fig. 5 TG and DTG curves of blended epoxy resin foams; BER/RH and BER are blended epoxy foam with and without rice husk powder, respectively.

#### IV、結論

本研究以環氧樹脂及酚液化柳杉摻合環氧樹脂為基質，稻殼粉為填料製作環氧樹脂發泡體。由結果得知，以環氧樹脂為基質之發泡體為封閉型泡孔結構，屬於硬脆型材質，稻殼粉可做為發泡過程之成核點，並形成較大尺寸泡孔，其發泡體屬

於硬韌型材質。添加酚液化柳杉之摻合環氧樹脂發泡體內部泡孔為不規則狀，其泡孔壁有骨架結構，屬於軟韌型材質。TGA結果顯示，添加稻殼粉可提高發泡體在350~450°C之熱抵抗能力，但500°C以上之重量損失增加。

#### V、參考文獻

- 尤昭云、李文昭 (2009) 聚乙二醇/丙三醇共溶劑液化麻竹及桂竹製造PU發泡體。中華林學季刊。42(4)：609-621。
- 李文昭、張國峻、宋憶青、陳奕君 (2006) 柳杉之酚液化處理及其在Resol型PF樹脂製備之應用。中華林學季刊。39(4)：517-530。
- 李育德、顏文義、莊祖煌 (1991) 聚合物物性。高立圖書有限公司，台北，pp.201-242。
- 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。
- 康甄玲、陳奕君、李文昭 (2016) 硬化劑添加量對環氧樹脂/酚液化柳杉摻合樹脂硬化性及膠合性能之影響。林產工業。已接受。
- 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。
- Alma, M. H. and M. A. Basturk (2006) Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinifera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. Industrial Crops and Products 24: 171-176.
- Alonso, M. V., M. L. Auad and S. R. Nutt (2006a) Modeling the compressive properties of glass fiber reinforced epoxy foam using the analysis of variance approach. Composites Science and Technology 66: 2126-2134.
- Alonso, M. V., M. L. Auad, U. Sorathia, N. E. Marcovich and S. R. Nutt (2006b) Barrier properties for short-fiber-reinforced epoxy foams. Journal of Applied Polymer Science 102: 3266-3272.
- Bledzki, A. K., K. Kurek and J. Gassan (1998) The influence of micropores on the dynamic-mechanical properties on reinforced epoxy foams. Journal of Materials Science 33: 3207-3211.
- Byrne, C. E. and D. C. Nagle (1996) Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon 35: 259-266.
- Kishi, H., A. Fujita, H. Miyazaki, S. Matsuda and A. Murakami (2006) Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. Journal of Applied Polymer Science 102: 2285-2292.
- 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.
- Kurimoto, Y., M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi and Y. Tamura (2000) Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with

- polymeric MDI. *Bioresource Technology* 74: 151-157.
- Laza, J. M., E. Bilbao, M. T. Garay, J. L. Vilas, M. Rodríguez and L. M. León (2008) Thermal properties and fire behaviour of materials produced from curing mixed epoxy and phenolic resins. *Fire and Materials* 32: 281-292.
- 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.
- Lin, L., Y. Yao and N. Shiraishi (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. *Holzforschung* 55: 617-624.
- Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (2004) Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis. *Carbohydrate Polymers* 57: 123-129.
- Mansaray, K. G. and A. E. Ghaly (1999) Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. *Biomass Bioenergy* 17: 19-31.
- Sjöström, E. (1993) *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Second Edition. Academic Press. America. pp. 234.
- Stefani, P. M., A. Tejeira Barchi, J. Sabugal and A. Vazquez (2003) Characterization of epoxy foams. *Journal of Applied Polymer Science* 90: 2992-2996.
- Stefani, P. M., V. Cyras, A. Tejeira Barchi and A. Vazquez (2006) Mechanical properties and thermal stability of rice husk ash filled epoxy foams. *Journal of Applied Polymer Science* 99: 2957-2965.
- Stefani, P. M., C. J. Perez, V. A. Alvarez and A. Vazquez (2008) Microcellulose fibers-filled epoxy foams. *Journal of Applied Polymer Science* 109: 1009-1013.
- 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.
- Wu, C. C. and W. J. Lee (2011) Curing behavior and adhesion properties of epoxy resin blended with polyhydric alcohol-liquefied *Cryptomeria japonica* wood. *Wood Science and Technology* 45: 559-571.

