

# 不同種類酚原料製備醇溶性酚甲醛樹脂之性質

李文昭<sup>1</sup> 李雲蓁<sup>2</sup> 陳奕君<sup>3\*</sup>

【摘要】酚甲醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resin; PF) 為木材工業上最重要的合成樹脂之一。其中 Resol 型醇溶性 PF 樹脂主要做為含浸樹脂使用。由於 PF 樹脂製備時所需的酚原料為石化工業產物，若能以具備再生性特質的生質物材料取代，則對環境保護及資源永續利用將有很大助益。本研究以化石酚、酚液化木質素 (Phenol-liquefied lignin; LL) 及木材快速熱解油 (Wood fast pyrolysis oil; PO) 為原料製備 PF、LL-PF 及 PO-PF 等三種醇溶性 PF 樹脂，比較不同種類酚原料所製備 PF 樹脂之性質，並以牛皮紙為基材探討將其應用於 PF 樹脂含浸成型板製作之可行性。由試驗結果得知，三種酚原料所製備 PF 樹脂在濃度 25% 時均為低粘度的弱鹼性溶液，其中以 PF 有較大的平均分子量，LL-PF 則較小。熱示差掃描卡量 (Differential scanning calorimetry; DSC) 分析結果顯示，LL-PF 及 PO-PF 的硬化反應需較高的加熱溫度。以 160°C 加熱硬化之 PF 樹脂經溶出試驗之重量保留率在 96.6% 以上。硬化樹脂之熱重分析 (Thermogravimetric analysis; TGA) 及成型板性質測定結果顯示其熱抵抗性及成型板性能依序為 PF、PO-PF 及 LL-PF。

【關鍵詞】醇溶性酚甲醛樹脂、成型板、酚液化木質素、熱解油、樹脂含浸牛皮紙。

## Properties of Alcohol-soluble Phenol-formaldehyde Resins Prepared from Different Phenolic Raw Materials

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

【Abstract】Phenol-formaldehyde resin (PF) is one of the most important synthetic resins used in wood industry. The main application of resol-type alcohol-soluble PF resin is used as a impregnating resin. Phenol used for the preparation of PF resins is a petrochemical industrial product. If it can be replaced by biomaterials with renewable characteristic, it will be of great help to environmental protection and sustainable use of resources. In this study, three kinds of alcohol-soluble PF resins, named PF, LL-PF and PO-PF, were prepared with petroleum-based phenol, phenol-liquefied lignin (LL) and wood fast pyrolysis oil (PO) as raw materials, respectively. The properties of PF resins prepared with different phenolic materials were compared and the feasibility of molding plates made with PF resin impregnated Kraft paper was investigated. The experimental results show that all alcohol-soluble PF resins with 25% concentration are low-viscosity and weakly alkaline solutions. Among which, PF and LL-PF have the highest and lowest average molecular weight, respectively. The experimental results of differential scanning calorimetry (DSC) analysis indicate a higher curing temperature is needed for LL-PF and PO-PF to undergo the setting reaction. PF resins hot-cured at 160 °C have the weight retention above 96.6% after the dissolution test. The results of the thermogravimetric analysis (TGA) of cured resins and the properties of molding plates show that the thermal stability and performance of molding plate in descending order are as follows: PF, PO-PF and LL-PF.

<sup>1</sup> 國立中興大學森林學系教授。40227 台中市南區興大路 145 號。

Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.  
145, Xingda Rd., South Dist., Taichung, 40227, Taiwan.

<sup>2</sup> 國立中興大學森林學系碩士。40227 台中市南區興大路 145 號。

Graduate Student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.  
145, Xingda Rd., South Dist., Taichung, 40227, Taiwan.

<sup>3\*</sup> 國立中興大學森林學系助理教授·通訊作者。40227 台中市南區興大路 145 號。

Assistant Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.  
145, Xingda Rd., South Dist., Taichung, 40227, Taiwan.

Corresponding Author, Tel.: 04-22840345 ext 148; E-mail: chenyc@nchu.edu.tw

【Key words】Alcohol-soluble phenol-formaldehyde resin, Molding plates, Phenol-liquefied lignin, Pyrolysis oil, Resin impregnated Kraft paper.

## I、前言

酚甲醛樹脂 ( Phenol-formaldehyde resin ; PF ) 為木材工業最重要的合成樹脂之一，依其合成條件不同有 Resol 型及 Novolak 型兩大類，其中 Resol 型 PF 樹脂可進一步藉由合成時 pH 值的調整而形成水溶性或醇溶性 PF 樹脂。醇溶性 PF 樹脂乃將酚與甲醛在弱鹼性環境下反應而得，此類型 PF 樹脂不溶於水，但可溶於乙醇而形成溶液態。由於其溶劑乙醇易揮發移除，故多被做為含浸用樹脂，經此 PF 樹脂含浸之基材在去除溶劑後，可藉由加熱使乾燥樹脂熔融、高分子化而形成硬化樹脂，因此常被應用於成型板材之製造。

由於 PF 樹脂製備時所需之酚原料為石化工業產物，尋找化石酚之替代原料為許多研究者努力的目標。植物為地球上蓄積量最豐富的再生性天然資源，其組成成分中的木質素為一種酚類化合物，全球製漿工業每年產出大量的廢棄木質素 ( Zhang *et al.*, 2011 )，因此被認為最具備取代化石酚而應用於 PF 樹脂製備之潛力。Pan ( 2011 ) 指出透過溶劑液化處理所得到的液化木質材料可應用於不同種類樹脂之合成。Khan 等人 ( 2004 ) 認為將木質素先利用酚為溶劑進行液化處理可提高其反應性而更適用於 PF 樹脂製備。Wang 等人 ( 2009 ) 指出經液化處理的木質素可取代 50% 化石酚而應用於 PF 樹脂合成。李美儀等人 ( 2011 ) 曾利用酚液化木質素 ( Phenol-liquefied lignin ; LL ) 為原料製備 Novolak 型 PF 樹脂，並指出此 PF 樹脂可應用於成型板製作。Lee 等人 ( 2012a ; 2012b ) 曾利用 LL 合成水溶性及醇溶性 PF 樹脂，其結果指出前者可做為木材膠合劑，而後者則可做為木材含浸用樹脂，並可將此樹脂含浸之粒片熱壓製作成型板。

木材在高溫缺氧環境下發生熱裂解反應 ( Thermal decomposition )，其中快速熱裂解 ( Fast pyrolysis ) 乃將木質材料利用流體化床快速加熱至 400~600°C，並將熱裂解產出氣體迅速排出，急速冷凝，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生質油 ( Bio-oil ) 產物 ( Meier and Faix, 1999 ; Mohan *et al.*, 2006 )。

Kim 等人 ( 2010 ) 指出棕櫚殼的熱裂解可獲得 48.7% 的生質油，其中酚類化合物約占 46%。Bu 等人 ( 2011 ) 則指出花旗松木材產出之生質油中含有 66.9% 酚類化合物。Amen-Chen 等人 ( 2002 ) 認為利用木材快速熱解油 ( Wood fast pyrolysis oil ; PO ) 取代部分化石酚所合成的水溶性高溫硬化型 PF 樹脂可應用於粒片板製造。Choi 等人 ( 2015 ) 指出生質油可以取代 25% 的化石酚而應用於 PF 樹脂製備。李文昭和張國峻 ( 2017 ) 則指出在取代量達 50% 時，其合板之常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水膠合強度仍可達 CNS 1349 號標準中對一類合板之要求。李雲藝等人 ( 2012 ) 指出熱裂解油亦可應用醇溶性 PF 樹脂製備，而將其含浸至木粉、濾紙、布等基材後則可以熱壓製作成型板。Lee 等人 ( 2014 ) 則認為在化石酚/PO 重量比達 3/7 時亦可成功的製備含浸用醇溶性 PF 樹脂。

牛皮紙 ( Kraft paper ) 為利用未漂白牛皮紙漿 ( 硫酸鹽法紙漿 ) 所抄造的紙張，具備高紙張強度的特性 ( 郭蘭生等人，2004 )。本研究以化石酚、LL 及 PO 為原料製備醇溶性 PF 樹脂，比較不同種類酚原料所合成 PF 樹脂之性質，並以牛皮紙為基材，探討 PF 樹脂含浸牛皮紙應用於成型板製作之可行性。

## II、材料與方法

### ( I ) 試驗材料

化學藥品包含酚 ( Phenol )、鹼木質素 ( Alkaline-lignin, AL ; 日本東京化成公司，pH 9.27，甲氧基含量 10~12% )、鹽酸 ( Hydrochloric acid ; HCl )、福馬林 ( Formalin ; 37% HCHO<sub>(aq)</sub> )、甲醇 ( Methanol )、乙醇 ( Ethanol )、氫氧化鈉 ( Sodium hydroxide ; NaOH )、乙酸乙酯 ( Ethyl acetate )、氫氧化氨 ( Ammonium hydroxide ; 28% NH<sub>4</sub>OH<sub>(aq)</sub> )、鹽酸脛胺 ( Hydroxylamine hydrochloride )、醋酸酐 ( Acetic anhydride )、吡啶 ( Pyridine )、四氫呋喃 ( Tetrahydrofuran )、丙酮 ( Acetone )、木材快速熱解油 ( PO )、牛皮紙等。

## (II) 酚原料製備及性質分析

LL 製備時以酚為溶劑，HCl 為催化劑，設定酚與木質素重量比 2.5/1，HCl 添加量為酚重量 7%。取定量的酚、HCl 及 1/3 量木質素於 500 mL 四孔圓底反應瓶，反應瓶各口分別裝置攪拌棒、冷凝管及溫度計，攪拌並加熱至 110°C，隨後將剩餘木質素分次加入反應瓶中，並維持 110°C 反應 60 min。所得 LL 以烘箱乾燥法測定不揮發分，以迴轉式單一圓筒粘度計 ( Brookfield DV-E ) 於 25 ± 2°C 測定粘度，以酸鹼度測定儀 ( Suntex SP-701 ) 測定 pH 值。殘渣率測定時取 LL 約 2~3 g，精秤之 (  $W_1$  )，以 100 mL 甲醇/水 ( 1/1 ; v/v ) 混合液稀釋，以 G3 玻璃濾杯過濾，殘留物以 103 ± 2°C 烘箱乾燥至恆重 (  $W_2$  )，殘渣率 ( % ) = (  $W_2/W_1$  ) × 100。反應性酚含量以 Stiasny value 代表，測定取定量 LL (  $W_3$  ) 於 250 mL 燒杯中，加水稀釋至 50 mL，調整其 pH 至 7.0，加入福馬林 10 mL 及 HCl 5 mL，以 100°C 水浴加熱 1 h，以 G3 玻璃濾杯過濾，並以熱水將殘留物充分洗淨，於 103 ± 2°C 烘箱乾燥至恆重 (  $W_4$  )，Stiasny value ( % ) = (  $W_4/W_3$  ) × 100 ( Yazaki and Hillis, 1980 )。

本研究所採用的 PO 由財團法人工業技術研究院提供，其製程為將粒徑通過 2 mm 的乾燥杉木木粉以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，經熱裂解產出之氣體冷凝，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。由於 PO 為高粘性物質，粘度測定時試料溫度設定為 60 ± 2°C，pH 測定時將試料以乙醇稀釋降低粘度，反應性酚含量測定時修正為取定量 PO (  $W_3$  ) 於 250 mL 燒杯中，加入 20% NaOH ( aq ) 5 g，福馬林溶液 10 mL，水 20 g，以 100°C 水浴加熱 2 h，隨後加入 HCl 10 mL，再加熱反應 3 h，以 G3 玻璃濾杯過濾，以乙醇將殘留物充分洗淨，於 103 ± 2°C 烘箱乾燥至恆重 (  $W_4$  )，Stiasny value ( % ) 計算如前述。

## (III) 醇溶性 PF 樹脂合成

取 1 莫耳化石酚及相當於 1.6 莫耳甲醛含量之福馬林於 500 mL 四孔圓底反應瓶，反應瓶各口分別安裝攪拌器、冷凝管及溫度計，將反應物加熱至 60°C，隨後以分液漏斗將 10 mL NH<sub>4</sub>OH ( aq ) 逐漸滴入反應瓶，並控制反應溫度為 85°C，至反應液

呈白色混濁時再加熱反應 30 min，冷卻，靜置使分層，去除上層水，下層樹脂以真空濃縮機 ( Rotary vacuum evaporator ; EYELA N-1000 ) 於 60°C 加熱去除殘留水分。利用 LL 為酚原料者以酚之分子量 ( 94 g/mole ) 為計量基準，合成時另添加 20 mL 乙醇以增加溶解性。利用 PO 為酚原料者則先將 PO 與酚以重量比 1/1 混合，並添加 30 mL 乙醇。三種酚原料所得樹脂分別以 PF、LL-PF 及 PO-PF 為代號。

## (IV) PF 樹脂性質測定

粘度及 pH 值測定時先利用乙醇將 PF 樹脂稀釋至試料濃度 25%，並分別以迴轉式粘度計 ( Brookfield-DV ) 及酸鹼度測定儀 ( SUNTEX SP-701 ) 於 25 ± 2°C 環境測定。未反應甲醛含量測定時採用鹽酸脛胺法，取合成樹脂 5 g，精秤之，加入 150 mL 乙醇/蒸餾水混合液，並調整 pH 值至 4.0，隨後加入 pH 值 4.0 之鹽酸脛胺溶液 50 mL，並以 0.5 N NaOH ( aq ) 滴定至試料溶液之 pH 值為 4.0 時為滴定終點 ( A mL )，同上述步驟進行空白試驗 ( B mL )，以下式為計算未反應甲醛：

$$\text{未反應甲醛含量 ( \% )} = [ ( A - B ) \times N \times 3.003 ] / \text{試料重 ( g )} \times 100$$

$$N : \text{NaOH ( aq ) 之當量濃度}$$

分子量測定時取約 0.3 g PF 樹脂於 150 mL 玻璃燒杯，加入體積比 1/1 之醋酸酐/吡啶混合液 40 mL，常溫環境放置 2 天進行乙醯化反應，取經乙醯化 PF 樹脂溶於四氫呋喃中調配成濃度 0.1% 溶液，以 0.45 μm 濾膜過濾。分子量測定時採用儀器為 Hitachi L-6200A 膠體滲透層析儀 ( Gel permeation chromatography ; GPC )，檢測器為 UV 檢測器 ( L-4000 )，使用波長 254 nm，分離管柱為 Shodex KF-802，樣品注入量為 15 μL，以四氫呋喃為動相 ( Mobile phase ) 沖提液，動相流速 1 mL/min，並以聚苯乙烯標準品建立檢量線。

## (V) 酚原料製備及性質分析

採用儀器為 Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀 ( Differential scanning calorimeter ; DSC )，測定時採用動態熱掃描模式，樣品盤採用鋁盤，測試樣品重約 2 mg，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。

## (VI) 硬化 PF 樹脂之性質分析

取約 10 g PF 樹脂試料於鋁箔皿中，以 160°C 加熱 1 h。結構分析時採用儀器為傅利葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR; Perkin Elmer Spectrum 100)。檢測方法為衰減全反射 (Attenuated total reflection; ATR) 模式，測定光譜範圍 650~4000  $\text{cm}^{-1}$ ，解析度 4  $\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數 16 次。膠化度試驗時採用溶出試驗法，取約 1 g 硬化樹脂，精秤，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，並以其數值為膠化度指標。熱抵抗性分析時採用儀器為 Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀，將約 5 mg 試樣置於樣品盤，測試環境氣體為氮氣，升溫速度 10°C/min，測定溫度範圍 50~700 °C，記錄加熱過程之熱重損失 (Thermogravimetric weight loss; TG) 曲線及其導數熱重 (Derivative thermogravimetric; DTG) 曲線。

## (VII) 樹脂含浸成型板製造

PF 樹脂以乙醇稀釋調配成 25% 溶液，將規格 15 × 15  $\text{cm}^2$  牛皮紙浸泡 PF 樹脂溶液中 24 h 使充分吸收膠液，取出瀝乾，待乙醇揮發後，再以 60°C 烘箱加熱使完全乾燥。成型板製作時設定板材規格 15 × 15 × 0.4  $\text{cm}^3$ ，密度 1.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，取對應重量之 PF 樹脂含浸牛皮紙堆疊排列，以熱壓機在 2 MPa 壓力下以 160°C 熱壓 10 min。

## (VIII) 成型板性質測定

將規格為 2 × 2 × 0.4  $\text{cm}^3$  成型板試片，測量試片質量 ( $m_0$ ) 及厚度 ( $t_0$ )，浸泡蒸餾水中，並於 24 h 時取出輕拭去除表面水分，測量浸水後試片質量 ( $m_1$ ) 及厚度 ( $t_1$ )，計算吸水率 (%) =  $(m_1 - m_0) / m_0 \times 100$ ，厚度膨脹率 (%) =  $(t_1 - t_0) / t_0 \times 100$ 。將相同規格成型板試片以熱熔膠固定於試驗用鋁製砧板，以強度試驗機 (Shimadzu Autograph AG-

X) 於板面垂直方向以 2 mm/min 之載重速度施加引張載重，測定試片剝離破壞時之最大載重，內聚強度 = 內聚強度 (MPa) =  $P / (a \times b)$ ; P: 離破壞時之最大載重 (N);  $a \times b$ : 試片面積 ( $\text{mm}^2$ )。另將規格 8 × 1 × 0.4  $\text{cm}^3$  成型板試片利用 Shimadzu EZ Tester 型強度試驗機以三點中央載重方式測定，彎曲強度 (MPa) =  $(1.5 \times P_1 \times L) / (b_1 \times h^2)$ ，彈性模數 (MPa) =  $(\Delta P_1 \times L^3) / (4 \times \Delta y \times b_1 \times h^3)$ ，其中  $P_1$  為破壞載重，L 為跨距， $b_1$  及  $h$  分別為試片寬度及厚度， $\Delta P$  為比例限界內上限荷重與下限荷重之差， $\Delta y$  為  $\Delta P$  對應之彎曲變形量。測定時載重速度 1 mm/min。以上試驗項目均進行 5 重複試驗。

## III、結果與討論

## (I) LL 及 PO 之性質

LL 為木質素在酚液體中以 HCl 為催化劑透過熱化學反應所得產物，Xu 等人 (2014) 曾指出在液化過程中木質材料將發生降解 (Degradation)、分解 (Decomposition) 及再縮合 (Recondensation) 等複雜反應。Yamada 等人 (2007) 及 Zou 等人 (2009) 則指出此液化產物為一種組成成分複雜的混合物，其中同時包含不同降解程度的木質材料、未反應之液化溶劑及其兩者反應所形成的衍生物。PO 則為木質材料經高溫熱裂解所得液體產物，其組成成分中包含酚類、醇類、醛類、羧酸類、酮類、酯類及碳氫化物許多不同種類化合物 (Kim *et al.*, 2010)。

表 1 為本研究所採用 LL 及 PO 兩種酚原料之性質，其中 LL 之殘渣率為 0%，顯示利用酚為溶劑可將木質素完全溶解，此 LL 之粘度 151 cps，pH 值 3.90，以 135°C 加熱至恆重之不揮發分含量 29.9%，用以代表可反應性酚含量之 Stiasny value 為 97.9%，由於酚具備三官能性，甲醛為二官能性，甲醛以亞甲基型態在酚結構之間產生連結，顯示

表 1 LL 及 PO 之性質

Table 1 Properties of LL and PO

酚物質種類	殘渣率 (%)	黏度 <sup>1</sup> (cps)	pH 值	不揮發分 (%)	Stiasny value (%)
LL	0	151	3.90	29.9	97.9
PO	-	1500	6.56	81.2	91.5

<sup>1</sup> LL 及 PO 測定時試料溫度分別為 25°C 及 60°C。

其組成成分中約含 91%可與甲醛反應之酚物質。而 PO 在溫度 60°C 時之粘度 1500 cps，pH 值 6.56，不揮發分含量 81.2%，Stiasny value 為 91.5%，亦即其中約含有 85%可與甲醛反應之酚類物質。

## (II) 不同酚原料 PF 樹脂之性質

醇溶性 PF 樹脂屬於 Resol 型 PF 樹脂，亦即其分子結構中含有羥甲基，此羥甲基可透過高溫進行聚縮合反應而形成高分子化的硬化樹脂。然與水溶性高溫硬化型 PF 樹脂比較，由於合成時此類型 PF 樹脂採用的甲醛/酚莫耳數較小，並於弱鹼性環境下進行反應，所形成的預聚合樹脂之分子鏈較長，結構中親水性羥甲基的含量則較少，因此易失去對水的親和力而不溶於水，但可溶解於醇類溶劑。

表 2 為三種酚原料所製備醇溶性 PF 樹脂之性質，其中粘度及 pH 值為添加乙醇稀釋成 25% 溶液後測定所得，由表可知三種 PF 樹脂溶液均為弱鹼性的低粘度液體，其粘度在 6.0 cps 以下，pH 值則在 7.42~8.67。以鹽酸脛胺法測定樹脂中未反應甲醛含量結果可知，以化石酚為原料所合成 PF 樹脂中不含未反應甲醛，而以 LL 及 PO 為酚原料所合成 LL-PF 及 PO-PF 則分別含有 6.4% 及 7.3% 未反應甲醛，顯示 LL 及 PO 與甲醛之反應性低於化石酚，此現象與李文昭和張國峻 (2017) 利用 PO 所合成水溶性 PF 樹脂之結果相似。

三種合成樹脂以 GPC 分析之分子量結果顯示，PF 樹脂有較大的數量平均及重量平均分子量，其分子量分散度 2.39；以 LL 為原料之 LL-PF 則有較低的平均分子量及較小的分子量分散度。圖 1 則為三種酚原料所製備醇溶性 PF 樹脂的分子量分布

圖，由圖可知三種 PF 樹脂之分子量均呈現雙峰分布，其中 PF 樹脂含有較多分子量約 1000 以上之組成樹脂，LL-PF 則有較大比例的低分子量組成樹脂。

將 PF 樹脂以 160°C 加熱硬化，並以丙酮溶出試驗之重量保留率判定其硬化樹脂之膠化度，三種 PF 樹脂重量保留率在 96.6% 以上，顯示在加熱過程可形成高度架橋結構之硬化樹脂，其中以 PF 樹脂之膠化度最高，其重量保留率達 99.7%，而硬化 PO-PF 樹脂則較低，然其重量保留率亦可達 96.6%。

## (III) 不同酚原料 PF 樹脂之 DSC 熱硬化性分析

圖 2 為三種酚原料所製備醇溶性 PF 樹脂之 DSC 熱分析圖，由圖顯示三種 PF 樹脂在 DSC 熱掃描過程中均出現架橋反應之明顯放熱峰，表 3 則為其放熱峰之相關分析參數。其中以化石酚為原

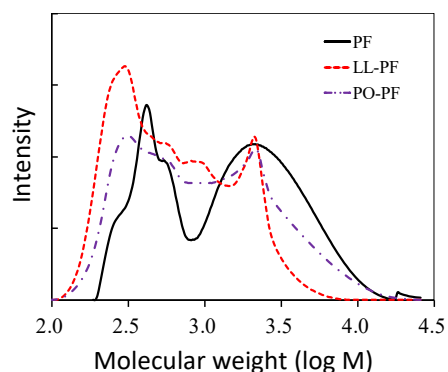


圖 1. 不同酚原料製備 PF 樹脂之分子量分布圖。  
Fig. 1 Molecular weight distribution of PF resins prepared from different phenolic materials.

表 2 不同酚原料製備 PF 樹脂之性質

Table 2 Properties of PF resins prepared from different phenolic materials

樹脂代號	酚原料種類	粘度 <sup>1</sup> (cps)	pH <sup>1</sup>	未反應 甲醛含量 (%)	平均分子量 <sup>2</sup>			膠化度 <sup>3</sup> (%)
					Mn	Mw	Mw/Mn	
PF	Phenol	5.6	8.67	0.0	929	2217	2.39	99.7
LL-PF	LL	6.0	7.68	6.4	526	1050	2.00	98.2
PO-PF	PO	4.3	7.42	7.3	698	1733	2.48	96.6

<sup>1</sup> 樹脂液濃度 25%，樣品溫度 25 ± 2°C。

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

<sup>3</sup> 160°C 硬化樹脂丙酮溶出試驗之重量保留率。

料的 PF 樹脂之熱流曲線僅出現一個放熱峰，開始發生明顯架橋反應的起始溫度 125°C，最快速反應溫度在 163°C，並於溫度 195°C 時結束其反應，整個反應過程的放熱量為 158.6 J/g。而以 LL 及 PO 為酚原料所合成 LL-PF 及 PO-PF 則在較低溫度側另出現一個小的放熱峰，此放熱峰起始溫度約出現在 100°C。前述 PF 樹脂性質分析指出此兩種樹脂中仍含有未反應的甲醛，推測此低溫側放熱峰為殘留甲醛與 PF 樹脂進行加成反應所釋出之反應熱，而更高溫時則為其三次元高分子化之聚縮合反應之放熱峰。由表 3 可知 LL-PF 及 PO-PF 最快速反應之溫度分別發生在 171°C 及 177°C，此階段反應分別持續進行至 223°C 及 236°C，然與 PF 樹脂比較，其反應放熱量則較低，LL-PF 及 PO-PF 兩種樹脂分別為 77.0 J/g 及 94.2 J/g。由上述結果可知，以 LL 及 PO 為原料所製備之 PF 樹脂在熱硬化過程需較高的加熱溫度，而熱硬化過程所進行的架橋反應程度則較低，以生質物為基質所製備的兩種 PF 樹脂比較，PO-PF 之反應放熱量大於 LL-PF。

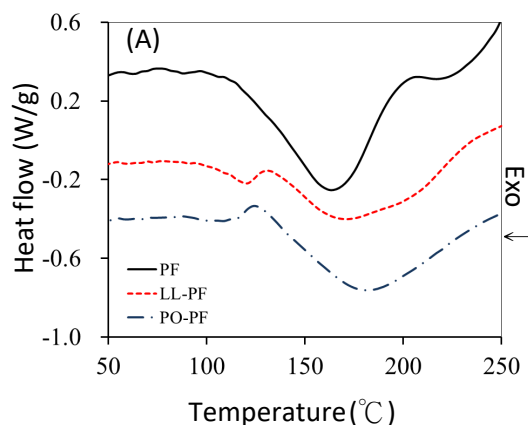


圖 2. 不同酚原料製備 PF 樹脂之 DSC 熱分析圖。  
Fig. 2 DSC thermograms of PF resins prepared from different phenolic materials.

表 3 不同酚原料製備 PF 樹脂之 DSC 熱分析參數

Table 3 DSC thermal analysis parameters of PF resins prepared from different phenolic materials

樹脂代號	起始反應 (°C)	最快速反應 (°C)	結束反應 (°C)	反應放熱量 (J/g)
PF	125	163	195	-158.6
LL-PF	135	171	223	-77.0
PO-PF	129	177	236	-94.2

#### (IV) 硬化 PF 樹脂之 FTIR 分析

圖 3 為經 160°C 加熱硬化後樹脂之 FTIR 光譜圖，其中 PF 樹脂在 3100~3600  $\text{cm}^{-1}$  (1) 附近的寬廣吸收帶為酚結構中 O-H 之伸縮振動，1339  $\text{cm}^{-1}$  (9) 則為其彎曲振動吸收峰；3020  $\text{cm}^{-1}$  (2) 為芳香環之 C-H 伸縮振動吸收峰，1100  $\text{cm}^{-1}$  (11) 為其同平面之彎曲振動吸收峰；2920  $\text{cm}^{-1}$  (3) 及 2850  $\text{cm}^{-1}$  (4) 則分別為亞甲基 ( $\text{CH}_2$ ) 的不對稱及對稱伸縮振動吸收峰；1600  $\text{cm}^{-1}$  (5)、1509  $\text{cm}^{-1}$  (6)、1473  $\text{cm}^{-1}$  (7)、1455  $\text{cm}^{-1}$  (8) 為苯環之特性吸收峰；1208  $\text{cm}^{-1}$  (10) 出現酚結構 2,4-取代的苯環吸收峰，821  $\text{cm}^{-1}$  (12) 及 757  $\text{cm}^{-1}$  (13) 則分別為 1,2,4 及 1,2,6 取代之苯環非平面之變形吸收峰(謝漢民、李文昭，2012；Trick and Saliba, 1995；Costa *et al.*, 1997；Lin and Teng, 2002；Křístková *et al.*, 2004)。此結果顯示硬化後的醇溶性 PF 樹脂之酚結構乃利用鄰位與對位藉由亞甲基產生連接。

而以 LL 及 PO 為原料之 LL-PF 及 PO-PF 與 PF 樹脂有相似之 FTIR 光譜圖，然在 1039  $\text{cm}^{-1}$  (14) 出現屬於  $-\text{CH}_2\text{OH}$  之吸收峰，顯示其反應性較化石酚為原料者低，硬化後樹脂仍殘留部分未反應  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ，此現象與楊彝綱和李文昭(2012)利用化石酚及液化柳杉所製備 Novolak 型 PF 樹脂之結果相似。

#### (V) 硬化 PF 樹脂之 TGA 分析

硬化 PF 樹脂的熱裂解包含許多複雜的化學反應，在高溫環境下 PF 樹脂將發生分子鏈斷裂及進一步的縮合反應。其中羥甲基斷裂會釋出甲醛，此羥甲基及甲醛可進一步與 PF 樹脂發生再縮合反應，而 PF 樹脂分子結構末端的亞甲基斷裂則會釋出酚或甲基酚，構成樹脂骨架結構的酚所具備的羥基亦可相互作用，脫水而醚化，或與亞甲基行脫水反應而形成 C-H 架橋連結。在更高溫時，亞甲基與



此 C-H 結構產生架橋反應而釋出氫，熱裂解過程所產生之水及氫進一步與亞甲基作用則釋出  $\text{CO}_2$  及甲烷。600°C 以上則為苯環結構持續脫氫反應所造成之重量損失 (Trick and Saliba, 1995 ; Trick *et al.*, 1997 ; Lenghaus *et al.*, 2001)。

圖 4 為經 160°C 加熱硬化 PF 樹脂之 TGA 熱重分析圖，其中 (A) 圖及 (B) 圖分別為 TG 及 DTG 曲線。由 TG 圖顯示以化石酚為原料之 PF 樹脂之熱抵抗性優於含生質物之 LL-PF 及 PO-PF，此現象與李文昭及張國峻 (2017) 所得結果相同。此可能因 LL 及 PO 中含有部分無法與甲醛反應之組成成分 (Bu *et al.*, 2011)，此組成成分在加熱過程易裂解、氣化而逸散，並造成加熱初期之重量損失大於 PF 樹脂；另 LL 及 PO 中部分酚類化合物之鄰位及對位已被甲氧基或羰基等分子基團所佔據 (Choi *et al.*, 2015)，故其硬化樹脂之架橋密度較低，進而影響其熱抵抗性。LL-PF 及 PO-PF 比較，LL-PF 在加熱至 450°C 以上之重量損失較快速，前述 DSC 分析指出 LL-PF 在熱硬化過程之架橋反應程度則較低，此為其熱抵抗性較低之主要原因。

表 4 成型板之物理機械性質

Table 4 Physico-mechanical properties of moldings

樹脂種類	吸水率 (%)	厚度膨脹率 (%)	內聚強度 (MPa)	彎曲強度 (MPa)	彈性模數 (MPa)
PF	13.4±0.9	30.9±2.3	0.58±0.50	122.1±110.5	4563.8±209.9
LL-PF	16.5±0.3	41.8±2.9	0.25±0.04	57.1± 6.0	4454.7±107.1
PO-PF	34.6±0.6	54.5±3.0	0.44±0.07	70.0± 2.7	3550.9± 77.9

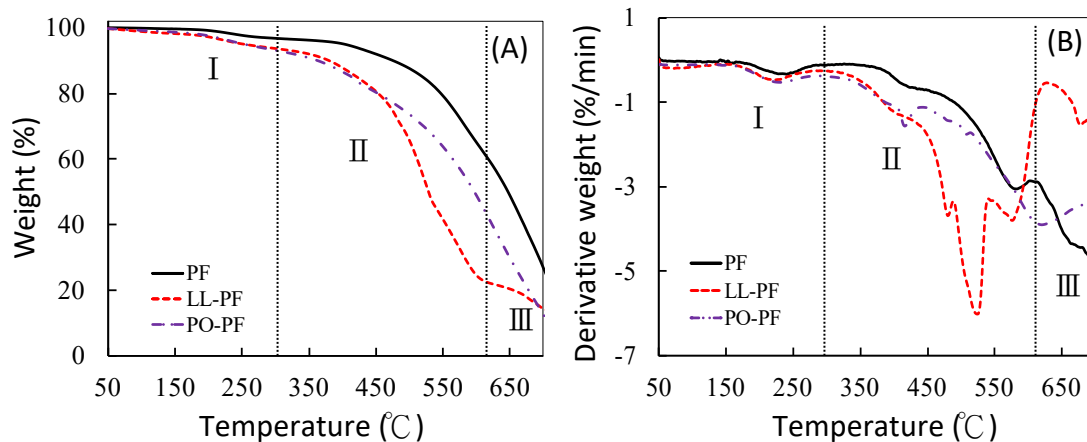


圖 4 硬化 PF 樹脂之 TG (A) 及 DTG (B) 圖。  
Fig. 4 TG (A) and DTG (B) curves of cured PF resins.

另由 DTG 圖之熱裂解速率波峰可將其熱裂解區分為三個溫度階段，第一階段發生在 300°C 以下，主要為未參與反應組成成分的氣化及樹脂結構中二

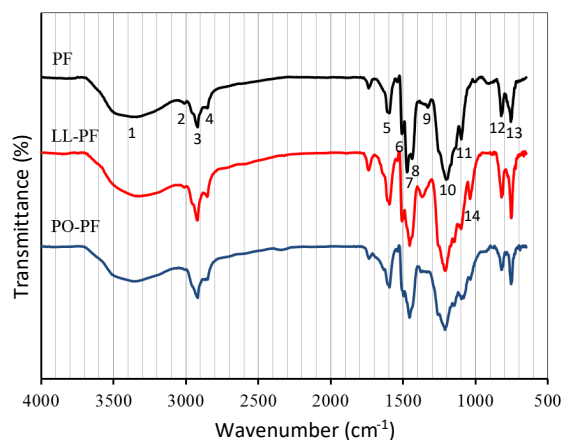


圖 3 不同酚原料製備 PF 樹脂之 FTIR 光譜圖。  
Fig. 3 FTIR spectra of PF resins prepared from different phenolic materials.

亞甲基醚鍵結及未反應之羥甲基斷裂所造成的重量損失，第二階段發生在 300~600°C 之間，此階段發生前述複雜的熱裂解及熱縮合反應，釋放酚、甲基酚、縮合水、氫、CO<sub>2</sub> 及甲烷等許多複雜產物，其中熱抵抗性較低之 LL-PF 在此階段的熱裂解速率波峰之高度較大，且波峰溫度偏向較低溫側。而第三階段 600°C 以上則為碳化樹脂持續的脫氫反應。

#### (VI) 成型板之物理機械性質

表 4 為三種醇溶性 PF 樹脂含浸之牛皮紙以 160°C 熱壓所得成型板之性質，其中含浸 PF 樹脂者浸水試驗之吸水率及厚度膨脹率分別為 13.4% 及 30.9%，引張試驗之內聚強度為 0.58 MPa，而靜曲試驗之彎曲強度及彈性模數則分別為 122.1 MPa 及 4563.8 MPa。Lee 等人 (2014) 曾指出利用麻六甲合歡粒片為含浸基材所製作成型板之彎曲強度及彈性模數分別為 49.9 MPa 及 3861.2 MPa，此結果顯示利用牛皮紙為含浸基材可提供成型板較高之機械強度。與 PF 樹脂比較，利用 LL-PF 及 PO-PF 為含浸樹脂所製作牛皮紙成型板之物理機械性質則較差，此可能如前述 DSC 分析所言，此兩種 PF 樹脂在熱硬化過程所進行的架橋反應程度較低所致。然將其結果與 Lee 等人 (2012a) 及李雲藝等人 (2012) 利用合成條件相同之 LL-PF 及 PO-PF 含浸木材粒片所製作成型板比較，以牛皮紙為含浸基材所製作成型板仍有較佳之機械強度。

## V、結論

本研究以化石酚、LL 及 PO 為原料製備醇溶性 PF 樹脂，並以牛皮紙為基材製作樹脂含浸成型板。由試驗結果得知，LL 可直接應用於醇溶性 PF 樹脂合成，PO 則須混合化石酚以降低其粘度。三種酚原料所製備醇溶性 PF 樹脂在 25% 濃度時均為低粘度的弱鹼性溶液，LL-PF 及 PO-PF 中仍含有部分未反應甲醛，而三種 PF 樹脂之分子量均呈現雙峰分布，其平均分子量以 PF 樹脂較大，LL-PF 則較小。DSC 分析結果顯示，LL-PF 及 PO-PF 的硬化反應需較高的加熱溫度，然所進行的架橋反應則較少。三種 PF 樹脂經 160°C 加熱硬化後之溶出試驗重量保留率在 96.6% 以上。FTIR 分析顯示，硬化的 LL-PF 及 PO-PF 樹脂結構中仍殘留部分未反應羥甲基，TG 分析則顯示其熱抵抗性低於以化

石酚為原料之 PF 樹脂。PF 樹脂含浸牛皮紙所製作成型板有最佳性質，PO-PF 樹脂次之，LL-PF 樹脂則較差。

## V、參考文獻

1. 李文昭、張國峻 (2017) 杉木木材快速熱解之生質油製備 Resol 型酚-甲醛樹脂之性質。林產工業 36 (2): 89-96。
2. 李美儀、許玲瑛、李文昭、謝漢民、曾益民 (2011) 酚液化木質素為基質 Novolak 型 PF 樹脂製作成型板之性質。林產工業 30 (1): 43-52。
3. 李雲藝、李文昭、曾益民、徐聞全 (2012) 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。林業研究季刊 34 (3): 227-236。
4. 郭蘭生、鄭殷立、張文娟、陳信泰 (2004) 紙品在休閒事業上之應用。林業研究報告 26 (4): 75-80。
5. 楊彝綱、李文昭 (2012) 架橋劑添加量及熱壓溫度對 Novolak 型酚醛樹脂成型板性質之影響。林產工業 31 (4): 195-206。
6. 謝漢民、李文昭 (2012) 甲醛/酚莫耳比對 Novolak 型 PF 樹脂及成型板性質之影響。林業研究季刊 35 (4): 307-316。
7. Amen-Chen, C., B. Riedl, X.M. Wang and C. Roy (2002) Softwood bark pyrolysis oil-PF resols. Part 1. Resin synthesis and OSB mechanical properties. *Holzforschung* 56:167-175.
8. Bu, Q., H. Lei, S. Ren, L. Wang, J. Holladay, Q. Zhang, J. Tang and R. Ruan (2011) Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. *Bioresource. Technol.* 102:7004-7007.
9. Choi, G.G., S.J. Oh, S.J. Lee and J.S. Kim (2015) Production of bio-based phenolic resin and activated carbon from bio-oil and biochar derived from fast pyrolysis of palm kernel shells. *Bioresource. Technol.* 178:99-107.
10. Costa, L., L. di Montelera, G. Camino, E.D. Weil and E.M. Pearce (1997) Structure-charring



- relationship in phenol formaldehyde type resins. *Polym. Degrad. Stabil.* 56:23-35.
11. Khan, M.A., S.M. Ashraf and V.P. Malhotra (2004) Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *Int. J. Adhes. Adhes.* 24: 485-493.
  12. Kim, S.J., S.H. Jung and J.S. Kim (2010) Fast pyrolysis of palm kernel shells: Influence of operation parameters on the bio-oil yield and the yield of phenol and phenolic compounds. *Bioresour. Technol.* 101:9294-9300.
  13. Křístková, M., P. Filip, Z. Weiss and R. Peter (2004) Influence of metals on the phenol-formaldehyde resin degradation in friction composites. *Polym. Degrad. Stabil.* 84:49-60.
  14. Lee, W.J., K.C. Chang, L.Y. Hsu and I.M. Tseng (2012a) Properties of molding plates made with albizia wood particles impregnated with alcohol-soluble PF resins prepared from phenol-liquefied lignins. *Holzforschung* 66:745-750.
  15. Lee, W.J., K.C. Chang and I.M. Tseng (2012b) Properties of phenol-formaldehyde resins prepared from phenol-liquefied lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* 124:4782-4788.
  16. Lee, W.J., I.M. Tseng, Y.P. Kao, Y.Y. Lee and M.S. Hu (2014) Synthesis of alcohol-soluble phenol-formaldehyde resins from pyrolysis oil of *Cunninghamia lanceolata* wood and properties of molding plates made of resin-impregnated materials. *Holzforschung* 68:217-222.
  17. 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.
  18. Lin, C.C. and H. Teng, (2002) Influence of the formaldehyde-to-phenol ratio in resin synthesis on the production of activated carbons from phenol-formaldehyde resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(8):1986-1992.
  19. Meier, D. and O. Faix (1999) State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials: a review. *Bioresour. Technol.* 68:71-77.
  20. Mohan, D., C.U. Pittman and P.H. Steele (2006) Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energ. Fuel.* 20:848-889.
  21. Pan, H. (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15:3454-3463.
  22. Trick, K.A. and T.E. Saliba (1995) Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon* 33:1509-1515.
  23. Trick, K.A., T.E. Saliba and S.S. Sandhu (1997) A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon* 35:393-401.
  24. Wang, M., M. Leitch and C. Xu (2009) Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *Euro. Polym. J.* 45:3380-3388.
  25. Xu, J., J. Jiang, C.Y. Hse and T.F. Shupe (2014) Preparation of polyurethane foams using fractionated products in liquefied wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 131:40096.
  26. Yamada, T., M. Aratani, S. Kubo and H. Ono (2007) Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *J. Wood Sci.* 53:487-493.
  27. Yazaki, Y. and W.E. Hillis (1980) Molecular size distribution of radiate pine extracts and its effect on properties. *Holzforschung* 34:125-130.
  28. Zhang, X., M. Tu and M.G. Paice (2011) Routes to potential bioproducts from lignocellulosic biomass lignin and hemicelluloses. *Bioenerg. Res.* 4:246-257
  29. Zou, X., T. Qin, L. Huang, X. Zhang, Z. Yang and Y. Wang (2009) Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcohol solvents. *Energ. Fuel.* 23:5213-5218.