

酚液化竹材製備酚醛樹脂成型物之碳化處理及其性質

陳奕君¹ 李文昭²

【摘要】本研究將孟宗竹粉在酚溶劑中以酸（硫酸、鹽酸）為催化劑進行液化處理，所得酚液化竹材與甲醛反應製備水溶性與醇溶性 Resol 型酚醛樹脂（Phenol-formaldehyde resins; PF）及 Novolak 型 PF 樹脂，並利用不同合成條件 PF 樹脂製作硬化樹脂成型物。由 DSC 熱分析結果顯示，以液化竹材為原料所製備三種 PF 樹脂成型物與利用化石酚為原料之 PF 樹脂成型物有相似的熱性質。進一步將各不同條件成型物以 800°C 之高溫加熱進行碳化處理。由結果得知，以醇溶性 PF 樹脂之成型物有最高收率，其次為 Novolak 型 PF 樹脂。碳化處理時，採用 2°C/min 及 5°C/min 兩種升溫速率比較，升溫速率較快者其碳化產物之收率較高，尺寸收縮率較小。

【關鍵詞】液化竹材、酚醛樹脂、成型物、碳化。

Carbonization and Properties of Moldings Made with Phenol-formaldehyde Resins Prepared from Phenol-liquefied Bamboo

Yi-Chun Chen¹ Wen-Jau Lee²

【Abstract】In this study, powders of *Phyllostachys heterocycla* (Moso bamboo) were liquefied in phenol with H₂SO₄ and HCl as catalysts, respectively. The liquefied bamboo was used to prepare water-soluble and alcohol-soluble Resol type phenol-formaldehyde resins (PF) and Novolak type PF resin by reacting with formaldehyde. The moldings of cured resin were manufactured from PF resins that prepared by different synthesis conditions. The experimental result of DSC thermal analysis showed that moldings made with three types of PF resin prepared from liquefied bamboo had the thermal property similar to that made with PF resin prepared with fossil phenol as raw material. Furthermore, moldings that made with different conditions were carbonized at 800°C. The results showed that the molding made with alcohol-soluble Resol type PF resin had the highest yield, followed by Novolak type PF resin. Comparison between the heating rates of 2°C/min and 5°C/min, carbonized with the faster heating rates had higher yield and less dimensional shrinkage.

【Key words】Liquefied bamboo, Phenol-formaldehyde resins, Moldings, Carbonization.

¹ 國立中興大學森林學系助理教授，通訊作者。

Assistant Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University. Corresponding author, E-mail: chenyc@dragon.nchu.edu.tw.

² 國立中興大學森林學系教授。

Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

I、前言

目前石油化學原料日漸減少且為不可再生的資源，因此將再生性資源轉化為化學品為重要的研究方向。竹子生長速度快，輪伐期短，在生命週期內持續以無性繁殖方式生長新的竹材，如經營得當，可短期內收穫，台灣位於亞熱帶，氣候高溫多雨，適合竹類生長，竹蓄積量豐富且具有再生性，為台灣重要的天然資源。竹材為纖維素、半纖維素及木質素等天然高分子所組成，為具備取代石油做為化學品原料來源之高潛力再生性資源。

酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) 為常用的高分子材料，可分為 Resol 及 Novolak 兩種類型。其中 Resol 型 PF 樹脂乃於鹼性環境下，甲醛 (Formaldehyde, F) 與酚 (Phenol, P) 之莫耳比大於 1 所合成 PF 樹脂，其加成反應快而縮合反應慢。而藉由催化劑鹼性強弱，可進一步控制其加成反應與縮合反應之速率，並獲得不同性質之 PF 樹脂。Resol 型水溶性 PF 樹脂合成時設定 F/P 莫耳比為 1.5-2.25/1，並以氫氧化鈉為催化劑。在此反應條件下，酚之羥基的氫被鈉離子取代而形成鈉鹽結構，極性增強，親水性增強，故為水溶性酚樹脂。而醇溶性 PF 樹脂合成時 F/P 莫耳比較水溶性者低，並以弱鹼性之氨水為催化劑，相較於以氫氧化鈉為催化劑者，其加成反應相對較慢，縮合反應相對較快，故其分子鏈成長快速。若使用的甲醛量較少，則酚濃度相對增加，加成反應形成之羥甲基易與酚作用，因此其分子結構中所含有之羥甲基較少，親水性較差，在分子成長至一定階段即對水失去溶解性而由水中析出，但可溶於丙酮、甲醇、乙醇等溶劑。Novolak 型 PF 樹脂則於酸性環境，F/P 莫耳比小於 1 條件下反應所得 PF 樹脂，常以硫酸、草酸與磷酸做為催化劑，其加成反應較慢而縮合反應較快，主要形成長鏈狀結構，使用時須加入四氮六亞甲基團 (Hexamine) 或聚甲醛 (Paraformaldehyde) 做為硬化架橋劑，其常應用於成型物的製作。(陳嘉明，2000; Gardziella *et al.*, 2000)

Chen 和 Lee (2008) 曾將孟宗竹以酚為液化藥劑， H_2SO_4 及 HCl 為催化劑進行液化處理，研究成果指出酚溶劑可成功液化竹材。發展應用再生性特質之竹材取代部分化石原料，陳奕君等人 (2006) 曾應用液化竹材為原料製備 Resol 型水溶

性 PF 樹脂，結果顯示以 HCl 為催化劑之液化竹材所製備 PF 樹脂之反應性優於以 H_2SO_4 為催化劑者。另嘗試以液化竹材 Resol 型醇溶性 PF 樹脂，探討其適用之樹脂合成及應用於成型材製作之條件，並指出其熱硬化成型樹脂之膠化度可達 92.5-99.7% (陳奕君等人，2007)。而李文昭等人 (2007) 則利用液化竹材探討 Novolak 型 PF 樹脂製備之合成條件，並指出所得合成 PF 樹脂添加四氮六甲基團、竹粉及硬脂酸鋅可熱壓製備成型材，上述結果證明酚液化竹材成功應用於成型物的製備。

PF 樹脂除做為膠合劑及成型材料外，亦常做為工業上玻璃態碳 (Glassy carbon) 製造的重要原料，有鑑於目前生質應用相當重要，結合生質物的碳材料正逐漸發展，如木陶瓷 (Woodceramics) 是木材含浸 PF 樹脂或液化木材後，在碳化溫度 650-800°C 處理所得之材料，其中木材組成中軟質無定形碳 (Soft amorphous carbon)，含浸的酚醛樹脂則形成硬質玻璃態碳 (Hard glassy carbon) (Hirose *et al.*, 2002a; Hirose *et al.*, 2002b)，木陶瓷成為碳材料的來源之一，可應用於吸附劑 (Suda *et al.*, 1999)、觸媒載體 (Di *et al.*, 2002)、電磁遮蔽材料 (Shibata *et al.*, 1997) 等用途。

本研究將酚液化竹材應用於 Resol 型水溶性/醇溶性 PF 樹脂及 Novolak 型 PF 樹脂合成，並進一步製作成型材，經由碳化處理後得木陶瓷材料，探討樹脂種類及成型材碳化時之加熱速度對其碳化物基本性質影響。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

1. 孟宗竹 (*Phyllostachys heterocycla*, moso bamboo)，採自南投縣竹山地區，4-5 年生，經乾燥、磨粉，取通過 20 mesh 篩網之竹粉為液化用材料，通過 200 mesh 篩網之竹粉為成型材料之填料。

2. 化學藥品

酚 (Phenol; C_6H_5OH)、福馬林 (Formalin; 37% $HCHO_{(aq)}$)、硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4)、鹽酸 (Hydrochloric acid, HCl)、草酸 (Oxalic acid; $(COOH)_2$)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、甲醇 (Methanol; CH_3OH)、硬脂酸鋅 (Zinc

stearate; Zn (C₁₇H₃₅COO)₂)、氫氧化銨 (Ammonium hydroxide) (以下簡稱氨水)、乙醇 (Ethanol; CH₃OH)、六亞甲基四胺 (Hexamethylene-tetramine; Hexamine; (CH₂)₆N₄)。

(II) PF 樹脂合成及成型物製作

1. 竹材液化處理

以酚為液化藥劑，酚與孟宗竹粉重量比設定為 3/1，以 H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑，其添加量分別為酚重量 5% 及 10%，反應溫度分別為 130°C 及 120°C，將反應液維持在設定溫度，並加熱反應 60 min，以 H₂SO₄ 和 HCl 為催化劑的液化竹材代號分別為 S 和 C，其液化竹材中固體殘渣率分別為 0.8% 和 6.6%，黏度分別為 24000 cps 和 1500 cps，不揮發分分別為 67.7% 和 45.0%。

2. Resol 型水溶性 PF 樹脂合成及其成型物製作

將液化竹材全量應用於樹脂合成，並以酚之分子量 (94 g/mol) 為液化竹材取料之計量基準，設定甲醛/酚莫耳比為 1.8，NaOH/酚莫耳比 0.6/1.0。將液化竹材、福馬林及 1/3 量 NaOH_(aq) (濃度 40%) 混合於反應瓶中，將反應系統於 30 min 內加熱至 85°C，維持溫度反應 10 min，隨後以分液漏斗逐漸滴入其餘之 NaOH_(aq)，並維持 85°C 進行反應，反應過程每隔一定時間取少量樣品測定粘度，至粘度達 200 cps 以內部冷卻器降溫，終止反應。以 S 和 C 為酚原料之 PF 樹脂分別以 S-1 和 C-1 為代號，以化石酚為原料之對照組 PF 樹脂以 P-1 為代號。樹脂成型物製作時將 Resol 型水溶性酚樹脂倒入成型模具，並採經二階段加熱法製作成型物，第一階段先以 50°C 加熱 12 hr，繼之以 80°C 加熱 6 hr 進行第二階段加熱。成型物模具尺寸為 2.5×2.5×2.5 cm³。

3. Resol 型醇溶性 PF 樹脂合成及其成型物製作

將液化竹材全量應用於樹脂合成，並以酚之分子量 (94 g/mol) 代表液化竹材做為計量標準。設定之甲醛與酚莫耳比為 1.6/1.0，以濃度 28% 氨水為催化劑，添加量為每 94 g 酚原料添加 15 mL。樹脂合成時先將液化竹材、福馬林及計算量 1/3 重之氨水置於 500 mL 四孔圓底反應瓶中，將以液化竹材 S 和 C 為原料者分別於 30 和 60 min

內升溫至 65°C，停止外部加熱，並由分液漏斗逐漸滴入剩餘之氨水，待氨水添加完畢，將反應液升溫至 80°C，並持溫進行反應至反應液出現混濁，冷卻，靜置使反應液分層，去水層得樹脂。其中以 S 和 C 為原料所製備者之反應時間分別 30 min 和 26 min，並分別以 S-2 和 C-2 為其代號，以化石酚為原料之對照組之反應時間為 50min，並以 P-2 為其代號。成型物製作時先於樹脂中添加少量乙醇以降低其粘度，隨後倒入成型模具中，並採二階段加熱模式使硬化成型，第一階段先以 80°C 加熱 24 hr，隨後升溫至 135°C，並維持溫度 0.5 hr 使其架橋硬化成型。

4. Novolak 型 PF 樹脂合成及其成型物之製作

將液化竹材全量應用於樹脂合成，並以酚之分子量 (94 g/mol) 代表液化竹材做為計量標準。設定甲醛/酚莫耳比為 0.6/1.0 及 0.8/1.0，取計算量液化竹材於四口圓底反應瓶，加入 50 g 甲醇為溶劑，將反應液加熱至 50-60°C，由分液漏斗將計算量福馬林逐漸滴入反應瓶，並控制滴入速度使約於 40 min 內添加完畢，隨後開啟加熱器，維持沸騰溫度反應 60 min，隨後冷卻至常溫，並調整其 pH 值至 7-7.5。以 S 及 C 為原料，甲醛/酚莫耳比為 0.6/1.0 及 0.8/1.0 分別以 S-3、S-4 及 C-3、C-4 為代號。以化石酚為原料之對照組以 P-3 為代號。成型物製作時將樹脂與四氫六甲基圓、竹粉及硬脂酸鋅 (重量比 39/9.4/50/1) 混合均勻後倒入成型模具，成型物尺寸 10 cm × 10 cm × 0.4 cm，採平板式熱壓成型，熱壓溫度 150°C 和 180°C，熱壓時間 10 min，壓力 10 kgf/cm²，比重設定為 1.0 和 0.8。成型物處理為尺寸 1 × 1 × 0.4 cm³，應用於碳化處理試驗，方便放入坩鍋和測量尺寸。

(III) 成型物之 DSC 熱分析

採用儀器為 Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimetry, DSC)。將不同條件成型物研磨成粉，取 0.2-0.5 mg 樣品置於 DSC 分析用之有孔鋁製樣品盤，密封精秤，將樣品盤及參考盤分別置於 DSC 之加熱槽中，加熱槽內流動氣體為氮氣，起始溫度為 30°C，待熱流穩定之後，於 30°C 持溫 3 min，隨後以 10°C/min 之加熱速度升溫至 500°C。由其熱流變化分析加熱過程中之熱分解現象。



圖 1、碳化窯內坩鍋放置方式（上視圖）

Fig. 1. Picture of top view of crucibles in the steel kiln.

(IV) 成型物之碳化處理

1. 碳化設備

採用電熱式高溫碳化機械窯，由高 1 m 及直徑 1 m 之電熱爐與電控加溫面板設定儀組成，溫度控制則由電控加溫面板設定。

2. 碳化設備

將成型物經 105°C 烘箱乾燥，稱量其重量及體積，隨後置於坩鍋加蓋，將其置入電加熱之機械窯內，將窯內以防火磚隔層並減少空氣體積，共放置三層，放置方式如圖 1 所示。將內鍋加蓋後，以黏土將鍋緣密封。隨後以 2°C/min 與 5°C/min 之升溫速率進行加熱，溫度達 800°C 時停止加溫，待自然冷卻降至常溫後取出。

3. 性質測定

(1) 收率：由碳化處理前後成型物之重量變化，依下式計算其收率：

$$\text{收率}(\%) = \frac{W_1}{W_2} \times 100$$

W_1 ：碳化處理後樣品絕乾重 (g)

W_2 ：碳化處理前樣品絕乾重 (g)

(2) 體積收縮率：由碳化處理前後成型物之體積變化，依下式計算其收縮率：

$$\text{體積收縮率}(\%) = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$$

V_1 ：碳化處理前樣品體積 (mm³)

V_2 ：碳化處理後樣品體積 (mm³)

III、結果與討論

(I) 成型物之 DSC 熱性質分析

熱分析對於樹脂材料的研發相當重要，本研究應用液化竹材製備 PF 樹脂成型材，進一步藉由高溫處理使形成碳化材。圖 2 為利用化石酚所合成對照組 P-1、P-2 及 P-3 酚樹脂成型物及孟宗竹粉之 DSC 熱分析圖。由於材料在限制空氣條件加熱所進行下之碳化為一複雜的反應機制，受熱材料會因吸熱而產生分子結構的裂解或分解，分解產物會再進行分子重新排列、芳香族縮合等反應而放熱。DSC 熱分析所呈現之熱流變化為此吸、放熱現象的綜合表現，當吸熱現象大於放熱現象時，其熱流曲線會顯現吸熱峰，反之則顯現放熱峰。圖 2 中孟宗竹粉在加熱過程中出現 3 個較明顯之吸熱峰，100°C 附近為結合水脫離之吸熱峰

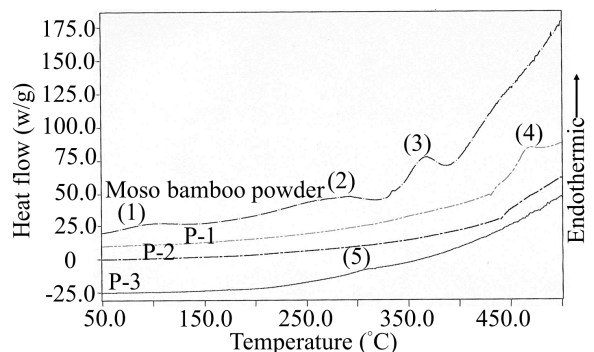


圖 2、孟宗竹及化石酚原料之 P-1、P-2 及 P-3 成型物之熱分析圖。P-1 為 Resol 型水溶性 PF 樹脂；P-2 為 Resol 型醇溶性 PF 樹脂；P-3 為 Novolak 型 PF 樹脂

Fig. 2. DSC thermograms of moso bamboo and fossil phenol based moldings made with P-1, P-2 and P-3. P-1: Resol type water-soluble PF resin; P-2: Resol type alcohol-soluble PF resin; P-3: Novolak type PF resin.

(1), 約 200°C 開始時出現一個寬廣之吸熱峰, 此主要為半纖維素及纖維素分解之吸熱峰 (2), 於 320-400°C 之吸熱峰 (3) 則主要為木質素熱裂解之吸熱峰, 此後則呈現連續之吸熱現象。此結果與 Byrne 等人 (1997) 針對紅櫟木之 TGA 分析具有相似之結果。而以化石酚合成之 PF 樹脂成型物 P-1 與 P-2 則在 400°C 前無明顯吸熱峰, 而在 430°C 以上始出現吸熱現象急速增加之吸熱峰 (4), 顯示以 P-1 和 P-2 樹脂為原料之成型物有較高熱穩定性。而添加竹粉成型之 P-3 於 200-350°C 間有一寬廣之吸熱峰 (5), 此乃由於添加填料的木質組成物在此溫度範圍發生熱裂解所致。

圖 3 為以液化竹材為基質之 Resol 型水溶性 PF 樹脂 S-1、C-1 及對照組 P-1 成型物之 DSC 熱分析圖, 三者具有相似的熱流趨勢, 且在 400°C 前無明顯吸熱峰, 顯示以液化竹材為原料所合成 PF 樹脂之成型物與 P-1 具相同之耐熱性。而在加熱至約 400°C 有顯著吸熱現象, 顯示在此溫度之後其樹脂成型物有較快速的熱分解反應。然三種合成樹脂在吸熱速度變快之前均出現一個小的放熱峰, 此可能為其熱分解之低分子產物因分子重排、環化、縮合化等反應而產生之放熱峰。然其後因高溫快速熱分解持續進行吸熱現象而遮蓋其放熱現象, 計算上述最高放熱峰溫度分別為 398.4°C、406.0°C 與 423.7°C, 初始反應之 Onset 溫度分別為 391.5°C、400.0°C 與 423.7°C。

圖 4 為液化竹材為基質 Resol 型醇溶性 PF 樹脂 S-2、C-2 及對照組 P-2 成型物之 DSC 熱分析圖, 其熱流變化曲線與 Resol 型水溶性 PF 樹脂具相似, 在 DSC 熱掃描過程以吸熱現象為主, 並皆於 400-450°C 間出現一個微小放熱峰, 此亦為發生熱分解的溫度, 其最高放熱峰溫度分別為 442.1°C、421.6°C 與 440.0°C, 初始反應之 Onset 溫度分別為 437.2°C、409.5°C 與 435.2°C。

圖 5 為液化竹材為基質 Novolak 型 PF 樹脂 S-4、C-4 及對照組 P-3 成型物之 DSC 熱分析圖, 約 200-350°C 附近, 有一寬廣之吸熱峰, 此主要為填料竹粉熱分解之吸熱峰, 此後則呈現連續之吸熱現象, 此因生質物先吸熱而降解, 三者以 C-4 吸熱反應最為顯著。DSC 分析結果顯示以生質基原料的 PF 樹脂的熱性質相似於以石化原料者。

(II) 碳化 PF 樹脂之基本性質

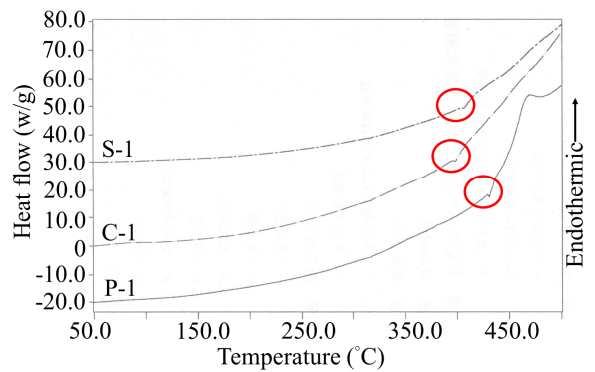


圖 3、Resol 型水溶性 PF 樹脂 S-1、C-1 及 P-1 成型物之熱分析圖。S-1 以 H_2SO_4 為催化劑之液化竹材製備者; C-1 為以 HCl 為催化劑之液化竹材製備者; P-1 為化石酚為原料者

Fig. 3. DSC thermograms of moldings made with Resol type water-soluble PF resins S-1, C-1 and P-1. S-1, C-1 and P-1 were synthesized from liquefied bamboo with H_2SO_4 as catalysts, liquefied bamboo with HCl as catalysts and fossil phenol, respectively.

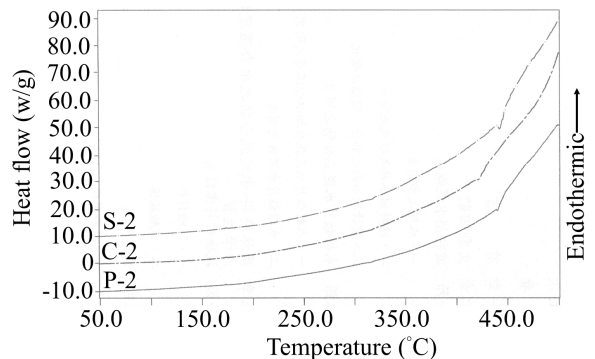


圖 4、Resol 型醇溶性 PF 樹脂 S-2、C-2 及 P-2 成型物之熱分析圖。S-2 以 H_2SO_4 為催化劑之液化竹材製備者; C-2 為以 HCl 為催化劑之液化竹材製備者; P-2 為化石酚為原料者

Fig. 4. DSC thermograms of moldings made with Resol type alcohol-soluble PF resins S-2, C-2 and P-2. S-2, C-2 and P-2 were synthesized from liquefied bamboo with H_2SO_4 as catalysts, liquefied bamboo with HCl as catalysts and fossil phenol, respectively.

表 1、碳化 PF 樹脂成型物之性質

Table 1. Properties of carbonized PF resin moldings

PF 樹脂種類		成型溫度 (°C)	收率 (%)		體積收縮率 (%)	
型態	代號		2°C /min* ¹	5°C /min* ¹	2°C /min* ¹	5°C /min* ¹
Resol 型	S-2	135	49.9	54.2	—	—
Resol 型	C-2	135	41.6	—	41.9	—
Resol 型	P-2	135	52.2	—	49.4	—
Novolak 型	S-3	150	30.4	32.8	64.3	60.1
Novolak 型	S-3	180	31.2	34.4	62.1	59.3
Novolak 型	S-4	150	30.7	33.8	63.0	60.1
Novolak 型	S-4	180	30.4	34.9	63.5	59.7
Novolak 型	C-3	150	30.2	34.5	65.0	61.2
Novolak 型	C-3	180	30.6	33.4	63.9	60.8
Novolak 型	C-4	150	28.5	34.3	65.8	60.3
Novolak 型	C-4	180	32.9	34.3	65.4	60.5
Novolak 型	C-4* ²	150	28.3	30.9	66.4	63.0
Novolak 型	P-3	150	39.1	38.3	59.1	58.3
孟宗竹	—	—	27.4	29.7	—	—

*¹ 碳化升溫速率；*² 比重設定為 0.8。

玻璃碳材料是由高度交聯的高分子經熱裂解而得，PF 樹脂為常用的玻璃碳的原料，乃將 PF 樹脂於惰性氣中藉由高溫加熱使其碳化，在碳化過程中僅有少量熱裂解產物以氣體的方式損失，故可獲得高收率，類似玻璃態的碳材料。

表 1 為不同條件 PF 樹脂以兩種升溫速率進行碳化處理所得碳材料之收率及體積收縮率。S-1 及 C-1 為 Resol 型水溶性酚樹脂，因此成型物結構不佳，表 1 中比較 S-2 及 C-2 的 Resol 型醇溶性酚樹脂。兩種升溫速率比較，同一種成型物以升溫速率為 5°C/min 者收率大於升溫速率 2°C/min 者，顯示升溫速率較快者，碳化產物之收率較高，且體積收縮率較小。

比較不同種類樹脂經碳化處理後之重量收率，其中 Resol 型 PF 樹脂製作成型物之收率大於 Novolak 型 PF 樹脂成型物，而直接以孟宗竹進行碳化之收率最低。此乃因酚樹脂之化學組成中的碳元素較竹材高，而 Novolak 型 PF 樹脂所製作成

型板中含 50% 的孟宗竹粉填料，故經碳化處理後之收率低於直接固化 Resol 型 PF 樹脂。而體積收縮率為 Novolak 型 PF 樹脂高於 Resol 型 PF 樹脂。

另比較 Novolak 型 PF 樹脂成型物之碳化材之性質，其中對照組 P-3 之收率高於以液化竹材製備者，且 P-3 其體積收縮率略低於液化竹材製備之成型物。兩種熱壓溫度成型物之碳化材比較，採用 180°C 熱壓溫度者其收率略高於熱壓溫度 150°C 者，且體積收縮率較低，但兩者之差異不明顯。表中進一步以 C-4 樹脂比較成型物比重對其碳化材性質之影響，其中設定比重為 0.8 之碳化材的收率低於比重 1.0 者，而收縮率則較高。

在 PF 樹脂硬化成型物由樹脂結構轉換成玻璃碳的過程中，與其 PF 樹脂之組成分、性質及碳化條件有密切的關聯，Tennison S.R. (1998) 指出裂解時氣體的發散會影響其孔隙的發展，孔隙構造會受到氣體生成速率及生成氣體的擴散速率所影響，上述研究結果可做為生質物製備三種 PF 樹脂之碳

材料基本性質參考，未來將可以孔隙性或其他性質方向更深入探討，推測可應用木陶瓷於吸附劑或觸媒載體。

IV、結論

本研究以酚液化竹材製備 Resol 型水溶性/醇溶性和 Novolak 型 PF 樹脂及其成型物，其中以液化竹材為原料所製備的成型物具有與化石酚為原料者相似的熱流曲線，顯示其具有相同之熱穩定性。各成型物經 800°C 碳化處理後，以醇溶性 PF 酚樹脂製作之成型物有較高收率，較低之體積收縮率，而碳化孟宗竹材之收率則最低。碳化時採用較快升溫速率者，其碳化產物之收率較高，體積收縮率較小。本研究可做為未來將生質物為基質 PF 樹脂應用於木陶瓷之試驗基礎。

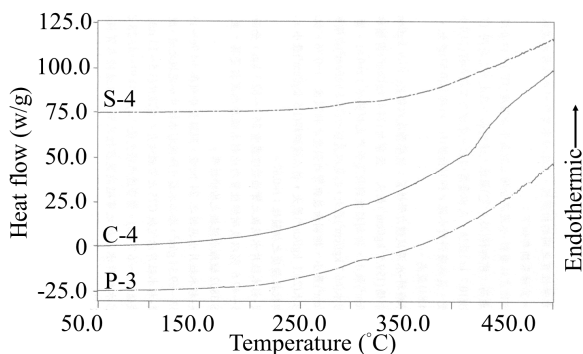


圖 5、Novolak 型 PF 樹脂 S-4、C-4 及 P-3 成型物之熱分析圖。S-4 以 H_2SO_4 為催化劑之液化竹材製備者；C-4 為以 HCl 為催化劑之液化竹材製備者；P-3 為化石酚為原料者

Fig. 5. DSC thermograms of moldings made with Novolak type PF resins S-4, C-4 and P-3. S-4, C-4 and P-3 were synthesized from liquefied bamboo with H_2SO_4 as catalysts, liquefied bamboo with HCl as catalysts and fossil phenol, respectively.

V、參考文獻

1. 李文昭、陳奕君、劉正字 (2007) 酚液化孟宗竹材製備 Novolak 型酚樹脂及其在成型物製作之應用。林業研究季刊 29 (3): 75–84。
2. 陳奕君、李文昭、劉正字 (2006) 酚液化孟宗竹材製造 Resol 型水溶性 PF 樹脂。林產工業 25 (3): 249–258。
3. 陳奕君、李文昭、劉正字 (2007) 酚液化孟宗竹製備 Resol 型醇溶性酚樹脂及其性質。林業研究季刊 29: 55–66。
4. 陳嘉明 (2000) 生物質木材膠合劑。國立編譯館。pp. 325–326; 151–152。台北。
5. Byrne, C. E. and D.C. Nagle (1997) Carbonization of wood for advanced materials applications. Carbon 35:259–266.
6. Chen, Y. C. and W. J. Lee (2008) Characteristic of phenolated moso bamboo (*Phyllostachys pubesens*) liquefied under various liquefaction conditions. Taiwan J. For. Sci. 23:221–231.
7. Zhang, D., X.-Q. Xie, T.-X. Fan, Okabe T., T. Hirose (2002) Morphology and damping characteristics of woodceramics. J. Mater. Sci. 37(20):4457–4463.
8. Gardziella, A., L. Pilato and A. Knop (2000) Phenolic Resins: Chemistry, Reactions, Mechanism. Phenolic Resins. Springer. New York. pp. 24–82.
9. Hirose, T., B. Zhao, T. Okabe and M. Yoshimura (2002a) Effect of carbonization temperature on the basic properties of woodceramics made from carbonized bamboo fiber and liquefied wood. J. Mater. Sci. 37:3453–3458.
10. Hirose, T., T. Fujino, T. Fan, H. Endo, T. Okabe and M. Yoshimura (2002b) Effect of carbonization temperature on the structural changes of woodceramics impregnated with liquefied wood. Carbon 40:761–765.
11. Shibata, K, T. Okabe, K. Saito, T. Okayama, M. Shimada, A. Yamamura and R. Yamamoto (1997) Electromagnetic Shielding Properties of Woodceramics Made from Wastepaper. J. Porous Mater. 4:269–275.
12. Suda, T., N. Kondo, T. Okabe and K. Saito (1999) Electrical Properties of Woodceramics. J. Porous Mater. 6:255–258.
13. Tennison, S. R. (1998) Phenolic-resin-derived activated carbons. Appl. Catal. A Gen. 173:289–311.