

柳杉之酚液化處理及其在Resol型PF樹脂製備之應用¹

李文昭² 張國峻³ 宋憶青⁴ 陳奕君⁵

(收件日期：民國 95 年 4 月 6 日、接受日期：民國 95 年 7 月 27 日)

【摘要】本研究以柳杉 (*Cryptomeria japonica*; Japanese fir) 為試材，酚為液化藥劑，硫酸 (H_2SO_4) 及鹽酸 (HCl) 為催化劑，探討液化條件對柳杉木之液化效果，並以液化木材之殘渣率、粘度、不揮發分、結合酚和自由酚含量做為液化效果之指標。由試驗結果顯示，以 H_2SO_4 為催化劑者有較佳之液化效果，其液化木材之殘渣率較低，不揮發分及結合酚含量則較高。液化時酚/木材重量比較高者，其液化效果較佳，然酚/木材重量比降低至 2/1 亦可完成液化作用，但液化木材之粘度偏高。FT-IR 分析顯示液化柳杉木與酚產生化學結合；GPC 分析顯示以 HCl 為催化劑之液化木材之分子量分布範圍較寬廣。進一步將不同條件酚液化柳杉木應用於 Resol 型 PF 樹脂製備，以 H_2SO_4 為催化劑之液化柳杉木於 PF 樹脂合成過程中粘度增加較快速。合成時 F/P 之莫耳比 2.0/1 者在合成過程中粘度增加較莫耳比 1.8/1 者快速。各合成樹脂以 DSC 進行熱硬化分析顯示，以 HCl 為催化劑之液化柳木所製備之 PF 樹脂有較佳之反應性，且具備較佳之常態及耐水合板膠合強度。

【關鍵詞】 膠合強度、柳杉、液化木材、PF 樹脂

LIQUEFACTION OF *CRYPTOMERIA JAPONICA* WITH PHENOL AND UTILIZED IN THE PREPARATION OF RESOL TYPE PF RESINS¹

Wen-Jau Lee² Kuo-Chun Chang³ I-Ching Sung⁴ Yi-Chun Chen⁵

(Received: April 6, 2006; Accepted: July 27, 2006)

【Abstract】 *Cryptomeria japonica* was liquefied in phenol with H_2SO_4 and HCl as catalyst.

¹ 本研究為行政院農委會補助之專題研究計畫(94農科-11.2.2-務-e1(7))。

This project was sponsored by the Council of Agriculture, R.O.C. (Grant number: 94-AS-11.2.2-FB-e1(7))

² 國立中興大學森林學系教授。

Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

³ 國立中興大學森林學系大學部學生。

Undergraduate student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

⁴ 國立中興大學森林學系博士，通訊作者，台中市國光路250號。

Doctor, Department of Forestry, National Chung Hsing University, Corresponding Author, 250 Kuo-Kung Rd. Taichung, 402, Taiwan.

⁵ 國立中興大學森林學系碩士

Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University.



The residue, viscosity, nonvolatile, combined phenol and free phenol in the liquefied wood were used as the evaluation factor for the liquefaction efficiency. The results showed that *Cryptomeria japonica* liquefied in phenol with H_2SO_4 as catalyst had better efficiency than with HCl, which had lower residue and higher nonvolatile and combined phenol. Liquefaction carried out with higher weight ratio of phenol to wood had better efficiency. As the weight ratio of phenol to wood was downed to 2/1, the liquefaction could still be completed, but the viscosity of this liquefied *ryptomeria japonica* wood was too high. The FT-IR spectrum showed that phenol could bond with the component of *Cryptomeria japonica*. The GPC analysis showed that the liquefied wood with HCl as catalyst had molecular weight distribution broader than with H_2SO_4 . As the liquefied wood was used to prepare the resol type PF resin, the viscosity increasing was faster for liquefied wood that with H_2SO_4 as catalysis than that with HCl as catalyst at the period of PF resin preparation. Comparison between the F/P molar ratio of 2.0/1 and 1.8/1, the former had viscosity increasing faster than the latter. The PF resins prepared from liquefied wood that with HCl as catalyst had higher reactivity showed from the DSC thermal analysis, and had better normal and wet bonding strength for plywood.

【Key words】 Bonding strength, *Cryptomeria japonica*, Liquefied wood, PF resin

I、前言

柳杉 (*Cryptomeria japonica*; Japanese fir) 為台灣重要之造林樹種，蓄積量豐富，且多已達伐採期，然由於其伐採利不及費，國內林產加工業使用意願不高，此不但使柳杉造林地之森林撫育更新受阻，且影響眾多林農之生計，如何拓展柳杉材之利用為重要之課題。石油自 20 世紀以來即為人類生存及文明發展所倚賴之最重要資源，然其終有耗盡之日，尤其近日來原油價格不斷飆漲，更造成全球性恐慌，並已影響未來之經濟成長，如何尋找可取代石油之資源更顯迫切。木材為一具備再生性特質之天然資源，若能藉此生質能材料取代石油，則可提供源源不絕之資源。但由於木材缺乏流動性及熱融性，因此其應用領域不及金屬或塑膠等廣泛，若能使其具備此性能，則可大幅拓展其用途。

目前已有許多學者從事有關生質能材料 (Biomass) 液化之相關研究，早期如 Pu

and Shiraishi (1993) 等人曾利用高溫 (300~500°C)、高壓將木材於酚液體中進行液化處理。近來則多利用酸為催化劑，在常壓、較低溫下以適當的溶劑對木材進行液化反應。Lin 等人 (1996) 曾探討酸催化劑作用下，酚液化木材之分子量大小及分布，並曾探討木質素於酚液中液化之機制及其液化木材之流動特性 (Lin *et al.*, 1997a; 1997b)。Alma 等人 (1995; 1996) 並將液化木材與甲醛反應而做為成型材料。Santana 等人 (1995) 亦探討樹皮或單寧在酚液中以硫酸為催化劑液化處理後再製造木材膠合劑之效果。Lee 等人探討液化廢紙製備 Novolak 型 PF 樹脂 (Lee *et al.*, 2002a) 以及液化放射松木材製備 Resol 型 PF 樹脂發泡體之可行性 (Lee *et al.*, 2002b)。筆者亦曾針對相思樹及杉木之樹皮及木材在酚液體中之液化處理進行一系列探討，而利用液化產物所製備的 PF 膠合劑應用於木質板材製造時亦可獲良好性能 (李文昭, 1998; 李文昭、劉正字, 2001; 李文昭、

劉正字、侯家翔，2002；2003；2004；Lee and Liu, 2003)。本研究則以柳杉木材為試驗材料，探討其在酚液體中進行液化之適用條件，並進一步將不同性質酚液化柳杉木應用於 Resol 型水溶性 PF 樹脂製備，分析其合成樹脂之性質及做為木材膠合劑之可行性。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

1. 木材：柳杉 (*Cryptomeria japonica*)。
2. 化學藥品：酚 (Phenol; C_6H_5OH)、硫酸 (Sulfuric acid; H_2SO_4)、鹽酸 (Hydrochloric acid; HCl)、甲醇 (Methanol; CH_3OH)、溴化鉀 (Potassium bromide; KBr)、福馬林 (Formalin; 37% $HCHO$ (aq))、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; $NaOH$)、醋酸酐 (Acetic anhydride)、吡啶 (Pyridine)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF)、二氯甲烷 (Dichloromethane)、聚苯乙烯 (Polystyrene)。
3. 填料：通過 200 mesh 篩網的柳杉木粉。

(II) 試驗方法

1. 柳杉試料前處理：將氣乾柳杉木材以研磨機磨成木粉，取通過 20 mesh 網目者為液化用試料，隨後以 $103 \pm 2^\circ C$ 乾燥以去除水分。
2. 柳杉之液化處理：以酚為液化溶劑， HCl 及 H_2SO_4 為催化劑，液化處理時各成分之添加比例及處理條件如表 1 所示。先將定量的酚置於四孔圓底燒瓶中，以電熱包加熱，並以整流器控制反應溫度，將反應系統攪拌並加熱至設定之液化溫度，隨後以分液漏斗滴入計算量之 HCl 或 H_2SO_4 ，並將計算量之木粉分次加入反應瓶，待木粉添加完畢，將反應系統維持設定溫度進行液化反應。
3. 液化柳杉性質測定
 - (1) 殘渣率：取液化柳杉約 5 g，精秤之，以 100 mL 甲醇稀釋，以 G3 玻璃濾杯過濾，殘留物以 $103 \pm 2^\circ C$ 之烘箱乾燥至恆重，計算液化柳杉之殘渣率。

$$\text{殘渣率 (\%)} = \frac{\text{殘留物絕乾重 (g)}}{\text{試料重 (g)}} \times 100$$

表 1 柳杉之液化條件

Table 1 Liquefaction condition of *Cryptomeria japonica*

催化劑		液化處理條件			液化木材代號
種類	添加量(%)*	酚/木粉(重量比)	液化溫度(°C)	液化時間(min)	
HCl	10	3/1	110	90	H-1
			120	60	H-2
H ₂ SO ₄	5	3/1	130	60	S-1
		2.5/1	130	60	S-2
		2/1	130	60	S-3

* 催化劑添加量為酚使用重量之百分率



- (2) 不揮發分：取約 2 g 之液化柳杉於鋁皿中，精秤之，以 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 之烘箱乾燥至恆重，取出後放置於玻璃乾燥皿中冷卻，秤重，並計算不揮發分。

$$\text{不揮發分 (\%)} = \frac{\text{液化木材絕乾重 (g)}}{\text{試料重 (g)}} \times 100$$

- (3) 黏度：以 Brookfield-LVF 型單一圓筒迴轉式粘度計於 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 測定。

- (4) 結合酚含量、自由酚含量：由不揮發分計算所得。

$$\text{結合酚含量 (\%)} = \text{不揮發分 (\%)} - \text{液化時柳杉佔有重量百分率 (\%)}$$

$$\text{自由酚含量 (\%)} = \text{液化時酚佔有重量比 (\%)} - \text{結合酚百分率 (\%)}$$

- (5) 液化柳杉之 FT-IR 光譜分析：取液化柳杉經 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 加熱去除未反應酚，將乾燥之試料與 KBr 以重量百分比 1:100 混合均勻，並以 60°C 之真空烘箱乾燥，將混合粉末置於測定之載具中，FT-IR 光譜分析採用儀器為 Mattson Genesis II 紅外線光譜儀，檢測方法為散反射 (Diffuse reflectance) 檢測法，檢測器為 DTGS，設定解析度為 16 cm^{-1} ，測定之波數範圍為 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數為 16 次，另取未液化處理之原柳杉木粉末，同上述方法進行 FT-IR 光譜分析以做為比較。

- (6) 液化木材分子量測定：取液化柳杉樣品 0.01 g 溶於 10 mL 四氫呋喃中，調配成為濃度 0.1% 之溶液，以 $0.45 \mu\text{m}$ 之濾膜過濾之。分子量測定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 (L-4000)，使用波長 254 nm，分離管柱為 Hitachi GL R-430，樣品注入量為 5 μL ，以四氫呋喃做為動相 (Mobile phase)，動相流速 1 mL/min。樣品測定先前以不同分子量之聚苯乙烯 (Polystyrene) 標準樣品製作分子量與滯留時間相關性之檢量線。

4. 液化柳杉製備 PF 樹脂：合成時以酚液化柳杉木全量做為酚原料，並以酚之分子量 (94 g/mole) 做為液化木材取料之計量基準，設定之甲醛/酚 (F/P) 之莫耳比為 1.8/1 及 2.0/1 兩種，氫氧化鈉/酚 (NaOH/P) 之莫耳比 0.6/1。樹脂合成時先稱取計算量之液化木材、福馬林及 1/3 量之 NaOH 溶液 (濃度 40%) 於反應瓶中，於 30 min 內將反應液加熱至 85°C ，並維持溫度反應 10 min，隨後以分液漏斗逐漸滴入其餘之 NaOH 溶液，並控制反應液溫度不超過 85°C ，至 NaOH 溶液添加完畢後，維持反應溫度 85°C 進行樹脂之合成反應，反應過程中每隔一定時間取少量樣品，測定其粘度變化，以樣品粘度達 200 cps 為反應停止時間，若反應時間至 90 min 其粘度仍未達 200 cps，則以 90 min 為反應停止時間。

5. PF 樹脂性質測定

- (1) 不揮發分：取約 2 g 的 PF 樹脂於鋁箔皿中，精秤之，以 $135 \pm 2^\circ\text{C}$ 之烘箱乾燥 1 hr，取出後放置於玻璃乾燥皿中冷卻，秤重，計算其不揮發分。
- (2) pH 值：以玻璃電極 pH 測定儀於 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 測定。
- (3) 黏度：以 Brookfield-LVF 型單一圓筒



迴轉式粘度計於 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 測定。

- (4) 膠化時間：取試料約 10 g 置於內徑 10 mm，長 18 cm 之玻璃試管中，試管口以塑膠膜覆蓋，並置一端為螺旋狀之鐵絲於試管內，另一端露出試管外，將試管置於 $135 \pm 1^\circ\text{C}$ 之油浴槽中，時時上下拉動鐵絲，至其上升時會將試管帶起為膠化時間。
- (5) 含鹼量：取試料約 2 g 於 250 mL 玻璃燒杯中，精秤之，隨即加入 100 mL 蒸餾水，若有沉澱發生時，則以 1:1 之甲醇水加以溶解，以 0.1 N HCl 溶液滴定之，以 pH 值 7.0 時為滴定終點，以下式計算其含鹼量。

含鹼量 (%) =

$$\frac{\text{滴定 ml 數} \times 0.1 \times f \times 4.0}{\text{試料重 (g)}} \times 100$$

f : 0.1 N HCl 之力價

- (6) 未反應甲醛含量：秤取約 7 g 的 PF 樹脂於 250 mL 玻璃燒杯中，精秤之，迅速加入 150 mL 蒸餾水，並以電磁攪拌器持續攪拌之，以 0.5 N HCl 溶液調整 PF 樹脂溶液之 pH 值至 4.0，加入 pH 值 4.0 之鹽酸脛胺溶液 50 mL，持續攪拌反應 5 min，以 0.5 N NaOH_(aq) 滴定，至溶液之 pH 值至 4.0 為滴定終點 (A mL)，同上述步驟進行空白試驗 (B mL)，依下式計算其未反應甲醛含量。

未反應甲醛 (%) =

$$\frac{(A-B) \times 0.5 \times f \times 3.003}{\text{試料重 (g)}} \times 100$$

f : 0.5 N NaOH 之力價

6. PF 樹脂之 DSC 熱硬化分析：採用儀器為 Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀，測試樣品盤為大容量 O-環密封不銹鋼盤，試樣重約 10 mg，精稱之，加熱槽內部氣流為氮氣，升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，測定溫度 $30 \sim 275^\circ\text{C}$ 。

7. PF 樹脂之合板膠合強度試驗：各合成樹脂依照 CNS 1349 “普通合板” 之試驗標準進行合板引張剪斷膠合強度試驗。以柳桉單板為試材製造三層合板，中板厚 2 mm，面底板厚 1 mm。為使各合成樹脂有適合塗布之粘度，並避免膠液過度滲透，膠合作業前將各合成樹脂依粘度不同添加適量之柳杉木粉（通過 200 mesh 者）使粘度調整至約 1000~2500 cps。佈膠時採單面佈膠，每一膠合層佈膠量約 200 g/m^2 ，冷壓放置 5 min，熱壓溫度 135°C ，熱壓時間 5 min/4mm，壓力 10 kg/cm^2 ，膠合試驗片之剪斷面積為 $2.5 \text{ cm} \times 1.3 \text{ cm}$ ，以木材強度試驗機測定其常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水之膠合強度及木破率。每一試驗試片重複數 8 片。

III、結果與討論

(I) 液化柳杉之性質

表 2 為各不同條件液化柳杉木之性質，以 H_2SO_4 為催化劑 (S-1、S-2、S-3) 之液化效果優於以 HCl 為催化劑者 (H-1、H-2)，前者液化木材之殘渣率在 0.7~3.5% 間，後者在 4.1~5.1%。由液化木材 H-1 及 H-2 進一步比較液化時間及溫度對液化效果之影響，其中 H-2 採用之液化溫度 120°C ，液化時間 60 min，然其殘渣率較液化



溫度 110°C，但液化時間 90 min 之 H-1 為低，顯示提高液化溫度對液化效果之改善較延長液化時間明顯。圖 1 則以液化木材 H-2 及 S-1 為例，比較 HCl 及 H₂SO₄ 兩種催化劑之液化柳杉在液化過程之殘渣率經時變化，由圖可知在液化初期（15 min）即已完成大量之液化反應，且以 H₂SO₄ 為催化劑者之液化速度較快，在液化初期即有較低之殘渣率，顯示液化處理時，強酸可快速將木質纖維降解，且隨反應時間延長，殘渣率將持續減少。

表 2 中以 HCl 為催化劑之 H-1 及 H-2 之粘度分別為 6,480 cps 及 4,050 cps，然以 H₂SO₄ 為催化劑者，在液比 3/1 時（S-1）其粘度達 27,420 cps，此可能因 H₂SO₄ 之酸性較強而促使液化木材中部分已降解之木質素產生再縮合反應，致分子量增加而呈現高粘度現象，將液比降低至 2.5/1 時（S-2），其液化木材之粘度大於 200,000 cps。將液化木材加熱去除未反應之酚及殘留之酸，並比較各液化柳杉之不揮發分，由表可知，各液化木材之不揮發分均大於原反應液中柳杉木材所佔有之重量百分比，顯示液化處理後有部分酚與柳杉結合，致其不揮發分含量增加（Alma *et al.*,

1996），兩種催化劑比較則以 H₂SO₄ 為催化劑者有較高的不揮發分含量。

由於不揮發分的增加乃由於液化過程中部分酚與木材組成分產生鍵結形成衍生物，此結合之酚於加熱乾燥過程中不會氣化逸失，致液化木材乾燥後之重量較原添加之木粉為重，所增加之重量即為結合酚，而液化木材中未參與鍵結之酚則為自由酚，表 2 中進一步以液化木材中結合酚含量做為液化效果之評估指標，由表可知

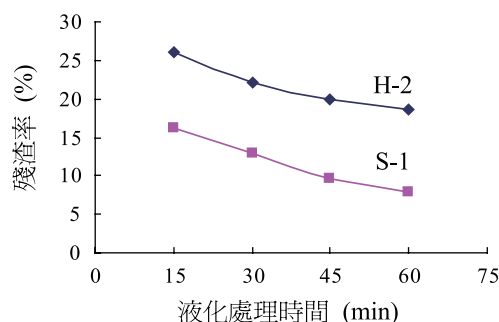


圖 1 不同催化劑液化柳杉之殘渣率經時變化

Fig. 1 Wood residue variation of *Cryptomeria japonica* with different catalysts at the period of liquefaction (S-1 及 H-2 之液化條件如表 1 所示；殘渣率為對原木材重量百分率。)

表 2 液化柳杉之基本性質

Table 2 Properties of liquefied *Cryptomeria japonica*

液化木材代號*	殘渣率 (%)		黏度 (cps)	不揮發分 (%)	結合酚 (%)	自由酚 (%)
	(對液化木材)	(對原木材重)				
H-1	5.1	22.5	6,480	42.6	17.6	57.4
H-2	4.1	17.8	4,050	43.1	18.1	56.9
S-1	1.4	5.7	27,420	58.8	33.8	41.2
S-2	0.7	2.5	>200,000	68.4	39.9	31.6
S-3	3.5	10.9	>200,000	76.2	43.2	23.5

* 液化條件如表 1 所示



以 H_2SO_4 為催化劑之液化木材中有較高之結合酚，未反應之自由酚含量則相對較低。

(II) 液化柳杉之 FT-IR 光譜分析

前述柳杉木材以 HCl 及 H_2SO_4 為催化劑進行酚液化時，所得液化木材之性質有明顯差異，圖 2 進一步以 FT-IR 光譜分析比較 H-2、S-1 兩種液化木材及未處理柳杉之木材組成分，由圖 H-2 及 S-1 兩種液化木材具有相似之光譜分析圖，顯示以 HCl 或 H_2SO_4 為催化劑之液化柳杉具備相似之分子結構，然與未處理柳杉間則有明顯差異。

未處理柳杉在 $3000\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 間有一明顯的吸收帶，此為柳杉中木材成分中 CH 及 CH_2 伸縮振動吸收，而於 1508 cm^{-1} 為木質素之芳香族化合物之特性吸收峰 (Yamada *et al.*, 1999)， 1053 cm^{-1} 出現之強吸收峰為木質素苯基丙烷單元體之間 $\beta\text{-O-4'}$ 苯基烷基醚 (Aryl alkyl ethers) 之 C-O-C 伸縮振動 (Silverstein & Webster, 1998)，而於 1175 cm^{-1} 處出現一肩部

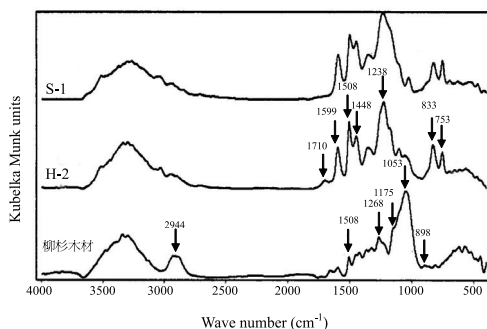


圖 2 未處理柳杉與液化柳杉之 FT-IR 光譜圖

Fig. 2 FT-IR spectra of untreated and liquefied *Cryptomeria japonica* (S-1 及 H-2 之液化條件如表 1 所示)

(Shoulder) 吸收峰特徵，則為半纖維素或其他木材成分之脂肪族醚類 (Aliphatic ether) 之 C-O-C 伸縮振動 (Sun *et al.*, 2004)，而 898 cm^{-1} 則為纖維素葡萄糖結構中 $\beta\text{-anomeric linkage}$ 之特性吸收峰 (張上鎮等, 1998)。

然經液化處理後， 1056 cm^{-1} 及 1175 cm^{-1} 之特性吸收峰大量減少，但出現 1238 cm^{-1} 之非苯基烷基醚之 C-O-C 之強烈伸縮振動吸收峰，且於 1599 、 1508 及 1448 cm^{-1} 等芳香環的伸縮振動吸收峰明顯增強，而於 830 與 756 cm^{-1} 亦出現 P 苯環衍生物非同平面變形振動 (Out-of-plane deformation vibration) 之強烈吸收峰，此顯示苯類衍生物大幅增加。而由以上結果顯示，在液化過程中柳杉木材成分之醚鍵被打斷而降解，並且進一步與酚溶劑反應，形成大量之芳香族化合物。

(III) 液化柳杉之分子量及分子量分布

膠體滲透層析儀 (GPC) 為一測量分子量大小及分布之有效儀器，不同分子量大小之成分在分離管柱之滯留時間不同，藉由檢測器測量其滯留時間 (Retention time) 及強度，經轉換後可得知樣品之重量平均分子量 (Weight average molecular weights, \overline{M}_w)、數量平均分子量 (Number average molecular weights, \overline{M}_n) 及分子量分散度 (Molecular weight dispersion, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$) 等資料。圖 3 為不同液化處理條件所得液化柳杉之 GPC 層析圖，其中以 H_2SO_4 為催化劑之 S-1、S-2 及 S-3 三種液化柳杉有相似的分子量分布，且分子量分布較集中；而以 HCl 為催化劑之 H-1 及 H-2 之分子量分布範圍則較廣，顯示以 HCl 為液化催化

劑時，其降解反應有較不均勻之現象。

表 3 為不同條件液化柳杉之平均分子量及分子量分散度，比較 H-1 及 H-2 兩種以 HCl 為催化劑之液化木材，其中 H-1 設定之液化溫度較低，液化時間較長，由表 H-1 有較大的數量平均分子量及較小的重量平均分子量，而液化溫度較高，液化時間較短之 H-2 則相反，且分子量分散度達 16.9，顯示其分子量大小分布不均勻，推測其原因可能為高溫、短時間之液化處理，各木材組成分子之降解速度不均勻，致液化木材中同時含有較多大分子及小分子之構造物。而以 H₂SO₄ 為催化劑之 S-1、S-2 及 S-3 之數量平均分子量差異不大，但重量平均分子量以 S-1 較高，推論其原因可能因 S-1 所採用之酚/木材重量比 3/1，其液化木材之粘度較低，在強酸作用環境下部分已降解之木質素產生再縮合之現象，致有較大重量平均分子量，而 S-2 及 S-3 則因粘度過高，木質素分子間之再縮合反應不易進行，故重量平均分子量較低。

(IV) 液化柳杉所製備 PF 樹脂之一般性質

表 4 為利用酚液化柳杉為原料，在設定之 F/P 莫耳比為 1.8/1 及 2.0/1 之合成條

件下所製備 PF 樹脂之性質，各條件 PF 樹脂合成時以粘度變化控制其反應程度，並於粘度達 200 cps 時或反應時間 90 min 時停止加熱反應。對照組之 PF-1、PF-2 在反應時間 90 min 時，其合成樹脂液之粘度分別為 77 cps 及 50 cps，而以液化木材為原料者在樹脂合成過程中粘度增加較快速，其中除液化時以 HCl 催化劑之 H-2 所合成之 H2-1 在反應時間 90 min 時之粘度為 189 cps，其餘條件合成樹脂在反應時間 90 min 內，其樹脂液之粘度即達 200 cps 以上，此時若持續加熱反應即在反應瓶中發生樹脂膠化之現象。

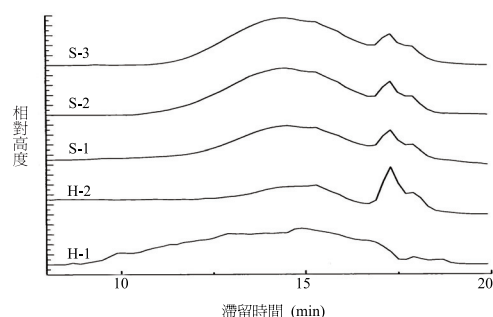


圖 3 不同條件液化柳杉木之 GPC 層析圖
Fig. 3 GPC Chromatography of liquefied *Cryptomeria japonica* various liquefaction conditions

表 3 液化柳杉之平均分子量及分子量分散度

Table 3 Average molecular weight and dispersion of liquefied *Cryptomeria japonica*

液化木材代號*	數量平均分子量 (\bar{M}_w)	重量平均分子量 (\bar{M}_w)	分子量分散度 (\bar{M}_w / \bar{M}_n)
H-1	1235	6026	4.9
H-2	974	16484	16.9
S-1	842	7449	8.8
S-2	913	2345	2.6
S-3	879	2237	2.5

* 液化條件如表 1 所示



表 4 液化柳杉製備 PF 樹脂之合成條件及其基本性質

Table 4 Synthesis condition and properties of PF resins prepared from liquefied *Cryptomeria japonica*

合成條件 ^{*1}			樹脂代號	合成樹脂基本性質					
液化木材 ^{*2}	F/P (莫耳比)	反應時間 (min)		不揮發分 (%)	pH	黏度 (%)	膠化時間 (min)	含鹼量 (%)	未反應甲醛 (%)
H-2	1.8/1	90	H2-1	50.1	11.5	189	8.6	5.9	0.0
S-1	1.8/1	55	S1-1	49.7	11.1	231	6.5	4.8	0.1
S-2	1.8/1	15	S2-1	49.7	11.0	267	8.0	8.1	1.8
S-3	1.8/1	4	S3-1	49.9	11.4	275	5.4	5.1	2.6
-	1.8/1	90	PF-1	51.9	11.5	77	14.6	5.1	0.0
H-2	2.0/1	80	H2-2	48.0	11.0	336	6.4	4.5	0.1
S-1	2.0/1	30	S1-2	47.3	11.3	234	5.3	5.0	3.3
S-2	2.0/1	14	S2-2	47.6	11.2	309	5.0	5.0	4.0
S-3	2.0/1	5	S3-2	47.7	11.3	265	5.0	5.4	4.6
-	2.0/1	90	PF-2	46.7	11.6	50	13.7	7.3	0.1

*1. 反應溫度為 85°C

*2. 液化條件如表 1 所示

前述以 H_2SO_4 為催化劑之液化柳杉呈現高粘度之現象，但樹脂合成前加入福馬林及 NaOH 水溶液後其反應物之粘度可大幅降低而可應用於樹脂合成反應，然在 NaOH 溶液添加完畢後之持溫反應過程，其樹脂液之粘度增加迅速，且液化時液比（酚/木粉重量比）愈低者，其粘度增加愈明顯，反應越不易控制，在 F/P 之莫耳比為 1.8 時，液比 3/1、2.5/1 及 2/1 之液化木材所合成之 S1-1、S2-1、S3-1 樹脂分別於反應時間 55、15 及 4 min 時其樹脂液之粘度已達 200 cps 以上。將各合成樹脂以 135°C 加熱測定其膠化時間，對照組之 PF-1 及 PF-2 在 135°C 之膠化時間分別為 14.6 min 及 13.7 min，以液化柳杉為原料所製備 PF 樹脂之膠化時間則大幅縮短；兩種催化劑之液化木材比較，以 H_2SO_4 為催化劑之液化柳杉所製備 PF 樹脂之膠化時間較短；兩種 F/P 之莫耳比比較，則莫耳比 2.0 者所需之膠化時間較短，顯示較多甲醛含量有助

其熱硬化之架橋反應進行。對照組 PF 樹脂及以 HCl 催化劑之液化木材所製備 PF 樹脂中幾無未反應甲醛存在，顯示其在樹脂合成過程中，甲醛已充分參與反應，而以 H_2SO_4 為催化劑之液化木材所製備之 PF 樹脂則仍含有未反應甲醛，且 F/P 之莫耳比較大者，未反應甲醛含量較高，此可能因其在樹脂合成過程中粘度增加快速，設定之加熱反應時間較短，致部分甲醛仍未參與反應而殘留所致。

圖 4 為 F/P 之莫耳比為 1.8/1 之合成條件下，H2-1、S1-1 及對照組 PF-1 三種不同 PF 樹脂在合成過程中之粘度變化，其中以 H_2SO_4 為液化催化劑之 S1-1 在合成過程中粘度上升較快，在反應時間 55 min 時，其粘度已超過 200 cps。以 HCl 為液化催化劑之 H2-1 在合成過程中之粘度增加較緩慢，合成時間 90 min 時，其粘度為 189 cps，對照組 PF-1 則在合成時間 90 min 時，粘度僅 77 cps，由以上現象可得知，以 H_2SO_4



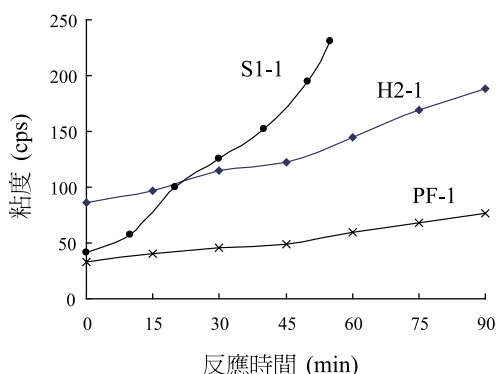


圖 4 不同催化劑液化柳杉在 PF 樹脂合成過程之黏度經時變化

Fig. 4 Viscosity variation of PF resin prepared from liquefied *Cryptomeria japonica* with different catalysts at the period of synthesis (各樹脂合成條件如表 4 所示)

為催化劑之液化木材應用於 PF 樹脂合成時，其粘度上升較快，反應較不易控制。圖 5 為液化木材應用於 PF 樹脂合成時，F/P 之莫耳比 1.8 及 2.0 兩種合成條件下其 PF 樹脂之粘度經時變化，由圖可見兩種催化劑液化之木材均 F/P 之莫耳比為 2.0 者 (H2-2 及 S1-2) 有較高之粘度，其中以 H2SO4 為催化劑之液化木材應用於 PF 樹脂合成時，F/P 之莫耳比對粘度增加之效應更為明顯。

(V) 液化柳杉所製備 PF 樹脂之熱硬化性

PF 樹脂之合成包含兩階段反應，第一階段為甲醛之加成反應形成羥甲基，隨後進行第二階段分子成長之縮合反應，而樹脂硬化時之高分子化反應則以縮合反應為主。加成反應與縮合反應皆為放熱的反應，然其反應發生溫度不同，加成反應在較低溫側，縮合反應則較高溫側。圖 6 為 PF 樹脂合成時，F/P 之莫耳比為 1.8/1 之

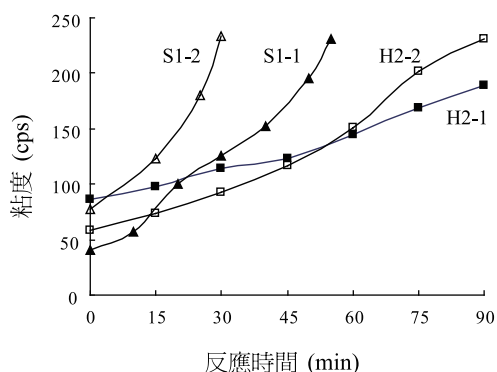


圖 5 不同 F/P 莫耳比 PF 樹脂合成過程之黏度經時變化

Fig. 5 Viscosity variation of PF resins prepared with various F/P molar ratios at the period of synthesis (各樹脂合成條件如表 4 所示)

PF-1、H2-1、S1-1 三種 PF 樹脂之 DSC 熱分析圖，對照組 PF-1 之放熱峰溫度較高，以 HCl 為催化劑之液化木材所合成 H2-1 之放熱峰溫度略低於 PF-1，而以 H2SO4 為催化劑之液化木材所合成 S1-1 樹脂之放熱峰溫度最低。圖 7 則為 PF 樹脂合成時，F/P 之莫耳比為 2.0/1 之樹脂 PF-2、H2-2 及 S1-2 三種 PF 樹脂之 DSC 熱分析圖，其中 PF-2 與 H2-2 在熱硬化過程中只出現一明顯的放熱峰，而以 H2SO4 為催化劑之液化木材所合成之 S1-2 則出現低溫側明顯之放熱峰，顯示其合成樹脂尚未完成加成反應，故 DSC 熱硬化過程中出現加成反應之放熱峰。

表 5 進一步就各不同條件 PF 樹脂在 DSC 熱硬化過程之放熱峰分析其相關之熱硬化參數，在 F/P 之莫耳比為 1.8 之合成條件下，對照組 PF-1 之起始硬化反應之 Onset 溫度、最高放熱峰溫度及硬化反應熱分別

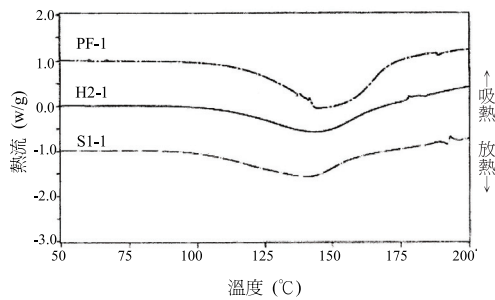


圖 6 不同催化劑液木柳杉製備 PF 樹脂之 DSC 熱分析圖 (F/P=1.8)

Fig. 6 DSC thermograms of PF resins prepared from liquefied *Cryptomeria japonica* with different catalysts (F/P=1.8)
(各樹脂合成條件如表 4 所示)

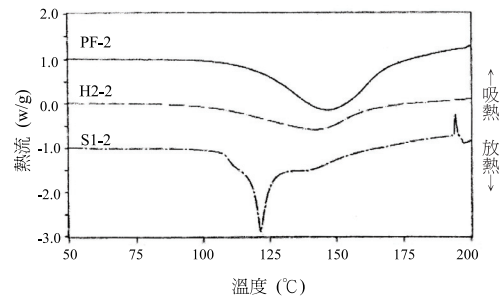


圖 7 不同催化劑液木柳杉製備 PF 樹脂之 DSC 熱分析圖 (F/P=2.0)

Fig. 7 DSC thermograms of PF resins prepared from liquefied *Cryptomeria japonica* with different catalysts (F/P=2.0)
(各樹脂合成條件如表 4 所示)

表 5 液化柳杉製備 PF 樹脂之熱硬化分析

Table 5 Thermosetting properties of PF resins prepared from liquefied *Cryptomeria japonica*

合成樹脂*	F/P (莫耳比)	反應 時間 (min)	DSC 熱硬化參數			
			Onset 溫度 (°C)	第一放熱峰 溫度(°C)	第二放熱峰 溫度(°C)	硬化反應熱 (J/g)
H2-1	1.8/1	90	109.1	-	143.8	172.1
S1-1	1.8/1	55	100.2	-	140.5	155.0
S2-1	1.8/1	15	115.3	121.6	140.0	97.0
S3-1	1.8/1	4	113.1	118.6	143.1	91.0
PF-1	1.8/1	90	118.9	-	144.6	174.8
H2-2	2.0/1	80	101.7	-	142.1	100.3
S1-2	2.0/1	30	117.7	121.6	141.0	96.0
S2-2	2.0/1	14	122.4	125.7	143.5	64.4
S3-2	2.0/1	5	120.0	123.6	142.9	83.0
PF-2	2.0/1	90	120.6	-	146.9	140.5

* 各樹脂合成條件及基本性質如表 4 所示

為 118.9°C、144.6°C 及 174.8 J/g，以 HCl 為催化劑之液化木材所合成 H2-1 樹脂之各項熱硬化參數與 PF-1 樹脂相似，然其 Onset 溫度及最高放熱峰溫度略向低溫側偏移，顯示較高之熱反應應活性；而以 H₂SO₄ 為催化劑之液化木材為原料者，其中液化時採用酚/木材之液比為 2.5/1 及 2/1

所合成之 PF 樹脂 (S2-1 及 S3-1) 在低溫側另出現一放熱反應之放熱峰，顯示其在樹脂合成終止時並未完成加成反應，故在熱硬化過程中出現低溫側之加成反應放熱峰，其硬化反應熱較低，其隨液比降低而減少，顯示其在熱硬化過程中所進行之架橋反應程度較低。



將 PF 樹脂合成時 F/P 之莫耳比提高至 2.0，對照組之 PF-2 之 Onset 溫度及最高放熱峰溫度較 F/P 之莫耳比為 1.8 者高，但硬化反應熱較小，此可能因較多的甲醛使 PF 樹脂在合成過程中有較高程度之架橋反應發生所致，然以 HCl 為催化劑之液化木材所合成 H2-2 樹脂之 Onset 溫度及最高放熱峰溫度則較 F/P 之莫耳比為 1.8 者降低，顯示 PF 樹脂合成時，以液化木材為原料者其反應性與傳統 PF 樹脂不同。而以 H₂SO₄ 為催化劑之液化木材為原料者，在 F/P 之莫耳比為 2.0 之合成條件下，其 PF 樹脂均出現低溫側之放熱峰。

(VI) 液化柳杉所製備 PF 樹脂之合板膠合強度

表 6 為各液化柳杉所製備 PF 樹脂應用於合板膠合時之膠合剪力強度，由表對照組 PF 樹脂之常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水之膠合剪力強度均可達 CNS 1349 號“普通合板”之標準規範中對柳桉單板被膠合材之膠合剪力需大於 7 kgf/cm² 以上之

要求。以液化木材為原料所製備 PF 樹脂之常態膠合剪力強度亦可達此強度標準以上，耐水膠合強度則以 HCl 為催化劑之液化木材所製備之 PF 樹脂優於以 H₂SO₄ 為催化劑之液化木材為原料所製備者，然其中僅 H2-1、H2-2、S1-1 之溫水浸水可達 7 kgf/cm² 以上之要求，此與其在 DSC 熱硬化分析時有較大之硬化反應熱之結果相符合，反覆煮沸浸水之膠合剪力強度則結無法達 CNS 要求之強度標準。

IV、結論

本研究將柳杉木材以酚為溶劑，H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑進行液化處理，並將液化產物與甲醛反應製備 PF 樹脂，由結果得知，液化木材中木材組成分子與酚產生結合，以 H₂SO₄ 為催化劑之液化效果優於 HCl，且其液化木材中組成分之分子量分布較集中，但應用於 PF 樹脂合成時，以 HCl 為催化劑之液化木材在反應過程中粘度上升較緩和，且有較佳之合板膠合強度；以

表 6 液化柳杉製備 PF 樹脂之合板膠合剪力

Table 6 Bonding strength of plywood made with PF resins from liquefied *Cryptomeria japonica*

合成樹脂*1	粘度 (cps)	合板膠合剪力強度 (kgf/cm ²)*2					
		常態		溫水浸水		反覆煮沸浸水	
H2-1	1320	11.7±3.7	(13)	7.8±4.1	(0)	4.8±2.1	(0)
S1-1	2235	10.2±1.2	(0)	7.4±1.5	(0)	4.5±1.2	(0)
S2-1	1700	7.1±3.0	(0)	3.4±1.7	(0)	0.6±1.1	(0)
S3-1	1260	8.5±1.8	(0)	5.8±1.7	(0)	1.3±1.9	(0)
PF-1	1320	15.3±5.9	(46)	16.3±6.2	(63)	10.7±3.9	(55)
H2-2	2440	9.4±2.6	(18)	8.2±1.8	(14)	5.6±0.9	(1)
S1-2	4690	8.4±1.6	(0)	4.6±1.3	(0)	0.7±1.4	(0)
S2-2	2010	8.7±1.8	(0)	6.0±1.3	(0)	2.2±1.6	(0)
S3-2	2390	9.6±2.9	(0)	5.5±1.3	(0)	2.1±2.2	(0)
PF-2	1272	12.5±2.9	(93)	12.8±1.0	(55)	11.2±2.0	(70)

*1. 各樹脂合成條件及基本性質如表 4 所示

*2. () 內為木破率，單位%



H₂SO₄為催化劑之液化木材在PF樹脂合成時粘度上升快速，反應控制較難，且反應不完整，在DSC熱分析中出現加成反應之放熱峰。

VI、引用文獻

- 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、劉正字 (2001) 液化杉木樹皮製造酚—甲醛木材膠合劑。林產工業 20(3) : 217-226。
- 李文昭、劉正字、侯家翔 (2002) 木材殘料之液化及其應用—杉木木材液化及液化木材膠合劑製備。林業研究季刊 24(1) : 11-20。
- 李文昭、劉正字、侯家翔 (2003) 杉木木材之液化處理及其在酚—甲醛膠合劑製造之應用。林業研究季刊 25(3) : 73-86。
- 李文昭、劉正字、侯家翔 (2004) 液化相思樹木材製備酚甲醛樹脂膠合劑。林產工業 23(1) : 43-53。
- 張上鎮、吳季玲、王升陽、張惠婷 (1998) 木粉濃度與顆粒大小對木材散反射傅立葉轉換紅外線光譜分析之影響。台灣林業科學 13(1) : 11-18。
- Alma, M. H., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1995) Preparation and characterization of the phenolated wood using hydrochloric acid (HCl) as a catalyst. Wood Sci. Technol. 30: 39-47.
- Alma, M. H., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1996) The preparation and flow properties of HCl catalyzed phenolated wood and its blends with commercial novolak resin. Holzforschung 50(1): 85-90.
- Lee, W. J. and C. T. Liu (2003) Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particleboard. J. Appl. Polym. Sci. 87: 1837-1841.
- Lee, S. H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002a) Acid-catalyzed liquefaction of waste paper in the presence of phenol and its application to Novolac-type phenolic resin. J. Appl. Polym. Sci. 83: 1473-1481.
- Lee, S. H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002b) Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam. J. Appl. Polym. Sci. 84: 468-472.
- Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (1996) Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalyzed phenolysis. J. Appl. Polym. Sci. 64: 351-357.
- Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (1997a) Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts--studies on β -O-4 lignin model compound. I. Structural characterization of the reaction products. Holzforschung 51(4): 316-324.
- Lin, L., M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi (1997b) Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts--studies on β -O-4 lignin model compound. II. Reac-

- tion pathway. *Holzforschung* 51(4): 325-332.
- Pu, S and N. Shiraishi (1993) Liquefaction of wood without a catalyst I. Time course of wood liquefaction with phenols and effects wood/phenol ratios. *Mokuzai Gakkaishi* 39(4): 446-452.
- Santana, M. A. E., M. G. D. Baumann and A.H. Conner (1995) Resol resins prepared with tannin liquified in phenol. *Holzforschung* 49(2): 146-156.
- Silverstein, R. M. and F. X. Webster (1998) *Spectrometric identification of organic compounds* 6th ed. Wiley, New York. pp. 71-141.
- Sun, J. X., R. C. Sun, X. F. Sun and Y.Q. Su (2004) Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. *Carbohydr Res.* 339: 291-300.
- Yamada, T. and H. Ono (1999) Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource Technol.* 70: 61-67.

