

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

康甄玲¹ 陳奕君² 李文昭³

【摘要】本研究利用雙酚 A (Bisphenol A) 與環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin) 反應合成環氧樹脂 (Epoxy resin)，另將柳杉 (*Cryptomeria japonica* Don. ; Japanese cedar) 木粉以酚為溶劑，鹽酸及硫酸為催化劑進行液化處理分別得 LW-C 及 LW-S 兩種液化柳杉。隨後將環氧樹脂與液化柳杉以重量比 100/50 混合製備摻合樹脂，並添加樹脂液重 8、10 及 12 phr (Parts per hundred parts of resin) 之三乙基四胺 (Triethylene tetramine; TETA) 為硬化劑，探討不同硬化劑添加量對摻合樹脂膠化性及膠合性能之影響。由結果得知，摻合樹脂添加 TETA 後可在室溫環境下硬化，其硬化過程為一放熱反應，隨 TETA 添加量增加，樹脂液在硬化過程之最高放熱溫度提高，膠化時間縮短，硬化樹脂溶出試驗重量保留率增大。熱示差掃描卡量分析 (Differential scanning calorimetry; DSC) 顯示，混合 LW-C 之摻合樹脂所進行之架橋反應程度大於混合 LW-S 者，前者以硬化劑添加量 10 phr 有最大之反應熱，後者則隨硬化劑添加量增加，硬化反應熱提高。混合 LW-C 之摻合樹脂之常態膠合強度可達 CNS 11031 號「結構用集成材」標準中對樹種區分編號第 1 類 9.6 MPa 之要求，且其膠合強度隨硬化劑添加量增加而提高，然混合 LW-S 者之膠合強度則隨硬化劑添加量增加而降低，其中僅添加量 8 phr 者可符合標準中之強度要求。

【關鍵詞】 摻合樹脂、膠合強度、柳杉、環氧樹脂、酚液化木材。

Effect of the Amount of Hardener on the Curing Behavior and Bonding Properties of Blended Resins Prepared by Mixing Epoxy Resin with Phenol-liquefied *Cryptomeria japonica*

Chen-Ling Kang¹ Yi-Chun Chen² Wen-Jau Lee³

【Abstract】 In this study, epoxy resin was synthesized by reacting bisphenol A with epichlorohydrin. Liquefied woods, named LW-C and LW-S, were obtained by liquefying *Cryptomeria japonica* wood powders in phenol with HCl and H₂SO₄ as the catalyst, respectively. The blended epoxy resins were prepared by mixing epoxy resin with liquefied *C. japonica* wood with the weight ratio of 100/50. Triethylene tetramine (TETA) with the weight of 8, 10 and 12 phr (parts per hundred parts of resin) was added as a hardener. The influence of the amount of the hardener on the curing behavior and bonding properties of blended resins were investigated. The experimental results showed that blended resins could cure under room temperature when TETA was added. The setting process underwent an exothermic reaction. Increasing the amount of TETA, the

¹ 國立中興大學森林學系碩士。

Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

² 國立中興大學森林學系助理教授。

Assistant Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

³ 國立中興大學森林學系教授，通訊作者。

Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

Corresponding author, E-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

maximum exothermic temperature of the resins during curing reaction raised, the gel time shortened, and the weight retention of cured resins after solvent dissolving test increased. The differential scanning calorimetry analysis (DSC) showed that blended resins prepared by mixing with LW-C had a higher degree of crosslink reaction than that with LW-S. Adding 10 phr of hardener had the largest reaction heat for the former. But the curing reaction heat would increase with the amount of hardener increased for the latter. Blended resins mixed with LW-C had the dry bonding strength over 9.6 MPa which could meet the requirement of CNS 11031 standard "Structural glulam" for the first category of wood species. Increasing the amount of the hardener, the bonding strength of the blended resins mixed with LW-C would enhance. However, the bonding strength would be weakened when the amount of the hardener increased for that mixed with LW-S. Among which, only 8 phr of hardener added could meet the requirement.

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

I、前言

環氧樹脂 (Epoxy resins) 為目前工業上最重要的合成樹脂之一，其硬化過程體積收縮小，硬化後樹脂則具備高的機械性能、耐水性、耐藥品性、耐磨耗性，且有良好的電性質及絕緣性質。做為膠合劑或塗料使用時，可適用之被膠合材及塗裝材種類廣泛。因此，常被應用為膠合劑、塗料、成型材料、封裝材料等諸多領域。目前商用環氧樹脂以雙酚 A 型環氧樹脂為主，乃利用雙酚 A 與環氧氯丙烷反應而得，然其為石化工業產物。在資源永續利用及環境保護考量下，減少石油利用為重要課題。

植物體為一種具備再生性特質之天然資材，然其固體型態限制其在化學加工領域的應用。溶劑液化處理 (Solvent liquefaction) 為將木質纖維 (Lignocellulose) 材料由固態轉換成液體型態的有效方法，經液化處理後之木質材料可做為許多合成高分子製備之原料 (Pan, 2011)。目前溶劑液化處理常用之藥劑有酚及多元醇兩種，並添加無機酸或有機酸為催化劑，在加熱過程中木質纖維材料將發生水解、降解及分解等反應而形成較小之分子片段，並與部分液化藥劑發生反應而形成衍生物，並溶解於其餘液化藥劑之中 (Lin et al., 2001a, 2001b, 2004)。以酚及多元醇為溶劑之液化產物可分別做為酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins; PF) (李文昭等人, 2002; 高毓斌等人, 2009; Alma and Basturk, 2006;) 及聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resin; PU) (阮幼梅和李文昭, 2009; 尤昭云和李文昭, 2009; Chen and Lu, 2009; Wang et al., 2008) 合成之原料。

而目前亦有將液化木材應用於環氧樹脂製備之相關研究，Kobayashi 等人 (2000; 2001) 曾

將環氧樹脂與多元醇液化木材混合開發新的環氧樹脂系膠合劑，其結果指出液化木材可參與環氧樹脂高分子化之架橋反應而形成同質高分子 (Homogeneous polymers)。Xie 和 Chen (2005) 則將環氧樹脂與碳酸乙烯酯之蔗渣混合，其認為添加 TETA 為硬化劑，並以 100°C 加熱硬化可獲得良好的膠合強度。Wu 和 Lee (2011) 則探討環氧樹脂與多元醇液化木材混合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 TETA 為硬化劑可常溫硬化，並有良好的常態膠合強度，若進一步行加熱處理則可改善其耐水膠合強度。Wu 和 Lee (2010a; 2010b) 進一步將酚及多元醇液化竹材與雙酚 A 及環氧氯丙烷共同反應製備共聚合環氧樹脂，其結果指出採用酚液化竹材為原料有較佳之樹脂性質，在 50% 雙酚 A 被液化竹材取代條件下，其樹脂之膠化特性與對照組環氧樹脂相似。

Wu 等人 (2006) 曾指出硬化劑 TETA 之添加量將影響雙酚 A 型環氧樹脂之硬化特性，在硬化初期之反應速率隨 TETA 添加量增加而提高，但過量時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。吳秋昌和李文昭 (2008a) 則認為在較高比例 TETA 添加條件下，硬化環氧樹脂有較大之膠化度，且其膠合性能較佳。本研究則利用酚液化木材與環氧樹脂混合調配摻合樹脂，並探討硬化劑 TETA 添加量對此摻合樹脂反應性及膠合性能之影響。

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，樹齡為43年生。化學藥劑包含：酚(Phenol)、硫酸(Sulfuric acid; H_2SO_4)、鹽酸(Hydrochloric acid; HCl)、雙酚A(Bisphenol A)、環氧氯丙烷(Epichlorohydrin)、三乙基四胺(Triethylene tetramine; TETA)、氫氧化鈉(Sodium hydroxide; NaOH)、四氫呋喃(Tetrahydrofuran)。

(II) 柳杉木材液化處理及性質測定

將氣乾柳杉木材研磨成木粉，取粒徑通過 20 mesh 者為液化用試材，以 105°C 烘箱加熱乾燥去除水分。液化處理時，以酚為液化溶劑，HCl 與 H_2SO_4 為催化劑，酚/木材之重量比為 3/1，採用 HCl 及 H_2SO_4 為催化劑者，其添加量分別為酚重量之 10% 及 5%，反應溫度分別為 110°C 及 130°C。先將定量的酚與催化劑置於四孔圓底反應瓶，攪拌並加熱至設定溫度，隨後將計算量之木粉分批加入反應瓶中，至木粉添加完畢，維持溫度反應 60 min。所得液化柳杉以過濾法測定殘渣率，以 Brookfield DV-E 單一圓筒迴轉式粘度測定儀於 25±2°C 測定粘度，以 135±2°C 烘箱加熱乾燥法測定不揮發分。另將液化柳杉以 THF 調配成濃度 0.1% 溶液，以膠體滲透層析儀(Gel permeation chromatography; GPC; Hitachi L-6200A)進行分子量測定，採用分離管柱為 Shodex KF-802，檢測器為 UV 檢測器，使用波長 254 nm，以 THF 做為動相(Mobile phase)沖提液，動相流速 1 mL/min (李文昭等人，2006)。

(III) 環氧樹脂合成

以莫耳比 5/1 之雙酚 A 及環氧氯丙烷為原料，將定量雙酚 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°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。反應過程隨時將祛水器中冷凝的環氧氯丙烷導回系統中。至設定之反應時間將反應液冷卻，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 苯使溶解樹脂，並使 NaCl 微粒再沉澱，並過濾之，再行減壓蒸餾去除苯(劉正宇，林正榮；1987)。所得環氧樹脂黏度 1096 cps，環氧當量 269.3 g/uq，數量及重量平均分子量

分別為 843 及 2586。

(IV) 環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之調配及膠化性分析

取重量比 100/50 之環氧樹脂/液化柳杉於 150 mL 塑膠燒杯，攪拌使均勻混合，並加入 TETA 為硬化劑，設定添加量為 8、10 及 12 phr (Parts per hundred parts of resin)，再攪拌使均勻反應，期間並記錄樹脂液之溫度變化，至樹脂液不再流動為其膠化時間。另將硬化之樹脂磨碎，以 60°C 真空烘箱乾燥 24 h，取約 0.2 g 樣品於 50 mL 玻璃燒杯中，精秤之 (W_0)，加入 20 mL 丙酮，靜置 24 h，隨後以濾紙過濾，將殘留物以 105±2°C 乾燥至絕乾 (W_1)，並計算重量保留率 ($W_1/W_0 \times 100$)。

(V) 環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之DSC硬化性分析

使用儀器為Perkin-Elmer DSC-7熱示差掃描卡量儀(Differential scanning calorimeter; DSC)，樣品盤為鋁盤，環境氣體為氮氣，試驗時採用動態熱掃描模式。取計算量環氧樹脂、酚液化柳杉及TETA迅速攪拌使混合均勻，取約5~10 mg試料於樣品盤，密封，精秤。將樣品盤置於DSC加熱槽，以10°C/min之升溫速度進行加熱，熱掃描溫度範圍30~160°C。

(VI) 聚摻合樹脂之膠合試驗

以規格為 26 × 2.5 × 1.0 cm³ 之台灣赤楊 (*Alnus japonica*; Formosan alder) 為膠合用木條，佈膠時採雙面佈膠，每一膠合層佈膠量 200 g/m²。以冷壓鈹加壓，壓力 15 kgf/cm²，加壓時間 24 h。依 CNS 5809 號「黏着劑之抗剪強度測定法(壓縮負荷法)」標準將膠合木條裁切為膠合剪斷試驗片，膠合剪斷面積 2.5 cm × 2.5 cm，並以萬能強度試驗機測定其壓縮剪斷膠合強度，測定時載重速度 1 mm/min，測試時依試片前處理條件測定其常態、溫水浸水(60°C水浸漬 3 h，常溫水 1 h，濕潤狀態下)及反覆煮沸浸水(100°C水浸漬 4 h，60°C烘箱 20 h，100°C水浸漬 4 h，常溫水 1 h，濕潤狀態下)之壓縮剪斷膠合強度，試片重複 8 片。

III、結果與討論

(I) 酚液化柳杉之性質

本研究將柳杉木粉以酚為溶劑，HCl 及 H₂SO₄ 為催化劑進行液化處理。表 1 為兩種液化柳杉之性質，由表可知 LW-C 及 LW-S 兩種液化柳杉均為酸性產物，其殘渣率則分別為 3.9% 及 2.2%。而將液化柳杉加熱去除未反應酚後之不揮發分分別為 43.6% 及 56.9%，此數值均大於原反應系統中所添加柳杉木粉比例（分別為 23.3% 及 24.1%），顯示液化處理過程有部分酚與木材結合而形成酚-生質物衍生物（結合酚），致使其不揮發分增加（Alma et al., 1995；1996）。兩種液化柳杉比較則以 LW-S 大於 LW-C，此現象與李文昭等人（2006）之試驗結果相似。又 LW-C 及 LW-S 兩種液化柳杉之粘度分別為 4510 cps 及 7650 cps，其中 LW-S 之殘渣率雖較低，但有較高之粘度，推測為其中含有較多分子量較高之結合酚所致。

圖 1 為兩種液化柳杉之分子量分布圖，由圖顯示兩種液化柳杉有相似之分子量分佈，並可將其分子量分佈區分為兩個區域，其中低分子量側尖銳之波峰為未反應之自由酚，LW-S 此波峰之強度較小，顯示其中未反應之自由酚含量較少。而高分子量側之波峰則為降解之木材組成分及與酚

表 1、液化柳杉之性質

Table 1. Properties of liquefied *C. japonica*

| 液化柳杉 | 催化劑種類 | 殘渣率 (%) | 黏度 (cps) | pH | 不揮發分 (%) | 數量平均分子量 | 重量平均分子量 |
|------|--------------------------------|---------|----------|------|----------|---------|---------|
| LW-C | HCl | 3.9 | 4510 | 0.46 | 43.6 | 199 | 1328 |
| LW-S | H ₂ SO ₄ | 2.2 | 7650 | 0.51 | 56.9 | 215 | 1383 |

（II）環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之膠化特性

環氧樹脂使用時可透過架橋硬化劑或催化劑促使環氧基進行開環聚合，並在各樹脂分子鏈間形成三次元網狀結構之硬化樹脂。其中架橋硬化劑除參與反應外，並成為硬化樹脂高分子結構的一部分（Goulding, 2003）。TETA 為室溫硬化環氧樹脂常用之架橋硬化劑，其硬化過程為一放熱反應。表 2 為不同硬化劑添加量之環氧樹脂及其混合液化柳杉之摻合樹脂在膠化過程之最高放熱溫度、膠化時間及完全硬化後樹脂丙酮溶出試驗之重量保留率。圖 2 以環氧樹脂/LW-C 摻合樹脂為例，顯示不同硬化劑添加量條件下，其樹脂液在膠化過程之溫度變化。由表 2 可知，對照組環氧

結合之衍生物，其分子量分布範圍寬廣，顯示其中存在不同降解程度之木材組成分及其衍生物。又由表 1 可知 LW-S 之平均分子量略大於 LW-C，此亦符合前述對 LW-S 有較高粘度及不揮發分之推論。

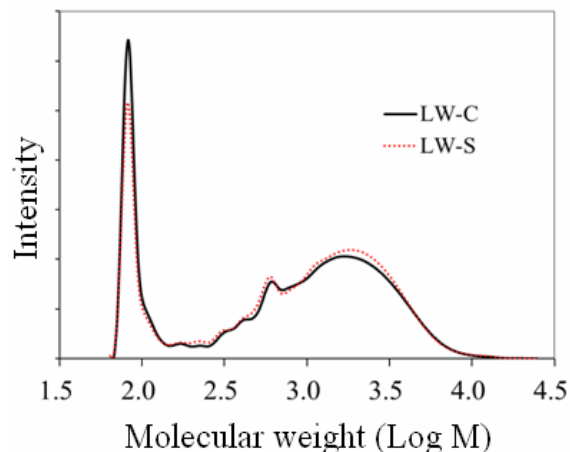


圖 1、液化柳杉之分子量分布圖。

Fig. 1. Molecular weight distribution of liquefied *C. japonica*.

樹脂隨硬化劑 TETA 添加量增加，其樹脂液在膠化過程之最高放熱溫度提高，膠化時間縮短，且完全硬化後樹脂溶出試驗之重量保留率增大，此現象與吳秋昌和李文昭（2008a）所得結果相似。而混合 LW-C 及 LW-S 之摻合樹脂亦有相同之趨勢，顯示增加硬化劑添加量除可促進架橋反應進行外，並可提高完全硬化後樹脂高分子化之架橋程度。而與對照組環氧樹脂比較，摻合樹脂之最高放熱溫度明顯較高，膠化所需時間則較短，此可能因酚液化柳杉中存在之芳香環結構與胺硬化劑產生協同作用，進而提高胺硬化劑對架橋反應之促進效果所致（Gao and Yu, 2003; Wu and Lee, 2010a）。兩種液化柳杉比較，混合 LW-S 之摻合樹

脂之放熱峰溫度明顯較高，而在硬化劑添加量 10 及 12 phr 條件下之膠化時間則較短。而與對照組環氧樹脂比較，完全硬化後摻合樹脂丙酮溶出試驗之重量保留率較低，此可能因液化柳杉為一複雜混合物，其中含有部分無法參與反應之組成分所致 (Zou et al., 2009)。然其重量保留率仍大於原環氧樹脂在摻合樹脂中所佔有比例，以添加量 10 phr 硬化劑為例，環氧樹脂之丙酮溶出重量保留率為 85%，而混合 LW-C 及 LW-S 之摻合樹脂分別為 80.2% 及 79.3%，僅較純的環氧樹脂分別降低 4.8% 及 5.7%，顯示有相當比例之液化柳杉參與環氧樹脂之高分子化架橋反應。

(III) 環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之 DSC 熱硬化性分析

Barral et al. (2000) 曾指出環氧樹脂添加胺硬化劑之硬化反應為一種自催化行為 (Autocatalytic behavior)。本研究進一步利用 DSC 動態熱掃描模式分析不同硬化劑添加量之摻合樹脂之硬化行為。圖 3A 及圖 3B 分別為環氧樹脂與 LW-C 及 LW-S 兩種液化柳杉所調配摻合樹脂之 DSC 熱流變化圖，由圖顯示各摻合樹脂在熱掃描過程均出現架橋反應之放熱峰。表 3 為利用其放熱峰分析所得相關參數，其中對照組環氧樹脂起始硬化反應之 Onset 溫度及最快速反應之 Peak 溫度分別為

55°C 及 85°C，反應過程之放熱量 198.4 J/g。而混合液化柳杉之摻合樹脂之 Onset 溫度及 Peak 溫度略向低溫側偏移，顯示較高之反應性，然反應放熱量則較小，顯示摻合樹脂在硬化過程所進行之架橋反應程度較低，此亦可說明前述硬化摻合樹脂溶出試驗重量保留率較低之原因。

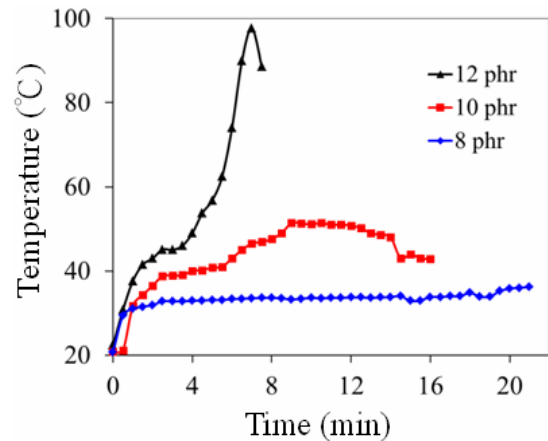


圖 2、不同硬化劑添加量摻合樹脂膠化過程之溫度變化 (環氧樹脂/LW-C)。

Fig. 2 Variation in temperature of blended resins prepared with different amounts of hardener during curing (Epoxy resin/LW-C).

表 2、環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之膠化特性

Table 2. Curing behaviors of epoxy resin blended with liquefied *C. japonica*

| 液化柳杉種類 | 硬化劑 (phr) | 最高放熱溫度 (°C) | 膠化時間 (min) | 重量保留率 ³ (%) |
|----------------|-----------|----------------|------------|------------------------|
| - ¹ | 8 | 32 | 28.5 | 84.7 |
| - | 10 | 43 | 21.0 | 85.0 |
| - | 12 | 48 | 18.0 | 99.0 |
| LW-C | 8 | 36 | 8.0 | 72.6 |
| LW-C | 10 | 51 | 8.0 | 80.2 |
| LW-C | 12 | 98 | 6.0 | 84.8 |
| LW-S | 8 | 74 | 9.5 | 68.9 |
| LW-S | 10 | 128 | 3.5 | 79.3 |
| LW-S | 12 | - ² | 2.5 | 80.9 |

¹ 對照組環氧樹脂。

² 膠化速度過快，無法測定。

³ 硬化樹脂丙酮溶出試驗。

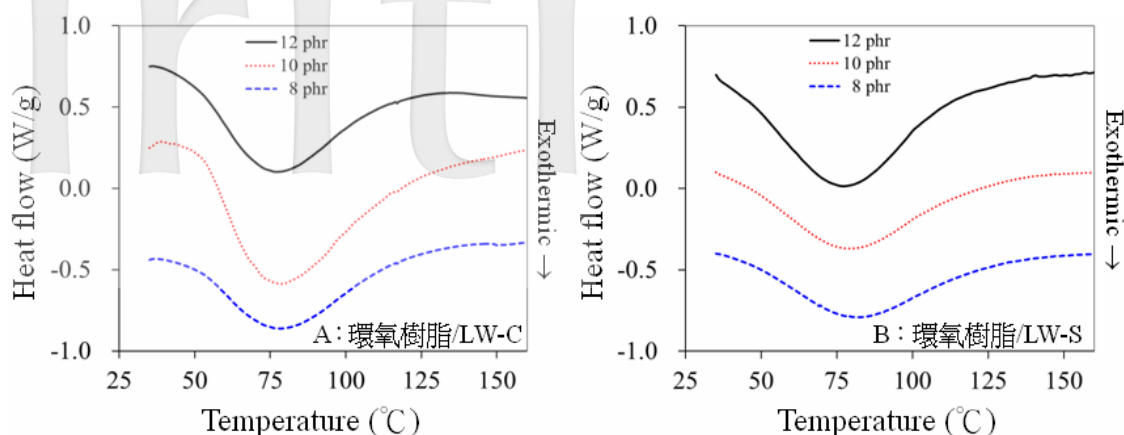


圖 3、環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之 DSC 圖。

Fig. 3. DSC curves of epoxy resin blended with liquefied *C. japonica*.

表 3、環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之 DSC 熱硬化性分析參數

Table 3. DSC thermo-setting parameters of epoxy resin blended with liquefied *C. japonica*

| 液化柳杉 種類 | 硬化劑 (phr) | Onset ² (°C) | Peak ² (°C) | 反應熱 (J/g) |
|----------------|--------------|----------------------------|---------------------------|--------------|
| - ¹ | 10 | 55 | 85 | 198.4 |
| LW-C | 8 | 53 | 79 | 67.4 |
| LW-C | 10 | 53 | 77 | 158.8 |
| LW-C | 12 | 51 | 76 | 105.4 |
| LW-S | 8 | 56 | 83 | 49.2 |
| LW-S | 10 | 50 | 81 | 57.0 |
| LW-S | 12 | 49 | 81 | 79.9 |

¹ 對照組環氧樹脂。

² Onset 及 Peak 分別為起始反應及最快速反應溫度。

兩種液化柳杉比較，在相同硬化劑添加條件下，混合 LW-C 之摻合樹脂之放熱峰 Peak 溫度較低，且硬化過程之放熱量較大，顯示其在硬化過程進行較大程度之架橋反應。而混合 LW-S 者其放熱峰 Peak 溫度偏向高溫側，且反應放熱量明顯較小，此可能如前述混合 LW-S 之摻合樹脂在加入硬化劑後快速發生架橋反應，並使其分子量提高，分子活動性降低，致使其 Peak 溫度向高溫側偏移，且過早形成之局部三次元結構將妨礙進一步架橋反應之進行，故反應熱偏低 (Pérez et al., 2011)。不同硬化劑添加量比較，混合 LW-C 之摻合樹脂隨硬化劑添加量增加，其放熱峰之 Onset 溫度及 Peak 溫度向低溫側偏移，但硬化反應熱則以硬化劑添加量 10 phr 者較大。混合 LW-S 之摻合樹脂亦有隨硬

化劑添加量增加，Onset 溫度及 Peak 溫度向低溫側偏移之現象，然其硬化反應熱則隨硬化劑添加量增加而提高，顯示增加小分子 TETA 硬化劑含量可使其進行較多之架橋反應。

(IV) 環氧樹脂/液化柳杉摻合樹脂之膠合性質

表 4 為環氧樹脂及不同硬化劑添加量摻合樹脂應用於木材膠合時之壓縮剪斷膠合強度，其中環氧樹脂之常態膠合強度 11.23 MPa，溫水浸水及反覆煮沸浸水之膠合強度則分別為 5.23 MPa 及 5.51 MPa。吳秋昌和李文昭 (2008b) 曾指出雙酚 A 型環氧樹脂添加 TETA 為硬化劑可常溫硬化，然就其硬化樹脂再加熱則可進一步促進其架橋反應。故前述反覆煮沸浸水膠合強度大於溫水浸水膠合強

度，推測為其膠合試材在 100°C 浸水及 60°C 乾燥之高溫處理過程進一步促進其架橋反應所致。

而混合 LW-C 之摻合樹脂具備良好之常態膠合強度，且其膠合強度可達 CNS 11031 號「結構用集成材」標準中對樹種區分編號第 1 類 9.6 MPa 之要求。但其浸水膠合強度則明顯較對照組環氧樹脂降低，然亦有經高溫處理之煮沸浸水膠合強度大於溫水浸水膠合強度之現象。而其膠合強度則隨硬化劑添加量增加而提高，顯示增加硬化劑添加量可

使其膠合層之硬化樹脂有較高程度之架橋結構，進而提供較大之膠合強度。而混合 LW-S 之摻合樹脂其膠合強度低於混合 LW-C 者，且隨硬化劑添加量增加，其膠合強度明顯降低。此可能如前述膠化性分析所述，添加 LW-S 者膠化速度過快，硬化樹脂之架橋結構較不完整，且佈膠後膠液缺乏足夠時間對被木材膠產生適當滲透，故膠合強度較差，此現象在高硬化劑添加量條件下尤為明顯 (River et al., 1991)。

表 4、環氧樹脂與摻合樹脂之膠合強度

Table 4. Bonding strength of epoxy resin and various blended resins

| 液化柳杉 種類 | 硬化劑 (phr) | 壓縮剪斷膠合強度 (MPa) ² | | |
|----------------|--------------|-----------------------------|----------------|----------------|
| | | 常態 | 溫水浸水 | 反覆煮沸浸水 |
| - ¹ | 10 | 11.23±1.71 (100) | 5.23±0.92 (45) | 5.51±0.85 (60) |
| LW-C | 8 | 10.49±2.61 (70) | 2.16±0.64 (0) | 3.82±0.38 (20) |
| LW-C | 10 | 10.71±3.10 (45) | 2.59±1.36 (0) | 3.27±1.40 (5) |
| LW-C | 12 | 12.35±1.31 (100) | 2.76±1.32 (0) | 4.03±0.49 (10) |
| LW-S | 8 | 10.29±2.73 (25) | 0.16±0.12 (0) | 0.15±0.03 (0) |
| LW-S | 10 | 7.88±1.78 (10) | 0.91±0.65 (0) | 0.29±0.22 (0) |
| LW-S | 12 | 2.94±1.94 (0) | 0.00±0.00 (0) | 0.00±0.00 (0) |

¹ 對照組環氧樹脂。

² () 為木破率，單位%。

IV、結論

本研究將環氧樹脂與 LW-C 及 LW-S 兩種液化柳杉混合製備摻合樹脂，探討架橋硬化劑添加量對摻合樹脂硬化性及膠合性能之影響。由結果可知，摻合樹脂添加硬化劑 TETA 後之硬化過程為一放熱反應，隨 TETA 添加量增加，其樹脂液在硬化過程之最高放熱溫度提高，膠化時間縮短，且硬化樹脂溶出試驗之重量保留率增大。兩種液化柳杉比較則以混合 LW-S 者有較高放熱峰溫度，較短膠化時間，然溶出試驗之重量保留率較低。DSC 熱分析顯示摻合樹脂在熱掃描過程出現一個架橋反應之放熱峰，與對照組環氧樹脂比較，摻合樹脂之 Onset 溫度及 Peak 溫度略向低溫側偏移，然反應放熱量則較小。兩種液化柳杉所製備摻合樹脂比較，在相同硬化劑添加條件下，混合 LW-C 者有較大程度之架橋反應，且以硬化

劑添加量 10 phr 者有較大之反應熱。混合 LW-S 者則隨硬化劑添加量增加，硬化反應熱增大。將摻合樹脂應用於木材膠合時，混合 LW-C 者之常態膠合強度可達 CNS 11031 號標準之要求，且其膠合強度隨硬化劑添加量增加而提高。混合 LW-S 者之膠合強度則隨硬化劑添加量增加而降低。

V、參考文獻

1. 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。
2. 吳秋昌、李文昭 (2008a) 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。
3. 吳秋昌、李文昭 (2008b) 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
4. 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。林學季刊 39(4):517-530。
 5. 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。
 6. 阮幼梅、李文昭 (2009) 多元醇液化柳杉木材及樹皮之性質及其在硬質 PU 發泡體製造之應用。中華林學季刊 42(1):137-150。
 7. 高毓斌、吳秋昌、張國峻、李文昭 (2009) 酚液化相思樹-甲醛製備 Novolak 型酚樹脂之反應特性及其所製造成型板之性質。中華林學季刊 42(3):421-433。
 8. 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。
 9. Alma, M. H. and M. A. Basturk (2006) Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinifera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. Ind. Crop. Prod. 24:171-176.
 10. 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.
 11. 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 50:85-90.
 12. 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. J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. 38:351-361.
 13. Chen, F. and Z. Lu (2009) Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. J. Appl. Polym. Sci. 111:508-516.
 14. Gao, Y. and Y. Yu (2003) The synergistic effect of dicyandiamide and resorcinol in the curing of epoxy resins. J. Appl. Polym. Sci. 89:1869-1874.
 15. 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.
 16. Kobayashi, M., Y. Hatano and B. Tomita (2001) Viscoelastic properties of liquefied wood/epoxy resin and its bond strength. Holzforschung 55:667-671.
 17. 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.
 18. Lin L, S. Nakagame, Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (2001a) Liquefaction mechanism of β -O-4 lignin model compound in the presence of phenol under catalysts. Part 2. Reaction behavior and pathways. Holzforschung 55:625-630.
 19. Lin, L., Y. Yao and N. Shiraishi (2001b) 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.
 20. Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi (2004) Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis. Carbohydr. Polym. 57:123-129.
 21. Pan, H. (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. Renew. Sust. Energ. Rev. 15:3454-3463.
 22. Pérez, J. M., F. Rodríguez, M. V. Alonso and M. Oliet (2011) Time-temperature-transformation cure diagrams of phenol-formaldehyde and lignin-phenol-formaldehyde novolac resins. J. Appl. Polym. Sci. 119:2275-2282.
 23. River, B. H., C. B. Vick and R. H. Gillespie (1991) Wood as an adherend. In: J. D. Minford (Ed), Treatise on Adhesion and Adhesives. Volume 7. Marcel Dekker Inc., New York, pp.114-115.
 24. Wang, T., L. Zhang, D. Li, J. Yin, S. Wu and Z.

- Mao (2008) Mechanical properties of polyurethane foams prepared from liquefied corn stover with PAPI. *Bioresour. Technol.* 99:2265-2268.
25. 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. *J. Appl. Polym. Sci.* 99:580-588.
26. 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*. *J. Appl. Polym. Sci.* 116: 2065-2073.
27. 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*. *Polym. J.* 42:711-715
28. 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 Sci. Technol.* 45:559-571.
29. Xie, T. and F. Chen (2005) Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product. *J. Appl. Polym. Sci.* 98:1961-1968.
30. Zou, X., T. Qin, L. Huang, X. Zhang, Z. Yang and Y. Wang (2009) Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcohol solvents. *Energy Fuels* 23:5213-5218.