

木質剩餘資材應用於木材膠合劑製造之初探

陳盈全^{1*}

前言

近年來，全球氣候變遷日趨嚴重，世界各國對於氣候變遷議題的關注度越來越高，為了減緩氣候變遷所帶來的災害衝擊，全球已有130多個國家提出「2050淨零排放」的宣示與行動。為呼應此一全球趨勢，臺灣也於111年公布了「臺灣2050淨零排放路徑及策略總說明」及「12項關鍵戰略行動計畫」，展現臺灣邁向淨零排放目標的決心，12項關鍵戰略行動之一有關自然碳匯行動計劃中增加森林碳匯為其中一項戰略，又分為增加森林面積、加強森林經營管理、提高國產材利用等三個策略來執行，顯見森林是地球上最重要的碳匯之一，樹木可吸收大氣中的二氧化碳，藉由光合作用轉化為所需要的養分並轉變為碳水化合物固定在樹木體內，再經過長時間木質化的累積，就此形成木材。因此，若將木材製成木製產品，

就能將碳持續固定在其中，減緩以二氧化碳形式回到大氣的速度，對環境保護及減緩全球暖化均有正面效益。

現階段鑒於生態保育意識高漲及森林資源的短缺，大徑木的來源不足，為能使木材之利用率提高，以及木質材料的永續供給，使用中小徑木或木材加工後所剩之廢料為原料，利用膠合劑將這些原料加以結合製成各種形式的木質材料，如合板、粒片板或纖維板等已是常見的木質板材形式（圖1及圖2）。而製造這些木質板材所用到的膠合劑除佔製造成本中相當高之比重，且為利用石化原料所合成而得，生產過程產生大量之碳排放。因此，在兼顧經濟利益、減碳排及增碳匯之前提下，如何將木質剩餘資材應用於業界最常使用的尿素甲醛膠合劑製造，初步探討能無損膠合劑基本性質、降低製造成本與增加碳匯之可能。



圖1 使用膠合劑製作之木質粒片裝飾層板 (陳盈全 攝)

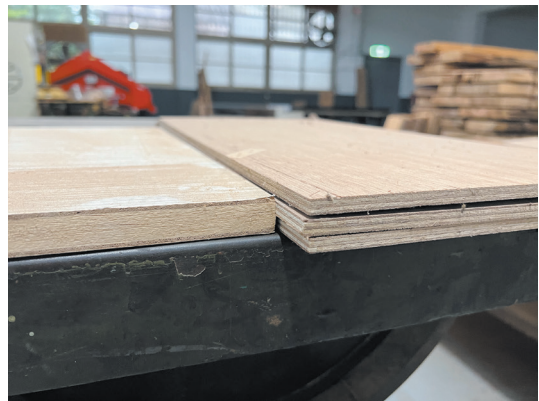


圖2 使用膠合劑製作之木質合板與木心夾板 (陳盈全 攝)

¹ 林業試驗所森林利用組

* 通訊作者 (ycchen1209@tfri.gov.tw)

尿素甲醛膠合劑

尿素甲醛膠合劑為目前木材工業上使用最為廣泛之膠合劑，根據CROW的聚合物資料庫數據，全球每年生產超過100萬噸的尿素甲醛樹脂應用於各種領域，木材工業就消耗了超過70%的量，顯見木材工業對尿素甲醛膠合劑的巨大需求。

尿素甲醛膠合劑加工在硬化前期為水溶性，操作容易且常態膠合力高，硬化後之膠合層無色，不污染木材表面，又可應用於熱壓或加入硬化劑於常溫硬化，且價格較為低廉等優點。但是尿素甲醛膠合劑硬化後之膠合層有抗老化性差、缺乏耐水性、耐候性等缺點，故僅能做為二級合板或室內用材膠合時之膠合劑。但是在考量整體生產成本與優缺點之情況下，尿素甲醛膠合劑在木材膠合劑市場中仍具有不可取代之地位，尤以室內用合板、粒片板等使用為多。

尿素甲醛膠合劑雖具有價格低廉、加工方便、常溫硬化等優點，但是性質仍有進一步改善的需求，前人研究改良的方式多藉



圖3 製材廠製材過程所產生無法使用的樹皮削屑剩餘材料，下場可能是丟棄或焚燒(陳盈全 攝)

由添加三聚氰胺進去混合或共聚合，目的在改善耐水性和膠合強度，然而因為添加三聚氰胺後，膠合劑必須加熱才能硬化完全，反而失去尿素甲醛膠合劑可常溫硬化之一大優點。也有學者將酚類化合物應用於尿素甲醛膠合劑的改良，在酚與尿素之莫耳比相同的條件下，其膠合強度可達到一級合板之標準。亦有研究添加間苯二酚或使用二次尿素添加法來製造尿素甲醛膠合劑，相較傳統製造方法，可獲得強度較佳、耐久性較優之膠合性，顯見改良尿素甲醛膠合劑是業界眾所期盼的目標之一。

樹皮萃取物之特性

樹皮可歸類為木質剩餘資材的一種，是指製材過程中所產生的且未被完全利用的木質資源，例如製造家具、建築材料等過程中產生的木屑、木塊、削料、帶皮切邊材等。這些木質材料如果不加以利用，堆置任其自然腐朽或焚燒，不僅會對環境造成污染，也會使木質材料中的碳元素形成二氧化碳溫室氣體回到大氣(圖3及圖4)。因此如何將剩餘木



圖4 製材廠製材過程所產生大量無法使用的廢材、邊皮材等剩餘材料，任其堆疊腐壞(陳盈全 攝)

質材料進行有效的運用，是值得進一步深入研究的課題。

近年來為了降低對石化原料的使用，再生性資源也常被研究成為替代原料，例如植物體中的單寧成分，單寧廣泛存在於木材、樹皮、葉或其他部位之中，可藉由萃取方式來獲得，其中又以樹皮的含量最多，其主成分為黃酮類單元體 (Flavonoid unit) 所聚合而成的多元酚聚合物，其化學結構可區分為加水分解型單寧 (Hydrolysable tannin) 及縮合型單寧 (Condensed tannin) 兩大類，前者與甲醛之反應性不足，無法直接做為膠合劑使用，多應用為膠合劑之添加物。而縮合型單寧則為C₆-C₃-C₆之黃酮類單元體 (A-C-B環) (圖5A) 所構成之聚黃酮類化合物 (Polyflavonoid) (圖5B)

，黃酮類單元體之A環結構類似間苯二酚或間苯三酚，此A環與甲醛具備高度之反應性 (圖5C)，故可考慮作為製造木材膠合劑所需之原料。且因其具有酚類化合物之特性，亦可考慮用來改善尿素甲醛膠合劑的性質。

至今已有多項將單寧應用於製造木材膠合劑的研究，諸多研究以單寧膠合劑為主體，再各自與酚樹脂、間苯二酚樹脂、尿素樹脂或三聚氰胺樹脂進行混合製造膠合劑；或是探討臺灣產樹種之樹皮成分分析及其在膠合劑上之應用；或探討相思樹樹皮萃取物之膠合性質；或探討不同萃取法所得之單寧其性質之差異及其在膠合劑上之應用。將前人之研究歸納分析，尚未有應用樹皮萃取物與尿素、甲醛進行共聚合反應以改善尿素甲醛

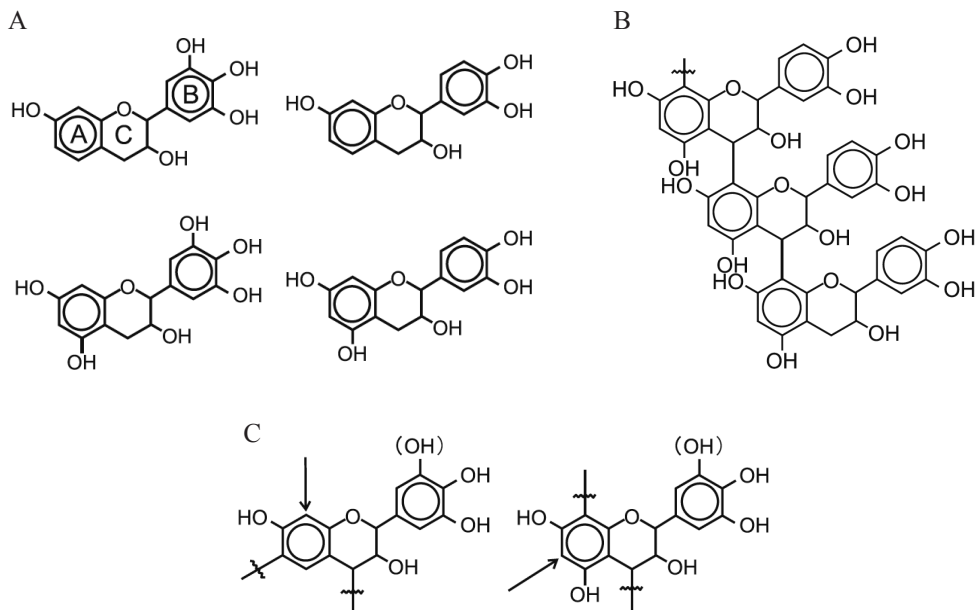


圖5A 黃酮類單元體之基本結構；B 聚黃酮類化合物之構造圖；C 黃酮類化合物A環可與甲醛反應之位置 (Pizzi)

膠合劑性質的研究，是為本文研究之動機。

樹皮萃取物-尿素-甲醛膠合劑的合成

參照前人的研究可知多種木材樹皮種類與多種不同萃取方法之比較結果，選用兩種常用國產木材相思樹和杉木之樹皮，各進行1%氫氧化鈉 (NaOH) 和100°C熱水萃取所得之萃取物。

樹皮萃取物-尿素-甲醛膠合劑的合成以尿素 (U) 1 莫耳 (mole)、甲醛 (F) 1.6 莫耳為計量基礎，並將其中部分尿素以萃取物取代，萃取物對尿素的取代量為重量比30%，其合成條件如表1所示。合成時依反應條件不同分為三個階段。第一階段為尿素與甲醛之加成反應，取尿素與相當於F/U莫耳比為1.6之甲醛，於pH值8.5、溫度85°C之反應條件下進行加成反應15 min使形成羥甲基尿素。第二階段為羥甲基尿素之縮合反應，將第一階段反應液之pH值調整至4.5-5，並在85°C下進行縮合反應，依所設定之合成條件不同，其縮合時間分別為0、20和40 min。第三階段為萃取物-尿素-甲醛之共聚合反應，將取代尿素重量30%之萃取物以蒸餾水調成40%之溶液，再與剩餘的甲醛一起加入經第二階段縮合反應後的尿素甲醛預聚物或未經第二階段縮合反應的羥甲基尿素，常溫下攪拌使混合均勻，隨後將整個反應系統的pH值調到設定值，於溫度90°C下進行共聚合反應，期間每隔一固定時間取樣測粘度變化。第三階段pH設定為10-11者直接冷藏備用，pH設定為4.5-5者，則以0.5 N NaOH 調整pH值至7.5冷藏備用。

合成時各共聚合樹脂第一階段之反應條件皆相同，第二階段之縮合反應有時間長短

之變化，以及未進行此階段反應者，第三階段共聚合反應則有不同酸鹼值反應環境。又依萃取物種類不同，樹皮萃取物-尿素-甲醛膠合劑可分為相思樹1%NaOH萃取物之共聚合樹脂 (AS-1-AS-7)、相思樹熱水萃取物之共聚合樹脂 (AW-1-AW-4)、杉木1%NaOH萃取物之共聚合樹脂 (CS-1-CS-4)、杉木熱水萃取物之共聚合樹脂 (CW-1-CW-4) 等四大類。

樹皮萃取物-尿素-甲醛膠合劑的性能評估

透過表1的合成條件共產生了20種膠合劑，為了檢驗透過添加樹皮萃取物取代部分尿素原料，對一般木工常用的尿素甲醛膠合劑的基本性質與性能是否有改善，使用柳桉單板壓製三層合板，依CNS 1349之標準規定將各試驗合板裁切為試片，測定其常態、溫水浸水及沸水浸水的合板引張抗剪膠合強度及木破率。

表2為各合成條件之樹皮萃取物-尿素-甲醛膠合劑合板的膠合強度，由表中可看出各條件的膠合劑之合板常態膠合強度均為優良，皆符合CNS 1349標準中對合板常態膠合強度之要求。使用熱水萃取物為原料的膠合劑其合板常態膠合強度明顯優於使用鹼萃取物者，其中AW-3、AW-4、CW-3、CW-4共聚合樹脂之合板常態膠合強度甚至優於一般的尿素甲醛膠合劑，樹種之差異則對其共聚合樹脂之常態膠合強度之影響不明顯。而各膠合劑的合板溫水浸水膠合強度明顯受萃取物之萃取方法所影響，使用熱水萃取物為原料的膠合劑其合板之溫水浸水膠合強度明顯優於使用鹼萃取物者，其中AW-3、AW-4、

表1 樹皮萃取物-尿素-甲醛膠合劑的合成條件

| 樹皮種類 | 萃取液 | 第一階段 脛甲基化反應 | | | | 第二階段 脛甲基尿素縮合反應 | | | 第三階段 UBF共聚合反應 | | | 樹脂代號 | | | | | |
|------|------------|----------------|-------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------|----|-------|----|-----|------|
| | | U/F (mol) | pH | 反應 溫度 (°C) | 反應 時間 (min) | pH | 反應 溫度 (°C) | 反應 時間 (min) | pH | 反應 溫度 (°C) | 反應 時間 (min) | | | | | | |
| 相思樹 | 1% NaOH | 1/1.6 | 8.5 | 85 | 15 | -- | -- | -- | 10-11 | 90 | 180 | AS-1 | | | | | |
| | | | | | | 4.5-5 | 85 | 20 | 10-11 | 90 | 180 | AS-2 | | | | | |
| | | | | | | 4.5-5 | 85 | 40 | 10-11 | 90 | 180 | AS-3 | | | | | |
| | | | | | | 4.5-5 | 85 | 20 | 10-11 | 90 | 360 | AS-4 | | | | | |
| | | | | | | -- | -- | -- | 4.5-5 | 90 | 30 | AS-5 | | | | | |
| | | | | | | -- | -- | -- | 4.5-5 | 90 | 60 | AS-6 | | | | | |
| | | | | | | -- | -- | -- | 4.5-5 | 90 | 90 | AS-7 | | | | | |
| | 熱水 | 1/1.6 | 8.5 | 85 | 15 | -- | -- | -- | 10-11 | 90 | 180 | AW-1 | | | | | |
| | | | | | | 4.5-5 | 85 | 20 | 10-11 | 90 | 360 | AW-2 | | | | | |
| | | | | | | 4.5-5 | 85 | 40 | 10-11 | 90 | 120 | AW-3 | | | | | |
| | | | | | | -- | -- | -- | 4.5-5 | 90 | 150 | AW-4 | | | | | |
| | | | | | | 1% NaOH | 1/1.6 | 8.5 | 85 | 15 | -- | -- | -- | 10-11 | 90 | 180 | CS-1 |
| | | | | | | | | | | | 4.5-5 | 85 | 20 | 10-11 | 90 | 180 | CS-2 |
| | | | | | | | | | | | 4.5-5 | 85 | 40 | 10-11 | 90 | 180 | CS-3 |
| -- | -- | -- | 4.5-5 | 90 | 210 | | | | | | CS-4 | | | | | | |
| 熱水 | 1/1.6 | 8.5 | 85 | 15 | -- | -- | -- | 10-11 | 90 | 180 | CW-1 | | | | | | |
| | | | | | 4.5-5 | 85 | 20 | 10-11 | 90 | 180 | CW-2 | | | | | | |
| | | | | | 4.5-5 | 85 | 40 | 10-11 | 90 | 120 | CW-3 | | | | | | |
| | | | | | -- | -- | -- | 4.5-5 | 90 | 75 | CW-4 | | | | | | |
| -- | -- | 1/1.6 | 8.5 | 85 | 15 | 4.5-5 | 85 | 40 | -- | -- | -- | UF | | | | | |

表2 樹皮萃取物-尿素-甲醛膠合劑的合板膠合強度

| 樹脂種類 | 填充劑添加量 (%) ¹ | 粘度25°C (cps) | 熱壓溫度 (°C) | 膠合強度 ² (kgf/cm ²) | |
|------|-------------------------|--------------|-----------|--|-----------|
| | | | | 常態 | 溫水浸水 |
| UF | 10 | 1,500 | 110 | 15.7 (35) | 10.2 (16) |
| AS-1 | 15 | 3,800 | 150 | 9.4 (5) | 0 |
| AS-2 | 10 | 1,250 | 150 | 10.6 (5) | 2.0 (0) |
| AS-3 | 10 | 1,750 | 150 | 12.8 (15) | 4.6 (0) |
| AS-4 | 5 | 2,800 | 150 | 10.0 (5) | 2.2 (0) |
| AS-5 | 15 | 4,000 | 150 | 10.9 (15) | 2.9 (0) |
| AS-6 | 15 | 4,200 | 150 | 14.2 (25) | 4.9 (0) |
| AS-7 | 10 | 1,000 | 150 | 13.8 (30) | 7.0 (0) |
| AW-1 | 10 | 550 | 150 | 14.0 (9) | 6.2 (0) |
| AW-2 | 10 | 4,500 | 150 | 13.6 (24) | 7.3 (0) |
| AW-3 | 5 | 2,300 | 150 | 21.2 (54) | 11.9 (7) |
| AW-4 | 5 | 2,200 | 150 | 19.3 (42) | 11.4 (9) |
| CS-1 | 15 | 9,000 | 150 | 8.5 (3) | 0 |
| CS-2 | 10 | 4,600 | 150 | 10.5 (2) | 0 |
| CS-3 | 10 | 4,500 | 150 | 8.9 (0) | 0 |
| CS-4 | 10 | 4,500 | 150 | 15.8 (10) | 7.8 (1) |
| CW-1 | 10 | 2,000 | 150 | 14.2 (0) | 5.0 (0) |
| CW-2 | 10 | 1,850 | 150 | 13.7 (5) | 9.7 (0) |
| CW-3 | 5 | 1,150 | 150 | 16.8 (35) | 11.4 (0) |
| CW-4 | 5 | 850 | 150 | 18.7 (50) | 12.5 (1) |

¹ 填充劑為相思樹木粉 (>200mesh)

² 所有條件膠合劑之合板沸水浸水膠合強度皆為0

CW-3、CW-4之溫水膠合強度甚至優於一般尿素膠合劑，而樹種之差異對其溫水浸水膠合強度之影響不明顯。所有合成膠合劑所製備合板之沸水浸水膠合強度均未達一級合板之標準，其膠合試驗片於沸水浸水試驗時，皆散開而無法進行下一步之膠合強度測定。

由以上結果可知使用樹皮之熱水萃取物取代膠合劑中30%的尿素用量，在經第二階段40 min縮合反應，於鹼性進行第三階段共聚合反應所得之AW-3、CW-3，不經第二階段反應而直接於酸性下進行第三階段共聚合反應所得之AW-4、CW-4其合板之常態及溫水浸水膠合強度皆優於尿素甲醛樹脂，顯示添加熱水萃取物，並於適當之合成條件下進行反應，對一般尿素甲醛膠合劑之耐水性具有改善之效果，可使再生性資源得到有效之利用。

結語

長期以來，世界文明及科技發展高度與石油大量使用相關，但石油為非再生性資源，終有耗盡之時；又石油主要為碳、氫、氧之組成物質，將其開採利用後，部分碳將藉由各種型態轉化為二氧化碳大量排放，造成地球之溫室效應，導致全球之氣候變遷，目前已備受全球各國高度重視，各國政府和企業紛紛投入大量資源進行環保技術的研究和應用。而傳統的木材膠合劑主要使用石化原料製作而成，生產過程產生大量的碳排放對環境造成嚴重的污染，相對地，樹木為地球上蓄積量最豐富，且具備再生性特質之天然資源，在其成長過程中會吸收大氣中的二氧化碳，並將其轉化為構成植物體的元素，因此具備最佳之固碳效果；如能將木質材料有

效利用並長久保存，並取代部分石化原料之使用，可將碳元素固定減少返回大氣碳循環中。因此，運用剩餘木質材料減少木材膠合劑石化原料使用是一個具有重要意義的研究方向。

尿素甲醛膠合劑具有售價低廉、常態膠合力強、水溶性操作方便及常溫加硬化劑即可硬化等優點，而在木材工業領域中廣泛大量地使用，本文使用相思樹與杉木的樹皮萃取物取代尿素甲醛膠合劑部分尿素原料的使用，透過不同的合成條件製成木材膠合劑，並依據CNS規範進行膠合強度的性能評估，各條件的膠合劑之合板常態膠合強度均符合CNS 1349標準，其中4種條件合成的膠合劑之溫水膠合強度甚至優於一般尿素膠合劑，可見使用木質生物性資材替代石化原料的可能性。運用剩餘木質材料作為木材膠合劑的替代原料具有許多益處，減少對石化原料的需求，降低對石油等化石能源的依賴，減少二氧化碳等溫室氣體的排放，對環境更為友好。其次，從資源利用的角度來看，剩餘木質材料是一種廢棄資源，合理運用能夠實現資源的最大化利用並減少環境的汙染。此外，運用剩餘木質材料作為木材膠合劑的替代原料還具有經濟效益，因為剩餘木質材料通常具有較低的成本，可以降低生產成本，提高企業的競爭力。希冀未來可實現木材膠合劑的綠色化和可循環利用，為我們的地球貢獻一份力量。♻️