

生質物材料應用於環氧樹脂製造

◎國立中興大學森林學系·吳秋昌、傅馨慧、李文昭

前言

石油提煉所得產物廣泛應用於燃料用油、動力用油及各類石化工業的基礎原料，近年由於科技日新月異，帶動石化工業及交通運輸業蓬勃發展，對石油之需求逐年增加，然石油為一非再生性天然資源，在過度開採下天然石油資源瀕臨涸竭，且石油在開採、提煉及產品使用過程中產生之污染及溫室氣體，均會對自然生態環境造成影響，致使氣候變遷及全球暖化，因此，尋求可替代資源為一重要之課題。

木質材料及其他生質物(Biomass)為地球上蓄積量豐富，且具備再生性特質之資源，在適當的計畫經營及利用下，其資源能永續地供應人類所需。由於木質材料為固體型態，以往對其應用多直接利用機械裁切，並加工製成建材、家用板材及家具用材，或藉由膠合將其製作成各類木質板材。然木質材料為纖維素、半纖維素及木質素等有機高分子所構成，其組成要素主要為碳、氫及氧，若能將其轉化成液體型態，進而取代部分石化原料，則其應用領域將更廣泛而有效。

木質材料之液化處理

木質材料之液化為將其整體由固體態轉換成液體態的一種技術，早期多偏重於直接對木質材料進行熱裂解處理，或將其與溶劑混合後，在高溫、高壓下進行液化處理，而其產物多應用於能源資材或有機物化學資源，但此類處理方式之收率低、能源需求

高，且設備成本昂貴，實用性有限；近年以來，藉由酸催化劑之添加使溶劑液化處理可於常壓、較低溫下即可完成。目前較常被應用之液化溶劑有酚(Phenol)及多元醇(Polyhydric alcohol)兩大類，此酸催化劑有助於將木質材料之組成分在液化過程降解及分解成較小的分子，進一步與液化溶劑結合而形成衍生物，並使其溶解於其餘溶劑之中；其中以酚為溶劑者，其液化產物多應用於酚樹脂(Phenolic resins)合成，而以多元醇為溶劑者，其液化產物多與異氰酸鹽化合物反應而應用於聚胺基甲酸酯樹脂(Polyurethane resins)相關產物之製造。然由於木質材料之液化產物為多羥基化物，因此具備做為環氧樹脂(Epoxy resin)合成原料之潛力。

環氧樹脂簡介

環氧樹脂泛指分子結構中具有環氧基(Epoxy group)的合成樹脂，藉由不同化學組成結構環氧樹脂與不同種類架橋硬化劑之搭配可提供多變之性能，其具有硬化收縮小、機械强度高、耐水、耐藥品、耐磨耗性佳、膠合對象廣泛、儲存安定性佳、對填充物容許量大及電絕緣性良好等諸多優點，乃目前被廣泛應用之高分子材料，常用於膠合劑、塗料、發泡體、成型材料等產品之製備，並可用於電絕緣體、電子產品、建築及土木工程等用途。然環氧樹脂有價格昂貴之缺點，若能利用再生性之木質材料替代石化資源而做為環氧樹脂製備之原料來源，必可降低其原料成本，且可拓展木質材料之應用領域。

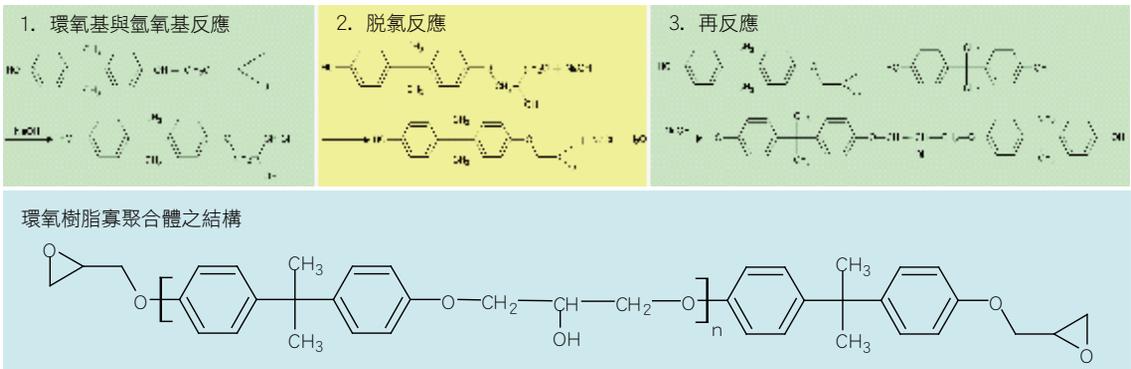


圖1 雙酚A系環氧樹脂之合成反應

環氧樹脂依其組成分不同，可區分為雙酚A型及非雙酚A型兩大類，其中雙酚A型環氧樹脂(Diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBA)主要由雙酚A與環氧氯丙烷反應而得，合成過程中環氧氯丙烷之環氧基先與雙酚A之羥基反應而開環，隨後藉由NaOH之作用使其分子末端脫氯閉環而再形成環氧基，此再形成之環氧基隨後不斷地逐步聚合而成環氧樹脂寡聚合體(圖1)。其結構上之芳香環可提供硬化樹脂之耐熱性與強韌性，烷鏈段則有助樹脂之柔軟性，而羥基則可提供合成反應時分子鏈成長及膠合時之親合性。環氧樹脂中環氧基之反應性高，其硬化反應主要藉環氧基行開環反應與酚、羧酸、酸酐及胺之化合物之活性氫及環氧化物形成架橋反應而成三次元網狀之熱固型樹脂。

環氧樹脂－液化木質材料摻合樹脂

表1為筆者以聚乙二醇/丙三醇混合液及酚為溶劑對柳杉(*Cryptomeria japonica*, Japanese cedar)及麻竹(*Dendrocalamus latiflorus* Munro, ma bamboo)進行液化處理所得液化產物之性質，其羥價在245.3至350.8之間，顯示

表1 液化木質材料之羥價

材種	液化溶劑	殘渣率(%)	羥價
麻竹	PEG-400/丙三醇	5.7	245.3
柳杉	PEG-400/丙三醇	0.7	330.0
柳杉	PEG-600/丙三醇	1.8	350.8
柳杉	酚	2.2	333.7

液化木質材料中具備許多羥基，此羥基包含木材組成分之羥基及液化溶劑之羥基；由於環氧樹脂之環氧基具備與羥基反應之能力，因此預期此液化木質材料具備與環氧樹脂進行反應之潛力。

將此液化產物與環氧樹脂混合並添加三乙基四胺為架橋硬化劑，此混合物會產生放熱反應並形成硬化樹脂，圖2為不同液化產物及不同混合比條件下其混合樹脂硬化過程之溫度變化，由圖2(A)環氧樹脂之硬化為一典型之放熱反應，在硬化劑加入後約5 min其溫度急速上升，最高放熱溫度可達120°C以上，添加20 part PEG-400液化柳杉者亦有相似之放熱行為，並於達最高溫時發生樹脂硬化之現象，惟其最高放熱溫度較環氧樹脂略低；而液化柳杉添加量40 part以上時此溫度變化趨於緩和，顯示過多的PEG液化柳杉添加量將

使其反應性降低；然圖2(D)利用酚液化柳杉為原料與環氧樹脂混合調配者，其硬化過程之溫度變化較環氧樹脂劇烈，在硬化劑添加後立即發生放熱現象，顯示其硬化之反應活性較混合多元醇液化木材者高。

圖3為PEG-400液化柳杉與環氧樹脂所調配摻合樹脂對木材之膠合強度，在液化柳杉添加量達60 part時其常態膠合強度仍可達100 kgf/cm²以上，惟液化柳杉添加量40 part以上時其反覆煮沸浸水之膠合強度降低；然若採用加熱硬化則可改善其膠合強度，圖4為膠合材於60°C及90°C烘箱中加熱硬化後之反覆煮沸浸水膠合強度，顯示在液化柳杉添加量達60 part時，將其膠合材置於90°C烘箱3 h使進行硬化反應可有效提升其反覆煮沸浸水膠合強度。

添加胺硬化劑之環氧樹脂，若再加入矽氧烷化合物，則此矽氧烷化合物可與胺硬化劑反應，釋出氫氣，而使環氧樹脂在硬化過程形成發泡體，此環氧樹脂為基質之發泡體屬於熱硬化型發泡體，具備質輕、機械抵抗

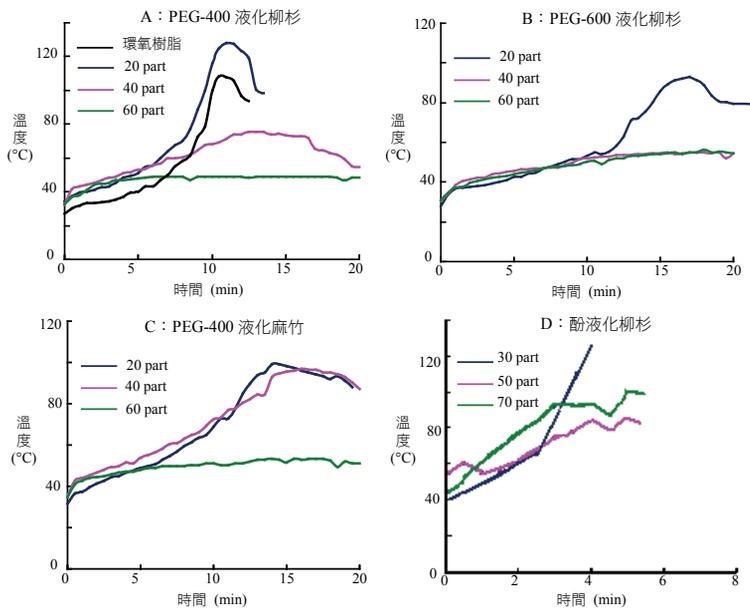


圖2 環氧樹脂－液化木竹材摻合樹脂硬化過程之溫度變化(環氧樹脂100 part)

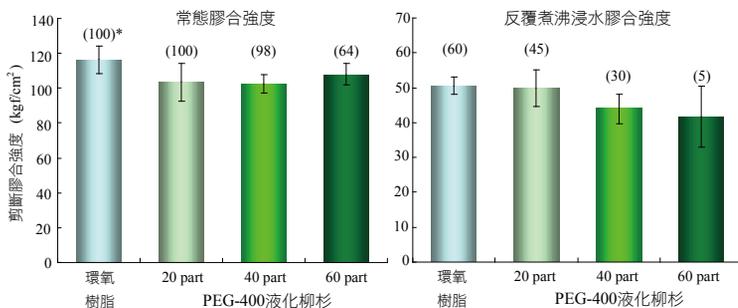


圖3 環氧樹脂－液化木材摻合樹脂之膠合強度(環氧樹脂100 part；()為木破率)

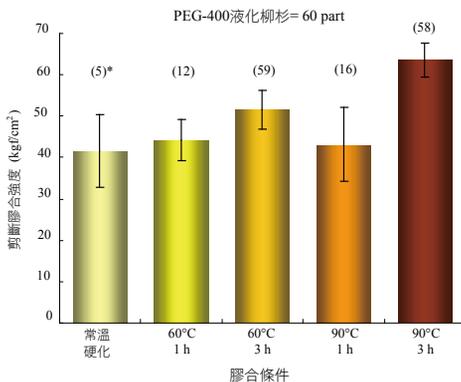


圖4 環氧樹脂－液化木材摻合樹脂之膠合強度(環氧樹脂100 part；()為木破率)

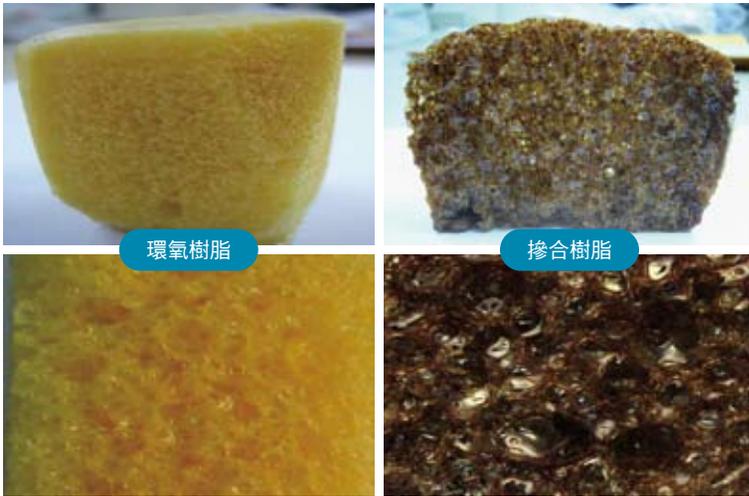


圖5 環氧樹脂及摻合樹脂發泡體之剖面圖(傅馨慧 攝)

力高、熱與化學穩定性佳、收縮率與吸水率低等諸多優點，因此廣泛應用在汽車工業、航空工業及建築工業等許多領域。圖5為環氧樹脂及摻合樹脂所製作發泡體之外觀圖及內部剖面圖，顯示添加液化木材之環氧樹脂亦可應用於發泡體製造，其所形成泡孔之尺寸較環氧樹脂大。圖6則環氧樹脂及添加酚液化柳杉之摻合樹脂所製作發泡體壓縮試驗之載重—變形圖，其中添加酚液化柳杉之環氧樹脂發泡體性質較剛硬，具有高強度、低變形量之特性，而環氧樹脂發泡體則具備較軟韌性質。

環氧樹脂—液化木質材料共聚合樹脂

前述摻合樹脂中液化木質材料乃在環氧樹脂硬化階段參與其硬化架橋反應，為使液化木材之組成分能充分與環氧樹脂間發生化學鍵結，筆者等嘗試於環氧樹脂合成時即將液化木材導入，並使其形成含有木材組成分之共聚合環氧樹脂。圖7為其共聚合樹脂合成方法示意圖，其中二階段法乃先使環氧氯丙烷與雙酚

A反應形成環氧樹脂預聚物，再導入液化木材，並追加環氧氯丙烷進行共聚合反應；而一階段法則利用酚/雙酚A混合物做為木材之液化藥劑，並將其液化產物直接與環氧氯丙烷反應製備共聚合樹脂。

所合成共聚合環氧樹脂添加架橋硬化劑後具備常溫硬化性，其硬化為一放熱反應，圖8則為此共聚合環氧樹脂在硬化過程之

溫度變化，當放熱溫度超過50°C時其樹脂液之黏度快速上升，並於約100°C時成為硬化成型物，而最高放熱溫度可達120°C以上。利用二階段法所製備共聚合環氧樹脂之硬化反應性與環氧樹脂相似，而以一階段法製備共聚合環氧樹脂時，採用液化時全量酚及酚/雙酚

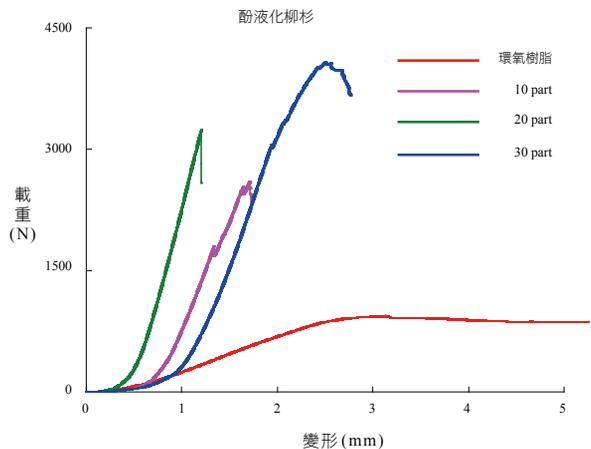


圖6 環氧樹脂及摻合樹脂發泡體之壓縮載重—變形圖



圖7 環氧樹脂-液化木質材料共聚合樹脂之合成方法示意圖

重量比為8/2或7/3之液化柳杉為原料者，其共聚合環氧樹脂在硬化過程之放熱行為與環氧樹脂相似。圖9為利用環氧樹脂及共聚合樹脂為原料所製作成型物之外觀，結果顯示兩者樹脂成型物之成型效果皆良好，而液化木質材料為原料所製備之環氧樹脂仍保有硬化收縮率低之特性。

結語

林木為森林中最主要的再生性有機體，在合理的撫育及伐採作業下，可永續地提供林木資源及各種林產物。現下面臨石油資源日漸短缺之困境，將林產資源藉由液化處理轉化成液體型態，則可提供高分子樹脂工業所需之原料，並可增進林木資源利用之廣泛性，亦可維持大氣環境中碳循環及固定之作用；而將其做為環氧樹脂之製備原料則可同時降低環氧樹脂之製造成本，此含有木材組成分之環氧樹脂可進一步應用於膠合劑、成型物及發泡體之製造，此發展將導向綠能及綠色化學之標的。♻️

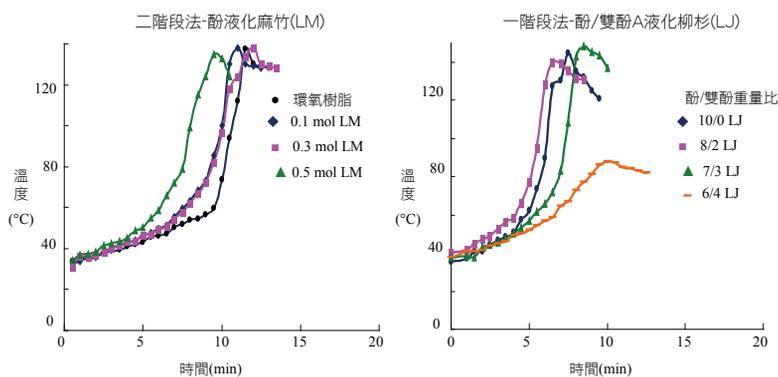


圖8 環氧樹脂-液化木質材料共聚合樹脂硬化過程之溫度變化

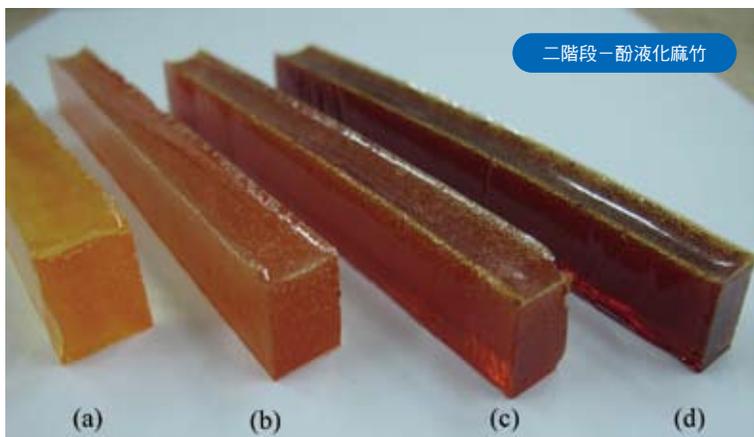


圖9 成型物之外觀(a：環氧樹脂；b-d：共聚合環氧樹脂)(吳秋昌 攝)