

# 木質材料溶劑液化處理及其在分子樹脂材料應用之開發

◎國立中興大學森林學系教授·李文昭

## 前言

石油為二十世紀人類生存及文明發展所倚賴之最重要資源，除提供能源資材外，藉由石化工業所衍生之加工產品更廣泛應用於各不同工業及民生產品領域，展望二十一世紀，石油資源仍將持續扮演重要初級資材供應者的角色。然石油為一非再生性資源，經人類長期、大量的開採利用，其蓄積量已日漸枯竭，且終有耗盡之日。近年來，隨原油價格不斷飆漲，已造成全球性恐慌，並影響各國之經濟成長。又石油主要為碳、氫、氧所構成的有機組成分之複雜混合體，將其由深藏之地底開採至地表，在加工過程、產品使用過程及廢棄產品處置過程均產生大量氣體，污染地球環境，且造成地表大氣環境中CO<sub>2</sub>濃度不斷增加，並產生嚴重的溫室效應，進而造成全球氣候變遷；近年來全球各地不斷因異常之氣候變化而導致許多嚴重的天災，並已危及部分地區人類的生存空間。因此，如何減量或限量利用石油資源以維護地球環境，及如何未雨綢繆尋找石油之替代資源，已為二十一世紀各國共同關切的最主要議題。

木質纖維素(Lignocellulose)為一具備再生性特質之天然資源，乃植物體吸收CO<sub>2</sub>及水，並藉由光合作用將其轉化成碳水化合物，並利用植物體之合成機制轉化成纖維素、半纖維素、木質素等有機高分子，及其他許多不同特性及結構之特殊成分，透過植物體之成長，可有效減少空氣中CO<sub>2</sub>的濃度，並將碳元素固定在植物體中。森林為植物體的聚

集單位，傳統上森林為木材的供應者，在合理的經營及利用下，可永續提供此生物性資材；然以往對木質材料之應用，多以其原有之固體型態經機械加工製作成建材、家具用材或木質板材，或經解纖後取其纖維素做為造紙原料，目前雖有透過化學改質處理使具備溶解性，而應用於纖維材料、塑膠原料等之應用，然其製程繁複，且對材料前處理條件要求嚴格，處理成本較高，因此應用領域有限；若能有較簡易而有效的方法，可將木材由固態轉換成液態，則其利用途徑將大幅拓展，木材之附加價值亦可大幅提升。

## 木材之液化處理

木材液化為將木材整體由固體態轉換成液體態的一種技術，依其目的可區分為燃料的取得、糖的取得及化學原料的取得等三大類；木材構成之化學組成分中纖維素、半纖維素為長鏈狀高分子，理論上應具備熱熔融及溶劑可溶之特性，然由於存在強的分子間及分子內氫鍵引力使其緊密結合，且共同構成木材之木質素為三次元網狀結構體，因此無法將木材藉由加熱使形成液體態，亦無法以一般溶劑處理使其形成溶液態。然木材化學組成分中含有許多羥基，其具備與多種化合物反應之能力，而木質素為一酚類化合物，亦具備特殊之反應性，若能將其轉換成液體型態，則可利用其反應性而應用於高分子樹脂之製備。

早期將木材藉由液化處理以獲取基礎化學原料之研究，多偏重於熱裂解處理或將木材混合溶劑後在高溫、高壓下進行液化處

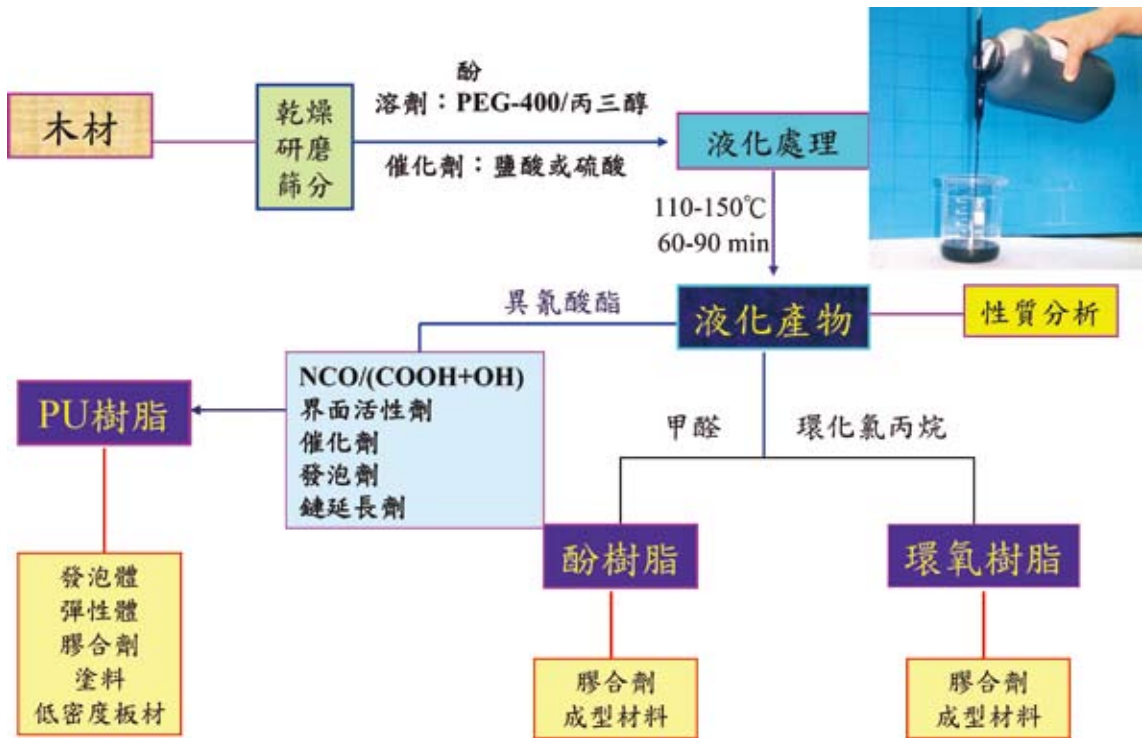


圖1. 木質材料液化處理及液化產物應用於合成樹脂製備之流程圖(李文昭 製圖)

理，然前者液態產物之收率有限，後者則需要特殊設備，且耗費能源，致其實用性受到很大的限制。目前則已開發出在常壓、酸催化劑存在下進行液化處理之技術，透過此技術之應用可快速而有效的將木材由固態轉變成液體，且其產物具備足夠的反應性而可做為合成樹脂製備之原料。

現今對應用於合成樹脂製備原料之木材液化主要採用酚或多元醇兩種溶劑系統，此兩種液化系統均利用酸做為反應催化劑，此酸的存在有助於木質纖維素之降解，並進一步與所採用之溶劑形成衍生物，使其溶解於多餘之溶劑中而形成液體型態。圖1為液化處理及液化產物應用於合成樹脂製備之流程，一般而言，採用酚或多元醇為溶劑之液化系統可適用於各類木質材料，然不同種類材料間其液化效果及產物性質會有差異；液化處理時通常須先將木質材料乾燥、磨粉、篩分以增加其表面積，並使其有較均勻之液化效果，而催化劑則主要採用硫酸或鹽酸，其中

以前者有較佳之液化效果，然兩種催化劑在液化過程其反應物之物理性質表現(如粘度)不同，須配合選用之催化劑種類及濃度而調整其液化處理條件，且液化產物之性質亦將影響其應用於合成樹脂製備過程之條件設定及產物性質，因此亦須配合最終樹脂產品之種類而選用適當之液化條件。

其中以酚為溶劑系統者，其液化產物多應用於酚樹脂(Phenolic resin)之製備，亦可將其應用於環氧樹脂(Epoxy resin)之製備；而以多元醇為溶劑系統者，則主要利用液化產物中木材及溶劑之羥基與異氰酸鹽化合物之反應性，而將其應用於聚胺基甲酸酯樹脂(Polyurethane)之製備。

### 酚液化木質材料在合成樹脂製備之應用

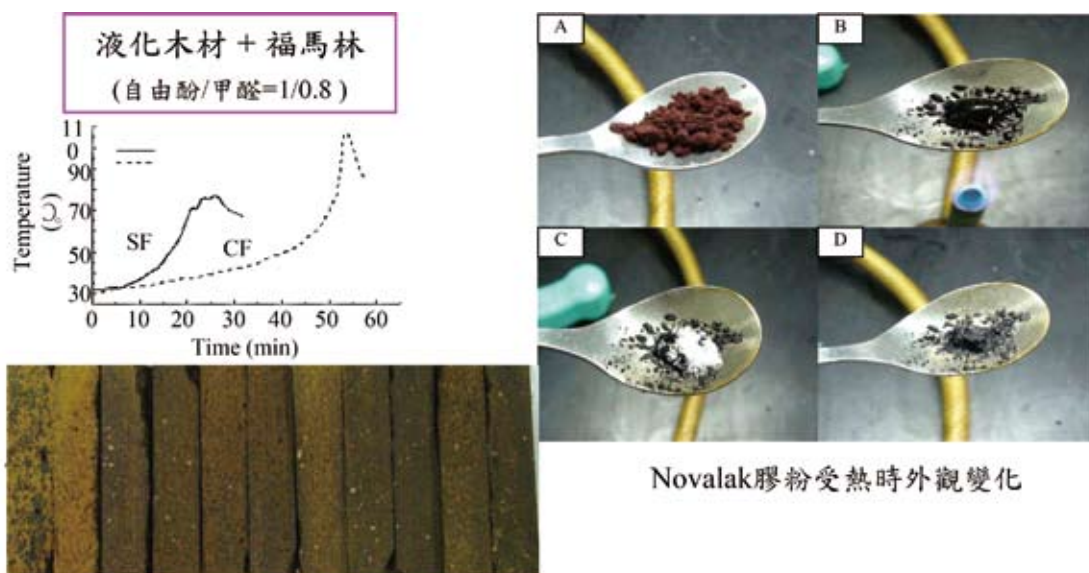
酚樹脂為最早被開發應用之合成樹脂，為酚與甲醛反應所得，廣泛應用於成型材料、膠合劑、絕緣材料、塗料等許多用途，其硬化之樹脂具備優異之耐水、耐候、耐熱等性質，

經高溫碳化後並可獲得高收率、且與生物質碳不同孔隙特性之碳材料。目前工業上使用之酚樹脂有許多不同形態，可藉由合成條件之設計而獲得不同性能及用途之酚樹脂，一般可將其區分為Novolak型酚樹脂及Resol型酚樹脂兩大類；其中Novolak型酚樹脂乃在酸性條件下將不足量之甲醛與酚反應所得熱塑型酚樹脂，經乾燥磨粉，並混合架橋硬化劑、填料粉末(常用木粉)、流動促進劑後，可做為成型材料製作之原料，藉由熱壓則可進一步反應而硬化成型；而Resol型酚樹脂則在鹼性條件下，利用過量甲醛與酚反應而得熱硬化型樹脂預聚物，此樹脂可藉由高溫加熱而直接硬化，對Resol型酚樹脂而言，改變合成時甲醛與酚之莫耳比及反應環境之pH值，即可獲得不同性質之Resol型酚樹脂。其中水溶性Resol型酚樹脂主要在高鹼性環境下進行合成反應，其合成樹脂在木材工業上廣被應用為合板、粒片板、

纖維板等木質板材製造時之膠合劑；而醇溶性Resol型酚樹脂則在弱鹼性環境下進行合成反應，此類樹脂多應用於含浸處理材，再透過熱壓使樹脂含浸材硬化並結合成高強度及具備特殊機能之材料，其產品包含美耐板、浸漬材(Impregnated wood; Impreg)、浸壓材(Compregnated wood; Compreg)等。

### 酚樹脂之應用

目前針對酚液化木材應用於Novolak樹脂製備有較多之研究，其中包含將酚液化木材去除溶劑酚後直接將其做為Novolak樹脂使用，或將其與商用Novolak型酚樹脂混合後利用，或將酚液化木材與甲醛反應形成共縮合樹脂後再利用。圖2為筆者利用酚液化柳杉為原料製備Novolak型酚樹脂及所製作成型板之性質，由實驗發現將酸性之酚液化柳杉與福馬林混合時，在不添加外部熱源之條件下，



Novolak膠粉受熱時外觀變化

成形板	成板密度	重量保留率 (%)	吸水率(%)			吸水厚度膨脹率(%)			內聚強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )
			2hr	24hr	36hr	2hr	24hr	36hr	
S-5	0.97	95.3	1.8	6.2	7.4	0.8	1.3	1.3	15.9
C-5	0.94	97.6	2.2	6.4	7.6	0.3	1.3	1.3	11.5
木板	-	-	35.3	70.6	-	4.2	7.7	-	-

圖2. 酚液化柳杉為原料製備Novolak型酚樹脂及所製作成型板之性質(李文昭 製圖)

此反應物將發生放熱反應，並形成塊狀之硬化樹脂，其中以硫酸為催化劑之液化木材(SF)此放熱現象較早發生，而以鹽酸為為催化劑之液化木材(CF)則可達較高之放熱溫度；而其乾燥之樹脂粉末在加熱時將產生熱熔融現象(圖中A、B)，若添加六甲基四胺(Hexamine)做為架橋硬化劑，則在加熱過程發生熱熔融及進一步之硬化反應(圖中C、D)；此樹脂膠粉添加木粉、架橋硬化劑、流動促進劑後可熱壓成板，其板材具備低的吸水厚度膨脹率及高的內聚強度。

而將酚液化木材調整為高鹼性，再將其與福馬林反應，則可製備Resol型水溶性酚樹脂，然其合成過程之粘度增加較傳統之PF樹脂明顯(如圖3所示)，尤其液化時採用硫酸為催化劑者，在反應過程中樹脂液之粘度增加快速，易發生膠化現象，因此須小心控制其合成反應之溫度及時間；表1以酚液化相思樹及杉木為例，顯示其所合成Resol型水溶性酚樹脂應用於合板製造時具備良好之常態、溫水浸水及反覆煮沸浸水之膠合強度；兩種催化劑比較，則以液化時採用鹽酸為催化劑之液化木材所製備之合成樹脂有較佳之膠合性能。

若將酚液化木材調整為弱鹼性，則可與福馬林反應製備Resol型醇溶性酚樹脂，圖4利用 $\text{NaOH}_{(aq)}$ 將酚液化木材調整為弱鹼性，再

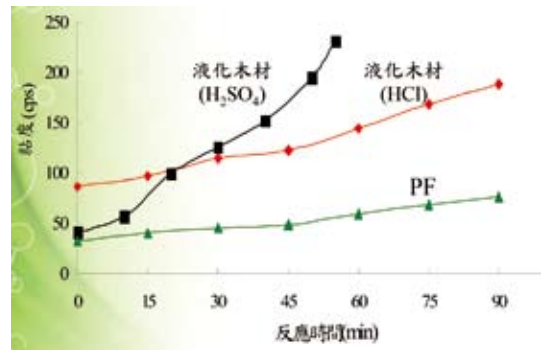


圖3. 樹脂合成時之黏度經時變化。

將其與福馬林反應，至反應物形成水不溶態時，經去水，以乙醇稀釋成20%濃度之酚樹脂溶液，隨後將此PF樹脂含浸至木材粒片之中，經歷乾、烘乾，此樹脂含浸粒片藉由熱壓可形成硬化板材，進一步以高溫行碳化處理則可形成同時具備木質成分所構成之不定型碳，及PF樹脂所構成之玻璃態碳之複合碳材料。表2為其碳化材之比表面積，由表可見，利用液化木材為基質之醇溶性PF樹脂所含浸製造粒片板之碳化材有較大之比表面積，其中又以硫酸為催化劑者(S-PF)之比表面積較大。

## 間苯二酚樹脂之應用

間苯二酚甲醛樹脂(RF)為高級的木材用膠，其具備較PF樹脂更優異之耐候性能，且具備常溫、中性條件下之硬化能力，然有價格高昂及硬化時間長之缺點。表3將酚液化柳

表1. 酚液化木材製備Resol型水溶性PF樹脂之合板膠合強度

樹種	催化劑	膠合強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		
		常態	溫水浸水	反覆煮沸浸水
相思樹	HCl	15.7	12.9	11.2
杉木	HCl	20.2	16.1	13.9
相思樹	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.9	13.4	9.6
杉木	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.4	10.0	8.2

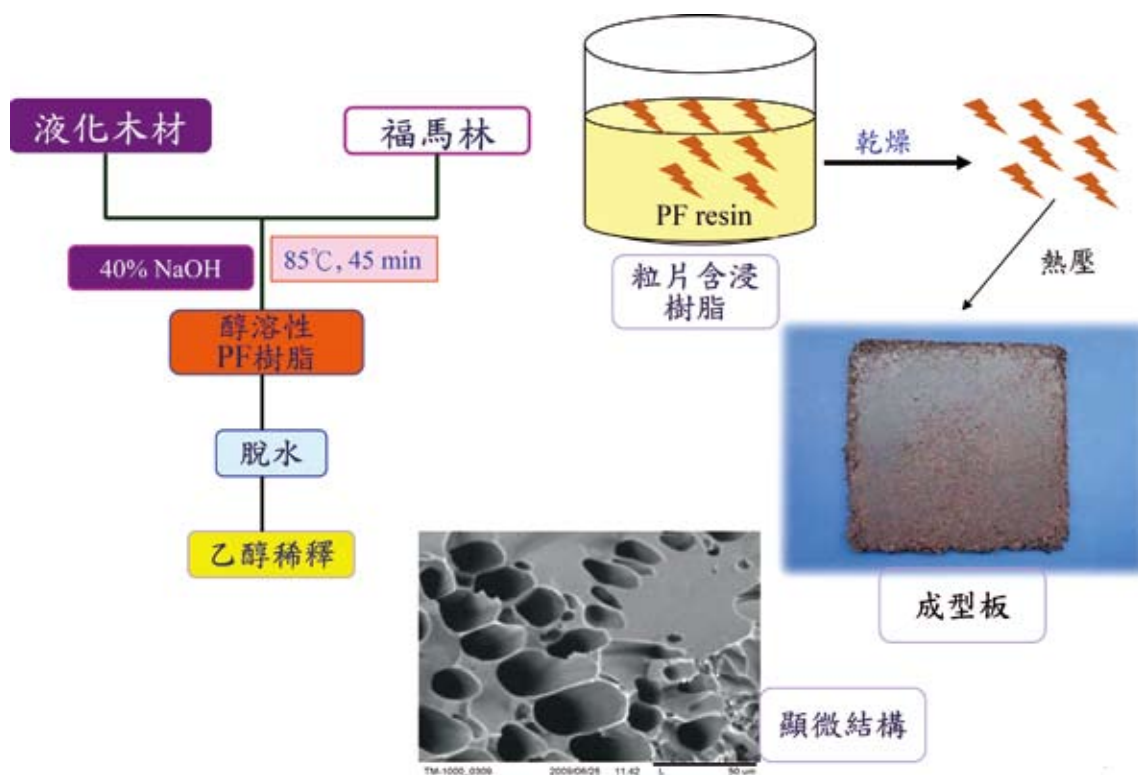


圖4. 酚液化柳杉製備醇溶性PF樹脂及其含浸粒片製造成型板及碳化材(李文昭 製圖)

杉為基質所製備之PF樹脂與RF樹脂混合形成摻合樹脂，在較低的甲醛添加量條件下即可大幅度縮短RF樹脂硬化所須之膠化時間，由表純的RF樹脂添加10%聚甲醛為架橋硬化劑條件後，在常溫下其膠化時間約570min，然在RF/PF重量比30/70之條件下，其膠化時間僅55min，且硬化樹脂以丙酮進行溶出試驗之膠化度可達96%，顯示透過酚液化柳杉為基質PF樹脂之添加，除降低其膠合劑成本外，並可在保持其膠化度條件下大幅縮短所須之膠化時間，此點將有助於其實際作業上應用性。

### 環氧樹脂之應用

環氧樹脂係指分子結構中具備兩個或兩個以上環氧基之合成樹脂，一般可分為雙酚A型及非雙酚A型環氧樹脂兩大類，目前常用之環氧樹脂以前者為主，乃利用雙酚A為原料與環氧氯丙烷反應所製備而成，為一熱固型

表2. 樹脂含浸粒片板碳化材之比表面積

含浸樹脂	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	
		微孔	中孔
PF	554.5	785.5	26.3
C-PF	757.8	1015.8	99.2
S-PF	1034.2	1339.2	145.3

a F/P=1.4/1。

b PF：一般PF樹脂。

c C-PF、S-PF：鹽酸及硫酸為催化劑液化木材所製備PF樹脂。

表3. RF混合液化木材為基質PF樹脂之膠化特性

RF/PF (重量比)	聚甲醛 (%)	膠化時間 (min)	膠化度 (%)
100/0	10	570	100
90/10	9	250	100
80/20	8	180	100
70/30	7	130	99
60/40	6	110	99
50/50	5	105	98
40/60	4	90	97
30/70	3	55	96

a PF樹脂為酚液化柳杉為基質所製備。

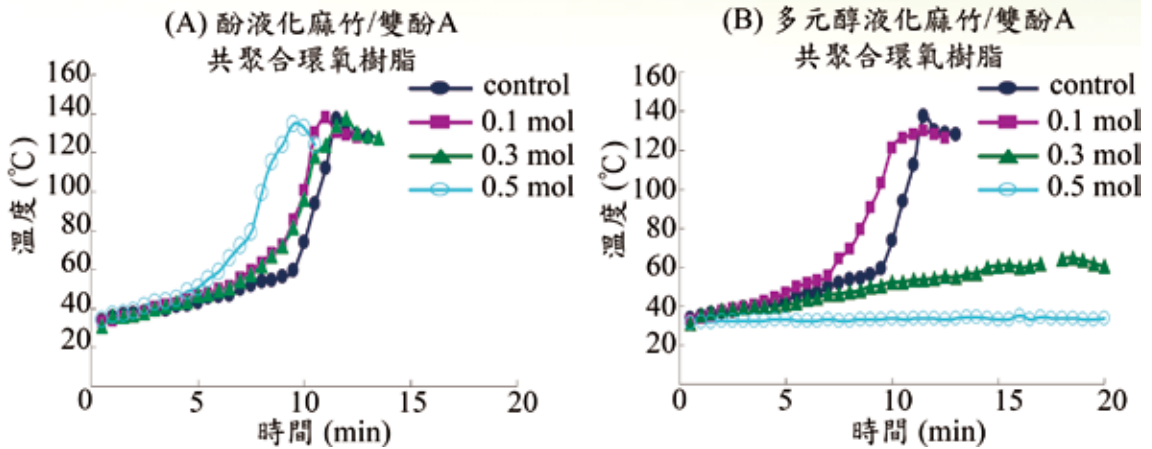


圖5. 液化麻竹/雙酚A-環氧氣丙烷共聚合環氧樹脂之硬化反應特性。

樹脂，具有硬化反應簡單、硬化收縮率低，且硬化後之環氧樹脂具有良好耐水性、耐熱性、耐化學藥劑、絕緣性、機械性質、電性質及膠合性能等優點。除做為膠合劑、成型材料外，目前更做為晶圓產品之封裝材料，然其價格昂貴，且雙酚A為環境賀爾蒙，若能利用其他物質取代，則一方面可降低成本，另方面可降低對人體之危害。圖5為筆者等人利用酚及多元醇液化麻竹取代部分雙酚A所製備環氧樹脂，再加入二乙基四胺做為架橋硬化劑時之反應特性，由圖可顯示利用酚液化麻竹取代半數量的雙酚A所合成之共聚合樹脂仍具備與純的環氧樹脂相似之硬化行為。

## 多元醇液化木質材料在合成樹脂製備之應用

聚胺基甲酸酯樹脂(PU)為硬化樹脂中含有胺基結構之高分子材料，主要由異氰酸酯化合物與含羥基之聚酯類或聚醚類多元醇反應所形成，藉由異氰酸酯及多元醇種類的選擇劑及混合比變化，再搭配各類添加劑之應用可使其產物具有多變之性能，而可應用於各種不同用途之PU產品，其中包含膠合劑、塗料、發泡體、彈性體等諸多領域。

多元醇液化木材中含有木材化學組成分之羥基及多元醇溶劑之羥基，因此可將其與

異氰酸酯反應，目前已有許多將多元醇液化木質材料應用於PU產品製造之相關研究，藉由多元醇溶劑種類之選擇可提供不同的產物特性，並可應用於不同加工產品領域；然目前多以聚乙二醇(PEG)與丙三醇之混合液為溶劑進行液化處理，筆者之研究顯示採用分子量400之聚乙二醇有較佳之液化效果。

PU發泡體製作時須添加發泡劑使發泡成型，常用之發泡劑為水，藉由異氰酸酯之NCO基與水反應產生 $\text{CO}_2$ 氣體而形成泡體，然發泡速度與PU樹脂之硬化速度須配合方能獲得所需性能之發泡體。圖6為多元醇液化木材與不同種類異氰酸酯混合所製作之發泡體，其中以採用聚4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯(PMDI)為原料者有較佳之發泡效果，採用脂肪族1,6-六亞甲基-二異氰酸酯之三量體(Desmodur N)為原料者發泡效果雖較低，然其具備較佳之彈性，可用以製作具回彈性質之軟質發泡體



圖6. 液化木材所製作PU發泡體(李文昭 製圖)



圖7. 具備回彈性PU發泡體(李文昭 製圖)

表4. 液化竹材為基質PU樹脂之膠合強度

液化竹材	NCO/(OH+COOH) (莫耳比)		
	1.0	1.5	2.0
孟宗竹	81.9	83.6	81.7
麻竹	79.2	82.5	86.6
桂竹	92.8	77.7	78.8

a 單位：kgf/cm<sup>2</sup>

或製作彈性體，圖7為具回彈性PU發泡體示意圖，而以甲苯二異氰酸酯(TDI)與三羥甲醇丙烷之加合物(Desmodur L)為原料者，其發泡效果較低，所得發泡體性質剛硬。

而此多元醇液化木材為基質之PU樹脂亦可應用於木材膠合，表4為多元醇液化竹材與異氰酸酯Desmolur L混合之PU樹脂之木材膠合強度，顯示其可提供良好的膠合性能。而

結合此發泡性及膠合性，則可進一步添加木材粒片而應用於低密度木質板材之製造。圖8為液化木材為基質之PU樹脂混合木材粒片所製作密度約0.3g/cm<sup>3</sup>之粒片板，其具有質輕、尺寸安定佳之優點，而若對其表面進行單板貼面處理則可提高其靜曲強度。

### 結語

森林除提供涵養水源、保護國土之功能外，其中孕育著生生不息繁衍的林木及各類植物體，在合理的經營撫育及伐採作業下可永續提供各類林產物，在石油資源日益短缺之現今，若能將森林產物轉化成石油替代資源，則可進一步賦予森林做為一綠色資材供應庫之功能。⊗ ⊙ 參考文獻請逕洽作者



圖8. 液化木材為基質PU樹脂所製造之低密度粒片板(李文昭 製圖)