



公開
 密件、不公開

執行機關(計畫)識別碼：070404e104

行政院農業委員會林務局110年度科技計畫研究報告

計畫名稱：**高值化液化木材開發新型木材防腐藥劑(2/2) (第2年/全程2年)**
(英文名稱) **Valorization of Liquefied Wood to Develop a Wood Preservative(2/2)**

計畫編號：110農科-7.4.4-務-e1(4)

全程計畫期間：自 109年1月1日 至 110年12月31日
本年計畫期間：自 110年1月1日 至 110年12月31日

計畫主持人：郭佩鈺
研究人員：鄒晉珠、鄧伊辰、嚴詣潔、林姿馨、吳佑潔
執行機關：國立宜蘭大學



1101624



一、執行成果中文摘要：

本計劃目標是為研發新型生物質為基底的木材防腐藥劑，利用液化的技術，把林業資材轉為石化酚的取代品，進而製成低分子量的生物質基的酚甲醛樹脂(Bio-based Phenol Formaldehyde Resins, BPF)，BPF樹脂再注入至柳杉(*Cryptomeria japonica*)試材和大葉桃花心木(*Swietenia macrophylla*)試材中了解其作為防腐藥劑之潛力。由於低分子量的BPF基礎研究甚少，以循環經濟為主、生質精煉為架構的系統性液化探討更為缺乏，因此本計劃分成兩年，以第一年建立低分子量BPF的合成因子基礎探討，並搭配前萃取之可行性；第二年進一步以不同尺寸之試材注入，了解尺寸效應並究明其耐腐朽與抗白蟻之特性。

第二年的結果顯示，催化劑氫氧化鈉催化的PF樹脂和氫氧化鈣相較具有較高的pH值($p < 0.001$)，而不同的液化原料也會造成pH值有顯著差異($p < 0.001$)，其中液化相思裡面可能有其他成分消耗了更多的鹼性催化劑，也可能代表液化相思裡面具有更多的高反應性多酚類。而酚醛比則沒有顯著的差異。除了pH值外，固體含量會影響到黏度也會影響到後續的注入量，因此利用固體含量分析與黏度的關係性和對於注入量的百分比影響，固體含量整體來說和黏度呈現中度相關性($R^2 = 0.44$)，但對於柳杉其相關性高於0.90。也藉由固體含量得知，氫氧化鈣合成PF的注入量主要在固體含量相同的狀況下，甚至可以高過氫氧化鈉合成之PF。若將液化生質物和生質物PF樹脂與石化基PF樹脂的注入量相比較，可以發現三者的注入量關係是生質物PF > 石化基PF > 液化生質物；但是淋洗的多寡也是前兩者顯著高於液化生質物，代表容易注入的木材也相對容易淋洗，此為未來後續須克服的課題。在注入量的分析上，當固化條件加以調適之後，可以看到尺寸越小則注入量越大，其中對於柳杉的影響甚為顯著，再者，柳杉樹皮PF可能適合氫氧化鈣的製備程序，而相思樹皮PF適合的是氫氧化鈉製備程序。另外在收縮膨潤率和密度上，密度較大的大葉桃花心木，在體積的收縮膨潤變化較為顯著。而密度較小的柳杉，則在密度的增加率較為明顯，且在注入之後，具有較為均一的密度，對於材質較差的木材，品質不均的原料，不失為一種提升品質的後處理手段。在含水率上可以看到PF處理的木材含水率有顯著的降低，鋸屑PF(4.48%)具有最好的效果，顯著優於柳杉樹皮PF(5.38%)和相思樹皮PF的含水率(5.30%)。而在酚醛比上很明顯的看到酚醛比1.8(4.73%)優於酚醛比1.6(5.01%)優於酚醛比1.4(5.42)。在強度分析上，不同的注入樹種($p = 0.177$)強度並沒有顯著的差異，代表柳杉本身的強度有顯著的提高。加壓時間和加壓天數也沒有顯著的差異，但壓力顯示並非是加壓壓力越大對於後續的強度會越有利。在白蟻死亡率分析上，在處理組的平均約為95%，顯著高於控制組的數據。

二、執行成果英文摘要：

A novel biomass-based wood preservative was developed in this study using wood liquefaction technology to convert bark into a low-molecular-weight resin (Bio-based Phenol Formaldehyde Resins, BPF) as a substitute for petrochemical derived phenol-formaldehyde resins. The BPF resin was then introduced into cubes of a coniferous species (*Cryptomeria japonica*) and a broadleaf species (*Swietenia macrophylla*) to understand the potential of the preservative. The complexity of the project and the unavailability of previous research on the matter not only make this project unique, but also an extensive one. In first year we present results as a successfully developed BPF and prepare for a second year of understanding injection rates effect, testing termite resistance of the samples, as well as understanding its mechanical properties.





The second year results show NaOH-catalyzed BPF has higher pH value than $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -catalyzed BPF ($p < 0.001$). The various liquefied sources also have significant difference on pH values. The Taiwan Acacia made BPF has the lowest pH value which may indicate that it contains more reactive polyphenols to consume catalyst. Solid content is also an important factor which can affect following viscosity and impregnated preservative quantity. The correlation between solid content and viscosity is around 0.66 ($R^2=0.44$), but the correlation in Japanese cedar can achieve above 0.90. The impregnated preservative quantity is significant different among liquefied wood, petro-based PF, and bio-based PF. The trend is BPF>PPF>LW, but the leaching quantity is also BPF>PPF>LW. It indicates that easy immersed species are also easy leached species. It is also a challenge in the future. The size effect is also quite obvious that smaller the dimension along length side, higher the retention preservative quantity. Density was also an important evaluation factor since the density can affect mechanical performance and also swelling and shrinkage. Both tree species has a significant density increased, specially for Japanese cedar which has an improvement on its total quality. Moreover the swelling and shrinkage also decrease after the BPF impregnation. The termite mortality is around 95% which is significant higher than control group.

三、計畫目的：

1. 建立生物質基PF樹脂的注入條件(110)。
2. 將防腐試劑從實驗室規模推向中試生產規模(110)。
3. 探討不同長度之試材，其尺寸效應對吸收量之影響(110)。

四、重要工作項目及實施方法：

1 試驗材料

1.1 液化原料

原料鋸屑粉由昆晉實業提供，原料於收到後氣乾兩週，以篩粉機收集120 mesh以下的木粉，再以95 wt%乙醇以1:10 的固液比，浸泡兩週，過濾後氣乾24h，置於密封袋內，並量其固體物含量。

1.2 液化與合成所需藥品

酚(phenol)、氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 及14%甲醛(formalin)購自珂化有限公司之試藥級藥劑，95%乙醇(ethanol) 及99%甲醇(methanol) 購自珂化有限公司之工業級藥劑，96%硫酸(H_2SO_4)購自友和貿易股份有限公司之ACS試藥級藥劑，粉狀氫氧化鈉(NaOH)則購自第一化工有限公司之工業級藥劑。

1.3 注入木材

柳杉注入試材由新竹縣橫山鄉正昌製材有限公司之竹東試液第七林班46年生之國產柳杉，經氣乾後，裁切尺寸為20(R) x 20(T) x 10(L)mm、20(R) x 20(T) x 20(L)mm、20(R) x 20(T) x 40(L)mm、20(R) x 20(T) x 60(L)mm；大葉桃花心木注入試材由花蓮鳳林地區40年生之國產材，裁切尺寸如上。

2 試驗方法

2.1 木材酚液化



1101624



取300g絕乾重的木粉，置於5L雙層玻璃反應槽中，各口分別為(1)氮氣輸入與溫度計、(2)冷凝管與氮氣輸出口，(3)反應式漏斗，倒入1.5 kg 重的酚，將溫度升到90 °C，緩慢滴入96 % 的硫酸催化劑，添加量為酚重量百分比的1%、將反應溫度提高120 °C，反應時間為60 min，冷卻後以甲醇稀釋後，以布氏漏斗過濾，最後再利用減壓蒸餾移除多餘的溶劑。

2.2 液化木材樹脂化

控制組乃以苯酚取代，設定甲醛和酚的莫爾比是1.6，催化劑是氫氧化鈉及氫氧化鈣，催化劑和酚的莫爾比是0.4。將計算好的酚與甲醛置於5L雙層玻璃反應槽，攪拌並加熱至55°C，再由分液漏斗分次滴入催化劑，第一次加入量為總量的1/3，第二次為2/3，確認整體反應液溫度不超過85°C，反應時間為60min，但若黏度超過200cPs 則提前終止反應，反應結束後，降溫，儲存於冰箱。

2.3 注入

首先將試材調濕，將其含水率調整為氣乾狀態與纖維飽和點以上兩種狀態，並且將注入的BPF濃度調整為15%、25%、35%，BPF樹脂依分子量分成：低、中與高分子量的樹脂。注入的方式主要有下列三種：

- 試材放入高型燒杯中，利用真空烘箱抽氣約30min之後，加入過量的液化木材，之後將試材與試劑轉置300mL的鐵氟龍杯中，鎖上水熱反應器爐體，壓力為0.98MPa，加壓時間為2hrs，注入完成後，洩壓並取出置於真空烘箱中，抽氣30min。
- 將液化木材改成BPF樹脂，常壓注入的時間拉長為1-5天，注入的壓力改為2-4小時，加壓的壓力改為0.5-1.5MPa。
- 先以A法處理後，加壓注入的試劑改為低分子量BPF，其他維持不變。
- 先以B法處理後，加壓注入的試劑改為高分子量BPF，其他維持不變。

3 性質測定

3.1 固體含量測定

不揮發分測定時取2 g(W_2)，將樣品置於秤量瓶(W_1)中，秤取重量 W_1+W_2 後，放入135±2 °C的烘箱隔夜，取出於乾燥皿中，秤取重量 W_3 ，確認 W_3 直到恆重，重量變化在1mg 內，紀錄 W_3 ，將 W_3 與 W_1 的差值除以 W_2 ，即可得固體含量比。

3.2 產率測量

產率的計算為原始加入的絕乾樣品重(W_1)扣除掉殘餘物的重量(W_2)，再除以原重，表示至0.01 %，反之則為殘餘率。

3.3 pH值測定

將液化木材及樹脂以pH測定儀(SUNTEX sp-701)於25±2 °C環境下測定pH值，並搭配溫度校正一起測量。

3.4 黏度測定

取25 mL樹脂以單一圓筒迴轉式粘度計測量其黏度，搭配恆溫水浴槽於25 ± 2 °C 環境下測定。

3.5 分子量測定

參照Kuo et al. (2018) 的方式，以尺寸排阻色譜測定其數量平均、重量平均分子量及分子量分散度。

3.6 固化分析

利用DSC測量BPF固化所需的活化能，以及最適的硬化溫度與時長。

3.7 重量增加率

計算注入前後試材之絕乾質量(W_2)，並與注入前之絕乾質量比較(W_1)，作為重量增加率。

3.8 密度測定

參照中華民國國家標準CNS451(2013)木材密度試驗法進行測量，以氣乾狀態時之試體密度為例，表示至0.01 g/cm³。





3.9 含水率試驗

參照中華民國國家標準CNS452(2013)木材含水率試驗法，將試片置於恆溫恆濕箱，設定溫度25°C，相對溼度65%，調濕至恆重，再放入103°C烘箱乾燥至恆重，測量試片乾燥前後之質量，計算其含水率。

3.10 尺寸收縮率試驗

參照中華民國國家標準CNS459(2012)尺寸收縮率試驗法，試片尺寸為20 x 20 x 20 mm，以氣乾狀態時收縮率為例，表示至0.01%。

3.11 甲醛含量測定

參照中華民國國家標準CNS1349(2008)普通合板的檢測法，但將試片尺寸修改，確保表面積相同，再進行甲醛釋出量測試。

3.12 耐腐朽試驗

參照中華民國國家標準CNS 6717(2011)，試片尺寸為20x20x10 mm，使用褐腐菌與白腐菌，分別為硫色絢孔菌(*Laetiporus sulphureus* LS)與樺摺孔菌(*Lenzites betulina* LB)。試驗時間為12週，待抗菌操作終了後，計算各試片的質量損失率並評估其耐腐朽性能。

3.13 白蟻試驗

參照CNS15756(2014)木材抗白蟻試驗法，試驗將由中興大學楊德新老師團隊代為執行，尺寸為上述標準小尺寸試材，每個試驗容器(D=75mm、L=130mm圓形桶)內放入100g工業用砂、以高溫高壓滅菌處理，再置於60°C烘箱乾燥48小時，之後於容器內加入20ml去離子水，再放入塑膠網，並將試材放於塑膠網上，最後再放入家白蟻(*Coptotermes formosanus*)，包含150隻工蟻與15隻兵蟻及試塊一塊，於避光環境培養21天，另外備有補正試驗，試驗後計算質量減少率、藥劑吸收量與白蟻致死率。

3.14 組織顯微觀察

利用掃描式電子顯微鏡觀察試材表面與內部，觀察的試片分別是取自端部5mm以及中央部位5mm的試片，了解其注入深度與細胞壁澎潤之厚度測量。

3.15 抗壓強度測試

參照中華民國國家標準CNS453木材抗壓試驗法進行測量，並與未處理材比較，評估經不同處理後的防腐處理材強度增加率。

五、結果與討論：

4.1 合成樹脂性質

4.1.1 pH值

由於第一年PF樹脂合成規模較小，所以當時數據點不夠，因此於第二年補齊部分資料。

Poljaoek(2005)研究指出酚甲醛樹脂的結構取決於初始F/P莫耳比、溫度與pH值之比，所以酚醛比以及pH值看似簡單的因子，但其實對於後續整體分子的影響顯著，更是會影響到後續的注入量。

首先從液化木材PF的數據來看，數據顯示(表4.1)，以氫氧化鈉催化的PF樹脂具有較高的pH值($p < 0.001$)。若以PF的原材料來看，不同的液化原料也會造成pH值有顯著差異($p < 0.001$ 不分催化劑; $p = 0.011$ 於氫氧化鈉區集內; $p = 0.002$ 於氫氧化鈣區集內)，結果顯示鋸屑PF的pH值顯著大於柳杉PF的pH值。但若以上年度在酸液化之後的pH值數據顯示，液化相思樹皮的pH值為最高，其次為液化鋸屑，最後為液化柳杉樹皮，原本預測液化時所殘存的酚類酸將會消耗較多PF合成時的鹼，但反而結果顯示，完成PF樹脂的合成之後，鋸屑PF具有最高的pH值，並非是相思樹皮PF。這代表液化相思樹皮裡面可能有其他成分消耗了更多的鹼性催化劑，可能代表液化相思樹皮成份比於一般液化鋸屑具有更多的高反應性多酚類，而這些多酚類與甲醛進行了較多的加成反應，也消耗了較多的鹼。F/P莫爾比則無顯著差異($p = 0.406$ 不分催化劑; $p = 0.249$ 於氫氧化鈉區集內; $p = 0.775$ 於氫氧化鈣區集內)，傳統PF合成是文獻F/P莫耳比越高，則樹脂pH值則





越低，但對於大部分的生質物PF樹脂來說，許多文獻顯示F/P並未是顯著因子，不論是在較高鹼性合成PF的狀態或是以本計劃較低鹼性合成的PF的狀態，F/P莫爾比對於pH值影響皆不顯著。

Park et al(2002)指出隨著F/P莫耳比的增加，分子量和活化能增加，樹脂pH值和非揮發性固體含量則降低，理論上當甲醛的比例越高則伴隨更多縮聚反應，低分子量的線性酚醛樹脂預聚物發生交聯，獲得三維網狀結構的大分子，固體含量(表4.2)和黏度(表4.3)增加，由於黏度和固體都上升，可能造成注入量的趨勢較難說明，因此先相除固體含量，期能看到其他因子的影響(表4.4)。

4.1.2 固體含量

本試驗的第二個部分先針對固體含量進行更深入的探討，數據顯示，氫氧化鈉合成的PF固體含量顯著大於氫氧化鈣合成的PF固體含量($p < 0.001$)。若以PF的原材料來看，不同的液化原料也會對固體物含量有所差異($p < 0.001$ 不分催化劑； $p < 0.001$ 於氫氧化鈉區集內； $p < 0.001$ 於氫氧化鈣區集內)，結果顯示不論是在氫氧化鈉或是氫氧化鈣的催化劑下，鋸屑都具有顯著較高的固體含量，顯著大於液化的柳杉樹皮PF和相思樹皮PF固體含量，而同樣的趨勢也可以在黏度得到驗證，鋸屑PF具有較高的黏度。再者是F/P的莫爾比($p < 0.001$ 不分催化劑； $p = 0.008$ 於氫氧化鈉區集內； $p < 0.001$ 於氫氧化鈣區集內)，從結果顯示，當PF樹脂合成時的莫爾比為1.6與1.8時，兩者具有顯著較高的固體含量，相較於莫爾比為1.4的時候，而這個趨勢同時可以在兩種不同的催化劑皆得到驗證。

許多報告都顯示固體含量和黏度具有正相關性，特別是在石化酚醛樹脂合成的報告。因此本試驗將固體含量和黏度作線性相關性分析發現，柳杉樹皮合成的PF樹脂的固體含量和黏度具有高度相關 $R^2 = 0.93$ ，但相較之下相思樹樹皮和鋸屑合成的PF樹脂的固體含量和黏度的相關性則較低($R^2 = 0.31$ 、 $R^2 = 0.13$)，代表不同的原料裡面的成分也會影響到兩者之間的相關性，這或許也能說明部分文獻觀察到兩者的相關性，但部分文獻則無。若將固體含量和黏度分為不同的F/P比例加以分析，顯示當F/P為1.6時，具有高度相關性($R^2 = 0.79$)，但當F/P為1.4或1.8時，兩者的相關性則較低($R^2 = 0.28$ 、 $R^2 = 0.48$)。整體來說，固體含量和黏度具有中度的相關性($R^2 = 0.44$)，代表相思樹和鋸屑兩者內部可能含有其他成分，造成兩者的不一致性。

液化的生質物原料和催化劑都會造成黏度的大幅度變化，其中生質物原料($p < 0.001$)的影響最為顯著，其次為催化劑種類($p = 0.008$)，而酚醛比($p = 0.833$)並沒有顯著的影響性。以氫氧化鈉催化劑合成PF的黏度平均為46cps極顯著大於以氫氧化鈣合成PF的黏度(40cpa)，因此後續分析先將催化劑分為兩個區集，則可以看到在氫氧化鈉的生質物原料影響為顯著($p = 0.011$)，酚醛比並不顯著($p = 0.711$)，生質物對黏度的差異是鋸屑PF>柳杉樹皮PF=相思樹皮PF；在氫氧化鈣的生質物原料影響為極顯著($p = 0.003$)，酚醛比並不顯著($p = 0.818$)，其生質物對黏度的趨勢同氫氧化鈉。

同上述所說，固體含量的探討可以去辨識是否會對注入量產生影響，因此將樹脂注入到2cm*2cm*1cm試材大小，並除以固體含量，了解注入量是否有所差異。結果顯示(表4.4)樹種具有顯著的差異，注入柳杉木塊顯著大於大葉桃花心木木塊($p < 0.001$)；再者，注入的樹種與液化木材的種類和催化劑都有顯著的相關性($p < 0.001$)，代表這些因子之間可能要先釐清其相關性。另外，原本未除以固體含量之前，注入量顯示催化劑以氫氧化鈉的PF，顯著具有較高的注入量，但除以固體含量之後，氫氧化鈉和氫氧化鈣兩者合成的PF注入量並不具有顯著差異($p = 0.243$)，代表氫氧化鈉和氫氧化鈣兩者原本的注入量差異主要成因是因為固體含量所致。若將注入樹種先行分離再加以分析，也就是將注入柳杉木塊的數據和注入大葉桃花心木的數據分開討論。結果顯示在注入柳杉木塊的區集內液化原料和酚醛比都具有顯著的影響性($p < 0.001$ 、 $p = 0.007$)，但在大葉桃花心木塊卻是液化原料為極顯著($p = 0.01$)，酚醛比不顯著($p = 0.888$)。而催化劑在柳杉木塊的區集顯示為顯著($p = 0.046$)、在大葉桃花心木塊的區集顯示為極顯著($p = 0.006$)，但兩者在催化劑的趨勢卻是相反，柳杉木塊顯示氫氧化鈉的每百分比固體含量之注入量(5.80 kg/m³)小於氫氧化鈣(6.04 kg/m³)，與原本預測氫氧化鈉的注入量較高。





好呈現相反的趨勢；大葉桃花心木塊顯示氫氧化鈉的每百分比固體含量之注入量(4.32 kg/m³)小於氫氧化鈣 (3.83 kg/m³)，與原本預測相同。

在注入柳杉木塊的區集內，液化原料和酚醛比具有極顯著差異，注入量為鋸屑PF(6.34 kg/m³) > 柳杉樹皮PF(5.96 kg/m³) > 相思樹皮PF(5.46 kg/m³)，代表對於柳杉木塊來說，鋸屑PF具有最好的注入效率；酚醛比顯示酚醛比1.6具有最高的每百分比固體含量之注入量(6.13 kg/m³)，顯著大於酚醛比1.8(5.66 kg/m³)，而酚醛比1.4(5.96 kg/m³)則與兩者無顯著差異。若將不同的催化劑加以分開，在氫氧化鈉的區集裡，液化原料和酚醛比仍是保有極顯著差異(p<0.001)，但在氫氧化鈣的區集裡，液化原料雖是極顯著差異，但順位卻是不同，且酚醛比轉為不顯著(p=0.263)。不論是在氫氧化鈉或是氫氧化鈣，兩者都顯示鋸屑具有最高的每百分比固體含量之注入量，對於氫氧化鈉的狀態來說，柳杉樹皮PF的注入量較高，但對於氫氧化鈣來說，相思樹皮PF的注入量較高。

在注入大葉桃花心木塊的區集內，液化原料具有極顯著差異，注入量為相思樹皮PF(4.29 kg/m³) = 柳杉樹皮PF(4.23 kg/m³) > 鋸屑PF(3.69 kg/m³)，代表對於大葉桃花心木塊來說，相思樹皮PF具有最好的注入效率；酚醛比顯示三者無顯著差異。

若將不同的催化劑加以分開，在氫氧化鈉的區集裡，液化原料和酚醛比皆為不顯著(p=0.44和p=0.54)；在氫氧化鈣的區集裡，液化原料是顯著差異(p=0.013)，酚醛比為不顯著(p=0.316)。只有在氫氧化鈣的區集裡可見相思樹皮PF每百分比固體含量之注入量(4.18 kg/m³)顯著大於鋸屑PF每百分比固體含量之注入量(3.19 kg/m³)，柳杉樹皮PF則介於兩者之間。

在表4.4內，有幾個現象仍是相當費解，包含：(1)鋸屑PF對於柳杉木塊具有最好的注入效率，但對於大葉桃花心木卻是最差；(2)柳杉木塊對於氫氧化鈣合成PF吸收量優於氫氧化鈉PF，但大葉桃花心木塊卻反之；(3)在氫氧化鈣的範圍內，所有的酚醛比皆不顯著，是否代表酚醛比的範圍對於氫氧化鈣應該重新設定。

4.2 注入條件探討

4.2.1 注入樹脂種類 - 液化木材、生質物PF樹脂、石化PF樹脂

本試驗相比液化生質物和液化生質物合成樹脂的注入量，分別呈現於表4.5(液化木材注入量)、表4.6(液化生質物PF注入量)與表4.7(石化PF注入量)。表4.5是直接將液化木材注入到木塊當中，相較於表4.5的液化生質物PF和表4.7的石化PF，液化生質物本身的注入量相對較低。從表4.5可以看出，不論是哪一種液化生質物，相對都較為容易注入柳杉木塊，桃花心木塊的被注入效果則顯著較差(p<0.001)。若是將三種液化的木材注入量相比較(p<0.001)，液化鋸屑具有顯著較好的注入量，液化柳杉樹皮與液化相思樹皮則效果相近，可表示為液化鋸屑(57.22 kg/m³)>液化相思樹皮(35.44 kg/m³) = 液化柳杉樹皮(35.00 kg/m³)。

若與液化生質物合成樹脂(BPF)相較，可以發現液化生質物的注入量約為BPF的1/5倍，合成PF樹脂後可以看到其注入的效果極其顯著的提升。液化生質物合成樹脂(BPF)可見注入木塊的種類(p<0.001)、催化劑(p<0.001)、液化生質物原料(p<0.001)、酚醛比(p<0.001)都是顯著因子，其中注入木塊依然是柳杉木塊的注入量大於大葉桃花心木的注入量，催化劑則是氫氧化鈉高於氫氧化鈣，但由於前面固體含量的分析，所以催化劑的差異並不能以此定論。

若將其分為四個區集加以分析，可以發現在以氫氧化鈉合成BPF注入的柳杉木塊顯示，液化生質物原料(p<0.001) 是極顯著因子，相思樹皮BPF>柳杉樹皮BPF=鋸屑BPF，但酚醛比(p=0.08)不顯著；以氫氧化鈣合成BPF注入的柳杉木塊顯示，液化生質物原料(p=0.015) 是顯著因子，柳杉樹皮BPFb≥相思樹皮BPFab≥鋸屑BPFa，酚醛比(p=0.005)是極顯著因子，酚醛比1.6b≥酚醛比1.8ab≥酚醛比1.4a；以氫氧化鈉合成BPF注入的大葉桃花心木塊顯示，液化生質物原料(p=0.002) 是極顯著因子，相思樹皮BPFb≥柳杉樹皮BPFab≥鋸屑BPFa，但酚醛比(p=0.578)不顯著；以氫氧化鈣合成BPF注入的大葉桃花心木塊顯示，液化生質物原料(p<0.001) 是極顯著因子，柳杉樹皮BPFb>相思樹皮BPFab>鋸屑BPFa，酚醛比(p<0.001)是極顯著因子，酚醛比1.8b>酚醛比1.6b>酚醛比1.4a。





從上述四個區集來看，鋸屑PF在柳杉木塊注入量的表現是最差的，和之前的前一章節的結果剛好相反，這可能代表鋸屑每一批的變異數相當大。再者，在氫氧化鈉的環境下，相思樹皮PF的表現不論是在哪種注入木材中，都表現最佳，而在氫氧化鈣的環境下，柳杉樹皮PF的表現不論是在哪種注入木材中，都表現最佳，但這兩者在固體含量並沒有顯著的差異，代表柳杉樹皮PF可能適合氫氧化鈣的製備程序，而相思樹皮PF適合的是氫氧化鈉製備程序。另外，酚醛比在氫氧化鈣的條件下會顯著，但是氫氧化鈉條件下則不顯著，反而與上述除以固體含量之後的表現恰好相反，實有再深入研究之必要性。

以對照組石化基PF樹脂(表4.7)的數據顯示，石化基PF的注入量介於液化生質物的注入量和液化生質物合成樹脂(BPF)的注入量，石化基PF的注入量大於液化生質物但小於液化生質物合成樹脂(BPF)。此外，利用石化基PF樹脂也可以初探尺寸的影響，小尺寸的注入量是顯著較高($p < 0.001$)，代表較短的木材具有較高的注入量。若以F/P的比例來看，當F佔比越高，則注入量則越低， $F/P1.4 > F/P1.6$ 等於 $F/P1.8$ ，代表注入量的確隨著酚醛比的上升而下降，代表甲醛的含量越高，分子量越高，注入的難度越高。最後在催化劑上，兩者的確仍然呈現氫氧化鈉合成PF注入量相較於氫氧化鈣合成PF有較高的注入量。

由於尚未合成PF的狀態，單純以液化注入的生質物也可能並沒有達到完全的固化，因此探討以液化狀態、氫氧化鈉合成狀態和氫氧化鈣合成狀態的淋洗率。

淋洗率的高低顯著受到三個因子的影響，包含生質物的種類($p < 0.001$)、注入木塊種類($p < 0.001$)與催化方式($p < 0.001$)。首先在木塊種類上，柳杉木塊的淋洗率(8.37%)大於桃花心木塊(6.97%)，代表容易注入的木材也相對容易淋洗。而在柳杉木塊的區集裡，生質物的種類($p < 0.001$)與催化方式依然極顯著($p < 0.001$)，生質物裡的柳杉樹皮 $b = 鋸屑 > 相思樹皮 a$ ，而在催化方式裡氫氧化鈉合成的 $BPFc > 氫氧化鈣合成的BPFb > 液化的LBa$ ；而在桃花心木塊的區集裡，生質物的種類($p = 0.026$)為顯著差異與催化方式為極顯著($p < 0.001$)，生質物裡的相思樹皮 $b \geq 柳杉樹皮 ab \geq 鋸屑 a$ ，而在催化方式裡氫氧化鈉合成的 $BPFc > 液化的LB = 氫氧化鈣合成的BPFb$ 。在生質物的種類裡，保持著柳杉木塊裡，針葉樹皮易注入易淋洗而桃花心木塊裡，相思樹皮易注入易淋洗；最後氫氧化鈉的BPF也是注入量最高但最易淋洗。

4.2.2 木塊尺寸效應

表4.9-4.12若將尺寸大小、注入木塊種類、生質物原料種類、催化劑與酚醛比，五個因子統整加以分析，這五個因子都具有極顯著差異性，其 p 值如下：尺寸大小($p < 0.001$)、注入木塊種類($p < 0.001$)、生質物原料種類($p = 0.005$)、催化劑($p < 0.001$)與酚醛比($p < 0.001$)。針對不同尺寸大小的注入量，尺寸上的差異，對於容易注入的樹種(柳杉)越是明顯，相對於較難注入的樹種(大葉桃花心木)，則較為不顯著。

由皆可得知柳杉木塊注入量明顯高於桃花心木塊的注入量，樹脂所使用之催化劑則以NaOH的注入效果較佳。生物質基樹脂注入量，以氫氧化鈉催化，柳杉木塊(2*2*2)所得之注入量趨勢為液化相思效果最好，以氫氧化鈣催化，柳杉木塊(2*2*2)所得之注入量趨勢為液化柳杉效果最好，其中氫氧化鈣催化並注入於大葉桃花心木的效果最差。但由於氫氧化鈣的合成固體含量本身較低，所以應該納入此點加以考量。

4.3 木塊性質分析

4.3.1 密度

密度較大的大葉桃花心木，在體積的收縮膨潤變化較為顯著。由於試塊在裁切的時候，徑向和弦向的角度並不是切得很好，導致在體積三個方向的比例不符合理論，在後續的試材挑選會更為小心。

最後在密度的表格上可以看到，無論哪一種木塊，注入前後都能觀察到木塊密度顯著的提升，利用成對 t 統計，得到的差異度 $p < 0.001$ 。首先先針對木塊注入前是否有統計前的差異先進行測定，從統計分析中可見木塊種類本身有極顯著的差異($p < 0.001$)，意外的是液化種類也有所差異($p < 0.001$)，之後必須要加大採樣的數目，減少注入前的差異度。柳杉木塊在處理之後，密





度有顯著的提升以外，密度的均質性也有大幅度的提升；相較於大葉桃花心木，大葉桃花心木的密度也有顯著的提升，但是均質性較低。但是密度的差異，必須要加大取樣的數目方能有更好的趨勢呈現。

4.3.2 收縮膨潤率

由於木材在浸漬吸收PF樹脂之後會產生體積膨潤，因此針對其體積的變化，再重新計算實際的注入量，可以看到相較於表4.10，表4.11重新計算之後的注入量較低。其體積和密度的變化則列於表4.15-4.18。

密度較大的大葉桃花心木，在體積的收縮膨潤變化較為顯著。由於試塊在裁切的時候，徑向和弦向的角度並不是切得很好，導致在體積三個方向的比例不符合理論，在後續的試材挑選會更為小心。

最後在密度的表格上可以看到，無論哪一種木塊，注入前後都能觀察到木塊密度顯著的提升，利用成對t統計，得到的差異度 $p < 0.001$ 。首先先針對木塊注入前是否有統計前的差異先進行測定，從統計分析中可見木塊種類本身有極顯著的差異($p < 0.001$)，意外的是液化種類也有所差異($p < 0.001$)，之後必須要加大採樣的數目，減少注入前的差異度。柳杉木塊在處理之後，密度有顯著的提升以外，密度的均質性也有大幅度的提升；相較於大葉桃花心木，大葉桃花心木的密度也有顯著的提升，但是均質性較低。但是密度的差異，必須要加大取樣的數目方能有更好的趨勢呈現。

4.3.3 含水率測定

以生質物PF處理過後的木材都具有顯著較低的含水率，經過調濕平衡兩個星期之後，柳杉木塊的平衡含水率大抵維持在3%，而桃花心木塊的含水率則在2%左右。在眾多因子中，生質物原料($p < 0.001$)扮演最大的差異性，其次為樹種($p < 0.001$)、再者為酚醛比($p < 0.001$)，最後是催化劑($p = 0.164$)。這代表不論是哪種催化劑都可以有效降低含水率，而在生質物原料上，可以看到鋸屑PF(4.48%)具有最好的效果，顯著優於柳杉樹皮PF(5.38%)和相思樹皮PF的含水率(5.30%)。而在酚醛比上很明顯的看到酚醛比1.8(4.73%)優於酚醛比1.6(5.01%)優於酚醛比1.4(5.42)，這代表酚醛比在含水率上伴演著重要的腳色，這可能也呼應了分子量的預測，代表分子量越高，越容易累積在外側，降低了整體的含水率。

4.3.4 抗壓強度

和未處理的木材相較可以發現以BPF處理過後的木材強度都有顯著的提升，經過統計分析之後發現以PF注入之後，不同的注入樹種($p = 0.177$)強度並沒有顯著的差異，代表柳杉本身的強度有顯著的提高。加壓時間和加壓天數也沒有顯著的差異，兩者的p值分別是0.254和0.247，其中差異度最大的是壓力這個因子($p < 0.001$)，很訝異的發現並不是壓力越大越好，而是當壓力大到1.5MPa時，則抗壓強度反而是降低的。

4.3.5 白蟻試驗

為了瞭解木材處理過後對於生物攻擊的抵抗是否有所增加，因此利用白蟻試驗加以驗證，首先是針對白蟻未處理的白蟻存活數量和死亡率加以計算，控制組的白蟻死亡率為22.67%，相對較高可能是因為冬天的白蟻活性含存活率都不佳。而在不同的樹種和催化劑條件底下，平均死亡率都高於控制組。

六、結論：

於期末報告觀察到的幾個現象總結如下：

1. 在pH值上可以看到，催化劑氫氧化鈉催化的PF樹脂和氫氧化鈣相較具有較高的pH值($p < 0.001$)。而不同的液化原料也會造成pH值有顯著差異($p < 0.001$)，其中液化相思裡面可能有其他成分消耗了更多的鹼性催化劑，也可能代表液化相思裡面具有更多的高反應性多酚類。而酚醛比則沒有顯著的差異。





2. 固體含量會影響到黏度也會影響到後續的注入量，因此利用固體含量分析與黏度的關係性和對於注入量的百分比影響，顯示固體含量整體來說和黏度呈現中度相關性($R^2=0.44$)，但對於某些樹種來說其相關性高於0.9。也藉由固體含量得知，氫氧化鈣合成PF的注入量主要在固體含量相同的狀況下，甚至可以高過氫氧化鈉合成之PF。
3. 若將液化生質物和生質物PF樹脂與石化基PF樹脂的注入量相比較，可以發現三者的注入量關係是生質物PF>石化基PF>液化生質物；但是淋洗的多寡也是前兩者顯著高於液化生質物，代表容易注入的木材也相對容易淋洗，此為未來後續須克服的課題。
4. 在注入量的分析上，當固化條件加以調適之後，可以看到尺寸越小則注入量越大，其中對於柳杉的影響甚為顯著，再者，柳杉樹皮PF可能適合氫氧化鈣的製備程序，而相思樹皮PF適合的是氫氧化鈉製備程序。
5. 另外在收縮膨潤率和密度上，密度較大的大葉桃花心木，在體積的收縮膨潤變化較為顯著。而密度較小的柳杉，則在密度的增加率較為明顯，且在注入之後，具有較為均一的密度，對於材質較差的木材，品質不均的原料，不失為一種提升品質的後處理手段。
6. 在含水率上可以看到PF處理的木材含水率有顯著的降低，鋸屑PF(4.48%)具有最好的效果，顯著優於柳杉樹皮PF(5.38%)和相思樹皮PF的含水率(5.30%)。而在酚醛比上很明顯的看到酚醛比1.8(4.73%)優於酚醛比1.6(5.01%)優於酚醛比1.4(5.42)。
7. 在強度分析上，不同的注入樹種($p=0.177$)強度並沒有顯著的差異，代表柳杉本身的強度有顯著的提高。加壓時間和加壓天數也沒有顯著的差異，但壓力顯示並非是加壓壓力越大對於後續的強度會越有利。
8. 在白蟻的死亡率分析上，可以看到白蟻死亡率在處理組的平均約為95%，顯著高於控制組的數據。

七、參考文獻：

1. 鄭欽龍, 日本林業政策. 2004.
2. 張彬、王芳, 日本林業振興方案制度考察. 林務局出國報告, 2018: p. 第1頁.
3. FAO, *FAO Yearbook of Forest Products* 2018.
4. 李天任, 各國林業機關(構)之林業政策研究. 林務局研究計畫成果, 2009: p. 第23-95頁.
5. Fuchigami, Y., K. Hara, M. Uwasu, S. Kurimoto, *Analysis of the mechanism hindering sustainable forestry operations: A case study of Japanese forest management*. Forests, 2016. **7**(8): p. 182.
6. 廖靜蕙. 「國產材台灣館」展現實力 以林產振興山村經濟、兼顧社會環境永續. 2017; Available from: <https://e-info.org.tw/node/209034>.
7. 林務局, 第四次森林資源調查報告. 林務局森林資源調查成果, 2020: p. 第44-45頁.
8. 林裕仁, 潘薇如, 臺灣是否具備發展木質能源之潛力? 農業生技產業季刊, 2017(52): p. 42-47.
9. Yadav, K.R., R.K. Sharma, R.M. Kothari, *Bioconversion of eucalyptus bark waste into soil conditioner*. Bioresource Technology, 2002. **81**(2): p. 163-165.
10. Saha, A., V. Pawar, S. Jayaraman, *Characterisation of polyphenols in Terminalia arjuna bark extract*. Indian journal of pharmaceutical sciences, 2012. **74**(4): p. 339.
11. Li, C., W. Wang, Y. Mu, J. Zhang, S. Zhang, J. Li, W. Zhang, *Structural properties and copolycondensation mechanism of valonea tannin-modified phenol-formaldehyde resin*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**(3): p. 1297-1309.





12. ECHEMI. *Phenol Price Analysis*. 2020; Available from: https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven3078-phenol.html.
13. Huang, T., *Phenol Asia's Rising Capacity and Changing Trade Flow*. 2014.
14. De Wild, P., W. Huijgen, H. Heeres, *Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012. **93**: p. 95-103.
15. Pinatti, D.G., R.A. Conte, A.G. Soares, M.L.G. Pereira, E.L. Romao, J.C. Ferreira, I. Oliveira, L.F.M. Marton, *Biomass refinery as a renewable complement to the petroleum refinery*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010. **8**(1).
16. 吳秋昌、傅馨慧、李文昭, *生質物材料應用於環氧樹脂製造*. *林業研究專訊* 2010. **Vol. 17 No.6**: p. 78-82.
17. Lee, S.H., Y. Teramoto, N. Shiraishi, *Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam*. *Journal of applied polymer science*, 2002. **84**(3): p. 468-472.
18. Zhao, Y., *Development of bio-based phenol formaldehyde resol resins using mountain pine beetle infested lodgepole pine barks*. 2013.
19. 李文昭, 張國峻, 宋憶青, 陳奕君, *柳杉之酚液化處理及其在 Resol 型 PF 樹脂製備之應用*. *中華林學季刊*, 2006. **39**(4): p. 517-530.
20. 李文昭, 劉正字, 侯家翔, *液化相思樹木材製備酚甲醛樹脂膠合劑*. 2004. **23**(1): p. 43-53.
21. 朱建芳, *液化柳杉木材製備 Novolac/Epoxy 複合系樹脂之性質*. 2014.
22. 內倉清隆, *低分子フェノール樹脂処理木材工場: 21 世紀の高性能樹脂処理保存処理木材*. *木材工業= Wood industry*, 2007. **62**(11): p. 548-551.
23. 林瑋姝, 李文昭, 曾益民, 徐聞全, *不同酚原料製備水溶性酚醛樹脂之硬化性及膠合性能*. *林業研究季刊*, 2014. **2**: p. 149-160.
24. 李文昭, 李雲藝, 陳奕君, *不同種類酚原料製備醇溶性酚甲醛樹脂之性質*. *林產工業*, 2018. **37**(1): p. 37-45.
25. Lee, W.J., C.T. Liu, *Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particle board*. *Journal of applied polymer science*, 2003. **87**(11): p. 1837-1841.
26. Kumar, A., *Wood liquefaction and development of value added products from liquefied wood*. 2014.
27. Kajita, H., T. Furuno, Y. Imamura, *The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls*. *Wood Science and Technology*, 2004. **37**(5): p. 349-361.
28. 王松永, *酚樹脂處理木材之物理性質, 耐腐及耐白蟻性探討*. *國立臺灣大學生物資源暨農學院實驗林研究報告*, 2012. **26**(2): p. 151-161.
29. 蔡婉鈴, *低分子量酚甲醛樹脂注入對人工林針葉樹木材性質之影響*. 2017.
30. Prance, G.T., *Bark: the formation, characteristics, and uses of bark around the world*. 1993.
31. Allan, G.G., *Hydroxyesters of bark phenolic acids*. 1969, Google Patents.
32. Allan, G.G., *Reaction products of lignin and bark extracts and process for same*. 1969, Google Patents.
33. Allan, G.G., *Esters of bark phenolic acids*. 1970, Google Patents.





34. Alma, M., M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *Preparation of sulfuric acid-catalyzed phenolated wood resin*. Wood science and technology, 1998. **32**(4): p. 297-308.
35. Anderson, J.K., F.W. Herrick, G.K. Russell, *Chemical products from bark*. 1958, Google Patents.
36. Pauley, R.D., *Bark components as resin ingredients*. 1956, Google Patents.
37. Kuo, P.-Y., N. Yan, N. Tratnik, J. Luo, *Applications of bark for bio-based adhesives and foams*. Physical Sciences Reviews, 2018. **3**(7).
38. 王松永, *林產學 (上)*. 1984: 臺灣商務印書館.
39. 林翰謙, 林秀如, 杜明宏, 夏滄琪, *台灣相思樹樹皮耐熱成分之分析*. 林產工業, 2006. **25**(3): p. 221-236.
40. Matsushita, Y., K. Yamauchi, K. Takabe, T. Awano, A. Yoshinaga, M. Kato, T. Kobayashi, T. Asada, A. Furujyo, K. Fukushima, *Enzymatic saccharification of Eucalyptus bark using hydrothermal pre-treatment with carbon dioxide*. Bioresource Technology, 2010. **101**(13): p. 4936-4939.
41. 儲富祥、王春鵬等, *新型木材膠黏劑*. 2017, 北京: 化學工業出版社.
42. 羅蓓, 秦特夫, 李改雲, *人工林木材的苯酚液化及樹脂化研究 I. 液比和催化劑對液化反應的影響*. 木材工業, 2005. **19**(6): p. 15-18.
43. Sato, T., N. Kobayashi, Y. Itaya. *Development of Liquefaction Technique of Pulverized Ligneous Biomass Powder*. 2004.
44. 張上鎮, *發現臺灣樹種新價值-可 [全株利用] 之相思樹*. 林業研究專訊, 2015. **22**(2): p. 40-44.
45. 李文昭, *木質材料溶劑液化處理及其在聚合物樹脂材料應用之開發*. 林業研究專訊, 2009. **16**(6): p. 36-32.
46. Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, *Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalyzed phenolysis*. Journal of applied polymer science, 1997. **64**(2): p. 351-357.
47. 歐志助, *液化木材製造酚樹脂及其應用*. 國立中興大學森林學系。台灣。 , 2004: p. 15-19.
48. Alma, M.H., B. Acemioglu, *A KINETIC STUDY OF SULFURIC ACID-CATALYZED LIQUEFACTION OF WOOD INTO PHENOL*. Chemical Engineering Communications, 2004. **191**(7): p. 968-980.
49. 李改云, 秦特夫, 黃洛華, *酸催化下苯酚液化木材的製備與表征*. 木材工業, 2005. **19**(2): p. 28-31.
50. 歐志助, 李文昭, *酚液化相思樹製備酚甲醛樹脂之性質及其在合板與粒片板製造之應用*. 2017. **36**(4): p. 213-223.
51. 李文昭, 劉正宇, 侯家翔, *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, 2002. **1**: p. 11-20.
52. 李文昭, 歐志助, *液化杉木為基質酚甲醛樹脂製作合板及粒片板之性質*. 林產工業, 2011. **30**(4): p. 211-219.
53. 張莉, *酚醛泡沫絕熱材料的常溫製備及性能研究*. 2006, 武漢理工大學.
54. 趙臨五, 王春鵬, *低毒快速固化酚醛樹脂膠研製及應用*. 林產工業, 2000. **27**(4): p. 17-21.
55. 陳嘉明, *木材膠合劑: 合成、化學、工藝*, ed. 國立編譯館. 1996, 台北市: 編譯館: 國立編譯館.





56. 陳奕君,李文昭, 生質物基質酚醛樹脂成型物熱安定性分析. 中華林學季刊, 2015. **48**(4): p. 401-414.
57. Carswell, T.S., *Phenoplasts, their structure, properties, and chemical technology*. Vol. 7. 1947: Interscience Publishers.
58. Poljaoak, I.,M. Krajnc, *Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy*. Acta Chimica Slovenica, 2005. **52**: p. 238-244.
59. Park, B.-D., B. Riedl, S. Yoon,W.T. So, *Effect of synthesis parameters on thermal behavior of phenol-formaldehyde resol resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**(7): p. 1415-1424.
60. Daisy, N.K.,D.L. Leeper, *Fast curing phenolic resins and bonding methods employing same*. 1988, Google Patents.
61. Martin, R.W., *chemistry of phenolic resins*. 1956.
62. De Jong, J.,J. De Jonge, *Kinetics of the hydroxymethylation of phenols in dilute aqueous solution*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1953. **72**(6): p. 497-509.
63. Haupt, R.A.,T.J. Sellers, *Characterizations of phenol-formaldehyde resol resins*. Industrial & engineering chemistry research, 1994. **33**(3): p. 693-697.
64. 林育玄,卓志隆, 南方松注入低分子量酚甲醛樹脂之性質探討. 中華林產事業協會學術論文暨研究成果研討會摘要集, 2015: p. 5-6.
65. Ohmae, K., K. Minato,M. Norimoto, *The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for hinoki (Chamaecyparis obtusa) wood*. Holzforschung, 2002. **56**(1): p. 98-102.
66. Furuno, T., Y. Imamura,H. Kajita, *The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls*. Wood Science and Technology, 2004. **37**(5): p. 349-361.
67. Ross, R.J., *Wood handbook: wood as an engineering material*. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-GTR-190, 2010: 509 p. 1 v., 2010. **190**.
68. Kuo, P.-Y., *Development and Characterization of an Extractive-based Bio-epoxy Resin from Beetle-infested Lodgepole Pine (Pinus contorta var. latifolia) Bark*. 2016.
69. Walker, J.F., *Formaldehyde*. 1964.
70. Alma, M.H.,S.S. Kelley, *Thermal stability of novolak-type thermosettings made by the condensation of bark and phenol*. Polymer degradation and stability, 2000. **68**(3): p. 413-418.
71. Zhang, Q.-h., G.-j. Zhao,S.-y. Hu, *Factors affecting the resinification of liquefied phenolated wood*. Forestry Studies in China, 2005. **7**(2): p. 38.
72. Li, J.,S. Li, *Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol-formaldehyde resin*. Journal of Wood Science, 2006. **52**(4): p. 331-336.
73. Wen, M.-Y., J.-Y. Shi,H.-J. Park, *Dynamic wettability and curing characteristics of liquefied bark-modified phenol formaldehyde resin (BPF) on rice straw surfaces*. Journal of Wood Science, 2013. **59**(3): p. 262-268.





74. He, G.,B. Riedl, *Curing kinetics of phenol formaldehyde resin and wood-resin interactions in the presence of wood substrates*. Wood Science and Technology, 2004. **38**(1): p. 69-81.





行政院農業委員會林務局 110 年度委託研究計畫

高值化液化木材開發新型木材防腐藥劑 (2/2)

期末報告

計畫編號: 110 農科-7.4.4-務-e1

執行期限: 自 110 年 1 月 1 日 至 110 年 12 月 31 日



委託單位: 行政院農委會林務局

執行機關: 國立宜蘭大學 森林暨自然資源學系

中華民國 110 年 12 月





中文摘要

本計劃目標是為研發新型生物質為基底的木材防腐藥劑，利用液化的技術，把林業資材轉為石化酚的取代品，進而製成低分子量的生物質基的酚甲醛樹脂 (Bio-based Phenol Formaldehyde Resins, BPF)，BPF 樹脂再注入至柳杉 (*Cryptomeria japonica*) 試材和大葉桃花心木 (*Swietenia macrophylla*) 試材中了解其作為防腐藥劑之潛力。由於低分子量的 BPF 基礎研究甚少，以循環經濟為主、生質精煉為架構的系統性液化探討更為缺乏，因此本計劃分成兩年，以第一年建立低分子量 BPF 的合成因子基礎探討，並搭配前萃取之可行性；第二年進一步以不同尺寸之試材注入，了解尺寸效應並究明其耐腐朽與抗白蟻之特性。

第二年的結果顯示，催化劑氫氧化鈉催化的 PF 樹脂和氫氧化鈣相較具有較高的 pH 值 ($p < 0.001$)，而不同的液化原料也會造成 pH 值有顯著差異 ($p < 0.001$)，其中液化相思裡面可能有其他成分消耗了更多的鹼性催化劑，也可能代表液化相思裡面具有更多的高反應性多酚類。而酚醛比則沒有顯著的差異。除了 pH 值外，固體含量會影響到黏度也會影響到後續的注入量，因此利用固體含量分析與黏度的關係性和對於注入量的百分比影響，固體含量整體來說和黏度呈現中度相關性 ($R^2 = 0.44$)，但對於柳杉其相關性高於 0.90。也藉由固體含量得知，氫氧化鈣合成 PF 的注入量主要在固體含量相同的狀況下，甚至可以高過氫氧化鈉合成之 PF。若將液化生質物和生質物 PF 樹脂與石化基 PF 樹脂的注入量相比較，可以發現三者的注入量關係是生質物 PF > 石化基 PF > 液化生質物；但是淋洗的多寡也是前兩者顯著高於液化生質物，代表容易注入的木材也相對容易淋洗，此為未來後續須克服的課題。在注入量的分析上，當固化條件加以調適之後，可以看到尺寸越小則注入量越大，其中對於柳杉的影響甚為顯著，再者，柳杉樹皮 PF 可能適合氫氧化鈣的製備程序，而相思樹皮 PF 適合的是氫氧化鈉製備程序。另外在收縮膨潤率和密度上，密度較大的大葉桃花心木，在體積的收縮膨潤變化較為顯著。而密度較小的柳杉，則在密度的增加率較為明顯，且在注入之後，具有較為均一的密度，對於材質較差的木材，品質不均的原料，不失為一種提升品質的後處理手段。在含水率上可以看到 PF 處理的木材含水率有顯著的降低，鋸屑 PF (4.48%) 具有最好的效果，顯著優於柳杉樹皮 PF (5.38%) 和相思樹皮 PF 的含水率 (5.30%)。而在酚醛比上很明顯的看到酚醛比 1.8 (4.73%) 優於酚醛比 1.6 (5.01%) 優於酚醛比 1.4 (5.42)。在強度分析上，不同的注入樹種 ($p = 0.177$) 強度並沒有顯著的差異，代表柳杉本身的強度有顯著的提高。加壓時間和加壓天數也沒有顯著的差異，但壓力顯示並非是加壓壓力越大對於後續的強度會越有利。在白蟻的死亡率分析上，在處理組的平均約為 95%，顯著高於控制組的數據。

關鍵詞：酚甲醛樹脂、液化樹皮、低分子量、大葉桃花心木、柳杉





一、研究背景與目的

森林，是一生物種複雜、多功能與多效益的生態系，因此各國在森林經營上都有不同的做法及成功經驗，如在日本林業政策中^[1]提及，日本自然環境與臺灣類似，山多平原少，透過產業政策和鄉村發展政策，而非直接針對森林資源本身的管制和管理，來達成良好的森林保育，而同時也永續經營林業，至 2016 年，日本木材自給率已提升至 34.8%^[2]。而在歐洲，無論是奧地利或是德國，皆經歷過將天然林轉為人工林的歷程，現行的政策方向著眼於「近自然林業」，每年確實盤查國家森林資源，以確保達到最佳的管理狀態，而德國的木材自給率早已達到 100%^[3]。美國現行主要政策是設立森林保護區，將林地的歸屬權按照林地特性分為公私有林，並規劃不同使用制度將森林育樂活動融入民眾的生活^[4]，現今美國的木材自給率高達 86%^[5]。而台灣對於林業政策方向與各國略有不同，多利用限制森林資源達成保育森林，使年台灣木材自給率僅佔 0.8%^[6]，而高達九成以上木材需倚賴進口。隨著各國近年來更加重視「減少森林砍伐與森林退化所導致的碳排放及保護和加強森林碳儲量」REDD+(Reduction in Emission from Deforestation and forest Degradation)等國際森林議題，全球的木材國際貿易勢必會越趨嚴苛，進口木材的運輸過程會增加多餘碳排放量，因此林務局宣告重啟林業，全方位發展國產材。

積極推動國產材利用之際，勢必將產生可觀的林業餘料，以全國第四次森林調查資料顯示^[7]，全國森林覆蓋面積達 219.7 萬公頃，假設每年年生長量平均約為 5 m³/ha，利用率可以達八成，則每年約有 800 多萬立方米木原料投入國產材市場。惟若該等以進行加工利用為主，以廢棄資材產生率 15% 估算^[8]，每年亦可獲得之廢棄資材約為 130 萬立方米，約為 60 萬公噸重。過去這些林業餘料往往被利用為填充劑、土壤改質劑等^[9]，或是提煉特定木材化學物質，例如多酚類和高分子量單寧等^[10, 11]，若只提取特定木材化學物質，成本相對高，因執行作業單一、純化，且廢棄物仍存在，抑或是燃燒林業餘料，作為能源發電。過去以燃燒處理雖然較為便易，但由於現今空汙法指標日漸上提(從 2012 年增訂 PM_{2.5} 空氣品質標準，初期的年平均值 15μg/m³ 到目標值的 10μg/m³)，使得甚少工廠仍採取燃燒方法處理林業餘料。除了上述幾個方法外，液化木材成為近年來具潛力及前景之方法，同時可解決石油資源逐漸匱乏、環境污染日趨嚴重等問題，且石化酚價格波動，隨著油價的波動，同年石化酚的價格可以從每噸 770 美金升到每噸 1100 美金左右^[12]，從歷史資料來看，酚的價格更是從 2009 年不斷微幅上漲，所需量更是以每年 18-19% 的比例上漲^[13]。木材可由不同溶劑進行液化處理，其中本計畫以酚為液化之溶劑，將固態木粉轉為溶液態，而木材的主成分為纖維素、半纖維素、木質素，其中木質素為一結構複雜之酚類化合物，利用此性質，可將木材中的生物酚替代部分石化酚。液化木材其優勢涵蓋了永續發展的三大面向，從「經濟」的面相來看，製材廠商能降低林業餘料處理成本之問題、減少使用石化酚之成本、減少林業餘料儲存堆積之成本；從「社會」的面相來看，降低石化原料使用，達成世代永續發展；最後以「環境」的角度來看，林業餘料重新被利用、減少林業餘料作為燃燒所產生的廢氣、生物酚取代石化酚，減少石化酚使用，因此，無論是在經濟、社會、環境的面相來說，發展液化木材實有其必要性。





以木材作為未來石化產品的替代品，已是近十年的研究重點，許多研究^[14-16]皆指出，木材之三大組成分為纖維素、半纖維素、木質素，含有豐富碳、氫、氧元素可望取代部分石化產品做為應用。本計畫擬以製材過程中會產生的林業餘料樹皮為主，樹皮中含有大量木質素等之酚類化合物，相較於木材本身，更具有取代石化酚之潛力。許多前人研究^[17-20]皆指出，可將含芳香煙木質素的生物質酚，取代石化酚後，添加甲醛與之反應合成生物質酚甲醛樹脂。朱建芳之論文^[21]指出石化酚甲醛樹脂具備優越之耐化學藥劑、耐燃性、電絕緣性及尺寸安定性，其之應用領域也相當廣泛，除作為膠合劑外，並作為鑄造材料之模具、塗料材料及隔熱材料等，但硬化之石化酚甲醛樹脂因架橋密度高，及硬化過程中縮合產生水或是小分子量化合物，使內部孔洞多，導致為一易脆型樹脂。而生物質酚甲醛樹脂之優勢在於樹脂所需使用的石化酚含量較少，可解決農業廢棄物並具有生物可分解的潛力。

酚甲醛樹脂為一高分子化合物，廣泛應用於生活中，如塗料、膠合劑、絕緣材料等。內倉清隆指出^[22]，酚甲醛樹脂的注入量需要控制分子量在 500-600 Da 左右，因為分子量太高時，酚甲醛樹脂無法進入細胞壁中，對於尺寸安定性效果有限。過去樹脂多以高分子量為研究方向^[23, 24]，文獻中分別探討不同酚原料、不同催化劑製作醇溶性和水溶性酚甲醛樹脂，其重量分子量分別坐落於 1526-6033 Da 和 1050-2217 Da。而此計畫第一年主要目標為開發低分子量 (200-500 Da) 酚甲醛樹脂，以提供國產材新型防腐藥劑，第一年結果顯示，無論是在理論或是應用層面都顯示生物質酚甲醛樹脂 (Bio-based Phenol Formaldehyde, BPF) 具有作為防腐藥劑之潛力，僅管是難注入的大葉桃花心木，BPF 的注入量仍可達 80 kg/m³，而易注入的柳杉更高達約 135 kg/m³，整體結果顯示注入效果良好，而生產鏈的效益也進一步評估，從 1 噸樹皮轉做生質精鍊產出抽出物、防腐劑和膠合劑的純獲利為 4.5 萬、約占總獲利的 12.7%。若以預計未來每年 800 萬立方米的生產量，則每年會有約 60 萬公噸的廢資材產生，若能轉化至此生產鏈，則售出之總額為 4,600 億元，總獲利約為 2,400 億元，從樹皮的純獲利則為 270 億台幣的價值。更重要的是此液化程序，能夠為環保局解決將近 2 億元的林業廢棄物處理費用，未來廢棄木結構的處理和 ACQ 處理之後的廢木材也都可以利用此法解決廢棄物，更可進一步協助農業廢棄物的處理問題。

第二年計劃仍然沿用第一年選定的柳杉 (*Cryptomeria japonica*) 和相思樹 (*Acacia confusa*) 作為液化樹種原料，柳杉為所有人工林中比例最高，必然也是未來林業餘料的最大來源；相思樹樹皮含有豐富的縮合單寧聞名，過去用於鞣革相關產業，近年來許多研究^[25]指出，相思樹樹皮可做為液化木材的良好原料。最早的一份以液化木材處理後的防腐材提出正向結果是由 Kumar 所提出^[26]，其論文指出，和未處理的控制組相比較，以液化木材轉製而成的酚甲醛處理木材，在重量損失上從 16.85 %-27.81 % 降至 8.37 %-9.84 %，在抑菌效果和白蟻測試 (圖 1a) 都同樣獲得顯著正向的結果。利用生物酚合成之低分子量 PF 樹脂，可以有效達成循環經濟，永續經營，解決化工污染環境、作業成本、林業餘料堆積等問題，相比於傳統防腐藥劑，具生物毒性、易淋洗、易侵蝕金屬構件，造成木材強度下降等缺點，經酚甲醛樹脂處理後的防腐材無論是在在重量損失、抑菌、白蟻測試效果良好，機械性能亦提高^[27-29]。

酚甲醛樹脂處理後的防腐材，在市面上也有所販售，在日本九州木材工業株式會社生產低分子量 PF 注入的木材，稱作エコアコールウッド (Ecoa Coalwood)，其案例顯示，不少戶外





與土壤直接接觸的部分、水下的養殖業、臨水的神社、或是許多著名的日本世界遺產都使用 Ecoa Coalwood。案例包含從 1999 年國家 Bikita 公園室外的涼亭到現在都仍然持續使用，已歷經 20 餘載；在愛知世博會旁邊圍籬所使用的材料，十多年之後表面仍無任何開裂(圖 1b)；在福岡縣的漁業養殖業(圖 2a)，水下安全無毒的使用；以及各大神社(圖 2b)和邊坡柵欄(圖 2c)等等，皆在在顯示 PF 其發展之潛力，以及與一般水性防腐藥劑處理材的使用區別，所以從技術層面或是經濟層面都顯示應該發展新型的液化木材防腐藥劑。在技術面上，第一年初期結果顯示，BPF 的注入量相當良好，但使用試材較小，且分子量的探討仍是有限；因此，探討尺寸效應與分子量在注入量的影響，乃為第二年分析之重點。



圖 1.1、注入 BPF 或 PF 的相關實例
(1.1a: 以 BPF 注入之後的土埋試驗; 1.1b: 以 PF 注入之後十年未開裂)



圖 1.2、注入 PF 的相關實例
(1.2a: 水下養殖應用實例; 1.2b: 神社或是相關古蹟之應用; 1.2c: 防護柵欄)

循環森林資源是永續森林經營的基礎，且為了有效解決國產材餘料庫存堆積問題，本計畫擬以我國主要兩大宗國產材-相思、柳杉之林業餘料樹皮做為材料，達成循環面永續，利用液化、樹脂化技術，將生物酚合成低分子量樹脂，開發新型防腐藥劑，達到較少污染、友善環境、循環經濟等目標。本計畫的第二年將重點著眼在擴大合成規模以及探討注入浸漬條件。希望透過科技，能將林業餘料有效利用、提高價值，達到零排放、零廢棄物、零污染的目標，製成能提高處理材的尺寸安定性、強度、抗白蟻與耐腐朽性同時友善環境的新型防腐藥劑。





二、文獻探討

生質物酚甲醛樹脂(BPF)的注入相關文獻在第一年的討論相對較少，若能針對注入條件深入討論則有望可再提升整體注入量。台灣每年處理的防腐木材約為八萬立方米，平均防腐槽的大小約為 15 立方米，相對於國外的大型防腐槽，在體積和長度上都有不小的差異，國外常見的防腐槽長度大約在 45 公尺長，半徑為 1 公尺長，若未來有機會不斷擴大生產，對於注入的條件探討則實為必要。通常討論的注入條件會著重在樹脂本身分子量大小、濃度，試材的含水率、注入的時間與壓力等。

PF 的浸漬程序在過去往往把處理後的木材稱作 WPC (Wood Polymer Composites)，和現在以熱塑高分子製成的 WPC 並不一樣，這樣的浸漬程序已相當久遠，可以追溯到將近一個世紀之前，但儘管其在工業上的應用已將近一個世紀，理論上 PF 在組織的流動和分布卻仍未究明，整體的注入理論和條件都仍有許多值得究明之處。利用加壓方式注入的方法主要有兩種，一為滿細胞法，另一為空細胞法，滿細胞法的注入量較大，但其注入的深度有可能不深，注入的壓力在過去大概是到 140~150psi(Salim, 2004)，約為 1MPa，但在近期的報告中，可看到許多研究將壓力上升到 1.6MPa 左右，而時長大多座落在 2-4 個小時，再進行後真空，之後養身硬化。空細胞法則是初期給予壓力，注入量較少，但是注入深度有可能更高。若以雜酚油的標準來看，雜酚油若要達到 K5 等級需要達到 170kg/m³，若使用在海中，則需要 400kg/m³，但一般顯示 PF 樹脂的注入量若能達到 10-15%，則已具有相當好的抗腐朽和抗白蟻效果，若以 15% 計算，以假設柳杉密度 400kg/m³ 加以計算，則其注入量應為 60kg/m³，但賴政融(2015)的結果顯示，單板注入量需高達 148kg/m³ 方能有抗白蟻性能。若未來要針對 PF 樹脂進行標準的制定，則需要有更嚴謹的方式來判斷其是否符合所需，並究明注入量和生物抵抗性之關係。

2.1 影響酚甲醛樹脂注入木材量的因子分析

許多早期針對樹脂注入木材的研究，主要都是由 Alfred Stamm 以及其在美國 FPL 的工作夥伴共同開發(Stamm and Seborg, 1941)，並藉由早期的這些研究成果後續研發出兩種主流大宗產品，分別為 Impreg 和 Compreg。Stamm and Seborg (1936)在早期的處理是將小木塊放入到樹脂溶液當中，溫度維持在室溫，在藉由真空烘箱前處理之後浸泡 24 小時，讓木材充滿樹脂，其探討的樹脂包含酚甲醛樹脂、尿素甲醛樹脂、硫脲樹脂和糠醛樹脂，樹脂硬化的條件設定分別是以 70°C 以三天硬化或是 105°C 以一天硬化，最後的樹脂含量是在 36-121%。這篇報告指出若要得到較高的注入量需要有三個條件：

(1)樹脂的分子量要夠小，才能有效通過細胞壁，而這也是我們第一年研究著重的重點；(2)樹脂需要溶解在極性溶劑之內，因為細胞壁需要極性溶劑確保其膨潤(Swell)的狀態，這也是我們選擇鹼性水溶性的 Resoles PF 作為我們主要探討的原因；(3)樹脂分子需要具有足夠的極性，可與細胞壁分子具有好的親和性。後續許多研究都顯示 PF 會是最具有潛力的浸漬樹脂，因此，從探討樹脂注入木材的歷史脈絡來說，選擇 Resoles PF 樹脂是一個具有多方研究支持的方向。

2.1.1 細胞結構





Ohmae 等人(Ohmae *et al.*, 2002)提出利用不同化學藥劑浸泡木材，提出三種細胞結構變化，第一型為藥劑留存於細胞壁中，第二型為藥劑留存至細胞壁與細胞腔中，第三型為藥劑僅留存於細胞腔內，如表2.1。酚甲醛樹脂屬於第二型，其樹脂會留存於細胞壁腔內及細胞壁表層，並增加其抗收縮效能，因酚甲醛於細胞壁內形成內聚結構，注入酚甲醛之細胞壁大於未處理材之膨脹係數。黃艷輝等人(黃艷輝等，2012)指出當酚甲醛樹脂進入細胞腔與細胞壁後，將於細胞腔及細胞壁中產生膨脹作用，亦可能與細胞壁組織發生交聯作用，從而改變木材細胞壁物質的化學組成與結構。Smith and Côté(1971)的報告指出，當木材浸在PF樹脂中時，若外在存在壓力，則PF樹脂在12分鐘內的分佈是逐步分佈，且並沒有任何的樹脂在細胞空腔中發現。而針對PF在木材當中的觀察，過去曾經使用螢光顯微鏡(Nearn, 1974)，但是後來Smith and Côté認定螢光顯微鏡會因為PF內含的氫氧化鈉而造成誤判，所以後來使用SEM-EDXA作為分析；後續在2000年左右，TEM-EELS被視作是一種相當適合的分析方式，而在近期則有許多團隊採用UV光譜和共聚焦的拉曼分析(Gierlinger *et al.*, 2005)。

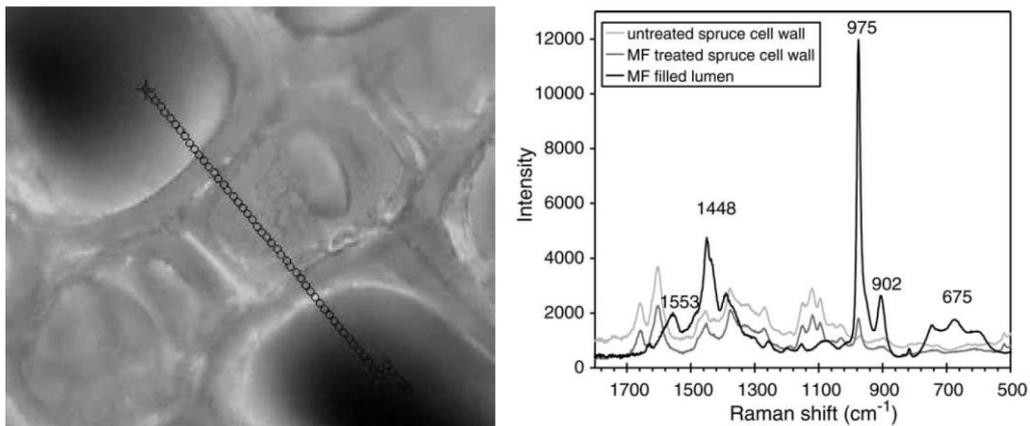


圖2.1 利用拉曼共聚焦顯微鏡分析樹脂分佈 (Gierlinger *et al.*, 2005)

而在樹脂完全固化前，為防止樹脂流失到壁孔外側，需在固化開始前於壁孔內發生一些聚合反應。在Hill研究中(Hill, 2007)指出，樹脂結構與細胞壁聚合物成分的結合，使複雜的細胞壁微孔能有效的將樹脂留存於適當的位置，並能防止細胞壁藥劑的流失。Ohmae *et al.* (2002)也提到架橋的聚合反應對於低分子量的PF注入是非常重要的。

表2.1、透過細胞結構變化分類不同處理材(Ohmae *et al.*, 2002)

Type	Model	Treatment (symbol)
I		Acetylation (A) Formalization (F) Propylene oxide treatment (PO) Heat treatment (H) Steam treatment (S)
II		PEG impregnation (PEG) PF resin impregnation (PF)
III		Wood-inorganic composite (WIC) Wood-plastic composite (WPC)





Tarkow(Tarkow et al., 1966)等人測量欲穿透細胞壁之樹脂極限大小與其相對應分子量，坐落於 1.8-2.0 nm，並低於 3000 g/mol 的分子量。這與 Laborie (Laborie et al., 2006)研究提出，當重量平均分子量達 270 g/mol ($M_w/M_n = 1.2$) 之樹脂在固化之前會滲透到無定形木材聚合物中，易與細胞壁之聚合物發生作用，而 M_n 達 2840 g/mol，且分散度較高($M_w/M_n = 5.0$)之樹脂則被排除在外，Stamm 及 Seborg(Stamm and Seborg, 1936) 用酚醛 (PF) 樹脂處理的木材的抗收縮效率，並評估低分子量的樹脂才能擴散到木材的細胞壁中並與木材聚合物緊密地相互作用之結果相符。

2.1.2 樹脂分子量

文獻中指出(內倉清隆，2007)，500-600 Da左右之分子量為酚甲醛樹脂最佳注入條件，這與 Kajita等人(Kajita et al., 2004)的研究中，酚甲醛樹脂合適之分子量在290 Da與470 Da易於注入至柳杉的管胞細胞壁中，而分子量在達到820 Da後，便難以進入到細胞壁中。這是由於分子量太高時，酚甲醛樹脂無法進入細胞壁中，對於尺寸安定性效果有限。Rosewell(2005)結果顯示PF分子量必須在290-480Da，方能進入到細胞壁中，也才能有效控制尺寸；Furuno(2004)的結果顯示若分子量高於820Da，則大部分的PF會存在於細胞腔中，因此對於尺寸穩定度沒有幫助，但若使用低分子量的PF樹脂，則顯示PF的固化速率慢且甲醛的釋出量高。但上述的討論都是針對市售的石油基酚甲醛樹脂，而非生物質基的酚甲醛樹脂。Fukuta(Fukuta et al., 2011)之研究報告中指出，使用平均分子量440 Da注入柳杉試材，重量增加率提升後其抗彎彈性強度則降低的趨勢，可能會導致木材有脆化之情況，而在蔡婉鈴(蔡婉鈴，2017)的論文中提及將平均分子量大小450 Da之酚甲醛樹脂注入柳杉及南方松木材能夠提升抗彎強度及抗彎彈性模數等性質，南方松的部分則分別提升23.14%及10.76%，南方松在重量增加率在25%以下時其抗彎強度及彈性亦增加，而柳杉則因密度關係導致重量增加率低之處理材材具有與南方松同樣的性質。

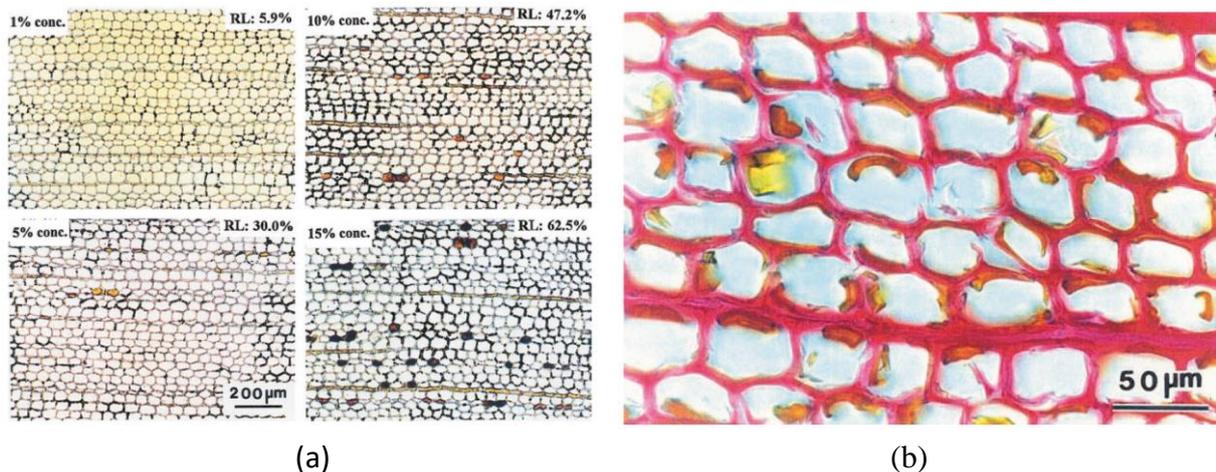


圖2.3 不同濃度的PF樹脂與不同分子量PF在細胞當中的分佈，(a)1%濃度的PF都存在於細胞壁中，但從5%開始就可以觀察到PF有機會存在於細胞腔中。(b)高分子量的PF則大多存在於細胞腔中(Furuno et al., 2004)

2.1.3 樹脂濃度

注入濃度和注入量之間的關係，整體來說是一致性的呈現正相關性，也就是當注入濃度越





高時，則注入量越高。但是，濃度和注入量的整體趨勢仍是未明，Yue et al. (2018)提出兩者之間的關係呈現線性關係，但若將Wang et al. (2019)的報告圖表可看出，兩者的關係並非線性，而在Ryu et al. (1991)的結果則檢視，當濃度超過40%的時候，則對於注入量的影響則相對較小，因此探究注入濃度與注入量的關係式，仍是理論發展的一大重點。此外，在Wang等人的研究中(Wang et al., 2019)製備不同濃度改質之低分子量酚甲醛樹脂，將未固化分子量小於500 Da之酚甲醛樹脂注入至馬尾松(*Pinus massoniana*)的細胞壁中，隨著樹脂濃度增加，則越難以注入至管胞細胞壁內部，但容易附著在細胞壁外層，如圖2.1所示。Kajitaey^[27]研究中比較經過290 Da、470 Da及820 Da三種不同分子量之酚甲醛樹脂處理材，滲透到細胞壁後的尺寸穩定性和抗腐性，而在低分子量樹脂中容易滲透進入細胞壁，並在細胞壁內與細胞壁形成聚合物；中分子量樹脂可滲入細胞壁但其滲透效果不如低分子量樹脂，分子量較高之樹脂附著在細胞腔內表面較微小的樹脂顆粒形成內腔聚合物，對尺寸穩定性影響較小；而高分子量樹脂則只有極少數低分子量樹脂滲透至細胞壁中，可得知低分子量之酚甲醛樹脂在尺寸穩定性和耐腐性方面起著非常重要的作用。

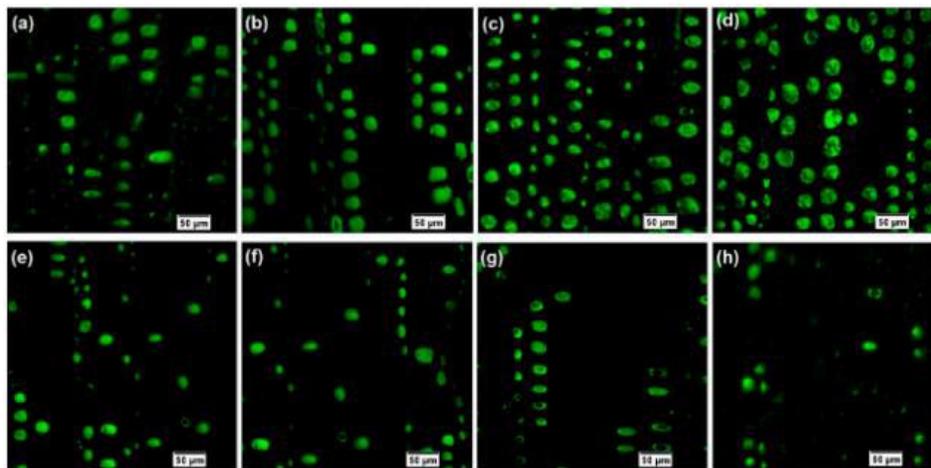


圖2.1、共軛焦雷射掃描顯微鏡 (CLSM) 顯微照片，記錄在管胞中固化PF樹脂：(a-d) PF樹脂在木材外層中的濃度分別為15%，20%，25%和30%。(e-h) PF樹脂在木材內層中的濃度分別為15%，20%，25%和30%。在管胞中已固化PF樹脂顯示為綠色。(Wang et al., 2019)

2.1.4 試材含水量

許多研究和Wood Handbook都顯示，試材的含水量應該要調整到氣乾狀態，對於後續的注入效果較佳，但在Purba et al. (2014)的結果顯示，當含水率調整至15%時，其重量增加率反而降低，而是以25%的含水率具有最高的PF注入量，此報告使用的PF樹脂分子量為600Da，壓力為0.69MPa，時間分別為30、60、90分鐘，但若搭配壓縮處理，則是以低含水率的效果最好，由於試材含水量對於低分子量PF注入的探討較少，本試驗將嘗試15%、25%、35%的試材含水率，藉以了解其對於注入量的影響。Stamm and Seborg (1939)早期的研究也顯示，若將含水率降到6%，和生材狀態的單板相較的時候，可以看到高含水率的單板反而具有較佳的吸收量，大概是30-40%的吸收量，針對後續抗菌的結果也顯示表現良好。





表2.2、低含水率在短時間具有較高的注入量(Purba et al., 2014)

Moisture content (%)	Soaking time (min)	Polymer retention (%)	Weight per cent gain (%)	
			<i>Impreg</i>	<i>Compreg</i>
15	30	31.66 a ± 8.43	68.12 bc ± 21.56	32.68 a ± 3.52
	60	28.46 a ± 7.01	68.52 bc ± 14.41	28.06 ab ± 5.28
	120	27.44 a ± 2.60	68.92 bc ± 3.37	28.92 ab ± 1.48
25	30	25.46 ab ± 4.38	74.4 abc ± 14.79	23.46 bc ± 4.82
	60	25.86 ab ± 5.80	73.65 abc ± 19.73	24.72 bc ± 4.13
	120	34.57 a ± 6.88	100.9 a ± 17.35	24.48 bc ± 2.55
40	30	18.27 b ± 5.13	64.94 c ± 15.37	15.45 d ± 3.79
	60	16.98 b ± 4.74	52.98 c ± 24.10	16.19 d ± 1.84
	120	31.60 a ± 11.41	96.13 ab ± 34.32	18.59 cd ± 5.39

2.1.5 注入時間和壓力

部分研究(賴玟融, 2015)顯示注入時間的長短, 對於注入量的影響並不大, 但部分研究持相反意見(Purba et al., 2014)。而對於注入壓力的探討, 則相當有限。Ross 研究中指出^[67]樹脂加壓注入方法分為兩種-滿細胞法、空細胞法, 其不同在於滿細胞法先進行抽真空, 將木材內空氣抽出, 使藥劑充滿木材細胞, 因此有較大注入量, 其著重於滲透和保留防腐藥劑的均勻性, 當使用水性防腐藥劑, 可藉由調節藥劑的濃度來控制保留過多的防腐劑; 而空細胞法則是先加壓, 得到較高的滲透率, 伴隨著較低的防腐藥劑淨保留率。Kumar^[26]研究中注入方法是以滿細胞法注入液化木材酚甲醛樹脂, 前段 20 分鐘會先抽真空, 之後 45 分鐘會在 60psi 的壓力下灌注, 最後再進行 20 分鐘的後段真空。蔡婉鈴的研究中^[29]建議的注入方式是以滿細胞法注入低分子量酚甲醛樹脂, 前段是 30 分鐘的前真空, 之後維持 1 個小時的 5 kg/cm²(~71psi) 的壓力下灌注, 最後進行一個小時的後段真空。參考上述文獻, 本計畫以滿細胞法作為注入樹脂之方法。

2.1.6 硬化溫度

PF樹脂在注入之後需要後硬化從液態轉為具有優良機械力的固態, 但在硬化的同時也可能導致後續藥劑的流失, 所以適合的硬化溫度或是硬化的流程, 也成為了PF是否能達到合理注入量的關鍵要素之一。Stamm and Seborg (1936)樹脂硬化的條件設定分別是以70°C以三天硬化或是105°C以一天硬化。Inoue et al. (1993b)則是在1個小時以內, 搭配壓力的狀態底下, 溫度從120°C上升到180°C。一個好的硬化流程對於甲醛的試放量也有顯著的助益, 如果要符合對於甲醛的試放量, 通常會在140°C底下放置6個小時, 以滿足標準所需。

2.2 木材注入之後性質之變化

2.2.1 處理木材的物理和機械性質的變化

Loh et al. (2011)指出, 以PF樹脂注入之後, 其機械性質會明顯提升, 包含MOR與MOE, 若以比強度計算, 其比MOR強度仍是有明顯的提升, 但比MOE的提升則相較不顯著, Kajita et al. (1992)的報告顯示, 高鹼性的PF樹脂有可能導致彈性係數的降低, 對於機械性質的提升, 可在眾多報告中發現(Evans et al., 2013; Deka&Saika, 2000)。林育玄等人^[64]的研究曾以低分子量酚甲醛樹脂用





充細胞法注入木材，使密度、硬度、抗吸濕性、抗收縮等各項性能提升，腐朽試驗後之重量損失率下降，顯示酚甲醛樹脂對於改質上有良好效果。王松永的研究^[28]中提到PF樹脂注入之目標，是將PF樹脂分子注入至木材細胞內之細胞間層，細胞壁內非結晶區內微孔隙等孔隙，藉由其硬化來固著在木材內，增加其密度來改善各種性能，以改良人工造林木之低密度，耐久性差等問題，可製成高密度，高強度，高尺寸安定性及具有耐腐，耐蟲蟻及抗風化之產品，供室外環境之用。

2.2.2 甲醛釋放量

PF樹脂注入法最關心的是成品的甲醛釋放量，Adawiah et al. (2012)研究指出當注入的PF濃度約高時，則甲醛的釋放量也會越高。林育玄等人^[64]的研究游離甲醛釋放量符合F1等級(平均0.3 ppm以下、最大0.4 ppm以下)。

2.2.3 耐腐朽性與抗白蟻性

對於菌類生長的抑制，研究(王松永，2012)指出首要是因為吸水性能的降低，不利於菌類生長，而對於白蟻的影響，從白蟻的腸胃道分析得知(今村祐嗣，1991)，主要原因可能是餓死，但注入量是否和生物攻擊的抑制是否成正相關性，卻尚未看到統一的結論。Ryu et al. (1993)的研究結果指出，高分子量的PF注入木材相對於低分子量PF注入木材有著較低的抗白蟻性，而注入量相對提高的時候，兩差的差異性會相對降低。有些報告指出，時間會是重要的影響生物抵抗性的因子，當浸泡的時間超過24小時，則對於腐朽菌的抵抗有顯著的提升(Lukowsky and Peek (1998))。而在土埋試驗中，則顯示交聯程度可能是影響抵抗腐朽菌(*C. puteana*)的主要原因(Lukowsky et al., 1998)。

對於PF本身為何對於耐腐朽具有抵抗力其實有相當多的理論，Stamm and Baechler (1960)所認定的理論是因為覆蓋了大部分的表面OH集團，降低了整體的含水率，也就提高對於腐朽菌的抵抗力。

2.2.4 尺寸變化

Furuno 等人指出^[66]使用平均分子量為 290-480 Da 的酚甲醛樹脂滲透到木材細胞壁，提高了木材尺寸安定性，而分分子量為 820 Da 的酚甲醛樹脂只能注入在於細胞腔內，對於尺寸安定性沒有太大助益。Inoue et al. (1993b)雖然不是使用 PF 樹脂，但 MF 樹脂注入的狀況底下顯現，木材的體積大約有 5%的膨脹，但是更多的注入量之後，大部分就會留在細胞空腔，而不是在細胞壁的體積貢獻之上了。Deka and Saikia (2000)的研究更是顯示，當樹脂的注入量超過 34%之時，則木材的尺寸不會再有顯著的變化。

尺寸的變化其實並不一定是樹脂跟木材本身發生化學性的鍵結，也很有可能是樹脂跟木材之間互相穿插，所以對於淋洗或是水解反應都非常穩定。





三、重要工作項目與實施辦法

3.1 試驗材料

3.1.1 液化原料

柳杉(*Cryptomeria japonica*)樹皮由新竹縣橫山鄉正昌製材有限公司所提供；相思樹(*Acacia confusa*)樹皮由宜蘭大學延文實驗林場提供；混合樹種鋸屑由宜蘭大學木工室提供。原料於收到後氣乾兩週，以打粉機與篩粉機收集 120 mesh 以下的木粉，再以 95 wt% 乙醇以 1:10 的固液比，浸泡兩週，過濾後氣乾 24h，置於密封袋內，並量其固體物含量。

3.1.2 液化與合成所需藥品

酚(phenol)、氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 及 14% 甲醛(formalin)皆購自珂化有限公司之試藥級藥劑，95% 乙醇(ethanol) 及 99% 甲醇(methanol) 皆購自珂化有限公司之工業級藥劑。而 37% 甲醛(formalin)及 97% 硫酸(H_2SO_4)皆購自友和貿易股份有限公司之 ACS 試藥級藥劑。粉狀氫氧化鈉(NaOH)則購自第一化工有限公司之工業級藥劑。

3.1.3 注入木材

柳杉注入試材由新竹縣橫山鄉正昌製材有限公司之竹東第七林班 46 年生之國產柳杉，經氣乾後，裁切尺寸為 20 x 20 x 10mm、20 x 20 x 20mm、20x 20 x 40mm、20 x 20 x 60mm；大葉桃花心木注入試材由花蓮鳳林地區 40 年生之國產材，裁切尺寸如上。

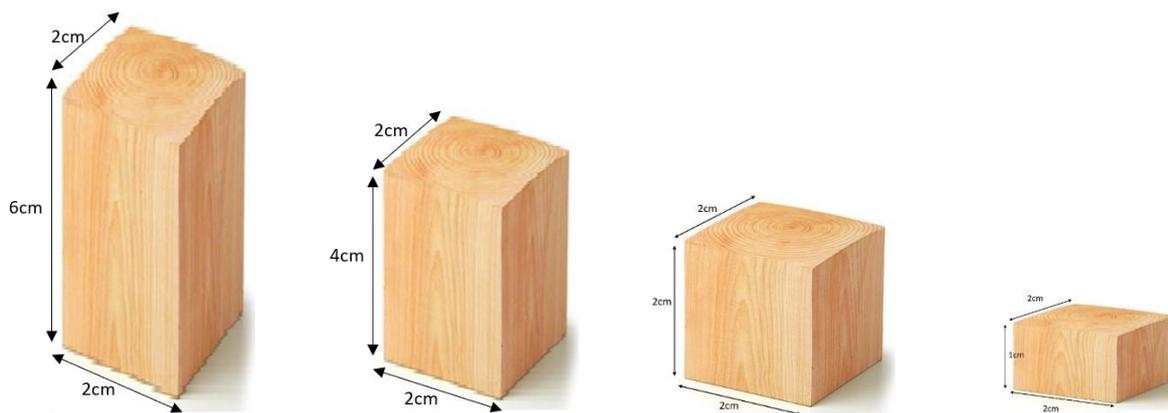


圖 3.1 四種試材大小尺寸





3.2 試驗方法

3.2.1 木材酚液化

取 300g 絕乾重的木粉，置於 5L 雙層玻璃反應槽中，各口分別為(1)氮氣輸入與溫度計、(2)冷凝管與氮氣輸出口，(3)反應式漏斗，倒入 1.5 kg 重的酚，將溫度升到 90 °C，緩慢滴入 95% 的硫酸催化劑，添加量為酚重量百分比的 1%、將反應溫度提高 120 °C，反應時間為 60 min，冷卻後以甲醇稀釋後，以布氏漏斗過濾，最後再利用減壓蒸餾移除多餘的溶劑。液化之後的木材會以 LJ 代表液化後柳杉，以 LA 代表液化後相思樹，最後以 LS 代表液化後鋸屑。

3.2.2 液化木材樹脂化

控制組乃以苯酚取代，設定甲醛和酚的莫爾比是 1.6，催化劑是氫氧化鈉及氫氧化鈣，催化劑和酚的莫爾比是 0.4。將計算好的酚與甲醛置於 5L 雙層玻璃反應槽，攪拌並加熱至 55°C，再由分液漏斗分次滴入催化劑，第一次加入量為總量的 1/3，第二次為 2/3，確認整體反應液溫度不超過 85°C，反應時間為 60min，但若黏度超過 200cPs 則提前終止反應，反應結束後，降溫，儲存於冰箱。樹脂化的石化酚和甲醛以 PF 作為簡稱，樹脂化的液化木材則以 JPF 代表樹脂化柳杉、APF 代表樹脂化相思樹，最後以 SPF 代表樹脂化鋸屑。

3.2.3 注入

首先將試材調濕，將其含水率調整為 15% 以下與 FSP 以上，並且將注入的 BPF 濃度調整為 15%、25%、35%、45%。注入的方式主要有下列三種：

A. 試材放入高型燒杯中，利用真空烘箱抽氣約 30min 之後，加入過量的液化木材，之後將試材與試劑轉置 300mL 的鐵氟龍杯中，鎖上水熱反應器爐體，壓力為 0.98MPa，加壓時間為 2hrs，注入完成後，洩壓並取出置於真空烘箱中，抽氣 30min。

B. 將液化木材改成 BPF 樹脂，常壓注入的時間拉長為 1-5 天，注入的壓力改為 2-4 小時，加壓的壓力改為 0.5-1.5MPa。

C. 先以 A 法處理後，加壓注入的試劑改為低分子量 BPF，其他維持不變。

D. 先以 B 法處理後，加壓注入的試劑改為高分子量 BPF，其他維持不變。

3.2.4 編號說明

液化後的生物質或是樹脂化的生物質將以表 3.1 方式標記，石化基質樹脂則以 PF 標示。

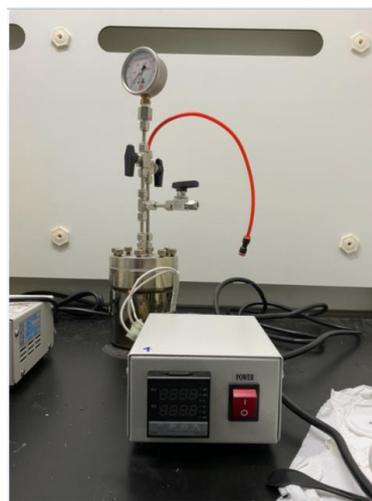
表 3.1 編號代表

	柳杉原料	相思樹原料	鋸屑原料
液化	LJ	LA	LS
樹脂化	JPF	APF	SPF





真空烘箱



水熱反應器

圖 3.2、以真空烘箱和水熱反應器注入木塊

3.3 性質測定

3.3.1 成分分析

3.3.1.1 醇萃萃取

依照中國國家標準 CNS 4713 試驗方法試驗之。將絕乾且粒徑介於 0.25-0.42 mm 的試料 2 g 放入圓形濾筒中，筒口蓋以圓形濾紙以防試料溢散，置入萃尿管中。將 150 mL 醇萃 (1:2) 混合液加入萃取瓶，緊密組合萃取器裝置後，萃取 6-8 hrs 並確保每小時最少有 4-6 次虹吸。將萃取後的試材，置於抽氣櫃隔夜，確保大部分的溶劑已移除，再以烘箱乾燥 1 hr，移至乾燥器內冷卻至室溫後再秤重，重覆操作至恆重，秤重精確至 0.1 mg。

3.3.1.2. 灰分

依照中國國家標準 CNS 3084 試驗方法試驗之。將空坩堝及其坩蓋置入蒙孚爐 (580-600°C) 中燒灼，取出後置於乾燥器中冷卻精秤之，重覆操作至恆重 (重量差在 1 mg 以內)。取 2g 的試料放入坩堝中加蓋精秤，開蓋置入烘箱中 (105°C) 並加熱 4 hrs，加蓋後取出冷卻精秤，其後每次加熱 1 hr，重覆操作至重量差在 1 mg 範圍內，求絕乾試料重。將含試料之坩堝置於蒙孚爐中開蓋燒灼，燒灼 6-8 hrs 變為銀灰色後，取出放入乾燥器中冷卻至室溫後精秤。重覆操作，每次燒灼 30 min，精秤，直至重量差在 1 mg 內。

3.3.1.3. 全纖維素含量分析

以常用的 Wise method 測定全纖維素含量。取 2 g 醇萃萃取後之 60-80 mesh 木粉，置於 300 ml 之錐形瓶內，加入蒸餾水 150 ml、亞氯酸鈉 1 g、冰醋酸 0.2 ml，用攪拌加熱器將





上述試液以隔水加熱至溫度 70-80°C，並持溫 1 hr，再加入亞氯酸鈉 1 g、冰醋酸 0.2 ml，反覆 4-6 次，直到內容物呈現全白，將溶液冷卻至 10°C 以下，再以 1G3 玻璃過濾器過濾，並以 500ml 蒸餾水洗條殘留物，最後置於溫度 105±3°C 之烘箱中乾燥至恆重。

3.3.1.4. 木質素含量分析

利用卡拉森木質素(Klason lignin)定量法試驗之。取 1 g 醇萃萃取後之 60-80 mesh 木粉，放入 100 ml 燒杯中，緩慢加入 15 ml 的 72 wt% H₂SO₄，並充分攪拌，待其膠化，並靜置於溫度 20°C 水浴中 2 hrs，之後以 560 ml 加水稀釋成 3 wt% 溶液，以高溫高壓（121°C）蒸煮 30min，置入秤重後的玻璃過濾器中，加以熱水洗滌直到殘餘物成中性，之後放入 105±3°C 之烘箱中乾燥至恆重。

3.3.2 固體含量測定

不揮發分測定時取 2 g，將樣品置於秤量瓶中，秤取重量 W₁+W₂ 後，放入 135±2 °C 的烘箱隔夜，取出於乾燥皿中，秤取重量 W₃，確認 W₃ 直到恆重，重量變化在 1 mg 內，紀錄 W₃，依下列公式計算，表示至 0.01 %。

$$\text{固體含量(\%)} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_1)} \times 100$$

式中，W₁：秤量瓶重，W₂：絕乾前之試樣重量，W₃：絕乾後之試樣重量+秤量瓶重。

3.3.3 產率測量

產率的計算為原始加入的絕乾樣品重(W₄)扣除掉殘餘物的重量(W₅)，再除以原重而得依下列公式計算，表示至 0.01 %，反之則為殘餘率。

$$\text{產率(\%)} = (W_4 - W_5) / W_4 \times 100$$

$$1 - \text{產率(\%)} = \text{殘餘率}$$

式中，W₄：未處理前絕乾樣品重，W₅：絕乾殘餘物重。

3.3.4 pH 值測定

將液化木材及樹脂以 pH 測定儀(SUNTEX sp-701)於 25±2 °C 環境下測定 pH 值，並搭配溫度校正一起測量。

3.3.5 黏度測定





取 25 mL 樹脂以單一圓筒迴轉式粘度計測量其黏度，搭配恆溫水浴槽於 25 ± 2 °C 環境下測定。

3.3.6 分子量測定

參照 Kuo^[68]的方式，以尺寸排阻色譜測定其數量平均、重量平均分子量及分子量分散度。

3.3.7 結合酚與自由酚的測定

結合酚的比例計算是先計算獲得固體含量百分比，再扣除原本木粉在液化時佔有的重量比，獲得的差額百分比就是結合酚的比例。自由酚的計算先計算原本分在液化時佔有的重量比，扣除掉結合酚的比例，獲得的數值即是自由酚的比例。

3.3.8 甲醛含量測定

未反應甲醛含量測定採鹽酸羥胺法，取合成酚甲醛樹脂 1 g，加入 15 mL 蒸餾水，並放入攪拌子於燒杯中後，利用 0.5N 鹽酸調整其 pH 至 4.0，再加入 pH 4.0 之鹽酸羥胺溶液 5 mL，混合之後，準確計算反應時間為 5 分鐘，之後以 0.005N NaOH 溶液滴定，至試料溶液之 pH 值為 4.0 時為滴定終點，記錄滴定所需氫氧化鈉總體積，置作空白樣品滴定，依照 Walker^[69]的方式計算其甲醛含量，依下列公式計算，表示至 0.0001%。

$$\text{游離甲醛含量(\%)} = \frac{(\text{試料滴定量} - \text{空白滴定量}) \times \text{氫氧化鈣當量濃度} \times 3.003}{\text{試料重量}} \times 100$$

3.3.9 重量增加率

計算注入前後試材之絕乾重量(W_6)，並與注入前之絕乾重量比較(W_7)，作為重量增加率。依下列公式計算，表示至 0.01%。

$$\text{重量增加率(\%)} = (W_7 - W_6) / W_6 \times 100$$

式中， W_6 ：注入前木塊絕乾重， W_7 ：注入後木塊絕乾重。

3.3.10 密度測定

參照中華民國國家標準 CNS451(2013)木材密度試驗法進行測量，以氣乾狀態時之試體密度為例依下列之公式計算，表示至 0.01 g/cm³。

$$\rho_u (\text{g/cm}^3) = \frac{m_u}{a_u \times b_u \times l_u} = \frac{m_u}{v_u}$$





式中， ρ_u ：試驗時含水率為 u 之試體密度(g/cm^3)， m_u ：試驗時含水率為 u 之試體重量(g)， a_u, b_u, l_u ：試驗時含水率為 u 之試體各邊長度(cm)， V_u ：試驗時含水率為 u 之試體容積(cm^3)。

3.3.11 含水率試驗

參照中華民國國家標準 CNS452(2013)木材含水率試驗法，將試片置於恆溫恆濕箱，設定溫度 25°C ，相對溼度 65%，調濕至恆重，再放入 103°C 烘箱乾燥至恆重，測量試片乾燥前後之重量，依下列公式計算，表示至 0.5%。

$$U(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_2} \times 100$$

式中， u ：各個試體之含水率(%)， m_1 ：絕乾前試片重量(g)， m_2 ：絕乾後試片重量(g)。

3.3.12 尺寸收縮率試驗

參照中華民國國家標準 CNS 459(2012)尺寸收縮率試驗法，試片尺寸為 $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$ ，以氣乾狀態時收縮率為例依下列公式計算，表示至 0.01%。

$$\beta_{(r,t,l)}(\%) = (L_{(r,t,l)1} - L_{(r,t,l)2}) / L_{(r,t,l)1} \times 100$$

式中， $\beta_{(r,t,l)}$ ：至標準狀態之徑向、弦向及縱向之收縮率(%)， $\beta_{(r,t,l)\text{max}}$ ：全收縮率(%)； L_{r1} ， L_{t1} ， L_{l1} ：達到氣乾狀態時之基準線尺度(mm)， L_{r2} ， L_{t2} ， L_{l2} ：達到絕乾狀態時之基準線尺度(mm)， r ：徑向， t ：弦向， l ：縱向。

3.3.13 耐腐朽試驗

參照中華民國國家標準 CNS 6717(2011)，試片尺寸為 $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}$ ，使用褐腐菌與白腐菌，分別為硫色絢孔菌(*Laetiporus sulphureus* LS)與樺摺孔菌(*Lenzites betulina* LB)。試驗時間為 12 週，待抗菌操作終了後，計算各試片的重量損失率並評估其耐腐朽性能。

$$L_1 = \frac{(m_3 - m_4)}{m_3} \times 100$$

式中， L_1 ：重量減少率(%)， m_3 ：抗菌前絕乾重量(g)， m_4 ：依抗菌終了試片絕乾重量(g)。

3.3.14 白蟻試驗

參照 CNS15756(2014)木材抗白蟻試驗法，試驗將由中興大學楊德新老師團隊代為執行，尺寸為上述標準小尺寸試材，每個試驗容器($D=75\text{mm}$ 、 $L=130\text{mm}$ 圓形桶)內放入 100g 工業用砂、以高溫高壓滅菌處理，再置於 60°C 烘箱乾燥 48 小時，之後於容器內加入 20ml 去離子水，再放入塑膠網，並將試材放於塑膠網上，最後再放入家白蟻(*Coptotermes formosanus* SHIRAKI)，包含 150 隻工蟻與 15 隻兵蟻及試塊一塊，於避光環境培養 21 天，另外備有補正試驗，試驗





後依下列公式計算重量減少率、藥劑吸收量與白蟻致死率。

(a) 重量減少率：

各個試體之重量減少率依下列公式算出，求其平均值，小數點第 1 位四捨五入至整數。

$$L_2 = (m_8 - m_9) / m_8 \times 100$$

處理試體之重量減少率(%)係由食害操作終了後，試體之重量減少率減去補正用試體之平均重量減少率(%)。式中， L_2 ：重量減少率(%)， m_8 ：食害操作前試體之絕乾重量(g)， m_9 ：食害操作後試體之絕乾重量(g)。

(b) 藥劑吸收量：試體藥劑吸收量依下列公式算出，平均值以 3 位有效數字表示之。

$$R_1 = (m_{11} - m_{10}) / V_1 \times C_1 \times 1000$$

式中， R_1 ：藥劑吸收量(kg/m³)， m_{10} ：注入處理前木材之試片絕乾重量(g)， m_{11} ：注入處理後木材試片之重量(g)， C_1 ：防腐防蟻劑之濃度(重量百分率%)， V_1 ：木材試片之體積(cm³)。

(c) 白蟻死亡率：白蟻死亡率係依下列公式算出，求其平均值，小數點第 1 位四捨五入至整數。

$$m_{12} = \frac{d_1}{150} \times 100$$

式中， m_{12} ：白蟻死亡率(%)， d_1 ：於食害操作時工蟻之總死亡數。

3.3.15 抗壓強度

參照中華民國國家標準 CNS453 木材抗壓試驗法進行測量，並與未處理材比較，評估經不同處理後的防腐處理材強度增加率。

3.3.16 流失性計算

根據美國木材防腐業者協會 (American wood-preservers' association, AWPA) 試驗標準之木材防腐藥劑流失性測定方法 (AWPA E11-97)，進行試材中流失性及保留率之評估，測定時間為 24hr。其中藥劑保留率之計算如下列算式所示：

$$\text{Retention (\%)} = (T_1 - T_2) / T_1 \times 100$$

T_1 = 試塊於試驗前重量 (g)； T_2 = 試塊於試驗後重量 (g)





四、結果與討論

4.1 合成樹脂性質

4.1.1 pH 值

由於第一年 PF 樹脂合成規模較小，所以當時數據點不夠，因此於第二年補齊部分資料。Poljaoack(2005)研究指出酚甲醛樹脂的結構取決於初始 F/P 莫耳比、溫度與 pH 值之比，所以酚醛比以及 pH 值看似簡單的因子，但其實對於後續整體分子的影響顯著，更是會影響到後續的注入量。

首先從液化木材 PF 的數據來看，數據顯示(表 4.1)，以氫氧化鈉催化的 PF 樹脂具有較高的 pH 值($p < 0.001$)。若以 PF 的原材料來看，不同的液化原料也會造成 pH 值有顯著差異($p < 0.001$ 不分催化劑; $p = 0.011$ 於氫氧化鈉區集內; $p = 0.002$ 於氫氧化鈣區集內)，結果顯示鋸屑 PF 的 pH 值顯著大於柳杉 PF 的 pH 值。但若以上年度在酸液化之後的 pH 值數據顯示，液化相思樹皮的 pH 值為最高，其次為液化鋸屑，最後為液化柳杉樹皮，原本預測液化時所殘存的酚類酸將會消耗較多 PF 合成時的鹼，但反而結果顯示，完成 PF 樹脂的合成之後，鋸屑 PF 具有最高的 pH 值，並非是相思樹皮 PF。這代表液化相思樹皮裡面可能有其他成分消耗了更多的鹼性催化劑，可能代表液化相思樹皮成份比於一般液化鋸屑具有更多的高反應性多酚類，而這些多酚類與甲醛進行了較多的加成反應，也消耗了較多的鹼。F/P 莫爾比則無顯著差異($p = 0.406$ 不分催化劑; $p = 0.249$ 於氫氧化鈉區集內; $p = 0.775$ 於氫氧化鈣區集內)，傳統 PF 合成是文獻 F/P 莫耳比越高，則樹脂 pH 值則越低，但對於大部分的生質物 PF 樹脂來說，許多文獻顯示 F/P 並未是顯著因子，不論是在較高鹼性合成 PF 的狀態或是以本計劃較低鹼性合成的 PF 的狀態，F/P 莫爾比對於 pH 值影響皆不顯著。

表 4.1、不同樹種及催化劑合成樹脂之 pH 值 (試驗重複數 $n=5$ ，總樣本數 $N=90$)

F/P	Cat. By NaOH ^a			Cat. By Ca(OH) ₂ ^b		
	柳杉樹皮 PF ^a	相思樹皮 PF ^{ab}	鋸屑 PF ^b	柳杉樹皮 PF ^a	相思樹皮 PF ^{ab}	鋸屑 PF ^b
1.4 ^a	9.86±0.19	9.64±0.25	10.10±0.32	9.22±0.12	9.35±0.14	9.67±0.41
1.6 ^a	9.61±0.20	9.65±0.25	9.79±0.43	9.22±0.10	9.50±0.09	9.58±0.37
1.8 ^a	9.58±0.28	9.55±0.42	10.03±0.28	9.19±0.22	9.36±0.19	9.55±0.27

a, b 表示 post-hoc 不同 group

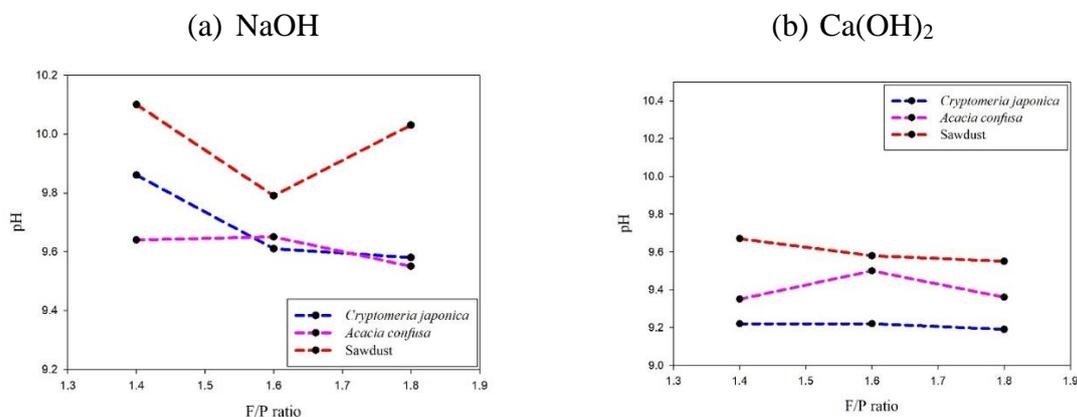




圖 4.1、不同樹種及催化劑合成樹脂之 pH 值

Park et al(2002)指出隨著 F/P 莫耳比的增加，分子量和活化能增加，樹脂 pH 值和非揮發性固體含量則降低，理論上當甲醛的比例越高則伴隨更多縮聚反應，低分子量的線性酚醛樹脂預聚物發生交聯，獲得三維網狀結構的大分子，固體含量(表 4.2)和黏度(表 4.3)增加，由於黏度和固體都上升，可能造成注入量的趨勢較難說明，因此先相除固體含量，期能看到其他因子的影響(表 4.4)。

4.1.2 固體含量

本試驗的第二個部分先針對固體含量進行更深入的探討，數據顯示，氫氧化鈉合成的 PF 固體含量顯著大於氫氧化鈣合成的 PF 固體含量(p<0.001)。若以 PF 的原材料來看，不同的液化原料也會對固體物含量有所差異(p<0.001 不分催化劑; p<0.001 於氫氧化鈉區集內; p<0.001 於氫氧化鈣區集內)，結果顯示不論是在氫氧化鈉或是氫氧化鈣的催化劑下，鋸屑都具有顯著較高的固體含量，顯著大於液化的柳杉樹皮 PF 和相思樹皮 PF 固體含量，而同樣的趨勢也可以在黏度得到驗證，鋸屑 PF 具有較高的黏度。再者是 F/P 的莫爾比(p<0.001 不分催化劑; p=0.008 於氫氧化鈉區集內; p<0.001 於氫氧化鈣區集內)，從結果顯示，當 PF 樹脂合成時的莫爾比為 1.6 與 1.8 時，兩者具有顯著較高的固體含量，相較於莫爾比為 1.4 的時候，而這個趨勢同時可以在兩種不同的催化劑皆得到驗證。

許多報告都顯示固體含量和黏度具有正相關性，特別是在石化酚甲醛樹脂合成的報告。因此本試驗將固體含量和黏度作線性相關性分析發現，柳杉樹皮合成的 PF 樹脂的固體含量和黏度具有高度相關 R²=0.93，但相較之下相思樹樹皮和鋸屑合成的 PF 樹脂的固體含量和黏度的相關性則較低(R²=0.31、R²=0.13)，代表不同的原料裡面的成分也會影響到兩者之間的相關性，這或許也能說明部分文獻觀察到兩者的相關性，但部分文獻則無。若將固體含量和黏度分為不同的 F/P 比例加以分析，顯示當 F/P 為 1.6 時，具有高度相關性(R²=0.79)，但當 F/P 為 1.4 或 1.8 時，兩者的相關性則較低(R²=0.28、R²=0.48)。整體來說，固體含量和黏度具有中度的相關性(R²=0.44)，代表相思樹和鋸屑兩者內部可能含有其他成分，造成兩者的不一致性。

表 4.2、不同樹種及催化劑與酚醛比之固體含量(%)(試驗重複數 n=3，總樣本數 N=54)

F/P	Cat. By NaOH ^a			Cat. By Ca(OH) ₂ ^b		
	柳杉樹皮 PF ^a	相思樹皮 PF ^a	鋸屑 PF ^b	柳杉樹皮 PF ^a	相思樹皮 PF ^a	鋸屑 PF ^b
1.4 ^a	34.08±3.18	35.05±0.62	38.09±1.80	25.75±1.98	24.78±0.46	28.39±1.07
1.6 ^b	36.18±2.28	35.52±0.44	43.20±2.08	27.04±1.20	27.52±2.40	32.31±0.35
1.8 ^b	37.05±1.36	36.40±0.46	41.05±0.67	28.92±0.73	28.09±1.82.	31.52±0.57

a, b 表示 post-hoc 不同 group





表 4.3 不同樹種及催化劑合成樹脂之黏度(cps) (試驗重複數 n=3，總樣本數 N=54)

F/P	Cat. By NaOH ^a			Cat. By Ca(OH) ₂ ^b		
	柳杉樹皮 PF ^a	相思樹皮 PF ^a	鋸屑 PF ^b	柳杉樹皮 PF ^a	相思樹皮 PF ^a	鋸屑 PF ^b
1.4 ^a	44.40±6.26	42.33±4.15	51.70±7.57	31.33±2.67	38.67±3.71	54.20±16.11
1.6 ^a	43.53±9.14	46.47±2.94	52.73±12.17	33.00±2.76	34.20±7.82	48.37±9.09
1.8 ^a	43.53±4.20	36.70±4.33	53.77±7.54	36.57±9.41	34.90±7.44	47.20±14.01

a, b 表示 post-hoc 不同 group

液化的生質物原料和催化劑都會造成黏度的大幅度變化，其中生質物原料(p<0.001)的影響最為顯著，其次為催化劑種類(p=0.008)，而酚醛比(p=0.833)並沒有顯著的影響性。以氫氧化鈉催化劑合成 PF 的黏度平均為 46cps 極顯著大於以氫氧化鈣合成 PF 的黏度(40cps)，因此後續分析先將催化劑分為兩個區集，則可以看到在氫氧化鈉的生質物原料影響為顯著(p=0.011)，酚醛比並不顯著(p=0.711)，生質物對黏度的差異是鋸屑 PF>柳杉樹皮 PF=相思樹皮 PF;在氫氧化鈣的生質物原料影響為極顯著(p=0.003)，酚醛比並不顯著(p=0.818)，其生質物對黏度的趨勢同氫氧化鈉。

同上述所說，固體含量的探討可以去辨識是否會對注入量產生影響，因此將樹脂注入到 2cm*2cm*1cm 試材大小，並除以固體含量，了解注入量是否有所差異。結果顯示(表 4.4)樹種具有顯著的差異，注入柳杉木塊顯著大於大葉桃花心木木塊(p<0.001)；再者，注入的樹種與液化木材的種類和催化劑都有顯著的相關性(p<0.001)，代表這些因子之間可能要先釐清其相關性。另外，原本未除以固體含量之前，注入量顯示催化劑以氫氧化鈉的 PF，顯著具有較高的注入量，但除以固體含量之後，氫氧化鈉和氫氧化鈣兩者合成的 PF 注入量並不具有顯著差異(p=0.243)，代表氫氧化鈉和氫氧化鈣兩者原本的注入量差異主要成因是因為固體含量所致。

若將注入樹種先行分離再加以分析，也就是將注入柳杉木塊的數據和注入大葉桃花心木的數據分開討論。結果顯示在注入柳杉木塊的區集內液化原料和酚醛比都具有顯著的影響性(p<0.001、p=0.007)，但在大葉桃花心木塊卻是液化原料為極顯著(p=0.01)，酚醛比不顯著(p=0.888)。而催化劑在柳杉木塊的區集顯示為顯著(p=0.046)、在大葉桃花心木塊的區集顯示為極顯著(p=0.006)，但兩者在催化劑的趨勢卻是相反，柳杉木塊顯示氫氧化鈉的每百分比固體含量之注入量(5.80 kg/m³)小於氫氧化鈣 (6.04 kg/m³)，與原本預測氫氧化鈉的注入量較高剛好呈現相反的趨勢；大葉桃花心木塊顯示氫氧化鈉的每百分比固體含量之注入量(4.32 kg/m³)小於氫氧化鈣 (3.83 kg/m³)，與原本預測相同。

表 4.4 不同樹種及催化劑與酚醛比之液化樹脂每百分比固體含量之注入量(kg/m³) (試驗重複數 n=6，總樣本數 N=216)

Cat. By NaOH			Cat. By Ca(OH) ₂		
柳杉樹皮 PF ^b	相思樹皮 PF ^a	鋸屑 PF ^c	柳杉樹皮 PF ^a	相思樹皮 PF ^b	鋸屑 PF ^c





柳 杉 木 塊	F/P 1.4	6.38 ±0.44	5.20 ±0.71	5.39 ±0.51	5.53 ±0.61	6.01 ±0.88	7.24 ±0.85
	F/P 1.6	6.21 ±0.39	5.94 ±0.43	6.67 ±0.28	6.09 ±0.18	5.36 ±0.66	6.52 ±0.50
	F/P 1.8	5.93 ±0.27	4.29 ±0.68	6.19 ±0.37	5.61 ±0.36	5.93 ±0.97	6.05 ±1.06
		柳杉樹皮 PF ^a	相思樹皮 PF ^a	鋸屑 PF ^a	柳杉樹皮 PF ^{ab}	相思樹皮 PF ^b	鋸屑 PF ^a
大 葉 桃 花 心 木 塊	F/P 1.4	5.09 ±0.47	3.55 ±1.25	4.35 ±1.14	3.80 ±0.43	4.61 ±0.75	3.32 ±1.38
	F/P 1.6	4.54 ±0.61	4.75 ±0.88	4.12 ±0.88	4.34 ±0.90	3.70 ±1.13	2.65 ±0.54
	F/P 1.8	3.70 ±1.03	4.912 ±0.54	3.81 ±0.86	3.93 ±1.26	4.22 ±0.60	3.90 ±0.80

a, b 表示 post-hoc 不同 group

在注入柳杉木塊的區集內，液化原料和酚醛比具有極顯著差異，注入量為鋸屑 PF(6.34 kg/m³) > 柳杉樹皮 PF(5.96 kg/m³) > 相思樹皮 PF(5.46 kg/m³)，代表對於柳杉木塊來說，鋸屑 PF 具有最好的注入效率；酚醛比顯示酚醛比 1.6 具有最高的每百分比固體含量之注入量(6.13 kg/m³)，顯著大於酚醛比 1.8(5.66 kg/m³)，而酚醛比 1.4(5.96 kg/m³)則與兩者無顯著差異。

若將不同的催化劑加以分開，在氫氧化鈉的區集裡，液化原料和酚醛比仍是保有極顯著差異(p<0.001)，但在氫氧化鈣的區集裡，液化原料雖是極顯著差異，但順位卻是不同，且酚醛比轉為不顯著(p=0.263)。不論是在氫氧化鈉或是氫氧化鈣，兩者都顯示鋸屑具有最高的每百分比固體含量之注入量，對於氫氧化鈉的狀態來說，柳杉樹皮 PF 的注入量較高，但對於氫氧化鈣來說，相思樹皮 PF 的注入量較高。

在注入大葉桃花心木塊的區集內，液化原料具有極顯著差異，注入量為相思樹皮 PF(4.29 kg/m³) = 柳杉樹皮 PF(4.23 kg/m³) > 鋸屑 PF(3.69 kg/m³)，代表對於大葉桃花心木塊來說，相思樹皮 PF 具有最好的注入效率；酚醛比顯示三者無顯著差異。

若將不同的催化劑加以分開，在氫氧化鈉的區集裡，液化原料和酚醛比皆為不顯著(p=0.44 和 p=0.54)；在氫氧化鈣的區集裡，液化原料是顯著差異(p=0.013)，酚醛比為不顯著(p=0.316)。只有在氫氧化鈣的區集裡可見相思樹皮 PF 每百分比固體含量之注入量(4.18 kg/m³)顯著大於鋸屑 PF 每百分比固體含量之注入量(3.19 kg/m³)，柳杉樹皮 PF 則介於兩者之間。





在表 4.4 內，有幾個現象仍是相當費解，包含：(1) 鋸屑 PF 對於柳杉木塊具有最好的注入效率，但對於大葉桃花心木卻是最差；(2) 柳杉木塊對於氫氧化鈣合成 PF 吸收量優於氫氧化鈉 PF，但大葉桃花心木塊卻反之；(3) 在氫氧化鈣的範圍內，所有的酚醛比皆不顯著，是否代表酚醛比的範圍對於氫氧化鈣應該重新設定。





4.2 注入條件探討

4.2.1 注入樹脂種類 – 液化木材、生質物 PF 樹脂、石化 PF 樹脂

本試驗相比液化生質物和液化生質物合成樹脂的注入量，分別呈現於表 4.5(液化木材注入量)、表 4.6(液化生質物 PF 注入量)與表 4.7(石化 PF 注入量)。表 4.5 是直接將液化木材注入到木塊當中，**相較於表 4.5 的液化生質物 PF 和表 4.7 的石化 PF，液化生質物本身的注入量相對較低**。從表 4.5 可以看出，不論是哪一種液化生質物，相對都較為容易注入柳杉木塊，桃花心木塊的被注入效果則顯著較差($p < 0.001$)。若是將三種液化的木材注入量相比較($p < 0.001$)，液化鋸屑具有顯著較好的注入量，液化柳杉樹皮與液化相思樹皮則效果相近，可表示為液化鋸屑(57.22 kg/m^3) $>$ 液化相思樹皮(35.44 kg/m^3) $=$ 液化柳杉樹皮(35.00 kg/m^3)。

表 4.5、不同木塊之液化生質物注入量(kg/m^3 ，木塊尺寸： $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{cm}$) (試驗重複數 $n=3$ ，總樣本數 $N=18$)

	液化柳杉樹皮 ^a	液化相思樹皮 ^a	液化鋸屑 ^b
柳杉木塊 ^b	41.44 \pm 9.32	35.76 \pm 4.51	75.16 \pm 7.66
大葉桃花心木塊 ^a	28.57 \pm 1.54	35.14 \pm 0.78	39.29 \pm 7.70

a, b 表示 post-hoc 不同 group

若與液化生質物合成樹脂(BPF)相較，可以發現液化生質物的注入量約為 BPF 的 1/5 倍，**合成為 PF 樹脂後可以看到其注入的效果極其顯著的提升**。液化生質物合成樹脂(BPF)可見注入木塊的種類($p < 0.001$)、催化劑($p < 0.001$)、液化生質物原料($p < 0.001$)、酚醛比($p < 0.001$)都是顯著因子，其中注入木塊依然是柳杉木塊的注入量大於大葉桃花心木的注入量，催化劑則是氫氧化鈉高於氫氧化鈣，但由於前面固體含量的分析，所以催化劑的差異並不能以此定論。

若將其分為四個區集加以分析，可以發現在以氫氧化鈉合成 BPF 注入的柳杉木塊顯示，液化生質物原料($p < 0.001$) 是極顯著因子，相思樹皮 BPF^b $>$ 柳杉樹皮 BPF^a $=$ 鋸屑 BPF^a，但酚醛比($p=0.08$)不顯著；以氫氧化鈣合成 BPF 注入的柳杉木塊顯示，液化生質物原料($p=0.015$) 是顯著因子，柳杉樹皮 BPF^b \geq 相思樹皮 BPF^{ab} \geq 鋸屑 BPF^a，酚醛比($p=0.005$)是極顯著因子，酚醛比 $1.6^b \geq$ 酚醛比 $1.8^{ab} \geq$ 酚醛比 1.4^a ；以氫氧化鈉合成 BPF 注入的大葉桃花心木塊顯示，液化生質物原料($p=0.002$) 是極顯著因子，相思樹皮 BPF^b \geq 柳杉樹皮 BPF^{ab} \geq 鋸屑 BPF^a，但酚醛比($p=0.578$)不顯著；以氫氧化鈣合成 BPF 注入的大葉桃花心木塊顯示，液化生質物原料($p < 0.001$) 是極顯著因子，柳杉樹皮 BPF^b $>$ 相思樹皮 BPF^{ab} $>$ 鋸屑 BPF^a，酚醛比($p < 0.001$)是極顯著因子，酚醛比 $1.8^b =$ 酚醛比 $1.6^b >$ 酚醛比 1.4^a 。

從上述四個區集來看，**鋸屑 PF 在柳杉木塊注入量的表現是最差的，和之前的前一章節的結果剛好相反，這可能代表鋸屑每一批的變異數相當大**。再者，在氫氧化鈉的環境下，相思樹皮 PF 的表現不論是在哪種注入木材中，都表現最佳，而在氫氧化鈣的環境下，柳杉樹皮 PF 的表現不論是在哪種注入木材中，都表現最佳，但這兩者在固體含量並沒有顯著的差異，





代表柳杉樹皮 PF 可能適合氫氧化鈣的製備程序，而相思樹皮 PF 適合的是氫氧化鈉製備程序。另外，酚醛比在氫氧化鈣的條件下會顯著，但是氫氧化鈉條件下則不顯著，反而與上述除以固體含量之後的表現恰好相反，實有再深入研究之必要性。

表 4.6、不同催化劑與酚醛比之液化生質物合成樹脂(BPF)注入量(kg/m³，木塊尺寸：2cm*2cm*2cm)

		Cat. By NaOH ^b			Cat. By Ca(OH) ₂ ^a		
		柳杉樹皮 PF ^b	相思樹皮 PF ^a	鋸屑 PF ^c	柳杉樹皮 PF ^b	相思樹皮 PF ^a	鋸屑 PF ^c
柳杉木塊	F/P 1.4	206.72 ±26.72	289.39 ±14.63	285.84 ±20.34	187.34 ±21.63	172.92 ±8.75	261.59 ±27.10
	F/P 1.6	269.07 ±27.83	281.07 ±6.98	264.74 ±32.56	234.92 ±17.38	165.73 ±4.17	243.20 ±7.45
	F/P 1.8	265.37 ±3.37	322.65 ±12.08	262.08 ±14.55	216.37 ±26.71	256.67 ±12.90	143.20 ±24.40
大葉桃花心木塊	F/P 1.4	189.04 ±13.03	140.25 ±26.27	142.45 ±65.56	162.93 ±12.67	78.85 ±35.19	30.81 ±20.02
	F/P 1.6	174.67 ±8.74	204.58 ±12.36	95.13 ±32.96	197.27 ±9.44	84.93 ±5.83	77.61 ±35.33
	F/P 1.8	130.95 ±39.55	247.15 ±48.73	140.69 ±26.62	199.52 ±8.39	149.31 ±25.80	79.87 ±26.33

以對照組石化基 PF 樹脂(表 4.7)的數據顯示，石化基 PF 的注入量介於液化生質物的注入量和液化生質物合成樹脂(BPF)的注入量，石化基 PF 的注入量大於液化生質物但小於液化生質物合成樹脂(BPF)。此外，利用石化基 PF 樹脂也可以初探尺寸的影響，小尺寸的注入量是顯著較高(p<0.001)，代表較短的木材具有較高的注入量。若以 F/P 的比例來看，當 F 佔比越高，則注入量則越低，F/P1.4 > F/P1.6 等於 F/P1.8，代表注入量的確隨著酚醛比的上升而下降，代表甲醛的含量越高，分子量越高，注入的難度越高。最後在催化劑上，兩者的確仍然呈現氫氧化鈉合成 PF 注入量相較於氫氧化鈣合成 PF 有較高的注入量。

表 4.7、石化基 PF 樹脂之柳杉木塊注入量(kg/m³) (試驗重複數 n=3，總樣本數 N=36)

Cat. By NaOH ^a			Cat. By Ca(OH) ₂ ^b		
F/P=1.4 ^a	F/P=1.6 ^b	F/P=1.8 ^b	F/P=1.4 ^a	F/P=1.6 ^b	F/P=1.8 ^b





尺寸 2cm *2cm*1cm ^b	258.75±13.28	175.55±6.01	132.73±30.15	200.93±55.88	127.00±16.34	150.51±4.49
尺寸 2cm *2cm*2cm ^a	66.85 ±6.93	79.64 ±9.75	70.98 ±1.44	64.59 ±6.45	59.93 ±7.76	71.93 ±7.51

a, b 表示 post-hoc 不同 group

由於尚未合成 PF 的狀態，單純以液化注入的生質物也可能並沒有達到完全的固化，因此探討以液化狀態、氫氧化鈉合成狀態和氫氧化鈣合成狀態的淋洗率。

淋洗率的高低顯著受到三個因子的影響，包含生質物的種類(p<0.001)、注入木塊種類(p<0.001)與催化方式(p<0.001)。首先在木塊種類上，柳杉木塊的淋洗率(8.37%)大於桃花心木塊(6.97%)，代表容易注入的木材也相對容易淋洗。而在柳杉木塊的區集裡，生質物的種類(p<0.001)與催化方式依然極顯著(p<0.001)，生質物裡的柳杉樹皮^b=鋸屑^b>相思樹皮^a，而在催化方式裡氫氧化鈉合成的 BPF^c>氫氧化鈣合成的 BPF^b>液化的 LB^a；而在桃花心木塊的區集裡，生質物的種類(p=0.026)為顯著差異與催化方式為極顯著(p<0.001)，生質物裡的相思樹皮^b≥柳杉樹皮^{ab}≥鋸屑^a，而在催化方式裡氫氧化鈉合成的 BPF^c>液化的 LB=氫氧化鈣合成的 BPF^b。在生質物的種類裡，保持著柳杉木塊裡，針葉樹皮易注入易淋洗而桃花心木塊裡，相思樹皮易注入易淋洗；最後氫氧化鈉的 BPF 也是注入量最高但最易淋洗。

表 4.8 不同樹種及催化劑與注入木材的淋洗率(%)(試驗重複數 n=3，總樣本數 N=54)

		柳杉樹皮 ^a	相思樹皮 ^b	鋸屑 ^b
柳杉 木塊 ^b	液化 ^a	3.81±0.12	4.38±0.19	5.62±0.09
	NaOH ^c	17.85±2.02	6.18±2.24	12.69±0.95
	Ca(OH) ₂ ^b	9.03±0.17	7.66±0.30	8.13±0.35
桃花心 木塊 ^a	液化	6.81±1.54	6.47±0.27	6.43±1.04
	NaOH	6.93±0.44	11.51±1.18	8.74±0.73
	Ca(OH) ₂	6.65±0.56	5.09±0.39	4.09±0.43

a, b 表示 post-hoc 不同 group





4.2.2 木塊尺寸效應

表 4.9-4.12 若將尺寸大小、注入木塊種類、生質物原料種類、催化劑與酚醛比，五個因子統整加以分析，這五個因子都具有極顯著差異性，其 p 值如下：尺寸大小(p<0.001)、注入木塊種類(p<0.001)、生質物原料種類(p=0.005)、催化劑(p<0.001)與酚醛比(p<0.001)。針對不同尺寸大小的注入量，尺寸上的差異，對於容易注入的樹種(柳杉)越是明顯，相對於較難注入的樹種(大葉桃花心木)，則較為不顯著。

由皆可得知柳杉木塊注入量明顯高於桃花心木塊的注入量，樹脂所使用之催化劑則以 NaOH 的注入效果較佳。生物質基樹脂注入量，以氫氧化鈉催化，柳杉木塊(2*2*2)所得之注入量趨勢為液化相思效果最好，以氫氧化鈣催化，柳杉木塊(2*2*2) 所得之注入量趨勢為液化柳杉效果最好，其中氫氧化鈣催化並注入於大葉桃花心木的效果最差。但由於氫氧化鈣的合成固體含量本身較低，所以應該納入此點加以考量。

表 4.9、不同注入木塊樹種、催化劑、酚醛比之液化樹脂注入量(kg/m³，尺寸：2cm*2cm*1cm) (試驗重複數 n=6，總樣本數 N=216)

		Cat. By NaOH			Cat. By Ca(OH) ₂		
		柳杉樹皮 PF	相思樹皮 PF	鋸屑 PF	柳杉樹皮 PF	相思樹皮 PF	鋸屑 PF
柳杉木塊	F/P 1.4	217.50 ±15.08	182.38 ±25.00	205.17 ±19.36	142.26 ±15.59	148.83 ±21.83	205.64 ±24.18
	F/P 1.6	224.57 ±14.22	210.96 ±15.09	287.93 ±11.93	164.74 ±4.73	147.62 ±18.27	210.54 ±16.29
	F/P 1.8	219.75 ±10.06	156.30 ±24.63	253.19 ±15.12	162.23 ±10.48	166.63 ±27.24	190.60 ±33.37
大葉桃花心木塊	F/P 1.4	173.45 ±16.12	124.53 ±43.95	165.758 ±43.57	97.83 ±10.97	114.33 ±18.67	94.15 ±39.25
	F/P 1.6	164.35 ±22.12	168.72 ±31.24	178.11 ±37.86	117.34 ±24.23	101.82 ±31.00	85.59 ±17.56
	F/P 1.8	137.20 ±38.24	178.80 ±19.52	156.45 ±35.20	113.50 ±36.31	118.41 ±16.91	122.82 ±25.23





表 4.10、不同注入木塊樹種、催化劑、酚醛比之液化樹脂注入量(kg/m³，木塊尺寸：2cm*2cm*2cm) (試驗重複數 n=6，總樣本數 N=216)

		Cat. By NaOH			Cat. By Ca(OH) ₂		
		柳杉樹皮 PF	相思樹皮 PF	鋸屑 PF	柳杉樹皮 PF	相思樹皮 PF	鋸屑 PF
柳 杉 木 塊	F/P 1.4	206.72 ±26.72	289.39 ±14.63	285.84 ±20.34	187.34 ±21.63	172.92 ±8.75	261.59 ±27.10
	F/P 1.6	269.07 ±27.83	281.07 ±6.98	264.74 ±32.56	234.92 ±17.38	165.73 ±4.17	243.20 ±7.45
	F/P 1.8	265.37 ±3.37	322.65 ±12.08	262.08 ±14.55	216.37 ±26.71	256.67 ±12.90	143.20 ±24.40
大 葉 桃 花 心 木 塊	F/P 1.4	189.04 ±13.03	140.25 ±26.27	142.45 ±65.56	162.93 ±12.67	78.85 ±35.19	30.81 ±20.02
	F/P 1.6	174.67 ±8.74	204.58 ±12.36	95.13 ±32.958	197.27 ±9.44	84.93 ±5.83	77.61 ±35.33
	F/P 1.8	130.95 ±39.55	247.15 ±48.73	140.69 ±26.62	199.52 ±8.39	149.31 ±25.80	79.87 ±26.33





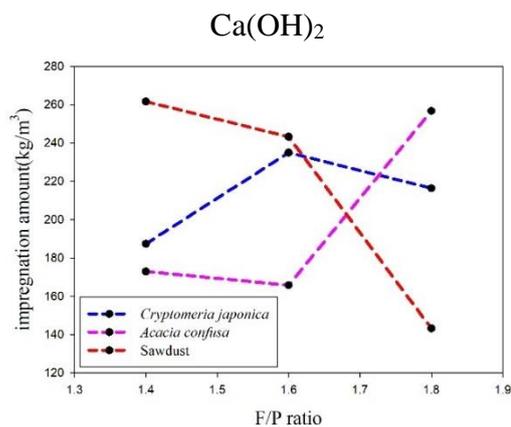
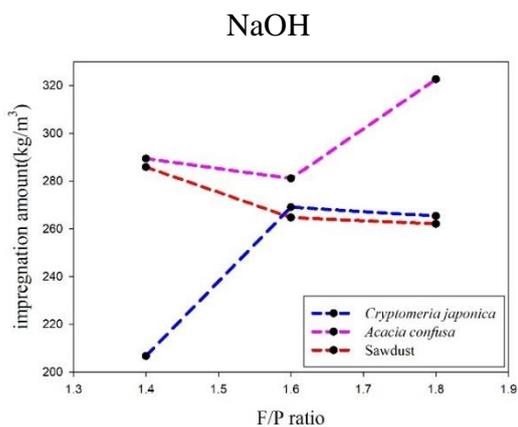
表 4.11、不同注入木塊樹種、催化劑、酚醛比之液化樹脂注入量(kg/m³，木塊尺寸：2cm*2cm*2cm 實際尺寸)(試驗重複數 n=6，總樣本數 N=216)

		Cat. By NaOH			Cat. By Ca(OH) ₂		
		柳杉樹皮 PF	相思樹皮 PF	鋸屑 PF	柳杉樹皮 PF	相思樹皮 PF	鋸屑 PF
柳 杉 木 塊	F/P 1.4	186.34 ±22.92	256.74 ±16.20	265.39 ±20.53	170.27 ±22.75	155.77 ±9.49	237.42 ±24.76
	F/P 1.6	238.19 ±22.76	255.57 ±14.70	240.61 ±26.73	213.75 ±8.95	149.71 ±6.77	218.41 ±6.83
	F/P 1.8	241.03 ±5.57	293.66 ±4.25	234.04 ±13.76	193.36 ±23.34	228.68. ±10.84	130.36 ±26.08
大 葉 桃 花 心 木 塊	F/P 1.4	181.45 ±16.39	134.26 ±28.57	135.98 ±61.04	152.43 ±11.98	73.45 ±33.07	30.13 ±20.23
	F/P 1.6	163.75 ±3.54	198.91 ±15.03	91.33 ±31.18	194.64 ±12.72	79.60 ±6.53	74.10 ±33.24
	F/P 1.8	123.87 ±38.28	230.54 ±50.98	131.02 ±23.17	193.51 ±6.83	144.53 ±23.56	76.68 ±28.05





柳杉木塊



大葉桃花心木塊

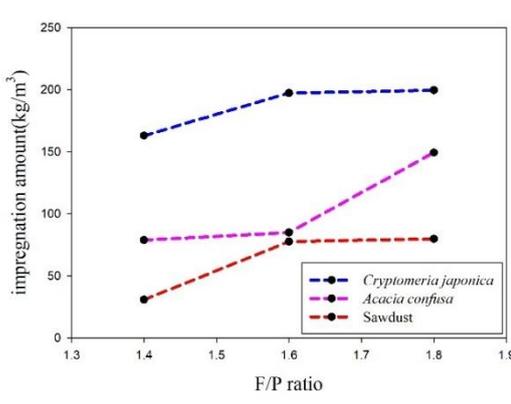
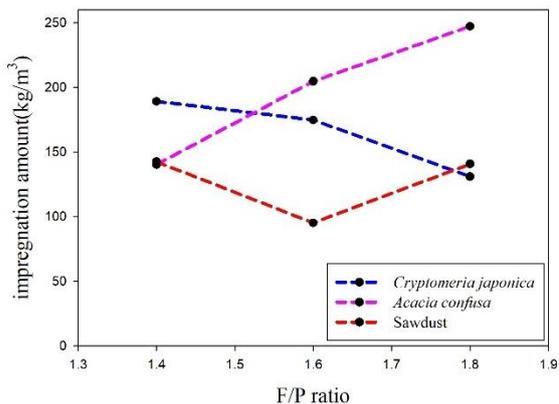
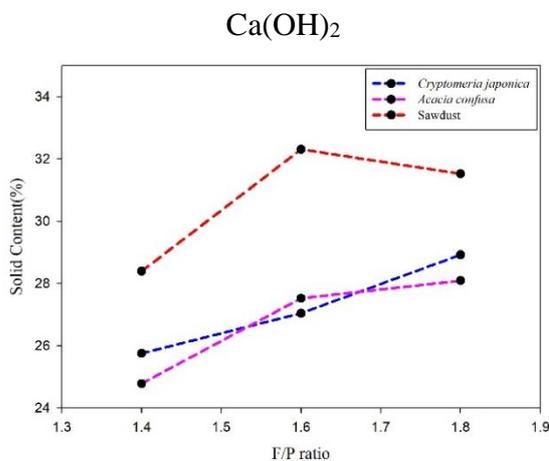
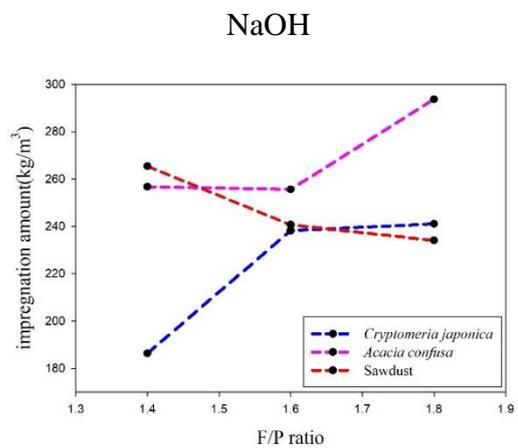


圖 4.2、不同催化劑與酚醛比之液化樹脂注入量(木塊尺寸：2*2*2)

柳杉木塊



大葉桃花心木塊

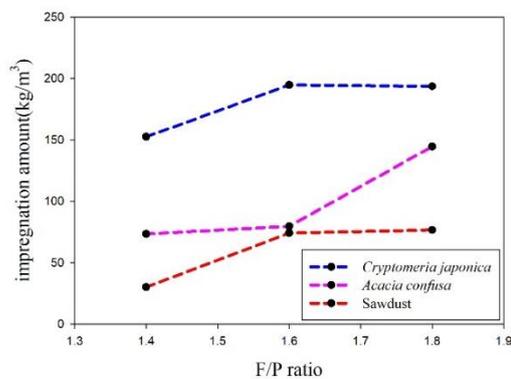
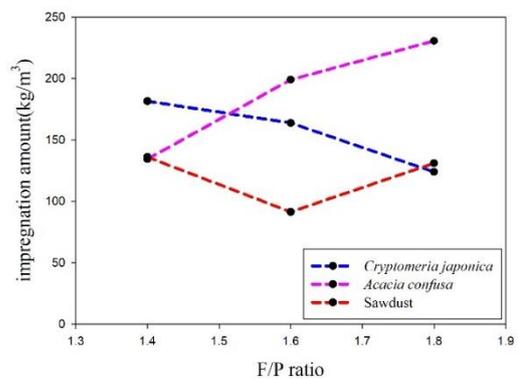


圖 4.3、不同催化劑與酚醛比之液化樹脂注入量(木塊 2cm*2cm*2cm 實際尺寸)





表 4.12、不同注入木塊樹種、催化劑、酚醛比之液化樹脂注入量(kg/m³)

	柳杉木塊	大葉桃花心木塊
2cm*2cm*1cm	287.93±11.93	178.11±37.86
2cm*2cm*2cm	240.61±26.73	91.33±31.18
2cm*2cm*4cm	200.76±24.25	104.12±5.79

表 4.13 不同注入條件的 BPF 注入量(kg/m³，木塊尺寸：2cm*2cm*4cm) (試驗重複數 n=3，總樣本數 N=216)

壓力 (MPa)	加壓時 間(hr)	柳杉木塊			大葉桃花心木塊		
		浸漬 1 天	浸漬 3 天	浸漬 5 天	浸漬 1 天	浸漬 3 天	浸漬 5 天
0.5	2	198.72	224.37	184.07	87.01	147.24	120.69
		±30.80	±49.32	±41.55	±25.20	±42.60	±24.76
	3	242.58	207.25	210.66	78.74	131.74	125.25
		±10.02	±17.53	±27.46	±7.88	±12.91	±21.70
	4	223.53	210.44	268.75	100.93	108.91	123.01
		±27.12	±3.85	±9.24	±19.14	±27.66	±15.57
1	2	200.76	181.74	262.36	104.12	115.04	99.21
		±24.25	±3.29	±8.78	±5.79	±44.13	±10.51
	3	179.50	234.72	240.36	127.93	122.51	98.3
		±48.13	±36.74	±12.53	±40.39	±45.48	±14.29
	4	186.93	225.99	237.29	112.08	144.61	123.53
		±30.15	±39.09	±23.21	±39.03	±47.61	±44.02
1.5	2	211.13	247.86	245.72	102.12	136.32	91.33
		±8.21	±6.87	±25.75	±33.34	±30.30	±11.44
	3	232.76	228.59	258.57	91.18	83.14	94.85
		±6.92	±16.39	±14.91	±17.30	±5.25	±4.85
	4	198.72	224.37	184.07	87.01	147.24	120.69
		±30.80	±49.32	±41.55	±25.20	±42.60	±24.76





表 4.14 不同注入條件的 BPF 注入量(%，木塊尺寸：2cm*2cm*4cm) (試驗重複數 n=3，總樣本數 N=216)

壓力 (MPa)	加壓時 間(hr)	柳杉木塊			大葉桃花心木木塊		
		浸漬 1 天	浸漬 3 天	浸漬 5 天	浸漬 1 天	浸漬 3 天	浸漬 5 天
0.5	2	52.67	53.89	41.80	19.99	33.95	25.19
		±6.09	±14.25	±12.92	±7.23	±11.00	±2.27
	3	72.88	55.59	53.53	19.98	31.10	27.45
		±12.63	±4.78	±11.03	±4.89	±2.91	±6.40
	4	66.24	51.21	81.36	24.09	28.03	27.50
		±17.26	±1.87	±13.25	±5.71	±7.84	±3.25
1	2	55.73	44.43	68.73	28.51	26.05	24.17
		±10.30	±2.00	±4.42	±5.08	±9.48	±3.10
	3	48.03	72.29	61.40	32.80	26.55	22.69
		±11.92	±22.77	±3.28	±7.41	±11.16	±2.88
	4	45.24	74.97	65.06	25.63	31.92	32.60
		±11.49	±6.81	±8.47	±10.27	±12.74	±9.68
1.5	2	50.48	66.60	74.81	22.62	34.95	23.09
		±4.54	±8.59	±19.22	±10.12	±3.42	±1.21
	3	80.12	66.93	78.54	23.83	22.73	22.94
		±3.53	±7.00	±14.87	±7.49	±2.08	±2.12
	4	65.15	73.65	76.07	39.08	34.04	27.08
		±20.84	±12.81	±10.67	±2.18	±11.57	±4.87





4.3 木塊性質分析

4.3.1 密度

密度較大的大葉桃花心木，在體積的收縮膨潤變化較為顯著。由於試塊在裁切的時候，徑向和弦向的角度並不是切得很好，導致在體積三個方向的比例不符合理論，在後續的試材挑選會更為小心。

最後在密度的表格上可以看到，無論哪一種木塊，注入前後都能觀察到木塊密度顯著的提升，利用成對 t 統計，得到的差異度 $p < 0.001$ 。首先先針對木塊注入前是否有統計前的差異先進行測定，從統計分析中可見木塊種類本身有極顯著的差異 ($p < 0.001$)，意外的是液化種類也有所差異 ($p < 0.001$)，之後必須要加大採樣的數目，減少注入前的差異度。柳杉木塊在處理之後，密度有顯著的提升以外，密度的均質性也有大幅度的提升；相較於大葉桃花心木，大葉桃花心木的密度也有顯著的提升，但是均質性較低。但是密度的差異，必須要加大取樣的數目方能有更好的趨勢呈現。

表 4.17 不同樹種及催化劑與酚醛比之柳杉木塊密度(g/cm^3) (試驗重複數 $n=3$ ，總樣本數 $N=54$)

液化樹脂	F/P	NaOH		Ca(OH) ₂	
		注入前密度	注入後密度	注入前密度	注入後密度
柳杉樹皮 PF	1.4	0.360	0.548	0.378	0.528
		± 0.009	± 0.018	± 0.044	± 0.035
	1.6	0.340	0.570	0.316	0.526
		± 0.029	± 0.019	± 0.003	± 0.009
	1.8	0.335	0.573	0.329	0.523
		± 0.002	± 0.007	± 0.026	± 0.007
相思樹皮 PF	1.4	0.263	0.523	0.329	0.485
		± 0.023	± 0.024	± 0.041	± 0.003
	1.6	0.316	0.555	0.336	0.484
		± 0.026	± 0.018	± 0.025	± 0.045
	1.8	0.289	0.568	0.327	0.553
		± 0.022	± 0.031	± 0.025	± 0.018
鋸屑 PF	1.4	0.309	0.560	0.335	0.497
		± 0.014	± 0.016	± 0.022	± 0.002
	1.6	0.261	0.541	0.324	0.544
		± 0.076	± 0.034	± 0.010	± 0.007
	1.8	0.294	0.514	0.370	0.648
		± 0.010	± 0.037	± 0.020	± 0.031





表 4.18 不同樹種及催化劑與酚醛比之桃花心木木塊密度(g/cm^3) (試驗重複數 $n=3$ ，總樣本數 $N=54$)

液化樹脂	F/P	NaOH		Ca(OH) ₂	
		注入前密度	注入後密度	注入前密度	注入後密度
柳杉樹皮 PF	1.4	0.590	0.795	0.514	0.699
		± 0.028	± 0.004	± 0.003	± 0.005
	1.6	0.517	0.685	0.457	0.637
		± 0.014	± 0.012	± 0.019	± 0.019
	1.8	0.596	0.740	0.449	0.625
		± 0.047	± 0.017	± 0.001	± 0.009
相思樹皮 PF	1.4	0.593	0.743	0.603	0.697
		± 0.015	± 0.016	± 0.041	± 0.015
	1.6	0.577	0.808	0.610	0.708
		± 0.041	± 0.052	± 0.025	± 0.020
	1.8	0.587	0.846	0.529	0.685
		± 0.040	± 0.024	± 0.010	± 0.010
鋸屑 PF	1.4	0.624	0.800	0.616	0.678
		± 0.020	± 0.073	± 0.008	± 0.017
	1.6	0.603	0.719	0.580	0.683
		± 0.019	± 0.015	± 0.031	± 0.002
	1.8	0.578	0.730	0.599	0.704
		± 0.016	± 0.003	± 0.014	± 0.016

樹種	壓力 (MPa)	加壓時間 (hr)	浸漬 1 天		浸漬 3 天		浸漬 5 天	
			注入前密度 (g/cm^3)	注入後密度 (g/cm^3)	注入前密度 (g/cm^3)	注入後密度 (g/cm^3)	注入前密度 (g/cm^3)	注入後密度 (g/cm^3)
柳杉木塊	0.5	2	0.376	0.575	0.420	0.645	0.448	0.632
			± 0.018	± 0.048	± 0.023	± 0.027	± 0.038	± 0.015
		3	0.339	0.582	0.373	0.580	0.399	0.609
			± 0.054	± 0.048	± 0.013	± 0.024	± 0.041	± 0.026
		4	0.396	0.568	0.411	0.622	0.336	0.604
			± 0.049	± 0.018	± 0.007	± 0.004	± 0.050	± 0.045
	1	2	0.363	0.564	0.410	0.592	0.382	0.645
			± 0.023	± 0.009	± 0.024	± 0.027	± 0.012	± 0.005
		3	0.372	0.552	0.339	0.574	0.392	0.632
			± 0.018	± 0.060	± 0.069	± 0.036	± 0.004	± 0.013
		4	0.422	0.609	0.300	0.526	0.366	0.603





			0.069	±0.066	±0.028	±0.066	±0.021	±0.026
1.5	2		0.421	0.632	0.376	0.624	0.339	0.585
			±0.043	±0.048	±0.042	±0.036	±0.062	±0.036
	3		0.291	0.524	0.346	0.574	0.337	0.596
			±0.022	±0.029	±0.063	±0.079	±0.068	±0.071
	4		0.341	0.554	0.321	0.558	0.348	0.611
			±0.059	±0.025	±0.053	±0.039	±0.034	±0.027

樹種	壓力 (MPa)	加壓時間 (hr)	浸漬 1 天		浸漬 3 天		浸漬 5 天	
			注入前密度 (g/cm ³)	注入後密度 (g/cm ³)	注入前密度 (g/cm ³)	注入後密度 (g/cm ³)	注入前密度 (g/cm ³)	注入後密度 (g/cm ³)
桃花心木塊	0.5	2	0.437	0.584	0.437	0.584	0.476	0.597
			±0.017	±0.029	±0.017	±0.029	±0.038	±0.062
		3	0.424	0.555	0.424	0.555	0.462	0.588
			±0.005	±0.016	±0.005	±0.016	±0.054	±0.053
		4	0.394	0.503	0.394	0.503	0.447	0.570
			±0.055	±0.060	±0.055	±0.060	±0.007	±0.021
	1	2	0.371	0.475	0.446	0.561	0.414	0.513
			±0.052	±0.046	±0.067	±0.084	±0.053	±0.059
		3	0.385	0.513	0.469	0.591	0.433	0.531
			±0.040	±0.077	±0.035	±0.034	±0.008	±0.022
		4	0.444	0.556	0.466	0.611	0.377	0.500
			0.031	±0.025	±0.051	±0.019	±0.040	±0.074
1.5	2	0.466	0.568	0.387	0.523	0.395	0.486	
		±0.050	±0.020	±0.053	±0.083	±0.031	±0.043	
	3	0.395	0.486	0.366	0.449	0.415	0.509	
		±0.071	±0.063	±0.011	±0.006	±0.017	±0.012	
	4	0.414	0.576	0.416	0.556	0.479	0.608	
		±0.014	±0.021	±0.038	±0.045	±0.023	±0.019	

25%密度

樹種	壓力 (MPa)	加壓時間 (hr)	浸漬 1 天		浸漬 3 天		浸漬 5 天	
			注入前密度 (g/cm ³)	注入後密度 (g/cm ³)	注入前密度 (g/cm ³)	注入後密度 (g/cm ³)	注入前密度 (g/cm ³)	注入後密度 (g/cm ³)
柳	0.5	2	0.319	0.474	0.344	0.504	0.387	0.537





杉木塊	3	±0.009	±0.008	±0.029	±0.026	±0.051	±0.047	
		0.312	0.463	0.378	0.537	0.357	0.527	
		±0.005	±0.007	±0.071	±0.069	±0.022	±0.017	
	4	0.358	0.504	0.371	0.518	0.369	0.538	
		±0.049	±0.042	±0.069	±0.045	±0.029	±0.020	
		0.351	0.498	0.332	0.505	0.321	0.496	
	1	2	±0.042	±0.024	±0.038	±0.038	±0.035	±0.024
		3	0.365	0.507	0.448	0.575	0.401	0.578
		±0.054	±0.057	±0.007	±0.014	±0.010	±0.006	
	4	0.398	0.524	0.373	0.530	0.422	0.582	
		0.010	±0.006	±0.047	±0.035	±0.057	±0.041	
		0.345	0.494	0.327	0.494	0.327	0.524	
1.5	2	±0.034	±0.036	±0.010	±0.008	±0.031	±0.006	
	3	0.350	0.508	0.374	0.539	0.326	0.528	
	±0.033	±0.029	±0.013	±0.016	±0.023	±0.017		
4	0.340	0.472	0.324	0.447	0.322	0.503		
	±0.017	±0.016	±0.008	±0.020	±0.014	±0.003		

樹種	壓力 (MPa)	加壓時間 (hr)	浸漬 1 天		浸漬 3 天		浸漬 5 天	
			注入前	注入後	注入前	注入後	注入前	注入後
			密度 (g/cm ³)					
桃花心木塊	0.5	2	0.444	0.510	0.529	0.608	0.474	0.556
		±0.076	±0.080	±0.069	±0.105	±0.043	±0.031	
		0.415	0.478	0.396	0.472	0.343	0.437	
	3	±0.012	±0.013	±0.049	±0.042	±0.046	±0.039	
		0.412	0.496	0.412	0.487	0.424	0.487	
		±0.112	±0.139	±0.057	±0.052	±0.060	±0.006	
	1	2	0.466	0.524	0.392	0.466	0.417	0.480
		0.016	±0.014	±0.082	±0.076	±0.053	±0.052	
		0.430	0.492	0.465	0.531	0.381	0.437	
	3	±0.077	±0.073	±0.059	±0.064	±0.091	±0.072	
		0.421	0.476	0.370	0.458	0.432	0.501	
		0.045	±0.047	±0.056	±0.051	±0.059	±0.065	
1.5	2	0.467	0.534	0.436	0.496	0.364	0.483	
	±0.027	±0.019	±0.063	±0.062	±0.044	±0.062		
	0.443	0.508	0.436	0.509	0.479	0.593		





	±0.039	±0.038	±0.130	±0.118	±0.096	±0.121
4	0.505	0.630	0.475	0.573	0.390	0.489
	±0.106	±0.126	±0.117	±0.151	±0.093	±0.059

4.3.2 收縮膨潤變化率

由於木材在浸漬吸收 PF 樹脂之後會產生體積膨潤，因此針對其體積的變化，再重新計算實際的注入量，可以看到相較於表 4.10，表 4.11 重新計算之後的注入量較低。其體積和密度的變化則列於表 4.15-4.18。

表 4.15 不同樹種及催化劑與酚醛比之柳杉木塊收縮率(%)(試驗重複數 n=3，總樣本數 N=108)

	F/P 比	Cat. By NaOH			Cat. By Ca(OH) ₂		
		1.4	1.6	1.8	1.4	1.6	1.8
柳杉樹皮 PF	縱	0.00	0.23	0.18	-0.03	-0.05	0.15
		±0.09	±0.12	±0.15	±0.19	±0.03	±0.13
	徑	0.27	0.57	0.80	0.75	0.87	0.58
		±0.43	±0.20	±0.14	±0.15	±0.46	±0.14
	弦	0.50	0.61	1.29	0.94	1.20	0.94
		±0.67	±0.45	±0.13	±0.19	±0.06	±0.15
相思樹皮 PF	縱	0.05	-0.07	-0.17	-0.08	-0.23	-0.03
		±0.15	±0.15	±0.21	±0.27	±0.59	±0.03
	徑	0.60	0.33	0.72	0.67	0.43	0.66
		±0.65	±0.22	±0.26	±0.22	±0.60	±0.23
	弦	1.23	1.08	1.34	1.30	1.07	0.82
		±0.23	±0.54	±0.20	±0.39	±0.21	±0.28
鋸屑 PF	縱	-0.41	0.00	0.13	-0.10	-0.21	0.05
		±0.81	±0.05	±0.32	±0.18	±0.41	±0.22
	徑	0.81	0.61	0.80	0.57	1.09	0.74
		±0.05	±0.17	±0.20	±0.33	±0.55	±0.37
	弦	1.63	1.70	1.02	0.90	1.22	1.23
		±0.30	±0.17	±0.56	±0.34	±0.58	±1.29

表 4.16 不同樹種及催化劑與酚醛比之桃花心木木塊收縮率(%)(試驗重複數 n=3，總樣本數 N=54)

	F/P 比	Cat. By NaOH			Cat. By Ca(OH) ₂		
		1.4	1.6	1.8	1.4	1.6	1.8
柳杉樹皮 PF	縱	0.02	-0.13	-0.53	0.05	-0.15	0.08
		±0.27	±0.40	±1.26	±0.34	±0.43	±0.23





相思樹皮 PF	徑	0.58	0.80	0.58	0.89	1.17	1.21
		±0.41	±0.11	±0.09	±0.13	±0.07	±1.32
	弦	0.62	0.95	0.65	0.89	-2.23	1.19
		±0.24	±0.50	±0.36	±0.09	±0.50	±0.87
	縱	0.12	0.10	0.10	0.15	0.36	0.10
		±0.03	±0.26	±0.13	±0.00	±0.07	±0.09
鋸屑 PF	徑	0.37	0.54	-0.29	0.68	1.15	1.02
		±0.32	±0.28	±0.97	±0.56	±0.16	±0.17
	弦	0.65	0.94	1.26	0.96	0.92	1.11
		±0.29	±0.52	±2.36	±0.32	±0.03	±0.10
	縱	0.10	0.15	0.00	0.02	0.18	0.18
		±0.09	±0.13	±0.26	±0.14	±0.06	±0.37
鋸屑 PF	徑	0.24	1.19	0.49	0.69	0.87	0.77
		±0.39	±0.39	±0.30	±0.56	±0.24	±0.11
	弦	0.65	1.01	0.44	1.31	1.36	0.44
		±0.28	±0.18	±0.17	±0.23	±0.30	±0.22





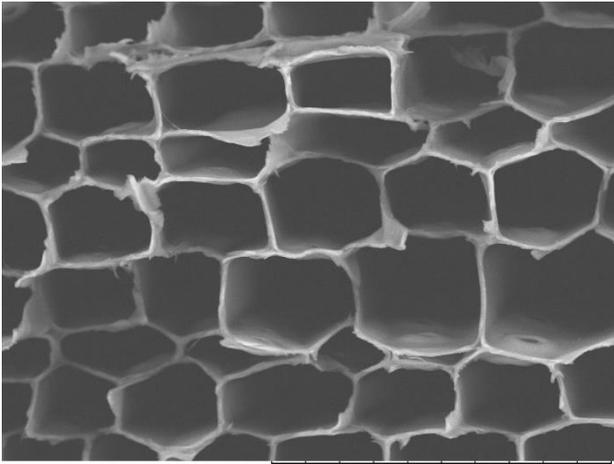
4.3.3 含水率

以生質物 PF 處理過後的木材都具有顯著較低的含水率，經過調濕平衡兩個星期之後，柳杉木塊的平衡含水率大抵維持在 3%，而桃花心木塊的含水率則在 2% 左右。在眾多因子中，生質物原料 ($p < 0.001$) 扮演最大的差異性，其次為樹種 ($p < 0.001$)、再者為酚醛比 ($p < 0.001$)，最後是催化劑 ($p = 0.164$)。這代表不論是哪種催化劑都可以有效降低含水率，而在生質物原料上，可以看到鋸屑 PF (4.48%) 具有最好的效果，顯著優於柳杉樹皮 PF (5.38%) 和相思樹皮 PF 的含水率 (5.30%)。而在酚醛比上很明顯的看到酚醛比 1.8 (4.73%) 優於酚醛比 1.6 (5.01%) 優於酚醛比 1.4 (5.42)，這代表酚醛比在含水率上伴演著重要的腳色，這可能也呼應了分子量的預測，代表分子量越高，越容易累積在外側，降低了整體的含水率。

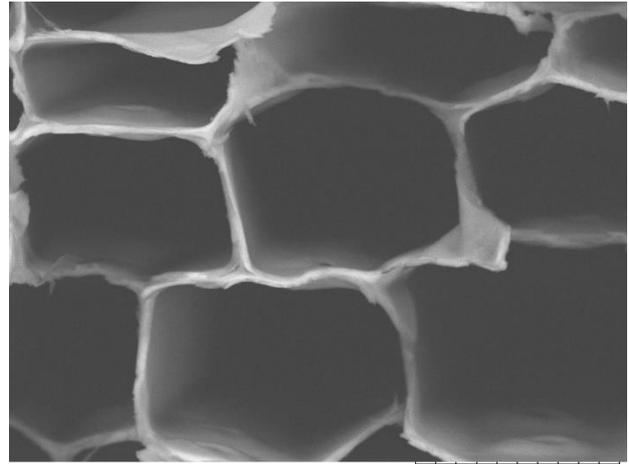
表 4.19 不同樹種及催化劑與酚醛比之木塊含水率 (%) (試驗重複數 $n=3$ ，總樣本數 $N=108$ ，木塊大小為 $2 \times 2 \times 2 \text{cm}$ 大小)

		NaOH			Ca(OH) ₂		
		柳杉樹皮 PF	相思樹皮 PF	鋸屑 PF	柳杉樹皮 PF	相思樹皮 PF	鋸屑 PF
柳杉木塊 11.92 ±0.14	F/P 1.4	4.014 ±0.426	3.045 ±0.570	3.349 ±0.403	3.350 ±0.496	3.600 ±0.721	4.222 ±0.474
	F/P 1.6	3.726 ±0.530	3.543 ±0.439	4.016 ±0.355	3.848 ±0.229	3.079 ±0.775	4.115 ±0.465
	F/P 1.8	3.734 ±0.376	2.662 ±0.553	3.750 ±0.423	3.390 ±0.457	3.605 ±0.758	3.594 ±0.848
大葉桃花心木 10.43 ±0.88	F/P 1.4	2.298 ±0.272	1.549 ±0.632	1.862 ±0.559	1.667 ±0.226	2.028 ±0.365	1.463 ±0.684
	F/P 1.6	2.028 ±0.382	2.157 ±0.564	1.866 ±0.553	1.928 ±0.495	1.667 ±0.557	1.135 ±0.272
	F/P 1.8	1.588 ±0.541	2.244 ±0.290	1.692 ±0.419	1.758 ±0.612	1.871 ±0.320	1.762 ±0.428

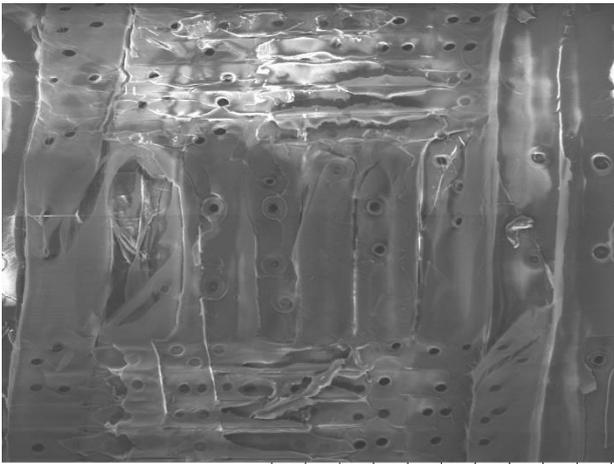




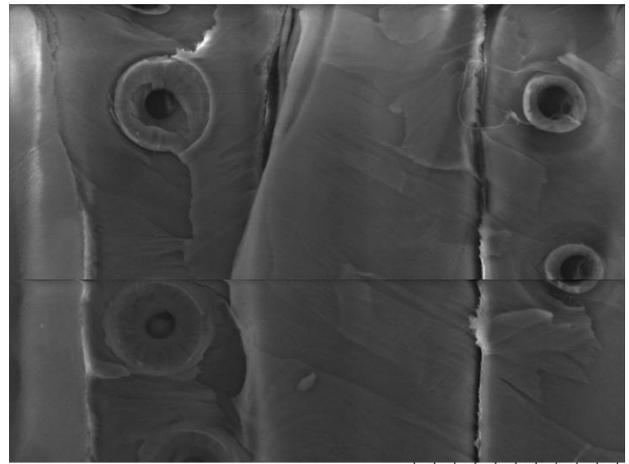
TM1000-7796 2021/07/25 D2.3 x1.0k 100 um



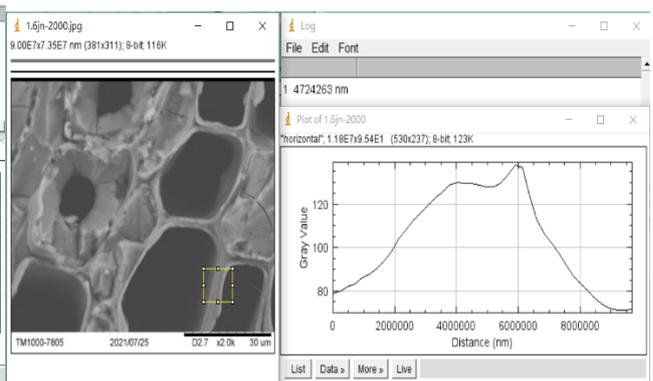
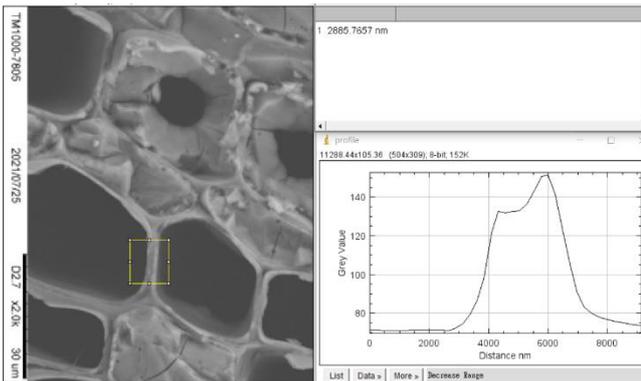
TM1000-7797 2021/07/25 D2.3 x2.0k 30 um



TM1000-7751 2021/07/23 D2.8 x500 200 um



TM1000-7749 2021/07/23 D2.8 x2.0k 30 um





4.3.4 抗壓強度

和未處理的木材相較可以發現以 BPF 處理過後的木材強度都有顯著的提升，未處理過的木材的抗壓強度約為 25-35MPa，經過統計分析之後發現以 PF 注入之後，不同的注入樹種 ($p=0.177$) 強度並沒有顯著的差異，代表柳杉本身的強度有顯著的提高。加壓時間和加壓天數也沒有顯著的差異，兩者的 p 值分別是 0.254 和 0.247，其中差異度最大的是壓力這個因子 ($p<0.001$)，很訝異的發現並不是壓力越大越好，而是當壓力大到 1.5MPa 時，則抗壓強度反而是降低的。

表 4.20 不同注入條件的 BPF 抗壓強度(單位 MPa、35%BPF，木塊尺寸：2*2*4)(試驗重複數 $n=3$ ，總樣本數 $N=216$)

壓力 (MPa)	加壓時間 (hr)	柳杉木塊			大葉桃花心木木塊		
		浸漬 1 天	浸漬 3 天	浸漬 5 天	浸漬 1 天	浸漬 3 天	浸漬 5 天
0.5	2	37.74	63.32	53.76	47.20	45.51	49.48
		±9.25	±12.94	±10.81	±8.25	±0.99	±3.67
	3	35.07	51.72	43.20	46.70	48.13	46.41
		±6.79	±4.84	±10.97	±6.23	±2.36	±7.18
	4	46.68	56.33	39.41	46.36	44.08	41.47
		±5.47	±2.33	±11.37	±3.09	±3.86	±4.00
1	2	47.11	52.76	45.77	35.76	41.55	38.91
		±11.31	±5.28	±6.94	±1.24	±7.78	±3.56
	3	52.42	37.48	39.04	41.79	42.91	45.78
		±4.68	±19.33	±4.42	±4.87	±7.21	±4.19
	4	60.10	34.67	44.72	47.86	45.85	32.63
		±11.65	±6.91	±7.13	±6.28	±7.63	±3.47
1.5	2	42.52	36.04	34.54	46.36	38.80	41.19
		±18.72	±1.45	±14.63	±7.86	±1.90	±3.90
	3	27.93	42.81	35.12	38.89	35.87	39.80
		±8.36	±3.72	±9.78	±8.88	±0.52	±4.34
	4	53.19	38.09	35.97	32.86	35.72	42.72
		±12.83	±10.90	±8.83	±3.07	±6.66	±3.30

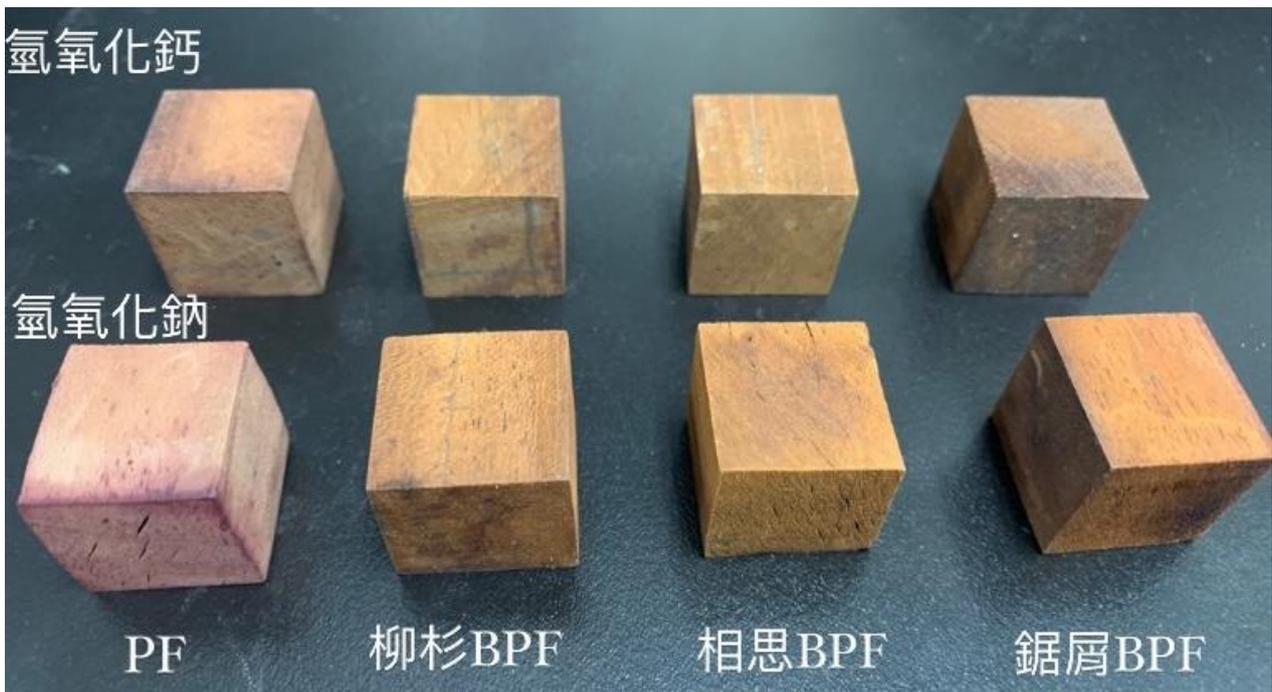
25%強度

壓力 (MPa)	加壓時間 (hr)	柳杉木塊			大葉桃花心木木塊		
		浸漬 1 天	浸漬 3 天	浸漬 5 天	浸漬 1 天	浸漬 3 天	浸漬 5 天
0.5	2	47.66	49.30	56.09	50.52	48.74	56.74
		±1.70	±4.37	±12.42	±7.25	±10.07	±4.31





	3	48.42	58.35	52.25	48.66	48.80	39.06
		±1.92	±12.52	±6.22	±2.72	±6.72	±7.00
	4	56.37	58.52	55.89	39.53	48.24	48.60
		±8.89	±13.34	±9.21	±6.75	±5.45	±8.53
1	2	49.14	41.73	36.51	47.08	38.51	40.24
		±12.52	±1.86	±10.35	±7.91	±7.78	±7.18
	3	47.05	65.83	48.63	46.20	46.29	39.23
		±2.96	±3.17	±3.71	±6.30	±5.55	±12.88
	4	54.37	50.05	54.95	42.44	35.76	43.83
		±7.86	±9.42	±11.50	±5.09	±6.60	±5.59
1.5	2	51.52	46.34	46.21	49.21	49.52	42.88
		±7.49	±4.13	±10.34	±8.05	±5.67	±5.88
	3	56.03	60.81	46.22	46.69	48.77	45.97
		±6.21	±0.60	±8.26	±3.67	±8.56	±15.95
	4	46.96	43.30	41.23	41.86	43.76	44.54
		±5.39	±2.21	±1.80	±3.36	±6.62	±13.27







4.3.5 白蟻試驗

為了瞭解木材處理過後對於生物攻擊的抵抗是否有所增加，因此利用白蟻試驗加以驗證，首先是針對白蟻未處理的白蟻存活數量和死亡率加以計算，控制組的白蟻死亡率為 22.67%，相對較高可能是因為冬天的白蟻活性含存活率都不佳。而在不同的樹種和催化劑條件底下，平均死亡率都高於控制組。

表 4.21 不同樹種及催化劑與酚醛比之白蟻致死率(%) (試驗重複數 n=1，總樣本數 N=36)

		NaOH			Ca(OH) ₂		
		柳杉樹皮 PF	相思樹 皮 PF	鋸屑 PF	柳杉樹皮 PF	相思樹 皮 PF	鋸屑 PF
柳 杉 木 塊	F/P 1.4	100.00%	100.00%	100.00%	98.67%	100.00%	100.00%
	F/P 1.6	100.00%	85.33%	99.33%	99.33%	100.00%	100.00%
	F/P 1.8	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	98.00%	99.33%
大 葉 桃 花 心 木	F/P 1.4	97.33%	98.67%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
	F/P 1.6	93.33%	94.00%	100.00%	99.33%	100.00%	100.00%
	F/P 1.8	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	95.33%

4.3.6 白蟻食害計算

表 4.22 白蟻食害計算

	液 化 樹 脂	酚 醛 比	NaOH		Ca(OH) ₂	
			食 害 木 塊 損 失 率 (%)	補 正 木 塊 之 藥 劑 損 失 率 (%)	食 害 木 塊 損 失 率 (%)	補 正 木 塊 之 藥 劑 損 失 率 (%)
柳杉	柳杉	1.4	4.58%	5.66%	0.34%	0.19%





木塊		1.6	4.16%	3.35%	0.24%	0.16%
		1.8	2.38%	3.21%	0.51%	0.05%
	相思	1.4	3.53%	4.54%	0.58%	1.02%
		1.6	4.09%	3.82%	0.29%	0.72%
		1.8	0.82%	0.73%	0.17%	3.04%
	鋸屑	1.4	4.66%	3.08%	0.46%	0.88%
		1.6	4.00%	5.09%	0.75%	0.82%
		1.8	4.72%	4.55%	0.13%	0.89%
桃花心	柳杉	1.4	3.92%	19.23%	2.66%	2.13%
木木塊		1.6	4.11%	3.60%	2.55%	1.84%
		1.8	3.32%	3.33%	2.70%	1.91%
	相思	1.4	3.50%	3.81%	2.11%	1.55%
		1.6	4.49%	4.15%	2.66%	1.18%
		1.8	3.29%	2.86%	1.90%	1.60%
	鋸屑	1.4	4.83%	3.79%	1.38%	1.05%
		1.6	3.17%	2.44%	1.53%	1.53%
		1.8	2.77%	2.17%	1.84%	1.26%

4.3.7 白蟻實質損失率

		NaOH			Ca(OH) ₂		
		柳杉	相思	鋸屑	柳杉	相思	鋸屑
柳	酚醛比						
杉	1.4	-1.08%	-1.02%	1.58%	0.15%	-0.44%	-0.42%
	酚醛比						
	1.6	0.81%	0.27%	-1.10%	0.08%	-0.44%	-0.07%
	酚醛比						
	1.8	-0.84%	0.09%	0.17%	0.46%	-2.87%	-0.77%
大	酚醛比						
葉	1.4	-15.32%	-0.31%	1.04%	0.53%	0.56%	0.33%
桃	酚醛比						
花	1.6	0.51%	0.34%	0.74%	0.70%	1.48%	0.00%
心							





木 酚醛比

1.8

-0.01%

0.43%

0.61%

0.78%

0.31%

0.58%





五、結論

於期末報告觀察到的幾個現象總結如下:

- (1) 在 pH 值上可以看到，催化劑氫氧化鈉催化的 PF 樹脂和氫氧化鈣相較具有較高的 pH 值 ($p < 0.001$)。而不同的液化原料也會造成 pH 值有顯著差異 ($p < 0.001$)，其中液化相思裡面可能有其他成分消耗了更多的鹼性催化劑，也可能代表液化相思裡面具有更多的高反應性多酚類。而酚醛比則沒有顯著的差異。
- (2) 固體含量會影響到黏度也會影響到後續的注入量，因此利用固體含量分析與黏度的關係性和對於注入量的百分比影響，顯示固體含量整體來說和黏度呈現中度相關性 ($R^2 = 0.44$)，但對於某些樹種來說其相關性高於 0.9。也藉由固體含量得知，氫氧化鈣合成 PF 的注入量主要在固體含量相同的狀況下，甚至可以高過氫氧化鈉合成之 PF。
- (3) 若將液化生質物和生質物 PF 樹脂與石化基 PF 樹脂的注入量相比較，可以發現三者的注入量關係是生質物 PF > 石化基 PF > 液化生質物；但是淋洗的多寡也是前兩者顯著高於液化生質物，代表容易注入的木材也相對容易淋洗，此為未來後續須克服的課題。
- (4) 在注入量的分析上，當固化條件加以調適之後，可以看到尺寸越小則注入量越大，其中對於柳杉的影響甚為顯著，再者，柳杉樹皮 PF 可能適合氫氧化鈣的製備程序，而相思樹皮 PF 適合的是氫氧化鈉製備程序。
- (5) 另外在收縮膨潤率和密度上，密度較大的大葉桃花心木，在體積的收縮膨潤變化較為顯著。而密度較小的柳杉，則在密度的增加率較為明顯，且在注入之後，具有較為均一的密度，對於材質較差的木材，品質不均的原料，不失為一種提升品質的後處理手段。
- (6) 在含水率上可以看到 PF 處理的木材含水率有顯著的降低，鋸屑 PF (4.48%) 具有最好的效果，顯著優於柳杉樹皮 PF (5.38%) 和相思樹皮 PF 的含水率 (5.30%)。而在酚醛比上很明顯的看到酚醛比 1.8 (4.73%) 優於酚醛比 1.6 (5.01%) 優於酚醛比 1.4 (5.42)。
- (7) 在強度分析上，不同的注入樹種 ($p = 0.177$) 強度並沒有顯著的差異，代表柳杉本身的強度有顯著的提高。加壓時間和加壓天數也沒有顯著的差異，但壓力顯示並非是加壓壓力越大對於後續的強度會越有利。
- (8) 在白蟻的死亡率分析上，可以看到白蟻死亡率在處理組的平均約為 95%，顯著高於控制組的數據。





六、參考文獻

1. 鄭欽龍, *日本林業政策*. 2004.
2. 張彬、王芳, *日本林業振興方案制度考察*. 林務局出國報告, 2018: p. 第 1 頁.
3. FAO, *FAO Yearbook of Forest Products 2018*.
4. 李天任, *各國林業機關(構)之林業政策研究*. 林務局研究計畫成果, 2009: p. 第 23-95 頁.
5. Fuchigami, Y., K. Hara, M. Uwasu, S. Kurimoto, *Analysis of the mechanism hindering sustainable forestry operations: A case study of Japanese forest management*. *Forests*, 2016. **7**(8): p. 182.
6. 廖靜蕙. 「國產材台灣館」展現實力 以林產振興山村經濟、兼顧社會環境永續. 2017; Available from: <https://e-info.org.tw/node/209034>.
7. 林務局, *第四次森林資源調查報告*. 林務局森林資源調查成果, 2020: p. 第 44-45 頁.
8. 林裕仁, 潘薇如, *臺灣是否具備發展木質能源之潛力?* *農業生技產業季刊*, 2017(52): p. 42-47.
9. Yadav, K.R., R.K. Sharma, R.M. Kothari, *Bioconversion of eucalyptus bark waste into soil conditioner*. *Bioresource Technology*, 2002. **81**(2): p. 163-165.
10. Saha, A., V. Pawar, S. Jayaraman, *Characterisation of polyphenols in Terminalia arjuna bark extract*. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 2012. **74**(4): p. 339.
11. Li, C., W. Wang, Y. Mu, J. Zhang, S. Zhang, J. Li, W. Zhang, *Structural properties and copolycondensation mechanism of valonea tannin-modified phenol-formaldehyde resin*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018. **26**(3): p. 1297-1309.
12. ECHEMI. *Phenol Price Analysis*. 2020; Available from: https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven3078-phenol.html.
13. Huang, T., *Phenol Asia's Rising Capacity and Changing Trade Flow*. 2014.
14. De Wild, P., W. Huijgen, H. Heeres, *Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012. **93**: p. 95-103.
15. Pinatti, D.G., R.A. Conte, A.G. Soares, M.L.G. Pereira, E.L. Romao, J.C. Ferreira, I. Oliveira, L.F.M. Marton, *Biomass refinery as a renewable complement to the petroleum refinery*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010. **8**(1).
16. 吳秋昌、傅馨慧、李文昭, *生質物材料應用於環氧樹脂製造*. 林業研究專





- 訊 2010. **Vol.17 No.6**: p. 78-82.
17. Lee, S.H., Y. Teramoto, N. Shiraishi, *Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam*. Journal of applied polymer science, 2002. **84**(3): p. 468-472.
 18. Zhao, Y., *Development of bio-based phenol formaldehyde resol resins using mountain pine beetle infested lodgepole pine barks*. 2013.
 19. 李文昭, 張國峻, 宋憶青, 陳奕君, *柳杉之酚液化處理及其在 Resol 型 PF 樹脂製備之應用*. 中華林學季刊, 2006. **39**(4): p. 517-530.
 20. 李文昭, 劉正宇, 侯家翔, *液化相思樹木材製備酚甲醛樹脂膠合劑*. 2004. **23**(1): p. 43-53.
 21. 朱建芳, *液化柳杉木材製備 Novolac/Epoxy 複合系樹脂之性質*. 2014.
 22. 內倉清隆, *低分子フェノール樹脂処理木材工場: 21 世紀の高性能樹脂処理保存処理木材*. 木材工業= Wood industry, 2007. **62**(11): p. 548-551.
 23. 林瑋姝, 李文昭, 曾益民, 徐聞全, *不同酚原料製備水溶性酚醛樹脂之硬化性及膠合性能*. 林業研究季刊, 2014. **2**: p. 149-160.
 24. 李文昭, 李雲馨, 陳奕君, *不同種類酚原料製備醇溶性酚甲醛樹脂之性質*. 林產工業, 2018. **37**(1): p. 37-45.
 25. Lee, W.J., C.T. Liu, *Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particle board*. Journal of applied polymer science, 2003. **87**(11): p. 1837-1841.
 26. Kumar, A., *Wood liquefaction and development of value added products from liquefied wood*. 2014.
 27. Kajita, H., T. Furuno, Y. Imamura, *The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls*. Wood Science and Technology, 2004. **37**(5): p. 349-361.
 28. 王松永, *酚樹脂處理木材之物理性質, 耐腐及耐白蟻性探討*. 國立臺灣大學生物資源暨農學院實驗林研究報告, 2012. **26**(2): p. 151-161.
 29. 蔡婉鈴, *低分子量酚甲醛樹脂注入對人工林針葉樹木材性質之影響*. 2017.
 30. Prance, G.T., *Bark: the formation, characteristics, and uses of bark around the world*. 1993.
 31. Allan, G.G., *Hydroxyesters of bark phenolic acids*. 1969, Google Patents.
 32. Allan, G.G., *Reaction products of lignin and bark extracts and process for same*. 1969, Google Patents.
 33. Allan, G.G., *Esters of bark phenolic acids*. 1970, Google Patents.
 34. Alma, M., M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *Preparation of sulfuric acid-catalyzed phenolated wood resin*. Wood science and technology, 1998. **32**(4): p. 297-308.





35. Anderson, J.K., F.W. Herrick, G.K. Russell, *Chemical products from bark*. 1958, Google Patents.
36. Pauley, R.D., *Bark components as resin ingredients*. 1956, Google Patents.
37. Kuo, P.-Y., N. Yan, N. Tratnik, J. Luo, *Applications of bark for bio-based adhesives and foams*. *Physical Sciences Reviews*, 2018. **3**(7).
38. 王松永, *林產學 (上)*. 1984: 臺灣商務印書館.
39. 林翰謙, 林秀如, 杜明宏, 夏滄琪, *台灣相思樹樹皮耐熱成分之分析*. *林產工業*, 2006. **25**(3): p. 221-236.
40. Matsushita, Y., K. Yamauchi, K. Takabe, T. Awano, A. Yoshinaga, M. Kato, T. Kobayashi, T. Asada, A. Furujo, K. Fukushima, *Enzymatic saccharification of Eucalyptus bark using hydrothermal pre-treatment with carbon dioxide*. *Bioresource Technology*, 2010. **101**(13): p. 4936-4939.
41. 儲富祥、王春鵬等, *新型木材膠黏劑*. 2017, 北京: 化學工業出版社.
42. 羅蓓, 秦特夫, 李改雲, *人工林木材的苯酚液化及樹脂化研究 I. 液比和催化劑對液化反應的影響*. *木材工業*, 2005. **19**(6): p. 15-18.
43. Sato, T., N. Kobayashi, Y. Itaya. *Development of Liquefaction Technique of Pulverized Ligneous Biomass Powder*. 2004.
44. 張上鎮, *發現臺灣樹種新價值-可 [全株利用] 之相思樹*. *林業研究專訊*, 2015. **22**(2): p. 40-44.
45. 李文昭, *木質材料溶劑液化處理及其在聚合物樹脂材料應用之開發*. *林業研究專訊*, 2009. **16**(6): p. 36-32.
46. Lin, L., Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraiishi, *Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalyzed phenolysis*. *Journal of applied polymer science*, 1997. **64**(2): p. 351-357.
47. 歐志助, *液化木材製造酚樹脂及其應用*. 國立中興大學森林學系。台灣。 , 2004: p. 15-19.
48. Alma, M.H., B. Acemioglu, *A KINETIC STUDY OF SULFURIC ACID-CATALYZED LIQUEFACTION OF WOOD INTO PHENOL*. *Chemical Engineering Communications*, 2004. **191**(7): p. 968-980.
49. 李改云, 秦特夫, 黃洛華, *酸催化下苯酚液化木材的製備與表征*. *木材工業*, 2005. **19**(2): p. 28-31.
50. 歐志助, 李文昭, *酚液化相思樹製備酚甲醛樹脂之性質及其在合板與粒片板製造之應用*. 2017. **36**(4): p. 213-223.
51. 李文昭, 劉正宇, 侯家翔, *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*, 2002. **1**: p. 11-20.
52. 李文昭, 歐志助, *液化杉木為基質酚甲醛樹脂製作合板及粒片板之性質*. *林產工業*, 2011. **30**(4): p. 211-219.
53. 張莉, *酚醛泡沫絕熱材料的常溫製備及性能研究*. 2006, 武漢理工大學.





54. 赵临五,王春鹏, *低毒快速固化酚醛树脂胶研制及应用*. 林产工业, 2000. **27(4)**: p. 17-21.
55. 陳嘉明, *木材膠合劑：合成、化學、工藝*, ed. 國立編譯館. 1996, 台北市：編譯館：國立編譯館.
56. 陳奕君,李文昭, *生質物基質酚醛樹脂成型物熱安定性分析*. 中華林學季刊, 2015. **48(4)**: p. 401-414.
57. Carswell, T.S., *Phenoplasts, their structure, properties, and chemical technology*. Vol. 7. 1947: Interscience Publishers.
58. Poljaoak, I.,M. Krajnc, *Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy*. Acta Chimica Slovenica, 2005. **52**: p. 238-244.
59. Park, B.-D., B. Riedl, S. Yoon,W.T. So, *Effect of synthesis parameters on thermal behavior of phenol-formaldehyde resol resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83(7)**: p. 1415-1424.
60. Daisy, N.K.,D.L. Leeper, *Fast curing phenolic resins and bonding methods employing same*. 1988, Google Patents.
61. Martin, R.W., *chemistry of phenolic resins*. 1956.
62. De Jong, J.,J. De Jonge, *Kinetics of the hydroxymethylation of phenols in dilute aqueous solution*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1953. **72(6)**: p. 497-509.
63. Haupt, R.A.,T.J. Sellers, *Characterizations of phenol-formaldehyde resol resins*. Industrial & engineering chemistry research, 1994. **33(3)**: p. 693-697.
64. 林育玄,卓志隆, *南方松注入低分子量酚甲醛樹脂之性質探討*. 中華林產事業協會學術論文暨研究成果研討會摘要集, 2015: p. 5-6.
65. Ohmae, K., K. Minato,M. Norimoto, *The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for hinoki (Chamaecyparis obtusa) wood*. Holzforschung, 2002. **56(1)**: p. 98-102.
66. Furuno, T., Y. Imamura,H. Kajita, *The modification of wood by treatment with low molecular weight phenol-formaldehyde resin: a properties enhancement with neutralized phenolic-resin and resin penetration into wood cell walls*. Wood Science and Technology, 2004. **37(5)**: p. 349-361.
67. Ross, R.J., *Wood handbook: wood as an engineering material*. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-GTR-190, 2010: 509 p. 1 v., 2010. **190**.
68. Kuo, P.-Y., *Development and Characterization of an Extractive-based Bio-epoxy Resin from Beetle-infested Lodgepole Pine (Pinus contorta var. latifolia) Bark*. 2016.
69. Walker, J.F., *Formaldehyde*. 1964.





70. Alma, M.H.,S.S. Kelley, *Thermal stability of novolak-type thermosettings made by the condensation of bark and phenol*. Polymer degradation and stability, 2000. **68**(3): p. 413-418.
71. Zhang, Q.-h., G.-j. Zhao,S.-y. Hu, *Factors affecting the resinification of liquefied phenolated wood*. Forestry Studies in China, 2005. **7**(2): p. 38.
72. Li, J.,S. Li, *Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol-formaldehyde resin*. Journal of Wood Science, 2006. **52**(4): p. 331-336.
73. Wen, M.-Y., J.-Y. Shi,H.-J. Park, *Dynamic wettability and curing characteristics of liquefied bark-modified phenol formaldehyde resin (BPF) on rice straw surfaces*. Journal of Wood Science, 2013. **59**(3): p. 262-268.
74. He, G.,B. Riedl, *Curing kinetics of phenol formaldehyde resin and wood-resin interactions in the presence of wood substrates*. Wood Science and Technology, 2004. **38**(1): p. 69-81.





附件一

110 年農業科技計畫審查意見回應表

計畫研提 期中審查 期末審查

計畫名稱：友善環境之國產材耐久性增值技術開發(2/2)

執行單位：國立宜蘭大學

計畫主持人：卓志隆 教授

子計畫主持人：郭佩鈺 助理教授

項次	審查意見	回應及辦理情形	修正頁次
1	已達期中評核標準，審查通過。	感謝委員認可。	N/A
2	本研究之液化原料有柳杉及相思樹皮，鋸屑(混合樹種)，並合成生物質樹脂，再注入柳杉及桃花心木木塊，因此在說明需明白的表示，不能簡略，否則不易瞭解。如表 4.9、表 4.10。	感謝委員建議，按照委員所說，內文與表格都詳加標示，避免液化樹脂與注入木材兩因子相互混淆。	N/A
3	有關試材尺度影響到注入量問題，一般流動方向均以縱向到徑向、弦向，但縱向較長試片因兩端壓力差如不大時，一般應以較短長度較易注入，但亦容易飽和，若將其擴大至 m3 體積試材之注入量是否合理需要作探討。	感謝委員建議，如同委員所說，一般來說當試材長度越短越易注入，因此本計畫在後半年重作整個實驗，並於期末加以修正。	期末報告 4.1.4 尺寸 效應章節
4	PF 樹脂注入量結果混亂，建議透過更深入統計方法了解影響注入量的影響因子，提供產業界實務的應用。	感謝委員建議，有鑑於數據的平均值趨勢不顯著且標準差往往由於生質材料產生大於 10% 的情況，所以數據皆已透過 ANOVA 和 Post-hoc 的 Scheffe 事後檢定分析加以判斷。	期末報告 p.19-p.38
5	請補列各試驗試體的重複數。	感謝委員建議，已將重複數列於表格註解。	期末報告 p.19-p.38
6	建議:表 4.9~4.10 中加註 F/P 比	感謝委員建議，F/P 比皆標示於表中。	期末報告 p.19-p.38
7	建議:表 4.11~4.12 中加註密度單位。	感謝委員提醒，已加註於括號內。	期末報告 4.1.4 尺寸





			效應章節
8	參考文獻寫法與標示，建議再檢視與修改。	感謝委員建議，將於年底統一文獻寫法並修正。	參考文獻
9	本文包含文獻內容撰寫豐富，惜錯字不少，建議檢視後修正。	感謝委員建議，錯字已修改，如有遺漏還請委員指證。	前人研究
10	第 4-6 頁:最後一行...代表不同的樹種。似乎語意未完整?	感謝委員建議，已將尾句刪除。	前人研究
11	文章內所引用的圖表建議加上文獻來源。如表 2.3。	感謝委員建議，已確認圖表皆附有文獻。	前人研究
12	有關%公式:.....100(%), 建議(%)刪除。	感謝委員建議，已去除%符號。	試驗方法
13	絕乾質量/絕乾重量:建議統一用字。	感謝委員提醒，已統一為絕乾重量。	試驗方法
14	第 4-17 頁:藥劑吸收量公式 $R1(kg/m^3)=(m_1-m_0)/V_1 \times C_1 \times 100$ 。應該是 $\times 1000$ 。	感謝委員提醒，此部分已修正。	試驗方法
15	表 4.4、4.5 中木塊尺寸建議加上單位 cm。	感謝委員提醒，已加入單位。	期末報告 p.19-p.38
16	表 4.9、4.10 中呈現的負值及正值建議加註意義。	感謝委員建議，此部分的正值與負值會重新檢視定義。	期末報告 p.32-33
17	表 4.11 格式修改。	感謝委員建議，已修改。	期末報告 p.34
18	本研究擬探討四種試材尺寸 2x2x1、2x2x2、2x2x4、2x2x6，但焦點主要在探討 2x2x1、2x2x2cm。其他兩種尺寸似乎未見說明?未來是否會繼續探討?	感謝委員建議，會在期末補上所有尺寸。	期末報告 p.19-p.38
19	結論(3)一般來說，尺寸越小，注入量越大，但本試驗中卻發現長試片具有較高的注入量，此乃由於注入於較短尺寸的試材，較容易於硬化階段流失大量的樹脂，導致留存於木材試片內的 PF 樹脂量顯著較低，因此適當的硬化條件成為必要的研究因子。此結論可否有更精準的說明?	感謝委員建議，硬化條件修改過後，試片大小的效應已可順利觀察。	期末報告 4.1.4 尺寸 效應章節
20	建議於表下註記「+」、「-」符號的含	本報告中似乎沒有特別的	NA





	義。	正負符號。	
21	試材經 BPF 或 PF 處理後表面殘留的樹脂加熱後產生硬化，如何處理？	若於表面硬化，並沒有特殊處理，會是直接加以分析。	NA





附件二

110 年農業科技計畫審查意見回應表

計畫研提 期中審查 期末審查

計畫名稱：戶外用國產材防腐增值技術開發與耐久性的改善(2/2)

執行單位：國立宜蘭大學森林暨自然資源學系

計畫主持人：郭佩鈺

項次	審查意見	意見回覆	修正頁次
1	本研究主要材料為柳杉樹皮 PF，相思樹皮 PF，鋸屑 PF，而又有生質物 PF 樹脂，石化基 PF 樹脂液化生物質；需要將其定義做明確的說明。	感謝委員建議，已將相關說明補上。	研究報告 2.3 章節進行修改，p.15。
2	催化劑係以 NaOH 在注入量，密度均會大於 Ca(OH) ₂ 。	感謝委員論述。	研究報告 p.23 已有說明，無修正。
3	注入量大小傾向為生質物 PF>石化基 PF>液化生質物，而淋洗的多寡亦以前兩者較大，在此三者的分子量各為多少？	感謝委員建議，三者液化的分子量大小尚未完全分析完全，將於後續報告發表中補上。	研究報告中並無分子量此章節，將於未來補上。
4	有關強度，係以抗壓強度，但沒有試驗方法，而其結果似乎以表 4.20 表示，以注入 BPF 材料為對象，其對照組之強度多少，表中之數值之單位為何？須說明。	感謝委員建議，抗壓強度試驗方法已加入。抗壓強度對照組的數據也列於結果與討論 4.3.4 之中。	抗壓強度試驗方法已加於 p.20 頁。抗壓強度的對照組列於 p.42 頁，單位已進行修正為 MPa。
5	家白蟻試驗，柳杉木塊，大葉桃花心木塊注入三種柳杉樹皮 PF，相思樹皮 PF，鋸屑 PF 後，家白蟻致死率幾乎達 100%，此石化 PF 處理材類似，因白蟻無法消化 PF 樹脂硬化物而死亡。	感謝委員論述。	研究報告 p.45 已有說明，無修正。
6	有關注入後固體物含量均鋸屑 PF 會高於柳杉樹皮 PF	感謝委員論述，相關化學分析已於 109 年度說明，	研究報告中針對化學分





	及相思樹皮 PF，此可能是鋸屑為木材，因此其纖維素含量會高於樹皮有關。	但細部探討將於之後補上。	析的部分將於之後彙整 109 年度的結果一起說明。
7	英文題目：木材防腐劑 (Wood preservatives)；中英文題目建請一併修正。	感謝委員建議。	題目已修正。
8	文章內文獻寫法： A.建請修改撰寫格式。 B.文章內文獻 et al.建議一致改為斜體。 舉例：Ohmae 等人 (Ohmae et al.,2002) 建議改為 Ohmae et al. (2002)。蔡婉玲(蔡婉玲，2017)：改為蔡婉玲 (2017)。 第 4-7 頁第 6 行馬尾松 (Pinus massoniana)改為斜體 (Pinus massoniana)。	感謝委員建議。	研究報告的文獻和格式將於後一起修正。
9	第 4-12 頁成分分析： A.中國國家標準改為中華民國國家標準 B.全纖維素含量分析：以 CNS 6948” …… “測定。溫度 105±3℃ 改為 103±2℃。 C.木質素定量方法:依 CNS14907” …” 方法錯誤。請參考標準修改。 D.其它修正：ml /mL；重量 /質量；H2SO4/H2SO4/。	感謝委員建議。	研究報告內文字修正將於後一起修正。
10	結果與討論： A.表 4.1~各表中 a，b 建議於表下說明意義。 B.第 4-19 頁第 4 行黏度(40 cpa)單位改為 cps。 C.第 4-20 頁倒數第四行：鋸屑 PF 對於柳杉木塊具有最好的注入效率，但對於大葉桃花心木卻是最差。應該是後者比重的關係。柳杉木塊對於氫氧化鈣合	感謝委員建議。	(A) a,b 已在各表格底下以註釋的方式說明。 (B) 黏度 cps 已經進行修正。 (C) 針對比重與注





	<p>成 PF 吸收量優於氫氧化鈉 PF。是否因氫氧化鈣分子較大緣故？</p> <p>D.淋洗率如何計算？試驗方法為何？</p> <p>E.第 4-29 頁表 4.14 注入量 (%)改為(kg/m³)。</p> <p>F.表 4.13 及 4.14 文章中未出現說明內容。</p> <p>G.表 4.13 及 4.14 木塊尺寸 (2cm × 2cm × 4 cm)相同，是否有誤？</p> <p>H.第 4-32 頁表 4.17-18 木塊密度單位是否改為 (kg/m³)？</p> <p>I.第 4-35 頁表 4.20 抗壓強度單位(%)改為(Mpa)</p>		<p>入量的探討將於後續進行更深入的探討。</p> <p>(D) 研究報告 p.18 已加入淋洗率計算。</p> <p>(E) Typo 的部分已進行修改。</p>
11	<p>參考文獻：</p> <p>A.請依中日英文排序。</p> <p>B.請取消排序 1、2、3 之標號。</p> <p>C.每篇文獻請重新檢視修改正確寫法。</p>	感謝委員建議。	研究報告內文字修正將於後一起修正。
12	4-24 頁文章中漏列表 4.13-4.14 說明。	感謝委員建議。	說明已補上。
13	請問化石類合成的 PF 與 BPF 在硬化條件上是否有差異？	兩者硬化條件並無不同。	已在試驗材料補上相關說明。

