

# 聚四亞甲基醚二醇/液化柳杉製備聚胺基甲酸酯樹脂之性質

高毓斌<sup>1</sup> 陳奕君<sup>2</sup> 李文昭<sup>3</sup>

**【摘要】**本研究將柳杉 (*Cryptomeria japonica* Don. ; Japanese cedar) 木粉以多元醇為溶劑進行液化處理，並利用重量混合比 10/0、8/2、6/4、4/6 之聚四亞甲基醚二醇 (Polytetramethylene glycol ; PTMG) /液化柳杉為多元醇原料，異佛爾酮二異氰酸酯 (Isophorone diisocyanate ; IPDI) 為異氰酸酯原料，將多元醇與異氰酸酯在 NCO/OH 莫耳數比 1.5/1 及 2.0/1 條件下以二階段法製備聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resins ; PU)。由試驗結果顯示，NCO/OH 莫耳數比 1.5/1 所得 PU 樹脂液之粘度大於 2.0/1 者。當 PTMG/液化柳杉重量比由 10/0 調整為 8/2 時，PU 樹脂液之粘度明顯提高；然液化柳杉比例再增加，粘度明顯降低。PU 樹脂薄膜中液化柳杉含量較高者，其分子結構中醯胺比例較多，乙酸乙酯溶出試驗之重量保留率較高，但拉伸強度及破壞伸長率較低。DMA 分析顯示，含液化柳杉之 PU 樹脂薄膜具備高的相轉移溫度，但內部分子結構中存在微相分離現象。PU 樹脂之熱裂解行為可區分為三個階段，添加液化柳杉使 PU 樹脂之起始熱裂解偏移至較高溫度，但第一階段熱裂解之重量損失及損失速率提高。

**【關鍵詞】**柳杉、液化木材、聚胺基甲酸酯樹脂、樹脂薄膜、熱分析。

## The Properties of Polyurethane Resins Prepared from Polytetramethylene Glycol and Liquefied *Cryptomeria japonica*

Yu-Pin Kao<sup>1</sup> Yi-Chun Chen<sup>2</sup> Wen-Jau Lee<sup>3</sup>

**【Abstract】** Wood powders of *Cryptomeria japonica* were liquefied with polyhydric alcohol as a solvent. The mixtures of polytetramethylene glycol (PTMG) and liquefied *C. japonica* with the weight ratio of 10/0, 8/2, 6/4 and 4/6 were used as the raw material of polyol and isophorone diisocyanate (IPDI) was used as the isocyanate. Polyurethane resins (PU) were prepared by reacting polyol with isocyanate with the molar ratio of NCO/OH as 1.5/1 and 2.0/1 by a two-step method. The experimental results showed that PU resin prepared with the NCO/OH molar ratio of 1.5/1 had the viscosity higher than that of 2.0/1. When the weight ratio of PTMG/liquefied *C. japonica* changed from 10/0 to 8/2, the viscosity of PU resin increased significantly. However, the viscosity obviously decreased in further increasing of the liquefied *C. japonica*. The PU films containing higher amount of liquefied *C. japonica* had more amide in their molecular structure and larger weight retention after ethyl acetate dissolving test. However, the tensile strength and break elongation decreased. DMA results showed that PU films containing liquefied *C. japonica* had a higher phase transition temperature but existed a micro-phase separation in the internal molecular structure. The thermal degradation behavior of PU resin could be separated in three stages. The addition of

<sup>1</sup> 國立中興大學森林學系碩士。

Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

<sup>2</sup> 國立中興大學森林學系助理教授。

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

<sup>3</sup> 國立中興大學森林學系教授，通訊作者。

Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University. Corresponding author, E-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw.

liquefied *C. japonica* led the initial thermal degradation shifted to higher temperature but had larger weight loss and faster weight loss rate at the first stage of thermal degradation.

【Key words】*Cryptomeria japonica*, Liquefied wood, Polyurethane resins, Resin films, Thermal analysis.

## I、前言

聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resins ; PU) 主要由含 OH 基之多元醇與含 NCO 基之異氰酸酯反應而得，藉由不同種類多元醇、異氰酸酯、兩者混合比及製程條件的選擇可賦予 PU 樹脂多樣化的性質。PU 樹脂具備加工性良好、可回收、對環境較友善等特性，因此其製品之應用領域廣泛，其中包含塗料、膠合劑、彈性體、發泡體、合成纖維、合成皮、塑膠薄膜、剛性材料、生醫材料等。

由於 PU 樹脂採用之多元醇及異氰酸酯主要來自石油衍生物，近年來，由於石油資源日益短缺，以具備再生性特質之天然資源取代化石原料為重要目標。Cao 等人 (2003) 指出 PU 樹脂中添加 20% 澱粉可有效提高樹脂薄膜之拉伸強度。Desai 等人 (2003) 利用澱粉及轉酯化種子油合成聚酯系多元醇，其結果認為此多元醇製備之 PU 樹脂之膠合性能優於市售膠合劑。

溶劑液化為將固態生質物轉換成液態的有效方法，Yao 等人 (1995) 利用液化木材與液化澱粉之混合物製作硬質 PU 發泡體，並認為此發泡體之機械性質和市售的 PU 硬質發泡體相當。Kurimoto 等人 (2000 ; 2001b) 則利用多元醇液化木材與二苯甲烷二異氰酸酯之寡聚物 (PMDI) 調配二液型 PU 樹脂，其結果指出隨液化木材比例增加，PU 樹脂之楊氏係數提高，破壞變形量降低。Lee 等人 (2000 ; 2002) 利用多元醇液化之玉米糠及廢紙製備 PU 發泡體，並指出其具備良好之機械性質。李文昭及張嘉方 (2004a ; 2004b) 以不同分子量之聚乙二醇為溶劑對杉木及相思樹進行液化處理，並將其液化木材應用於 PU 發泡體之製造，其結果指出以分子量 400 之聚乙二醇為溶劑所得效果最佳。Hassan 及 Shukry (2008) 指出液化木材之經費在 200 KOH mg/g 以上，適合與異氰酸酯混合調配 PU 樹脂。Lee 及 Lin (2008) 則指出聚乙二醇液化木材與異氰酸酯所調配 PU 樹脂膠合劑具備適當的可使用時間及良好的膠合強度。Chen 及 Lu

(2009) 利用多元醇液化小麥桿，其結果指出含生質物之多元醇所製作 PU 發泡體有較佳之壓縮強度及熱安定性。

本研究則利用不同重量比之 PTMG/液化柳杉為多元醇原料，IPDI 為異氰酸酯原料，並採用二階段聚合法製備一液型 PU 樹脂溶液，探討合成時 NCO/OH 官能基莫耳數比及液化柳杉含量對所得樹脂液及乾燥樹脂薄膜性質之影響。

## II、材料與方法

### (I) 試驗材料

柳杉 (*Cryptomeria japonica* Don. ; Japanese cedar)，採自國立台灣大學實驗林溪頭營林區第三林班，樹齡為 43 年生。將柳杉木材氣乾、磨粉，取粒徑通過 20 mesh 者為液化用試料，並以 60°C 真空烘箱乾燥脫水。採用化學藥品包含聚乙二醇 (Polyethylene glycol ; PEG ; 分子量 400)、丙三醇 (Glycerol)、硫酸 (Sulfuric acid ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、氫氧化鉀 (Potassium hydroxide ; KOH)、二氧六圓 (1,4-Dioxane)、聚四甲基醚二醇 (Polytetramethylene glycol ; PTMG ; MW 2000)、異佛爾酮二異氰酸酯 (Isophorone diisocyanate ; IPDI)、二甲基乙醯胺 (Dimethylacetamide ; DMAc)、二月桂酸二丁錫 (Dibutyltin dilaurate ; DBTDL)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran ; THF)、乙酸乙酯 (Ethyl acetate)。

### (II) PF 樹脂合成及成型物製作

以重量比 9/1 之 PEG/丙三醇為液化溶劑，溶劑重 3% 之 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 為催化劑，液化藥劑與柳杉木粉重量比 3/1。液化處理時以 130°C 加熱反應 60 min，所得液化柳杉以二氧六圓稀釋，以 KOH 溶液中和，隨後過濾去除未反應殘渣及 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，以減壓濃縮去除二氧六圓及水分。所得液化柳杉以 SUNTEX SP-701 酸鹼度計測定 pH 值，以 Brookfield-DV E 單一圓筒迴轉式粘度計於 25±2°C 測定黏度，以滴定法測定經費 (吳秋昌、李文昭，

2007)。分子量測定時另取液化柳杉以 THF 稀釋成 0.1% 濃度，以 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜過濾，測定時採用儀器為 Hitachi L-6200 膠體滲透層析儀 (Gel permeation chromatography; GPC)，分離管柱為 Shodex KF-803，檢測器為 UV 檢測器 (Hitachi L-4000 UV)，設定波長 254 nm，樣品注入量 10  $\mu\text{L}$ ，並以 THF 為移動相 (Mobile phase)，流速為 1 mL/min。

### (III) 含液化柳杉 PU 樹脂合成

以 PTMG 與液化柳杉之混合物為多元醇原料，設定 PTMG 與液化柳杉之重量比 10/0、8/2、6/4、4/6，以 IPDI 為異氰酸酯原料，異氰酸酯與多元醇之 NCO/OH 官能基莫耳數比為 1.5/1 及 2.0/1，並以 DMAc 為溶劑，設定反應物濃度為 25%，另添加反應物重 0.1 wt% 之 DBTDL 為催化劑。合成時採用二階段反應法，第一階段將設定量 PTMG、DMAc 及 DBTDL 置入反應瓶中，並以分液漏斗將 IPDI 緩緩滴入反應系統中，於氮氣環境下以 60°C 加熱 3 h。隨後加入設定量液化柳杉，並於 60°C 再加熱 3 h 使進行第二階段反應。所得 8 種 PU 樹脂液分別測定其粘度及分子量。

### (IV) 成型物之碳化處理

將樹脂液倒入面積 22  $\times$  12  $\text{cm}^2$  之鐵氟龍成型模具，並置於 60°C 烘箱使乾燥成膜，乾膜厚度為 0.25~0.3 mm。

### (V) PU 樹脂薄膜性質分析

#### 1. FTIR 分析

使用儀器為 Perkin Elmer Spectrum 100 紅外線光譜儀，測定時採用單點全反射 (Attenuated total reflection; ATR) 檢測模式，測定光譜範圍 650~4000  $\text{cm}^{-1}$ ，解析度 4  $\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數 4 次。

#### 2. 耐水性

將乾燥樹脂薄膜裁切成 15  $\times$  50  $\text{mm}^2$  試片，稱重 ( $W_1$ )，將試片浸於 25°C 蒸餾水 3 h，取出後再稱重 ( $W_2$ )，計算浸水之膨潤係數  $[(W_2 - W_1)/W_1]$ 。另取相同規格樹脂薄膜試片 ( $W_3$ ) 浸於 25°C 蒸餾水中 24 h，取出後置於 60°C 真空烘箱去水乾燥 ( $W_4$ )，計算浸水之重量保留率 (%) =  $(W_4/W_3) \times 100$ 。

#### 3. 耐溶劑性

將乾燥樹脂薄膜裁切成小碎片狀，取約 0.5 g 試料樣品，精稱 ( $W_5$ )，將試料樣品置於玻璃燒杯中，加入乙酸乙酯 30 mL，密封靜置室溫 1 天，隨後以已知重量之玻璃纖維濾紙 ( $W_6$ ) 過濾，再置入 105°C 烘箱加熱乾燥至恆重 ( $W_7$ )，計算其溶出重量損失率 (%) =  $\{1 - [(W_7 - W_6)/W_5]\} \times 100$ 。

#### 4. 拉伸試驗

將樹脂薄膜依 ASTM 638 標準裁切成拉伸強度試驗片，試驗片中央平行部位長度 10 mm，以 Shimadzu EZ Tester 型拉力試驗機測定其拉伸強度，採用拉伸速度 5 mm/min，計算其最大拉伸強度及破壞伸長率。

#### 5. DMA 動態熱機械分析

採用 Perkin-Elmer DMA 8000 動態熱機械分析儀 (Dynamic mechanical analyzer; DMA)，測定時採拉伸試驗模式，振幅 1 Hz，升溫速度 2°C/min，測定溫度範圍 90~90°C。

#### 6. TGA 熱分析

採用儀器為 Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀 (Thermal gravimetric analyzer; TGA)，取 PU 薄膜約 5~10 mg 於樣品盤中，測試環境氣體為氮氣，升溫速度 10°C/min，測定溫度範圍 50~600°C，紀錄測試過程中之熱重損失曲線 (TG) 及其導數熱重曲線 (DTG)。

#### 7. TGA-FTIR 熱裂解分析

取少量乾燥混成樹脂薄膜於樣品盤中，以 TGA 進行熱處理，測試環境氣體為氮氣，升溫速度 10°C/min，設定不同熱處理溫度，並將熱處理後之殘留物以 ATR 模式進行 FTIR 分析，設定解析度 4  $\text{cm}^{-1}$ ，波數範圍 4,000~650  $\text{cm}^{-1}$ ，掃描次數 4 次。

## III、結果與討論

### (I) 液化柳杉之性質

本研究將柳杉木粉以重量比 9/1 之 PEG-400/丙三醇為溶劑， $\text{H}_2\text{SO}_4$  為催化劑，經 130°C 加熱 60 min 進行液化反應，所得液化產物之 pH 值 0.11。由於酸性環境下會抑制異氰酸酯與活性氫之親核加成反應 (Kurimoto *et al.*, 2000)，故以 KOH

將液化柳杉調整至中性，並過濾去除殘渣，所得液化柳杉 pH 值 7.14，黏度 1178 cps，經價 342 mg-KOH/g。

圖 1 為液化柳杉之 GPC 分子量分布圖，其中分子量 100 以下主要為殘留丙三醇及液化過程中部份經降解之木材組成成分進一步分解形成之小分子量化合物。而分子量 100 以上之組成成分則呈現寬廣之波峰分布，其組成包含降解之木材組成成分、與液化溶劑產生結合之衍生物及部分再縮合之產物 (Kurimoto *et al.*, 1999; 2001a)。此部分之數量 (Mn) 及重量 (Mw) 平均分子量分別為 251 及 1961，而分子量分散度 (Mw/Mn) 達 7.8。顯示液化柳杉之化學組成成分較複雜，此可能因木材主要為纖維素、半纖維素及木質素三種高分子所構成，各成分於液化過程中降解之程度、形成衍生物之能力及再縮合發生機會等均不同，使液化反應較不均勻，故其分子量分布較寬廣。

## (II) PU 樹脂液之性質

本研究中添加液化柳杉所合成之 PU 樹脂溶液為褐色，經測定均無 NCO 殘留。表 1 為不同合成條件 PU 樹脂在 25%濃度時之粘度，在未添加液化柳杉條件下，NCO/OH 莫耳數比 1.5 者之粘度 (1686 cps) 大於莫耳數比 2.0 者 (22 cps)，此乃因前者在反應系統中二反應物之莫耳數較相近，有助於分子鏈之成長，故分子量較大 (Rosen, 1982)。而將 20%之 PTMG 以液化柳杉取代時 (8/2)，兩種 NCO/OH 莫耳數比 PU 樹脂之粘度均大幅提高。此可能因液化柳杉為多羥基分子結構，此多羥基結構可使 PU 分子結構產生側鏈，甚至形成局部架橋結構，而使其具有較高之粘度。然隨液化柳杉比例再提高，其合成樹脂液之粘度明顯下降，推測原因為液化柳杉比例較多時，PTMG 使用量相對減少，故於第一階段反應時，合成系統中 NCO/OH 莫耳數比較高，在此高的莫耳數比條件下，易形成含有 NCO 末端之較短鏈預聚合物分子及少量未反應之 PTMG，而第二階段反應時，大量多羥基結構之液化柳杉可能使 PU 分子結構形成非長鏈狀之分子團結構，且其中可能存在部分未反應之液化柳杉 (Yamada and Ono, 2001; Yamada *et al.*, 2007; Zou *et al.*, 2009)，故使其黏度較低。

圖 2 為不同合成條件 PU 樹脂之 GPC 分子量分布圖，由圖顯示含液化柳杉之 PU 樹脂之分子量

主要分布於 3200~20000 之間。表 2 為其數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分散度。合成時採用 NCO/OH 莫耳數比 1.5 者在 PTMG/LW 重量比 8/2 及 6/4 時其分子量大於莫耳數比 2.0 者，其中莫耳數比 1.5 者之重量平均分子量隨液化柳杉比例增加而減小，而莫耳數比 2.0 者則增大。此可能因莫耳數比 1.5 者，若將部分 PTMG 以液化柳杉取代，則第一階段合成反應將因 NCO/OH 莫耳數比較高而形成之較短鏈之 PU 預聚合物，故隨液化柳杉比例增加，合成樹脂之分子量下降。然莫耳數比 2.0 者則因反應系統中含有更多之 NCO 官能基，並形成大量含 NCO 結構之預聚合物，此結果將使多官能性液化柳杉與 PU 預聚合物之

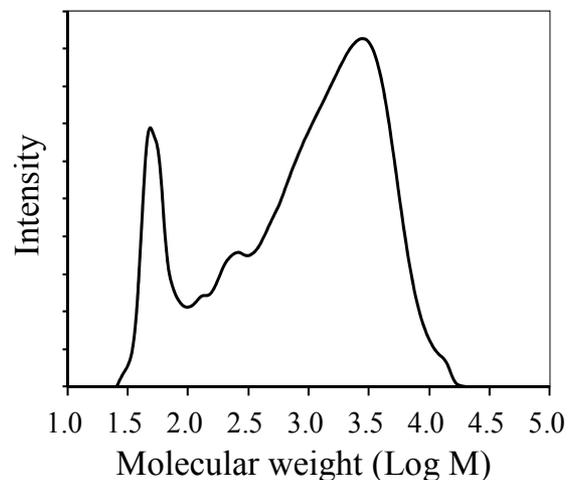


圖 1、液化柳杉之分子量分布圖

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

表 1、不同合成條件 PU 樹脂之粘度<sup>1</sup>

Table 1. Viscosity of PU resin prepared with different conditions

NCO/OH (莫耳比)	PTMG/LW (w/w)			
	10/0	8/2	6/4	4/6
1.5/1	1686	2470	112	43
2.0/1	22	1052	88	67

<sup>1</sup> 測定濃度：25%；單位：cps。

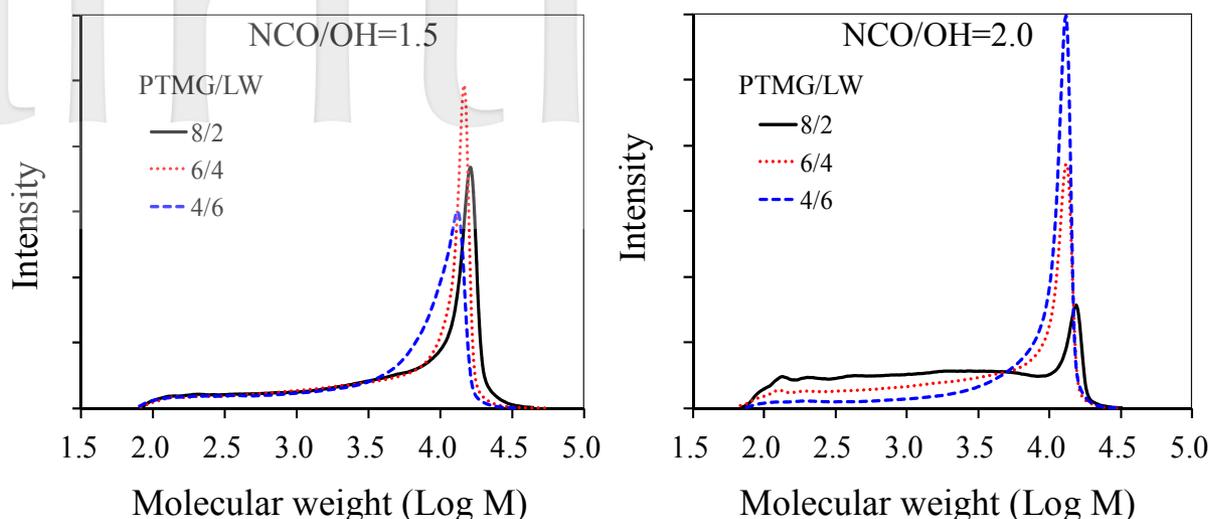


圖 2、不同合成條件 PU 樹脂之分子量分布圖

Fig. 2. Molecular weight distribution of PU resin prepared with different conditions.

表 2、不同合成條件 PU 樹脂之平均分子量與分散度

Table 2. Average molecular weight and dispersity of PU resin prepared with different conditions

NCO/OH (莫耳比)	PTMG/LW (w/w)	Mn <sup>1</sup>	Mw <sup>1</sup>	Mw/Mn <sup>1</sup>
1.5/1	8/2	1310	9294	7.1
1.5/1	6/4	1403	8698	6.2
1.5/1	4/6	1340	7590	5.7
2.0/1	8/2	577	4588	8.0
2.0/1	6/4	919	6855	7.5
2.0/1	4/6	2128	9186	4.3

<sup>1</sup> Mn、Mw、Mw/Mn 分別為數量、重量平均分子量及分子量分散度。

NCO 反應而形成架橋結構之機會提高，故隨液化柳杉比例增加，其分子量增加。又兩種莫耳數比 PU 樹脂之分子量分散度隨液化柳杉比例提高而降低，顯示液化柳杉之導入使 PU 樹脂之分子結構較均一。

### (III) PU 薄膜之 FTIR

本研究 PU 樹脂合成時設定 NCO/OH 官能基

莫耳數比為 1.5/1 及 2.0/1，在此 NCO 過量條件下，異氰酸酯與多元醇反應形成之胺酯結構可進一步與過量的 NCO 反應形成具備醯胺 (Amide) 結構之脲基甲酸酯 (Allophanate)。圖 3 為不同合成條件 PU 薄膜之 FTIR 光譜圖，由圖顯示添加液化柳杉之 PU 薄膜與未添加者有相似之特性吸收峰，其中 1720 cm<sup>-1</sup> 為胺酯之 C=O 伸縮振動吸收峰，1640 cm<sup>-1</sup> 為尿素結構之特性吸收峰，1560 cm<sup>-1</sup> 及 1240 cm<sup>-1</sup> 分別為 Amide II 及 Amide III 之特性吸收峰，960 cm<sup>-1</sup> 為 Amide IV 之 N-H 彎曲振動吸收峰 (Pérez-Limiñana, 2005; Yu *et al.*, 2008; Chen and Lu, 2009)。然各特性吸收峰之強度則因液化柳杉添加比例不同而異，表 3 為各醯胺特性吸收峰與胺酯吸收峰之強度比值，由表可知，兩種 NCO/OH 莫耳數比比較，除 PTMG/液化柳杉重量比 4/6 者外，採用莫耳數比 2.0 者，其醯胺/胺酯結構之吸收峰強度比均大於莫耳比 1.5，此乃由於合成時較多的 NCO 有利於胺酯之二級胺進一步反應形成胺基甲酸酯。而在相同 NCO/OH 莫耳數比條件下，隨液化柳杉比例增加，醯胺結構所占比例提高，此乃由於合成時採用二階段合成法，而液化柳杉比例較高者，在第一階段反應時 IPDI 對 PTMG 之重量比較大，在此階段發生較多之二級反應，並形成較多之醯胺結構所致。

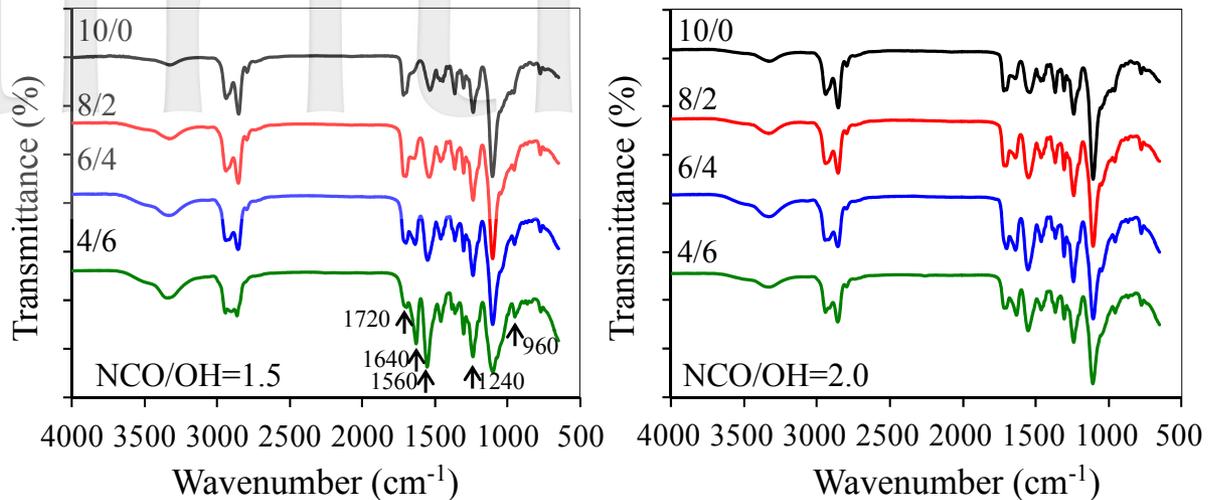


圖 3、不同合成條件 PU 薄膜之 FT-IR 光譜圖 (PTMG/LW 重量比)

Fig. 3. FT-IR spectra of PU film prepared with different conditions (weight ratio of PTMG/LW).

表 3、醯胺/胺酯結構之相對吸收峰強度比<sup>1</sup>

Table 3. Relative absorption intensity of the structure of amide and urethane

波數 ( $\text{cm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$ )	NCO/OH=1.5				NCO/OH=2.0			
	10/0	8/2	6/4	4/6	10/0	8/2	6/4	4/6
1640/1720	0.34	0.67	1.07	2.14	0.70	0.83	1.24	1.20
1560/1720	0.87	1.02	1.41	2.83	1.04	1.26	1.68	1.66
1240/1720	1.45	1.46	1.73	2.52	1.56	1.64	1.94	1.99
960/1720	0.94	0.89	1.07	1.35	1.00	0.92	1.05	1.14

<sup>1</sup> 10/0、8/2、6/4、4/6 為 PTMG/液化柳杉之重量比。

#### (IV) PU 薄膜之物理機械性質

表 4 為不同合成條件 PU 薄膜之物理機械性質，其中膨潤係數可視為樹脂親水性指標，親水性大較高之樹脂，水分易侵入或被吸著而使重量增加。由表顯示 NCO/OH 莫耳數比 2.0 者之膨潤係數略大於莫耳數比 1.5 者，此乃因其結構中含較多脲基甲酸酯而降低乾燥薄膜中樹脂分子鏈排列之規則性，並使其內部自由體積增加所致。而含液化柳杉之 PU 薄膜之膨潤係數大於未含液化柳杉者，此可能因液化柳杉為多羥基組成物，PU 薄膜中可能存在部分未反應之親水性羥基而使水分較易侵入樹脂薄膜之結構中。而各樹脂薄膜浸水試驗之重量保留率則隨液化柳杉比例增加而

降低，此乃由於液化柳杉為一複雜之組成物，其中含有部分無法與 NCO 反應之成分 (Zou *et al.*, 2009)，PU 薄膜在浸水過程中此未反應成分將被溶出而造成重量損失。比較兩種 NCO/OH 莫耳數比，其中莫耳數比 2.0 者經浸水處理後之重量保留率大莫耳數比 1.5 者，此乃由於前者使用較高比例之異氰酸酯，於第二階段反應時仍有較多 NCO 可與液化柳杉反應，故有較高之重量保留率。

而將 PU 薄膜以乙酸乙酯為溶劑進行溶出試驗之結果顯示，在未添加液化柳杉條件下，NCO/OH 莫耳數比 1.5 者重量保留率僅 20.5%，而將莫耳數比提高至 2.0 則可大幅提高至 79.7%。顯示在較多異氰酸酯添加條件下，其樹脂分子將因二級反應形成脲基甲酸酯而存在較多局部之架橋

表 4、不同合成條件 PU 薄膜之物理機械性質

Table 4. Physico-mechanical properties of PU film prepared with different conditions

NCO/OH (莫耳比)	PTMG/LW (w/w)	膨潤 係數	浸水重量 保留率 (%)	耐溶劑 <sup>1</sup> 重量保留率 (%)	拉伸強度 (MPa)	破壞 伸長率 (%)
1.5/1	10/0	0.01	99.2±0.1	20.5±0.0	2.9±0.6	2920±404
1.5/1	8/2	0.16	97.8±0.0	58.2±0.2	1.5±0.0	2227±63
1.5/1	6/4	0.17	89.6±1.1	75.9±1.9	1.4±0.2	789±187
1.5/1	4/6	0.12	82.8±1.0	77.1±0.3	2.5±0.2	243±22
2.0/1	10/0	0.02	99.3±0.1	79.7±0.3	16.9±1.4	2274±266
2.0/1	8/2	0.16	98.8±0.2	89.6±0.2	20.2±1.8	2011±221
2.0/1	6/4	0.18	97.8±0.2	84.8±0.4	9.0±0.4	652±34
2.0/1	4/6	0.15	86.8±1.1	82.9±0.1	5.8±0.6	22±3

<sup>1</sup> 乙酸乙酯溶出試驗

結構 (Wang *et al.*, 2010), 故較不易受溶劑膨潤、溶解, 故有較高之耐溶劑性能。又莫耳數比 1.5 者, 添加液化柳杉後其重量保留率大幅提升, 且隨添加比例增加而進一步提高。此乃因液化柳杉為多羥基結構, 與含 NCO 基之預聚合物易形成三次元網狀結構, 進而提高耐溶劑性。然莫耳數比 2.0 者, 在 PTMG/液化柳杉重量比 8/2 時可提高其重量保留率, 但隨液化柳杉比例增加, 其重量保留率逐漸降低, 此可能因未添加液化柳杉之 PU 薄膜已存在較高程度之架橋結構, 故液化柳杉之改善效果較不明顯, 在過多的液化柳杉取代比例下, 其溶出試驗之重量保留率將因液化柳杉中存在部分無法反應之組成分而降低。

不同合成條件 PU 薄膜之拉伸性質比較, 在未添加液化柳杉條件下, NCO/OH 莫耳數比 1.5 者之拉伸強度 2.9 MPa, 破壞變形量 2920%, 而莫耳數比 2.0 者拉伸強度大幅提升至 16.9 MPa, 破壞變形量則略降低至 2274%。此結果顯示提高 NCO/OH 莫耳數比可使 PU 薄膜之性質由軟韌轉變成堅韌, 此乃因異氰酸酯在 PU 樹脂結構中扮演架橋連結劑之功能, 較多的 NCO 有助 PU 樹脂形成三次元結構, 提高其架橋密度, 並使其機械強度提高 (Wang *et al.*, 2010)。而以液化柳杉取代部分 PTMG 時, 隨液化柳杉比例增加, 其破壞伸長率明顯降低, 且除 NCO/OH 莫耳比 2.0, PTMG/液化柳杉組

成比 8/2 者外, 其拉伸強度均較未添加液化柳杉者降低。若將 NCO/OH 莫耳比 2.0, PTMG/液化柳杉組成比 6/4 之 PU 薄膜與莫耳比 1.5, 組成比 10/0 者比較, 前者之拉伸強度為後者之 3 倍, 但破壞伸長率僅為後者之 22%, 顯示添加液化柳杉將使形成 PU 薄膜形成較脆性材料, 此現象在 PTMG/液化柳杉組成比 6/4 時明顯出現。此可能如粘度測定結果所述, 在過多液化柳杉存在條件下, 其多羥基結構使 PU 分子形成非長鏈狀之團塊結構, 且其中可能存在部分未反應之液化柳杉, 此二現象均易造成材料內部應力不均勻分布 (Ciobanu *et al.*, 2004), 故導致其拉伸強度及破壞伸長率降低。

## (V) PU 薄膜之 DMA 動態熱機械分析

圖 4 為 NCO/OH 莫耳比 2.0 之 PU 薄膜之 DMA 分析圖, 其中未添加液化柳杉者 (10/0) 於加熱至約 -60°C 時, 其儲存模數急遽下降, 並於約 0°C 時達橡膠平板區。而 PTMG/液化柳杉比例 8/2 者亦於加熱至約 -60°C 時發生儲存模數下降之現象, 然此儲存模數隨溫度提高而下降之速度較緩和, 顯示 PU 樹脂中存在多羥基結構之液化木材可降低其熱活動性。而重量比 6/4 及 4/6 者亦有隨溫度上升, 儲存模數下降之現象, 顯示其分子結構具備熱活動性, 然發生相轉移之儲存模數急遽下降之溫度偏移至約 10~30°C, 顯示其熱活動性受到較大之限制。此可能因液化柳杉比例較多者, 其 PU 樹

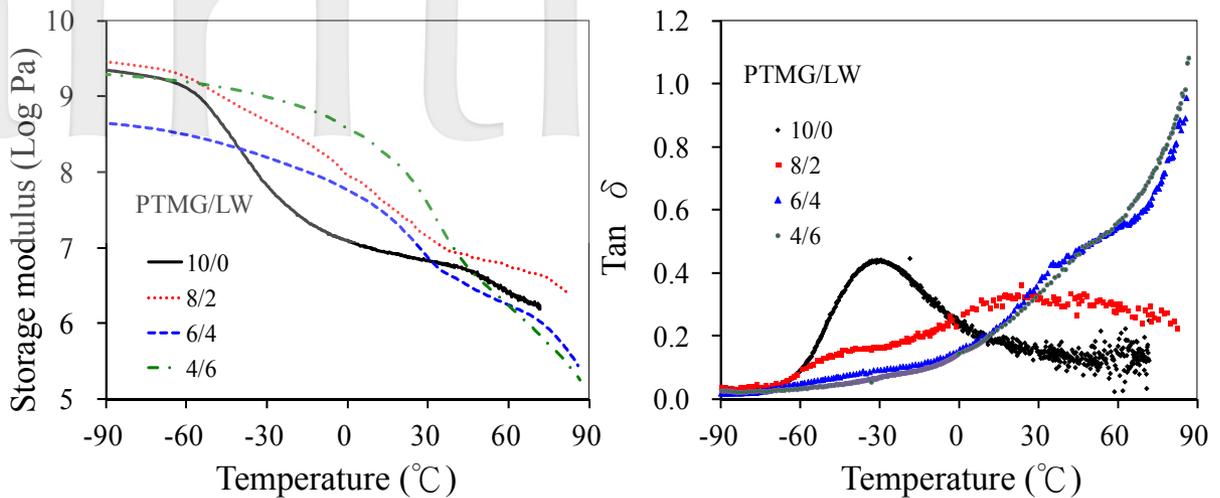


圖 4、不同合成條件 PU 薄膜之 DMA 圖 (NCO/OH=2.0)

Fig. 4. DMA curves of PU film prepared with different conditions (NCO/OH=2.0).

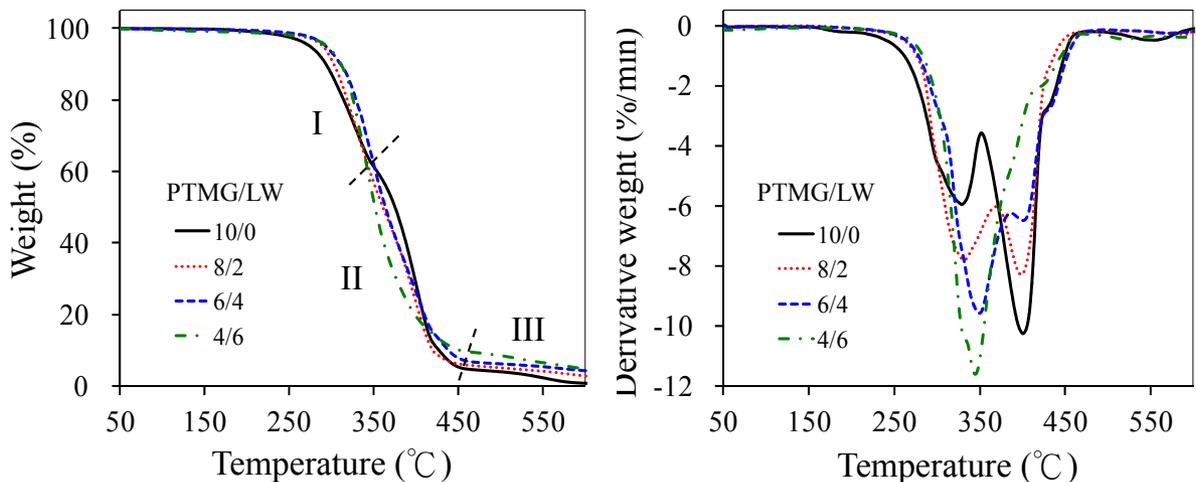


圖 5、不同合成條件 PU 薄膜之 TG 及 DTG 圖 (NCO/OH=2.0)

Fig. 5. TG and DTG curves of PU film prepared with different conditions (NCO/OH=2.0).

脂之分子結構中形成較多之三次元網狀結構所致。而四種條件 PU 樹脂在第一次相轉移後，隨溫度再上升，其儲存模數持續下降，顯示其分子結構具備半結晶構造，故在更高溫時發生結晶區-結晶區間滑動而使儲存模數持續下降 (Sánchez-Adsuar *et al.*, 2000)。

另由  $\text{Tan } \delta$  圖比較四種組成條件 PU 樹脂之粘彈特性，其中未添加液化柳杉者 (10/0) 僅在約  $-60 \sim 0^\circ\text{C}$  出現一個明顯之阻尼值波峰，顯示其樹脂薄膜為同質結構，然其波峰之溫域範圍較寬廣，顯示其

結構內部各部位之架橋密度較不均勻。而 PTMG/液化柳杉比例 8/2 者，其阻尼值波峰往高溫側偏移，波峰高度降低，但在約  $60 \sim -30^\circ\text{C}$  仍存在一個肩部波峰，顯示在此組成條件下，其樹脂內部結構存在微相分離現象所致。其中低溫側之肩部波峰主要為 PTMG 與 IPDI 所形成之 PU 樹脂結構，而高溫側之主波峰則為 PTMG、液化木材及 IPDI 形成之共聚合結構之相轉移現象。而液化柳杉比例較高之 P6/L4 及 P4/L6 則低溫側之阻尼值波峰消失，高溫側之阻尼值波峰則出現在約  $0 \sim 70^\circ\text{C}$  之

間，此結果顯示在高液化柳杉組成條件，其樹脂以 PTMG、液化木材及 IPDI 之共聚合結構為主。

#### (VI) PU 薄膜之 TGA 熱重分析

圖 5 為不同合成條件 PU 薄膜之 TG 及導數熱重曲線 (DTG) 圖，由 TG 圖顯示其熱裂解為一連續行為，其中未添加液化柳杉之 PU 薄膜 (10/0) 之 DTG 圖出現兩個明顯之熱裂解速率波峰，並可將其熱裂解行為區分為三階段，第一階段發生於約 262~367°C 之間，主要為熱抵抗性較低之脲基甲酸酯之熱裂解，第二階段發生在 372~460°C，此階段主要為胺酯結構之熱裂解，在高溫側出現之肩部則為軟鏈段聚醚多元醇之熱裂解，而 460°C 以上則主要為多環碳氫結構之脫氫反應 (Kurimoto *et al.*, 2001b; Krämer *et al.*, 2010)。

然添加液化柳杉者之熱裂解行為與純 PU 樹脂不同，隨液化柳杉比例增加，第一階段之熱裂解速率增大，第二階段之熱裂解速率則較緩和。由表 5 各階段熱裂解之分析參數比較可知，添加液化柳杉者其第一階段及第二階段熱裂解之起始溫度 (Onset) 均向高溫側偏移，顯示添加液化柳杉使 PU 樹脂之熱抵抗性提高。然液化柳杉比例較多者，第一階段熱裂解之重量損失較大，推測其原因除前述在較高液化柳杉比例下其樹脂中存在較多熱抵抗性較低之脲基甲酸酯結構外，液化柳杉之木質組成分在此溫度範圍亦發生熱裂解所致 (Doh *et al.*, 2005; Kurimoto *et al.*, 2001b)。而第二階段熱裂解之重量損失則隨液化柳杉比例增加而

降低。其中 PTMG/液化柳杉重量比為 4/6 者此階段重量損失僅 15.3%，且第二階段熱裂解波峰與第一階段合併而消失，僅在約 400°C 出現一個肩部，此可能因液化柳杉所占比例高，第一階段屬於脲基甲酸酯及木質組成分之熱裂解持續發生，並使其重量損失達 75.7%，故第二階段殘留結構較少，重量損失較低。而加熱至 600°C 之焦炭率則有隨液化柳杉比例增加而提高之趨勢。

#### (VII) PU 薄膜之 TGA 熱重分析

圖 6 為 NCO/OH 莫耳比 2.0，PTMG/液化柳杉重量比 8/2 所製備 PU 薄膜其經加熱至不同溫度時殘留物之 FTIR 光譜圖。其中 310°C 為 PU 薄膜熱裂解初期，此時殘留物之 FT-IR 圖譜與未經熱處理之 PU 薄膜相似，惟 2260  $\text{cm}^{-1}$  出現 NCO 之特性吸收峰，顯示部分胺酯與脲基甲酸酯結構於此溫度發生熱裂解而產生 NCO 基 (Ravey and Pearce, 1997)。而加熱至 390°C 及 440°C 時其殘留物主要出現多元醇  $\text{CH}_2$  之伸縮振動吸收峰 (2938  $\text{cm}^{-1}$  及 2872  $\text{cm}^{-1}$ )、彎曲振動吸收峰 (1457  $\text{cm}^{-1}$  及 1365  $\text{cm}^{-1}$ ) 及 C-O-C 醚鍵吸收峰 (1100  $\text{cm}^{-1}$ )。而 1720  $\text{cm}^{-1}$  屬於胺基甲酸酯 C=O，1640  $\text{cm}^{-1}$  屬於尿素之 C=O，1560、1240、960  $\text{cm}^{-1}$  屬於脲基甲酸酯之 amide-II、amide-III、amide-IV 之特性吸收峰及 3300  $\text{cm}^{-1}$  屬於 N-H 伸縮振動吸收峰之強度減弱或消失，顯示在此溫度時胺酯及脲基甲酸酯結構已大量熱裂解 (Herrera *et al.*, 2002)。

表 5、不同合成條件 PU 薄膜之 TGA 熱分析參數 (NCO/OH=2.0)

Table 5. TGA thermo-analysis parameters of PU film prepared with different conditions (NCO/OH=2.0)

PTMG/LW (w/w)	1 <sup>st</sup> stage <sup>1</sup>			2 <sup>st</sup> stage			3 <sup>st</sup> stage		Char yield (600°C) (%)
	Onset (°C)	Peak (°C)	WL (%)	Onset (°C)	Peak (°C)	WL (%)	Onset (°C)	WL (%)	
10/0	262	330	45.0	367	402	50.3	460	4.1	0.6
8/2	292	331	62.6	382	401	31.8	470	2.9	2.7
6/4	303	349	62.5	382	405	31.0	482	2.2	4.3
4/6	308	346	75.7	387	-	15.3	487	4.2	4.8

<sup>1</sup> Onset、Peak 及 WL 分別為起始熱裂解、最快速熱裂解及重量損失率。

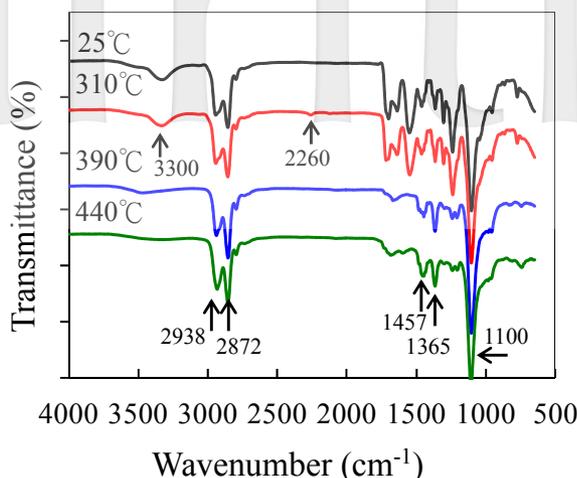


圖 6、不同加熱溫度後 PU 薄膜之 FT-IR 光譜圖 (NCO/OH=2.0; PTMG/LW=8/2)

Fig. 6. FT-IR spectra of PU film treated with different heating temperatures; NCO/OH=2.0 and PTMG/LW=8/2.

#### IV、結論

本研究利用重量混合比 10/0、8/2、6/4、4/6 之 PTMG/液化柳杉為多元醇原料，IPDI 為異氰酸酯原料，在 NCO/OH 官能基莫耳數比 1.5/1 及 2.0/1 條件下反應製備 PU 樹脂。其中莫耳數比 1.5/1 所得 PU 樹脂液之粘度大於 2.0/1 者，而在 PTMG/液化柳杉重量比 8/2 時其樹脂液之粘度大幅提高，然隨液化柳杉比例再增加，其樹脂液之粘度明顯降低。合成時採用較高 NCO/OH 莫耳數比或較大液化柳杉取代比例，其 PU 樹脂中醯胺結構所占比例較高。NCO/OH 莫耳數比 2.0/1 者其 PU 薄膜有較大的浸水試驗及乙酸乙酯溶出試驗重量保留率，而隨液化柳杉比例增加，浸水試驗之重量保留率降低，溶出試驗之重量保留率則增加。將 NCO/OH 莫耳數比由 1.5/1 提高至 2.0/1，其樹脂薄膜之拉伸強度可大幅提升其拉伸強度，而隨液化柳杉比例增加，拉伸強度及破壞伸長率降低。添加液化柳杉將限制 PU 樹脂之熱活動性，並提高相轉移溫度，並使其出現微相分離現象。PU 樹脂之熱裂解行為可區分為三個階段，添加液化柳杉可使 PU 樹脂起始熱裂解之溫度提高。TGA-FTIR 分析顯示，加熱至 310°C 仍保持 PU 樹脂之組成結構，而加熱至 390°C 及 440°C 時胺酯及脲基甲酸酯結構已大

量熱裂解。

#### V、結論

本研究為行政院國科會補助專題研究計畫 (NSC 98-2313-B-005-004-MY3)，特此申謝。並感謝台灣大學實驗林提供柳杉試材。

#### VI、參考文獻

1. 李文昭、張嘉方 (2004a) 多元醇液化杉木在聚胺酯發泡體製造之應用。中華林學季刊 37 (1): 111-119。
2. 李文昭、張嘉方 (2004b) 多元醇液化相思樹在聚胺基甲酸酯發泡體製造之應用。林產工業 23 (3): 239-248。
3. 吳秋昌、李文昭 (2007) 多元醇液化柳杉及麻竹之特性。林產工業 26 (2): 95-106。
4. Cao, X., L. Zhang, G. Yang, J. Huang and Y. Wang (2003) Structure-properties relationship of starch/waterborne polyurethane composites. J. Appl. Polym. Sci. 90:3325-3332.
5. Chen, F. and Z. Lu (2009) Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. J. Appl. Polym. Sci. 111:508-516.
6. Ciobanu, C., M. Ungureanu, L. Ighat, D. Ungureanu and V.I. Popa (2004) Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. Ind. Corp. Prod. 20:231-241.
7. Desai, S.D., J.V. Patel and V.K. Sinha (2003) Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. Int. J. Adhes. Adhes. 23:393-399.
8. Doh, G.H., S.Y. Lee, I.A. Kang and Y.T. Kong (2005) Thermal behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC). Compos. Struct. 68:103-108.
9. Hassan, E. and N. Shukry (2008) Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. Ind. Crop. Prod. 27:33-38.
10. Herrera, M., G. Matuschek and A. Kettrup (2002) Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI.

- Polym. Degrad. Stab. 78:323–331.
11. Krämer, R.H., M. Zammarano, G.T. Linteris, U.W. Gedde and J.W. Gilman (2010) Heat release and structure collapse of flexible polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stabil.* 95:1115–1122.
  12. Kurimoto, Y., S. Doi and Y. Tamura (1999) Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung* 53:617–622.
  13. Kurimoto, Y., A. Koizumi, S. Doi, Y. Tamura and H. Ono (2001a) Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. *Biomass Bioenerg.* 21:381–390.
  14. Kurimoto, Y., M. Takeda, S. Doi, Y. Tamura and H. Ono (2001b) Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresour. Technol.* 77:33–40.
  15. Kurimoto, Y., M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi and Y. Tamura (2000) Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresour. Technol.* 74:151–157.
  16. Lee, W.J. and M.S. Lin (2008) Preparation and application of polyurethane adhesives made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir. *J. Appl. Polym. Sci.* 109:23–31.
  17. Lee, S.H., Y. Teramoto and N. Shiraishi (2002) Biodegradable polyurethane foam from liquefied waste paper and its thermal stability, biodegradability and genotoxicity. *J. Appl. Polym. Sci.* 83:1482–1489.
  18. Lee, S.H., M. Yoshioka and N. Shiraishi (2000) Liquefaction of corn bran (CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* 78:319–325.
  19. Pérez-Limiñana, M.A., F. Arán-Aísa, A.M. Torró-Palau, A.C. Orgilés-Barceló and J.M. Martín-Martínez (2005) Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *Int. J. Adhes. Adhes.* 25:507–517.
  20. Ravey, M. and E.M. Pearce (1997) Flexible polyurethane foam. I. thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* 63:47–74.
  21. Rosen, S. (1982) *Fundamental of principles of polymeric materials.* John Wiley & Sons, Inc. New York pp. 47–52, 103–105.
  22. Sánchez-Adsuar, M.S., E. Papon and J.J. Villenave (2000) Rheological characterization of thermoplastic polyurethane elastomers. *Polym. Int.* 49:591–598.
  23. Wang, K., Y. Peng, R. Tong, Y. Wang and Z. Wu (2010) The effect of isocyanate index on the properties of aliphatic waterborne polyurethaneureas. *J. Appl. Polym. Sci.* 118:920–927.
  24. Yamada, T., M. Aratani, S. Kubo and H. Ono (2007) Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *J. Wood Sci.* 53:487–493.
  25. Yamada, T. and H. Ono (2001) Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *J. Wood Sci.* 47:458–464.
  26. Yao, Y., M. Yoshioka and N. Shiraishi (1995) Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixture of wood and starch. *Mokuzai Gakkaishi* 41:659–668.
  27. Yu, H., Q. Ran, S. Wu and J. Shen (2008) Structure and property of PU/MMT nanocomposites by in-situ polymerization. *Polym-Plast. Technol.* 47:619–622.
  28. Zou, X., T. Qin, L. Huang, X. Zhang, Z. Yang and Y. Wang (2009) Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcohol solvents. *Energy Fuels* 23:5213–5218.