

研究報告

# 液化稻殼為基質聚胺基甲酸酯之醇解產物 再製 PU 發泡體性質之研究

傅馨慧<sup>1</sup> 尤昭云<sup>2</sup> 許玲瑛<sup>2</sup> 李文昭<sup>3</sup>

【摘要】研究將多元醇液化稻殼與 4,4-二苯甲烷二異氰酸酯之寡聚物 (PMDI) 反應製造聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane; PU) 發泡體，並將此發泡體以乙二醇/二乙醇胺混合液為共溶劑在 190°C 加熱 100 min 進行醇解反應，所得醇解產物具備弱鹼性、低粘度、高羥價之特性。此醇解產物與液化稻殼或聚乙二醇 (PEG-400) 以重量比 100/0、75/25、50/50、25/70 及 0/100 混合後與異氰酸酯 Desmodur N 反應再製成 PU 樹脂，然單獨採用醇解產物為原料者 (100/0) 其發泡效果較低，而醇解產物/原生多元醇混合比 50/50 時，其發泡體性質與完全採用原生多元醇者 (0/100) 相似。各不同組成條件 PU 發泡體具有相同之熱裂解行為，其熱裂解反應主要發生在約 230-420°C 之間，由其重量損失可將熱裂解區分為四個階段，其中以第 II 階段具有較大之重量損失，其熱裂解發生溫度受反應物之架橋程度所影響，而熱裂解重量損失則受組成成分所影響；添加原生多元醇可提高其熱裂解發生溫度，但第 II 階段之熱裂解重量損失則增大。

【關鍵詞】醇解反應、異氰酸酯、液化稻殼、PU 發泡體

Research paper

## Study on the Properties of PU Foams Reproduced from Glycolysis Products of Liquefied Rice Husk-based Polyurethane Resins

Sing-Huei Fu<sup>1</sup> Chao-Yun Yu<sup>2</sup> Ling-Ying Hsu<sup>2</sup> Wen-Jau Lee<sup>3</sup>

【Abstract】Glycolysis of polyurethane (PU) foams, made from reacting polyol-liquefied rice husk with polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (PMDI), was carried out with diethylene glycol/diethanol amine cosolvent at 190°C for 90 min. The product of glycolysis had the characteristics of weakly alkaline, low viscosity and high hydroxyl value. This glycolysis product was blended with

- 
1. 國立中興大學森林學系大學部學生。  
Academic Student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.
  2. 國立中興大學森林學系碩士。  
Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University
  3. 國立中興大學森林學系教授，通訊作者，402 台中市南區國光路 250 號。  
Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.  
Corresponding Author. 250, Kuo Kuang Road, Taichung, Taiwan, R.O.C.  
Tel.: 04-22840345 ext 126; e-mail : wjlee@dragon.nchu.edu.tw

original liquefied rice husk or polyethylene glycol (PEG-400) by the weight ratios of 100/0, 75/25, 50/50, 25/70 and 0/100 to reproduce PU resins by reacting with isocyanate (Desmodur N). The results showed that it had low foaming capability when only glycolysis product was used as the raw material (100/0) for PU foams manufacturing. But blending the glycolysis product with original polyols with the weight ratio of 50/50, the PU foams had the properties similar to that made from original polyols (0/100). All PU foams had a similar thermo-degradation behavior, although they were prepared with various compositions, which occurred predominant at the temperature between 230°C and 420°C and which could be separated into four stages according to their weight loss. Among which, the secondary stage of thermo-degradation had the most amount of weight loss, its onset temperature and weight loss were influenced by the cross-linking degree and the composing component, respectively. Mixing the glycolysis product with original polyols could raise the thermo-degradation temperature of the PU foams, but the weight loss at the secondary stage of thermo-degradation would be increased.

**【Key words】** Glycolysis, Isocyanate, Liquefied rice husk, Polyurethane foams

## 一、前言

聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resin ; PU) 為一重要的高分子材料，主要由含羥基之聚酯類或聚醚類等多元醇 (Polyols) 與異氰酸酯 (Isocyanate) 反應而成，其產品廣泛應用於膠合劑、塗料、塑膠材料、彈性體、發泡體與纖維等諸多不同領域。其中發泡體具備質輕、多孔之特性，因此被廣用於坐墊、填充材料、吸水材料、隔熱材料及吸音材料等用途；然全世界每年因此產生之加工殘餘材及使用過之廢棄材數量龐大，因此如何處理其廢棄殘材為一重要之研究課題。

PU 廢棄產品的回收有能源回收、物理回收及化學回收等方法，其中能源回收乃將 PU 廢料粉碎成細粒後做為燃料使用，此法可減少有效利用此固體廢棄物，並降低對礦物燃料的依賴，然其燃燒過程會產生大量對環境有害之氣體；物理回收法則在不破壞 PU 樹脂本身之高分子化學架構、不改變組成成分情況下，加以直接回收利用，其方法包括再粉碎、重黏合、熱壓成型、黏合加壓成型、射出成型等方式 (Zia *et al.*, 2007)，然其再製產品受原 PU 產品之組成型態影響。化學回收則在適當的催化劑及反應條件下，藉由熱或化學試劑使廢棄 PU 產品之高分子發生降解反應而形成低分子量產

物，進而將其利用於 PU 樹脂之再製造，主要化學回收程序包含水解 (Hydrolysis)、熱裂解 (Pyrolysis)、醇解 (Alcoholysis)、胺解 (Aminolysis) 等方法 (Scheirs, 1998)。

醇解法乃將 PU 材料以低分子二醇類為溶劑，在催化劑存在下以高溫進行的化學裂解反應，在醇解過程中 PU 樹脂之胺基甲酸酯鍵結及尿素鍵結將與二醇類之羥基進行連續之酯交換反應而降解，其產物包含胺基甲酸之寡聚物、多元醇化合物，及尿素結構降解所形成之胺化合物。Modesti *et al.* (1995) 曾利用乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑進行 PU 樹脂之加熱醇解，其產物經靜置後可分成兩層液體，其中上層產物主要為多元醇，下層液體則為胺甲酸酯、尿素分子團及胺化物之混合物。Molero *et al.* (2006a; 2006b; 2008) 利用不同種類二醇類為溶劑，辛酸鹽類為催化劑對軟質 PU 發泡體進行醇解反應，其結果以二乙二醇為溶劑之醇解效果較佳，其上層溶液之化學特性與原始多元醇相似，並可應用於 PU 發泡體再製造。Wu *et al.* (2002; 2003) 則認為醇解條件依 PU 產品性質不同而異，以二乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑進行醇解反應時，硬質發泡體須添加 2% 醋酸鉀為催化劑，並加熱反應 2 hr，而軟質發泡體則僅須添加 1% 醋酸鉀，並於加熱 90 min

時即可達最佳之醇解效果。Borda *et al.* (2000; 2002) 指出軟質 PU 發泡體及彈性體以乙二醇及二乙醇胺混合液為醇解試劑具備良好的醇解效果。

木質生物材料主要由纖維素、半纖維素及木質素所構成，目前已有許多研究將其透過溶劑液化處理轉化成液態，再將其異氰酸酯化合物反應製造 PU 樹脂 (李文昭、張嘉方，2004；阮幼梅、李文昭，2009；尤昭云、李文昭，2009；Chen and Lu, 2009; Lee *et al.*, 2002; Yao *et al.*, 1996)。然將此生物質為基質之 PU 發泡體透過醇解再利用之相關文獻則較少，其中尤昭云與李文昭 (2007；2008) 曾將多元醇液化木質材料所製造 PU 發泡體以乙二醇、乙二醇及丙二醇為溶劑，二乙醇胺為催化劑進行醇解反應，其結果指出此 PU 發泡體在 150~190°C 加熱溫度下可快速進行醇解反應，其醇解產物具低黏度及低分子量，並可應用於 PU 樹脂之再製造；Lee *et al.* (2005) 則以乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑探討液化木材及液化澱粉所製備 PU 發泡體之醇解反應；吳曉旋等人 (2009) 則指出其醇解產物可重新應用於 PU 發泡體製造。

稻殼為台灣重要之農業廢棄物，以往多直接將其焚燒或用以製作堆肥，然稻殼約含 20% 之無機成分 (Chandrasekhar *et al.*, 2003)，因此近年來有分離其矽成分而加以利用者 (Kalapathy *et al.*, 2000; Chang *et al.*, 2006)。然將稻殼藉由液化處理使形成液態產物再應用於 PU 樹脂製造之相關研究則仍未見。因此，本研究嘗試以多元醇為溶劑對稻殼進行液化處理，並將其液化產物與異氰酸酯反應製作 PU 發泡體，進一步將此發泡體以乙二醇/二乙醇胺為醇解試劑，探討其醇解產物再利用於 PU 發泡體製造之可行性。

## 二、材料與方法

### (一) 試驗材料

以稻殼粉 (Rice husk；粒徑通過 100 mesh)

為液化用試料，聚乙二醇 (Polyethylene glycol；PEG-400)、丙三醇 (Glycerol)、硫酸 (Sulfuric acid; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 為液化藥劑，二乙二醇 (Diethylene glycol) 及二乙醇胺 (Diethanolamine) 為醇解試劑，水、有機矽氧烷 (Organosiloxane)、二月桂酸二丁錫 (Dibutyltin dilaurate; DBTDL) 為發泡體添加劑，4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯寡聚物 (Polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate; PMDI)、1,6-六亞甲基二異氰酸酯之三聚合體 (Hexamethylene diisocyanate trimer; Desmodur N) 為異氰酸酯原料，其他分析用藥品包含氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、氫氧化鉀 (Potassium hydroxide; KOH)、吡啶 (Pyridine)、醋酸酐 (Acetic anhydride)、甲苯 (Toluene)、甲醇 (Methanol)、乙醇 (Ethanol)、二氧陸園 (Dioxane)、二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide) 等。

### (二) 稻殼之液化處理及 PU 發泡體製造

液化處理時以重量比 9/1 之聚乙二醇/丙三醇混合液為溶劑，液化溶劑重 3% 之 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 為催化劑，液化溶劑/稻殼粉重量比 2.5/1，並於 150°C 反應 90 min。PU 發泡體製造時以液化稻殼為多元醇原料，PMDI 為異氰酸酯原料，設定 NCO/(COOH+OH) 官能基莫耳比 1.8/1，並添加水為發泡劑，有機矽氧烷為界面活性劑，二月桂酸二丁錫為催化劑，其添加量均為液化稻殼重之 2%，將各成分混合均勻後倒入成型模具中，於室溫中使發泡成型。

### (三) PU 發泡體之醇解處理

將液化稻殼為基質之 PU 發泡體以磨粉機配合 10 mesh 篩網研磨成微粒，並以 105°C 烘箱乾燥去水。醇解時以重量比 6/1 之二乙二醇/二乙醇胺為醇解試劑，發泡體與二乙二醇重量比為 1/1，並於氮氣環境中以 190°C 加熱反應 100 min。

### (四) 液化稻殼及醇解產物性質測定

1. 殘渣率：取試料約 1 g，精秤之，液化稻殼及醇解產物分別以 50 mL 二氧陸園及二甲基甲醯胺稀釋後以 1G3 玻璃濾杯過濾，殘留物

以  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  烘箱烘乾至恆重，計算其殘渣率。

- 黏度：以 Brookfield 單一圓筒迴轉式黏度計於  $25 \pm 2.0^\circ\text{C}$  環境下測定之。
- pH 值：以 Suntex sp-2200 酸鹼度測定儀於  $25 \pm 2.0^\circ\text{C}$  環境下測定之。
- 酸價：將試料以重量比 8/2 之二氧六圓/水稀釋，以 1 N NaOH (aq) 滴定至當量點，並紀錄其消耗 NaOH (aq) 量 (A mL)，同上逐步驟進行空白試驗，並紀錄其消耗 NaOH(aq) 量 (B mL)。酸價 =  $[(A - B) \times N \times 56.1] / \text{試料重 (g)}$ 。
- 羥價：取 1~2 g 試料，加入體積比 7/3 之吡啶/醋酸酐混合液 10 mL，微沸騰加熱 20 min。冷卻後加入 25 mL 甲苯及 50 mL 蒸餾水，以 1.0 N KOH 甲醇溶液滴定至當量點，並紀錄其消耗 KOH 甲醇溶液毫升數 (A mL)。同上逐步驟進行空白試驗 (B mL)。羥價 =  $\{[(B - A) \times N \times 56.1] / \text{試料重 (g)}\} + \text{酸價}$ 。
- 含水率：以卡氏水分測定儀 (Metrohm 703 Ti Stand) 測定之。

#### (五) 醇解產物製造 PU 發泡體

將醇解產物與原生多元醇 (液化稻殼及 PEG-400) 以重量比 100/0、75/25、50/50、25/75、0/100 混合為多元醇原料，以 Desmodur N 為異氰酸酯原料，設定 NCO/ (COOH+OH) 官能基莫耳比 1.8/1，並添加水、有機矽氧烷及二月桂酸二丁錫分別做為發泡劑、界面活性劑及催化劑，其添加量分別為多元醇重之 3%、4% 及 1%，將各成分混合攪拌均勻後倒入成型模具，於室溫中使發泡成型。

#### (六) 再製 PU 發泡體之性質測定

- 耐溶劑性：將規格  $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$  之試片 2 塊置於溶出試驗機燒杯中，加入 600 mL 蒸餾水或乙醇為溶出液，處理溫度分別為  $50^\circ\text{C}$  及  $25^\circ\text{C}$ ，處理 1 hr，攪拌速度為 200 rpm，取出後經乾燥計算其重量保存率 (%)。
- 壓縮性質：試片規格  $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ ，以強度試驗機 (Shimadzu EZ TEST-500N) 進行壓縮試驗，載重速度 5 mm/min，壓縮應力乃取試片發生 10% 及 25% 形變量時之載重值除以試片橫斷面積計算而得，形變量則為試片在 10 kgf 載重時之壓縮形變量對原試片高度之百分率。
- DSC 熱性質分析：採用 Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀，測試時採熱掃描加熱模式，取約 0.5~1 mg 發泡體於鋁製樣品盤中密封，加熱槽內流動氣體為氮氣，加熱速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加熱溫度  $30\text{--}300^\circ\text{C}$ ，觀測熱掃描過程之熱流變化。
- TGA 熱重分析：採用 Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀，將發泡體粉末先以  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱乾燥去水，取約 5 mg 試料置於白金樣品盤中，精稱之，測試環境氣體為氮氣，升溫速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，加熱溫度範圍  $50\text{--}700^\circ\text{C}$ ，紀錄加熱過程之熱重損失曲線 (TG) 及其導數熱重曲線 (DTG)。

### 三、結果與討論

#### (一) 液化稻殼及醇解產物之性質

稻殼中有機成分約占 80%，其中包含纖維素 (38%)、半纖維素 (18%)、木質素 (22%) 及其他有機物 (2%)，而以二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 為主之無機成分則約占 20% Chandrasekhar *et al.*

表 1. 液化稻殼及 PU 發泡體醇解產物之性質

Table 1. Properties of liquefied-rice husk and glycolysis products of PU foams

試料種類	殘渣率 (%)	黏度 (cps)	pH	含水率 (%)	酸價	羥價
液化稻殼	6.6	3089	1.0	4.1	19.2	308.4
醇解產物	0.1	822	9.8	1.6	-	664.9

(2003)。表 1 為多元醇液化稻殼及其所製 PU 發泡體之醇解產物之性質，其中多元醇液化稻殼為 pH 值 1.0 之酸性產物，其殘渣率 6.6%，粘度 3089 cps，含水率 4.1%，羥價 308.4。將此液化稻殼與 PMDI 反應所製作之 PU 發泡體以二乙二醇/二乙醇胺為醇解試劑，經 190°C 加熱 100 min 所得醇解產物之殘渣率 0.1%，顯示此溶劑系統可有效對其進行醇解反應而形成液態產物，其粘度僅 822 cps，此低粘度特性將有助於其後續之加工應用；又由於醇解試劑中二乙醇胺為鹼性化合物，故所得醇解產物為 pH 9.8 之弱鹼性產物，而羥價則為 664.9，顯示醇解產物中含有大量可與異氰酸酯之 NCO 基反應之羥基。

(二) 不同多元醇組成條件 PU 發泡體之性質

表 2 為不同組成條件多元醇與異氰酸酯 Desmodur N 反應所製作 PU 發泡體之性質，其中 100/0 為單獨採用醇解產物與 Desmodur N 反應，0/100 則為單獨採用液化稻殼或 PEG-400 與 Desmodur N 反應。李文昭與張嘉方 (2007) 曾指出以 Desmodur N 為異氰酸酯原料所製作 PU 發泡體具有較高之密度，由表 2 顯示採用

醇解產物為原料者其密度為 0.445 g/cm<sup>3</sup>，而採用液化稻殼及 PEG-400 與 Desmodur N 反應所製作發泡體之密度分別為 0.278 g/cm<sup>3</sup> 及 0.222 g/cm<sup>3</sup>，顯示單獨採用醇解產物為原料者其發泡效果較低，然其所製作發泡體經 50°C 水及 25°C 乙醇浸漬處理後之重量保留率分別為 99.9% 及 99.8%，顯示醇解產物可充分與異氰酸酯 Desmodur N 反應而形成三次元網狀結構體，而所製作發泡體之性質較剛硬，在 10% 形變量時之壓縮應力為 609.0 kPa，10 kgf 載重下之形變量為 4.5%，推測此高壓縮應力及低形變量除因其密度較高所導致外，由於醇解產物中含有部分胺類化合物 (Nikje *et al.*, 2006)，此胺類化合物亦可與異氰酸酯反應而在發泡體結構中形成較多尿素結構之硬片段；而在醇解產物中添加 PEG-400 或液化稻殼則可提高其韌性，其載重時之壓縮應力降低，形變量則增加；在醇解產物與原生多元醇混合比 50/50 時，添加 PEG-400 者其所製造 PU 發泡體之在 10% 及 25% 形變量之壓縮應力大幅降低至 23.9 kPa 及 44.1 kPa，10 kgf 載重下之形變量則大幅增加至 74.5%，添加液化稻殼者亦有相似之結果，

表 2. 不同多元醇組成條件 PU 發泡體之壓縮特性

Table 2. Compression properties of PU foams made from polyols with various compositions

多元醇組成 (醇解產物/原生多元醇)		密度 (g/cm <sup>3</sup> )	重量保留率 (%)		壓縮應力 (kPa)		形變量 (%)
重量比 (w/w) <sup>a</sup>	原生 多元醇		水 (50°C)	乙醇 (25°C)	10% 形變量	25% 形變量	10 kgf 載重
100/0	-	0.445	99.9	99.8	609.0	- <sup>b</sup>	4.5
75/25	液化稻殼	0.289	100.0	99.8	548.2	- <sup>b</sup>	4.9
50/50	液化稻殼	0.135	99.7	99.0	23.9	44.1	74.5
25/75	液化稻殼	0.175	98.8	97.6	31.7	60.4	70.0
0/100	液化稻殼	0.278	87.0	98.7	37.3	78.4	61.4
75/25	PEG-400	0.225	99.9	99.9	145.6	287.1	35.6
50/50	PEG-400	0.182	99.6	99.8	18.8	52.3	72.6
25/75	PEG-400	0.217	99.6	99.8	18.7	48.6	73.4
0/100	PEG-400	0.222	99.1	96.5	15.9	41.2	- <sup>b</sup>

<sup>a</sup> 醇解產物/液化稻殼或 PEG-400。

<sup>b</sup> 超過儀器容許測定極限，無法測定。

顯示在醇解產物與原生多元醇混合比 50/50 時所製造 PU 發泡體之力學性質與完全採用原生多元醇者相近。比較兩種原生多元醇，以 PEG-400 為原料者，其載重時之壓縮應力較低，形變量則較大，此係 PEG-400 為長鏈狀脂肪族之二醇類聚醚化合物，故以其為原料製作之 PU 發泡體具備較柔軟之特性；而液化稻殼除溶劑 PEG-400 外，尚含有降解後木材化學組成成分所構成之低分子量多羥基結構，故其 PU 發泡體較具剛性。

### (三) 不同多元醇組成條件 PU 發泡體之 DSC 熱分析

表 3. 不同多元醇組成條件 PU 發泡體 DSC 分析之起始熱裂解溫度

Table 3. Onset temperature of thermo-degradation of PU foams made from polyols with various compositions during DSC analysis

多元醇組成 (w/w) <sup>a</sup>	起始熱裂解溫度 (°C)			
	醇解產物/液化稻殼		醇解產物/PEG-400	
	第一階段	第二階段	第一階段	第二階段
100/0	194.2	262.4	194.2	262.4
75/25	198.0	261.6	- <sup>b</sup>	243.8
50/50	205.2	269.8	202.7	260.0
25/75	205.7	272.1	210.1	251.5
0/100	207.5	274.6	210.7	256.6

<sup>a</sup> 醇解產物/液化稻殼或 PEG-400。

<sup>b</sup> 此階段無明顯熱流變化。

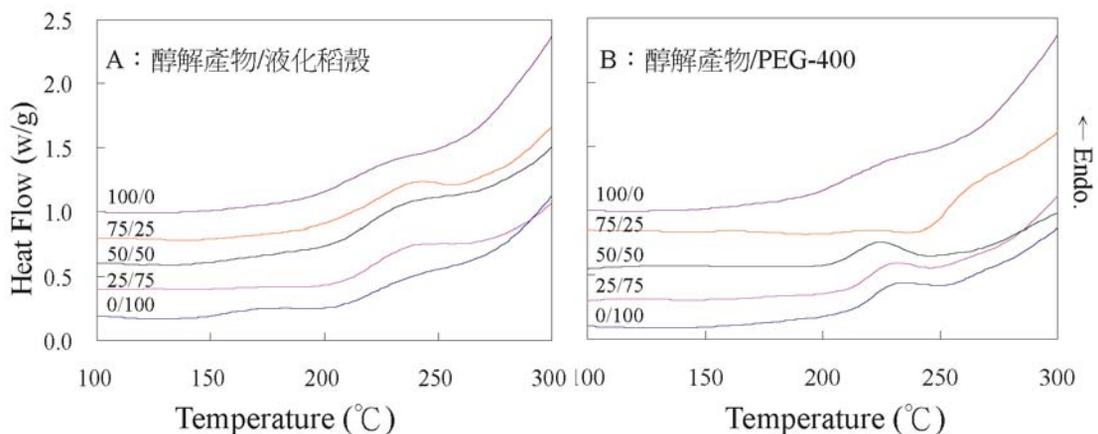


圖 1. 不同多元醇組成條件 PU 發泡體之 DSC 熱分析圖

Fig. 1. DSC curves of PU foams made from polyols with various compositions.

圖 1 為不同條件所製造 PU 發泡體之 DSC 熱分析圖，由圖顯示在加熱至約 200°C 時其熱流曲線出現向上偏飄之吸熱現象，推測此現象為發泡體之組成結構發生熱裂解所造成，且隨加熱溫度提高，此吸熱現象愈明顯，而由其熱流增加之速度可將此溫度範圍內之熱裂解區分為兩個階段；表 3 則為各不同條件 PU 發泡體兩個熱裂解階段之起始發生溫度，其中單獨利用醇解產物與 Desmodur N 反應所製作發泡體之兩個階段熱裂解發生溫度分別為 194.2°C 及 262.4°C，而添加液化稻殼及 PEG-400 所製作之發泡體，其第一階段熱裂解發生溫度均向高

溫側偏移，顯示其耐熱性增加；然第二階段熱裂解發生溫度則添加液化稻殼者，隨其添加量增加而提高，添加PEG-400者則未見此現象，甚至較醇解產物所製造者降低，推測其原因乃液化稻殼中含較多無機矽成分而提高其在高溫下之耐熱性，而聚醚類之PEG-400在高溫下產生熱降解而使其第二階段之熱裂解發生溫度降低。

(四) 不同多元醇組成條件 PU 發泡體之 TGA 熱

重分析

多元醇與異氰酸酯利用水為發泡劑所形成之 PU 發泡體結構中除胺基甲酸酯 (Urethane) 結構外，亦包含尿素 (Urea)、二縮脲 (Biuret)、脲基甲酸酯 (Allophanate) 等結構，部分異氰酸酯可能行自聚合反應形成三量體環狀結構之 Isocyanurate (Semsarzadeh and Navarchian (2003)；而醇解產物中除多元醇外，因其含有較多之胺化合物，此可能造成其發泡體中具有

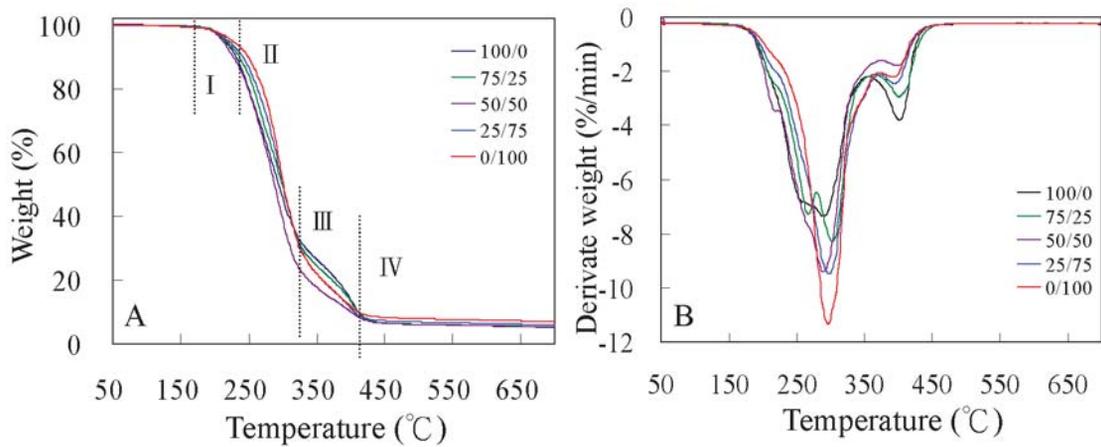


圖 2. 不同醇解產物/液化稻殼重量混合比所製造 PU 發泡體之 TGA 及 DTG 熱重分析圖

Fig. 2. TGA and DTG curves of PU foams made from glycolysis products and liquefied rice husk with various weight ratios.

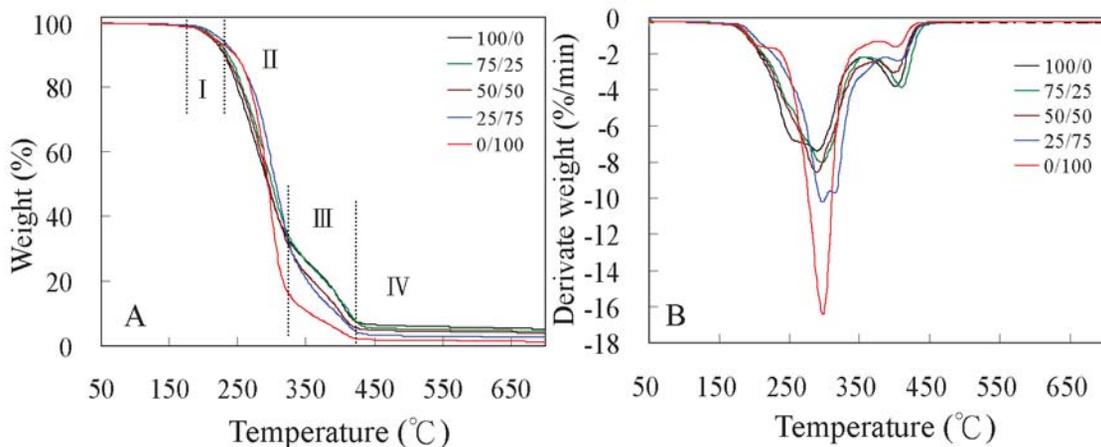


圖 3. 不同醇解產物/PEG-400 重量混合比所製造 PU 發泡體之 TGA 及 DTG 熱重分析圖

Fig. 3. TGA and DTG curves of PU foams made from glycolysis products and PEG-400 with various weight ratios.

較多尿素結構及二縮脲結構。Kurimoto *et al.* (2001) 指出 PU 樹脂組成結構之熱安定性依序為 Isocyanurate、尿素、胺基甲酸酯、二縮脲、脲基甲酸酯。圖 2 及圖 3 分別為醇解產物與液化稻殼及 PEG-400 在不同醇解產物/多元醇組成比條件下與 Desmodur N 反應所製作 PU 發泡體之 TGA 熱重分析圖，由圖中顯示各不同組成比條件 PU 發泡體具有相同之熱裂解行為，其熱裂解為一連續行為，但依其熱裂解重量損失速度可區分四個階段，即熱裂解開始發生 (I)、快速熱裂解 (II)、較緩和熱裂解 (III) 及熱裂解趨於緩和 (IV) 四階段；其中第 I 階段主要為 PU 發泡體結構中架橋結構不完整或相分離之低分子片段之熱裂解，其重量損失約 10%，第 II 及第 III 階段則為 PU 發泡體發生組成結構熱裂解之主要溫度範圍，此二階段合計之重量損失大於 80%，其中第二階段推測為胺基甲酸酯、二縮脲、脲基甲酸酯等結構之熱裂解，第三階段則為耐熱性較高之尿素結構之熱裂解，第 IV 階段則為炭化物之脫氫反應，加熱至 700°C 之焦炭率則在 7% 以下。

表 4 為不同組成成分條件 PU 發泡體各熱裂

解階段之起始發生溫度及重量損失率，其中單純以醇解產物為多元醇原料者 (100/0) 其第 I 階段起始熱裂解之發生溫度較低，隨液化稻殼或 PEG-400 混合比提高，其熱裂解發生溫度向高溫側偏移，第 II 階段快速熱裂解之起始溫度亦有相同趨勢，顯示在醇解產物中添加液化稻殼或 PEG-400 可使其 PU 發泡體之分子間架橋結構較完整，進而提高其所製作 PU 發泡體之熱安定性。

又由表中顯示其第 II 階段及第 III 階段熱裂解之重量損失受發泡體之組成物構成條件所影響，其中第 II 階段熱裂解之重量損失以單純利用醇解產物為原料者較低，隨液化稻殼或 PEG-400 添加量增加，此階段之熱重損失亦增大；而第 III 階段之重量損失則以單純利用醇解產物為原料者較高，添加液化稻殼或 PEG-400 者則降低。此現象推測乃醇解產物中含有部分胺化合物，此胺化合物與異氰酸酯反應會形成熱安定性較高之尿素結構，而隨液化稻殼或 PEG-400 添加量增加，其發泡體中尿素結構減少，胺基甲酸酯結構則相對增加，故第 II 階段之熱重損失隨液化稻殼或 PEG-400 添加量之增

表 4. 不同多元醇組成條件 PU 發泡體之 TGA 熱裂解參數

Table 4. TGA thermo-degradation parameters of PU foams made from polyols with various compositions

多元醇組成 (醇解產物/ 原生多元醇)		熱裂解階段								焦炭率 (700°C) (%)
		I		II		III		IV		
重量比 (w/w) <sup>a</sup>	原生 多元醇	起始 溫度 (°C)	重量 損失 (%)	起始 溫度 (°C)	重量 損失 (%)	起始 溫度 (°C)	重量 損失 (%)	起始 溫度 (°C)	重量 損失 (%)	
100/0	-	188.4	8.7	230.0	56.7	314.1	27.9	420.5	1.5	5.2
75/25	液化稻殼	192.8	9.8	237.9	60.1	321.9	23.1	422.4	1.5	5.5
50/50	液化稻殼	194.9	13.9	240.0	62.8	320.1	16.6	422.5	1.3	5.4
25/75	液化稻殼	195.1	8.0	238.1	64.7	325.6	20.0	423.0	1.3	6.0
0/100	液化稻殼	196.6	8.6	251.6	62.7	323.5	20.2	417.5	1.6	6.9
75/25	PEG-400	189.2	9.1	238.9	59.4	326.3	25.9	432.1	1.1	4.5
50/50	PEG-400	189.1	9.4	235.5	61.5	321.0	23.9	417.7	1.3	3.9
25/75	PEG-400	194.5	7.6	243.8	65.6	327.6	23.4	425.8	0.8	2.6
0/100	PEG-400	195.8	12.0	260.7	71.7	314.4	14.3	419.0	0.8	1.2

<sup>a</sup> 醇解產物/液化稻殼或 PEG-400。

加而增大；而第III階段主要為尿素結構之熱裂解，單獨以醇解產物為原料所製造之發泡體因其內部含較多尿素結構，故此階段之重量損失亦較大。

另就添加液化稻殼及 PEG-400 者進行比較，由於液化稻殼中含有稻殼組成分之木質素芳香環結構及無機矽成分，故添加液化稻殼者隨液化稻殼混合比提高，其加熱至 700°C 之焦炭率亦增加；而添加 PEG-400 者則隨混合比提高其焦炭率降低。

#### 四、結論

本研究將液化稻殼為基質之 PU 發泡體以二乙二醇/二乙醇胺為溶劑進行醇解反應，由結果得知在此溶劑系統下以 190°C 加熱 100 min 可有效將此 PU 發泡體醇解而形成液態產物，此醇解產物可與異氰酸酯 Desmodur N 反應而再製成 PU 樹脂；在醇解產物/原生多元醇重量混合比 50/50 時，其所製造 PU 發泡體之性質與完全採用原生多元醇者相近。各不同組成條件所製造之 PU 發泡體具有相同之熱裂解行為，其熱裂解之重量損失包含四個階段，在醇解產物中添加原生化液化稻殼或 PEG-400 可使其 PU 發泡體之分子間架橋結構較完整，並提高其熱裂解溫度；然第II階段熱裂解之重量損失隨原生多元醇添加比提高而增大。

#### 五、參考文獻

尤昭云、李文昭 (2007) 液化木質材料製造聚胺基甲酸酯樹脂及其醇解回收再利用。中華林學會 96 年度學術論文發表會論文集 中華林學會出版 pp.107-117。

尤昭云、李文昭 (2008) 液化木質材料為基質聚胺基甲酸酯樹脂之醇解反應及其產物應用之研究。中華林學會 97 年度學術論文發表會論文集 中華林學會出版 pp.1090-1099。

尤昭云、李文昭 (2009) 聚乙二醇/丙三醇共溶劑液化麻竹及桂竹製造 PU 發泡體。中華林學季刊 42(4) : 609-621。

李文昭、張嘉方 (2004) 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。

李文昭、張嘉方 (2007) 異氰酸酯種類對液化木材所製造聚胺基甲酸酯發泡體性質之影響。中華林學季刊 40(3) : 405-416。

阮幼梅、李文昭 (2009) 多元醇液化柳杉木材及樹皮之性質及其在硬質 PU 發泡體製造之應用。中華林學季刊 42(1) : 137-150。

吳曉旋、李文昭、尤昭云、吳秋昌 (2009) 液化柳杉為基質 PU 發泡體以二乙二醇為溶劑之醇解及其產物回收再利用。林業研究季刊 31(1) : 65-74。

Borda, J., G. Pásztor and M. Zsuga (2000) Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polym. Degrad. Stab.* 68: 419-422.

Borda, J., A. Rácz and M. Zsuga (2002) Recycled polyurethane elastomers: a universal adhesive. *J. Adhes. Sci. Technol.* 16(9): 1225-1234.

Chandrasekhar, S., K. G. Satyanarayana, P. N. Pramada and P. Paghavan (2003) Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk-an overview. *J. Mater. Sci.*, 3159-3168.

Chang, F. W., H. C. Yang, L. S. Roselin and W. Y. Kuo (2006) Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange. *Appl. Catal. A-Gen.* 304: 30-39.

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.

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.

Lee, S. H., O. Tsutomu and T. Yoshikuni (2005)

- Polyol recovery from Biomass-based polyurethane foam by glycolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 95: 975-980.
- Kalapathy, U., A. Proctor and J. Shultz (2000) A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technol.* 73: 257-262.
- Kurimoto, Y., M. Takeda, S. Doi, Y. Tamura and H. Ono (2001) Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresource Technol.* 77: 33-40.
- Molero, C., A. de Lucas and J.F. Rodríguez (2006a) Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by split-phase glycolysis: Glycol influence. *Polym. Degrad. Stab.* 91: 221-228.
- Molero, C., A. de Lucas and J.F. Rodríguez (2006b) Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by split-phase glycolysis with new catalysts. *Polym. Degrad. Stab.* 91: 894-901.
- Molero, C., A. de Lucas and J.F. Rodríguez (2008) Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split-phase" glycolysis: Study on the influence of reaction parameters. *Polym. Degrad. Stab.* 93: 353-361.
- Modesti, M., F. Simioni, R. Munari and N. Baldoin (1995) Recycling of flexible polyurethane foams with a low aromatic amine content. *React. Funct. Polym.* 26: 157-65.
- Nikje, M. M. A., M. Haghshenas and A. B. Garmarudi (2006) Glycolysis of waste polyurethane integral skin foams from steering wheel. *Polym-Plast. Technol.* 45: 569-573.
- Scheirs, J. (1998) Recycling of polyurethanes. In. "Polymer Recycling: Science, Technology and Applications" John Wiley and Sons LTD pp.340-377.
- Semsarzadeh, M. A. and A. H. Navarchian (2003) Effect of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly (urethane-isocyanurate). *J. Appl. Polym. Sci.* 90: 963-972.
- Wu, C. H., C. Y. Chang, C. M. Cheng and H. C. Huang (2003) Glycolysis of waste flexible polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stab.* 80: 103-111.
- Wu, C. H., C. Y. Chang and J. K. Li (2002) Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators *Polym. Degrad. Stab.* 75: 413-421.
- Yao, Y., M. Yoshioka and N. Shiraishi (1996) Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 60: 1939-1949.
- Zia, K. M., H. N. Bhatti and I. A. Bhatti (2007) Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *React. Funct. Polym.* 67: 675-692.