

研究報告

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

吳曉旋¹ 李文昭² 尤昭云³ 吳秋昌⁴

【摘要】本研究液化柳杉 (*Cryptomeria japonica*; Japanese cedar) 為基質製造 PU 發泡體，並將此 PU 發泡體以二乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑進行醇解反應，探討其醇解產物與異氰酸酯反應再製 PU 發泡體之可行性。由試驗結果得知，以液化柳杉為基質之 PU 發泡體可利用二乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑進行醇解反應而得液態產物，此醇解產物添加液化柳杉或 PEG-400 後可與異氰酸酯反應重新應用於 PU 發泡體製造，然其發泡性較低，所製造發泡體密度較大，但機械強度較高，方向性較小，耐溶劑性佳。比較兩種原生多元醇之添加效果，添加液化柳杉所製造之 PU 發泡體密度較低，吸水量較小；添加 PEG-400 者則密度較高，吸水量較大，耐熱性較佳。

【關鍵詞】醇解作用、液化柳杉、PU 發泡體、回收利用

Research paper

Glycolysis of Liquefied *Cryptomeria japonica*-Based PU Foams in Diethylene Glycol and Utilization of Recycling Products

Hsiao-Hsuan Wu¹ Wen-Jau Lee² Chao-Yun Yu³ Chiou-Chang Wu⁴

【Abstract】 In this study, PU foams were made with liquefied *Cryptomeria japonica* (Japanese cedar) as the raw materials. The PU foams were glycolysis in diethylene glycol (DEG) with potassium acetate as a catalyst. The feasibility of blending the glycolysis products with PMDI to re-manufacture the PU foams was investigated. The results showed that the PU foams made with liquefied *Cryptomeria japonica*

-
1. 國立中興大學森林學系大學部學生
Undergraduate Student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.
 2. 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
 3. 國立中興大學森林學系碩士生
Master Student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.
 4. 國立中興大學森林學系博士班研究生
Doctoral Student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

could undergo the glycolysis reaction and transferred to a liquid type products in diethylene glycol (DEG) with potassium acetate as a catalyst. As blending the glycolysis products with liquefied *Cryptomeria japonica* or PEG-400, the mixtures could be use to re-manufacture the PU foams by reacting with the PMDI. However, they had lower blowing capability and higher density. But they had higher mechanical strength, lower anisotropic and good solvent resistance. Comparing between the two kinds of fresh polyols added, PU foams made with glycolysis products blending with fresh liquefied *Cryptomeria japonica* had lower density and water absorption. However, the one blending with PEG-400 had higher density, more water absorption and better heat resistance.

【Key words】 Glycolysis, Liquefied *Cryptomeria japonica*, PU foams, Recycling utilization

一、前言

石油為現今人類最為仰賴的資源，其大量應用於能源及石化工業產品之生產，但石油資源有限，近年來原油價格不斷飆漲，已造成全球經濟大恐慌，加上石油加工利用過程中所排放之廢氣不斷的造成地球表面大氣層中之 CO₂ 濃度提高，進而引發溫室效應，危害全球生態環境，因此減少石油使用量及開發新的資源為目前重要之議題。台灣全島森林覆蓋面積達 59%，目前雖不再以砍伐木材為臺灣森林經營之主要目標，但在森林經營撫育過程中仍需藉疏伐、修枝等作業以維護林相，如能有效利用此天然資源，進而利用其取代部分石化原料之應用，如將其應用於膠合劑、成型材料、發泡體等高附加價值材料之開發製備，則可達到環境維護的需求。

聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resin; PU) 為一重要的高分子材料，廣泛的被應用於各類工業產品及家用製品之製造領域，其主要由聚酯或聚醚類等含羥基之多元醇 (Polyols) 與異氰酸酯 (Isocyanate) 反應而形成，傳統上其所採用之多元醇為石化工業產物，而木材之纖維素、半纖維素及木質素等化學組成分為一多羥基結構，然木材之固體型態限制其在化學加工利用之可行性，利用溶劑液化為將木質材料轉化成液態之有效方法，聚乙二醇 (Polyethylene glycol) 為目前被探討較多之液化溶劑，其主要利用加熱及酸催化劑使木材組成分降解成較低分子量，再與液化藥劑反應形成衍生物，其液

化產物中含有木材組成分所具備之羥基及多元醇液化溶劑之羥基，此均可與異氰酸酯之 NCO 產生胺酯鍵結反應製備 PU 樹脂。李文昭與張嘉方 (2003；2004a；2004b) 曾對臺灣產杉木及相思樹以聚乙二醇與丙三醇之混合液為溶劑進行液化處理，並將其液化產物與聚 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯 (Poly-4,4'-diphenylmethane diisocyanate; PMDI) 反應製造 PU 發泡體；尤昭云與李文昭 (2006) 亦曾以柳杉為試材，探討其利用聚乙二醇為溶劑之液化效果，並認為其液化產物可應用於 PU 發泡體製備；吳曉旋等 (2008) 則曾探討多元醇液化柳杉應用於 PU 發泡體製造時，界面活性劑種類及添加量對其 PU 發泡體性質之影響。

由於 PU 產品的應用範圍拓展，其廢棄物處置問題亦日趨嚴重，如何解決此問題亦為大家所關注，目前對 PU 廢棄製品的化學回收包含水解法 (Hydrolysis)、氫化法 (Hydrogenation)、熱裂解法 (Pyrolysis)、醇解法 (Glycolysis) 及胺解法 (Aminolysis) 等方法 (Zia *et al.*, 2007)，其中醇解法為一簡單有效的可行方法，此方法乃將 PU 廢棄物利用低分子量二醇類為溶劑，在少量催化劑存在下，使 PU 樹脂與二醇類溶劑藉由連續之酯交換反應而降解，並產生可再利用之多元醇類產物。Gerlock *et al.* (1984) 曾探討 PU 發泡體藉由醇解反應回收多元醇，其認為醇解時利用二乙二醇及水為共溶劑，氫氧金屬鹽類為催化劑，則其回收產物之品質較佳。Modesti *et al.* (1995) 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，其認為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。Wu *et al.* (2002; 2003) 以二乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑對硬質及軟質 PU 發泡體進行醇解反應，其認為醇解條件應依 PU 產品性質不同而異，其中硬質發泡體之醇解反應宜添加 2% 醋酸鉀，並加熱反應 2 hr；而軟質發泡體則添加 1% 醋酸鉀並加熱反應 90 min 即可達最佳之醇解效果。Molero *et al.* (2006a; 2006b) 曾利用不同種類二醇類及催化劑對軟質 PU 發泡體進行醇解反應，結果顯示以二乙二醇為溶劑之醇解效果較佳，利用辛酸鉀及辛酸鈣為催化劑者其添加量可較利用二乙醇胺為催化劑者少，且辛酸鉀可避免 PU 樹脂在醇解過程發生水解反應，其醇解產物之性質較佳。Lee *et al.* (2005) 則探討利用液化生質物為原料所製成之 PU 發泡體之醇解效果。尤昭云與李文昭 (2007) 則利用多元醇液化竹材製造 PU 發泡體，並進一步將其利用二乙二醇、乙二醇及丙二醇為溶劑，二乙醇胺為催化劑進行醇解反應，其結果認為此生物質為基質之 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，並可進一步利用於再生 PU 樹脂之製造。

本研究則以多元醇液化柳杉為原製造 PU 發泡體，探討此生物質為基質之發泡體在二乙二醇溶劑中以醋酸鉀為催化劑之醇解效果，及其醇解產物應用於 PU 發泡體再生製造之可行性。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 木材：柳杉 (*Cryptomeria japonica* D. Don; Japanese cedar)，採自國立中興大學惠蓀林場疏伐中小徑木，約 20 年生，直徑約 15-20 cm。
2. 化學藥品：聚乙二醇 (Polyethylene glycol; PEG; 分子量 400)、丙三醇 (Glycerol)、硫

酸 (Sulfuric acid; H₂SO₄)、鹽酸 (Hydrochloric acid; HCl)、二氧六圓 (Dioxane)、溴化鉀 (Potassium bromide; KBr)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran)、二月桂酸二丁錫 (Dibutyl tin dilaurate; DBTDL)、二乙二醇 (Diethylene glycol)、醋酸鉀 (Potassium acetate)、聚 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯 (Poly-4,4'-diphenylmethane diisocyanate; PMDI) 及其他。

3. PU 發泡體：為本研究前報 (吳曉旋等；2008) 以多元醇液化柳杉與 PMDI 反應所得 PU 發泡體。

(二) 木材液化處理：以粒徑通過 20 mesh 之乾燥柳杉木粉為液化用試料，以重量比 90/10 之聚乙二醇/丙三醇混合液為溶劑，以 H₂SO₄ 為催化劑，液化處理時柳杉木粉與液化藥劑重量比 1/3，並於 150°C 反應 60 min。

(三) PU 發泡體之醇解：將液化柳杉為基質所製造之 PU 發泡體裁切成碎片，並研磨成粉，醇解反應時以二乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑，二乙二醇/PU 發泡體之重量比 1/1，取定量 PU 發泡體、醇解藥劑及催化劑於分離式四口圓底反應瓶，反應瓶各口分別裝上攪拌器、溫度計、冷凝管，加熱至 190°C，並維持溫度反應 140 min，醇解過程中每隔 20 min 取樣測定其粘度變化。

(四) 醇解產物性質測定

1. 殘渣率：取約 1 g 試料，精稱之，以 50 mL 二氧六圓稀釋，並以 G3 玻璃濾杯過濾，殘留物以二氧六圓洗滌至無色，以 105±2°C 烘箱乾燥至恆重，計算其殘渣率。
2. 黏度：以 Brookfield 單一圓筒迴轉黏度計，並使用小樣品測定附件及測定棒於 25±2°C 測定之。
3. 經價：取 1-2 g 之試料於 250 mL 三角燒瓶中，精稱之，加入體積比 7:3 之吡啶/醋酸酐混合液 10 mL，於瓶口裝上冷凝管，加熱使微沸騰反應 30 min，冷卻後加入 25 mL 甲苯

及 50 mL 蒸餾水，以 1N KOH 乙醇溶液滴定至中和點，同上述步驟進行空白試驗。

4. FT-IR 光譜分析：將醇解產物以二氧陸圓稀釋，G3 玻璃濾杯過濾，濾液以真空濃縮機去除二氧陸圓及未反應二乙二醇，將殘留固體成分研磨成粉末，並以 60°C 真空烘箱乾燥。取重量比 1 : 100 之醇解產物與溴化鉀混合均勻，以紅外線光譜分析儀 (Mattson Genesis II) 採散反射檢測模式進行分析，測定之光譜範圍為 4000-400 cm^{-1} ，解析度為 8 cm^{-1} ，掃描次數為 16 次。

(五) PU 醇解產物再製 PU 發泡體：將醇解產物與原生多元醇以重量比 100/20、100/40 及 100/60 混合後做為多元醇原料，其中原生多元醇包含以 H_2SO_4 為催化劑之液化柳杉及 PEG-400 兩種；PU 發泡體製造時 PMDI 與多元醇原料之 NCO/(OH+COOH) 莫耳比為 1.5/1，並添加有機矽氧烷為界面活性劑，二月桂酸二丁錫為催化劑，水為發泡劑，其添加量分別為多元醇原料重之 2%、3% 及 3%；調配時先將定量之多元醇原料、界面活性劑、催化劑及水混合均合，再加入定量之 PMDI，迅速攪拌均勻後倒入成型模具使發泡成型。試驗中另以液化柳杉為多元醇原料直接混合 PMDI 製作對照組發泡體。

(六) 再製 PU 發泡體之性質測定

1. 密度：將 PU 發泡體裁切成 $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ ，測量其長、寬、高及重量，並計算發泡體之密度。
2. 浸水試驗之吸水性：取規格為 $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ 之試片，測量其重量及尺寸，隨後將各試片浸泡於蒸餾水中，期間定時取出，拭乾表面水分，稱重，計算其單位體積吸水量及吸水率經時變化，經浸水一週後將試片以 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱乾燥，再稱重，計算其浸水過程之最大吸水率、單位體積最大吸水量及重量損失率。
3. 溶出試驗：取規格 $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ 之試片 2 塊於

溶出試驗機之圓底燒杯中，加入 600 mL 蒸餾水或乙醇為溶出液，試驗時以水及乙醇為溶出液者採用之溫度分別為 50°C 及 25°C，攪拌速度 200 rpm，溶出時間 1 hr，隨後將試片取出，以 60°C 真空烘箱乾燥，計算其重量保留率。

4. 壓縮性質：將 PU 發泡體裁切成規格 $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ 之試片，依 JIS K7220 標準以強度試驗機 (Shimadzu EZ TEST-500N) 分別進行發泡體高度方向及水平方向之壓縮試驗，採用之載重速度 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。
5. DSC 熱性質分析：使用儀器為 Perkin Elmer DSC 7 熱示差掃描卡量儀，取約 0.5-1 mg PU 發泡體之微細碎片於 DSC 分析用鋁製樣品盤中密封，加熱槽內流動氣體為氮氣，起始溫度 35°C，並以 10 °C/min 升溫至 450°C，觀測其熱掃描加熱過程之熱流變化。

三、結果與討論

(一) 液化柳杉及醇解產物之基本性質

本研究前報(吳曉旋等；2008)柳杉以聚乙二醇為溶劑進行液化處理時，以 H_2SO_4 及 HCl 為催化劑所得液化柳杉為一強酸性產物，其 pH 值小於 1，而兩者之殘渣率分別為 3.6 及 10.4%，粘度分別為 5538 及 99600 cps，羶價分別為 326.0 及 350.8。表 1 則為此液化木材所製造 PU 發泡體以二乙二醇為溶劑進行醇解反應所得醇解產物之性質，若以殘渣率做為醇解效果之指標，表中顯示以二乙二醇為溶劑可有效的對此生物質為基質之 PU 發泡體進行醇解反應，經 190°C 加熱反應 140 min 後，未添加催化劑及有添加者，其產物中殘留之固體 PU 殘渣分別為 1.11% 及 1.33%，而醇解時添加醋酸鉀為催化劑則對其醇解產物之性質有明顯之影響，其中未添加催化劑者之粘度為 46600 cps，添加 2% 醋酸鉀為催化劑者則其粘度可大幅降低至 8520 cps，顯示在催化劑存在下可較

有效促進其 PU 樹脂與溶劑二乙二醇間之轉酯化反應，使 PU 樹脂之聚胺基甲酸酯鍵結斷裂，並降低其產物之分子量；圖 1 則為兩種醇解條件在醇解過程其反應物之黏度經時變化，由圖可見未添加催化劑者在醇解過程無法有效的降低其粘度，而添加 2% 催化劑者在反應時間 20 min 時即有較低之粘度值；羥價可反應醇解產物中羥基之含量，Lee *et al.* (2005) 及 Molero *et al.* (2008) 指出醇解反應為一複雜的分子間轉酯化反應，PU 樹脂之胺基甲酸酯結構與二元醇間之轉酯化反應產物仍具有與反應溶劑二元醇數量相同之羥基含量，而尿素結構與二元醇間之轉酯化反應則會減少其羥基含量，二乙二醇之理論羥價為 1058，在二乙二醇/PU 發泡體重量比 1/1 之醇解條件下，反應系統中溶劑二乙二醇所提供羥基之理論羥價為 529，添加 2% 醋酸鉀為催化劑者則為 523.7，而表 1 中兩種醇解產物之羥價均低於理論值，顯示所採用之 PU 發泡體中具有尿素結構，並在醇解過程與二乙二醇發生轉酯化反應，而其中未添加催化劑者之羥價較低，顯示在未添加催化劑之條件下有較多之尿素結構進行轉酯化反應。

表 1. 液化柳杉為基質 PU 發泡體之醇解產物之性質

Table 1. Properties of glycolysis products of PU foams made from liquefied *Cryptomeria japonica*

催化劑 (%)	殘渣率 (%)	黏度 (cps) (25°C)	羥價
0	1.11	46600	401.5
2	1.33	8520	443.4

圖 2 為添加及未添加催化劑醇解產物之 FT-IR 光譜分析，由圖兩種醇解產物具有相似之光譜分析圖，顯示其具有相同之醇解產物，

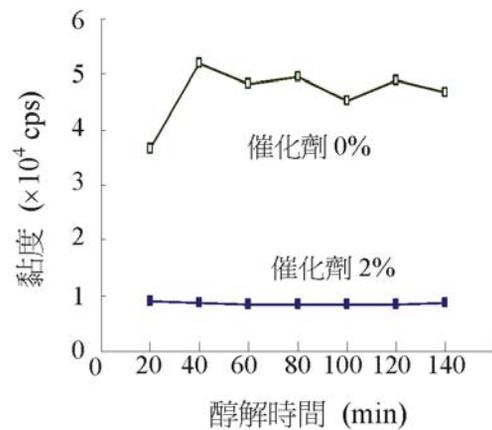


圖 1. 液化柳杉為基質 PU 發泡體醇解過程之經時黏度變化

Fig. 1. Viscosity variation of liquefied *Cryptomeria japonica*-based PU foams during the period of glycolysis.

其中 3600-3000 cm^{-1} 之寬廣吸收帶為醇解產物中 O-H 之伸縮振動吸收，3000-2850 cm^{-1} 為 C-H 之伸縮振動吸收帶，1714 cm^{-1} 則為其羰基之 C=O 伸縮振動吸收峰；Molero *et al.* (2006a) 曾指出醇解產物中會存在胺類衍生物，圖中 1604 cm^{-1} 出現之吸收峰為其一級胺 N-H 彎曲振動之吸收，其中未添加催化劑者此吸收峰強度較大，顯示其產物中含有較多之胺類化合物。

(二) 醇解產物與 PMDI 製造 PU 發泡體之成形特性

本研究嘗試將兩種醇解產物直接與 PMDI 混合製造 PU 發泡體，然其發泡效果不佳，發泡體體積無法順利成長，未有效形成發泡體，圖 3 為兩種醇解產物與 PMDI 反應所得產品之外觀圖，其中以未添加催化劑之醇解產物為原料者其外觀出現兩種不同結構物，推測乃前述其產物中有較多胺類化合物，此胺類化合物雖亦可與 PMDI 反應，然其反應性與多元醇不同，且由於相容性之問題將造成相分離之現象，故後續試驗均採用添加催化劑所得醇解產物為 PU 發泡體製造原料。而於醇解產物中添加部份原生多元醇則可與 PMDI 均勻反應形成

發泡體，圖 4 為醇解產物與多元醇液化柳杉以重量比 100/60、100/40、100/20 之條件混合，在與 PMDI 反應所製造之 PU 發泡體之內部剖面圖，由圖可見其可順利發泡成型。

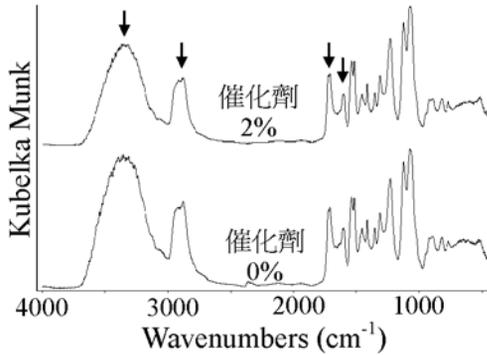


圖 2. 液化柳杉為基質 PU 發泡體醇解產物之 FT-IR 光譜圖

Fig 2. FT-IR spectra of glycolysis products of liquefied *Cryptomeria japonica* -based PU foams.

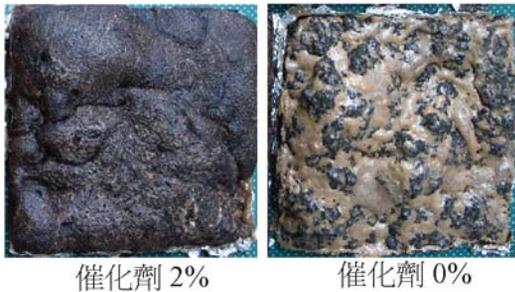


圖 3. 醇解產物混合 PMDI 所製造 PU 發泡體之外觀圖

Fig. 3. Appearance of PU foams made from glycolysis products blending with PMDI.

(三) 醇解產物與 PMDI 製造 PU 發泡體之吸水性質及耐溶劑性

表 2 為添加催化劑之醇解產物與液化柳杉或 PEG-400 以不同重量比混合，再與 PMDI 反應所製造 PU 發泡體之吸水性質及耐溶劑性，其中對照組發泡體乃利用液化柳杉與 PMDI 反

應所製造者，其發泡效果較佳，發泡體之密度較低，由於其密度低，單位體積重量小，故吸水率大。而以醇解產物為原料者則發泡效果較差，其發泡體之密度較大；其中混合液化柳杉者，隨液化柳杉混合比增加，其發泡體密度降低，吸水率增大，顯示其發泡效果獲得改善，然單位體積之最大吸水量則差異不明顯；而在相同混合條件下，添加 PEG-400 者之密度較高，顯示其發泡效果低於液化柳杉，然其單位體積之最大吸水量則較大，顯示其內部有較多大孔隙存在，使較多水分可進入其發泡體內部結構。而各發泡體經 50°C 水或乙醇溶出試驗後均有高的重量保留率，顯示此醇解產物與原生多元醇混合物與異氰酸酯 PMDI 間有良好之反應性，其分子間之架橋連結反應度高。圖 5 為各再製 PU 發泡體浸水時之吸水量經時變化，由圖亦顯示混合 PEG-400 所製造 PU 發泡體 (4、5、6) 在浸水過程其吸水率較高於混合液化柳杉所製造者。

(四) 醇解產物與 PMDI 製造 PU 發泡體之壓縮性質

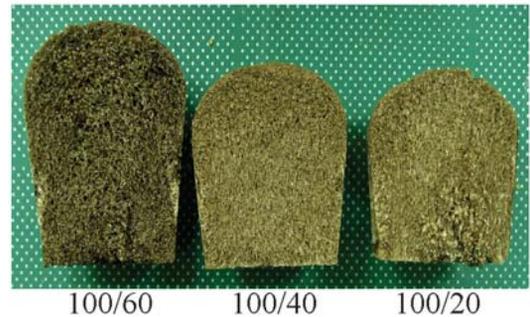


圖 4. 醇解產物/液化柳杉混合液與 PMDI 調配製造 PU 發泡體之剖面圖

Fig. 4. Sectional drawing of PU foams made from the mixture of glycolysis product/liquefied *Cryptomeria japonica* blending with PMDI.

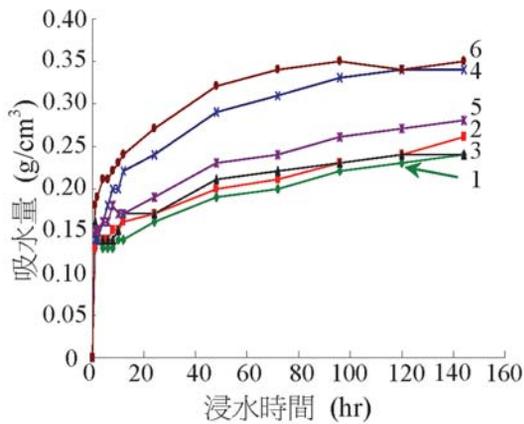


圖 5. 醇解產物再製 PU 發泡體浸水時之吸水量經時變化

Fig. 5. Water absorption variation of re-manufactured PU foams made from glycolysis products.

* 1、2、3 分別為醇解產物/液化柳杉重量比 100/20、100/40、100/60；4、5、6 比分別為醇解產物/PEG-400 重量比 100/20、100/40、100/60

表 3 為醇解產物與液化柳杉或 PEG-400 以不同重量比混合，再與 PMDI 反應所製造 PU 發泡體之壓縮性質，其中對照組 PU 發泡體在承受載重時之壓縮應力低與形變量大，且其發

泡體之壓縮性質具有明顯之方向性，在 25% 形變量時，其發泡體高度方向之壓縮應力約為水平方向之 2.3 倍，在 10 kfg 載重時，水平方向產生之形變量則為高度方向的 5 倍。而以醇解產物為原料，雖發泡體製造時雖添加原生多元醇，且最高添加比達 100/60，然其壓縮應力遠大於對照組發泡體，且水平方向與高度方向壓縮應力之差異較小，此可因其發泡效果較差，泡體向上成長有限，其泡孔壁較厚，致強度提高，且其醇解產物中可能含有部分低分子量之降解產物，此低分子量成分將使其與異氰酸酯反應時形成較短間距之分子鏈結，此亦可能提高其發泡體之剛性，而使其有較大之壓縮應力；另由表顯示其在 10 kfg 載重時高度方向之形變量與對照組發泡體差異不大，水平方向之形變量則大幅減少，顯示利用醇解產物為原料所製造之發泡體在水平方向之剛性有較大幅度之增加。表 2 中顯示發泡體之密度與其原料混合比有相關性存在，然表 3 顯示其發泡體之壓縮性質與原生多元醇混合比及採用之原生多元醇種類並無明顯規律，此可能因醇解產物組成分之複雜性高，且與異氰酸酯之相容性較低，

表 2. 醇解產物再製 PU 發泡體之吸水性質及耐溶劑性

Table 2. Water absorption and solvent resistance of re-manufactured PU foams made from glycolysis products

發泡體代號	多元醇組成 (醇解產物/原生多元醇)		密度 (g/cm ³)	浸水試驗			溶出試驗 重量保留率(%)	
	重量比 (w/w)	原生多元醇		最大吸水率 (%)	最大吸水量 (g/cm ³)	浸水重量 損失率 (%)	50°C 水	乙醇
1	100/20	液化柳杉	0.165	143.6	0.24	4.1	96.6	98.4
2	100/40	液化柳杉	0.161	161.6	0.26	9.2	97.2	96.6
3	100/60	液化柳杉	0.129	187.6	0.24	4.7	96.6	95.5
4	100/20	PEG-400	0.180	192.1	0.35	3.3	98.0	99.1
5	100/40	PEG-400	0.206	136.8	0.28	5.2	96.3	94.4
6	100/60	PEG-400	0.155	232.7	0.36	3.2	97.0	94.8
對照組	0/100	-	0.025	1344.7	0.26	3.7	95.7	90.7

其雖具備較大之剛性，但整體之均一性較差，致無規律性之壓縮性質表現。圖 6 及圖 7 則分別為醇解產物添加液化柳杉與 PEG-400 之混合液與 PMDI 調配製造 PU 發泡體之載重-變形圖，由圖可見除發泡體 5 及 6 之高度方向者外，其變形隨載重增加而持續增大。

(五) 醇解產物與 PMDI 製造 PU 發泡體之 DSC 熱分析

圖 8 為醇解產物與液化柳杉(A)及 PEG-400 (B) 之混合液與 PMDI 調配製造 PU 發泡體之 DSC 熱分析，由圖可見其發泡體在加熱至約

190°C 前並無明顯之熱流變化，顯示在加熱至此溫度前期 PU 發泡體具良好之耐熱性，然隨後熱流曲線出現向上飄移之吸熱現象，推測為 PU 發泡體結構中部分鍵結開始發生熱裂解作用，然此階段混合液化柳杉(曲線 A)與混合 PEG-400(曲線 B)兩種發泡體之熱流曲線變化並無明顯不同，但添加液化柳杉(曲線 A)在加熱至約 330°C 時出現一強烈之熱裂解吸熱峰，推測為其液化柳杉之木材組成成分熱裂解所造成，混合 PEG-400 者耐熱性較佳，此熱裂解現象較不明顯。

表 3. 醇解產物再製 PU 發泡體之壓縮性質

Table 3. Compression properties of re-manufactured PU foams made from glycolysis products

發泡體	多元醇組成 (醇解產物/原生多元醇)		壓縮應力 (kgf/cm ²)				形變量 (%)	
	重量比 (w/w)	原生 多元醇	10%形變量		壓縮應力 (kgf/cm ²)		10 kgf 載重	
			水平 方向	高度 方向	水平 方向	高度 方向	水平 方向	高度 方向
1	100/20	液化柳杉	2.09	3.67	4.65	7.59	11.3	7.7
2	100/40	液化柳杉	2.98	3.62	6.23	8.02	8.1	7.2
3	100/60	液化柳杉	2.44	2.37	4.73	5.13	10.5	10.8
4	100/20	PEG-400	3.08	3.67	7.90	9.20	8.3	5.9
5	100/40	PEG-400	2.54	3.62	4.82	5.45	10.1	7.8
6	100/60	PEG-400	3.89	2.37	7.40	7.12	6.4	7.0
對照組	0/100	-	-	0.53	0.27	0.62	39.5	7.9

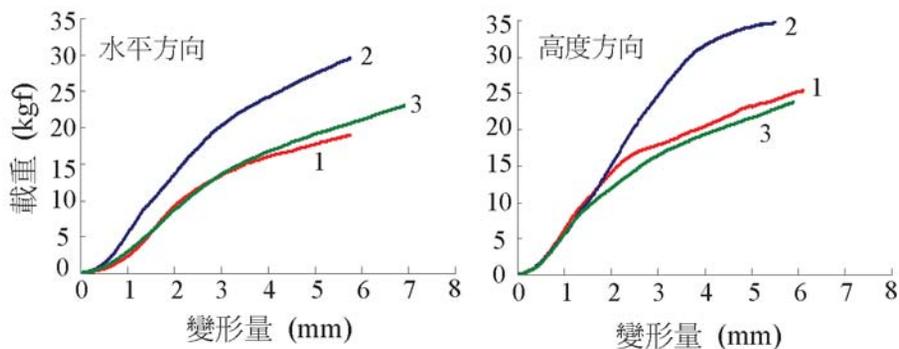


圖 6. 醇解產物/液化柳杉與 PMDI 所製造 PU 發泡體之壓縮載重-變形圖

Fig. 6. Compression load-deformation curves of PU foams made from glycolysis products/liquefied *Cryptomeria japonica* blending with PMDI.

* 1、2、3 分別為醇解產物/液化柳杉重量比 100/20、100/40、100/60

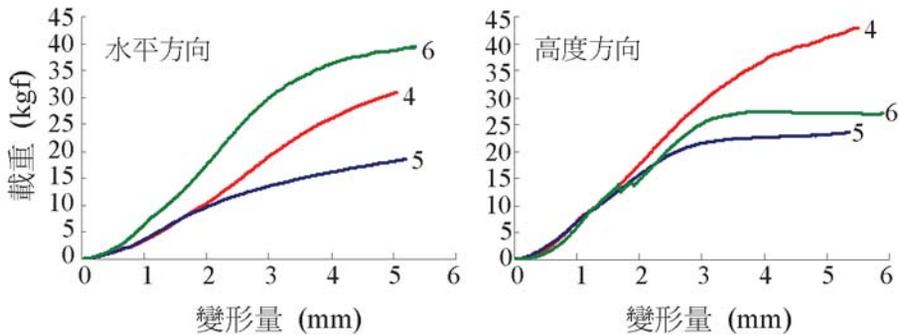


圖 7. 醇解產物/PEG-400 與 PMDI 所製造 PU 發泡體之壓縮載重-變形圖

Fig 7. Compression load-deformation curves of PU foams made from glycolysis products/PEG-400 blending with PMDI.

* 4、5、6 比分別為醇解產物/PEG-400 重量比 100/20、100/40、100/60

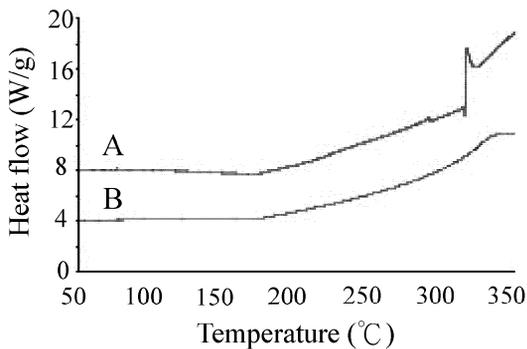


圖 8. 醇解產物再製 PU 發泡體之 DSC 熱分析

Fig. 8. DSC thermograms of re-manufactured PU foams made from glycolysis products.

A : 醇解產物+液化柳杉
B : 醇解產物+PEG-400

四、結論

本研究以二乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑對多元醇液化柳杉所製造之 PU 發泡體進行醇解反應，並將其醇解產物與異氰酸酯 PMDI 反應再製 PU 發泡體，由結果顯示以二乙二醇為溶劑，醋酸鉀為催化劑對 PU 發泡體具有良好之醇解效果，其醇解產物無法直接與 PMDI 反應再製 PU 發泡體，然將醇解產物混合新鮮液化柳杉或 PEG-400 則可再製 PU 發泡體，但

其發泡性較單純採用液化柳杉為原料者低，所得發泡體密度較大，但機械強度較高，且方向性較低。

五、參考文獻

- 尤昭云、李文昭 (2006) 多元醇液化柳杉及其在 PU 發泡體之應用。林產工業 25 (2) : 143-158。
- 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。107-117 頁。
- 李文昭、張嘉方 (2003) 聚乙二醇液化之探討-杉木及相思樹。林產工業 22 (3) : 205-214。
- 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。
- 李文昭、張嘉方 (2004b) 多元醇液化木材相思樹在聚胺基甲酸酯發泡體製造之應用。林產工業 23 : 239-248。
- 吳曉旋、吳秋昌、李文昭 (2008) 界面活性劑種類及添加量對多元醇液化柳杉木材製造聚胺基甲酸酯 (PU) 發泡體之影響。中華林學季刊 (印行中)。

- Gerlock, J., J. Braslaw and M. Zlnbo (1984) Polyurethane waste recycling. 1 glycolysis and hydroglycolysis of water-blown Foams. *Ind. Eng. Chem.* 23: 545-552.
- Lee, S. H., O. Tsutomu and T. Yoshikuni (2005) Polyol recovery from polyurethane foam by glycolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 95:975-980.
- 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.
- 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.* 91: 894-901.
- 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.
- 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.