

研究報告

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

吳曉旋¹ 吳秋昌² 李文昭³

【摘要】本研究以聚乙二醇/丙三醇為混合溶劑，硫酸及鹽酸為催化劑，對柳杉木材 (*Cryptomeria japonica* D. Don; Japanese cedar) 進行液化處理，所得液化柳杉進一步與異氰酸酯 PMDI 混合，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製造聚胺基甲酸酯發泡體，探討界面活性劑種類、添加量及 PMDI 與液化柳杉之 NCO/ (OH+COOH) 莫耳比對所製造 PU 發泡體性質之影響。由結果得知，液化柳杉應用於 PU 發泡體製造時須添加界面活性劑以改善各成分間之相容性及反應性，其中以 H₂SO₄ 為催化劑之液化柳杉以採用 DC-193 為界面活性劑之發泡性較佳，其發泡體高度方向之壓縮應力及溶出試驗之重量保留率較高；以 HCl 為催化劑之液化木材則採用 DC-5188 及 DC-198 為界面合性劑有較佳之效果。界面活性劑添加量之效應則依 PU 樹脂採用之 NCO/ (OH+COOH) 莫耳比不同而異，莫耳比 1.2 者之壓縮應力隨界面活性劑添加量增加而降低，莫耳比 1.5 及 1.8 則適當增加界面活性劑有助於各成分間之親合性，隨界面活性劑添加量增加，其壓縮應力提高。

【關鍵詞】柳杉、液化木材、PU 發泡體、界面活性劑

Research paper

Effects of the Kind and Dosage of Surfactants on Properties of Polyurethane (PU) Foams Made from Polyhydric Alcohol Liquefied *Cryptomeria Japonica* Wood

Hsiao-Hsuan Wu¹ Chiou-Chang Wu² Wen-Jau Lee³

【Abstract】*Cryptomeria japonica* (Japanese cedar) was liquefied in polyethylene glycol/glycerol co-solvent with H₂SO₄ and HCl as a catalyst. The liquefied Japanese cedar was blended with PMDI (poly-4,4'

-
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博士班研究生
Doctoral Student, 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

-diphenylmethane diisocyanate), and adding water as a blowing agent, organosiloxane as a surfactant and dibutyl tin dilaurate as a catalyst to prepare the polyurethane (PU) foams. The effects of the kind and dosage of surfactant and the molar ratio of NCO/(COOH+OH) for PMDI to liquefied Japanese cedar on the properties of PU foams were investigated. The results showed that surfactant should be added to improve the compatibility and reactivity as liquefied Japanese cedar was used in the manufacturing of PU foams. For liquefied Japanese cedar that liquefied with H_2SO_4 as catalyst, using DC-193 as the surfactant had the better foaming effect. The PU foams had higher compression stress and higher weight retention after dissolve testing. But using DC-5188 and DC-198 as the surfactant would be better for liquefied Japanese cedar that with HCl as catalyst. The effect of the dosage of surfactant was depended on molar ratio of NCO/(COOH+OH) used for PU resins. For the PU foams made with the molar ratio of NCO/(COOH+OH) of 1.2, increasing the dosage of surfactant would decrease their compression stress. But for the molar ratio of 1.5 and 1.8, appropriately increasing the dosage of surfactant could improve the affinity for each component in the PU resins. The compression stress would be raise as the dosage of surfactant was increased.

【Key words】 *Cryptomeria japonica*, Liquefied wood, PU foams, Surfactant

一、前言

石油為目前人類最為依賴的天然資源，由石油轉換提供的能源及石化原料為當今人類維持科技文明的重要基礎，但石油終有耗盡之日，且長期以來對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 CO_2 濃度提高，進而引發溫室效應，全球氣候暖化並已威脅人類未來的生存，因此亟須尋找可替代石油的其他資源。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，如果可以有效利用這些天然資源及其廢棄物，則可降低對石化工業的依賴，並達到環境維護的需求。

木材為纖維素、半纖維素及木質素等高分子為主成分所共同組成之固體材料，然由於缺乏適當的溶解性及熱可塑性，致使其應用範圍受到限制，若能將其由固體型態轉化成液體，則將使其應用範圍更為廣泛。透過溶劑液化將木材轉化成液體再應用於合成樹脂製造為近年來新發展的木材利用途徑。其液化過程乃利用酸催化劑及熱使木材降解成較低分子量組成分，再利用適當溶劑與其反應形成衍生物，並

溶解於溶劑之中而形成液體型態，此液化產物可依其採用之溶劑種類不同而應用於不同之合成樹脂製造領域。目前有關木材液化所採用之溶劑系統主要有酚 (Phenol) 及多元醇 (Polyhydric alcohol) 兩大類，前者可應用於 Resol 型或 Novolak 型酚樹脂製備，如李文昭等人 (2004c；2006) 曾利用酚為溶劑對杉木、柳杉及相思樹進行液化處理，並將其液化產物應用於 Resol 型 PF 樹脂製備，其結果證實此 PF 具備良好的合板膠合強度；Lee and Liu (2003) 進一步將其應用於粒片板製造亦可獲得良好之成板性質；陳奕君等人 (2007) 則以孟宗竹為原料製備 Resol 型醇溶性酚樹脂並將其應用於成型材料；Lee and Chen (2008) 則利用酚液化柳杉與福馬林反應製備 Novolak 型 PF 樹脂，並將其應用於成型材製造。而多元醇液化產物則可與含 NCO 基之異氰酸酯反應而製備聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resin; PU)，Kurimoto 等人 (2000; 2001a; 2001b) 曾利用多元醇為溶劑對不同樹種木材進行液化處理，認為樹種會影響其液化之效果及所製造 PU 樹脂之性質；Yao 等人 (1995) 則將木材與澱粉混合再進行液化處理，並認為液化藥劑之選擇會影響液化之結

果；Lee 等人 (2000) 則利用穀糠為原料進行多元醇液化處理，並將其液化產物應用於 PU 發泡體製造；Wei 等人 (2005) 則探討液化木材所製造 PU 發泡體之微結構及性質。在國內，李文昭與張嘉方 (2004a ; 2004b ; 2007) 曾將臺灣產杉木及相思樹木材利用聚乙二醇為溶劑液化處理後再應用於 PU 發泡體之製造，並探討異氰酸酯種類對所製造 PU 發泡體性質之影響；尤昭云與李文昭 (2006) 則利用柳杉為原料，探討其液化產物所製造 PU 發泡體之性質。本研究則以多元醇液化柳杉為原料，探討界面活性劑種類、添加量及異氰酸酯與液化柳杉之 NCO/(OH+COOH) 莫耳比等組成條件對其所製造 PU 發泡體性質之影響。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 液化用木質材料：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; H_2SO_4)、鹽酸 (Hydrochloric acid; HCl)、二氧陸圓 (Dioxane)、溴化鉀 (Potassium bromide; KBr)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran)、二月桂酸二丁錫 (Dibutyl tin dilaurate; DBTDL)。
3. 界面活性劑：Air Products and Chemicals 公司所生產之有機矽氧烷類 (Organosiloxane) 界面活性劑，為矽酮與乙二醇之共聚物 (Silicone glycol copolymer)，採用四種不同類型之水可溶界面活性劑。其中 DC-193 適用硬質發泡體及彈性體製造；DC-198 適用於聚醚類軟質 PU 發泡體製造；DC-5188 則多應用於聚醚及軟質塊狀發泡體製造，具高反應性，適用高含水率配方，用於低密度發泡體製造；DC-5388 可提供高度乳化，適用軟質發泡體，適於中至高密度發泡體製造，具良好泡孔結構及阻燃之協同效果。
4. 異氰酸酯：聚 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯 (poly-4,4'-diphenylmethane diisocyanate)；簡稱 PMDI。

(二) 試驗方法

1. 木材液化處理：將經氣乾之柳杉木材研磨成粉，取粒徑通過 20 mesh 網目者為液化用試料，並以 100°C 加熱乾燥，以重量比 90/10 之聚乙二醇/丙三醇 (PEG/Glycerol) 混合液為液化溶劑，液化溶劑重 3% 之 H_2SO_4 或 10% 之 HCl 為催化劑，液化溶劑/木粉重量比 3/1。液化處理時取 600 g 液化溶劑及計算量之酸催化劑於 1000 mL 四口圓底反應瓶，攪拌並加熱至 90-95°C，將柳杉木粉分次加入反應瓶中，待木粉添加完畢，以 H_2SO_4 及 HCl 為催化劑者分別升溫至 150°C 及 110°C，並維持溫度反應 75 min。
2. 液化木材性質測定：將液化木材以二氧陸圓稀釋後以 G3 玻璃過濾，由殘留物重量計算未溶解之木材殘渣率，粘度則以 Brookfield 迴轉式黏度計於 25°C 下測定，酸價及銜價以滴定法測定之 (尤昭云、李文昭，2006)。分子量測定時先將液化木材以二氧陸圓稀釋並過濾，濾液以減壓濃縮機加熱去除二氧陸圓及未反應多元醇，殘留物以四氫呋喃為溶劑稀釋成 0.1% 濃度樣品，採用儀器為膠體滲透層析儀 (GPC; Hitachi L-6200A)，分離管柱為 Shodex KF-803，樣品注入量為 10 μ L，並以四氫呋喃為動相沖提液，流速 1 mL/min。
3. PU 樹脂調配及發泡體製造：PU 發泡體製造時，以多元醇液化木材及異氰酸酯 (PMDI) 為原料，並以水為發泡劑，有機矽氧烷為界面活性劑，二月桂酸二丁錫為催化劑。先稱取計算量之液化木材、發泡劑、界面活性劑及催化劑混合並攪拌均勻，隨後加入計算量之 PMDI，再迅速攪拌約 60 s 後倒入 12×12×10 cm^3 之模具中，並置於室溫中使發泡成型。第一階段試驗將 PMDI 與液化木材

之 NCO/(COOH+OH) 官能基莫耳比設定為 1.5，界面活性劑、發泡劑及催化劑添加量分別為液化木材重之 2%、3% 及 3%，比較 DC-193、DC-198、DC-5188 及 DC-5388 四種界面活性劑之效果。第二階段試驗以 H₂SO₄ 催化之液化柳杉為基質，DC-193 為界面活性劑，發泡劑及催化劑添加量均為液化木材重 3%，比較 PMDI 與液化柳杉之 NCO/(COOH+OH) 莫耳比 (1.2、1.5 及 1.8) 及界面活性劑添加量 (2、3 及 4%) 之效果。

4. PU 發泡體性質測定

- (1) 密度：將 PU 發泡體裁切成規格 5×5×5 cm³ 之試片，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：將 PU 發泡體裁切成規格 2×2×2 cm³ 之試片，測量其重量及尺寸，隨後將各試片浸泡於蒸餾水中，經浸水一週後將試片以 103±2°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) 耐溶解性之溶出試驗：取規格 1×1×1 cm³ 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 5×5×5 cm³ 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。

三、結果與討論

(一) 液化柳杉木材之性質

木材為一天然高分子物質，其中纖維素及半纖維素屬於線狀高分子，木質素則為三次元

網狀高分子，而在液化過程中，酸催化劑會使木材組成成分降解為小分子，並與多元醇形成醚鍵衍生物，然在酸催化劑存在下，降解之木材組成成分亦可能發生再縮合反應而增加其分子量 (Yamada and Ono, 2001; Kurimoto *et al.*, 1999)。表 1 為本研究中兩種液化柳杉之性質，由表可知，柳杉木材以聚乙二醇/丙三醇混合液進行液化處理時，以 H₂SO₄ 為催化劑者有較佳之液化效果，其殘渣率及黏度皆較以 HCl 為催化劑者低。而液化柳杉之酸價可代表在液化過程中木材半纖維素之乙醯基被分解產生醋酸，及部分降解產物氧化形成羧酸之程度，表中以 H₂SO₄ 為催化劑者有較高之酸價，此乃因其酸性較強，可使較多的乙醯基被分解，且較強之酸性液化條件下促進部分被降解之木材組成成分發生氧化作用所致。羥價則為許多因子共同作用之複合表現，木材組成成分因醚鍵斷裂而降解時，會增加羥基數量，而木材之羥基與溶劑多元醇之羥基反應形成醚鍵結合之衍生物則會降低其羥基含量，由表，以 H₂SO₄ 為催化劑者其羥價略低於以 HCl 為催化劑者，此結果亦顯示在液化過程中以 H₂SO₄ 為催化劑者，其溶劑多元醇與木材組成成分間有較多反應而形成衍生物之可能性。

液化木材之平均分子量及分子量分佈對其進一步應用時之作業性及反應性有相當程度之影響，圖 1 為採用 H₂SO₄ 及 HCl 為酸催化劑之液化柳杉之 GPC 分子量分佈圖，由圖顯示，以 H₂SO₄ 為催化劑者其分子量分佈較集中，且出現低分子量側之組成分，而以 HCl 為催化劑者，分子量分佈較廣，然出現高分子量側之組成分，此顯示以 H₂SO₄ 為催化劑者其木材組成成分發生較大幅度之降解反應。兩種液化木材之數量平均分子量 (Number average molecular weights; Mn)、重量平均分子量 (Weight average molecular weights; Mw) 及分子量分散度 (Polydispersity index; Mw/Mn) 如表 1 所示，其中以 H₂SO₄ 為催化劑者其數量平均分子量為略高於以 HCl 為催化劑者，兩者分別為 780 及

600，而重量平均分子量及分子量分散度則以 HCl 為催化劑者高於以 H₂SO₄ 催化劑者，其重量平均分子量分別為 2595 及 2479，分子量分散度則分別為 4.33 及 3.18。

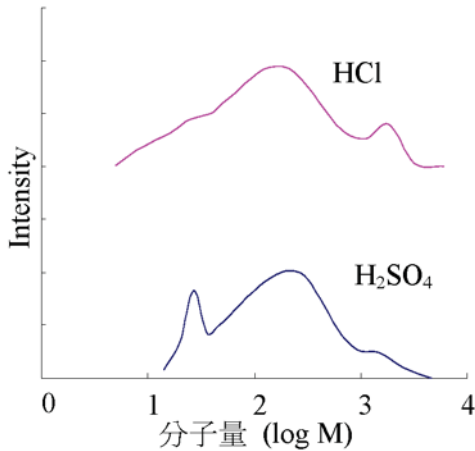


圖 1. 液化柳杉之分子量分佈圖
Fig. 1. Molecular weight distribution of liquefied *Cryptomeria japonica*.

(二) 不同種類界面活性劑所製造 PU 發泡體之性質

圖 2 為利用多元醇液化柳杉及 PMDI 為主原料，設定之 NCO/(OH+COOH) 莫耳比為

1.5，發泡劑、界面活性劑、催化劑添加量分別為液化柳杉重為 3、2 及 3% 之條件下，未添加及添加不同種類界面活性劑之 PU 樹脂所製造發泡體之外觀構造圖。其中未添加界面活性劑者，發泡體之孔泡結構不均勻，內部呈現許多不均勻的大孔泡，且質地硬脆，顯示所調配之 PU 樹脂中各成分之混合效果不佳；而添加界面活性劑則有助於各成分之相容性而形成均勻之孔泡，其中以 H₂SO₄ 為催化劑之液化柳材以採用 DC-193 為界面活性劑之效果最佳，其孔泡分布均勻，結構完整，發泡體具彈性；以 HCl 為催化劑之液化木材則以 DC-198 有較佳之效果。

表 2 為不同種類界面活性劑對液化柳杉為基質所製造發泡體成形特性之影響，由表可知未添加界面活性劑者所需乾燥時間較長，發泡體之高度除界面活性劑 DC-193 應用於以 HCl 為催化劑之液化木材者外，添加界面活性劑者均有較大之發泡體高度，顯示界面活性劑有助於液化木材、水分與異氰酸酯間之親合性使其反應性較佳，進而促進其發泡反應及乾燥硬化反應。四種界面活性劑比較，以 H₂SO₄ 為催化劑之液化木材以界面活性劑 DC-193 有較佳之發泡效果，以 HCl 為催化劑之液化木材者則以 DC-198 及 DC-5388 有較佳之效果。

表 1. 多元醇液化柳杉之基本性質

Table 1. Properties of polyhydric alcohol liquefied *Cryptomeria japonica*

催化劑	殘渣率 (%)		黏度 (cps) (25°C)	酸價	羥價	Mn	Mw	Mw/Mn
	對液化柳杉重	對木粉重						
H ₂ SO ₄	3.6	15.1	5538	31.0	326.0	760	2479	3.18
HCl	10.4	41.8	99600	26.6	350.8	600	2595	4.33

* Mn、Mw、Mw/Mn 分別為數量平均分子量、重量平均分子量及分子量分散度

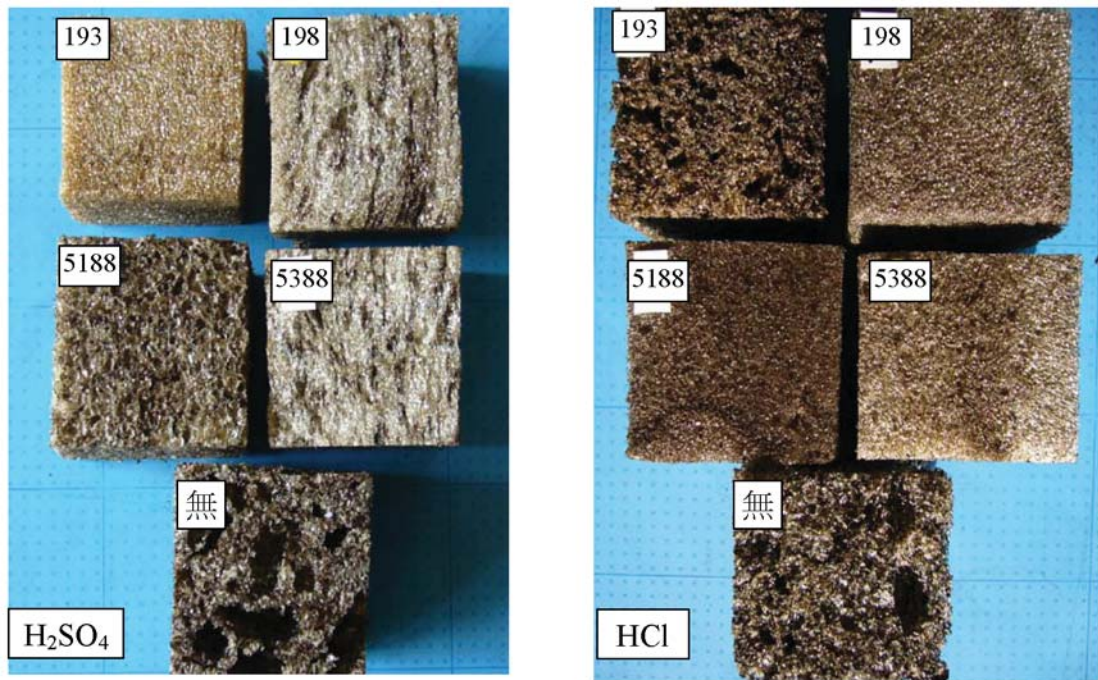


圖 2. 不同種類界面活性劑 PU 發泡體之外觀圖

Fig. 2. Appearance of PU foams with various kinds of surfactants.

(發泡劑、界面活性劑及催化劑添加量分別為液化柳杉重之 3、2 及 3%)

表 2. 界面活性劑種類對 PU 發泡體發泡特性之影響

Table 2. Effect of the kind of surfactant on the foaming behavior of PU foams

界 面 活 性 劑	液化柳杉 (H ₂ SO ₄)			液化柳杉 (HCl)		
	開始發 泡時間 (s)	發泡 高度 (cm)	乾燥 時間 (min)	開始發 泡時間 (s)	發泡 高度 (cm)	乾燥 時間 (min)
DC-193	107	24.5	30	105	11.4	40
DC-198	102	21.3	36	100	18.0	34
DC-5188	118	13.5	35	108	16.2	44
DC-5388	130	20.5	25	120	18.5	33
無	89	12.6	60	117	14.1	61

* PU 樹脂調配條件：NCO/(OH+COOH) 莫耳比 1.5，發泡劑、界面活性劑及催化劑添加量分別為液化柳杉重之 3、2 及 3%

表 3 為不同種類界面活性劑所製造 PU 發泡體之吸水性及耐溶劑性，Yao 等人 (1996) 認為發泡體之吸水能力與其孔泡之大小及結構型態有關，具連續性孔泡結構之 PU 發泡體有良好之吸水特性，而發泡體樹脂之交聯密度亦會影響其吸水特性，交聯密度高著水分不易進入，吸水性較低。發泡體之密度可做為其內部孔泡比例之指標，密度低者，孔泡率較高；由表 2 及表 3 之結果可顯示發泡性較佳者其密度較低，其中吸水率乃以單位體積發泡體之重量為基準，密度高者，單位體積之重量較大，在相同吸水重量下其計算所得之吸水率較低，然表 3 所顯示之吸水率與其密度並非呈現完全之直線負相關，進一步以體積為基準所計算之單位體積最大吸水量與其密度亦未呈現完全之

直線負相關，顯示不同界面活性劑所製造之發泡體之吸水率除受密度及孔泡率之大小所影響外，其孔泡之結構型態亦將影響其吸水能力。硬化樹脂藉由溶出試驗之重量保留率可反應其樹脂之膠化度，亦即其硬化樹脂交聯結構之完整性，由表，利用 H₂SO₄ 為催化劑之液化木材所製造之發泡體以採用 DC-193 為界面活性劑有較佳之溶出試驗重量保留率，利用 HCl 為催化劑之液化木材原料者則以採用 DC-5188 及 DC-198 為界面活性劑較佳，然由表顯示未添加界面活性劑之硬化 PU 樹脂經溶出試驗之重量保留率多大於添加界面活性劑者，顯示界面活性劑雖可改善各成分之相容性，並促進其反應性，然界面活性劑之存在亦將影響硬化樹脂本身架橋結構之完整性。

表 3. 不同種類界面活性劑 PU 發泡體之吸水性及耐溶劑性

Table 3. Water absorption and solvent resistance of PU foams with various kinds of surfactant

液 化 柳 杉	界 面 活 性 劑	密 度 (g/cm ³)	吸 水 性			重 量 保 留 率 (%)	
			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
H ₂ SO ₄	DC-193	0.025	1344.7	0.26	3.7	95.7	90.7
	DC-198	0.029	1037.7	0.24	22.3	85.3	79.6
	DC-5188	0.057	492.9	0.36	27.6	80.7	74.8
	DC-5388	0.029	600.6	0.33	36.8	84.9	76.2
	無	0.055	291.7	0.19	13.7	94.1	94.2
HCl	DC-193	0.060	437.5	0.28	17.8	87.7	79.5
	DC-198	0.035	1609.3	0.42	13.6	88.6	84.9
	DC-5188	0.042	643.6	0.35	11.3	91.2	86.3
	DC-5388	0.035	1396.4	0.45	13.6	88.2	82.7
	無	0.044	279.2	0.22	19.8	90.7	89.1

*PU 樹脂調配條件：NCO/(OH+COOH) 莫耳比 1.5，發泡劑、界面活性劑及催化劑添加量分別為液化柳杉重之 3、2 及 3%

表 4 為採用不同種類界面活性劑之液化柳杉-PMDI 所製造 PU 發泡體之壓縮性質，其中發泡性較佳，發泡體密度較低者，其機械強度

具有較明顯之方向性，其中高度方向之壓縮應力明顯大於水平方向；不同界面活性劑之發泡體比較時，利用 HCl 為催化劑之液化木材為原

料者，其發泡體在達 25% 形變量時之壓縮應力與發泡體之密度成正相關，顯示其壓縮性質主要受發泡體之密度所影響；然利用 H_2SO_4 為催化劑之液化木材所製造之發泡體，其壓縮應力同時受界面活性劑種類所影響，其中添加

DC-193 為界面活性劑者，其發泡體之密度低，但高度方向具備高的壓縮應力，顯示其發泡體成長時，軸向之骨架結構較完整，故有高的壓縮抵抗能力。

表 4. 不同種類界面活性劑 PU 發泡體之壓縮性質

Table 4. Compression properties of PU foams with various kinds of surfactant

液 化 柳 杉	界 面 活 性 劑	密 度 (g/cm^3)	壓縮應力 (kgf/cm^2)			
			10% 形變量		25% 形變量	
			水平方向	高度方向	水平方向	高度方向
	DC-193	0.025	0.17±0.05	0.53±0.20	0.27±0.08	0.62±0.12
	DC-198	0.029	0.08±0.02	0.20±0.07	0.17±0.01	0.25±0.08
H_2SO_4	DC-5188	0.057	0.22±0.01	0.22±0.03	0.34±0.02	0.38±0.03
	DC-5388	0.029	0.08±0.01	0.22±0.05	0.13±0.01	0.24±0.03
	無	0.055	0.48±0.03	0.61±0.09	0.63±0.01	0.82±0.11
	DC-193	0.060	0.28±0.04	0.24±0.05	0.46±0.14	0.40±0.03
	DC-198	0.035	0.11±0.01	0.20±0.11	0.16±0.02	0.26±0.14
HCl	DC-5188	0.042	0.14±0.01	0.21±0.03	0.20±0.02	0.30±0.04
	DC-5388	0.035	0.10±0.01	0.29±0.06	0.15±0.02	0.33±0.07
	無	0.044	0.17±0.08	0.25±0.06	0.26±0.10	0.33±0.10

* PU 樹脂調配條件：NCO/(OH+COOH) 莫耳比 1.5，發泡劑、界面活性劑及催化劑添加量分別為液化柳杉重之 3、2 及 3%

(三) 不同界面活性劑添加量所製造 PU 發泡體之性質

本研究進一步以 H_2SO_4 為催化劑之液化柳杉為原料，並添加 DC-193 為界面活性劑，探討在不同異氰酸酯與液化柳杉之 NCO/(OH+COOH) 莫耳比條件下，界面活性劑添加量對其所製造發泡體性能之影響。表 5 中 NCO/(OH+COOH) 莫耳比 1.2 者之發泡高度較莫耳比 1.5 及 1.8 者為低，顯示異氰酸酯含量較低時，其發泡效果較差；而莫耳比 1.5 者之發泡效果則受界面活性劑添加量所影響，隨界面活性劑添加量增加，其發泡體之高度較小，此可

能因增加界面活性劑添加量有助於液化木材與異氰酸酯之親合性而促進其硬化反應進行，使發泡體結構較快定型而無法進一步發泡成長；而莫耳比 1.8 者其發泡體高度受界面活性劑添加量之影響較小，此可能因較多的異氰酸酯含量有助其架橋反應形成而促使其發泡體結構較快定型，致界面活性劑添加量之效應不明顯。

表 6 為不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比及界面活性劑添加量所製造 PU 發泡體之吸水性及耐溶劑性，其中莫耳比 1.2 者之吸水率及單位體積最大吸水量均明顯較 1.5 及 1.8 者高，顯示在莫耳比 1.2 之條件下，做為架橋連結劑

之異氰酸酯含量少，其發泡體樹脂結構之架橋密度低，水分易進入發泡體內部。在相同界面活性劑添加量條件下比較莫耳比 1.5 及 1.8 者之吸水特性，其中莫耳比 1.8 者之吸水性略低於莫耳比 1.5 者，顯示異氰酸酯含量較高者有助於發泡體內部樹脂之架橋密度較完整而減少水分侵入。界面活性劑添加量之效應則依採用之

NCO/(OH+COOH) 莫耳比不同而異，莫耳比 1.2 者以添加量 3% 者其吸水率及單位體積之吸水量較小；莫耳比 1.5 者則隨界面活性劑添加量增加，其吸水率降低，但單位體積之吸水量則增加，莫耳比 1.8 者則隨界面活性劑添加量增加，其吸水率及單位體積之吸水量均降低。

表 5. 界面活性劑添加量對 PU 發泡體發泡特性之影響

Table 5. Effect of the dosage of surfactant on the foaming behavior of PU foams

NCO (OH+COOH) (莫耳比)	界面活性 劑添加量 (%)	開始發泡 時 間 (s)	發泡高度 (cm)	乾燥時間 (min)
1.2	2	117	19.4	35
	3	59	19.9	42
	4	90	18.9	63
1.5	2	107	24.5	30
	3	58	23.6	25
	4	99	21.2	31
1.8	2	108	21.2	35
	3	77	22.4	83
	4	95	22.9	55

* 以 H₂SO₄ 為催化劑之液化柳杉；界面活性劑 DC-193；發泡劑與催化劑添加量為液化柳杉重之 3%

表 6. 不同界面活性劑添加量 PU 發泡體之吸水性及耐溶劑性

Table 6. Water absorption and solvent resistance of PU foams with various dosages of surfactant

NCO (OH+COOH) (莫耳比)	界面活性 劑添加量 (%)	密 度 (g/cm ³)	吸 水 性			重量保留率(%)	
			最 大 吸水率 (%)	最 大 吸水量 (g/cm ³)	重 量 損失率 (%)	50°C 水	乙 醇
1.2	2	0.029	2205.2	0.52	3.6	94.5	91.0
	3	0.028	1437.2	0.38	11.3	93.1	88.9
	4	0.031	1619.4	0.54	12.2	92.3	86.9
1.5	2	0.025	1344.7	0.26	3.7	95.7	90.7
	3	0.027	1242.7	0.28	5.4	96.6	95.6
	4	0.029	1262.6	0.29	8.3	95.8	91.9
1.8	2	0.031	1322.2	0.32	3.6	94.7	90.6
	3	0.033	1089.3	0.27	6.8	97.0	95.8
	4	0.032	937.6	0.24	5.7	96.3	94.0

* 以 H₂SO₄ 為催化劑之液化柳杉；界面活性劑 DC-193；發泡劑與催化劑添加量為液化柳杉重之 3%

另由表比較不同組成條件發泡體經溶出試驗後之重量保留率，在 NCO/(OH+COOH) 莫耳比 1.2 時以界面活性劑添加量 2% 者有較高之重量保留率，隨添加量增加，其重量保留率降低，顯示過多之界面活性劑將妨礙其結構高分子化之完整性，致溶出試驗之重量保留率降低；而 NCO/(OH+COOH) 莫耳比 1.5 及 1.8 者則以界面活性劑添加量 3% 有較高重量保留率，顯示在較多異氰酸酯添加條件下，適當增加界面活性劑有助於各成分間之親合性而使架橋結構較完整。

由表 7 為不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比

及界面活性劑添加量所製造 PU 發泡體之壓縮性質，由表可知，在莫耳比為 1.2 時，隨界面活性劑添加量增加，其發泡體之壓縮應力降低，但莫耳比為 1.5 及 1.8 則隨界面活性劑添加量增加，其壓縮應力提高，此結果說明在較高之 NCO/(OH+COOH) 莫耳比條件下須增加界面活性劑以改善各成分間之反應性。圖 3 為界面活性劑添加量 4% 之條件下，不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比 PU 發泡體之載重-形變圖，由圖顯示其高度方向之壓縮應力明顯大於水平方向，且隨 NCO/(OH+COOH) 莫耳比提高，其壓縮應力增大。

表 7. 不同界面活性劑添加量 PU 發泡體之壓縮性質

Table 7. Compression properties of PU foams with various dosages of surfactant

NCO (OH+COOH) (莫耳比)	界 面 活性劑 添加量 (%)	密 度 (g/cm ³)	壓縮應力 (kgf/cm ²)			
			10%形變量		25%形變量	
			水平方向	高度方向	水平方向	高度方向
1.2	2	0.029	0.35±0.04	0.73±0.24	0.40±0.06	0.76±0.32
	3	0.028	0.15±0.01	0.51±0.12	0.24±0.01	0.53±0.06
	4	0.031	0.11±0.02	0.35±0.08	0.19±0.02	0.39±0.04
1.5	2	0.025	0.17±0.05	0.53±0.20	0.27±0.08	0.62±0.13
	3	0.027	0.23±0.07	0.72±0.09	0.30±0.02	0.70±0.12
	4	0.029	0.28±0.04	0.68±0.10	0.36±0.02	0.74±0.06
1.8	2	0.031	0.26±0.07	0.55±0.09	0.38±0.05	0.66±0.14
	3	0.033	0.32±0.10	0.60±0.10	0.47±0.04	0.65±0.09
	4	0.032	0.36±0.09	0.74±0.10	0.50±0.01	0.76±0.05

* 以 H₂SO₄ 為催化劑之液化柳杉；界面活性劑 DC-193；發泡劑與催化劑添加量為液化柳杉重之 3%

四、結論

本研究將柳杉木材以聚乙二醇/丙三醇為混合溶劑，H₂SO₄ 及 HCl 為催化劑進行液化處理，所得液化柳杉則與 PMDI 混合製造 PU 發泡體。由試驗結果得知，以 H₂SO₄ 為催化劑之液化柳杉之殘渣率及黏度皆較以 HCl 為催化劑者低；液化柳杉應用於 PU 發泡體製造時須添

加界面活性劑以改善各成分之相容性及反應性；其中以 H₂SO₄ 為催化劑之液化柳杉以採用 DC-193 為界面活性劑較適合，其發泡性佳，發泡體高度方向具備較高壓縮應力，且溶出試驗之重量保留率較高；以 HCl 為催化劑之液化柳杉則採用 DC-5188 及 DC-198 為界面合性劑有較佳之效果。界面活性劑添加量之效應則依

PU 樹脂採用之 NCO/(OH+COOH) 莫耳比不同而異，莫耳比 1.2 者之發泡效果較差，其發泡體之壓縮應力隨界面活性劑添加量增加而降

低；莫耳比 1.5 及 1.8 則適當增加界面活性劑有助於各成分間之親合性，隨界面活性劑添加量增加，其發泡體之壓縮應力提高。

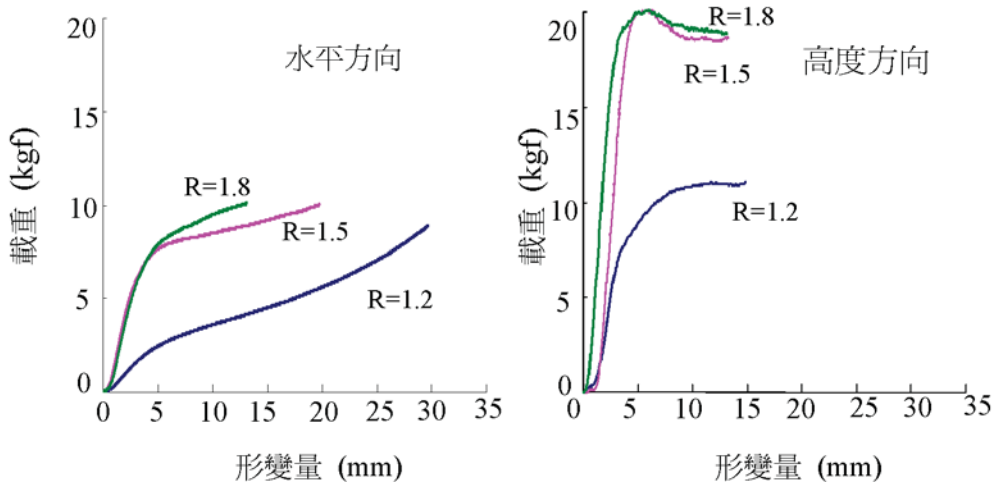


圖 3. 不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比 PU 發泡體之載重-形變圖

Fig. 3. Load-deformation curves of PU foams with various NCO/(OH+COOH) molar ratios.
(發泡劑、界面活性劑及催化劑添加量分別為液化柳杉重之 3、4、3%)

五、參考文獻

尤昭云、李文昭 (2006) 多元醇液化柳杉材及其在 PU 發泡體之應用。林產工業 25(2) : 143-158。

李文昭、張國峻、宋憶青、陳奕君 (2006) 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 39(4) : 517-530。

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。

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。

李文昭、劉正字、侯家翔 (2004c) 液化相思樹木材製備酚甲醛樹脂膠合劑。林產工業 23

(1) : 43-53。

陳奕君、李文昭、劉正字 (2007) 酚液化孟宗竹製備 Resol 型醇溶性酚樹脂及其性質。林業研究季刊 29(2) : 55-66。

Kurimoto, Y., S Doi and Y. Tamura (1999) Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. Holzforschung 53(6): 617-622.

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 film prepared from the liquefied wood. Biomass Bioenerg. 21:381-390.

Kurimoto, Y., M. Takeda, S. Doi, Y. Tamura and H. Ono (2001b) Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. Bioresource

- Technol. 77:33-40.
- 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 MID. *Bioresource Technol.* 74:151-157.
- Lee, W.J. and Y.C. Chen (2008) Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings. *Bioresource Technol.* 99(15): 7247-7254.
- Lee, W. J. and C. T. Liu (2003) Preparation of liquefied bark-based resol resin and its application to particleboard. *J. Appl. Polym. Sci.* 87:1837-1841.
- 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.
- Wei, Y., F. Cheng, H. Li and J. Yu (2005) Properties and microstructure of polyurethane resins from liquefied wood. *J. Appl. Polym. Sci.* 95:1175-1180.
- Yao, Y., M. Yoshioka and N. Shiraishi (1995) Rigid polyurethane foams from combined liquefied mixtures wood and starch. *Mokuzai Gakkaishi* 41(7):659-668.
- Yao, Y., M. Yoshioka and N. Shiraishi (1996) Water-absorbing polyurethane foam from liquefied starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 60: 1929-1949.
- Yamada, T. and H. Ono (2001) Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *J. Wood Sci.* 47: 458-464.