

研究報告

多元醇液化柳杉爲基質 PU 樹脂之薄膜性質及 填縫膠合性能

高毓斌¹ 李文昭²

【摘要】本研究將多元醇液化柳杉與 Desmodur L 及 Desmodur N 兩種異氰酸酯在不同 NCO/(OH+COOH) 官能基莫耳比條件下混合調配聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resins; PU resins)，分析其所製作 PU 樹脂薄膜之物理、機械性質及熱性質，並探討此 PU 樹脂應用於木材填縫膠合之可行性。由試驗結果得知，以 Desmodur N 爲原料者之薄膜有較佳耐溶劑性及較大的拉伸變形量，以 Desmodur L 爲原料者則有較大之彈性係數。DSC 分析顯示常溫硬化之 PU 樹脂在熱掃描過程均出現放熱現象，其中以 Desmodur L 爲原料者放熱現象較明顯，其放熱峰高度及溫度範圍均較大；TGA 分析顯示以 Desmodur N 爲原料者有較佳之耐熱性，其熱裂解重量損失主要發生在 300-400°C，而以 Desmodur L 爲原料者則發生在 200-350°C，然不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比 PU 樹脂均呈現相似之熱裂解現象。將 PU 樹脂應用於填縫膠合時，以 Desmodur L 爲原料且採用 NCO/(OH+COOH) 莫耳比 1.5 者具有最佳之溫水浸水及反覆煮沸浸水膠合強度。

【關鍵詞】填縫膠合、液化柳杉、聚胺基甲酸酯樹脂、樹脂薄膜。

Research paper

Properties of Films and Performances of Gap-filling Adhesion of Polyurethane Resins Made from Polyhydric Alcohol Liquefied *Cryptomeria japonica*

Yu-Pin Kao¹ Wen-Jau Lee²

【Abstract】In this study, polyhydric alcohol liquefied *Cryptomeria japonica* was blended with different isocyanate (i.e. Desmodur L and Desmodur N) with various NCO/(OH+COOH) molar ratios to prepare polyurethane resins. The physical, mechanical and thermal properties of PU films were analyzed and the feasibility of gap-filling adhesion of these PU resins was also investigated. The results show that films made

-
1. 國立中興大學森林學系研究生。40227台中市南區國光路250號
Graduate student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.
250, Kuo Kuang Rd., Taichung 40227, Taiwan.
 2. 國立中興大學森林學系教授。40227台中市南區國光路250號。通訊作者。
Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.
250, Kuo Kuang Rd., Taichung 40227, Taiwan.
Corresponding author, E-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

with Desmodur N had the better solvent-resistance and had a larger tensile deformation. However, films that using Desmodur L as the raw material a higher elastic modulus. DSC analysis shows that room temperature cured PU resins appeared an exothermic phenomenon during the period of heat-scanning. While, using Desmodur L as the raw material had an exothermic peak with larger height and broader temperature range. TGA analysis shows that using Desmodur N as the raw material had a better heat-resistance; their weight loss due to thermo-degradation mainly occurred at 300-400°C, but it occurred at 200-350°C for those using Desmodur L as the raw material. However, the PU resins with various molar ratios of NCO/(OH+COOH) had similar thermal degradation behavior. When PU resins were used for gap-filling adhesion, using Desmodur L as the raw material with the NCO/(OH+COOH) molar ratio of 1.5 had the best bonding strength after warm water and repetitive boiling water soaked.

【Key words】 Gap-filling adhesion, Liquefied *Cryptomeria japonica*, Polyurethane resins, Films.

一、前言

石油為一非再生性天然資源，然由於人類長期開採使用，其蓄積量日漸耗竭，因此尋找石油替代資源為目前全世界共同關注之課題。木材為地球上蓄積量最豐富的再生性天然資源之一，主要由纖維素、半纖維素及木質素等三種高分子化學組成成分所構成，此森林資源在合理的經營撫育之下可永續供應人類所需。近年來，將此木質材料藉由不同轉換程序而用以取代化石原料之研究備受重視。溶劑液化為將木質材料由固態轉換成液態的一種有效方法，其具備操作簡單，液化產物可全量應用之優點，常見之液化溶劑主要為多元醇及酚兩大類，其中以多元醇為溶劑之液化產物多應用於 PU 樹脂製作。

PU 樹脂為一用途非常廣泛的合成樹脂，其應用範圍包含塗料、膠合劑、發泡體、彈性體、塑膠製品、合成皮、合成纖維、合成皮革等許多不同領域產品。目前對此多元醇液化木質材料應用之相關研究多偏重於 PU 發泡體製造 (李文昭、張嘉方，2004；阮幼梅、李文昭，2007；吳曉旋等人，2008；尤昭云、李文昭，2009；Yao *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2008; Chen and Lu, 2009; Gao *et al.*, 2010)，為進一步了解此液化木質材料所製作PU樹脂之性質及其應用性，Kurimoto *et al.* (2000; 2001) 曾將多元醇液化柳杉與異氰

酸酯 PMDI (Polymeric methylene diphenylene diisocyanate) 混合製作 PU 樹脂薄膜，並分析其硬化樹脂之分子結構、機械性質及熱性質；李文昭和林孟萱 (2009) 則探討多元醇液化相思樹及杉木與 Desmodur L及Desmodur N兩種異氰酸酯在不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比條件下所製作PU樹脂薄膜之拉伸性質，並認為可將其應用於木材膠合 (Lee and Lin, 2008)；Tohmura *et al.* (2005) 則認為多元醇液化木材與 PMDI 混合之 PU 樹脂可應用於合板之熱壓膠合；Juhaida *et al.* (2010) 認為其可做為集成材製造用膠，而 Kunaver (2010) 認為其可應用於粒片板製造。

由於利用液化木材為基質之 PU 樹脂兼具發泡性、力學強度及膠合性能，因此本研究進一步分析多元醇液化柳杉與不同種類異氰酸酯所製作PU樹脂薄膜之物理性質、力學性質及熱性質，並探討其應用於木材填縫膠合之可行性。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 木質材料：柳杉 (*Cryptomeria japonica* D. Don; Japanese cedar)，液化用木質材料，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；柚木 (*Tectona grandis*; Common teak)，膠合試驗用木條。

2. 化學藥劑；聚乙二醇 (Polyethylene glycol; 分子量400, 片山試藥株式會社)、丙三醇 (Glycerol, 島久試藥株式會社)、硫酸 (Sulfuric acid, 聯工製藥)、Desmodur L (甲苯二異氰酸酯與三羥甲醇丙烷之加合物, 聚豪公司)、Desmodur N (1,6-六亞甲基二異氰酸酯之三量體, 安峰實業公司)、有機矽氧烷 (Organosiloxane; DC-193, Air Products and Chemicals Inc., 為矽酮與乙二醇之共聚物)、二月桂酸二丁錫 (Dibutyltin dilaurate, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$; 安峰實業公司)、二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide; DMF, 島久試藥株式會社)。

(二) 柳杉木材之液化處理

將柳杉木材乾燥、磨粉, 取粒徑通過 20 mesh 篩網孔徑者為液化用材料。液化處理時以重量比90/10之聚乙二醇/丙三醇混合液為溶劑, 硫酸催化劑, 溶劑/木材重量比2.5/1, 硫酸添加量為液化溶劑重5%, 液化溫度 130°C, 時間 60 min, 所得液化柳杉黏度 5574 cps, 殘渣率3.2%, 經過濾去除殘渣後之酸價32, 羥價319, 含水率4.8%。

(三) PU樹脂調配及薄膜製作

以液化柳杉為多元醇原料, Desmodur L 及 Desmodur N 為異氰酸酯原料, NCO/(OH+COOH) 官能基莫耳比設定為1.2、1.5及1.8, 並添加有機矽氧烷及二月桂酸二丁錫為界面活性劑及催化劑, 其添加量分別為液化柳杉重4%及0.5%; 將各成分混合均勻後以施膜器塗佈於於鐵氟龍板上, 濕膜厚度 200 μm , 並於室溫下放置一星期使完全乾燥。

(四) PU 樹脂薄膜性質分析

1. FT-IR 光譜分析：將 PU 樹脂薄膜以液態氮脆化, 以研磨機研磨成粉, 將其與溴化鉀以重量比1:100混合均勻, 以紅外線光譜分析儀 (FT-IR Spectrometer; Perkin Elmer Spectrum 100) 採散反射檢測模式進行分析, 測定光譜範圍4000~400 cm^{-1} , 解析度8 cm^{-1} , 掃描次數16次。

2. 浸水試驗：將樹脂薄膜裁切成 15×50 mm^2 試片, 秤重 (W_1), 將試片浸於蒸餾水 3 hr, 取出後再秤重 (W_2), 計算其浸水之膨潤係數 $[(W_2 - W_1)/W_1]$ 。

3. 溶出試驗：取 PU 樹脂薄膜約 0.5 g 於錐形瓶中, 加入蒸餾水或二甲基甲醯胺 (DMF) 為溶出藥劑；以蒸餾水為溶出藥劑者於 50°C 加熱 1 hr；以二甲基甲醯胺為溶出藥劑者於 80°C 加熱 2 hr, 並於室溫下放置一天, 隨後以玻璃纖維濾紙 (GA-100) 過濾, 再以 105°C 烘箱加熱乾燥, 並計算其重量保留率。

4. 拉伸強度試驗：將乾燥 PU 薄膜依 ASTM 638 標準裁切成 I 型拉伸試片, 試片中央平行部位長度 10 mm, 以拉力試驗機 (Shimadzu EZ Tester) 於 5 mm/min 之拉伸速度下進行測試, 並計算最大拉伸強度及破壞伸長率, 試片重複數五個。

5. DSC 分析：使用儀器為 Perkin-Elmer DSC-7 熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimetry), 加熱槽內流動氣體為氮氣, 測定樣品重約 2 mg, 溫度範圍 30-350°C, 升溫速度 10°C/min。

6. TGA 分析：使用儀器為 Perkin-Elmer Pyris 1 熱重分析儀 (Thermal gravimetric), 測試環境氣體為氮氣, 測定樣品重約 5-10 mg, 以 10°C/min 之升溫速度由 50°C 加熱至 700°C, 由熱重損失曲線 (TG) 及其導數熱重曲線 (DTG) 進一步分析各階段熱裂解起始溫度 (Onset temperature)。

(五) PU 樹脂之填縫膠合試驗

於規格為 26 cm×2.5 cm×1.0 cm 柚木膠合材兩端放置 1 mm 之厚度控制板, 將 PU 樹脂注入膠合層, 並以加壓銼微加壓固定, 常溫放置 24 hr, 將膠合木條依 CNS 5809 號標準裁切成膠合剪斷面積 2.5 cm×2.5 cm 試驗片, 並以強度試驗機測定其常態、溫水浸水 (60°C 水浸漬 3 hr, 常溫水 1 hr) 及反覆煮沸浸水 (100°C 水浸漬 4 hr, 60°C 烘箱 20 hr, 100°C 水浸漬 4 hr, 常溫水 1 hr) 之壓縮剪斷膠合強度, 測定時

載重速度 1 mm/min，試片重複數八個。

三、結果與討論

(一) PU 樹脂薄膜之 FT-IR 分析

PU 樹脂主要由含活性氫之多元醇與含 NCO 基之異氰酸酯反應而得，其分子結構除 OH 基與 NCO 基所形成之胺基甲酸酯 (Urethane) 結構為主外，在過量異氰酸酯存在下，此胺基甲酸酯結構會進一步與異氰酸酯形成脲基甲酸酯 (Allophanate)，部分異氰酸酯亦可能行自聚合反應形成三量體環狀結構之異三聚氰脲酸酯 (Isocyanurate)，而空氣中之水份亦可能與部分異氰酸酯作用而產生胺化合物，此胺化合物與異氰酸酯作用則形成尿素 (Urea) 結構，並進一步與過量的異氰酸酯反應形成縮二脲 (Biuret) (Semsarzadeh and Navarchian, 2003)。圖1為多元醇液化柳杉與 Desmodur L 及 Desmodur N 兩種異氰酸酯所製作 PU 樹脂薄膜之 FT-IR 光譜分析圖，其中 $3,350\text{ cm}^{-1}$ 及 $1,530\text{ cm}^{-1}$ 附近分別出現 N-H 之伸縮及彎曲振動吸收， $1,710\text{ cm}^{-1}$ 出現 C=O 伸縮振動吸收， $1,250\text{ cm}^{-1}$ 出現 C-N 伸縮振動吸收， $1,100\text{ cm}^{-1}$ 出現 -O- 醚鍵特性吸收峰， $2,850\text{--}2,950\text{ cm}^{-1}$ 則

出現亞甲基對稱及非對稱之 C-H 吸收峰 (Yu *et al.*, 2008; Chen and Lu, 2009)；兩種異氰酸酯比較，圖1A以芳香族 Desmodur L 為原料者在 $1,610\text{--}1,450\text{ cm}^{-1}$ 附近出現苯環之特性吸收峰，圖1B以脂肪族 Desmodur N 為原料者則未出現此吸收峰，其中屬於亞甲基 C-H 之振動吸收峰較明顯，且於 C=O 及 C-N 吸收峰之低波數側出現一肩部吸收峰，此可能因 Desmodur N 所具備的三個 NCO 基位於相距較遠的對稱位置，反應過程之位置障礙較低，致形成部分結構較複雜之脲基甲酸酯及縮二脲所致。

(二) PU 樹脂薄膜之耐水性及耐溶劑性

表1為各組成條件 PU 樹脂薄膜浸水之膨潤係數及溶出試驗之重量保留率，其中膨潤係數為浸水時之重量增加率，兩種異氰酸酯原料所製作 PU 樹脂薄膜比較，採用 Desmodur L 者膨潤係數較大，且隨 NCO/(OH+COOH) 莫耳比增加其膨脹係數有下降之趨勢，顯示高莫耳比條件製備 PU 樹脂其形成較多之三次元網狀結構，致使水分不易進入 PU 樹脂結構中。而溶出試驗之重量保留率為合成樹脂架橋反應程度之指標，硬化樹脂中未反應組成分或結構不完整部位在溶出試驗過程易被破壞而造成

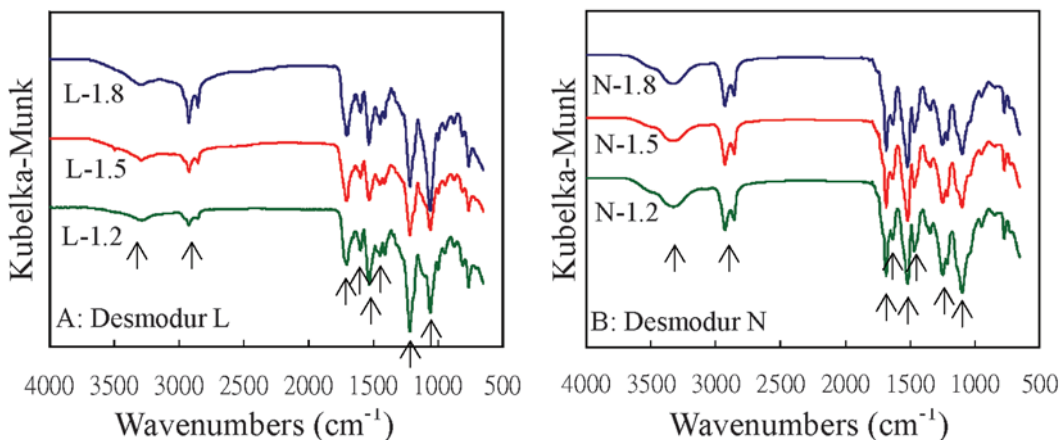


圖1. 液化柳杉為基質 PU 樹脂薄膜之 FT-IR 分析圖；A 及 B 分別以 Desmodur L 及 Desmodur N 為原料；NCO/(OH+COOH) 為 1.2、1.5、1.8

Fig. 1. FT-IR spectra of liquefied Japanese cedar-based PU films; A and B used Desmodur L and Desmodur N as raw materials, respectively; the NCO/(OH+COOH) were 1.2, 1.5 and 1.8

重量損失，由表中得知以 Desmodur N 為原料者，溶出試驗之重量保留率高於以 Desmodur L 為原料者，前者經溫水浸水之重量保留率為 91.8~95.1%，後者則為 89.8~93.8%；而以 DMF 為溶劑進行溶出試驗時，以 Desmodur N 為原料者重量保留率為 90.9~95.6%，以 Desmodur L 為原料者則為 84.8~91.1%。由於多元醇與異氰酸酯之反應為一逐步聚合反應，上述現象可能因採用 Desmodur L 為原料者其反應速率較快，樹脂液在較短時間內即呈現乾燥態，致部分反應物因缺乏活動性而無法參與架橋反應；而以 Desmodur N 為原料則因反應速度較慢，其樹脂液可較長時間處於液體態，各組成分可較充分參與分子成長反應，並形成較完整之三次元結構而有較高之溶出試驗重量保留率。

(三) PU樹脂薄膜之拉伸性質

表2為各組成條件 PU 樹脂薄膜之拉伸性質，其中以 Desmodur L 為原料者其 PU 樹脂薄膜之拉伸彈性係數明顯大於以 Desmodur N 為原料者，破壞時之形變量則較小，此乃由於 Desmodur L 為芳香族異氰酸酯，其苯環結構可提供所形成 PU 樹脂具備較高之剛性特質，而 Desmodur N 為脂肪族異氰酸酯，其長鏈之烴烳結構使形成之 PU 樹脂薄膜較柔軟，致其彈性係數較低但可容許較大之拉伸變形；然在相同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比條件下，兩種異氰酸酯所製作PU樹脂薄膜之拉伸強度差異較小。由於異氰酸酯在 PU 樹脂硬化過程中為一架橋連結劑，提高異氰酸酯比例可使其架橋密度較高，所形成之胺基甲酸酯並可提供樹脂中之硬鏈段結構，表中在 NCO/(OH+COOH) 莫

表1. 液化柳杉為基質PU樹脂薄膜之耐水性及耐溶劑性

Table 1. Water and solvent resistance of liquefied Japanese cedar-based PU films

異氰酸酯	NCO (OH+COOH)	膨潤係數	重量保留率 (%)	
			水	DMF
Desmodur L	1.2	0.716±0.073	93.8±0.2	84.8±2.2
Desmodur L	1.5	0.614±0.011	92.2±0.2	89.3±0.2
Desmodur L	1.8	0.248±0.013	89.8±0.3	91.1±0.4
Desmodur N	1.2	0.081±0.029	92.7±0.3	92.9±0.0
Desmodur N	1.5	0.162±0.006	95.1±0.2	95.6±0.6
Desmodur N	1.8	0.101±0.022	91.8±0.1	90.9±0.0

表2. 液化柳杉為基質PU樹脂薄膜之拉伸性質

Table 2. Tensile properties of liquefied Japanese cedar-based PU films

異氰酸酯	NCO (OH+COOH)	拉伸強度 (MPa)	彈性係數 (MPa)	形變量 (mm)
Desmodur L	1.5	3.26±0.36	51.74±4.02	0.4±0.1
Desmodur L	1.8	7.26±0.60	81.73±2.45	0.5±0.1
Desmodur N	1.2	3.18±0.34	2.94±0.29	8.2±1.1
Desmodur N	1.5	3.32±0.33	3.23±0.29	8.2±0.9
Desmodur N	1.8	6.19±0.51	28.50±8.53	4.6±0.7

耳比為1.2及1.5時，其拉伸強度差異不大，但進一步提高至1.8時，其拉伸強度可明顯增加，其中以脂肪族之 Desmodur N為原料者其彈性係數亦明顯提高，形變量則降低。

(四) PU 樹脂薄膜之 DSC 熱分析

圖2為各組成條件 PU 樹脂薄膜以 DSC 進行熱分析時之熱流變化，由圖顯示常溫硬化之 PU 樹脂在熱掃描過程均出現放熱現象，此可能為殘留之異氰酸酯或加熱過程熱裂解產生之異氰酸酯 (Lee *et al.*, 2005) 進一步進行架橋反應所造成。兩種異氰酸酯比較，圖2A 以 Desmodur L 為原料者在加熱初期即出現放熱現象，且隨 NCO/(OH+COOH) 莫耳比增加此放熱現象較明顯，前述耐溶劑試驗亦指出以 Desmodur L 為原料者具有較大之溶出重量損失，因此推測此放熱現象為 PU 樹脂中未反應異氰酸酯進行架橋反應所致；而加熱溫度約 110°C 以上則隨溫度升高，其熱流曲線呈現明顯之放熱峰，此部分則推測為 PU 樹脂薄膜中三次元網狀結構熱裂解產生之 NCO 基再進行架橋反應所致，其中NCO/(OH+COOH) 莫耳比較大者，其胺基甲酸酯、脲基甲酸酯及縮二脲結構比例較高，熱解產生之 NCO 基較多，故有較明顯之放熱現象。而圖2B 以 Desmodur N

為原料者在加熱初期並無明顯放熱現象，而加熱溫度約140°C 以上始出現明顯之放熱峰，然與以 Desmodur L 為原料者比較，其放熱峰高度及反應溫度範圍均較小，顯示其架橋結構較完整而不易受熱分解。

表3則為其放熱峰之相關熱分析參數，其中以 Desmodur N為原料者起始反應之 Onset 溫度較高，然兩種異氰酸酯均隨 NCO/(OH+COOH) 莫耳比增加而向低溫側偏移；而最高放熱峰溫度則以 Desmodur L 為原料者較高，且其放熱峰高度及反應熱均較以 Desmodur N 為原料者大，顯示其在加熱過程出現較多之熱裂解及再架橋反應。而其中以 Desmodur L 為原料者隨 NCO/(OH+COOH) 莫耳比增加，其放熱峰高度及反應熱亦增加，至於以 Desmodur N 為原料者則隨 NCO/(OH+COOH) 莫耳比增加而減小。

(五) PU 樹脂薄膜之 TGA 熱重分析

前述 PU 樹脂中除胺基甲酸酯結構外，尚可能包含尿素結構、縮二脲結構、脲基甲酸酯結構及異三聚氰脲酸酯結構，Ravey and Pearce (1997) 指出 PU 發泡體中不同結構之熱穩定性由低至高依序為脲基甲酸酯、縮二脲、胺基甲酸酯、尿素及異三聚氰脲酸酯結構。Kurimoto

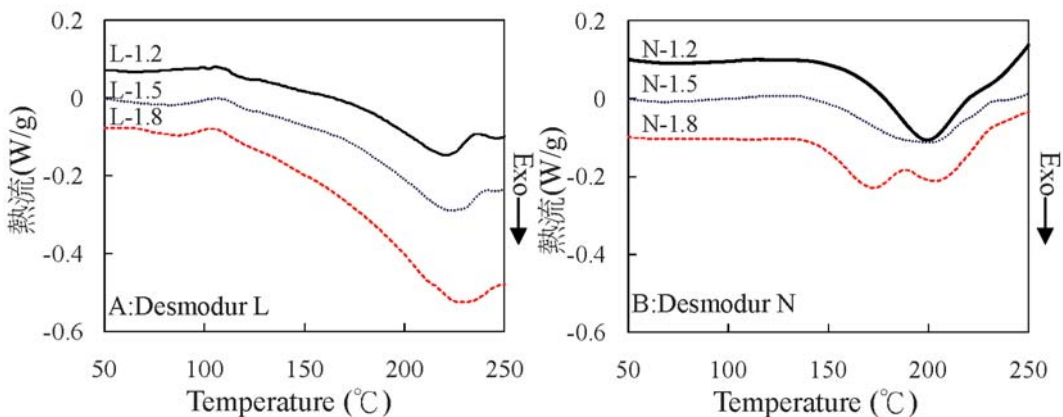


圖2. 液化柳杉為基質 PU 樹脂薄膜之 DSC 熱分析圖；A 及 B 分別為 Desmodur L及Desmodur N；NCO/(OH+COOH) 為1.2、1.5、1.8

Fig. 2. DSC thermograms of liquefied Japanese cedar-based PU films; A and B used Desmodur L and Desmodur N as raw materials, respectively; the NCO/(OH+COOH) were 1.2, 1.5 and 1.8

表3. 液化柳杉為基質PU樹脂薄膜之DSC熱分析參數

Table 3. DSC thermo-analysis parameters of liquefied Japanese cedar-based PU films

異氰酸酯	NCO		Onset ¹ (°C)	Peak (°C)	反應熱 (J/g)	Peak高度 (W/g)
	(OH+COOH)					
Desmodur L	1.2		151	221	83.5	0.2271
Desmodur L	1.5		132	223	110.2	0.2876
Desmodur L	1.8		120	229	195.1	0.4476
Desmodur N	1.2		164	200	57.7	0.2010
Desmodur N	1.5		147	199	33.0	0.1031
Desmodur N	1.8		145	171 (207) ²	33.6	0.1005 (0.0491) ²

¹ 起始反應溫度。

² 第二放熱峰。

et al. (2001) 則指出以液化木材為多元醇所製備 PU 樹脂之熱裂解分為四個溫度階段，第一階段為液化木材及液化溶劑之熱分解；第二階段為胺基甲酸酯結構之熱裂解；第三階段為尿素結構之熱裂解；第四階段則為異三聚氰胺酸酯結構之熱分解。圖3及圖4分別為 Desmodur L 及 Desmodur N 兩種異氰酸酯與液化柳杉在不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比調配條件下所製造 PU 樹脂薄膜之 TGA 熱重損失分析圖 (TG)

及導數熱重分析圖 (DTG)，由圖顯示兩種異氰酸酯為原料所製作 PU 樹脂之熱裂解現象具有明顯差異，然在相同異氰酸酯原料條件下，以不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比所製作PU樹脂則具有相似之熱裂解現象。

進一步分析各 PU 樹脂之熱裂解現象，其中以 Desmodur L 為原料者在加熱初期即發生熱裂解之重量損失，由 TGA 圖可將其熱裂解過程區分 50-200°C、200-350°C 及 350°C 以上三

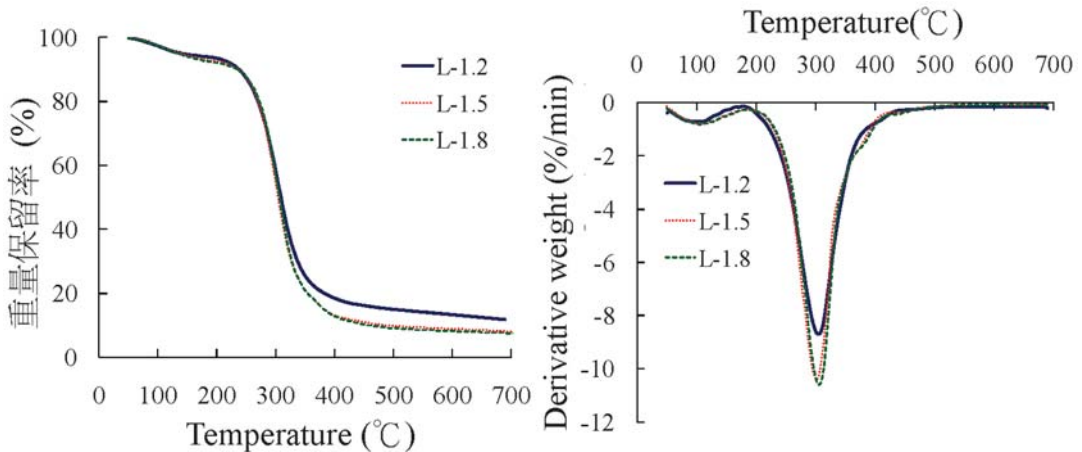


圖3. 液化柳杉 /Desmodur L 製作 PU 樹脂薄膜之 TG 及 DTG 熱分析圖；NCO/(OH+COOH) 為1.2、1.5、1.8

Fig. 3. TG and DTG thermograms of PU films prepared from liquefied Japanese cedar with Desmodur L; the NCO/(OH+COOH) were 1.2, 1.5 and 1.8

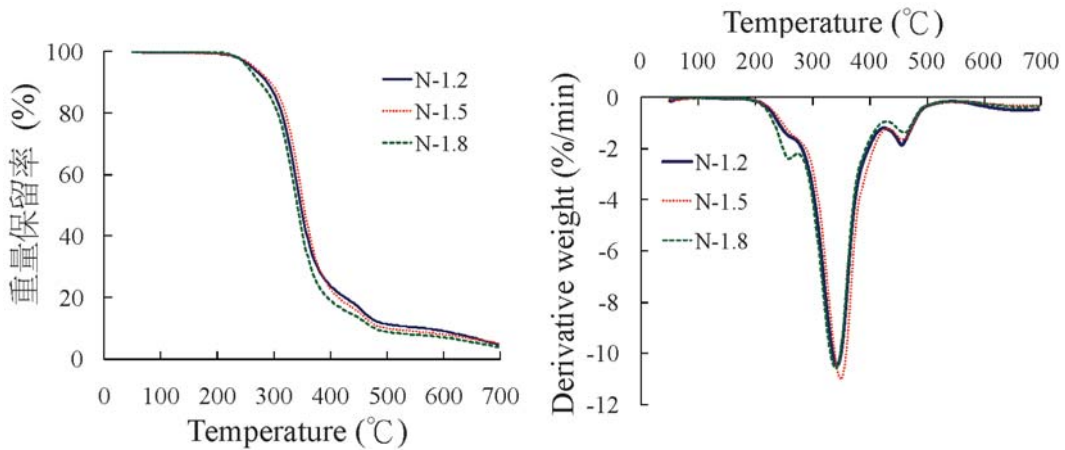


圖4. 液化柳杉 /Desmodur N製作 PU 樹脂薄膜之 TG 及 DTG 熱分析圖；NCO/(OH+COOH) 為1.2、1.5、1.8

Fig. 4. TG and DTG thermograms of PU films prepared from liquefied Japanese cedar with Desmodur N; the NCO/(OH+COOH) were 1.2, 1.5 and 1.8

個溫度階段，由於本研究所採用之 Desmodur L 為固形分75%之乙酸乙酯溶液，因此第一階段推測為殘留之溶劑及異氰酸酯之揮發及熱裂解氯化，或 PU 樹脂中耐熱性較低之脲基甲酸酯結構及縮二脲結構之熱裂解重量損失，其最快速熱重損失約發生在100°C，第二階段則為 PU 樹脂主結構之胺基甲酸酯之熱裂解所造成，由 DTG 圖顯示此階段熱裂解之 Peak 溫度約發生在300°C，第三階段初期可能為尿素結構之熱裂解，隨後則為碳化樹脂之脫氫反應。而以 Desmodur N為原料者其熱重損失發生在加熱至200°C以上，由 DTG 圖可將其熱裂解過程區分200-300°C、300-400°C、400-500°C及500°C以上四個溫度階段，其中第一階段推測為樹脂中脲基甲酸酯與縮二脲結構之熱裂解，第二階段為其主要熱裂解階段，其 Peak 溫度約發生在340-350°C，第三階段則為尿素結構或異三聚氰胺酸酯結構之熱裂解，其 Peak 溫度約發生在460°C。由前述結果可知以 Desmodur N為原料所得 PU 樹脂之耐熱性優於以 Desmodur L 為原料者。

表4為各不同條件 PU 樹脂之 TGA 熱分析相關參數，其中熱裂解重量損失主要發生在第

二階段，其中以 Desmodur L 為原料者此階段起始熱裂解之 Onset 溫度約250°C，其重量損失在73.0-74.9%，以 Desmodur N為原料者之 Onset 溫度在300°C以上，此階段重量損失則在68.3-71.1%，此結果顯示 PU 樹脂之分子結構以胺基甲酸酯為主。前述兩種異氰酸酯所製作 PU 樹脂第一階段之熱裂解機制不同，然均隨著 NCO/(OH+COOH) 莫耳比增加其重量損失呈現較大之現象，顯示在較多異氰酸酯存在下，可能形成較多耐熱性較低之脲基甲酸酯結構及縮二脲結構。比較不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比之影響，以 Desmodur L 為原料者其各階段熱裂解起始溫度均隨莫耳比增加而增加，顯示以較大異氰酸酯比例可提高其架橋密度而增加其耐熱性，然以 Desmodur N 為原料者則所採用之 NCO/(OH+COOH) 莫耳比對其各階段起始熱裂解溫度之影響並不明顯。

(六) PU樹脂之膠合性分析

本研究進一步將各不同調配條件 PU 樹脂應用於木材之填縫膠合，表5則為其膠合材之填縫膠合強度，以 Desmodur L 為原料者在 NCO/(OH+COOH) 之莫耳比1.5時其常態膠合強度可達 8.67 MPa，而以 Desmodur N 為原

料者則隨N CO/(OH+COOH) 莫耳比增加，常態膠合強度亦增加，在莫耳比1.8時其常態膠合強度可達 8.90 MPa；然兩種異氰酸酯所調配 PU 樹脂之耐水膠合強度則呈現較明顯之差異，其中以 Desmodur L 為原料者具有較佳之耐溫水及反覆煮沸浸水膠合性能，而在 NCO/(OH+COOH) 莫耳比為1.5時其膠合材經反覆煮沸浸水試驗後仍具有 6.06 MPa 之膠合強度值。

四、結論

本研究利用多元醇液化柳杉與異氰酸酯 Desmodur L與 Desmodur N混合調配PU樹脂，

由試驗結果得知，此 PU 樹脂具備常溫硬化性，其中以 Desmodur N 者其樹脂薄膜具有較佳之耐溶劑性；比較兩種異氰酸酯，其中以 Desmodur L 為原料者具有較大之拉伸彈性係數，而以 Desmodur N 為原料者則具有較大之拉伸變形量，提高 NCO/(OH+COOOH) 莫耳比可增加其拉伸強度及彈性係數。DSC 分析顯示常溫硬化之 PU 樹脂在熱掃描過程中均出現放熱現象，其中以 Desmodur L 為原料者之放熱峰高度及溫度範圍均較大；TGA 分析顯示以不同異氰酸酯所製作 PU 樹脂之熱裂解行為相異，以 Desmodur L 為原料者其熱重損失主要發生在 200-350°C，而以 Desmodur N

表4. 液化柳杉為基質PU樹脂薄膜之TGA熱分析之參數

Table 4. TGA thermo-analysis parameters of liquefied Japanese cedar-based PU films

異氰酸酯	NCO (OH+COOH)	第一階段		第二階段		第三階段		第四階段		char yields (%)
		Onset ¹ (°C)	Weight loss (%)	Onset (°C)	Weight loss (%)	Onset (°C)	Weight loss (%)	Onset (°C)	Weight loss (%)	
Desmodur L	1.2	58	7.4	250	73.2	346	7.5	-	-	11.7
Desmodur L	1.5	60	8.2	251	74.9	367	8.8	-	-	8.0
Desmodur L	1.8	62	9.5	256	73.0	371	10.2	-	-	7.0
Desmodur N	1.2	223	11.1	302	69.7	439	6.9	488	6.8	4.7
Desmodur N	1.5	230	12.0	310	71.1	442	6.2	486	5.1	5.0
Desmodur N	1.8	222	17.6	306	68.3	444	4.8	487	5.3	3.9

¹ Onset為起始熱裂解溫度。

表5. 液化柳杉為基質 PU 樹脂之填縫膠合強度

Table 5. Gap-filling bonding strength of liquefied Japanese cedar-based PU resins

異氰酸酯	NCO (OH+COOH)	膠合強度 (MPa)		
		常態	溫水浸水	反覆煮沸浸水
Desmodur L	1.2	3.85±1.79	4.38±2.36	1.52±0.68
Desmodur L	1.5	8.67±2.72	7.48±2.91	6.06±3.42
Desmodur L	1.8	8.31±3.75	5.19±2.13	3.51±1.17
Desmodur N	1.2	3.91±0.57	1.13±0.33	0.20±0.07
Desmodur N	1.5	5.98±1.99	1.82±0.50	0.57±0.37
Desmodur N	1.8	8.90±2.02	2.74±0.73	0.98±0.47

為原料者則發生在 300-400°C；然不同 NCO/(OH+COOH) 莫耳比所製作 PU 樹脂則呈現相似之熱裂解行為。將 PU 樹脂應用於填縫膠合時，隨 NCO/(OH+COOH) 莫耳比增加，其常態膠合強度亦增加，其中以 Desmodur L 為原料，並採用莫耳比1.5者具有最佳之溫水浸水及反覆煮沸浸水膠合強度。

五、參考文獻

- 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、林孟萱 (2009) 多元醇液化木材製作聚胺基甲酸酯薄膜之力學性質。林產工業 28(3): 167-176。
- 李文昭、張嘉方 (2004) 多元醇液化杉木在聚胺基甲酸酯發泡體製造之應用。中華林學季刊 37(1): 111-119。
- 阮幼梅、李文昭 (2007) 柳杉心材及邊材之多元醇液化及其在硬質 PU 發泡體製造之應用。中華林學季刊 40(3): 417-431。
- 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製造聚胺基甲酸酯 (PU) 發泡體之影響。林業研究季刊 30(4): 65-70。
- 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.
- Gao, L. L., Y. H. Liu, H. Lei, H. Peng and R. Ruan (2010) Preparation of semirigid polyurethane foam with liquefied bamboo residues. J. Appl. Polym. Sci. 116: 1694-1699.
- Juhaida M. F., M. T. Paridah, M. M. Hilmi, Z. Sarani, H. Jalaluddin, and A.R. Mohamad Zaki (2010) Liquefaction of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) core for wood laminating adhesive. Bioresource Technol. 101: 1355-1360.
- Kunaver M., S. Medved, N. Čuk, E. Jasiukaityt?, I. Poljanšek and T. Strnad (2010) Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system. Bioresource Technol. 101: 1361-1368.
- 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.
- 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. Bioresource Technol. 74: 151-157.
- Lee, S. H., T. Ohkita and Y. Teramoto (2005) Polyol recovery from biomass-based polyurethane foam. J. Appl. Polym. Sci. 95: 975-980.
- 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.
- 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.
- Ravey, M. and E. M. Pearce (1997) Flexible polyurethane foam. 1. Thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam. J. Appl. Polym. Sci. 63: 47-74.
- 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.
- Tohmura, S. I., G. Y. Li and T. F. Qin (2005) Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* 98: 791-795.
- Wang, T., L. Zhang, D. Li, J. Yin, S. Wu and Z. Mao (2008) Mechanical properties of polyurethane foams prepared from liquefied corn stover with PAPI. *Bioresource Technol.* 99: 2265-2268.
- Yao, Y., M. Yoshioka and N. Shiraishi (1996) Water-absorbing polyurethane foam from liquefied starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 60: 1939-1949.
- 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.

