

研究報告

含液化木質素水性PU樹脂之膠合及塗裝性能

胡銘珊¹ 宋憶青² 李文昭^{1,*}

【摘要】本研究將脫鹼木質素以聚乙二醇/丙三醇混合液為溶劑，鹽酸為催化劑進行液化處理，並以此液化木質素 (Liquefied lignin; LL) 取代部分聚四甲基醚二醇 (Polytetramethylene ether glycol; PTMG) 而應用於水性聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resins; PU) 製備，合成時採行預聚合，其中LL/PTMG之-OH/-OH莫耳比設定為0/10、3/7、4/6、5/5，所得水性PU樹脂評估其樹脂液及薄膜性質，並探討其做為膠合劑及塗料應用之可行性。由試驗結果顯示，水性PU樹脂屬於剪切致稀型之非牛頓流體 (擬塑性流體)，隨LL添加比例增加，其樹脂液之黏度提高，粒徑增大，乾燥薄膜之彈性模數提高，但拉伸強度及破壞伸長率則降低；含LL之水性PU樹脂可應用於木材/木材及木材/無孔性之膠合，並以LL/PTMG之-OH/-OH莫耳比4/6者有最佳之膠合性能；將此水性PU樹脂應用於塗裝時，其塗膜之抗彎曲性良好，隨LL添加比例增加，塗膜硬度提高，但耐磨耗性及附著性則降低。

【關鍵詞】木質素、水性聚胺基甲酸酯樹脂、多元醇液化木質素、膠合、塗裝。

Research paper

Adhesion and Coating Performances of waterborne polyurethane resins containing liquefied lignin

Ming-Shan Hu¹ Y-Ching Sung² Wen-Jau Lee^{1,*}

【Abstract】In this study, dealkaline lignin was liquefied in polyethylene glycol/glycerol cosolvent with hydrochloric acid as a catalyst. The waterborne polyurethane resins (PU) were prepared with a prepolymer mixing process and part of the polytetramethylene ether glycol (PTMG) was replaced with liquefied lignin (LL). The molar ratios of -OH/-OH for LL and PTMG was set as 0/10, 3/7, 4/6 and 5/5. The properties of resin solution and dry film of waterborne PU resins were evaluated as well as the feasibility of using them as adhesives and coatings were investigated. The result shows that the waterborne PU resins were non-Newtonian fluids with the behavior of shear-thinning (Pseudoplastic fluid). Increasing the rate of LL in waterborne PU resins, the viscosity and the particle diameter of liquid resins, and the elastic modulus of

1. 國立中興大學森林學系，台中，台灣。

Department of Forestry, National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan.

2. 紡織產業綜合研究所原料及紗線部高分子材料組，土城，台灣。

Department of Raw Materials and Yarn Formation, Polymer Materials Section, Taiwan Textile Research Institute, Tucheng, Taiwan.

* 通訊作者，402台中市南區國光路250號

Corresponding author, 250, Kuo Kuang Rd., Taichung 40227, Taiwan.

email: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

dried films increased. However, the tensile strength and elongation at break decreased. Waterborne PU resins containing LL can be used for gluing wood to wood and wood to nonporous materials. It had the best gluing performance for that prepared with the -OH/-OH molar ratio of LL/PTMG as 4/6. All of the waterborne PU resins showed good bending resistance when used as coatings. The hardness of coatings increased, but the abrasion resistance and adhesion decreased as the rate of LL increasing.

【Key words】 Adhesion, Coating, Lignin, Polyhydric alcohol liquefied lignin, Waterborne polyurethane resins.

一、前言

PU 樹脂係指分子結構中具有胺酯 (Urethane; -NHCOO-) 之高分子聚合物，主要由含-OH之多元醇與含-NCO之異氰酸酯化合物反應而得，藉由不同種類之多元醇、異氰酸酯、添加劑選擇及各組成分配合比設定可賦與PU 樹脂多元化的性質，目前被廣泛應用在膠合劑、塗料、纖維、薄膜、成型物、彈性體、泡棉等各類產品製造(Hirtz & Uhlig, 1985)。

由於石油資源日益短缺，如何利用具備再生性特質之天然資源取代化石原料而應用於PU樹脂製備為各國努力之目標。Desai *et al.* (2003) 利用馬鈴薯澱粉及轉酯化天然油為原料合成聚酯系多元醇，再將其與2,4-甲苯二異氰酸酯(Toluene 2,4-diisocyanate; TDI)之加成物混合調配PU樹脂，其結果指出此天然物所製備PU樹脂之膠合性能優於市售膠合劑；Somani *et al.* (2003) 比較蓖麻油為基質之聚酯系多元醇與芳香族及脂肪族異氰酸酯所製備PU樹脂之膠合性能，其結果指出，採用芳香族異氰酸酯為原料者有較佳之剪斷膠合強度，且優於市售木材膠合劑；Gagnon *et al.* (2004) 利用樹皮熱裂解油取代30-40%的PMDI (Polymethylene diphenyl diisocyanate) 而應用於非甲醛系粒片板製造，並指出所製造粒片板可符合ASTM 1037-96a之性能要求。黃金城及劉正字 (1989) 利用桐油製備油變性PU樹脂塗料，並認為此塗料適用於木材塗裝；盧崑宗及林詩翎 (2006) 則利用蓖麻種子油與鄰苯二甲酸酐及丙三醇反應製備不同油長醇酸樹脂，再將其與不同種類

異氰酸酯調配PU樹脂塗料。

溶劑液化為將固態之木質材料全量轉換成液態的有效處理程序，以多元醇為溶劑之液化產物可做為PU樹脂製備之原料，Hassan and Shukry (2008) 指出液化木材之羥價在200 KOH mg/g以上，此羥價值適合與異氰酸酯混合調配PU樹脂；Tohmura *et al.* (2005) 曾利用聚乙二醇液化柳杉與PMDI 反應製備PU樹脂膠合劑，結果顯示其膠合強度符合日本農林規格之標準；Lee and Lin (2008) 則指出聚乙二醇液化相思樹及杉木與Desmodur L (TDI與三羥甲基丙烷之加成物) 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；鄭彥宇等人 (2009) 則指出多元醇液化木材所調配之PU樹脂可做為塗料使用。

由於環境衛生與生態環境保護的意識抬頭，以水為分散相之水性PU樹脂漸取代溶劑型PU樹脂，水性PU樹脂具備無毒性、不易燃性、對環境友善等優點，而將生物質材料導入水性PU樹脂製備則可使其具備綠色環保材料之特質。Ciobanu *et al.* (2004) 指出木質素可加入聚乙二醇己二酯(Polyethyleneadipate; PEA)、乙二醇和MDI之混合物中而製作含生物質之PU樹脂薄膜；Cao *et al.* (2003) 將澱粉與TDI、聚酯系多元醇共同反應合成水性PU樹脂，其研究指出澱粉添加量20%時可有效提高PU樹脂薄膜之拉伸強度；Lu *et al.* (2005) 指出利用油菜籽油(Rapeseed oil)與異佛爾酮二異氰酸酯(Isophorone diisocyanate; IPDI)合成之水性PU樹脂，添加塑化澱粉(Plasticized starch)做為改質

劑可提高其薄膜之機械性質。然目前尚未見利用多元醇液化木質材料製備水性PU樹脂之相關研究，本研究將利用多元醇液化木質素取代部分聚四甲基醚二醇而應用於水性PU樹脂合成，並探討此含木質素之水性PU樹脂應用於膠合及塗裝之性能。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

脫鹼木質素(Dealkaline-lignin; DAL; 日本東京化成公司，試藥級)、聚乙二醇(Polyethylene glycol; PEG-400; $\overline{M}_n=400$; 片山試藥株式會社)、丙三醇(Glycerol; Choneye Pure Chemicals)、鹽酸(Hydrochloric acid; HCl; 聯工試藥)、氫氧化鈉(Sodium hydroxide; NaOH; Shimakyu's Pure Chemicals)、二氧六圓(1,4-Dioxane; Tedia Company)、聚四甲基醚二醇(Polytetramethylene ether glycol; PTMG; $\overline{M}_n=2000$; 台塑旭彈性纖維股份有限公司)、二羥甲基丙酸(Dimethylolpropionic acid; DMPA; 景明化工股份有限公司)、異佛爾酮二異氰酸酯(Isophorone diisocyanate; IPDI; 聚豪企業有限公司)、二甲基乙醯胺(Dimethyl acetamide; DMAc; Choneye Pure Chemicals)、三乙胺(Triethylamine; TEA; Tedia company)、乙二胺(Ethylenediamine; EDA; Choneye Pure Chemicals)、蒸餾水。性能測定用基材包含硬槭木(*Acer spp.*; Maple)、PVC塑膠、橡膠、壓克力、玻璃板、大理石、鋁板、布料、不銹鋼

板、烤漆板。

(二) 木質素液化處理

以重量比9/1之PEG-400/丙三醇混合液為溶劑，液化溶劑重10%之HCl為催化劑，液化藥劑/木質素重量比2/1，木質素液化處理時以110°C加熱60 min，冷卻後以二氧六圓稀釋，NaOH_(aq)調整pH至中性，過濾去殘渣，減壓濃縮去二氧六圓，所得液化木質素殘渣率0%，黏度2426 cps，不揮發分78.5%，經價260.9 mg KOH/g，以下簡稱LL。

(三) 含液化木質素水性PU樹脂合成

水性PU樹脂合成採預聚合法(Prepolymer process)，以PTMG、LL、DMPA為多元醇原料，IPDI為異氰酸酯原料，TEA為中和劑，EDA為鏈延長劑，預聚合階段設定多元醇之-OH與異氰酸酯之-NCO官能基莫耳比1.0/1.6，其中LL/PTMG之-OH/-OH莫耳比為設定為0/10、3/7、4/6、5/5，DMPA/(LL+PTMG)之-OH/-OH莫耳比為1.5/1，合成時各成分重量百分率如表1。先取計算量經乾燥脫水之LL/PTMG於1000 mL玻璃反應瓶，加入計算量DMPA及IPDI，氮氣環境下以溫度80°C進行預聚合反應，至NCO含量達理論值，將溫度調整至50°C，加入計算量TEA進行中和反應30 min，並將計算量水分次滴入反應系統中進行轉水化反應，至水添加完畢，加入計算量EDA進行鏈延長反應30 min，設定EDA與IPDI當量比0.6/1.6，合成樹脂預定濃度30%。

表 1 水性PU樹脂合成時各組成物之重量百分率

Table 1 Weight percentage of various compositions used in preparing waterborne PU resins

樹脂種類	LL /PTMG (-OH/-OH) ¹	組成物重量百分率 (%)							
		PTMG	LL	DMPA	DMAc	IPDI	TEA	EDA	H ₂ O
PU	0/10	18.2	0.0	1.9	3.7	8.1	1.1	0.7	66.3
PU-3	3/7	14.9	1.4	2.1	4.3	9.5	1.3	0.8	65.7
PU-4	4/6	13.5	1.9	2.3	4.5	10.0	1.4	0.9	65.5
PU-5	5/5	12.0	2.6	2.4	4.7	10.6	1.5	1.0	65.2

¹ 液化木質素與PTMG之OH基莫耳比

(四) 水性PU樹脂性質測定

- 1.外觀：取約10 mL試料於樣品瓶中，觀察其外觀。
- 2.固形分：取約0.2 g樹脂樣品於鋁箔皿，並以 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 電熱烘箱加熱至恆重，由乾燥樹脂重與原試料重計算固形分。
- 3.黏度：以Brookfield DV-E單一圓筒迴轉式黏度儀(Viscometer)於樣品溫度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 條件下測定之，單位cps。
- 4.流變特性：測定儀器及方式同黏度測定，測定時設定轉速為20、30、50、60和100 rpm，另固定轉速為100 rpm，測定試料樣品之黏度經時變化。
- 5.表面張力：將溶液樹脂置於樣品盤內，以表面張力計(Tensionmeter; FACE CBVP-A3)於樣品溫度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 條件下測定之，重複測試數3次，單位dyne/cm。
- 6.接觸角：以接觸角測定儀(Contact angle meter; FACE CA-D)進行測定，測定基材包含木材、玻璃、大理石、壓克力板、鋁板、布、硬質PVC塑膠、橡膠，重複測試數3次。
- 7.粒徑分析：將水性PU樹脂液以一倍量去離子水稀釋，測定時採用儀器為動態光散射分析儀(Dynamic light scattering; DLS; Malvern Zetasizer Nano-ZS)。

(五) 水性PU樹脂薄膜之拉伸性質

取各條件水性PU樹脂約8.5 g於直徑9.5 cm之玻璃培養皿中，於室溫下靜置一星期使乾燥，隨後以 90°C 烘箱加熱1 h使完全乾燥，乾膜厚度0.2 mm。將樹脂薄膜依ASTM 638標準裁切成I型之拉伸試驗片，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之拉伸速度下測試。

(六) 水性PU樹脂之膠合性能

膠合試驗包含壓縮剪斷及拉伸剪斷膠合試驗，前者以長度、寬度、厚度分別為3.5 cm、2.5 cm、1.0 cm之木塊及壓克力板為膠合試材，採同質材料膠合，後者以長度及寬分別為6.0 cm及3.0 cm之木片、布料及PVC薄膜為

膠合試材，其厚度分別為2.5 mm、0.16 mm、0.44 mm，採異質材料膠合，佈膠時採雙面佈膠，每一膠合層佈膠量 200 g/m^2 ，以冷壓鉗加壓，壓力 15 kgf/cm^2 ，加壓時間為24 h，膠合強度測試時以萬能強度試驗機施以壓縮或拉伸載重，前者膠合剪斷面積 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ，載重速度 1 mm/min ，後者膠合剪斷面積 $25 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ ，載重速度為 2 mm/min ，剪斷膠合強度(MPa) = 破壞載重(N)/剪斷面積(mm^2)，測試樣品重複數為5。

(七) 水性PU樹脂之塗裝性能

- 1.塗裝作業：採用塗裝基材包含木材、玻璃板、不銹鋼板、烤漆板，將水性PU樹脂以噴槍進行噴塗，噴塗量 300 g/m^2 ，塗裝試片採自然乾燥。
- 2.塗膜性質：塗膜抗彎曲性採用烤漆板塗裝試片，以圓柱形鋼軸試驗法(Cylinder Mandrels)進行測試，以塗膜表面產生剝裂時之鋼軸直徑為抗彎曲性指標；耐磨 耗性採用不銹鋼板塗裝試片，以Taber型耐磨試驗機進行測試，磨輪型號為CS-10，設定載重500 g，旋轉次數1000轉，計算塗膜之磨耗減量(mg)；硬度試驗依照DIN 53157標準，採用玻璃塗裝試片，以König擺錘硬度儀進行測試，測定時擺錘重200 g，壓入鋼球直徑5 mm，硬度單位為秒；附著性試驗採用木材塗裝試片，採方格試驗法，以切割刀於塗膜表面割畫出間距1 mm之縱橫垂直線各11條，使在 1 cm^2 內含有100個小方格之棋盤目狀，再以透明膠帶黏上，隨即用力撕下，由塗裝面棋盤目之傷痕狀態，依CNS 10756標準以評價點數10點(每一目均無剝落現象)至0點(剝落面積為全正方形面積65%以上)區分6等級評估其塗膜附著性。

三、結果與討論

(一) 水性PU樹脂之性質

圖1為不同LL/PTMG莫耳比所合成水性PU樹脂之外觀，其中未添加LL者為白色透明液體，而添加LL者則為深棕色液體。

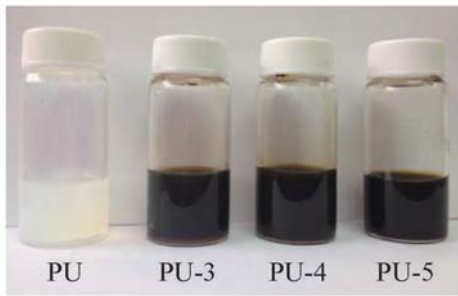


圖1 不同LL/PTMG莫耳比水性PU樹脂液之外觀。

Fig. 1 Appearance of waterborne PU resins prepared with various LL/PTMG molar ratios.

本研究水性PU樹脂合成時設定樹脂固形分含量30%，表2為不同條件水性PU樹脂之性質，由表顯示，未添加LL之對照組水性PU樹脂之黏度為19.3 cps，粒徑44 nm，而隨LL添加量增加其樹脂液之黏度提高，粒徑增大；由於LL為木質素在多元醇溶劑中以HCl為催化劑經加熱反應所得，其組成除溶劑多元醇外，並包含不同降解(Degradation)及分解(Decomposition)程度之木質素及其衍生物

(Kobayashi *et al.*, 2005)，其中部份組成物結構中可能具備兩個以上之OH基，此將導致樹脂化過程產生局部三次元網狀結構，並使水性PU樹脂黏度提高，粒徑增大。

表面張力為液體本身向內凝聚的能力，表面張力大小與樹脂液之濕潤性、滲透性成反比，表面張力較小者對多孔性材之滲透性較大，膠合時若樹脂液之滲透過度，則會使膠合層留存的膠量不足而造成欠膠現象，並使膠合強度降低，然表面張力過大，則此液體對固體之親合力較低，濕潤性較小，此可能造成膠合材之佈膠困難；由表2可知PU及PU-3表面張力分別為37.4 dyne/cm及37.6 dyne/cm，而PU-4及PU-5為40-41 dyne/cm。液滴在固體表面之接觸角大小可判定液體對基材表面之濕潤性，由表可知，未添加LL之水性PU樹脂對玻璃有最大之接觸角，對木材和PVC橡膠則較小；添加LL之水性PU樹脂則隨LL添加量增加，其對木材、塑膠、橡膠、壓克力、大理石、鋁板的接觸角皆有提高的趨勢，顯示其濕潤性降低，而對玻璃之接觸角則隨LL添加量增加而減小；而以布為基材均迅速擴散滲透而無法進行接觸角測定。

表2 不同LL/PTMG莫耳比水性PU樹脂之性質

Table 2 Properties of waterborne PU resins prepared with various LL/PTMG molar ratios

樹脂種類	LL / PTMG (-OH/-OH) ¹	黏度 ² (cps)	粒徑 (nm)	表面張力 ² (dyne/cm)	接觸角 (°)						
					木材	PVC 塑膠	橡膠	壓克力	玻璃	大理石	鋁板
PU	0/10	19.3	44	37.4	39	38	64	51	67	53	54
PU-3	3/7	18.7	88	37.6	37	47	90	51	67	52	52
PU-4	4/6	35.9	194	40.7	31	52	87	51	55	64	48
PU-5	5/5	67.1	246	40.0	44	51	91	52	59	57	55

¹ LL與PTMG之-OH基莫耳比。

² 測試樣品固形分30%，溫度25°C。

(二) 不同條件水性PU樹脂之流變特性

圖2為水性PU樹脂液之黏度與剪切速率之關係圖，由圖可知各合成樹脂之黏度均隨剪切

速率提高而降低，顯示水性PU樹脂屬於非牛頓流體之擬塑性流體(Pseudoplastic)，在較大之剪切速率下將破壞樹脂液之分子排列結構，並

使凝聚的分子鏈分散或提高其順向性而導致黏度降低，故具備剪切致稀之特性。圖3為各水性PU樹脂液之黏度與剪切時間之關係圖，由結果顯示其黏度與剪切時間無關。

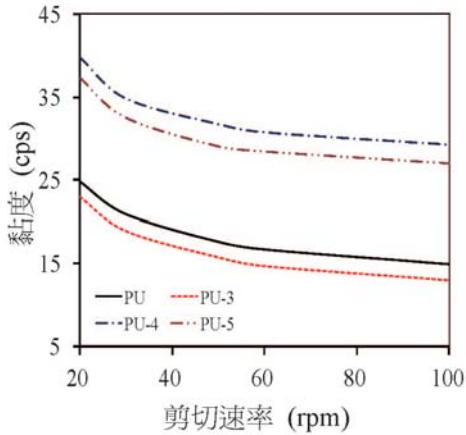


圖 2 不同LL/PTMG莫耳比水性PU樹脂黏度與剪切速率關係圖。

Fig. 2 Relationship between viscosity and shear rate of waterborne PU resins prepared with various LL/PTMG molar ratios.

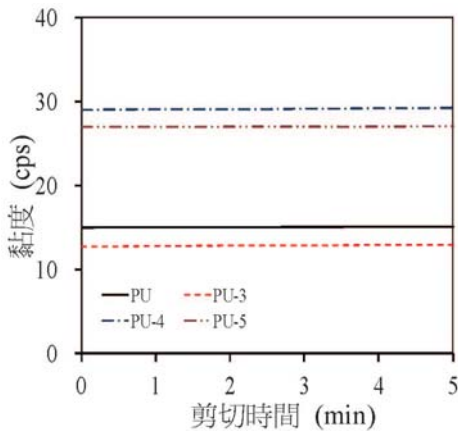


圖 3 不同LL/PTMG莫耳比水性PU樹脂黏度與及剪切時間之關係圖；剪切速率100 rpm。

Fig. 3 Relationship between viscosity and shearing time of waterborne PU resins prepared with various LL/PTMG molar ratios; shear rate: 100 rpm.

(三) PU樹脂薄膜之拉伸性質

圖4為不同條件水性PU樹脂薄膜之應力-應變圖，圖中未添加LL之對照組水性PU樹脂具備較大韌性，其破壞應力及拉伸變形量較大，然彈性模數較低，而添加LL之水性PU樹脂者則隨LL添加比例提高，其破壞應力及拉伸變形量降低，但彈性模數提高，此可能因木質素之苯環結構，可提供PU樹脂分子鏈較大之剛性 (Zhang and Huang, 2001)，然木質素可能存在之多官能性可能在線狀之PU樹脂分子鏈形成部分側鏈結構，此側掛分子團將增加PU樹脂分子鏈之距離，致其分子間引力較小，機械強度降低。

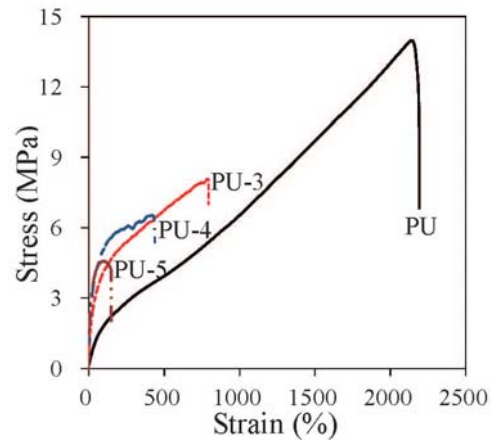


圖4 不同LL/PTMG莫耳比水性PU樹脂薄膜之應力-應變圖。

Fig. 4 Stress-strain curves of waterborne PU films prepared with various LL/PTMG molar ratios.

(四) 不同條件水性PU樹脂之膠合性能

表3為不同條件水性PU樹脂之膠合性能，對照組水性PU樹脂應用於硬木木材-木材膠合時，其壓縮剪斷膠合強度為6.68 MPa，可達CNS 11031號「結構用集成材」標準中對第4類樹種6.6 MPa之要求，而LL/PTMG莫耳比4/6之PU-4則可達第2類樹種8.4 MPa之要求，此可能因其樹脂液對木材之親合力較佳(接觸角較小)

所致；然應用於壓克力-壓克力之膠合時之膠合強度偏低，其壓縮剪斷膠合強度僅介於0.2-0.4 MPa之間，此可能水性PU樹脂為溶劑揮發硬化，而壓克力為無孔隙材料，膠合層之水分不易散失而影響連續之乾燥薄膜形成所致。另以木板為基材，布及PVC塑膠膜為貼面材料進行膠合試驗，由表可知，水性PU樹脂應用於木材-PVC塑膠膜之貼面膠合時，在拉伸剪斷膠合試驗過程中其破壞均為PVC塑膠膜之拉伸

斷裂，顯示水性PU樹脂對此兩種異質材間具備良好之膠合性能，其膠合強度大於PVC塑膠膜本身的強度；而將其應用於木材-布料之貼面膠合時，其中以對照組水性PU樹脂做為膠合劑者，拉伸剪斷膠合強度為0.64 MPa，以PU-4做為膠合劑者為0.68 MPa。上述結果可知，水性PU樹脂可應用於木材膠合，並可應用於木材與無孔性異質材間之膠合，並以LL/PTMG之莫耳比4/6之PU-4具備最佳之膠合性能。

表3不同LL/PTMG莫耳比水性PU樹脂之膠合強度

Table 3 Bonding strength of waterborne PU resins prepared with various LL/PTMG molar ratios

樹脂種類	LL /PTMG (-OH/-OH)	壓縮剪斷膠合強度 (MPa)		拉伸剪斷膠合強度 (MPa)	
		木材	壓克力	木材-布	木材-PVC ¹
PU	0/10	6.68 ± 1.05	0.22 ± 0.09	0.64 ± 0.12	-
PU-3	3/7	4.89 ± 0.66	0.33 ± 0.14	0.51 ± 0.14	-
PU-4	4/6	8.94 ± 2.90	0.27 ± 0.14	0.68 ± 0.03	-
PU-5	5/5	3.12 ± 0.51	0.24 ± 0.03	0.45 ± 0.30	-

¹ 斷裂發生在PVC薄膜

(五) 不同條件水性PU樹脂之塗膜性質

前述添加LL之水性PU樹脂雖呈現深棕色，而圖5經此水性PU樹脂塗裝之木材其紋理仍清晰可見，並可賦予塗膜較深色澤，且隨LL添加量比例提高，其塗膜之色澤提高。又前述PU樹脂薄膜之拉伸試驗顯示，添加LL所合成水性PU樹脂之剛性提高，破壞應力及破壞伸長率降低，表4進一步分析其塗佈於基材後之塗膜性能，由表顯示，各水性PU樹脂之塗膜在最小鋼軸號數(直徑2 mm)之測試條件下均未發生塗膜破壞現象，顯示其塗膜抗彎曲性良好，而各塗裝材之塗膜硬度隨LL添加量增加而提高；然塗膜之耐磨耗性及附著性則降低，其耐磨耗試驗之重量損失增加，附著性試驗之評價點數降低，此可能因添加LL者其塗膜較硬脆所致。又各不同條件水性PU樹脂塗膜具備良好抗彎曲性，顯示其塗膜具備足夠之韌性，且

對烤漆板附著性良好，但對木材進行之附著性試驗則隨LL添加量增加而降低，顯示其附著性仍受水性PU樹脂之組成分所影響。

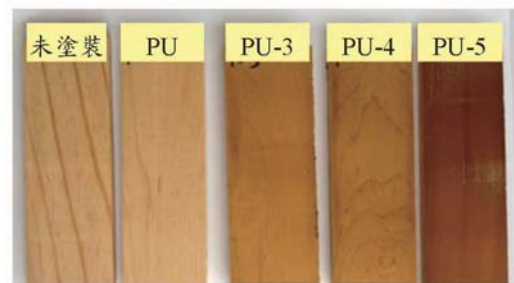


圖5 不同LL/PTMG莫耳比水性PU樹脂塗裝木材之外觀。

Fig. 5 Appearance of wood coated with waterborne PU resins prepared with various LL/PTMG molar ratios.

表4 不同LL/PTMG莫耳比水性PU樹脂之塗膜性質

Table 4 Properties of coating films of waterborne PU resins prepared with various LL/PTMG molar ratios

樹脂種類	LL/PTMG (-OH/-OH)	抗彎性 (mm)	硬度 (sec)	耐磨性 (g/1000轉)	附著性
PU	0/10	2	42	0.0008	10
PU-3	3/7	2	54	0.0018	6
PU-4	4/6	2	55	0.0042	8
PU-5	5/5	2	83	0.0094	4

四、結論

本研究以LL取代部分PTMG而應用於水性PU樹脂合成，由試驗結果可知，添加LL之水性PU樹脂呈現深棕色，其樹脂液屬於剪切致稀型之非牛頓流體，而隨LL取代量增加，所合成水性PU樹脂液之黏度提高，粒徑增大，對木材、塑膠、橡膠、壓克力、大理石、鋁板之濕潤性降低，對玻璃之濕潤性則提高；各不同條件水性PU樹脂均可乾燥成膜，其中添加LL者之樹脂薄膜呈現較硬脆之特性，且隨LL添加量增加，樹脂薄膜之剛性提高，拉伸強度及破壞伸長率則降低；含LL之水性PU樹脂可應用於木材/木材及木材/無孔性異質材之膠合，並以LL/PTMG莫耳比4/6者有最佳之膠合性能；含LL之水性PU樹脂應用於塗裝時，其塗膜之抗彎曲性良好，隨LL添加量增加，其塗膜硬度提高，但耐磨耗性及附著性則降低。

五、致謝

本研究承蒙行政院農委會林務局經費補助(101農科-13.4.4-務-e1)，特此申謝。

六、參考文獻

黃金城、劉正字 (1989) 桐油製造油變性聚脲酯塗料之研究。中華林學季刊 22(4)：79-93。

鄭彥宇、張國峻、李文昭 (2009) 多元醇液化柳杉製備聚胺基甲酸酯樹脂塗料。林業研究季刊 31：69-78。

盧崑宗、林詩翎 (2006) 蓖麻油變性醇酸樹脂之油長與聚異氰酸酯種類樹脂對PU性質之影響。林業研究季刊 28(1)：63-78。

Cao, X., Zhang, L., Yang, G., Huang, J., & Wang, Y. (2003) Structure-properties relationship of starch/waterborne polyurethane composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3325-3332.

Ciobanu, C., Ungureanu, M., Ighat, L., Ungureanu, D., & Popa, V. I. (2004) Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. *Industrial Crops and Products*, 20, 231-241.

Desai, S. D., Patel, J. V., & Sinha, V. K. (2003) Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesive*, 23, 393-399.

Gagnon, M., Roy, C., & Riedl, B. (2004) Adhesives made from isocyanates and pyrolysis oils for wood composites. *Holzforschung*, 58, 400-407.

Hassan, E., & Shukry, N. (2008) Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Industrial Crops and Products*, 27, 33-38.

Hirtz, R., & Uhlig, K. (1985) Polyurethanes and their market. In G. Oertel (Ed), *Polyurethane handbook: chemistry, raw materials*,

processing, application, properties. Hanser Publishers, New York, pp.1-6.

Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M., & Tomita, B. (2005) Effect of Ozone treatment of wood on its liquefaction. *Journal Wood Science*, 51, 348-356.

Lee, W. J., & Lin, M. S. (2008) Preparation and application of polyurethane adhesives made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 23-31.

Lu, Y., Tighzert, L., Berzon, F., & Rondot, S. (2005) Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Carbohydrate Polymers*,

61, 174-182.

Somani, K. P., Kansara, S. S., Patel, N. K., & Rakshit, A. K. (2003) Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 23, 269-275.

Tohmura, S. I., Li, G.Y., & Qin, T.F. (2005) Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 791-795.

Zhang, L., & Huang, J. (2001) Effects of nitrolignin on mechanical properties of polyurethane-nitrolignin films. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 1213-1219.

