

研究報告

環氧樹脂與含液化木材聚胺基甲酸酯樹脂之反應性及其硬化摻合樹脂之性質

楊彞綱¹ 陳彥君¹ 李文昭^{1*}

【摘要】本研究以重量混合比65/35之聚乙二醇/液化木材 (Liquefied wood; LW) 為多元醇原料，異氟爾酮二異氰酸酯為異氰酸酯原料，乙二胺/1,4-丁二醇為鏈延長劑合成具備NCO、NH及OH末端基之含液化木材聚胺基甲酸酯 (LW contained polyurethane resins; LWPU)；另以雙酚A與環氧氯丙烷反應合成雙酚A型環氧樹脂 (Epoxy resin; ER)，並將ER樹脂與LWPU以重量比10/1混合調配ER/NCO-LWPU、ER/NH-LWPU及ER/OH-LWPU三種摻合樹脂，探討ER/LWPU摻合樹脂之反應性及其硬化樹脂之機械性質、熱性質。由結果得知，ER樹脂可與LWPU發生架橋反應，其中以ER/NCO-LWPU有較高反應性。而添加三乙基四胺 (TETA) 為架橋劑時，ER/LWPU摻合樹脂之高分子化主要透過ER之環氧基與架橋劑之胺基進行開環聚合。三種ER/LWPU硬化摻合樹脂之機械強度比較，ER/NCO-LWPU有較大之彎曲強度，較低之彈性模數。DMA熱分析結果顯示，ER/NH-LWPU及ER/OH-LWPU硬化摻合樹脂內部存在兩相結構，而ER/NCO-LWPU則為同質結構，且其阻尼值波峰出現在較高溫度側。TGA熱分析結果顯示ER/LWPU硬化摻合樹脂之熱裂解包含四個溫度階段，起始熱裂解溫度發生在264~272°C，其中ER/NH-LWPU之熱抵抗性優於其他兩種摻合樹脂。

【關鍵詞】摻合樹脂、環氧樹脂、液化木材、聚胺基甲酸酯樹脂、熱性質。

Research Paper

The reactivity of epoxy resin with liquefied wood contained polyurethane resin and properties of their cured blended resins

Yi-Gang Yang¹ Yen-Chun Chen¹ Wen-Jau Lee^{1*}

【Abstract】 In this study, polyethylene glycol/liquefied wood (LW) with a weight ratio of 65/35, isophorone diisocyanate and ethylenediamine/1,4-butanediol were used as the polyol, isocyanate and chain extender, respectively, to synthesize LW contained polyurethane resins (LWPU) with NCO, NH and OH end group. On the other hand, epoxy resin (ER) was synthesized by reacting bisphenol A with epichlorohydrin. The blended resins, named ER/NCO-LWPU, ER/NH-LWPU and ER/OH-LWPU were prepared by

1. 國立中興大學森林學系

Department of Forestry, National Chung Hsing University

* 通訊作者，40227台中市南區興大路145號

Corresponding author. 145 Xingda Rd., South Dist., Taichung City 40227, Taiwan

Email: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

mixing ER and LWPU with a weight ratio of 10/1. The reactivity of the ER/LWPU blended resins and the mechanical and thermal properties of their cured resins were investigated. The results show that the crosslinking reaction can occur between ER and LWPU. Among which, ER/NCO-LWPU has the highest reactivity. When the triethylenetetramine (TETA) is added as a crosslinking agent, the polymerization of ER/LWPU blended resins is mainly through the ring-opening polymerization between epoxide groups of the ER and amine groups of the crosslinking reagent. Comparison of the mechanical strength of different ER/LWPU blended resins, ER/NCO-LWPU has greater bending strength and lower elastic modulus than others. The result of DMA shows that a two-phase structure existed in ER/NH-LWPU and ER/OH-LWPU cured resins, while ER/NCO-LWPU has a homogeneous structure with the damping peak appearing at the higher temperature side. The result of TGA shows that the thermal degradation of ER/LWPU cured blended resins consists of four temperature stages. The initial thermal degradation occurred at temperature between 264°C and 272°C. The thermal resistance of ER/NH-LWPU is better than that of the other two blended resins.

【Key words】 blended resin; epoxy resin; liquefied wood; polyurethane resin; thermal properties.

一、前言

環氧樹脂 (Epoxy resin; ER) 為工業應用上最重要的合成樹脂之一，除做為汽車製造業、航太工業、建築產業、木材加工業之膠合劑及塗料外，並做為高分子複合材、絕緣材、半導體及晶元產業之包埋封裝材等用途 (Goulding 2003)。ER樹脂化學結構中含有高反應活性之環氧基，可利用含活性氫之化合物為架橋劑進行開環聚合而形成三次元網狀高分子，然硬化ER樹脂有架橋密度高，性質硬脆之缺點，若能賦與硬化環氧樹脂韌性，則可進一步拓展其應用範圍。熱塑型聚胺基甲酸酯樹脂 (Thermoplastic polyurethane resin; TPU) 乃利用過量的二異氰酸酯與二元醇反應形成末端帶有NCO基之預聚合樹脂，再透過低分子量之二胺類或二醇類為鏈延長劑可形成末端為胺基或醇基之長鏈狀結構PU樹脂。Harani et al. (1998) 曾指出在ER樹脂中導入TPU樹脂可使兩種樹脂形成互穿網狀高分子結構 (Interpenetrating polymer network structure)，此提供ER樹脂較佳之韌性。Hsieh & Han (1990) 則認為PU樹脂所採用多元醇之鏈長及接枝結構將影響其對ER樹脂之改質效能。Wang et al. (2011) 在ER樹脂中添加不同比例PU樹脂，其結果指出

此摻合樹脂之拉伸強度隨PU樹脂比例提高而降低，但衝擊強度、阻尼能力及熱安定性則提高。

由於ER樹脂之環氧基具備高反應活性，將ER樹脂與不同末端基之TPU樹脂混合時，ER樹脂之環氧基可進一步與TPU樹脂末端之OH基、NH基或NCO反應，並可與TPU樹脂結構中胺酯之二級胺反應 (Tanaka & Bauer 1988)。若導入之TPU樹脂具備NCO末端基，則此NCO基亦可與ER樹脂結構之OH基反應 (Harani et al. 1998; Raymond & Bui 1998; Bakar et al. 2013)。Wang & Chen (1995) 在ER樹脂中添加具備OH、NH₂、COOH末端之PU樹脂，其結果指出含OH末端之PU對ER樹脂之機械性質有最佳改善效果。楊彞綱&李文昭 (2017) 將ER樹脂與含NCO、NH及OH末端基之PU樹脂混合調配摻合樹脂，其結果指出添加ER樹脂重10%之NCO-PU可提高ER樹脂之彎曲強度，而添加NH-PU及OH-PU者則降低。

利用可再生性生質物取代化石原料為當今材料發展的重要課題，溶劑液化處理為將生質物由固態轉換成液態的有效方法，目前最常採用的液化溶劑有多元醇及酚兩大類，

經液化後之生質物可做為合成樹脂製備之原料 (Pan 2011)。Yao et al. (1995) 曾利用聚乙二醇液化之木材為多元醇原料製作硬質PU發泡體，其結果指出此發泡體之機械性質和市售PU發泡體相當。李文昭&張嘉方 (2004; 2007) 則利用不同分子量PEG為溶劑所液化之杉木與不同種類異氰酸酯混合製作PU發泡體，其結果指出採用分子量400之PEG為溶劑有較佳之液化效果，而採用聚二苯甲烷二異氰酸酯 (Polydiphenylmethane diisocyanate; PMDI) 為異氰酸酯原料則有較佳之發泡效果。吳曉旋等人 (2008) 則指出界面活性劑種類及添加量將影響所製作發泡體之孔隙結構。多元醇液化木材除應用於發泡體製作外，Lee & Lin (2008) 指出LW為基質之PU樹脂可做為常溫硬化之木材膠合劑，高毓斌&李文昭 (2011) 則進一步指出此膠合劑具備填縫性能。鄭彥宇等人 (2009) 則認為此PU樹脂可做為木材塗料，並具備良好的塗膜性質。胡銘珊等人 (2014) 則利用液化木質素為多元醇原料與異氰酸酯反應合成水性PU樹脂，並指出此樹脂可做為木材膠合劑及塗料。周珊沂&李文昭 (2016) 則指出在液化木材與聚四甲基醚二醇之官能基莫耳比6/4條件下所合成水性PU樹脂有最佳的薄膜耐溶劑重量保留、拉伸強度及模數。高毓斌等人 (2015) 則指出此多元醇液化柳杉亦可應用於熱塑型PU樹脂合成，楊彞綱等人 (2016b) 則利用鏈延長劑選擇而獲得不同末端基之熱塑型PU樹脂合成。

本研究前報曾將含NCO、NH及OH末端基之PU樹脂加入ER樹脂，由反應性分析顯示ER樹脂之環氧基可與PU樹脂之末端基發生架橋反應，並可藉由PU樹脂之導入而改變ER樹脂之性質 (楊彞綱&李文昭 2017)。本研究則進一步利用液化柳杉為多元醇原料合成不同末端基PU樹脂，並探討ER樹脂與此液化柳杉為基質PU樹脂反應性，及其硬化摻合樹脂之機械及熱性質。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

柳杉 (*Cryptomeria japonica* Don.; Japanese cedar)，採自國立台灣大學實驗林，溪頭營林區第3林班、樹齡為43年生，將柳杉幹材經除去樹皮後，全株裁切成木條，搗切成粒片，磨切成木粉，並經105°C乾燥脫水後備用。化學原料包含聚乙二醇 (Polyethylene glycol; PEG; Mn=400)、丙三醇 (Glycerol)、硫酸 (Sulfuric acid)、二氧六圓 (1,4-Dioxane)、氫氧化鉀 (Potassium hydroxide; KOH)、乙醇 (Ethanol)、雙酚A (Bisphenol A)、環氧氯丙烷 (Epichlorohydrin)、氫氧化鈉 (Sodium hydroxide; NaOH)、苯 (Benzene)、三乙基四胺 (Triethylenetetramine; TETA)、異氟爾酮二異氰酸酯 (Isophorone diisocyanate; IPDI)、丙酮 (Acetone)、二月桂酸二丁基錫 (Dibutyltin dilaurate; DBTDL)、1,4-丁二醇 (1,4-Butanediol; 1,4-BD)、乙二胺 (Ethylendiamine; EDA)。

(二) 柳杉木材之液化處理

以重量比9/1之PEG/丙三醇為液化溶劑，液化溶劑重3%硫酸為催化劑，液化溶劑與柳杉木粉重量比3/1。取定量液化溶劑及催化劑於500 mL四口圓底反應瓶，加熱至130°C，隨後將計算量柳杉木粉分次加入，至木粉添加完畢，將反應溫度升至150°C，並維持溫度反應60 min。冷卻後，以二氧六圓稀釋，以KOH乙醇溶液調整至中性，以Advantec纖維濾紙過濾去除未反應殘渣及硫酸鉀，以減壓濃縮去除二氧六圓及水分 (楊彞綱等 2016b)。所得液化木材 (Liquefied wood; LW) 經價314 mg KOH/g、黏度1300 cps、重量平均分子量為2447。

(三) ER樹脂合成

取5莫耳環氧氯丙烷與1雙酚A於500 mL四口圓底反應瓶，將反應物加熱至110°C，以蠕動馬達逐漸滴入1莫耳NaOH_(40% aq)，控制滴入速度使在4 h添加完畢，持溫再反應1 h。將反應液冷卻，以過濾法去除樹脂液中生成之氯化

鈉，以減壓蒸餾除去水及未反應之環氧氯丙烷。隨後加入100 mL苯使溶解樹脂，並使殘留之氯化鈉再沉澱，並過濾之，再行減壓蒸餾去除苯 (楊彞綱等 2016a)。所得ER樹脂黏度1370 cps，環氧當量284 g/eq，重量平均分子量600。

(四) 不同末端基LWPU樹脂合成

採二階段聚合法，以重量混合比65/35之PEG-400/LW為多元醇原料，IPDI為異氰酸酯原料，設定NCO/OH官能基莫耳數比為1.6/1，反應物重0.1%之DBTDL為催化劑，以丙酮為溶劑調整反應物濃度為50%。取計算量IPDI及丙酮於500 mL四口圓底反應瓶，加熱至迴流溫度，將計算量PEG及DBTDL由分液漏斗逐漸滴入反應瓶，並於氮氣環境下反應至NCO含量達理論值。隨後以分液漏斗分別滴入0.7 mole之1,4-BD及EDA進行第二階段鏈延長反應，至無NCO基之殘留 (楊彞綱等 2016b)。其中未添加鏈延長劑者以NCO-LWPU代表，而添加1,4-BD及EDA為鏈延長劑者分別以OH-LWPU及NH-LWPU代表。

(五) ER/LWPU摻合樹脂之反應性分析

將ER樹脂和LWPU樹脂以重量比100/10混和均勻，取約2 mg試料於測定用樣品鋁盤，密封，精稱，以熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter; DSC; Perkin-Elmer DSC-7) 採用動態熱掃描模式進行分析。測定溫度範圍30~250°C，升溫速度10°C/min，加熱槽內部氣流為氮氣，紀錄熱掃描過程之熱流變化。另於混合樹脂中添加TETA為架橋劑，添加量設定為胺當量/環氧當量比1/1，同前述方法進行硬化性分析。

(六) ER/LWPU摻合樹脂成型物製作

取重量比100/10之ER樹脂與LWPU混合均勻，隨後添加胺當量/環氧當量比1/1之TETA為架橋劑，將混合樹脂倒入10 × 1 × 0.4 cm之成型模具，先於常溫放置2 h，隨後分別以100°C、110°C、120°C依序加熱1 h、2 h、3 h使完全硬化。

(七) ER/LWPU硬化摻合樹脂之性質分析

彎曲強度測定時採用三點中央載重，使用儀器為Shimadzu EZ Tester強度試驗機，試片規格8 × 1 × 0.4 cm³，測定時跨距6 cm，載重速度2 mm/min，試片數量為5重複。彎曲強度 (MPa) = $(1.5 \times P \times L)/(b \times h^2)$ ，彈性模數 (MPa) = $(\Delta P \times L^3)/(4 \times \Delta y \times b \times h^3)$ ；其中P為破壞載重，L為跨距，b及h分別為試片寬度及厚度， ΔP 為比例限界內上限荷重與下限荷重之差， Δy 為 ΔP 對應之彎曲變形量。硬化摻合樹脂粘彈性分析時採用儀器Perkin-Elmer 8000動態熱機械分析儀 (Dynamic mechanical analyzer; DMA)，試片規格5 × 1 × 0.4 cm³，測定時採雙懸臂彎曲 (Dual cantilever bending) 檢測模式，設定頻率1 Hz，升溫速率2°C/min，測定溫度範圍-50~160°C。熱安定性分析時採用儀器Perkin-Elmer Pyris 1熱重分析儀 (Thermogravimetry analyzer; TGA)，取約5 mg樣品於白金樣品盤，精稱之，測定環境為氮氣，升溫速率10°C/min，測定溫度範圍50~750°C。

三、結果與討論

(一) ER/LWPU摻合樹脂之DSC熱分析

ER樹脂具備高反應活性之環氧基，可與含活性氫之化合物反應。楊彞綱&李文昭 (2017) 曾指出ER樹脂可與含NCO、NH及OH末端基之PU樹脂發生架橋反應，且其中以NCO-PU與ER樹脂之反應性大於NH-PU及OH-PU。圖1為未添加架橋劑條件下，ER樹脂與不同末端基LWPU混合物之DSC熱分析圖，由圖可見混合LWPU之ER樹脂在熱掃描過程均出現放熱峰，顯示三種末端基LWPU皆可與ER樹脂發生架橋反應。其中混合NCO-LWPU者在熱掃描初期即呈現放熱現象，並在熱掃描過程出現兩個明顯放熱峰，顯示此摻合樹脂在加熱過程發生兩階段之架橋反應。由於ER/NCO-LWPU除藉由ER樹脂之環氧基與LWPU之NCO末端基或胺酯結構之二級胺反應外 (Tanaka & Bauer

1988; Harani et al. 1998) , NCO-LWPU高反應性之NCO末端基亦可與ER樹脂結構中之OH反應 (Raymond & Bui 1998; Bakar et al. 2013) , 故推測低溫側放熱峰主要為LWPU之NCO末端基與ER樹脂之OH基反應所造成, 而高溫側之放熱峰則為ER樹脂之環氧基與LWPU之NCO基與及二級胺基發生反應所形成。

而混合NH-LWPU及OH-LWPU者在加熱初期出現吸熱現象, 此現象推測為長鏈狀LWPU高分子之熱活動, 在加熱溫度約達130°C時, 其熱流曲線開始轉變成放熱現象, 顯示在未添加架橋劑條件下, ER樹脂之環氧基與LWPU末端之NH及OH須較高溫度始能進行其架橋連結反應。NH-LWPU及OH-LWPU比較, 混合OH-LWPU者僅出現一個放熱峰, 而混合NH-LWPU者則出現兩個放熱峰。此可能因OH-LWPU合成時以1,4-BD為鏈延長劑, 其分子鏈結構較單純, 主要由胺酯構成其硬鏈段。而NH-LWPU以EDA為鏈延長劑, 其分子鏈同時具備胺酯與尿素結構, 其中尿素結構將使LWPU分子鏈間之氫鍵引力較大 (Delpech & Coutinho 2000) , 並較易形成硬鏈段基團 (Hard domain) , 此聚集之分子團限制LWPU分子鏈在受熱時之熱活動性, 並影響其與環氧基反應之機會, 並使各個LWPU分子鏈與環氧基之反應機會不一致, 並呈現兩階段之架橋反應放熱峰。

表1為三種摻合樹脂架橋反應之放熱峰分

表1. 未添加架橋劑ER/LWPU摻合樹脂之DSC熱分析參數。

Table 1. DSC analysis parameters of ER/LWPU blended resins without crosslinking agent.

樹脂種類 ¹	第一放熱峰 ²			第二放熱峰 ²		
	Onset (°C)	Peak (°C)	ΔH (J/g)	Onset (°C)	Peak (°C)	ΔH (J/g)
ER/NH-LWPU	131	143	-1.0	180	208	-10.6
ER/OH-LWPU	131	206	-28.9	-	-	-
ER/NCO-LWPU	76	137	-11.9	181	219	-15.4

¹ ER/LWPU重量比100/10。

² Onset、Peak及ΔH分別為起始反應溫度、最快速反應溫度及反應放熱量。

析參數, 其中混合NH-LWPU及OH-LWPU之ER樹脂起始架橋反應發生在131°C, 而混合NCO-LWPU者則發生在76°C。ER/NH-LWPU及ER/NCO-LWPU第二階段架橋反應之起始溫度則分別為180°C及181°C, 而三種摻合樹脂最快速反應之波峰溫度在206~219°C, 此結果顯示在未添加架橋劑條件下, ER/LWPU須藉由高溫促進其架橋反應。而ER/NH-LWPU、ER/OH-LWPU及ER/NCO-LWPU三種摻合樹脂整體架橋反應之總釋出熱量則分別為11.6 J/g、28.9 J/g及27.3 J/g。

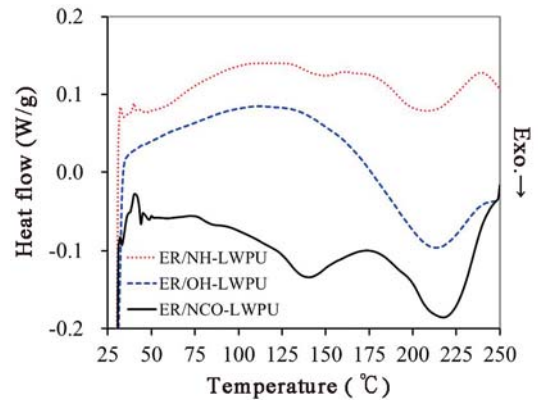


圖1. ER/LWPU摻合樹脂之DSC熱分析圖(重量比100/10, 未添加架橋劑)。

Figure 1. DSC thermograms of ER/LWPU blended resins (weight ratio 100/10 without crosslinking agent).

TETA為雙酚A型ER樹脂常溫硬化常用之架橋劑，前述在未添加架橋劑條件下，ER樹脂與LWPU之架橋反應則須在高溫下進行。而康甄玲等人 (2016) 曾指出將ER樹脂與TETA在當量比1/1混合條件下，在常溫環境所需膠化時間為21 min。圖2為添加TETA為架橋劑之Epoxy/LWPU摻合樹脂之DSC熱分析圖，由圖顯示三種摻合樹脂在熱掃描初期即出現一個強烈放熱峰，由此結果可推測添加TETA為架橋劑之ER/LWPU摻合樹脂之高分子化反應主要為ER之環氧基透過TETA之胺基進行開環聚合。表2為三種摻合樹脂放熱峰之分析參數，其中以ER/NH-LWPU之反應熱較大，顯示其熱掃描過程進行較多之架橋反應，此乃因NH-LWPU為含一級胺末端基之LWPU，此胺基較易與ER樹脂之環氧基反應而參與架橋反應，故有較大之反應放熱量。而ER/NCO-LWPU最快速反應之Peak溫度及反應終止之End溫度均偏向高溫側，此可能因NCO-LWPU為未經鏈延長反應預聚合樹脂，其分子量較小 (楊彞綱等 2016b)，此導致混合後之摻合樹脂之黏度較低，熱活動較佳，摻合樹脂在分子化過程中較慢形成膠化態，故使反應持續進行至較高溫側。然其反應放熱量較小，前述未添加架橋劑

之DSC分析指出，NCO-LWPU與ER樹脂有較佳之反應性，在實際操作中，ER/NCO-LWPU摻合樹脂在添加TETA後之攪拌混合過程即出現放熱現象，顯示在進行DSC分析前此摻合樹脂已發生部分架橋反應，並導致在DSC熱分析過程所計算之放熱量較小，此現象與楊彞綱 & 李文昭 (2017) 就ER樹脂與不同末端基PU樹脂調配之摻合樹脂所得結果相似。

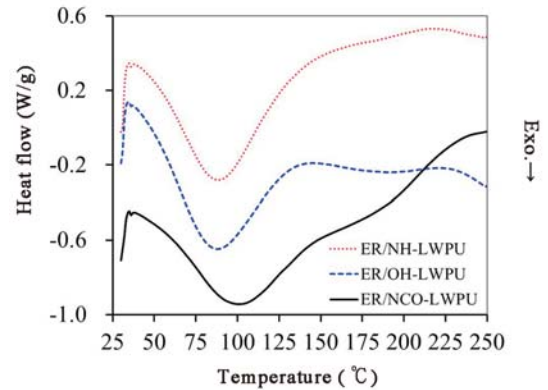


圖2. 含架橋劑TETA之ER/LWPU摻合樹脂之DSC熱分析圖(重量比100/10)。

Figure 2. DSC thermograms of ER/LWPU blended resins containing crosslinking agent TETA (weight ratio 100/10).

表2. 含架橋劑TETA之ER/LWPU摻合樹脂之DSC熱分析參數。

Table 2. DSC analysis parameters of ER/LWPU blended resins containing crosslinking agent.

樹脂種類 ¹	Peak ² (°C)	End ² (°C)	ΔH^2 (J/g)
ER/NH-LWPU	88	132	-168.4
ER/OH-LWPU	86	130	-124.3
ER/NCO-LWPU	95	141	-93.4

¹ ER/LWPU重量比100/10。

² Peak、End及 ΔH 分別為最快速反應溫度、結束反應溫度及反應放熱量。

(二) ER/LWPU硬化摻合樹脂之彎曲強度

本研究進一步將ER樹脂與LWPU以重量比100/10混合，並添加TETA為架橋劑製作硬化樹脂成型物，由試驗觀測得知其破壞為試片

瞬間斷裂，顯示硬化摻合樹脂為一脆性材料。表3為不同組成條件ER/LWPU硬化摻合樹脂之彎曲強度及彈性模數，其中ER/NCO-LWPU有較大之彎曲強度，較低之彈性模數，顯示其硬

化摻合樹脂具備較大之韌性，此可能因混合NCO-LWPU者除利用環氧基與TETA進行高分子化之架橋反應外，NCO-LWPU之NCO基亦可與環氧樹脂之二級羥基進行反應而形成同質共聚合結構體，並藉由PU之長鏈狀結構提供較佳之韌性，使其在載重時可吸收較多之外力能量，延遲破壞發生時機，因此提高其彎曲強度，然將LWPU導入ER結構中將降低其硬化樹脂之架橋密度，進而使彈性模數下降。前述DSC熱分析指出含NH-LWPU及OH-LWPU之ER樹脂在添加TETA為架橋劑條件下，其摻合樹脂之高分子化反應主要為ER樹脂之環氧基

與TETA之胺基進行開環聚合，亦即ER樹脂與LWPU之分子結構間主要形成不具備化學鍵結之物理性互穿結構，故其硬化摻合樹脂之彎曲強度較低。楊彞綱&李文昭 (2017) 亦曾指出混合NH-PU及OH-PU將降低ER樹脂之彎曲強度及彈性模數。而ER/NH-LWPU與ER/OH-LWPU比較，前者有較大之彎曲強度及彈性模數，此可能如前述DSC分析結果所述，NH-LWPU之分子鏈中同時具備胺酯與尿素結構，其中尿素結構將使LWPU分子鏈間之氫鍵引力較大，並較易形成硬鏈段基團，進而提供ER/NH-LWPU較高之機械性能。

表3. 含架橋劑TETA之Epoxy/LWPU硬化摻合樹脂之彎曲性質。

Table 3. Bending properties of cured epoxy/LWPU blended resins containing crosslinking agent.

樹脂種類 ¹	彎曲強度 (MPa)	彈性模數 (MPa)
ER	10.06 ± 0.17	1911 ± 61
ER/NH-LWPU	9.82 ± 2.52	1445 ± 281
ER/OH-LWPU	8.46 ± 3.75	1234 ± 263
ER/NCO-LWPU	10.12 ± 3.80	1062 ± 320

¹ ER/LWPU重量比100/10，含架橋劑TETA。

(三) ER/LWPU硬化摻合樹脂之DMA分析

圖3為ER/LWPU硬化摻合樹脂之DMA熱分析圖，圖3 (A) 為三種硬化摻合樹脂之儲存模數與溫度之關係，在低溫時以ER/NH-LWPU有較高之儲存模數，ER/NCO-LWPU則較低，然三種摻合樹脂在加熱至50°C以上皆出現儲存模數急速降低之現象，顯示隨溫度提高，硬化樹脂結構中架橋節點間之分子鏈將發生自由轉動，並使其內部自由體積增大，進而導致其儲存模數降低 (Laza et al. 2005)。

圖3 (B) 則為其阻尼值 ($\tan \delta$) 與溫度之關係，其溫度約25°C至150°C之間其阻尼值形成一個波峰，顯示其相轉移主要發生在此溫度區域。其中混合NCO-LWPU者此阻尼值波峰在較高溫側，顯示ER/NCO-LWPU摻合樹脂之熱活動性較低。而ER/NH-LWPU及ER/OH-LWPU

兩種摻合樹脂比較，混合NH-LWPU者此阻尼值波峰在較高溫側，波峰高度則較低，此乃因NH-LWPU以EDA為鏈延長劑，其分子鏈中含有較高比例之尿素結構，並使其存在較強之分子鏈間氫鍵引力，進而限制PU樹脂分子鏈之熱活動性 (Yen et al. 2003; Delpech & Coutinho 2000)。

另由-30°C至25°C溫域之放大圖可知，ER/OH-LWPU及ER/NH-LWPU分別在約-20°C及-5°C出現另一個較小之阻尼值波峰，顯示其硬化摻合樹脂中存在兩相結構，此低溫側之阻尼值波峰為摻合樹脂中LWPU之熱活動所造成。然混合NCO-LWPU者則未出現此低溫側之阻尼值波峰，前述DSC分析指出NCO-LWPU之NCO基易與ER樹脂之二級羥基反應，並使NCO-LWPU與ER樹脂間發生架橋連結而形成

同質結構體 (Homogeneous structure)，此結果限制LWPU分子鏈之熱活動，故未出現低溫側之阻尼值波峰，並使其主結構之阻尼值向高溫側偏移。

表4則為三種摻合樹脂阻尼值波峰之分析結果，由表顯示其阻尼值波峰高度在0.85~0.90之間，其中混合OH-LWPU者起始相轉移之Onset溫度、最高峰之Peak溫度及相轉移結束

之End溫度均較低，顯示混合OH-LWPU摻合樹脂之分子結構具備較高之熱活動敏感性，而其較寬廣之相轉移溫度範圍 (Range) 則顯示其分子結構之均質性較低，此一可能造成前述ER/OH-LWPU彎曲強度較低之原因。混合NCO-LWPU者則有較高之Peak溫度及較窄之相轉移溫度範圍，顯示其分子結構具備較高之均質性，較低之熱活動性。

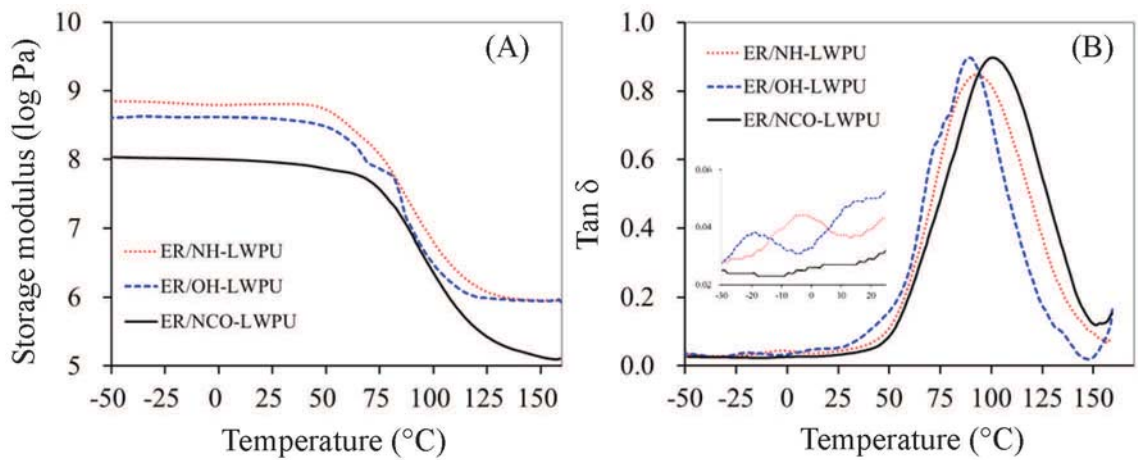


圖3. 含架橋劑TETA之ER/LWPU硬化摻合樹脂之DMA圖(ER/LWPU重量比100/10；(A)及(B)分別為儲存模數及阻尼值)。

Figure 3. DMA curves of cured ER/LWPU blended resins containing crosslinking agent TETA (ER/LWPU weight ratio 100/10; (A) and (B) are storage modulus and damping value, respectively).

表4. 含架橋劑TETA之ER/LWPU硬化摻合樹脂之阻尼值波峰分析參數。

Table 4. Analysis parameters of the damping peak of cured ER/LWPU blended resins containing crosslinking agent TETA.

樹脂種類 ¹	Onset ² (°C)	Peak ² (°C)	End ² (°C)	Range ² (°C)	Peak height ²
ER/NH-LWPU	51	93	156	105	0.85
ER/OH-LWPU	31	89	143	112	0.90
ER/NCO-LWPU	52	101	146	94	0.90

¹ ER/LWPU重量比100/10。

² Onset、Peak及End分別為波峰起始溫度、最高峰溫度及結束溫度，Range為波峰溫度範圍，Peak height為波峰高度。

(四) ER/LWPU硬化摻合樹脂之TGA分析

楊彞綱等人 (2016a) 曾指出ER樹脂之熱裂解可區分為四個溫度階段，其重量損失主要發生在300~450°C，此溫度範圍之熱重損失可達75%。楊彞綱等人 (2016b) 另指出PU樹脂之熱裂解則主要發生在250~350°C。圖4為三種ER/LWPU硬化摻合樹脂之TGA熱分析圖，由圖4 (A) 亦可將其熱裂解區分為四個溫度階段，由圖4 (B) 可知第一階段具有最快速之熱裂解重量損失速率，此階段主要為PU樹脂之熱裂解及硬化ER樹脂中-OH、-CH₃、-CH₂-等結構之熱裂解破壞所造成之重量損失 (Liu et al. 2007)。表5則為各階段熱裂解之相關分析參數，其中第一階段起始熱裂解溫度約發生在264~272°C，三種硬化摻合樹脂在此階段有相似之熱裂解行為，惟ER/NH-LWPU之熱重曲線在較高溫側，且其起始熱裂解之Onset溫度

及最快速熱裂解之Peak溫度較高，顯示其熱抵抗性優於其他兩種摻合樹脂。第二階段熱裂解起始發生在溫度約300~340°C，此階段主要為硬化樹脂中C-O-C大量發生熱裂解所造成之重量損失 (Liu et al. 2007)。其中ER/NCO-LWPU此階段起始熱裂解溫度較低，但持續進行至較高溫，並造成較大之重量損失，此乃因NCO-LWPU之NCO基較易與ER樹脂發生架橋反應，此降低其在第一階段熱裂解之重量損失，並於較高溫之第二階段發生熱裂解所致。而加熱至約410°C以上時熱裂解之重量損失趨於緩和，此階段之重量損失在4.7%以下，推測在此溫度範圍硬化樹脂已炭化而形成多環炭結構 (吳秋昌&李文昭 2009)。然在約480°C以上之更高溫域再次出現較明顯之重量損失速率，推測為炭化結構持續脫氫造成之重量損失。而加熱至750°C之焦炭率僅約0.1~0.3%。

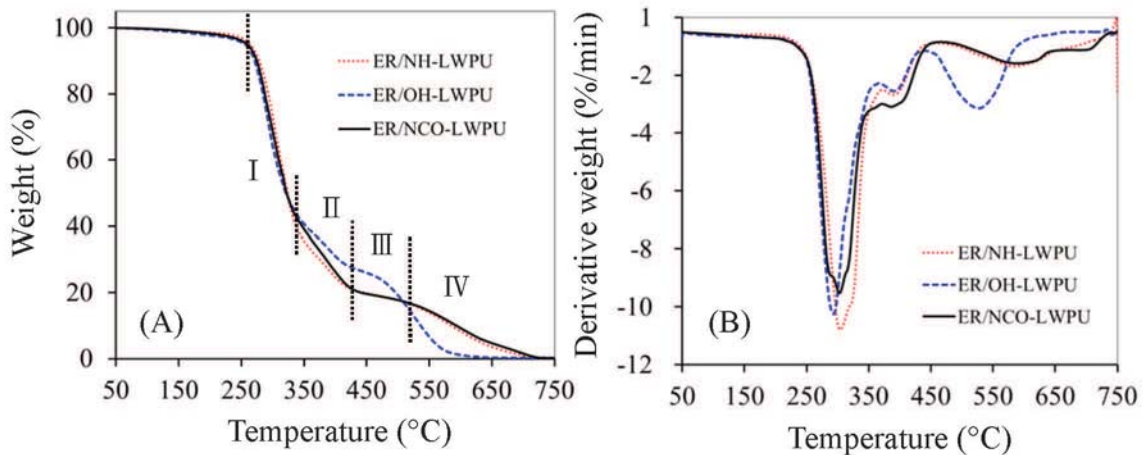


圖4. 含架橋劑TETA之ER/LWPU硬化摻合樹脂之TGA圖(ER/LWPU重量比100/10；(A)及(B)分別為TG圖及DTG圖)。

Figure 4. TGA curves of cured ER/LWPU blended resins containing crosslinking agent TETA (ER/LWPU weight ratio 100/10; (A) and (B) are TG and DTG figures, respectively).

表5. 含架橋劑TETA之ER/LWPU硬化摻合樹脂之TGA分析參數。

Table 5. TGA analysis parameters of cured ER/LWPU blended resins containing crosslinking agent TETA.

樹脂種類 ¹	I ²				II		III		IV		焦炭率 (%) (750°C)
	Onset (°C)	Peak (°C)	W.L. (%)	P.H. (%/min)	Onset (°C)	W.L. (%)	Onset (°C)	W.L. (%)	Onset (°C)	W.L. (%)	
ER/NH-LWPU	272	304	60.6	10.3	338	15.9	416	3.7	514	17.4	0.3
ER/OH-LWPU	264	293	52.3	9.8	329	15.4	410	4.7	477	23.9	0.2
ER/NCO-LWPU	267	303	53.9	9.0	301	23.0	423	3.5	525	16.9	0.1

¹ ER/LWPU重量比100/10。

² Onset及Peak分別為起始熱裂解及最快速熱裂解溫度，W.L. (Weight loss) 為重量損失率，P.H. (Peak height) 為最快速熱裂解速率。

四、結論

本研究以重量比65/35之PEG-400/LW為多元醇原料，IPDI為異氰酸酯原料，1,4-BD及EDA為鏈延長劑合成具備NCO、NH及OH末端基之LWPU樹脂，以雙酚A與環氧氯丙烷反應合成ER樹脂，探討ER樹脂與LWPU樹脂之反應性及其硬化摻合樹脂之機械性質及熱性質。由結果得知，三種末端基LWPU皆可與ER樹脂發生架橋反應，其中以ER/NCO-LWPU有較高反應性，此摻合樹脂除利用環氧基與LWPU之NCO基及胺酯之二級胺反應外，LWPU之NCO基亦可與ER樹脂之OH反應。而添加架橋劑TETA之ER/LWPU摻合樹脂之高分子化主要為ER樹脂之環氧基與TETA進行開環聚合。三種ER/LWPU硬化摻合樹脂之機械強度比較，ER/NCO-LWPU有較大之彎曲強度，較低之彈性模數。DMA熱分析結果顯示，三種硬化摻合樹脂在加熱至50°C以上皆出現儲存模數急速降低之相轉移現象，其中ER/NCO-LWPU之阻尼值波峰出現在較高溫側，ER/NH-LWPU次之，ER/OH-LWPU則在較低溫側。ER/NH-LWPU及ER/OH-LWPU硬化摻合樹脂內部存在兩相結構，而ER/NCO-LWPU則為同質結構。TGA熱分析結果顯示ER/LWPU硬化摻合樹脂之熱裂解包含四個溫度階段，第一階段起始熱裂解溫度約發生在264~272°C，此階段具有最快速之熱裂解重量損失速率，其中ER/NH-LWPU之熱

抵抗性優於其他兩種摻合樹脂。

五、謝誌

本研究承蒙行政院國科會經費補助 (NSC 104-2313-B-005-029-MY3)，特此申謝。

六、參考文獻

- Bakar M, Hausnerova B, Kostrzewa M (2013) Effect of diisocyanates on the properties and morphology of epoxy/polyurethane interpenetrating polymer networks. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 26:1364-1376.
- Delpech MC, Coutinho FMB (2000) Waterborne anionic polyurethanes poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polymer Testing* 19:939-952.
- Goulding TM (2003) Epoxy resin adhesives. In: Pizzi A, Mittal KL (eds), *Handbook of Adhesive Technology*. Marcel Dekker Inc., New York, pp.823-838.
- Harani H, Fellahi S, Bakar M (1998) Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters. *Journal of Applied Polymer Science* 70:2603-2618.

- Hsieh KH, Han JL (1990) Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy. I. Mechanical behavior. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 28:623-630.
- Laza JM, Vilas JL, Garay MT, Rodríguez M, León LM (2005) Dynamic mechanical properties of epoxy-phenolic mixtures. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43:1548-1555.
- Lee WJ, Lin MS (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.
- Liu Y, Du Z, Zhang C, Li C, Li H (2007) Curing behavior and thermal properties of multifunctional epoxy resin with methylhexahydrophthalic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science* 103:2041-2048.
- Pan H (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15:3454-3463.
- Raymond MP, Bui VT (1998) Epoxy/castor oil graft interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science* 70:1649-1659.
- Tanaka Y, Bauer RS (1988) Curing reactions. In: May CA (ed), *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. Marcel Dekker Inc., New York, pp.285-463.
- Wang HH, Chen JC (1995) Modification and compatibility of epoxy resin with hydroxyl -terminated or amine-terminated polyurethanes. *Polymer Engineering & Science* 35:1468-1475.
- Wang Q, Chen S, Wang T, Zhang X (2011) Damping, thermal, and mechanical properties of polyurethane based on poly(tetramethylene glycol)/epoxy interpenetrating polymer networks: effects of composition and isocyanate index. *Applied Physics A* 104:375-382.
- Yao Y, Yoshioka M, Shiraishi N (1995) Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixture of wood and starch. *Mokuzai Gakkaishi* 41:659-668.
- Yen MS, Chen PY, Tsai HC (2003) Synthesis, properties, and dyeing application of nonionic waterborne polyurethanes with different chain length of ethyldiamines as the chain extender. *Journal of Applied Polymer Science* 90:2824-2833.
- 吳秋昌、李文昭 (2009) 多元醇液化木質材料-環氧樹脂之反應特性及其硬化樹脂之熱性質。林產工業 28(1) : 1-12。
- 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。
- 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。
- 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。
- 周珊沂、李文昭 (2016) 多元醇液化柳杉合成水性聚胺基甲酸酯樹脂之性質。林產工業 35(3) : 163-172。
- 胡銘珊、宋憶青、李文昭 (2014) 含液化木質素水性PU樹脂之膠合及塗裝性能。林業研究季刊 36(3) : 217-226。
- 高毓斌、李文昭 (2011) 多元醇液化柳杉為基質PU樹脂之薄膜性質及填縫膠合性能。林業研究季刊 33(3) : 79-90。
- 高毓斌、陳奕君、李文昭 (2015) 聚四亞甲基醚二醇/液化柳杉製備聚胺基甲酸酯樹脂之

- 性質。林產工業 34(2)：89-100。
- 康甄玲、陳奕君、李文昭 (2016) 硬化劑添加量對環氧樹脂/酚液化柳杉摻合樹脂硬化性及膠合性能之影響。林產工業 35(2)：97-106。
- 楊彝綱、李文昭 (2017) 環氧樹脂與不同末端基聚胺基甲酸酯樹脂之反應性及其硬化摻合樹脂之性質。林產工業 (已接受)
- 楊彝綱、陳奕君、李文昭 (2016a) 架橋硬化劑添加量對雙酚A型及液化木材為基質環氧樹脂硬化性及硬化樹脂性質之影響。中華林學季刊 49(1)：33-48。
- 楊彝綱、陳奕君、李文昭 (2016b) 不同末端基聚胺基甲酸酯樹脂之性質。林產工業 35(3)：153-162。
- 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。