

研究報告

多元醇液化竹材與異氰酸酯所製備聚胺基甲酸酯樹脂之膠化時間及木材膠合強度

周佳儒¹ 李文昭^{1*}

【摘要】本研究將孟宗竹 (*Phyllostachys heterocycla* ; Moso bamboo)、麻竹 (*Denndrocalamus latiflorus* ; Ma bamboo) 及桂竹 (*Phyllostachys makinoi* ; Makino bamboo) 於聚乙二醇/丙三醇混合液中以硫酸為催化劑進行液化處理，所得液化竹材分別與PMDI、Desmodur L及Desmodur N等三種異氰酸酯混合製備聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resins ; PU)。探討不同液化竹材、異氰酸酯及NCO/(OH+COOH) 莫耳比 (R值) 所調配PU樹脂之膠化時間、樹脂薄膜之機械性質及木材膠合強度。試驗結果顯示，液化竹材與異氰酸酯混合之PU樹脂具備常溫硬化性，其中以Desmodur L為異氰酸酯原料者有較適合加工應用之膠化速度，以PMDI為原料者則膠化速度過快而無法提供足夠的可使用時間，以Desmodur N為原料者則反應過慢，然添加催化劑可縮短其膠化時間。異氰酸酯種類及R值為影響PU薄膜拉伸性質之主要因素，以Desmodur L為原料者，其薄膜性質硬脆，拉伸強度及模數較大，破壞變形量則較小；而以Desmodur N為原料者則較為軟韌，其拉伸強度偏低，然在拉伸破壞前可容許較大之變形量；提高PU樹脂調配時之R值可使樹脂薄膜之拉伸強度、模數及破壞變形量增加。將此PU樹脂做為膠合劑而應用於木材膠合時，採用Desmodur L為原料之膠合性能優於採用Desmodur N者。

【關鍵詞】膠化時間、液化竹材、聚胺基甲酸酯樹脂、木材膠合強度。

Research Paper

Gelation time and wood bonding strength of polyurethane resins prepared with polyhydric alcohol liquefied bamboo and isocyanate

Chia-Ju Chou¹ Wen-Jau Lee^{1*}

【Abstract】 *Phyllostachys heterocycla* (Moso bamboo), *Denndrocalamus latiflorus* (Ma bamboo) and *Phyllostachys makinoi* (Makino bamboo) were liquefied in the mixture of polyethylene glycol/glycerol with H₂SO₄ as a catalyst. The liquefied bamboos were blended with three kinds of isocyanate, such as PMDI,

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

Desmodur L and Desmodur N to prepare polyurethane resins (PU). The gelation time, mechanical properties of resin films and wood bonding strength of PU resins that prepared with different liquefied bamboos, isocyanates and NCO/(OH+COOH) molar ratios (R value) were investigated. The results show that PU resins prepared by mixing liquefied bamboo with isocyanate could set under room temperature. Among which, using Desmodur L as the raw material of isocyanate had a gelling speed more suitable for processing than others. However, the gelling speed for that used PMDI as the raw material was too fast to provide a sufficient pot-life. On the other hand, the gelling speed was too slow for that used Desmodur N as the raw material, but its gelation time could be shortened by adding a catalyst. The kind of isocyanate and the R value were the main factors that influenced the tensile properties of PU films. Using Desmodur L as the raw material formed films with the properties of hard and brittle, which had higher tensile strength and modulus but had lower breaking deformation. While used Desmodur N as the raw material, the films were more soft and toughness, which had low tensile strength but allowed a larger amount of deformation before the tensile damage occurred. The tensile strength, modulus and breaking deformation of films could be increased by increasing the R value during the preparation of PU resin. When these PU resins was applied as an adhesive for bonding wood, using Desmodur L as the raw material could provide a better bonding performance than that with Desmodur N.

【Key words】 gelation time; liquefied bamboo; polyurethane resin; wood bonding strength.

一、前言

PU樹脂為分子鏈中具有胺酯 (Urethane ; -NHCOO-) 結構之高分子樹脂，主要由具備OH基之多元醇與含NCO基之異氰酸酯反應而得。PU樹脂之應用非常廣泛，包含膠合劑、塗料、發泡體、彈性體、纖維、合成皮、填縫劑、密封材等諸多領域。而其反應性及樹脂性質則受多元醇、異氰酸酯種類及二者之配合條件所影響 (Kimball 1981; Dollhausen & Warrach 1982; Lay & Cranley 1994)。Seymour & Carraher (1984) 指出聚合物可依其機械性能區分為軟弱型 (Soft and weak)、硬脆型 (Hard and brittle)、軟韌型 (Soft and tough)、硬強型 (Hard and strong) 和硬韌型 (Hard and tough) 等五大類。

溶劑液化處理可有效的將固態木質材料轉換成液態，此液態產物可進一步應用於高分子合成 (Pan 2011)。目前對木質材料進行液化處理所採用的溶劑系統主要有酚及多元醇兩大類，酚液化產物主要應用於酚醛樹脂 (Phenol-formaldehyde resins ; PF) 製備，其中

包含Novolak型PF樹脂 (Alma et al. 1995; Lee et al. 2009 ; 朱建芳&李文昭 2015 ; 謝漢民&李文昭 2015)、Resol型水溶性PF樹脂 (Lee 2003; Lee et al. 2012b)、Resol型醇溶性PF樹脂 (Lee et al. 2012a)。多元醇液化產物則因為含有大量的OH基而大多應用於PU樹脂製造，Yao et al. (1995) 利用聚乙二醇液化之木材與澱粉混合物製作硬質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。Wang & Chen (2007) 利用多元醇液化小麥桿與異氰酸酯反應製作PU發泡體，其結果亦指出所製作發泡體之機械性質與一般之PU發泡體相似，並有較佳之吸水性及生物可降解性。李文昭&張嘉方 (2007a, 2007b) 曾利用多元醇液化杉木及相思樹製作PU發泡體，其結果指出異氰酸酯種類及界面活性劑、發泡劑添加量將影響所製作發泡體之性質。Chen & Lu (2009) 則指出此液化產物所製作PU發泡體之壓縮強度及熱安定性優於單獨採用多元醇為原料者，而提高PU樹脂調配時NCO/OH官能基莫耳比則可改善其熱

安定性。Cinelli et al. (2013) 指出多元醇液化木質素可應用於PU發泡體製作，並可藉由添加劑調控其性質。而Kurimoto et al. (2000, 2001a) 則探討多元醇液化柳杉與PMDI反應所製備PU樹脂薄膜之架橋結構、熱性質、機械性質，其結果指出增加木材組成比例，樹脂薄膜之楊氏模數提高，最大拉伸變形量則降低。Mori (2015) 利用液化木材調配PU樹脂，並添加四乙基矽氧烷形成有機-無機混成PU樹脂，其結果指出無機矽氧結構的導入可改善PU樹脂之熱安定性。

目前亦有將多元醇液化木材所調配PU樹脂應用於木材膠合及塗裝之相關研究，Tohmura et al. (2005) 曾將多元醇液化柳杉與PMDI混合後應用於合板製造，其結果指出所製作板材具備良好的常態膠合強度。李文昭 & 尤昭云 (2007) 曾利用不同分子量聚乙二醇所液化之杉木與異氰酸酯Desmodur L混合調配PU樹脂，其結果指出採用分子量400者有最佳之膠合效果。Lee & Lin (2008) 則利用多元醇液化杉木及相思樹與不同種類異氰酸酯混合調配木材膠合劑，其結果指出此樹脂之膠化性受異氰酸酯種類、混合比及催化劑添加量所影響，其中採用Desmodur L為異氰酸酯原料者有較佳之膠合效果，樹種比較則以液化相思樹優於液化杉木。Juhaida et al. (2010) 利用多元醇液化檳榔與甲苯二異氰酸酯及1,4-丁二醇混合調配木材積層用膠合劑，並指出其具備木材膠合之潛力。Čuk et al. (2011) 將多元醇液化雲杉與三聚氰胺-甲醛樹脂 (Melamine-formaldehyde resin) 及三聚氰胺-尿素-甲醛樹脂 (Melamine-urea-formaldehyde resin) 以重量比30/70混合，並將其應用於粒片板製造，結果指出所製作板材性能可符合德國DIN EN 310及319號標準對木質板材彎曲強度及內聚強度之要求，並可降低所製作板材之甲醛釋出量。Cheumani-Yona (2015) 則指出液化木材可應用於二液型PU樹脂塗料調配。胡銘珊等 (2014) 則將多元醇液化木質素應用於水性PU樹脂合成，並指出此樹脂

可應用於木材膠合及塗裝。

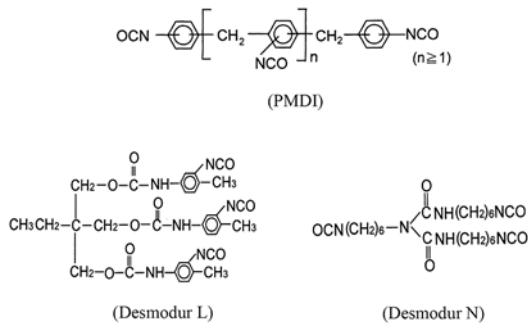
竹材為台灣森林的重要資源，全島竹林地面積約十五萬公頃，占森林總面積之7.24%。竹材具有生長快速，輪伐期短，採收時對林地之破壞小等特點，若能以竹材做為木材之替代產物，則在材料取得及對森林保育均具有正面之意義。竹林經營除可以採收竹筍外，竹材更被廣用於家具、工藝品製作及建築用材，然因塑膠材料發達、工資高漲等原因，造成竹材加工業沒落，並導致竹林荒廢，同時因根系老化造成水土保持之隱憂，如何拓展竹材之多元利用為重要課題。陳奕君等 (2006) 曾利用酚液化孟宗竹材製造Resol型水溶性PF樹脂，並認為此樹脂可應用於合板製造用膠合劑。尤昭云 & 李文昭 (2009) 則將多元醇液化竹材應用於PU發泡體製作。Wu & Lee (2010) 則將液化竹材與雙酚A及環氧氯丙烷共同反應製備環氧樹脂。然將多元醇液化竹材應用於PU樹脂膠合劑則未見相關文獻，故本研究將探討多元醇液化孟宗竹、麻竹和桂竹與不同種類異氰酸酯混合所製備PU樹脂之膠化性，硬化樹脂薄膜之機械性質及將其做為木材膠合劑之可行性。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 木質材料：孟宗竹 (*Phyllostachys heterocycla*; Moso bamboo)、麻竹 (*Dendrocalamus latiflorus*; Ma bamboo)、桂竹 (*Phyllostachys makinoi*; Makino bamboo)，採自南投縣竹山鎮，竹齡約4~5年，液化用試材。台灣赤楊 (*Alnus japonica*; Formosan alder)，市售，膠合用木材。
2. 化學藥品：聚乙二醇 (Polyethylene glycol; PEG; 分子量400)、丙三醇 (Glycerol)、二氧陸圓 (Dioxane)、溴化鉀 (Potassium bromide; KBr)、硫酸 (Sulfuric acid; H_2SO_4)、有機矽氧烷 (Organosiloxane, 矽酮界面活性劑)、二月桂酸二丁基錫 (Dibutyltin dilaurate; DBTDL)。

3. 異氰酸酯：PMDI [4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯 (4,4'-Diphenylmethane diisocyanate; MDI)] 之低聚合物、Desmodur L [甲苯二異氰酸酯 (Toluene diisocyanate; 2,4-TDI) 與三羥甲醇丙烷 (Trimethylol propane) 之加合物 (Adduct)]、Desmodur N [1,6-六亞甲基二異氰酸酯 (Hexamethylene diisocyanate; HDI) 之三量體]，三種異氰酸酯之化學結構如圖示1。



圖示1. 不同種類異氰酸酯之化學結構。

Scheme 1. Chemical structure of different isocyanates.

(二) 竹材之液化處理

將竹材氣乾、裁切、破碎、磨粉，取粒徑通過20-mesh篩網者為液化用試料，以60°C真空烘箱乾燥24 h除去水分。以重量比9/1之聚乙二醇/丙三醇為液化藥劑，液化藥劑重量3%之H₂SO₄為催化劑，液化處理時液化藥劑/竹粉重量比3/1。取定量液化藥劑及催化劑於1000 mL四口圓底玻璃反應瓶中，攪拌並加熱至130°C，隨後將竹粉分次加入反應瓶中，至竹粉添加完畢，將溫度升至150°C反應90 min。

(三) 液化竹材之性質測定

將液化竹材以過濾法測定殘渣率，以135 ± 2°C烘箱加熱乾燥法測定不揮發分，以Brookfield DV-E單一圓筒迴轉式黏度計於25 ± 2°C環境測定粘度，以滴定法測定酸價及羥價。另將液化竹材以二氧陸圓稀釋，G3玻璃濾杯過濾，濾液以真空濃縮機去除二氧陸

圓及未反應多元醇，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之液化木材粉末與KBr使混合均勻，以傅利葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared spectroscopy; FT-IR; Mattson Genesis II FTIR™ Spectrometer) 採用散反射 (Diffuse reflectance) 檢測模式進行結構分析，檢測器為DTGS (Deuterated triglycine sulphate)，測定之光譜範圍為4000~400 cm⁻¹，解析度為4 cm⁻¹，掃描次數為16次 (李文昭&張嘉方2003)。

(四) PU樹脂調配及膠化時間分析

以液化竹材為多元醇原料，PMDI、Desmodur L及Desmodur N為異氰酸酯原料，設定異氰酸酯之NCO與液化竹材之(COOH + OH)之官能基莫耳比(以下簡稱R值)為1.0、1.5及2.0，並以有機矽氧烷為界面活性劑，二月桂酸二丁基錫為催化劑。PU樹脂之膠化時間分析時先稱取計算量之液化竹材、界面活性劑和催化劑，攪拌使均勻混合，隨後加入異氰酸酯，再攪拌使混合均勻，至樹脂液不具備流動性之時間為其膠化時間。

(五) PU樹脂薄膜製作及性質測試

以三種液化竹材為多元醇原料，Desmodur L及Desmodur N為異氰酸酯原料，設定R值為1.0、1.5及2.0，並添加液化竹材重2%之有機矽氧烷為界面活性劑，以Desmodur N為異氰酸酯原料者另添加液化竹材重1%之DBTDL為催化劑。將各成分混合均勻，以施膜器塗佈於鐵氟龍板上，設定濕膜厚度200 μm，將其放置乾燥皿內使乾燥成膜，並以密封袋保存備用。樹脂薄膜依ASTM D 638標準裁切成I型拉伸試驗片，以拉伸試驗機 (Shimadzu EZ Test-500N) 於拉伸速度5 mm/min條件下進行強度測試，並計算其拉伸強度、彈性模數與破壞伸長率，各種條件樹脂薄膜重複測定10片。

(六) PU樹脂之木材膠合試驗

PU樹脂調配條件同前述(五)，佈膠時採雙面佈膠，每一膠合層佈膠量200 g/m²，以冷

壓鉗加壓，加壓壓力1.5 MPa，加壓時間24 h，解壓後放置於室溫3天。依CNS 5809號「黏着劑之抗剪強度測定法 (壓縮負荷法)」標準將膠合木條裁切成膠合剪斷面積2.5 cm × 2.5 cm試驗片，利用萬能強度試驗機以1 mm/min之載重速度測定其壓縮剪斷膠合強度依試片前處理條件測定其常態、耐冷水及耐溫水 (60°C 水浸漬3 h，常溫水在浸漬1 h，濕潤狀態下測定) 之膠合強度，試片重複8片。

三、結果與討論

(一) 液化竹材之性質

本研究將三種竹材以聚乙二醇/丙三醇混合液為藥劑，H₂SO₄為催化劑，於常壓下以150°C加熱90 min進行液化處理。在液化過程中，酸催化劑可將竹材化學組成分之纖維素、

半纖維素和木質素降解為較小的分子結構，而液化藥劑之多元醇則可與降解之竹材組成分反應形成醚鍵結合之衍生物，並使其溶解於液化藥劑中而形成液化竹材。Kurimoto et al. (1999) 認為木材液化過程中最先被液化者主要為木質素，其次為半纖維素和非結晶的纖維素，最後為纖維素的結晶區。表1為三種液化竹材產物之性質，其中仍含有1.0~3.4%未液化之竹材殘渣，而經加熱去除未反應液化溶劑後之不揮發分含量則在65.4~70.6%，此數值大於原竹材在液化系統中所佔有重量比 (24.4%)，顯示部分液化藥劑與竹材之化學組成分產生結合而形成衍生物，故不揮發分大幅提高。三種液化竹材之黏度、酸價及羥價則分別在1657~2240 cps、26.8~33.6 mg-KOH/g、324.8~332.7 mg-KOH/g之間。

表1. 多元醇液化竹材之性質。

Table 1. Properties of liquefied bamboo.

竹材種類	殘渣率 (%)	不揮發分 (%)	黏度 (cps)	酸價 (mg-KOH/g)	羥價 (mg-KOH/g)
孟宗竹	1.0	65.4	1657	33.6	332.0
麻竹	2.0	70.6	1760	29.6	324.8
桂竹	3.4	66.9	2240	26.8	332.7

圖1以孟宗竹為例，比較其液化處理前後之FT-IR光譜圖之變化。由圖可知孟宗竹竹粉在3361cm⁻¹處出現明顯的OH伸縮振動吸收峰，經液化處理後此吸收峰強度明顯降低，顯示孟宗竹中的OH基在液化過程中與液化藥劑反應而減少。而經液化處理後2907cm⁻¹附近屬於C-H和CH₂伸縮振動吸收峰之相對強度則明顯增加，顯示液化過程中PEG/丙三醇與竹材作用而將其導入液化竹材結構中。未經處理的孟宗竹在1735 cm⁻¹出現屬於乙醯基或羧基之C=O之伸縮振動吸收峰，而液化孟宗竹此吸收峰之相對強度提高，推測乃強酸為催化劑之液化處理

過程中，部分纖維素、半纖維素及木質素被降解，並氧化而形成含有醛基之結構 (Kurimoto et al. 2001)。又未處理孟宗竹在1053 cm⁻¹出現木質素苯基丙烷之β-O-4'芳香族烷基醚之C-O-C對稱伸縮振動吸收帶，1124 cm⁻¹為纖維素之醚鍵或其他竹材組成分中脂肪族醚鍵之不對稱C-O-C伸縮振動 (賀孝雍 1989)，液化孟宗竹則此吸收峰消失，並在1105 cm⁻¹處產生一個明顯吸收峰，顯示竹材之化學組成分之醚鍵被破壞，並和多元醇產生新的醚鍵鍵結。

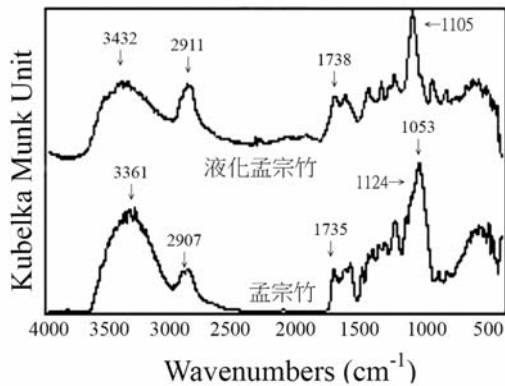


圖1. 孟宗竹及液化孟宗竹之FT-IR光譜圖。

Figure 1. FT-IR spectra of moso bamboo and liquefied moso bamboo.

(二) 液化竹材-異氰酸酯之膠化時間

本研究採用PMDI、Desmodur L及Desmodur N三種異氰酸酯與液化竹材混合調配PU樹脂，其中以PMDI為原料者反應快速，在液化木材與PMDI混合後數分鐘內即發生膠化現象，因此不利於膠合應用。表2為三種液化竹材與Desmodur L在R值1.0、1.5及2.0所調配PU樹脂之膠化時間。在相同R值調配條件下，添加界面活性劑之PU樹脂所需之膠化時間較

未添加者為短，Yao et al. (1996) 曾指出親水性的多元醇液生物質和非親水性的異氰酸酯之混合性不佳，添加界面活性劑可改善兩者間之混合性，並增加其反應性，故膠化時間縮短。而隨R值提高，異氰酸酯添加比例增加，然其膠化時間間延長，此結果與Lee & Lin (2008) 所得結果相似，推測在較大R值條件下，因缺乏足夠液化竹材與異氰酸酯反應，此過量的液態異氰酸酯使混合樹脂長時間呈現黏稠狀，另過量之NCO基將與胺基結構之二級胺作用而形成反應性較低之脲基甲酸酯 (Allophanate)，此結構使進一步架橋反應之立體障礙將更明顯，致使其完成高分子化反應之時間延長 (Kurimoto et al. 2001)。三種液化竹材比較，在各不同條件下均以混合液化孟宗竹者所需之膠化時間較短，而混合液化桂竹者則所需時間較長，此可能受液化竹材之黏度所影響，其中液化孟宗竹之黏度較低，分子活動性較大，故與異氰酸酯有較佳之反應性，而液化桂竹之黏度較高，此將使液化竹材之羥基與異氰酸酯之NCO基發生碰撞而進行架橋聯結反應之能力降低，並導致混合樹脂液膠化所需要之時間較長。

表2. 液化竹材/Desmodur L之膠化時間¹。

Table 2. Gelation time of liquefied bamboo/Desmodur L.

液化竹材	R值 ² (未添加界面活性劑)			R值 ² (添加2%界面活性劑)		
	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0
孟宗竹	112	146	181	103	137	175
麻竹	130	156	185	103	141	174
桂竹	135	175	200	105	154	187

¹ 未添加催化劑；膠化時間單位：min。

² NCO/(OH+COOH) 官能基莫耳數比。

表3為三種液化竹材與Desmodur N所調配PU樹脂之膠化時間，以液化孟宗竹為例，在未添加催化劑條件下，R值1.0、1.5及2.0者其膠化時間分別為450 min、600 min及720 min以

上，此結果顯示Desmodur N與液化竹材之反應性遠低於Desmodur L，此乃因Desmodur L為具備苯環結構之芳香族異氰酸酯，而苯環之共振結構易發生電子轉移而強化NCO活性 (賴耿

陽 1997)。而Desmodur N為脂肪族異氰酸酯，缺乏此苯環之共振效應，故其NCO基之反應性較低，膠化時間較長。然添加催化劑可有效促進Desmodur N與液化木材之反應性，以液化孟宗竹為例，添加0.5%催化劑可使R值1.0、1.5及2.0者之膠化時間縮短為80 min、93 min及153

min。而將催化劑添加量提高至1%，其膠化時間可進一步縮短至20 min、22 min及59 min，考慮其混合PU樹脂液適當之可使用時間 (Pot-life)，故後續膠合試驗採用之催化劑添加量設定為0.5%。而三種液化竹材亦有隨R值提高，其膠化時間延長之趨勢。

表3. 液化竹材/Desmodur N之膠化時間¹。

Table 3. Gelation time of liquefied bamboo/Desmodur N.

液化竹材	催化劑 (%)	R值 ² (添加2%界面活性劑)		
		1.0	1.5	2.0
孟宗竹	0.0	450	600	>720
孟宗竹	0.5	80	93	153
孟宗竹	1.0	20	22	59
麻竹	0.5	83	100	167
桂竹	0.5	92	97	236

¹ 膠化時間單位：min。

² NCO/(OH+COOH)官能基莫耳數比。

(三) PU樹脂薄膜之拉伸性質

圖2為R值1.5條件下，三種液化竹材與Desmodur L及Desmodur N兩種異氰酸酯混合所製作PU樹脂薄膜之載重-變形圖，由圖可知，以Desmodur L為異氰酸酯原料所製作PU樹脂薄膜之性質硬脆，在承受載重時之破壞變形量小，而以Desmodur N為原料者在拉伸破壞之前可發生較大之變形，其薄膜性質較為軟韌。此

乃因前者為芳香族異氰酸酯，其分子中具備較剛性之苯環結構，而後者則為線狀六亞甲基所構成之脂肪族異氰酸酯，故性質較柔韌。圖3以液化孟宗竹為原料，比較不同R值所製作PU樹脂薄膜之載重-變形圖，其樹脂薄膜之拉伸應力有隨R值增加而增大之趨勢，兩種異氰酸酯比較，以Desmodur L為原料者其性質趨向硬強型，以Desmodur N為原料者則趨向於硬韌型。

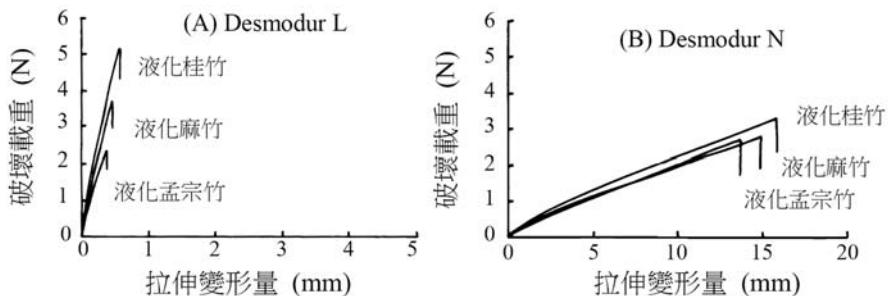


圖2. 不同種類液化竹材製備PU薄膜之載重-變形圖；R值1.5。

Figure 2. Load-deformation curve of PU films prepared with different liquefied bamboos; R=1.5.

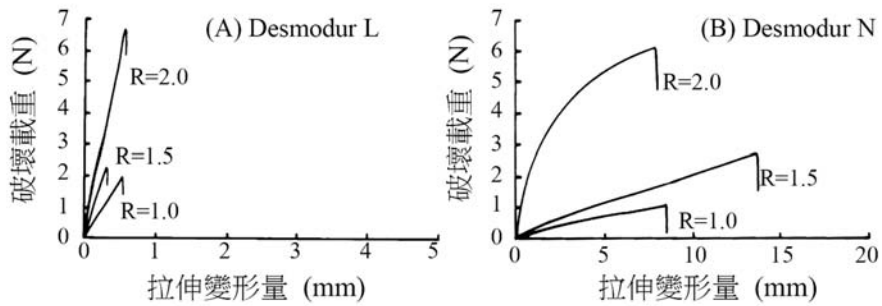


圖3. 不同NCO/(OH+COOH) 莫耳比 (R值) 製備PU樹脂薄膜之載重-形變圖；液化孟宗竹。

Figure 3. Load-deformation curve of PU films prepared with different NCO/(OH+COOH) molar ratios; liquefied Moso bamboo.

表4為不同條件所製作PU樹脂薄膜之拉伸強度，其中以Desmodur L為原料者之拉伸強度多大大於以Desmodur N為原料者，而三種液化竹材與兩種異氰酸酯所製作PU樹脂薄膜有隨R值提高，拉伸強度提高之趨勢，以液化孟宗竹為例，採用Desmodur L為異氰酸酯原料者在R值1.0、1.5及2.0條件下之拉伸強度分別為1577.8 kPa、3185.0 kPa及5840.8 kPa，而以Desmodur N為原料者則分別為1754.2 kPa、2646.0 kPa及6330.8 kPa，此乃因異氰酸酯在PU樹脂組成結構中扮演架橋劑之功能，R值提高，NCO基比例增加，此過量的NCO基可進一步與胺酯結構中之二級胺反應形成脲基甲酸酯，導致架橋密度增加，並提高其樹脂薄膜之拉伸強度

(Kurimoto et al. 2000)。而三種液化竹材比較，以Desmodur L為原料者，採用液化桂竹為多元醇原料有較大之拉伸強度，其次為液化麻竹，而以液化孟宗竹為原料者則較低。Kurimoto et al. (2001b) 曾指出液化木材之粘度較高者，其所製作之PU樹脂薄膜較剛硬，並使其具備較大之機械強度。本研究三種液化竹材所製作PU樹脂薄膜拉伸強度之差異推測為液化竹材粘度不同所致。然以Desmodur N為原料者則因其性質較柔軟，液化竹材粘度之影響效應不規律，在R值1.0及2.0條件下以液化孟宗竹有較大之拉伸強度，液化桂竹則較低，但在R值1.5條件下則三種液化竹材之差異較小。

表4. 液化竹材-異氰酸酯製備PU薄膜之拉伸強度¹。

Table 4. Tensile strength of PU films prepared with liquefied bamboo-isocyanate.

異氰酸酯	液化竹材	NCO/(OH+COOH) ; (R)		
		1.0	1.5	2.0
Desmodur L	孟宗竹	1577.8±303.8	3185.0±784.0	5840.8±1038.8
Desmodur L	麻竹	2097.2±499.8	3518.2±421.4	6115.2±1597.4
Desmodur L	桂竹	3038.0±715.4	4821.6±901.6	6899.2±960.4
Desmodur N	孟宗竹	1754.2±264.2	2646.0±186.2	6330.8±637.0
Desmodur N	麻竹	1332.8±137.2	2783.2±450.8	3185.0±372.4
Desmodur N	桂竹	931.0±68.6	2998.8±411.6	2254.0±627.2

¹ 單位：kPa。

表5為各PU樹脂薄膜之拉伸模數，其中以Desmodur L為異氰酸酯原料者，其拉伸模數遠大於採用Desmodur N為原料者，此乃由於Desmodur L具備苯環結構，故呈現較大剛性。而Desmodur N為脂肪族異氰酸酯，其線狀之六亞甲基結構可提供較大之變形能力，故其樹脂薄膜之性質較柔軟。而R值及液化竹材種類對其樹脂薄膜拉伸模數之影響效應則與拉伸強度相同，以液化孟宗竹為例，採用Desmodur L為

異氰酸酯原料者，當R值由1.0提高至2.0，其拉伸模數由29.94 MPa大幅提高至121.38 MPa，以Desmodur N為異氰酸酯原料者亦由0.98 MPa提高至14.40 MPa。表6則為各PU樹脂薄膜拉伸破壞時之伸長率，其中以Desmodur N為異氰酸酯原料者之拉伸破壞伸長率最大可達153.0%，然以Desmodur L為異氰酸酯原料者，其薄膜雖有較大之拉伸強度，但由於其性質較硬脆，缺乏延展性，故拉伸破壞伸長率均在10%以內。

表5. 液化竹材-異氰酸酯製備PU薄膜之拉伸模數¹。

Table 5. Tensile modulus of PU films prepared with liquefied bamboo-isocyanate.

異氰酸酯	液化竹材	NCO/(OH+COOH) ; (R)		
		1.0	1.5	2.0
Desmodur L	孟宗竹	29.94 ± 4.36	63.17 ± 20.25	121.38 ± 25.36
Desmodur L	麻竹	53.04 ± 16.99	81.40 ± 14.20	136.86 ± 24.88
Desmodur L	桂竹	69.70 ± 14.10	98.32 ± 15.58	148.47 ± 16.17
Desmodur N	孟宗竹	0.98 ± 0.07	1.71 ± 0.06	14.40 ± 4.07
Desmodur N	麻竹	1.44 ± 0.12	1.85 ± 0.33	1.83 ± 0.26
Desmodur N	桂竹	1.09 ± 0.10	1.84 ± 0.19	1.70 ± 0.63

¹ 單位：MPa。

表6. 液化竹材-異氰酸酯製備PU薄膜之拉伸破壞伸長率¹。

Table 6. Tensile elongation at breaking of PU films prepared with liquefied bamboo-isocyanate.

異氰酸酯	液化竹材	NCO/(OH+COOH) ; (R)		
		1.0	1.5	2.0
Desmodur L	孟宗竹	6.9 ± 2.2	8.3 ± 1.9	9.4 ± 0.6
Desmodur L	麻竹	6.4 ± 2.5	8.9 ± 0.7	8.9 ± 2.4
Desmodur L	桂竹	8.4 ± 2.6	9.4 ± 2.1	9.6 ± 0.8
Desmodur N	孟宗竹	85.9 ± 22.0	134.8 ± 8.2	89.6 ± 11.9
Desmodur N	麻竹	81.1 ± 6.1	134.4 ± 8.2	153.0 ± 9.3
Desmodur N	桂竹	66.5 ± 6.8	148.4 ± 15.1	143.6 ± 29.4

¹ 單位：%。

(四) PU樹脂之木材膠合強度

表7為各膠合試片之常態膠合強度，由表可知其膠合強度主要受異氰酸酯種類影響，其中以Desmodur L為原料者具有較高的膠合強度，各不同組成條件PU樹脂之膠合強度在7.61 MPa以上，而除液化桂竹採用R值1.5者外，其

他各條件膠合試材之木破率均在80%以上。然不同種類液化竹材及不同R值間並未呈現規律之變化趨勢，此乃因其破壞主要發生在膠合木材部位，膠合強度試驗所呈現之強度值主要為木材之強度，惟此亦說明以液化竹材為多元醇原料所條配PU樹脂具備大於台灣赤楊之木

材強度。而以Desmodur N為原料者則除液化桂竹採用R值2.0者外，其膠合強度均低於採用Desmodur L為原料者，且木破率在60%以下，此可能因採用Desmodur N為原料者其膠合層

PU樹脂本身之強度較低，且具較大之變形能力所致。然其膠合強度大於Juhaida et al. (2010) 試驗所得之2.9 MPa，且其膠合強度有隨R值提高而增大之趨勢。

表7. 液化竹材-異氰酸酯製備PU膠合劑之常態膠合強度¹。

Table 7. Dry bonding strength of PU adhesives prepared with liquefied bamboo-isocyanate.

異氰酸酯	液化竹材	NCO/(OH+COOH) ; (R)		
		1.0	1.5	2.0
Desmodur L	孟宗竹	8.03 ± 2.63 (100)	8.19 ± 0.66 (100)	8.01 ± 0.98 (100)
Desmodur L	麻竹	7.76 ± 1.03 (80)	8.09 ± 2.06 (100)	8.49 ± 1.00 (85)
Desmodur L	桂竹	9.09 ± 0.97 (100)	7.61 ± 1.36 (60)	7.72 ± 0.52 (100)
Desmodur N	孟宗竹	4.40 ± 0.62 (0)	6.07 ± 1.71 (0)	6.60 ± 1.05 (40)
Desmodur N	麻竹	4.91 ± 1.12 (0)	6.81 ± 2.61 (25)	6.71 ± 0.14 (60)
Desmodur N	桂竹	4.26 ± 1.00 (0)	7.17 ± 1.37 (10)	8.24 ± 1.30 (40)

¹ 膠合強度單位：MPa；()木破率，單位%。

表8為各膠合試片經常溫水浸漬3 h後之膠合強度，與常態膠合強度比較，以Desmodur L為異氰酸酯原料者，經浸水處理後膠合強度降低之程度較小，而木破率則明顯減少，其中R值1.0者之木破率在35%以下，而R值2.0者則維持在65%以上，此結果顯示PU樹脂調配時採用較高R值可提供較佳之膠合強度。而以Desmodur N為異氰酸酯原料者則耐水性能不佳，其膠合強度明顯降低，且膠合強度試驗時破壞均發生在膠合層。表9則為經60°C水浸漬

h後之膠合強度，由表可知以Desmodur L為異氰酸酯原料者之膠合強度進一步降低，然設定R值2.0者仍有6.48 MPa以上之膠合強度及55%以上之木破率，顯示其膠合層具備較佳之耐水性能。而以Desmodur N為異氰酸酯原料者，其膠合強度再降低之程度較小，部分條件試片之膠合強度甚至大於冷水浸漬處理者，此可能因其反應性較低，在溫水處理時進一步促進其架橋反應進行所致。

表8. 液化竹材-異氰酸酯製備PU膠合劑之冷水浸水膠合強度¹。

Table 8. Cold water soaked bonding strength of PU adhesives prepared with liquefied bamboo-isocyanate.

異氰酸酯	液化竹材	NCO/(OH+COOH) ; (R)		
		1.0	1.5	2.0
Desmodur L	孟宗竹	7.52 ± 1.31 (35)	8.03 ± 0.87 (90)	7.75 ± 0.58 (90)
Desmodur L	麻竹	6.09 ± 1.16 (25)	7.43 ± 0.95 (70)	8.45 ± 0.75 (65)
Desmodur L	桂竹	6.92 ± 1.39 (15)	7.00 ± 1.23 (40)	7.59 ± 0.73 (65)
Desmodur N	孟宗竹	2.91 ± 0.51 (0)	2.80 ± 0.68 (0)	3.79 ± 0.86 (0)
Desmodur N	麻竹	3.49 ± 0.65 (0)	2.82 ± 1.10 (0)	3.29 ± 2.50 (0)
Desmodur N	桂竹	2.22 ± 0.66 (0)	3.96 ± 0.86 (0)	3.44 ± 1.17 (0)

¹ 膠合強度單位：MPa；()木破率，單位%。

表9. 液化竹材-異氰酸酯製備PU膠合劑之溫水浸水膠合強度¹。

Table 9. Warm water soaked bonding strength of PU adhesives prepared with liquefied bamboo-isocyanate.

異氰酸酯	液化竹材	NCO/(OH+COOH) ; (R)		
		1.0	1.5	2.0
Desmodur L	孟宗竹	5.57 ± 1.04 (10)	5.95 ± 0.51 (55)	6.48 ± 1.18 (55)
Desmodur L	麻竹	4.69 ± 1.13 (5)	6.54 ± 0.42 (75)	7.19 ± 0.57 (65)
Desmodur L	桂竹	6.11 ± 1.73 (5)	6.57 ± 0.97 (25)	7.10 ± 0.57 (70)
Desmodur N	孟宗竹	5.66 ± 1.12 (0)	3.19 ± 1.02 (0)	3.11 ± 0.94 (0)
Desmodur N	麻竹	3.03 ± 0.33 (0)	2.63 ± 0.94 (0)	3.16 ± 0.55 (0)
Desmodur N	桂竹	1.94 ± 0.87 (0)	4.04 ± 0.51 (0)	3.19 ± 0.73 (0)

¹ 膠合強度單位：MPa；()木破率，單位%。

四、結論

本研究利用聚乙二醇/丙三醇液化之孟宗竹、麻竹及桂竹為多元醇原料，PMDI、Desmodur L及Desmodur N為異氰酸酯原料，探討不同R值所調配PU樹脂之膠化時間、樹脂薄膜拉伸性質及應用於木材膠合時之膠合強度。結果顯示液化竹材與異氰酸酯之反應性受原料種類、R值、界面活性劑及催化劑所影響，其中以PMDI為原料者之反應性最高，Desmodur L次之，Desmodur N則反應性偏低。添加催化劑可大幅縮短膠化所需時間，添加界面活性劑之效果則較小。而隨採用之R值提高，PU樹脂液膠化所需時間延長。異氰酸酯種類及R值為影響PU樹脂薄膜拉伸性質之主要因素，以Desmodur L為異氰酸酯原料者，其樹脂薄膜之性質硬脆，拉伸強度及模數較大，破壞變形量則較小；而以Desmodur N為原料者則較為軟韌，在拉伸破壞前可容許較大之變形量，然其拉伸強度偏低。採用較大R值可提高PU樹脂薄膜之拉伸強度、模數及破壞變形量。液化竹材所調配PU樹脂應用於木材膠合時，採用Desmodur L為異氰酸酯原料者有較佳之膠合性能，其常態膠合強度在7.61 MPa以上，木破率則在80%以上，且有較佳之耐水膠合性能，然不同種類液化竹材及不同R值間並無規律之變化；而以Desmodur N為異氰酸酯原料者則膠合強度及木破率均較低，然隨R值提高其膠合強

度有增大之趨勢。

五、參考文獻

- Alma MH, Yoshioka M, Yao Y, Shiraishi N (1995) Preparation of oxalic acid-catalyzed resinified phenolated wood and its characterization. *Mokuzai Gakkaishi* 41:1122-1131.
- Chen F, Lu Z (2009) Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. *Journal of Applied Polymer Science* 111:508-516.
- Cheumani-Yona AM, Budija F, Hrastnik D, Kutnar A, Pavlič M, Pori P, Tavzes Č, Petrič M (2015) Preparation of two-component polyurethane coatings from bleached liquefied wood. *BioResources* 10:3347-3363.
- Cinelli P, Anguillesi I, Lazzeri A (2013) Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. *European Polymer Journal* 49:1174-1184.
- Čuk N, Kunaver M, Medved S (2011) Properties of particleboards made by using an adhesive with added liquefied wood. *Mtaec9* 45:241-245.
- Dollhausen M, Warrach W (1982) Polyurethane adhesives technology – An overview of manufacturing, properties, and applications.

- Adhesives Age 25(6):28-32.
- Juhaida MF, Paridah MT, Hilmi MM, Sarani Z, Jalaluddin H, Mohamad Zaki AR (2010) Liquefaction of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) core for wood laminating adhesive. *Bioresource Technology* 101:1355-1360.
- Kimball ME (1981) Polyurethane adhesives: Properties and bonding procedures. *Adhesives Age* 24(6):21-26.
- Kurimoto Y, Takeda M, Doi S, Tamura Y (1999) Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforchung* 53:617-122.
- Kurimoto Y, Takeda M, Doi S, Tamura Y, Ono H (2001a) Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresource Technology* 77:33-40.
- Kurimoto Y, Koizumi A, Doi S, Tamura Y, Ono H (2001b) Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane film prepared from the liquefied wood. *Biomass and Bioenergy* 21:381-390.
- Kurimoto Y, Takeda M, Koizumi A, Yamauchi S, Doi S, Tamura Y (2000) Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Technology* 74:151-157.
- Lay DG, Cranley P (1994) Applications and developments of polyurethane adhesives. *Adhesives Age* 37(3):6-9.
- Lee SH (2003) Phenolic resol resin from phenolated corn bran and its characteristics. *Journal of Applied Polymer Science* 87:1365-1370.
- Lee WJ, Chang KC, Hsu LY, Tseng IM (2012a) Properties of molding plates made with albizia wood particles impregnated with alcohol-soluble PF resins prepared from phenol-liquefied lignins. *Holzforchung* 66:745-750.
- Lee WJ, Chen YC, Wu CC, Juan YM (2009) Physicomechanical and thermal properties of moldings made from liquefied wood-based novolak PF resins under various hot-pressing conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 113:1257-1263.
- Lee WJ, Kang CL, Chang KC, Chen YC (2012b) Synthesis and properties of resol-type phenol-formaldehyde resins prepared from H₂SO₄- and HCl-catalyzed phenol-liquefied *Cryptomeria japonica* wood. *Holzforchung* 66:67-72.
- 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.
- Mori R (2015) Inorganic-organic hybrid biodegradable polyurethane resin derived from liquefied Sakura wood. *Wood Science and Technology* 49:507-516.
- Pan H (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15:3454-3463.
- Seymour RB, Carraher CE (1984) Mechanical properties of polymers. In: *Structure-Property Relationships in Polymers*. Plenum Press, pp.57-72.
- Tohmura SI, Li GY, Qin TF (2005) Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. *Journal of Applied Polymer Science* 98:791-795.
- Wang H, Chen HZ (2007) A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation

- of biodegradable polyurethane foam (PUF). Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 38:95-102.
- Wu CC, Lee WJ (2010) Synthesis and properties of copolymer epoxy resins prepared from copolymerization of bisphenol A, epichlorohydrin and liquefied *Dendrocalamus latiflorus*. Journal of Applied Polymer Science 116:2065-2073.
- Yao Y, Yoshioka M, Shiraishi N (1995) Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixture of wood and starch. Mokuzai Gakkaishi 41:659-668.
- Yao Y, Yoshioka M, Shiraishi N (1996) Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. Journal of Applied Polymer Science 60:1939-1949.
- 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。
- 朱建芳、李文昭 (2015) 酚/雙酚A液化柳杉製備Novolac型酚醛樹脂之性質。林業研究季刊 37(2) : 133-142。
- 李文昭、尤昭云 (2007) PEG/Glycerol液化杉木製備PU樹脂之性質及其在膠合劑之應用。林產工業 26(1) : 15-24。
- 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 (2007a) 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、張嘉方 (2007b) 發泡劑及界面活性劑對液化木材所製造PU發泡體性質之影響。林產工業 26(4) : 287-296。
- 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。
- 陳奕君、李文昭、劉正字 (2006) 酚液化孟宗竹材製造Resol型水溶性PF樹脂。林產工業 25(3) : 249-258。
- 賀孝雍 譯著 (1989) 有機化合物之光譜鑑定法。眾光文化事業有限公司，台北。pp.95-180。
- 賴耿陽 譯著 (1997) 聚脲樹脂原理與實用PU。復漢出版社，台南。pp.1-50 ; pp.198-216。
- 謝漢民、李文昭 (2015) 環氧樹脂及環氧化Novolac樹脂性質之比較。林業研究季刊 37(1) : 55-64。

