

# 多元醇分子量及混摻孟宗竹竹炭粉對水性聚胺基甲酸酯樹脂性質之影響

李垣勳<sup>1</sup> 陳奕君<sup>2</sup> 胡銘珊<sup>3</sup> 李雲蓁<sup>3</sup> 李文昭<sup>4</sup>

**【摘要】**本研究以分子量 1000 及 2000 之聚四甲基醚二醇 (Polytetramethylene ether glycol; PTMG) 為多元醇 (Polyhydric alcohol) 原料製備 WPU-1 及 WPU-2 兩種水性聚胺基甲酸酯樹脂 (Waterborne polyurethane resins; WPU), 合成時以異佛爾酮二異氰酸酯 (Isophorone diisocyanate) 為異氰酸酯原料, 二羥甲基丙酸 (Dimethylolpropionic acid) 為內部乳化劑, 三乙胺 (Trimethylamine) 為中和劑, 乙二胺 (Ethylenediamine) 為鏈延長劑。由結果得知, WPU-2 之平均分子量及平均粒徑大於 WPU-1。WPU-1 所製作之樹脂薄膜有較多之胺酯結構, 其浸水試驗之膨潤係數較大, 重量保留率較低, 然乙酸乙酯溶出試驗之重量保留率較高。拉伸試驗結果顯示 WPU-1 樹脂薄膜有較大剛性及拉伸強度, 而 WPU-2 樹脂薄膜則較具備較大韌性。DMA 分析顯示 WPU-2 存在較明顯之兩相結構。TGA 分析則顯示 WPU-2 之熱抵抗性優於 WPU-1。添加樹脂重 1% 的孟宗竹竹炭粉可提高 WPU 樹脂薄膜之拉伸強度、拉伸模數及破壞能量, 然添加量 5% 以上時則降低。DMA 分析顯示添加孟宗竹竹炭粉並未改變 WPU 樹脂之兩相結構, 但高溫側硬鏈段相轉移溫度降低, 阻尼值波峰高度提高。TGA 分析顯示添加孟宗竹竹炭粉並未改變 WPU 樹脂起始熱裂解行為。

**【關鍵詞】** 孟宗竹竹炭、多元醇、樹脂薄膜、熱性質、水性聚胺基甲酸酯樹脂。

## Influence of the Molecular Weight of Polyhydric Alcohol and the Blending of Moso Bamboo Charcoal on the Properties of Waterborne Polyurethane Resins

Yuan-Hsyun Li<sup>1</sup> Yi-Chun Chen<sup>2</sup> Ming-Shan Hu<sup>3</sup> Yun-Yun Lee<sup>3</sup> Wen-Jau Lee<sup>4\*</sup>

**【Abstract】** In this study, waterborne polyurethane resins, named WPU-1 and WPU-2, were prepared by using polytetramethylene ether glycol (PTMG) with the molecular weight of 1000 and 2000 as a polyhydric alcohol, respectively. Isophorone diisocyanate, dimethylolpropionic acid, trimethylamine, and ethylenediamine were used as the isocyanate, internal emulsifier, neutralizer, and chain extender, respectively. The experimental results showed that WPU-2 had larger average molecular weight and average particle dimension than that of WPU-1. Resin films that prepared with WPU-1 had more urethane structure, larger swelling coefficient and less weight retention after water soaked test, but had higher weight retention after dissolving in ethyl acetate. The results of tensile test showed that resin films of WPU-1 had higher stiffness and tensile strength. On the other hand, resin films of WPU-2 had better toughness. DMA result showed that a significant

<sup>1</sup> 國立中興大學森林學系研究生。

Graduate Student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

<sup>2</sup> 國立中興大學森林學系助理教授。

Assistant Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

<sup>3</sup> 國立中興大學森林學系碩士。

Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

<sup>4</sup> 國立中興大學森林學系教授, 通訊作者。

Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University. Corresponding author,

E-mail: wjlee@dragon.nchu.edu.tw

two-phase structure existed in WPU-2. TGA result showed that WPU-2 had better heat-resistance than that of WPU-1. The tensile strength, tensile modulus and breaking energy of WPU resin films could be increased when 1% of moso bamboo charcoal was added. However, it decreased when over 5% of moso bamboo charcoal was added. DMA result showed that the two-phase structure of WPU was not changed by moso bamboo charcoal. Nonetheless, the temperature of phase transition for hard segment at high temperature side decreased and the height of the peak of damping value increased. TGA result showed that the initial thermal degradation behavior was not changed by adding the moso bamboo charcoal.

【Key words】 Moso bamboo charcoal, Polyhydric alcohol, Resin films, Thermal properties, Waterborne polyurethane resins.

## I、前言

聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resins ; PU) 主要由含-OH 基之聚醚類或聚酯類多元醇與含-NCO 基之異氰酸酯化合物反應而得，為分子鏈中具有胺酯 (Urethane ; NHCOO) 結構之合成高分子樹脂。PU 樹脂之分子鏈為軟鏈段 (Soft segment) 與硬鏈段 (Hard segment) 交替排列而成的嵌狀共聚體 (Block copolymer) (Šebenik and Krajnc, 2007)。其中軟鏈段主要由長鏈狀多元醇所構成，可提供 PU 樹脂之彈性特性，而硬鏈段則由胺酯結構及小分子之鏈延長劑所構成，可提供剛性與機械性質。又由於胺酯之 NH 與 C=O 間存在氫鍵引力，各分子鏈之胺酯結構可藉由氫鍵而聚集形成樹脂中之硬鏈段區 (Hard domain)，此硬鏈段區之數量及大小將進一步影響 PU 樹脂之性質。

水性 PU 樹脂 (Waterborne polyurethane resins ; WPU) 乃以水取代有機溶劑做為分散相之 PU 樹脂，由於使用過程無有機溶劑揮發之問題。因此，在環保、經濟及安全性考量上較符合現代對綠色環保之需求。而為使疏水性之 PU 樹脂分子可均勻分散於水相之中，WPU 樹脂合成時須透過乳化劑將親水性分子基團導入其分子鏈中，再藉由中和劑誘導出離子基團而強化樹脂分子與水相間之親和力，並使其可穩定的懸浮分散在水相之中 (Noble, 1997)。

WPU 樹脂合成時之原料包含多元醇、異氰酸酯、內部乳化劑、中和劑、鏈延長劑等，不同原料種類及添加量將影響所得 WPU 樹脂之性質。Bao 等人 (1996) 曾指出 WPU 樹脂中硬鏈段與軟鏈段均存在氫鍵引力，而隨離子基團比例增加，微相分離 (Microphase separation) 現象提高。Delpech 和 Coutinho (2000) 探討不同種類鏈延長劑對 WPU 樹脂性質之影響，其結果指出利用二胺類鏈延長劑

可形成聚胺酯-尿素樹脂 (Polyurethane-urea resins)，而利用二醇類鏈延長劑則形成聚胺基甲酸酯樹脂，前者之尿素結構含兩個氮原子，較適合形成氫鍵，並使其具備較硬的樹脂薄膜性質。Bao 等人 (2006) 曾探討 WPU 樹脂合成時 NCO/OH 莫耳比對其性質之影響，其結果指出隨莫耳比提高，其樹脂液之平均粒徑增大，樹脂薄膜之熱安定性較佳。Cakić 等人 (2013) 認為增加內部乳化劑添加量將提高 WPU 樹脂中硬鏈段比例，進而影響其硬化樹脂之物理機械性質。胡銘珊等人 (2014a ; 2014b) 指出多元醇液化木質素可取代部分聚四甲基醚二醇而應用於 WPU 樹脂合成，隨液化木質素取代量增加，其樹脂薄膜之拉伸模數提高，但破壞變形量降低。並指出在 OH 基取代量 40% 時有最佳之膠合性能，而應用於塗裝時，其塗膜硬度隨液化木質素取代量增加而提高。

竹材為台灣重要之森林產物，而將竹材經高溫處理所得之竹炭則具有優異之吸附能力，並擁有特殊之導電性、遠紅外線釋出能力、電磁波屏障能力等特性 (劉正宇 ; 2007)。蔡旭芳及王松永 (2002) 曾以相思樹木炭為原料製作木炭板，其結果指出將此木炭板經高溫處理可提高其電磁波屏蔽效應。而若能將竹炭與其他高分子材料結合，則可利用竹炭所具備之特質而改變原高分子材料之特性，開發多功能性產品 (陳麗妃等人，2007)。彭詩威等人 (2006) 曾探討竹炭粉添加對聚乙烯醇/矽氧混成材料性質之影響，由其結果得知添加竹炭粉將改變此混成材料之力學性質及耐熱特性。伍允瑄等人 (2008) 指出將四乙基矽氧烷之預聚物與溶劑型聚醋酸乙烯樹脂及竹炭粉混合後可乾燥成膜而製作有機-無機混成材料。楊荔等人 (2011) 指出利用竹炭為導電基材，酚醛樹脂為結合劑可製作導電材料。阮巽雯等人 (2015) 利用二液型 WPU 樹脂混



表 1、WPU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 WPU resins.

樹脂代號	PTMG (分子量)	組成物重量百分率 (%)						
		PTMG	DMPA	DMAc	IPDI	TEA	EDA	H <sub>2</sub> O
WPU-1	1000	13.1	2.6	5.3	11.6	1.6	1.1	64.7
WPU-2	2000	18.2	1.8	3.7	8.1	1.1	0.7	66.3

### (III) WPU 樹脂性質測定

粘度測定採用 Brookfield DV-E 單一圓筒迴轉式粘度儀 (Viscometer)，pH 測定採用 SUNTEX SP-701 酸鹼度計，表面張力測定採用 FACE CBVP-A3 表面張力計 (Tensionmeter)，以上試驗樣品溫度均調整為  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 。粒徑分析時先將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)。分子量測定採用儀器為膠體滲透層析儀 (Gel permeation chromatography; GPC; Hitachi L-6200)，UV 檢測器 (Hitachi L-4000)，分離管柱為 Shodex KF-803；試驗前先將試料樹脂脫水乾燥，再以 THF 溶解，並調配成濃度 0.1% 溶液，以  $0.45 \mu\text{m}$  濾膜過濾，樣品注入量  $20 \mu\text{L}$ ，以 THF 為沖提液，流速為  $1 \text{ mL/min}$ 。

### (IV) 含竹炭粉 WPU 樹脂調配及樹脂薄膜製作

設定竹炭粉添加量為 WPU 樹脂固形分重 1.0、2.5、5.0、7.5 及 10.0%。將竹炭粉加入 WPU 樹脂液中，以均質攪拌機充分攪拌使混合均勻。將含竹炭粉 WPU 樹脂倒入鐵氟龍成型模具，於室溫下放置 3 天脫水乾燥，再以  $60^\circ\text{C}$  加熱 2 h 使完全乾燥，設定 WPU 樹脂薄膜之乾膜厚度  $0.2 \text{ mm}$ 。

### (V) WPU 樹脂薄膜性質測定

1. FT-IR 分析：使用儀器為 Perkin Elmer Spectrum 100 紅外線光譜儀，測定時採單點全反射 (Attenuated total reflection; ATR) 檢測模式，測定光譜範圍  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ，解析度  $8 \text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數 16 次。
2. 浸水試驗：將樹脂薄膜裁切成  $15 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  試片，稱重 ( $W_1$ )，將試片浸於蒸餾水 3 h ( $W_2$ )，計算其膨潤係數  $[(W_2 - W_1) / W_1]$ 。另取相同規格薄膜試片浸於蒸餾水中 24 h ( $W_3$ )，取出後置於  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱去水乾燥，

測其重量 ( $W_4$ )，計算浸水後之重量保留率 (%)  $[(W_4 / W_3) \times 100]$ ，重複數為 3 次。

3. 耐溶劑試驗：取樹脂薄膜約  $0.5 \text{ g}$  於燒杯中 ( $W_5$ )，加入乙酸乙酯  $30 \text{ mL}$  為溶出藥劑，密封靜置 1 天，以已知重量之纖維濾紙 ( $W_6$ ) 過濾，並以  $105^\circ\text{C}$  烘箱加熱乾燥至恆重 ( $W_7$ )，重量保留率 (%)  $= (W_7 - W_6) / W_5 \times 100$ ，重複數為 3 次。
4. 拉伸強度試驗：將樹脂薄膜依 ASTM 638 標準裁切成 I 型拉伸試驗片，試片中央平行部位長度  $10 \text{ mm}$ ，以拉力試驗機 (Shimadzu EZ Tester) 於  $5 \text{ mm/min}$  之拉伸速度下進行測試，並計算最大拉伸強度、拉伸模數、破壞伸長率及破壞能量，試片重複數 3 個。
5. DSC 分析：使用儀器為 Perkin Elmer DSC 7 熱示差掃描卡量儀 (Differential scanning calorimeter)，取約  $1 \sim 2 \text{ mg}$  試料於 DSC 測定用鋁盤，密封、精稱，採動態熱掃描模式，測試環境為氮氣，升溫速率  $10^\circ\text{C/min}$ ，加熱範圍  $50 \sim 250^\circ\text{C}$ 。
6. DMA 分析：使用儀器為 Perkin Elmer DMA 8000 動態熱機械分析儀 (Dynamic mechanical analyzer; DMA)，採拉伸試驗模式，振動頻率為  $1 \text{ Hz}$ ，升溫速率  $2^\circ\text{C/min}$ ，測定溫度範圍  $-90 \sim 70^\circ\text{C}$ 。
7. TGA 分析：使用儀器為 Perkin Elmer Pyris 1 熱重分析儀 (Thermogravimetry Analyzer)，測試環境氣體為氮氣，測定樣品重約  $5 \sim 10 \text{ mg}$ ，升溫速率  $10^\circ\text{C/min}$ ，加熱範圍  $50 \sim 750^\circ\text{C}$ 。

## III、結果與討論

### (I) WPU 樹脂液之性質

本研究以分子量 1000 及 2000 之 PTMG 為多

元醇原料合成 WPU 樹脂，表 2 為兩種 WPU 樹脂之性質，由表可知兩種 WPU 樹脂液均為弱鹼性，WPU-1 及 WPU-2 之 pH 值分別為 8.8 及 8.4，而在 30% 固形分含量下均為低粘度樹脂液，其粘度分別為 31.9 cps 及 19.3 cps。表面張力則為 39.5 dyne/cm，此數值低於純水之表面張力（約 73 dyne/cm），此乃因水性 PU 樹脂液中樹脂分子係以懸浮態分散於水相中，此分散懸浮之樹脂粒子將破壞水分子相互間之吸引力，故有較低之表面張力。圖 1 為兩種 WPU 樹脂之分子量分布圖，其中以 PTMG-2000 為多元醇原料 WPU-2 之分子量分布曲線在較高分子量側，顯示較大分子量之 PTMG 可提供所合成 WPU 樹脂較大之分子量。

一般 PU 樹脂不具備親水性而不溶於水，水性 PU 樹脂乃藉由內部乳化劑 DMPA 使 PU 樹脂之

分子鏈帶有陰離子基團而具備親水性 (Jang et al., 2002)，然其樹脂分子在水分散相中乃以懸浮態而非溶液態存在，此長鏈狀 PU 樹脂分子間將因分子間之氫鍵引力及長鏈結構之相互糾纏而聚集成懸浮粒子。其中 PU 樹脂之胺酯結構為分子鏈間形成氫鍵之主要原因 (Bao et al., 1996)，由於 PTMG-1000 之分子量小於 PTMG-2000，前述表 1 指出，在相同 -NCO/-OH 莫耳數比條件下，以 PTMG-1000 為多元醇原料者，單位重量樹脂中所含異氰酸酯 IPDI 之比例較高，進一步形成之胺酯結構亦相對較多。然圖 2 以 PTMG-2000 為多元醇原料之 WPU-2 其樹脂粒子分布在較大粒徑側，此結果顯示在水分散相中，PU 樹脂之分子鏈所引起之糾纏作用對分子聚集之效應大於氫鍵引力。

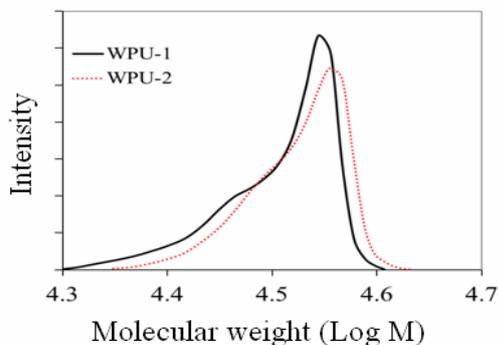


圖 1、WPU 樹脂之分子量分佈圖

Fig. 1. Molecular weight distribution of WPU resins.

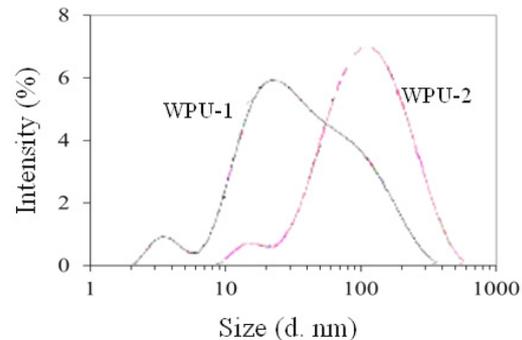


圖 2、WPU 樹脂之粒徑分佈圖

Fig. 2. Size distribution of WPU resins.

表 2、WPU 樹脂之性質

Table 2. Properties of WPU resins.

樹脂代號	PTMG (分子量)	黏度 (cps)	pH	表面張力 (dyne/cm)	平均粒徑 (nm)	重量平均分子量
WPU-1	1000	31.9	8.8	39.5	22.5	32820
WPU-2	2000	19.3	8.4	39.5	91.0	33983

## (II) WPU 樹脂薄膜之 FT-IR 分析

圖 3 為不同 PTMG 分子量之 WPU 所製備 WPU 樹脂薄膜之 FT-IR 光譜圖，由圖顯示兩種 WPU 有相似之分子結構，其中  $3325\text{ cm}^{-1}$  主要為胺酯結構中 N-H 之伸縮振動吸收峰， $2940\text{ cm}^{-1}$  及  $2856\text{ cm}^{-1}$  分別為  $\text{CH}_2$  不對稱及對稱之伸縮振動吸收峰， $1465$

$\text{cm}^{-1}$  及  $1365\text{ cm}^{-1}$  分別為其不對稱及對稱彎曲振動吸收峰， $1305\text{ cm}^{-1}$  則為其扭曲振動吸收峰。而  $1699\text{ cm}^{-1}$  及  $1649\text{ cm}^{-1}$  則分別為胺酯結構及尿素結構之 C=O 伸縮振動吸收峰。 $1549\text{ cm}^{-1}$  和  $1240\text{ cm}^{-1}$  分別為 amide II 和 amide III 之特性吸收峰。 $1106\text{ cm}^{-1}$  為 C-O-C 之伸縮振動吸收峰， $774\text{ cm}^{-1}$  為胺酯結構

上 COO 之非平面的彎曲振動吸收峰 (Pérez-Limiñana *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2008; 胡銘珊等人, 2014a)。

由於 WPU-1 與 WPU-2 所採用 PTMG 之分子量不同, 前述以 PTMG-1000 為多元醇原料者, 單位重量樹脂中所含胺酯結構較多。表 3 進一步比較兩種 WPU 樹脂中胺酯、亞甲基及醚鍵之相對強度, 由表可知, WPU-1 之胺酯/亞甲基及胺酯/醚鍵之相對吸收強度均大於 WPU-2, 而兩種樹脂此二

相對吸收強度之比值均為 1.64, 顯示 WPU-1 所含胺酯結構大於 WPU-2, 而由於兩種樹脂均以 PTMG 為多元醇原料, 故其醚鍵/亞甲基之相對吸收強度之比值接近 1。

圖 4 為添加竹炭粉之樹脂薄膜之 FTIR 光譜圖, 其中添加竹炭粉之樹脂薄膜與對照組 WPU-2 有相似之光譜分析圖, 顯示竹炭粉與 WPU 樹脂之間並未發生化學反應, 竹炭粉僅以物理摻合方式存在於 WPU 樹脂。

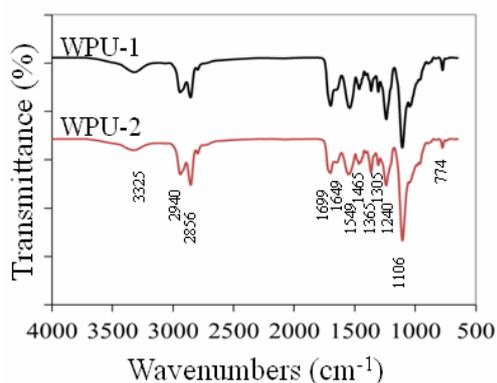


圖 3、WPU 樹脂之 FTIR 光譜分析圖  
Fig. 3. FTIR spectra of WPU resins.

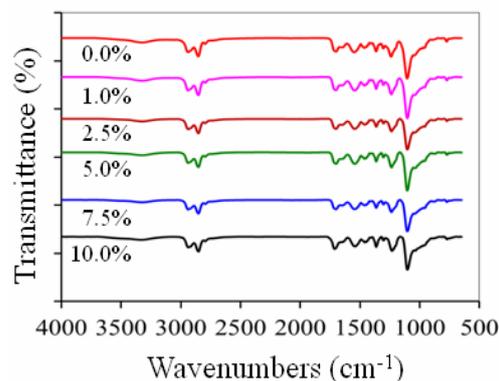


圖 4、不同竹炭添加量 WPU-2 樹脂之 FTIR 光譜分析圖

Fig. 4. FTIR spectra of WPU-2 containing different amounts of bamboo charcoal.

表 3、WPU 樹脂之胺酯、亞甲基及醚鍵之相對強度

Table 3. Relative intensity of urethane, methylene and ether for WPU resins.

樹脂代號	胺酯/亞甲基	胺酯/醚鍵	醚鍵/亞甲基
	(1699 cm <sup>-1</sup> /2856 cm <sup>-1</sup> )	(1699 cm <sup>-1</sup> /1107 cm <sup>-1</sup> )	1107 cm <sup>-1</sup> /2856 cm <sup>-1</sup>
WPU-1	1.21	0.54	2.26
WPU-2	0.74	0.33	2.21
WPU-1/WPU-2	1.64	1.64	1.02

### (III) WPU 樹脂薄膜之耐水性及耐溶劑性

表 4 為 WPU 樹脂薄膜之耐水性及耐溶劑性, 其中膨潤係數可視為樹脂親水性指標, 親水性較高之樹脂, 水分易侵入或被吸著而使重量增加。兩種 WPU 樹脂比較, 浸水試驗時以 WPU-1 有較大之膨潤係數, 較低之重量保留率。此可能因單位重量 WPU-1 中含有較多親水性之羧酸陰離子, 水分易

被吸著而進入 PU 樹脂之分子鏈間, 並使其樹脂薄膜產生膨潤現象。而其較短之分子鏈則使膨潤態樹脂結構中之分子鏈易分離而造成重量損失, 故浸水之重量保留率較低。而以乙酸乙酯為溶劑進行溶出試驗時, WPU-1 之重量損失較小, 此乃因單位重量 WPU-1 中含有較高比例之胺酯結構, 此胺酯結構所形成之分子間及分子內氫鍵引力使其耐溶劑

性較高。

進一步於 WPU-2 中添加竹炭粉，由表顯示隨竹炭粉添加量增加，PU 樹脂薄膜浸水試驗之膨潤

係數提高，顯示添加竹炭粉將增加其內部自由體積，水分較易侵入所致。然添加竹炭粉對其耐溶劑性則無影響。

表 4、WPU /竹炭製作樹脂薄膜之耐水性及耐溶劑性

Table 4. Water- and solvent-resistance of resin films prepared with WPU/bamboo charcoal.

樹脂代號	竹炭添加量 (%)	浸水試驗		耐溶劑 <sup>1</sup>
		膨潤係數	重量保留率(%)	重量損失率(%)
WPU-1	0.0	0.82±0.01	40.9±3.8	9.9±0.1
WPU-2	0.0	0.13±0.01	72.1±1.5	11.8±1.8
WPU-2	1.0	0.15±0.00	68.3±1.4	10.3±0.6
WPU-2	2.5	0.16±0.01	71.5±1.9	9.5±0.7
WPU-2	5.0	0.20±0.01	56.2±2.7	11.1±1.1
WPU-2	7.5	0.23±0.02	62.3±2.0	11.0±0.2
WPU-2	10.0	1.18±0.02	63.7±1.9	10.2±0.7

<sup>1</sup> 溶劑為乙酸乙酯。

#### (IV) WPU 樹脂薄膜之拉伸性質

圖 5 為 WPU-1 及不同竹炭粉添加量 WPU-2 樹脂薄膜拉伸試驗之應力-應變圖，比較未添加竹炭粉之 WPU-1(0.0)及 WPU-2(0.0)可知，以分子量 1000 之 PTMG 為多元醇原料之 WPU-1(0.0) 薄膜有較大之剛性及拉伸強度，然破壞變形量則較小。而以分子量 2000 之 PTMG 為原料之 WPU-2(0.0)則有較大之破壞變形量。由表 5 顯示，WPU-1(0.0)之拉伸強度、拉伸模數、破壞伸長率及破壞能量分別為 12.52 MPa、40.72 MPa、652%及 0.88 J，而 WPU-2(0.0)則分別為 9.65 MPa、2.76 MPa、2555%及 2.02 J。上述比較可知 WPU-1 所製作樹脂薄膜性質較硬脆，而 WPU-2 則較具備較大之韌性。此乃由於 PTMG 為 PU 樹脂結構中軟鏈段的提供者，WPU-2 以 PTMG-2000 為原料，可提供較長之軟鏈段結構。又前述 FTIR 指出 WPU-1 分子結構中硬鏈段之胺酯所佔比例為 WPU-2 的 1.64 倍，此胺酯結構除提高分子鏈間產生氫鍵作用力外，活動性較低之硬鏈段並可提供乾燥薄膜較大之剛性。

進一步以 WPU-2 為例，比較竹炭粉添加量對 WPU 樹脂薄膜性質之影響，結果顯示在竹炭粉添加量 1.0%條件下，其樹脂薄膜之拉伸強度、拉伸

模數及破壞能量提高，此可能因少量的竹炭粉可填充樹脂結構中之自由體積，進而提高其機械性能。然竹炭粉添加量 5.0%以上者拉伸強度降低，此可能因較多竹炭粉存在條件下將使 PU 樹脂分子鏈之間隙增加，分子間引力降低，並使其機械強度減小。而竹炭粉添加量 10.0%者之拉伸強度及破壞伸長率雖分別降低至 2.42 MPa 及 1653%，然其拉伸模數提高至 6.80 MPa，顯示過量竹炭粉將使 PU 樹脂薄膜之呈現較硬脆之性質。

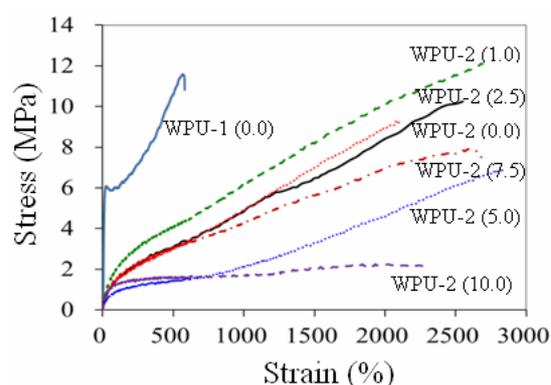


圖 5、WPU/竹炭製作樹脂薄膜之應力-應變圖  
Fig. 5. Stress-strain curves of resin films prepared with WPU/bamboo charcoal.

表 5、WPU /竹炭製作樹脂薄膜之拉伸性質

Table 5. Tensile properties of resin films prepared with WPU/bamboo charcoal.

樹脂代號	竹炭添加量(%)	拉伸強度(MPa)	拉伸模數(MPa)	破壞伸長率(%)	破壞能量(J)
WPU-1	0.0	12.52±1.65	40.72±5.83	652±173	0.88±0.53
WPU-2	0.0	9.65±0.83	2.76±0.17	2555±213	2.02±0.67
WPU-2	1.0	12.33±1.36	3.82±0.16	2436±228	2.31±0.33
WPU-2	2.5	9.44±2.70	2.08±1.40	2651±622	1.36±0.22
WPU-2	5.0	6.11±2.63	2.10±0.96	2563±228	1.37±0.39
WPU-2	7.5	8.86±0.82	2.58±0.12	2695±90	2.11±0.03
WPU-2	10.0	2.42±0.81	6.80±5.35	1653±1007	0.45±0.10

## (V) WPU 樹脂薄膜之 DSC 熱分析

圖 6 為兩種 WPU 樹脂薄膜之 DSC 熱分析圖，其中 WPU-1 在約 200°C 前出現一個明顯的寬廣吸熱峰，而 WPU-2 此吸熱峰較小，此結果顯示 WPU-1 具備較大之熱活動性。推測其原因乃因為 WPU-1 為較短分子鏈，易吸熱而產生分子鏈之熱活動，而 WPU-2 則具備較長之分子鏈，此長鏈狀分子間有較大之分子間引力，並存在較大程度之分子鏈間糾纏現象，故熱活動之吸熱現象較不明顯。然在加熱溫度約 185~240°C 之間出現另一吸熱峰，而加熱溫度 240°C 以上其熱流曲線再向上飄移，推測較低溫側為 WPU 樹脂結構中無定型區域之熱活動，185~240°C 為分子鏈排列較規則之結晶區之熱活動，240°C 以上則開始發生熱熔融之吸熱現象。

圖 7 為添加不同比例竹炭粉之 WPU-2 中樹脂薄膜之 DSC 熱分析圖，由圖顯示在竹炭粉添加比例 7.5% 以下時，第二階段結晶區之熱活動性提高，顯示添加竹炭粉將影響其分子鏈排列之規則性。而竹炭粉添加量 10.0% 時，在 200°C 前之吸熱現象明顯，顯示過量的竹炭粉存在將使 WPU 樹脂之分子鏈間距加大，分子間引力降低，並導致其易受熱而發生分子鏈之熱活動。

## (VI) WPU 樹脂薄膜之 DMA 熱分析

圖 8 為兩種 WPU 樹脂薄膜之 DMA 熱分析圖，前述 DSC 熱分析指出在 50~200°C 之間以 WPU-1 有較明顯之熱活動性，然由圖 8 (A) 可知

WPU-2 在 -90~50°C 之間其儲存模數隨溫度上升而降低之程度較 WPU-1 明顯，顯示在此溫度範圍其

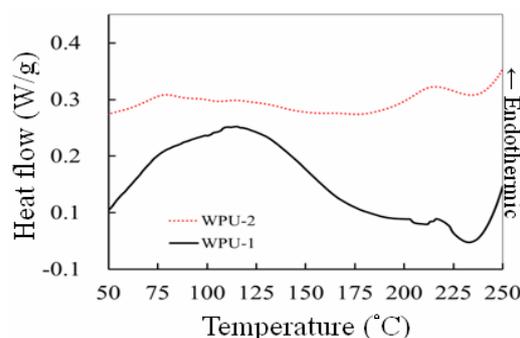


圖 6、WPU 樹脂之 DSC 熱分析圖。

Fig. 6. DSC thermal analysis curve of WPU resins.

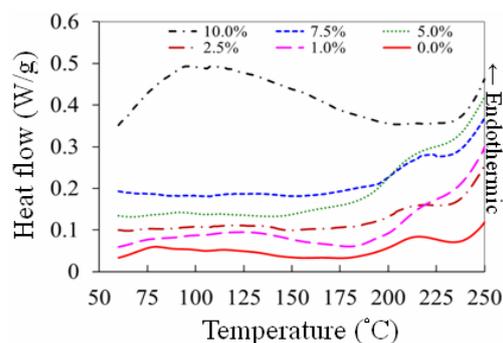


圖 7、不同竹炭添加量 WPU-2 樹脂之 DSC 熱分析圖。

Fig. 7. DSC thermal analysis curves of WPU-2 containing different amounts of bamboo charcoal.

分子鏈運動較大。而 WPU-2 在圖 8 (B) 則出現兩個明顯的阻尼值波峰，顯示其內部存在明顯的兩相結構，其中低溫側波峰為軟鏈段之相轉移，而高溫側波峰則屬於硬鏈段之相轉移。此乃因 WPU-2 以分子量較大之 PTMG 為多元醇原料，其結構中存在之軟鏈段長度大於較採用分子量 1000 之 WPU-1，故有較明顯之低溫側相轉移現象。進一步由表 6 之阻尼值波峰參數可知，WPU-2 低溫側阻尼值波峰之起始溫度及最高峰溫度均較 WPU-1 為低，顯示其在較低溫度即發生相轉移，而其波峰高度則較高，顯示其具備較柔軟之特性。而高溫側阻尼值波峰之起始溫度及最高峰溫度亦以 WPU-2 較低，然兩種 WPU 樹脂之波峰高度差異不大。上述結果顯示，PTMG 之分子量對 WPU 樹脂軟鏈段活動性之影響大於對硬鏈段之影響。

圖 9 為不同竹炭粉添加量 WPU-2 樹脂之 DMA

熱分析圖，由圖 9 (A) 顯示各條件 WPU 樹脂有相似之儲存模數與溫度之關係圖，然添加竹炭粉者在各溫度之儲存模數略大於未添加者。另由圖 9 (B) 可知添加竹炭粉並未改變 WPU-2 樹脂內部存在之兩相結構，由表 6 可知低溫側阻尼值波峰之起始溫度及最高峰溫度未受竹炭粉添加所影響，而添加量 5.0% 及 10.0% 者其波峰高度略低於未添加者，此可能因其樹脂中存在較多竹炭粉，此竹炭粉妨礙分子鏈中軟鏈段之活動性，進而提高軟鏈段之剛性所致。而高溫側硬鏈段相轉移之阻尼值波峰之最高峰溫度則向低溫側偏移，而竹炭粉添加量較多者此波峰高度提高。由於 WPU 樹脂中硬鏈段主要為胺酯結構所構成，此胺酯在分子鏈間產生分子間氫鍵引力而使硬鏈段聚集，而過多的竹炭粉將阻礙硬鏈段之聚集作用，並使其熱活動性提高，故波峰溫度向低溫側偏移，波峰高度則升高。

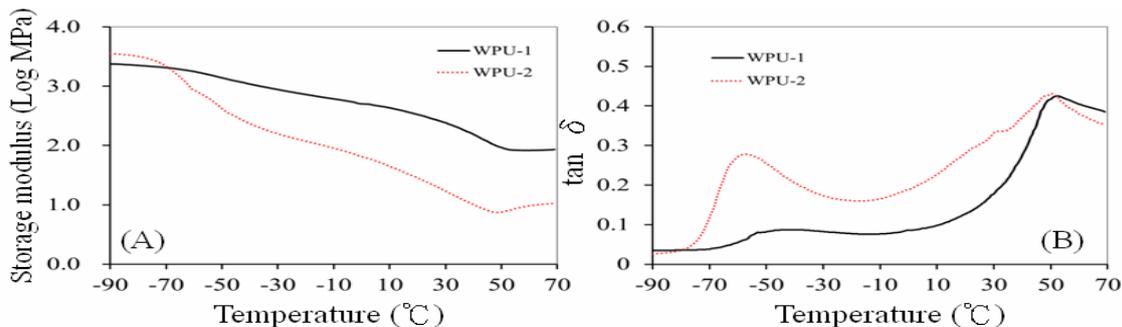


圖 8、WPU 樹脂之 DMA 熱分析圖；(A) 儲存模數，(B) 阻尼值。

Fig. 8. DMA thermal analysis curves of WPU resin; (A) Storage modulus, (B)  $\tan \delta$ .

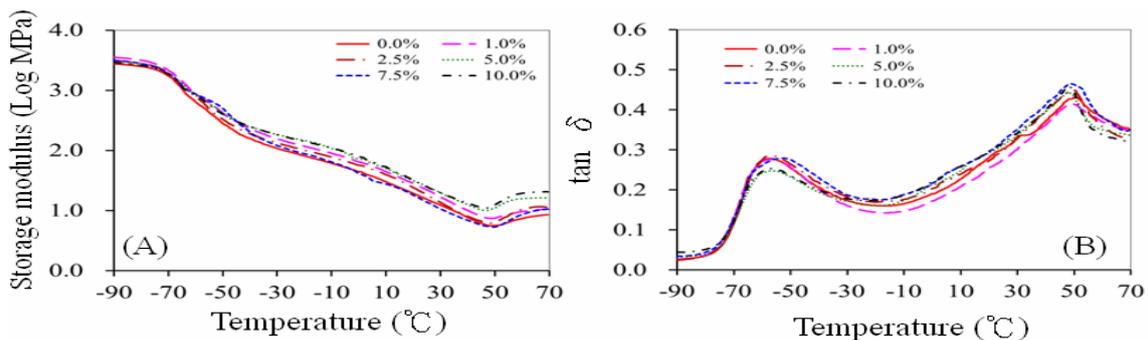


圖 9、不同竹炭添加量 WPU-2 樹脂之 DMA 熱分析圖；(A) 儲存模數，(B) 阻尼值。

Fig. 9. DMA thermal analysis curve of WPU-2 containing different amounts of bamboo charcoal; (A) Storage modulus, (B)  $\tan \delta$ .

表 6、WPU 樹脂/竹炭製作樹脂薄膜 DMA 分析之  $\tan \delta$  波峰參數Table 6. Parameters of  $\tan \delta$  peak from DMA analysis of resin films prepared with WPU/bamboo charcoal.

樹脂代號	竹炭添加量 (%)	低溫區波峰			高溫區波峰		
		起始溫度 (°C)	最高峰溫度 (°C)	波峰高度	起始溫度 (°C)	最高峰溫度 (°C)	波峰高度
WPU-1	0.0	-71	-39	0.085	20	59	0.406
WPU-2	0.0	-81	-53	0.250	-4	52	0.398
WPU-2	1.0	-82	-54	0.250	3	52	0.386
WPU-2	2.5	-81	-53	0.258	4	47	0.405
WPU-2	5.0	-82	-53	0.226	-7	46	0.397
WPU-2	7.5	-82	-54	0.247	-3	48	0.425
WPU-2	10.0	-81	-53	0.232	-7	44	0.401

## (VII) WPU 樹脂薄膜之 TGA 熱分析

本研究 WPU 樹脂合成時異氰酸酯 IPDI 之 NCO 基可與多元醇 PTMG 之 OH 基反應形成胺酯結構，與鏈延長劑 EDA 之胺基反應形成尿素結構。由於預聚合階段乃在 NCO 基過量之條件下進行，在此過量 NCO 可能與預聚合樹脂末端之 NCO 反應形成脲基甲酸酯 (Allophanate) 及異三聚氰酸酯 (Isocyanurate)，並可能與尿素結構反應形成縮二脲 (Biuret)。Ravey 及 Pearce (1997) 與 Krämer 等人 (2010) 曾指出 PU 樹脂組成結構中異三聚氰酸酯之熱安定性最高，其次為尿素結構及胺酯結構，而縮二脲及脲基甲酸酯之熱抵抗性則較低。圖 10 為兩種 WPU 樹脂薄膜之 TGA 熱分析圖，由圖 10 (A) 可知其熱裂解主要發生在約 200~400°C 之

間，其中 WPU-2 之熱重曲線偏向較高溫側，顯示其熱抵抗性優於 WPU-1。前述 DSC 熱分析曾指出，WPU-2 因具備較長分子鏈而使其有較大分子間引力及分子鏈之糾纏現象，此亦可能為其熱抵抗性較佳之原因。而由圖 10 (B) 顯示，WPU-1 之熱裂解速率波峰分裂成兩部分，推測分別為胺酯結構及尿素結構之熱裂解，而低溫側兩個肩部則分別為脲基甲酸酯及縮二脲之熱裂解。而 WPU-2 則只出現一個明顯之熱裂解速率波峰及一個肩部訊號，此可能因 WPU-2 單位重量樹脂中添加之 EDA 較少 (如表 1 所示)，形成之尿素結構及縮二脲結構較少所致。

圖 11 為不同竹炭粉添加量 WPU-2 樹脂之 TGA 熱分析圖，由圖 11 (A) 可知添加竹炭粉並

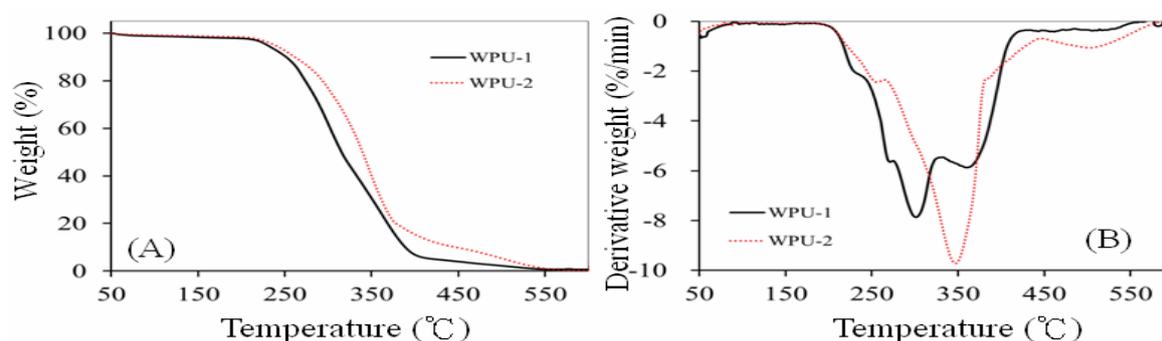


圖 10、WPU 樹脂之 TGA 熱分析圖；(A) TG，(B) DTG。

Fig. 10. TGA thermal analysis curve of WPU resins; (A) TG, (B) DTG.

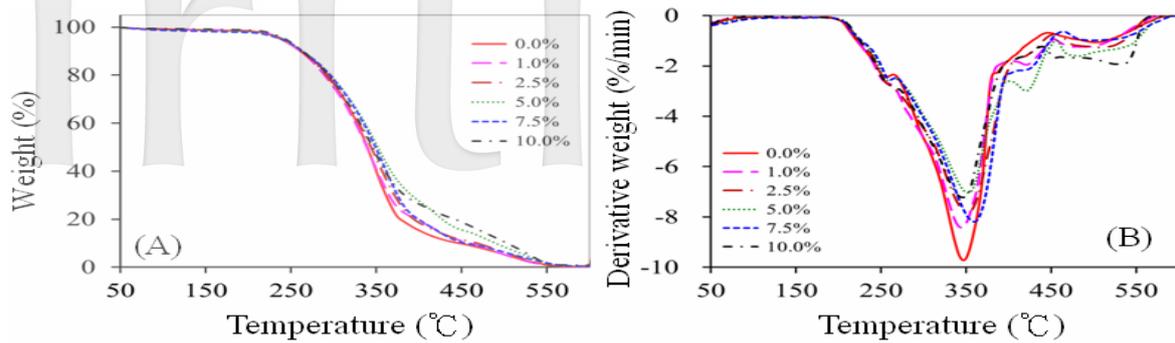


圖 11、不同竹炭添加量 WPU-2 樹脂之 TGA 熱分析圖；(A) TG，(B) DTG。

Fig. 11. TGA thermal analysis curve of WPU-2 containing different amounts of bamboo charcoal; (A) TG (B) DTG.

未改變 WPU 樹脂發生熱裂解之起始溫度，此結果顯示添加竹炭粉對 WPU 樹脂之熱抵抗性並無提高效果。然在 300°C 以上之加熱溫度時，隨竹炭粉添加比例增加，其 TG 曲線向高溫側偏移，此可能因竹炭粉可吸收部分熱量，致使其熱裂解較緩和，另添加竹炭粉使單位重量樹脂中 WPU 所佔比例降低，亦可能導致其 TG 曲線向高溫側偏移。而圖 11 (B) 則顯示隨竹炭粉添加比例提高，其熱裂解重量損失之速率波峰高度降低。

#### IV、結論

本研究以分子量 1000 及 2000 之 PTMG 為多元醇原料，IPDI 為異氰酸酯原料合成 WPU 樹脂。由結果得知，以 PTMG-2000 為多元醇原料者，其 WPU 樹脂有較大之平均分子量及平均粒徑。兩種 WPU 樹脂薄膜比較，WPU-1 含有較多之胺酯結構，浸水試驗之膨潤係數較大，重量保留率較低，乙酸乙酯溶出試驗之重量損失則較小。拉伸試驗顯示 WPU-1 樹脂薄膜有較大剛性及拉伸強度，WPU-2 則較具備較大之韌性。DSC 分析顯示，在加熱溫度 50~200°C 之間以 WPU-1 具備較大之熱活動性。DMA 分析顯示 WPU-2 存在較明顯之兩相結構，而 PTMG 之分子量對 WPU 樹脂軟鏈段熱活動性之影響大於對硬鏈段之影響。TGA 分析則指出 WPU-2 之熱抵抗性優於 WPU-1。添加樹脂重 1% 的竹炭粉可提高 WPU 樹脂薄膜之拉伸強度、拉伸模數及破壞能量提高，然添加量 5% 以上時拉伸強度降低，而添加量提高至 10% 時其樹脂薄膜呈現較硬脆之性質。DSC 分析顯示添加竹炭粉將影響

樹脂分子鏈排列之規則性，並提高其熱活動性。DMA 分析顯示添加竹炭粉未改變 WPU 樹脂之兩相結構，但高溫側硬鏈段相轉移之溫度降低，阻尼值波峰高度提高。TGA 分析顯示添加竹炭粉未改變 WPU 樹脂起始熱裂解行為。

#### V、參考文獻

1. 伍允瑄、李文昭、彭詩威 (2008) PVAc-Silica-竹炭粉混成材料之製備及其性質。林業研究季刊 30(1):45-56。
2. 阮巽雯、游華萃、趙瑞儀、彭擁易、黃金城、夏滄琪 (2015) 水性 PU 塗料添加竹炭粉之物理、抗白蟻及抗微生物性能。林產工業 34(1): 25-34。
3. 胡銘珊、宋憶青、李文昭 (2014a) 含液化木質素水性聚胺基甲酸酯樹脂之性質。中華林學季刊 47(3):297-310。
4. 胡銘珊、宋憶青、李文昭 (2014b) 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。
5. 陳麗妃、陳合進、陳載永、陳永龍 (2007) 竹炭塑膠複合纖維材料優劣勢之探討。林業研究季刊 29(4):81-88。
6. 彭詩威、宋憶青、李文昭、陳文祈、汪偉杰 (2006) 竹炭粉添加對 PVA/Silica 混成材料性質之影響。林業研究季刊 28(2):67-78。
7. 楊荔、劉洪波、張東升、鄧從靜、陳名柱、陳惠 (2011) 竹炭/酚醛樹脂複合導電材料的制

- 备与性能。复合材料学报 28(2): 70-76。
8. 劉正字 (2007) 竹炭的功能及其利用。台灣林業 33(3): 30-36。
  9. 蔡旭芳、王松永 (2002) 木炭粉被覆木質複合板與木炭板在電場之電磁波屏蔽效應。林產工業 21(3):207-216。
  10. Bao, L. H., Y. J. Lan and S. F. Zhang (2006) Effect of NCO/OH molar ratio on the structure and properties of aqueous polyurethane from modified castor oil. Iran. Polym. J. 15:737-746.
  11. Bao, H., Z. Zhang and S. Ying (1996) Effect of ionic group on the behaviour of polyurethane-urea emulsion. Polymer 37:2751-2754.
  12. Cakić, S. M., M. Špirková, I. S. Ristić, J. K. B-Simendić, M. M-Cincović and R. Poręba (2013) The waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate diol: Effect of ionic content. Mater. Chem. Phys. 138:277-285.
  13. Delpech, M. C. and F. M. B. Coutinho (2000) Waterborne anionic polyurethanes poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. Polym. Test. 19:939-952.
  14. Jang, J. Y., Y. K. Jhon, I. W. Cheon and J. H. Kim (2002) Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 196:135-143.
  15. Krämer, R. H., M. Zammarano, G. T. Linteris, U. W. Gedde and J. W. Gilman (2010) Heat release and structure collapse of flexible polyurethane foam. Polym. Degrad. Stabil. 95:1115-1122.
  16. Noble, K. L. (1997) Waterborne polyurethanes. Prog. Org. Coat. 32:131-136.
  17. Pérez-Limiñana, M. A., F. Arán-Aisa, A. M. Torró-Palau, A. C. Orgilés-Barceló, and J. M. Martín-Martínez (2005) Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. Int. J. Adhes. Adhes. 25:507-517.
  18. 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.
  19. Šebenik, U. and M. Krajnc (2007) Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. Int. J. Adhes. Adhes. 27:527-535.
  20. 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.