

不同末端基聚胺基甲酸酯樹脂之性質

楊彞綱¹ 陳奕君² 李文昭³

【摘要】本研究將柳杉 (*Cryptomeria japonica* Don; Japanese cedar) 木粉以聚乙二醇 (Polyethylene glycol; PEG) / 丙三醇混合液為溶劑進行液化處理。進一步以 PEG 及 PEG/液化木材 (Liquefied wood; LW) (65/35; wt/wt) 為多元醇原料, 異氰酸二異氰酸酯 (Isophorone diisocyanate) 為異氰酸酯原料, 乙二胺 (Ethylenediamine; EDA) 及 1,4-丁二醇 (1,4-Butanediol; 1,4-BD) 為鏈延長劑合成末端為 NCO 基、NH 基及 OH 基之聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resins; PU), 並探討不同種類多元醇及不同末端基結構對 PU 樹脂之分子量、分子結構、物理機械性質及熱性質之影響。由結果得知, 在異氰酸酯與 PEG 多元醇之 NCO/OH 莫耳比 1.6/1 條件下反應所得 PU 樹脂含 NCO 末端基 (代號 NCO-PU), 經添加 EDA 及 1,4-BD 進行鏈延長反應所得末端為胺基及羥基之 NH-PU 及 OH-PU 之 NCO 基消失, 分子量則大幅增加。DSC 分析結果顯示 NCO-PU 在熱掃描過程出現架橋反應之放熱峰, OH-PU 及 NH-PU 則出現吸熱現象, 其中 NH-PU 分子鏈之熱活動性大於 OH-PU。DMA 分析結果顯示 NH-PU 及 OH-PU 在加熱過程均出現相轉移現象, 其阻尼值曲線出現單一波峰, 而含 LW 之 NH-LWPU 及 OH-LWPU 則出現兩個阻尼值波峰, 顯示此樹脂內部存在不均質之分子結構。TGA 分析結果顯示不同製備條件 PU 樹脂有相似之熱裂解行為, 其熱裂解主要發生在 250~350°C。添加 LW 可提高 PU 樹脂之熱抵抗性。

【關鍵詞】 鏈延長劑、柳杉、液化木材、聚胺基甲酸酯樹脂、末端基。

The Properties of Polyurethane Resins with Different Terminated Groups

Yi-Gang Yang¹ Yi-Chun Chen² Wen-Jau Lee³

【Abstract】 In this study, wood powders of *Cryptomeria japonica* Don (Japanese cedar) were liquefied with the mixture of polyethylene glycol (PEG) and glycerol as the solvent. Polyurethane resins (PU) with NCO-, NH-, and OH-terminated were prepared by using PEG and PEG/liquefied wood (LW), isophorone diisocyanate, ethylenediamine (EDA) and 1,4-butanediol (1,4-BD) as raw materials of polyols, isocyanate and chain extenders, respectively. The effects of the kind of polyols and the difference of terminated groups on the molecular weight, molecular structure, physicommechanical properties and thermal properties of PU resins were investigated. The experimental results showed that PU resin obtained by reacting isocyanate with polyol with the NCO/OH molar ratio of 1.6/1 had the NCO-terminated group (NCO-PU). The NCO groups disappeared and the molecular weight substantially increased for NH-PU and OH-PU that underwent the chain extension reaction by adding EDA and 1,4-BD, respectively. The experimental results of DSC analysis showed that an exothermic peak due to the crosslinking reaction appeared for NCO-PU during the heat scanning. Nevertheless, an endothermic phenomenon appeared for OH-PU and NH-PU. Among them, the thermal activity of molecular chain for NH-PU was higher than that for OH-PU. DMA results showed that a phase transition phenomenon occurred for both NH-PU and OH-PU in the heating process and a

¹ 國立中興大學森林學系碩士。

Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

² 國立中興大學森林學系助理教授。

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

³ 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

single peak appeared in the damping value curve. However, two damping value peaks were found for LW-containing NH-LWPU and OH-LWPU, indicating a nonuniform molecular structure existed within these PU resins. TGA results showed that PU resins prepared under different conditions had similar thermal degradation behavior, and the main thermal degradation occurred at the temperature between 250°C and 350°C. The heat-resistance of PU resins could be increased by adding LW.

【Key words】 Chain extender, *Cryptomeria japonica*, Liquefied wood, Polyurethane resins, Terminated groups.

I、前言

聚胺基甲酸酯樹脂 (Polyurethane resins; PU) 樹脂為目前應用最廣泛的合成樹脂之一, 主要由含 -OH 之聚酯系或聚醚系多元醇 (Polyol) 與含-NCO 之異氰酸酯 (Isocyanate) 反應所形成結構中具有胺酯 (Urethane) 之高分子聚合物。其中熱塑型 PU 樹脂 (Thermal plastic PU resins) 乃由二異氰酸酯 (Diisocyanate) 與二元醇反應形成之長鏈狀高分子樹脂。其製程一般先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 (Prepolymer resins), 再透過低分子之鏈延長劑 (Chain extenders) 進行鏈延長反應而得到較大分子量之 PU 樹脂。

PU 樹脂製備時可藉由不同種類多元醇、異氰酸酯、鏈延長劑、添加物的選擇, 各成分添加比例的改變及製程條件的設定而獲得不同分子結構, 並賦予 PU 樹脂多樣化的性質。Rahman 等人 (2011) 指出利用芳香族異氰酸酯所合成 PU 樹脂之儲存模數 (Storage modulus) 及楊氏系數 (Young's modulus) 大於採用脂肪族異氰酸酯為原料者。Wang 等人 (2010) 認為合成時採用 NCO/OH 莫耳比較高者可形成較多胺酯結構, 並使其樹脂薄膜具備較高之機械強度。而 PU 樹脂製備時常用之鏈延長劑有低分子量之二胺類 (Diamine) 及二醇類 (Diol)。Delpech 和 Coutinho (2000) 指出利用二胺類為鏈延長劑可形成聚胺基甲酸酯-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 (Polyurethane resins), 前者具備較硬的樹脂薄膜性質。Kwak 等人 (2003) 曾比較利用聯胺 (Hydrazine monohydrate; HD)、乙二胺、1,4-丁二胺 (1,4-Butane diamine; 1,4-BDA) 等胺類鏈延長劑對 PU 樹脂性質之影響, 其結果指出採用 1,4-BDA 為鏈延長劑所合成 PU 樹脂之拉伸強度較大, 採用 HD 者則較

低。

由於石油資源日益短缺, 利用具備再生性特質之生質物取代化石原料為重要課題。溶劑液化處理為將木質材料由固態轉換成液態的有效方法, 經液化後之木質材料可做為合成樹脂製備之原料 (Pan, 2011)。李文昭和張嘉方 (2004; 2007) 曾利用不同分子量 PEG 為溶劑對杉木進行液化處理, 並將所得 LW 與不同種類異氰酸酯混合製作 PU 發泡體。Lee 及 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。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 (2014a; 2014b) 則利用多元醇液化木質素為原料合成水性 PU 樹脂, 並指出此樹脂可做為木材膠合劑及塗料。高毓斌等人 (2015) 則利用 LW 與聚四亞甲基醚二醇反應製備熱塑型 PU 樹脂。

本研究將進一步以 PEG 及 PEG/LW 混合物為多元醇原料, IPDI 為異氰酸酯原料, 以 EDA 及 1,4-BD 為鏈延長劑, 以二階段合成法製備熱塑型 PU 樹脂, 並探討不同末端基 PU 樹脂及 LW-PU 樹脂之性質。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

柳杉木材採自國立台灣大學實驗林, 溪頭營林區第 3 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; 純度 99%)、丙三醇 (Glycerol)、硫酸 (Sulfuric acid)、二氧六環 (1,4-Dioxane)、氫氧化鉀 (Potassium hydroxide; KOH)、異氟爾酮二異氰酸酯 (Isophorone diisocyanate; IPDI; 純度 99%)、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 (Ethylenediamine; EDA)、丁酮 (Butanone)、二甲基乙醯胺 (Dimethyl acetamide; DMAc)、四氫呋喃 (Tetrahydrofuran; THF)。

(II) 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 K₂SO₄，以減壓濃縮去除二氧六圓及水分。所得 LW 經價 314 mg KOH/g、黏度 1300 cps、重量平均分子量為 2447。

(III) PU 樹脂合成

採用二階段聚合法，第一階段預聚合反應，以 PEG 為多元醇原料，IPDI 為異氰酸酯原料，設定 -NCO/-OH 官能基莫耳比為 1.6/1，反應物重 0.1% 之 DBTDL 為催化劑，並以丙酮為溶劑調整反應物濃度 50%。取計算量 IPDI 及丙酮於四口圓底反應瓶，反應瓶各口分別安裝攪拌棒、冷凝管、溫度計、分液漏斗，加熱至 60°C。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。其中未添加鏈延長劑者以 NCO-PU 代表，而添加 1,4-BD 及 EDA 為鏈延長劑者分別以 OH-PU 及 NH-PU 代表。另將 PEG 與 LW 以重量比 65/35 混合做為多元醇原料合成含 LW 之 PU 樹脂，合成條件同前述，並分別以 NCO-LWPU、OH-LWPU 及 NH-LWPU 代表。

(IV) PU 樹脂薄膜製作

將具備-OH 及-NH 末端基之 PU 樹脂溶液以重量比 1:1 之丁酮/DMAc 混合液稀釋至固形分 33%，將樹脂溶液以施膜器塗佈於鐵氟龍板，控制濕膜厚度 450 μm，於室溫乾燥一天，隨後依序以溫度 60°C 加熱 3 h，80°C 加熱 2 h，100°C 加熱 3 h

使完全乾燥，所得乾燥薄膜厚度約 150 μm。具備 -NCO 末端之 PU 樹脂溶液則直接塗佈鐵氟龍板，放置乾燥皿內，並於室溫環境使自然乾燥。

(V) PU 樹脂性質測定

1. 分子量：將 NH-PU、OH-PU 及 NH-LWPU、OH-LWPU 樹脂薄膜以 THF 溶解，並調整濃度為 0.1%，以 0.45 μm 濾膜過濾，分子量測定時使用儀器為膠體滲透層析儀 (Gel permeation chromatography; GPC; Hitachi L-6200A)，檢測器為 UV 檢測器 (Hitachi L-4000 UV)，使用波長 254 nm，分離管柱為 Shodex KF-802.5，樣品注入量 20 μL，以 THF 為動相沖提液，流速 1 mL/min。而 NCO-PU 及 NCO-LWPU 則將樹脂液塗佈於鐵氟龍板，並置於真空烘箱快速去溶劑，並將無溶劑樹脂以 THF 溶解、稀釋，其餘操作程序同前述。
2. FTIR 分析：測定時使用儀器為傅利葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR; Perkin-Elmer Spectrum 100)，測定之光譜範圍 4000-650 cm⁻¹，解析度 4 cm⁻¹，掃描次數 16 次。其中-NH 及-OH 末端基 PU 樹脂利用樹脂薄膜採用全反射檢測法進行測試，NCO 末端基 PU 樹脂則將樹脂液塗佈於溴化鉀 (KBr) 鹽片，並以穿透法進行檢測。
3. DSC 熱分析：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。
4. 溶出試驗：取乾燥樹脂碎片 0.2 g 於 50 mL 玻璃燒杯中，精秤之 (W₀)，加入 20 mL 乙酸乙酯，靜置 24 h，隨後以濾紙過濾，殘留物以 105°C 乾燥至絕乾重 (W₁)。重量保留率 (%) = W₁/W₀ × 100。
5. DMA 熱分析：以動態熱機械分析儀 (Dynamic mechanical analyzer; DMA Perkin-Elmer 8000) 採用拉伸試驗模式，振動頻率為 1 Hz，升溫速率 2°C/min，升溫範圍-90-100°C。
6. TGA 熱分析：取約 5 mg 樣品於白金樣品盤，精秤之，以熱重分析儀 (Thermogravimetry analyzer; TGA; Perkin-Elmer Pyris 1) 分析樣品熱裂解過程之重量變化，測定環境為氮氣，測定溫度範圍 50-650°C，升溫速率 10°C/min。

III、結果與討論

(I) 不同條件 PU 樹脂之分子量

本研究先利用 PEG 及 PEG/LW 為多元醇原料與 IPDI 反應形成末端含 NCO 基之 PU 樹脂預聚合物，再加入 1,4-BD 及 EDA 為鏈延長劑，合成末端為羥基或胺基之 PU 樹脂。圖 1 為不同末端基 PU 樹脂之分子量分布圖，表 1 為其平均分子量及分子量分散度，其中具備 NH 及 OH 末端基之 NH-PU 及 OH-PU 為分別利用 EDA 及 1,4-BD 為鏈延長劑進行第二階段鏈延長反應所得 PU 樹脂，具備 NCO 末端基者則僅進行第一階段預聚合反應。由圖 1 (A) 顯示，未添加鏈延長劑之 NCO-PU 之分子量分佈較集中，且偏向低分子量側，其重量平均分子量 2976。而經鏈延長反應之 NH-PU 及 OH-PU 之分子量分佈向高分子量區域偏移，其重量平均分子量分別為 22156 及 51816，顯示其分子鏈藉由鏈延長劑連結而使分子量大幅提高。而 NH-PU 及 OH-PU 兩種樹脂比較，以 1,4-BD 為鏈延長劑之 OH-PU 樹脂有較大之分子量，較小之分子量分散度。而以 EDA 為鏈延長劑者之平均分子量較小，並在低分子量側出現一個波峰，此可能因 EDA 之胺基與 NCO 之反應較快，在鏈延長反應階段易形成部分兩端均為胺基之結構而終止其鏈延長反應所致。

圖 1(B) 為利用 LW 取代部分 PEG 所合成 PU 樹脂之分子量分布圖，其中亦以未添加鏈延長劑之 NCO-LWPU 之分子量較小。而與圖 1 (A) 比較，NCO-LWPU 之平均分子量大於 NCO-PU，而經過

鏈延長反應之 NH-LWPU 及 OH-LWPU 之平均分子量則小於 NH-PU 及 OH-PU。此可能因 LW 中含有部分較大分子量組成分，經過預聚合反應所得之 NCO-LWPU 中含有較高比例之大分子量樹脂，故其重量平均分子量較大。然因 LW 之組成結構較複雜，其中含有少量無法參與反應之組成分 (Zou et al., 2009)，且可能存在局部三次元結構之組成分，此因素將妨礙其分子鏈之成長反應，故在分子量 1000 以下出現一個低分子量組成樹脂之分佈波峰。又 LW 為一多官能性結構之組成物 (Yamada and Ono, 2001; Yamada et al., 2007)，因此添加 EDA 及 1,4-BD 進行鏈延長反應時，則可能形成具備部分側鏈結構或三次元結構，並進而影響其鏈延長反應，並導致 NH-LWPU 及 OH-LWPU 之平均分子量低於 NH-PU 及 OH-PU。

表 1、不同末端基 PU 樹脂之平均分子量及分散度
Table 1. Average molecular weight and dispersity of PU resin with different terminated groups

樹脂種類	分子量		分散度
	數量平均	重量平均	
NCO-PU	708	2976	4.2
NH-PU	4708	22156	4.7
OH-PU	30462	51816	1.7
NCO-LWPU	656	5920	9.0
NH-LWPU	3110	21379	6.9
OH-LWPU	15399	40119	2.6

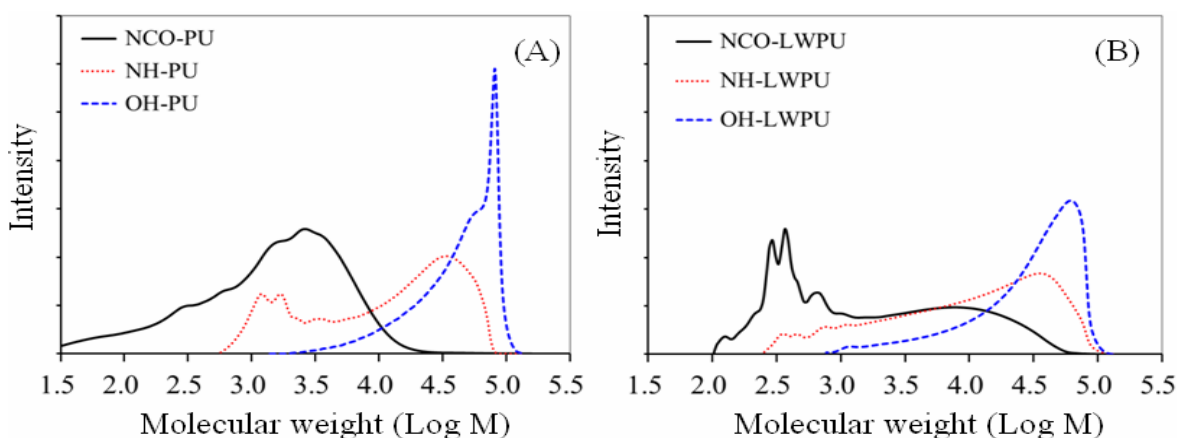


圖 1、不同末端基 PU 樹脂之分子量分布圖。

Fig. 1. Molecular weight distribution of PU resins with different terminated groups.

(II) 不同條件 PU 樹脂之 FTIR 分析

本研究採用二階段聚合法合成 PU 樹脂，第一階段設定 IPDI 與 PEG 之 NCO/OH 官能基莫耳數比為 1.6/1，此階段主要為 PEG 之 OH 基與 IPDI 之 NCO 基反應形成胺酯 (Urethane) 結構，並形成末端為 NCO 之 PU 樹脂，然過量之 NCO 基可能進一步與胺酯結構中的二級胺形成脲基甲酸酯 (Allophanate)。而第二階段分別採用二醇類之 1,4-BD 與二胺類之 EDA 為鏈延長劑進行鏈延長反應，其中 EDA 之胺基與 PU 預聚合樹脂之 NCO 基反應將形成尿素 (Urea) 結構，並可能進一步反應形成縮二脲 (Biuret)。

圖 2 為三種不同末端基 PU 樹脂之 FTIR 光譜分析圖，由圖 2 (A) 可知 NCO-PU 在 2260 cm^{-1} (1) 出現 NCO 之特定吸收峰，而 OH-PU 及 NH-PU 則未出現此吸收峰，顯示在鏈延長反應階段此 NCO 基進一步與鏈延長劑反應而消失。三種 PU 樹脂在 1700 cm^{-1} (2) 附近出現胺酯結構中 C=O 之伸縮振動吸收峰， 1535 cm^{-1} (3) 及 1239 cm^{-1} (4) 分別出現屬於 Amide II 及 Amide III 之特性吸收峰， 950 cm^{-1} (5) 為 Amide IV 之 N-H 彎曲振動吸收峰， 775 cm^{-1} (6) 則出現胺酯結構上之 COO 非平面之彎曲振動吸收峰。顯示三種 PU 樹脂除具備胺酯結構，並存在脲基甲酸酯之醯胺結構。而以 EDA 為鏈延長劑之 NH-PU 則因一級胺與 NCO 作用而於 1643 cm^{-1} (7) 另出現屬於尿素結構之特定吸收峰 (Pérez-Limiñana, 2005; Yu et al., 2008; Chen and Lu, 2009; Delpech and Miranda, 2012)。圖 2 (B) 為不同末端基之 LWPU 樹脂之 FTIR 光譜分析圖，由圖中顯示其結構與以 PEG 為多元醇之 PU 並無

明顯差異。

(III) 不同末端基 PU 樹脂之 DSC 熱分析

圖 3 為不同末端基 PU 樹脂之 DSC 熱分析圖，其中 NCO-PU 在熱掃描過程出現架橋反應之放熱峰，此乃因其分子鏈末端之 NCO 具備高反應性，在加熱過程可與分子鏈中胺酯結構二級胺之活性氫產生架橋反應，或發生 NCO 基之自聚合反應所致。前述 FTIR 分析結果指出 OH-PU 及 NH-PU 不存在 NCO 基，由圖 3 亦顯示此兩種 PU 在 DSC 熱掃描過程中僅出現分子鏈熱活動之吸熱現象，而並未出現進一步架橋反應之放熱峰，此現象與 Wei 等人 (2005) 利用液化酚化木材與多種異氰酸酯所調配製作之 PU 樹脂有相同結果。其中 NH-PU 出現兩個吸熱峰，而 OH-PU 則僅在加熱至約 150°C 時出現熱流曲線向上飄移之吸熱現象，此差異推測與鏈延長劑種類造成之 PU 樹脂分子結構不同有關。以 EDA 為鏈延長劑之 NH-PU 在鏈延長反應階段將形成含有兩個二級胺基之尿素結構，因此有較多機會藉此二級胺之活性氫而進一步形成側鏈結構，並影響分子鏈之排列規則性。故推測 NH-PU 所出現的兩個吸熱峰分別屬於其無定形區域及結晶排列區域之熱活動所造成。而 OH-PU 以 1,4-BD 為鏈延長劑，其分子鏈以具備一個二級胺之胺酯為主，故形成側鏈結構之機會較低，且 1,4-BD 含四個亞甲基之丁基可使其分子鏈中硬鏈段結構之撓性優於兩個亞甲基之 EDA，且胺酯存在之兩個氧原子有助 PU 樹脂分子鏈間之氫鍵引力形成，故其乾燥樹脂之分子鏈排列較緊密，並有較大之分子鏈間引力，故在較低溫側之熱活動不明顯。

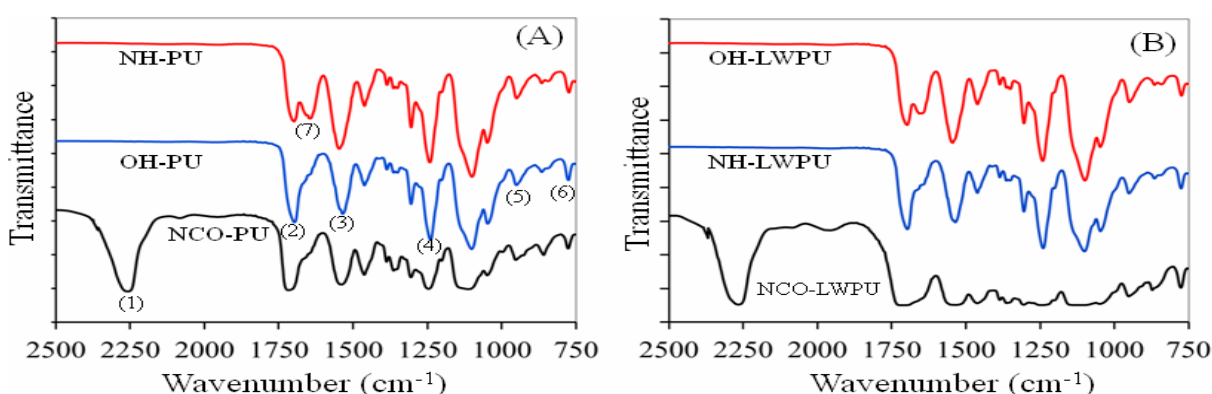


圖 2、不同末端基 PU 樹脂之 FTIR 光譜圖。

Fig. 2. FTIR spectra of PU resin with different terminated groups.

圖 3 (B) 為不同末端基 LWPU 樹脂之 DSC 分析圖，其中 NCO-LWPU 亦出現架橋反應之放熱峰，然與 NCO-PU 比較，其反應向高溫側偏移，此可能因 LW 之組成結構較複雜，所形成 PU 樹脂可能存在局部之架橋構造，進而限制其熱活動性，且此架橋結構所形成之空間障礙將影響其反應性，因此進一步架橋反應發生在較高溫側。而

NH-LWPU 與 OH-LWPU 在熱掃描過程均出現兩個吸熱峰，顯示其內部均同時存在無定形區域及結晶區域。而與 NH-PU 比較，含 LW 之 NH-LWPU 之吸熱現象較不明顯，此可能如前述液化木材為多羥基結構化合物，在樹脂合成過程可能形成局部架橋現象，並進而影響其熱活動性所致。

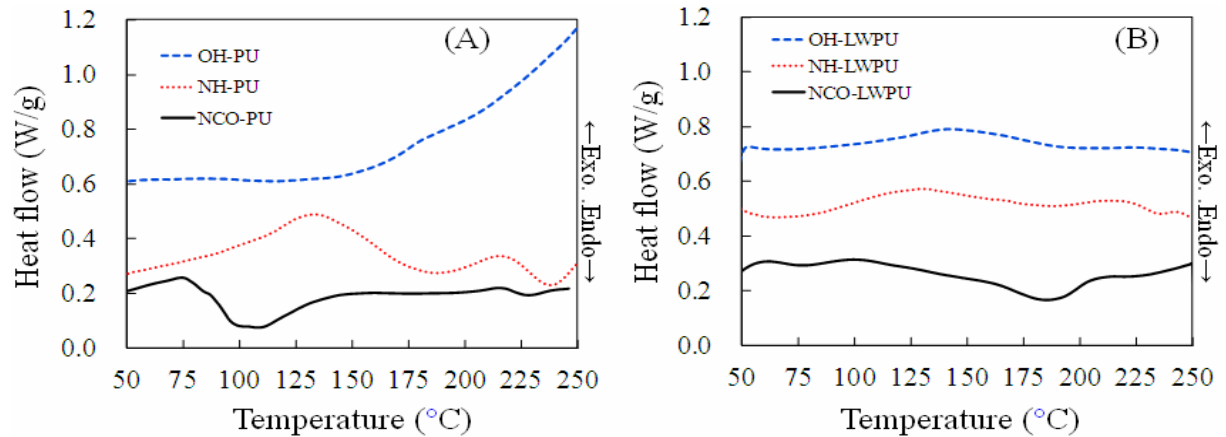


圖 3、不同末端基 PU 樹脂之 DSC 熱分析圖。

Fig. 3 DSC thermograms of PU resin with different terminated groups.

(IV) 不同末端基 PU 樹脂溶出試驗之重量保留率

表 2 為不同末端基乾燥 PU 樹脂經乙酸乙酯溶出試驗後之重量保留率，由表顯示三種末端基 PU 樹脂均有高的乙酸乙酯溶出抵抗能力，其重量保留率在 95.1% 以上。而於添加 LW 之 OH-LWPU 及 NH-LWPU 之重量保留率則較低，此乃因 LW 之組成物較複雜，其中含有部分無法參與樹脂化聚合反應之組成物，此成分將被溶劑溶出而造成重量損失 (Zou et al., 2009)。Miller-Chou 和 Koenig (2003) 曾指出，高分子在溶解之前會發生溶劑擴散侵入及解糾纏兩個階段，前述添加 LW 可能使 PU 樹脂存在側鏈或局部架橋結構，此導致其分子鏈之排列較不規則或無法緊密排列，致溶劑較易侵入樹脂內部而使其膨潤，並可能產生部分溶解現象。而 NCO-LWPU 則有較高的溶出試驗重量保留率，此乃因其在乾燥過程中 NCO 末端基將透過空氣中之水分子進行架橋反應而形成三次元網狀結構，因此有較佳之重量保留率。

(V) 不同末端基 PU 樹脂之 DMA 熱分析

圖 4 為 NH-PU 及 OH-PU 樹脂薄膜之 DMA 分

表 2、不同末端基 PU 樹脂溶出試驗之重量保留率
Table 2. Weight retention of PU resin with different terminated groups after solvent immersed.

樹脂種類	末端基		
	-NCO	-NH	-OH
PU	95.4	95.4	95.1
LWPU	94.5	88.1	86.1

單位：%。

析圖。由圖 4 (A) 顯示在低溫環境下以 NH-PU 樹脂具有較高之儲存模數，而兩種 PU 樹脂在加熱過程均發生儲存模數急速降低之相轉移現象。而圖 4 (B) 則僅出現一個阻尼值波峰，顯示其為一均質結構之 PU 樹脂。表 3 為其阻尼值波峰之相關參數，其中 NH-PU 具備較敏感之熱活動性，其相轉移之起始溫度 (Onset) 為 -2.8°C ，最高峰 (Peak) 之玻璃轉移溫度 (T_g) 為 19.1°C ，而 OH-PU 發生相轉移之溫度較高，其起始溫度及玻璃轉移溫度分別為 12.7°C 及 39.7°C ，此現象與前述 DSC 之分析結果相似，此結果印證 NH-PU 之分子排列結構較不規則，而 OH-PU 則有較規則之排列，且其樹脂

分子鏈間存在較大之分子鏈間引力而限制其熱活動性。

圖 5 則為利用 LW 為原料所製作 NH-LWPU 及 OH-LWPU 樹脂薄膜之 DMA 分析圖。由圖 5 (A) 顯示兩種 LWPU 樹脂在加熱過程亦發生儲存模數急速降低之相轉移現象，然在低溫環境下則以 OH-LWPU 有較高之儲存模數。圖 5 (B) 則出現兩個阻尼值波峰，顯示 LWPU 薄膜內部存在不均質之分子結構，此可能因導入之 LW 組成結構較複雜，且 LW 之多官能性可能使其形成局部之架橋結構 (Yamada and Ono, 2001; Yamada et al., 2007)，故在較高溫側出現另一個阻尼值波峰。而其中 OH-LWPU 之阻尼值波峰高度較大，顯示在玻璃轉

移溫度以上時，其薄膜之性質較具韌性。而由表 3 可知 OH-LWPU 第一波峰之起始溫度及最高峰之玻璃轉移溫度略高於 NH-LWPU，然與前述 NH-PU 及 OH-PU 之差異比較，兩種 LW-PU 間之溫度差異較小。

(VI) 不同末端基 PU 樹脂之 TGA 熱分析

PU 樹脂製備過程中，異氰酸酯之 NCO 基與含不同官能基之多元醇反應將形成不同之分子鏈結構，與醇基反應將形成胺酯結構，與胺基反應則形成尿素結構，而胺酯或尿素基團上之二級胺若進一步與 NCO 基反應則將形成脲基甲酸酯及縮二脲結構，NCO 基自聚合反應則可形成異三聚氰酸鹽

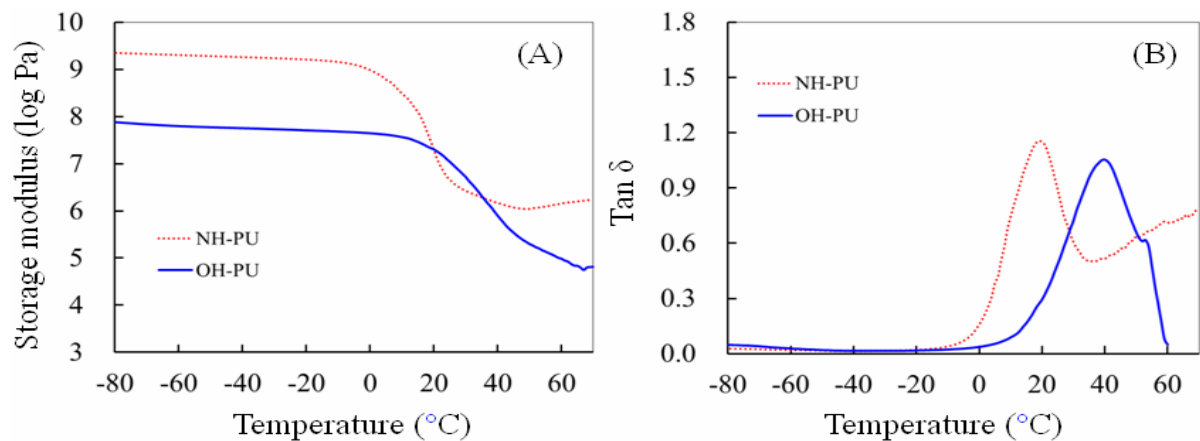


圖 4、不同末端基 PU 樹脂之 DMA 分析圖。

Fig. 4. DMA curves of PU resin with different terminated groups.

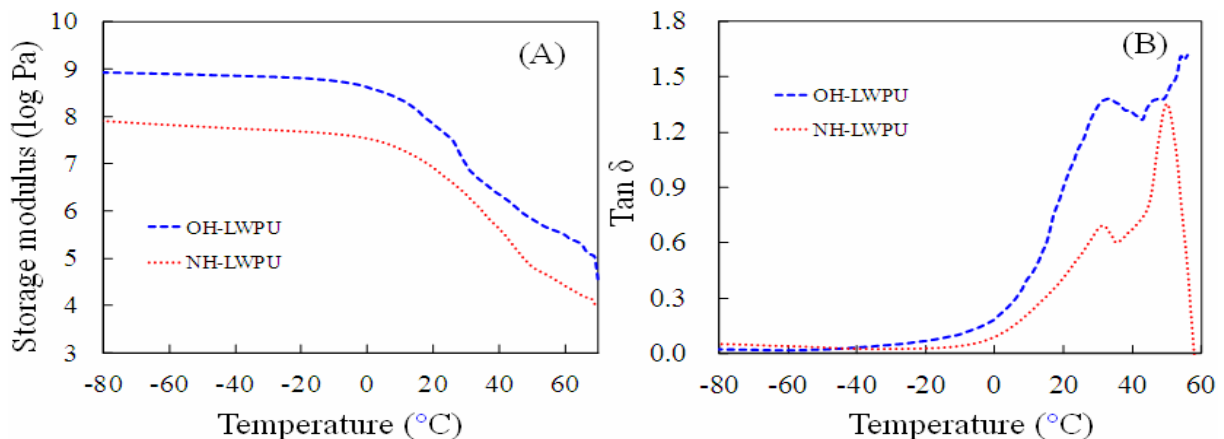


圖 5、不同末端基 LWPU 樹脂之 DMA 分析圖。

Fig. 5. DMA curves of LWPU resin with different terminated groups.

表 3、不同末端基 PU 樹脂之阻尼值波峰參數

Table 3. Tan δ parameters of PU resin with different terminated groups

樹脂種類	I				II		
	Onset (°C)	Peak (°C)	Offset (°C)	Peak height	Onset (°C)	Peak (°C)	Peak height
NH-PU	-2.8	19.1	32.5	1.16	-	-	-
OH-PU	12.7	39.7	50.6	1.05	-	-	-
NH-LWPU	0.7	31.6	35.6	0.70	44.9	50.1	1.36
OH-LWPU	1.5	33.3	43.4	1.38	43.4	43.4	1.52

(Isocyanurate)。其熱抵抗能力由高至低依序為異三聚氰酸鹽、尿素、胺基甲酸酯、縮二脲、脲基甲酸酯 (Ravey and Pearce, 1997; Krämer et al., 2010)。圖 6 為不同末端基 PU 樹脂之 TGA 及 DTG 圖，由圖 6 (A) 可知，三種 PU 樹脂有相似之熱裂解行為，其熱裂解主要發生在 250~350°C 之間。而由圖 6 (B) 可將其熱重損失區分為三個階段，250°C 之前主要為吸著水與部份小分子化合物逸散造成之重量損失，250~350°C 則為 PU 樹脂主鏈結構發生熱裂解之主要溫度範圍，350°C 以上則為殘留物質脫氫造成之重量損失。又 NH-PU 以 EDA 為鏈延長劑，其分子鏈中存在尿素結構，理論上應具備較佳之熱抵抗性，然由圖 6 (A) 顯示其熱抵抗性略低於 OH-PU 及 NCO-PU，此可能因 NH-PU

分子鏈排列之規則性較低，分子間引力較弱，並導致其熱抵抗性較低所致。

圖 7 為不同末端基 LWPU 樹脂之 TGA 圖與 DTG 圖，由圖 7 (A) 顯示其熱裂解行為與 PU 樹脂相似，然第二階段熱裂解之重量損失較少，而圖 7 (B) 亦顯示其最快速熱裂解之波峰高度較低，顯示 LWPU 之熱裂解較 PU 樹脂緩和。此乃因所添加 LW 含有耐熱性較佳之木質素結構所致 (Wang et al., 2010)。然三種 LWPU 比較，其中以 OH-LWPU 之熱抵抗性較低，其熱重損失曲線偏向較低溫，此可能因存在結構較複雜之 LW，此破壞其分子鏈排列之規則性，故以胺酯結構為主之 OH-LWPU 之熱抵抗性低於含有尿素結構之 NH-LWPU 及 NCO-LWPU。

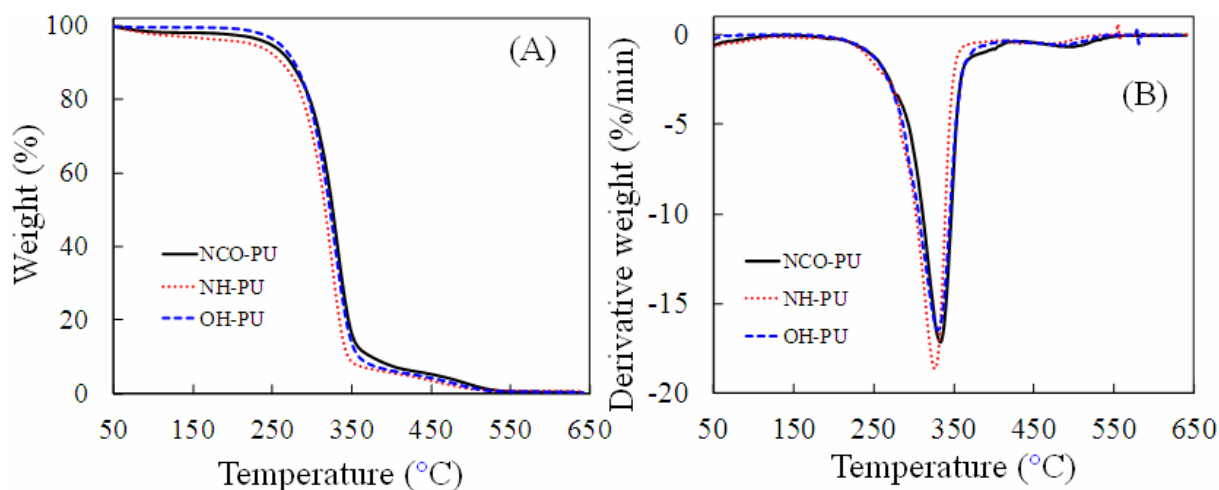


圖 6、不同末端基 PU 樹脂之 TG 分析圖。

Fig. 6. TG curves of PU resin with different terminated groups.

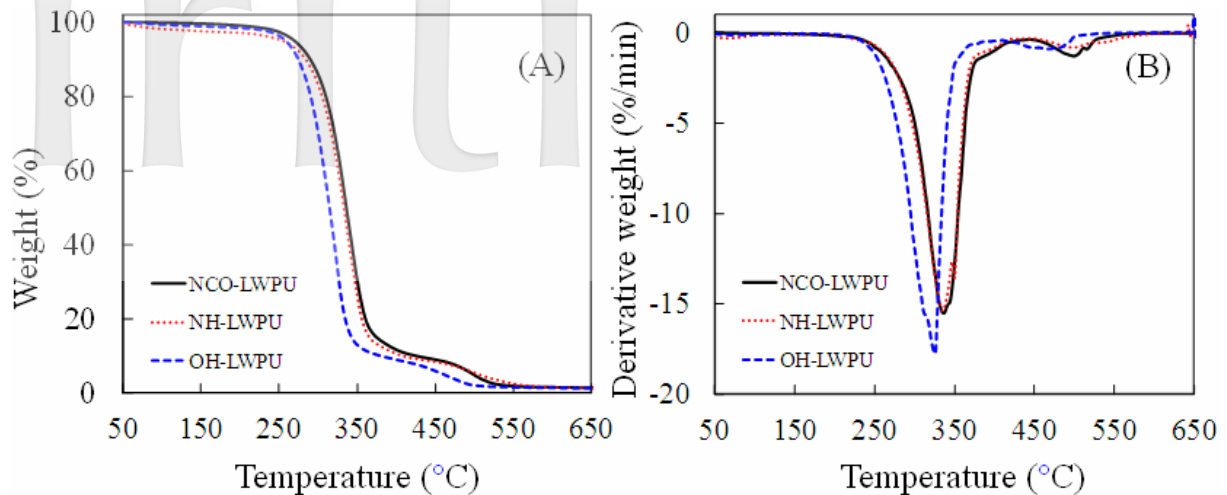


圖 7、不同末端基 LWPU 樹脂之 TG 分析圖。

Fig. 7. TG curves of LWPU resin with different terminated groups.

IV、結論

本研究利用 PEG 及 PEG/LW 混合物為多元醇原料，IPDI 為異氰酸酯原料，EDA 及 1,4-BD 為鏈延長劑合成不同末端基 PU 樹脂。由結果顯示，在多元醇與異氰酸酯之 NCO/OH 莫耳比 1.6/1 條件下所合成 NCO 末端基 PU 樹脂之重量平均分子量 2976，此 NCO 基在添加 EDA 及 1,4-BD 為鏈延長劑後消失，而重量平均分子量則分別提高至 22156 及 51816。三種末端基 PU 樹脂除具備胺酯結構外，均同時存在脲基甲酸酯，以 EDA 為鏈延長劑者並存在尿素結構。NCO-PU 在 DSC 熱掃描過程出現架橋反應之放熱峰，OH-PU 及 NH-PU 則出現分子鏈熱活動之吸熱現象，其中 NH-PU 此吸熱現象較 OH-PU 明顯。添加 LW 將降低 NH-PU 之熱活動性，但提高 OH-PU 之熱活動性。DMA 分析顯示 NH-PU 及 OH-PU 樹脂薄膜在加熱過程均出現相轉移現象，且僅出現一個阻尼值波峰。而 NH-LWPU 及 OH-LWPU 則出現兩個阻尼值波峰，顯示其內部存在不均質之分子結構。各不同條件 PU 樹脂有相似之熱裂解行為，其熱裂解主要發生在 250~350°C。添加 LW 可提高 PU 樹脂之熱抵抗性，其熱裂解行為較 PU 樹脂緩和。

V、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。

VI、參考文獻

1. 李文昭、張嘉方 (2004) 多元醇液化杉木在聚胺酯發泡體製造之應用。中華林學季刊 37(1):111-119。
2. 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。
3. 胡銘珊、宋憶青、李文昭 (2014a) 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。
4. 胡銘珊、宋憶青、李文昭 (2014b) 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。
5. 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。
6. 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(3):69-78。
7. 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.
8. Delpech, M. C. and F. M. B. Coutinho (2000)

- Waterborne anionic polyurethanes polyurethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. *Polym. Test.* 19:939-952.
9. Delpech, M. C. and G. S. Miranda (2012) Waterborne polyurethanes: influence of chain extender in fir spectra profiles. *Cent. Eur. J. Eng.* 2:231-238.
 10. 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.
 11. Kwak, Y. S., S. W. Park and H. D. Kim (2003) Preparation and properties of waterborne polyurethane-urea anionomers influences of the type of neutralizing agent and chain extender. *Colloid. Polym. Sci.* 281:957-963.
 12. 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. d Lin 109
 13. Miller-Chou, B. A. and J. L. Koenig (2003) A review of polymer dissolution. *Prog. Polym. Sci.* 28:1223-1270.
 14. Pan, H. (2011) Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15:3454-3463.
 15. Pérez-Limiñana, M. A., F. Arán-Aísa, 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.
 16. Rahman, M. M., A. Hasneen, N. J. Jo and H. I. Kim (2011) Properties of waterborne polyurethane adhesives with aliphatic and aromatic diisocyanate. *J. Adhes. Sci. Technol.* 25: 2051-2062.
 17. 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.
 18. Wang, K., Y. Peng, R. Tong, Y. Wang and Z. Wu (2010) The effect of isocyanate index on the properties of aliphatic waterborne polyurethaneureas. *J. Appl. Polym. Sci.* 118: 920-927.
 19. Wei, Y., F. Cheng, H. Li and J. Yu (2005) Thermal properties and micromorphology of polyurethane resins based on liquefied benzylated wood. *J. Sci. Ind. Res.* 64:435-436.
 20. Yamada, T., M. Aratani, S. Kubo and H. Ono (2007) Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *J. Wood Sci.* 53:487-493.
 21. Yamada, T. and H. Ono (2001) Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *J. Wood Sci.* 47: 458-464.
 22. 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.
 23. Zou, X., T. Qin, L. Huang, X. Zhang, Z. Yang and Y. Wang (2009) Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcohol solvents. *Energ. Fuel.* 23:5213-5218.