

蓖麻油與異氰酸酯之反應性及所製備生質基聚胺基甲酸酯發泡體之物理性質

吳承濤^[1] 陳奕君^{[1]*}

摘要 本研究以具備再生性特質之蓖麻油為多元醇原料，並將其與 Poly(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (PMDI)、Desmodur L 及 Desmodur N 三種異氰酸酯在 NCO/(COOH+OH) 官能基莫耳比 (簡稱 R 值) 1.0、1.5 和 2.0 條件下混合，並添加水為發泡劑、二月桂酸二丁基錫為催化劑、有機矽氧烷為界面活性劑，探討蓖麻油應用於聚胺基甲酸酯 (Polyurethane; PU) 發泡體製造及其最佳化調配條件。結果指出蓖麻油製備之 PU 樹脂可在室溫下乾燥硬化，以異氰酸酯 PMDI 為原料者，界面活性劑添加量會影響其發泡特性。三種異氰酸酯原料比較完成發泡所需時間為 Desmodur L>Desmodur N>PMDI，體積膨脹率為 PMDI>Desmodur L=Desmodur N，發泡體密度為 Desmodur L>Desmodur N>PMDI，最大吸水率為 PMDI>Desmodur L>Desmodur N，重量損失率為 Desmodur L>PMDI>Desmodur N，而隨 R 值提高其發泡時間縮短，體積膨脹率增加，且有助架橋反應而使其發泡體網狀結構較為完整，溶出試驗之重量損失降低。

關鍵詞：蓖麻油、發泡體、異氰酸酯、聚胺基甲酸酯、界面活性劑

Reactivity of Castor Oil with Isocyanate and the Physical Properties of Prepared Bio-based Polyurethane Foams

Cheng-Hao Wu^[1] Yi-Chun Chen^{[1]*}

ABSTRACT Castor oil is renewable resource and can be used as raw materials in industry, such as polyol. The main structure of those materials is hydrocarbon and then could transfer to industrial raw materials to replace fossil-based materials. The polyurethane (PU) foams were prepared by blending castor oil with isocyanate poly (4,4'-Diphenylmethane diisocyanate) (PMDI), Desmodur L and Desmodur N with molar ratio of NCO/(COOH+OH) (R value) of 1.0, 1.5 and 2.0. The water, organosiloxane and dibutyltin dilaurate were added as a blowing agent, surfactant and catalyst, respectively. Surfactant should be adjusted to optimize the properties as castor oil was used in the manufacturing of PU foams. Castor oil-based PU resins blended with isocyanate could cure at room temperature. The rate of foaming was in the order of PMDI, Desmodur N and Desmodur L-based PU foams. The volume expansion of PMDI-based PU foams was larger than others. The rate of density was in the order of Desmodur L, Desmodur N and PMDI-based PU foams. The rate of gravimetric water uptake was in the order of PMDI, Desmodur L and Desmodur N-based PU foams. The rate of weight loss was in the order of Desmodur L, PMDI and Desmodur N-based PU foams. For the PU foams prepared from castor oil, increasing the R value would increase the foaming reaction and volume expansion and decrease the weight loss of leaching test.

Key words : Castor oil, Foam, Isocyanate, Polyurethane, Surfactant

[1] 國立中興大學森林學系

Dept. of Forestry, National Chung-Hsing University, Taichung 40227, Taiwan.

* Corresponding author, E-mail: chenyc@nchu.edu.tw

一、前言

化石產品為工業上依賴的化學品來源，日常生活中的許多高分子材料與複合材料為利用石油化學工業產物所衍生出的產品，但對於化石原料需要長時間才能產生，又目前面對的溫室效應嚴重影響，積極開發應用再生性資源且環境友善之材料為重要目標，因此利用生質物 (Biomass) 資源做為化學品為研究發展的重點之一^[1,2]。目前植物油已廣泛應用為化學工業的化學品^[3,4]，其中蓖麻油非食用油為不與糧食資源競爭，蓖麻油含有蓖麻毒蛋白 (Ricin) 和蓖麻鹼 (Ricinine)，為對生物有毒成分，誤食種子造成人體腹痛、嘔吐和腹瀉等疾病^[5]，最佳的再生性化學品來源之一，蓖麻油主要產地為印度、中國、巴西、泰國、歐盟及其他，2000 年世界總產量為 517,000 ton^[5]，且產量逐年增加，穩定產量得以應用於工業發展。

蓖麻樹 (*Ricinus communis*) 為一種速生樹種，樹高約 2-4m，蓖麻油由其種子萃取而得，蓖麻油主要組成之三酸甘油酯中約 90% 為蓖麻油酸 (Ricinoleic acid)^[6]，約為 90%，其他為少量飽和與不飽和脂肪酸，蓖麻油酸即為蓖麻油應用於工業上之主因，蓖麻油酸正式化學名稱為 12-hydroxy-9-*cis*-octadecenoic acid，分子式為 $C_{18}H_{34}O_3$ ，分子鏈上含有羥基 (OH)，蓖麻油為唯一商業上直接應用之天然油脂，可與異氰酸酯 (Isocyanate) 上的 NCO 基進行反應，形成胺基甲酸酯 (Urethane) 結構^[7]，且異氰酸酯之 NCO 基亦可和水分子反應形成 $-NH_2$ ，並釋出 CO_2 氣體，此一級胺可進一步與其他 NCO 基反應形成尿素結構，反應中產生 CO_2 ，此氣體可使硬化中的 PU 樹脂而出現發泡現象而形成多孔結構。

PU 樹脂可應用許多於民生用品，如人造皮革、膠合劑、塗料、鞋底等，面對目前日漸枯竭的化石原料，生質材料做為原料製備 PU 樹脂研究因應而生，目前許多研究以油脂做為原料，如 Somani 等^[8] (2003) 應用蓖麻油為多元醇原料，以不同 R 值製備 PU 木材膠合劑。Tanaka 等^[9] (2008) 以醇解 (Glycerolysis) 處理後棕櫚油做為多元醇原料，即為軟鏈段，製備具有 PU 彈性發泡體。Campanella 等^[10] (2009) 以改質後含有羥基大豆油衍生物為原料製備 PU 彈性和硬質發泡體。Chaudhari 等^[11] (2012) 將印度苦楝油轉化為聚酯醯胺 (Polyesteramides) 並應用於具有自我修復功能之抗腐蝕用塗料。目前工業上已應用蓖麻油做為 PU 的原料^[5,6]，由於其原料來源穩定，且技術成熟，加上蓖麻油有羥基可提供做為多元醇的原料，因此本研究採用蓖麻油做為 PU 發泡體原料。

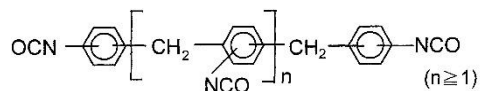
李文昭和張嘉方^[12] (2007) 曾探討不同異氰酸酯種類對於 PU 發泡體性質之影響，結果證實異氰酸酯種類影響 PU 發泡體之反應性。李文昭和林孟萱 (2014)^[13] 與李文昭等 (2016)^[14] 利用液化木材與不同異氰酸酯在 R 值為 1.0、1.5 及 2.0 條件下混合調配 PU 樹脂。本研究以具有再生性的蓖麻油為多元醇原料，減少對於化石原料的依賴，增加森林產物利用，並將蓖麻油與三種異氰酸酯 PMDI、Desmodur L 及 Desmodur N 在 R 值為 1.0、1.5、2.0 條件下混合調配 PU 發泡體，探討蓖麻油和異氰酸酯之反應性及製作 PU 發泡體之物理性質，期能做為未來蓖麻油應用於製備 PU 樹脂之參考。

二、材料與方法

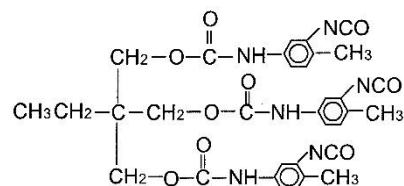
(一) 試驗材料

1. 蓖麻油 (Caster oil): 購自中興化工。
2. 化學藥品: 聚二甲基矽氧烷 DC-193 (Polydimethylsiloxane; PDMS, 界面活性劑)、二月桂酸二丁基錫 (Dibutyl tin dilaurate; DBTDL, 催化劑)。
3. 異氰酸酯

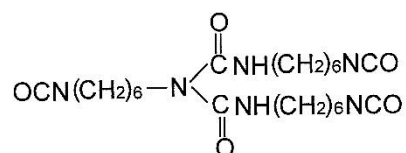
PMDI: 芳香族異氰酸酯，屬於 4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯 (4,4'-Diphenylmethane diisocyanate; MDI) 之異構物低聚合物結構式如下:



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)，固形分 $75 \pm 1\%$ ，比重 1.17，黏度為 2000 ± 500 cps，游離 TDI 單體最大值为 0.5%，結構式如下:



Desmodur N: 1,6-六亞甲基-二異氰酸酯 (Hexamethylene diisocyanate; HDI) 之三聚物，固形分 100%，比重 1.12，黏度 9000 ± 2000 cps，結構式如下:



(二) 蓖麻油及異氰酸酯基本性質測定

1. 酸價: 配置 0.1 N KOH 乙醇溶液並標定計算其力價，

精稱 5-10 g 蓖麻油，加入體積比 2 : 1 之甲苯乙醇混合溶液與酚酞指示劑，再以 0.1N KOH 酒精溶液滴定至反應終點，紀錄 KOH 酒精溶液消耗量。酸價 (Acid value ; mg KOH/g) = (56.1×V×N×f) / S ; V : KOH 溶液消耗量 (ml) · N : KOH 溶液當量濃度 · f : KOH 溶液力價 · S : 試料稱取量 (g)。

2. 羥價：精稱 1-2 g 蓖麻油，精取體積比 30 : 70 之醋酸酐與吡啶混合液 10 ml 加入，隨後加熱並維持沸騰 20 min，冷卻並加入 50 ml 蒸餾水與數滴酚酞指示劑，以 1.0 mg KOH/g 酒精溶液滴定至終點 (A ml)。同上述方法不加試料進行空白組試驗 (B ml)。羥價 (Hydroxyl value ; mg KOH/g) = (56.1× (B-A) ×N×f) / S ; N : HCl 溶液當量濃度 · f : HCl 溶液力價 · S : 試料稱取量 (g)。

3. 皂化價：依據 CNS 3648 之標準測定。皂化價 (Saponification value) = (56.1× (B-A) ×N×f) / S ; B : HCl 消耗量 (ml) · A : 不加試料空白組 HCl 消耗量 (ml) · f : HCl 溶液力價 · N : HCl 溶液當量濃度 · S : 試料稱取量 (g)。

4. 異氰酸酯 NCO 基含量測定：精稱 0.5 g 聚異氰酸鹽化合物試料，加入 20 ml 乙酸乙酯或丙酮，充分搖動使其溶解，精取 0.2 N 丁胺之醋酸乙酯溶液 30 ml 加入試料溶液中，充分搖盪後置於室溫 30 min，加入溴酚藍指示劑，以 0.2 N 鹽酸之甲醇溶液滴定至終點，紀錄 HCl 消耗數 (A ml)。以上述方法不加試料進行空白組 (B ml)。NCO (%) = (0.042×N× (B-A)) ×100/S ; N : 鹽酸甲醇溶液之當量濃度 · A : 試料試驗所消耗鹽酸溶液之 ml 數 · B : 空白試驗所消耗鹽酸溶液之 ml 數 · S : 試料之稱取量 (g)。

(三) PU 發泡體製造

以蓖麻油為多元醇原料，PMDI、Desmodur L、Desmodur N 為 NCO 基原料，設定 R 值為 1.0、1.5 及 2.0，以蓖麻油重為基準之 2-4%PDMS 為界面活性劑，2%水為發泡劑及 2%DBTDL 為催化劑加以混合。先將計算量之蓖麻油、發泡劑、界面活性劑和催化劑取量後加以混合，最後再添加異氰酸酯均勻混合 10s，並放置室溫下一天使其完全發泡成型。

(四) PU 發泡體性質分析

1. PU 發泡體之發泡性及乾燥性分析

以上述方式製作 PU 發泡體，測定不同異氰酸酯、官能基莫耳比和界面活性劑混合條件下發泡體之完成發泡時間、表面指觸乾燥時間、發泡高度及體積膨脹率。

2. PU 發泡體浸水試驗^[15]

將 PU 發泡體裁切成規格 2 cm×2 cm×2 cm 之試片，測量其重量及尺寸，隨後將各試片浸泡於蒸餾水中，浸水一週後將試片以 103±2°C 烘箱乾燥，再稱重及

尺寸 (乾重)，計算浸水過程之最大吸水率、單位體積最大吸水量及浸水重量損失率。最大吸水率 (%) = (發泡體吸水後重 - 發泡體乾重) / 發泡體乾重 × 100。單位體積最大吸水量 (g/cm³) = (發泡體吸水後重 - 發泡體乾重) / 發泡體體積。浸水重量損失率 (%) = (發泡體浸水前烘乾重 - 發泡體浸水後乾重) / 發泡體浸水前烘乾重 × 100

三、結果與討論

(一) 蓖麻油和異氰酸酯之基本性質

本研究利用蓖麻油為多元醇原料探討其與三種異氰酸酯之反應性，其化學機制主要利用蓖麻油之-OH 基與異氰酸酯之-NCO 基反應形成胺酯結構，並進一步反應為三次元網狀高分子。蓖麻油之酸價、羥價及皂化價為製備 PU 重要計算量參考，經測定本研究採用之蓖麻油經測定測出之酸價、羥價及皂化價為 1.84、193.8 及 184.0，蓖麻油含有羥基之成分，可做為 PU 之應用。本研究自行測定異氰酸酯 PMDI、Desmodur N 和 Desmodur L 之 NCO 基含量為 28.9、12.2 和 21.0%，應用此值計算 PU 發泡體之原料比例。

(二) 以 PMDI 為原料 PU 之發泡特性

異氰酸酯種類、R 值、界面活性劑為製造 PU 發泡體的重要參數，本研究分別以不同異氰酸酯種類討論其 R 值和界面活性劑添加量對於發泡性質之影響，表 1 為利用長鏈狀具有苯環的異氰酸酯 PMDI 探討混合蓖麻油之發泡特性。R 為 1.0 條件者，完成發泡時間為 78-103 s，其中界面活性劑添加量越高者完成發泡所需時間越短，R 為 1.5 者亦有相同趨勢，R 為 2.0 者則皆縮短為約 60 s。R 為 1.0 條件，指觸乾燥時間為 192-214 s，界面活性劑添加量越高者其指觸乾燥時間越短，R 為 1.5 和 2.0 條件則為反應結束即乾燥。R 為 1.0 條件，發泡高度和體積膨脹率為 2.8-4.6 cm 和 163.9-333.6%，界面活性劑添加量越高其發泡高度及體積膨脹率越高，R 為 1.5 和 2.0 組別亦有相同趨勢。上述結果顯示界面活性劑對於發泡體泡孔產生和穩定階段為重要的角色，界面活性劑有助異氰酸酯、蓖麻油及水三者之相容性，進而使產生之泡體分布較均勻^[16]。另比較不同 R 值之影響，當 R 值增加，其發泡時間、指觸乾燥時間縮短，發泡高度和體積膨脹率則增加，顯示提高 NCO 基比例有助於 PMDI 為原料之 PU 發泡體的發泡反應性，此結果與液化木材製造之 PU 發泡體有相似的結果^[15]。

(三) 以 Desmodur L 為原料 PU 之發泡特性

表 2 為利用 Desmodur L 為異氰酸酯原料，所製作 PU 發泡體之發泡特性，其中 R 為 1.0 條件者，完成發泡時間為 795-1500 s，界面活性劑添加量與完成發泡所需時間則無相關性，然 R 為 1.5 者，界面活性劑添加量越

表 1. 以 PMDI 為原料 PU 發泡體之發泡特性

Table 1. Effect of the NCO/(COOH+OH) molar ratios and dosages of surfactant on the foaming behavior of PU foams prepared with PMDI

R 值 ¹	界面活性劑 添加量 (%)	完成發泡時間 (s)	指觸乾燥時間 (s)	發泡高度 (cm)	體積膨脹率 (%)
1.0	2	103	214	2.8	163.9
	3	120	205	3.7	244.0
	4	78	192	4.6	333.6
1.5	2	78	0 ²	2.8	159.2
	3	80	0	4.5	319.4
	4	58	0	6.1	474.9
2.0	2	65	0	3.1	187.5
	3	52	0	5.0	366.5
	4	64	0	6.2	479.6

¹R 值為 NCO/ (COOH+OH) 莫耳比²發泡反應完成即乾燥

表 2. 以 Desmodur L 為原料 PU 發泡體之發泡特性

Table 2. Effect of the NCO/(COOH+OH) molar ratios and dosages of surfactant on the foaming behavior of PU foams prepared with Desmodur L

R 值 ¹	界面活性劑 添加量 (%)	完成發泡時間 (s)	指觸乾燥時間 (s)	發泡高度 (cm)	體積膨脹率 (%)
1.0	2	795	1200	2.5	135.6
	3	1500	0 ²	2.7	149.8
	4	900	0	2.7	154.5
1.5	2	1570	900	2.9	173.3
	3	780	611	2.4	126.2
	4	900	0	3.0	182.8
2.0	2	1272	780	3.1	192.2
	3	1178	0	3.1	192.2
	4	900	0	3.6	239.3

¹R 值為 NCO/ (COOH+OH) 莫耳比²發泡反應完成即乾燥

高則完成發泡時間越短，R 為 2.0 者亦有相同趨勢，所有時間皆超過 900 s。R 為 1.0 條件，界面活性劑添加量為 2% 者之指觸乾燥時間為 1200 s，界面活性劑添加量為 3 及 4% 者，由於發泡時間長則指觸乾燥時間縮短；R 為 1.5 者，界面活性劑 2% 和 3% 之指觸乾燥時間為 900 s 和 611 s；和 R 為 2.0 與 R 為 1.0 者有相似的趨勢。R 為 1.0 條件，發泡高度和體積膨脹率為 2.8-2.7 cm 和 135.6-154.5%，界面活性劑添加量越高其發泡高度及體積膨脹率稍高，R 為 1.5 和 2.0 組別亦有相同趨勢，此因界面活性劑提高反應物相容性。另比較不同 R 值之影響，當 R

值增加，其發泡時間即縮短，指觸乾燥時間亦縮短，發泡高度和體積膨脹率略為增加之趨勢，顯示增加 NCO 基有助於 Desmodur L 為原料之 PU 發泡體的發泡性，此結果前一節之 PU 發泡體有相似的結果。

(四) 以 Desmodur N 為原料 PU 之發泡特性

表 3 為 Desmodur N 為以異氰酸酯原料探討 PU 發泡體反應性分析，R 為 1.0 條件者，完成發泡時間為 235-290 s，界面活性劑添加量與完成發泡所需時間無明顯相關性，R 為 1.5 和 2.0 者亦有相同趨勢。所有 PU 樹脂之指觸乾燥時間為 0 s，即發泡反應結束即乾燥；R 為 1.0

條件，發泡高度和體積膨脹率分別為 2.4-2.6 cm 和 126.2-145.1%，界面活性劑添加量越高其發泡高度及體積膨脹率越高，R 為 1.5 和 2.0 組別則具有相反之趨勢，推測可能因為 PU 樹脂發泡後，界面活性劑有助於多元醇和異氰酸酯相容性，因此多元醇和異氰酸酯反應較快，可能使發泡體成長期即乾燥無法膨脹，因此體積膨脹率有下降之趨勢。當 R 值變化於完成發泡時間及指觸乾燥時間無影響，發泡高度和體積膨脹率為增加之趨勢，顯示當 NCO 基增加添加量時有助於為 Desmodur N 原料之 PU 發泡體的發泡反應性，此結果前兩節之 PU 發泡體有相似的結果。

綜合上述三節，比較三種異氰酸酯之發泡體反應性，完成發泡時間結果為 Desmodur L (795-1500 s) > Desmodur N (235-387 s) > PMDI (52-120 s) 為原料者，此結果與液化木材製造 PU 樹脂之膠化時間 (Gel time) 有相似的結果^[7]。體積膨脹率結果為 PMDI (159.2-479.6%) > Desmodur L (126.2-239.3%) = Desmodur N (126.2-220.5%) 為原料者，推測因為異氰酸酯的結構之差異，顯示長鏈狀異氰酸酯 PMDI 產生之發泡體之泡體及反應性大於三聚物型態之 Desmodur L 和 Desmodur N 者，其中 Desmodur L 與蓖麻油之反應最慢，Desmodur L 之 NCO 基位於苯環甲基之鄰位，因此可能使羥基和 NCO 基造成立體化學阻礙 (Stereochemical hindrance)^[7]。

(五) 以 PMDI 為原料 PU 發泡體之物理性質

Yao 等^[17] (1996) 以液化澱粉製備 PU 發泡體，並指出發泡體的吸水性與其發泡體孔隙結構及交聯密度具有相關性，此性質未來可應用於農業及園藝用途。表 4 為異氰酸酯 PMDI 為原料 PU 發泡體密度、吸水性及耐水性，其中 R 為 1.0 者，密度為 0.25-0.40 g/cm³，隨界面活性劑添加量增加，其發泡體密度降低，R 為 1.5 和 2.0 者為相同趨勢，R 為 1.5 和 2.0 時，4% 界面活性劑之發泡體密度皆為 0.18 g/cm³。R 為 1.0 條件者，最大吸水率為 32.9-72.9%，界面活性劑添加量增加則最大吸水率增高，R 為 1.5 和 2.0 者亦有相同趨勢，隨體積膨脹率增加，最高吸水率有增加之趨勢，此乃因界面活性劑有助於蓖麻油和異氰酸酯的混合，反應產生較多的空氣並均勻分散進入樹脂^[16]。所有條件之單位體積最大吸水量約為 0.1 g/cm³。R 為 1.0 條件者，重量損失率為 1.1-1.3%，R 為 1.5 和 2.0 條件者約為 0.8%，界面活性劑添加量對重量損失率無顯著關係。當 R 值增加時，密度降低，且最高吸水率有增加之趨勢，此乃因提高 NCO 基量增加與 OH 基的反應性，產生較多氣體，形成較多發泡體孔洞，發泡體體積變大因此最大吸水率增加。然單位體積吸水量則不受影響 R 值影響，且 R 值增加重量損失率降低，顯示異氰酸酯比例增加有助架橋反應而使其發泡體網狀結構較為完整，不易被水溶出。

表 3. 以 Desmodur N 為原料 PU 發泡體之發泡特性

Table 3. Effect of the NCO/(COOH+OH) molar ratios and dosages of surfactant on the foaming behavior of PU foams prepared with Desmodur N

R 值 ¹	界面活性劑 添加量 (%)	完成發泡時間 (s)	指觸乾燥時間 (s)	發泡高度 (cm)	體積膨脹率 (%)
1.0	2	235	0 ²	2.4	126.2
	3	299	0	2.5	135.6
	4	290	0	2.6	145.1
1.5	2	259	0	3.5	225.2
	3	303	0	2.8	163.9
	4	387	0	2.9	173.3
2.0	2	279	0	3.6	239.3
	3	312	0	3.4	220.5
	4	249	0	2.7	149.8

¹ R 值為 NCO/ (COOH+OH) 莫耳比

² 發泡反應完成即乾燥

表 4. 以 PMDI 為原料之 PU 發泡體發泡特性之吸水性及耐水性

Table 4. Water absorption and water resistance of PU foams prepared with PMDI with the various NCO/(COOH+OH) molar ratios and dosages of surfactant

R 值 ¹	界面活性劑添加 量 (%)	密度 (g/cm ³)	最大吸水率 (%)	單位體積最大吸 水量 (g/cm ³)	重量損失率 ² (%)
1.0	2	0.40	32.9	0.11	1.1
	3	0.31	37.7	0.14	1.3
	4	0.25	72.8	0.13	1.2
1.5	2	0.41	29.1	0.08	0.8
	3	0.25	55.6	0.12	0.8
	4	0.18	66.5	0.09	0.8
2.0	2	0.36	51.1	0.12	0.9
	3	0.22	50.4	0.09	0.9
	4	0.18	93.4	0.11	0.7

¹R 值為 NCO/ (COOH+OH) 莫耳比

²浸水試驗

(六) 以 Desmodur L 為原料 PU 發泡體之物理性質

表 5 為異氰酸酯 Desmodur L 為原料探討 PU 發泡體吸水性及耐水性結果，R 為 1.0 條件者，密度為 0.41-0.44 g/cm³，界面活性劑添加量對於密度無顯著影響，R 為 1.5 和 2.0 條件者有相似趨勢。R 為 1.0 條件者，最大吸水率和單位體積最大吸水量分別為 37.3-45.4% 和 0.1-0.12 g/cm³，界面活性劑添加量和最大吸水率無顯著關係。R 為 1.0 條件者，重量損失率為 0.6-1.6%，與 R 為 1.5 和 2.0 條件者分別約為 2.2-3.7% 和 3.3-3.6%，皆與界面活性劑添加量無顯著關係。當 R 值增加時，密度降低的趨勢，此因體積膨脹率之增加。然最高吸水率和單位體積最大吸水量則和 R 值無顯著關係，R 值增加其重量損失率略增，Desmodur L 之 NCO 基位於苯環甲基之鄰位，可能造成立體化學阻礙^[7]，因此可能有部分高分子架橋反應尚未完成，然所有 Desmodur L 所製備之發泡體重量損失率皆低於 3.6%，顯示大部分為完整架橋結構。

(七) 以 Desmodur N 為原料 PU 發泡體之物理性質

表 6 為異氰酸酯 Desmodur N 為原料探討 PU 發泡體吸水性及耐水性結果，R 為 1.0 條件者，密度為 0.43-0.46 g/cm³，界面活性劑添加量對於密度無顯著影響，R 為 1.5 和 2.0 條件者則隨界面活性劑增加密度略增。R 為 1.0 條件者，重量損失率為 0.6-0.8%，與 R 為 1.5 和 2.0 條件者約為 0.7-0.9%，界面活性劑添加量無顯著關係。當 R 值增加時，密度降低，此因 NCO 基增加反應性，如前一節所述原因，然吸水量則不受影響 R 值影響，所有 Desmodur N 所製備之生質基發泡體重量損失率皆低於 0.9%，證明 Desmodur N 為異氰酸酯製備之 PU 發泡體

有完整架橋結構。

綜合上述三節，比較三種異氰酸酯之發泡體浸水試驗結果，PU 發泡體密度為 Desmodur L (0.46-0.30 g/cm³) > Desmodur N (0.44-0.30 g/cm³) > PMDI (0.41-0.18 g/cm³) 為原料者，最大吸水率結果為 PMDI (93.4-32.9%) > Desmodur L (65.7-31.8%) > Desmodur N (57.9-23.7%) 為原料者，重量損失率結果為 Desmodur L (3.6-0.6%) > PMDI (1.3-0.7%) > Desmodur N (0.9-0.6%) 為原料者，Desmodur L 之 NCO 基位於苯環甲基之鄰位，可能造成立體化學阻礙^[7]，因此使架橋結構較 PMDI 和 Desmodur N 為原料者不完整。

四、結論

本研究以蓖麻油為多元醇原料，將其與 PMDI、Desmodur L 及 Desmodur N 三種異氰酸酯在不同 R 值及界面活性劑添加量條件下製備 PU 發泡體，探討其發泡特性和浸水性質等物理性質。綜合結果，界面活性劑之適當添加量依異氰酸酯種類而異，以異氰酸酯 PMDI 為原料者，界面活性劑添加量會影響其發泡特性，添加界面活性劑可提高發泡速度、縮短乾燥時間及增加體積膨脹率。提高 R 值可增加三種異氰酸酯之 PU 發泡體的發泡反應性，蓖麻油與異氰酸酯 PMDI 有較高之反應性。提高 R 值增加發泡速率和體積膨脹率，且與蓖麻油反應之架橋結構較為完整，PU 發泡體溶出試驗損失降低。本研究結果可做為未來蓖麻油基質 PU 樹脂製備產品之參考。

表 5. 以 Desmodur L 為原料之 PU 發泡體發泡特性之吸水性及耐水性

Table 5. Water absorption and water resistance of PU foams prepared with Desmodur L with the various NCO/(COOH+OH) molar ratios and dosages of surfactant

R 值 ¹	界面活性劑添 加量 (%)	密度 (g/cm ³)	最大吸水率 (%)	單位體積最大吸水量 (g/cm ³)	重量損失率 ² (%)
1.0	2	0.44	45.4	0.10	0.8
	3	0.41	55.7	0.12	1.6
	4	0.41	37.3	0.10	0.6
1.5	2	0.38	31.8	0.07	3.7
	3	0.46	45.4	0.11	2.2
	4	0.37	65.7	0.12	2.2
2.0	2	0.35	40.6	0.06	3.6
	3	0.35	55.1	0.09	3.3
	4	0.30	49.4	0.06	3.3

¹R 值為 NCO/ (COOH+OH) 莫耳比²浸水試驗

表 6. 以 Desmodur N 為原料之 PU 發泡體發泡特性之吸水性及耐水性

Table 6. Water absorption and water resistance of PU foams prepared with Desmodur N with the various NCO/(COOH+OH) molar ratios and dosages of surfactant

R 值 ¹	界面活性劑添 加量 (%)	密度 (g/cm ³)	最大吸水率 (%)	單位體積最大吸水量 (g/cm ³)	重量損失率 ² (%)
1.0	2	0.46	26.7	0.13	0.6
	3	0.44	23.7	0.12	0.6
	4	0.43	26.2	0.14	0.8
1.5	2	0.32	46.8	0.14	0.7
	3	0.39	26.2	0.08	0.7
	4	0.38	39.1	0.16	0.9
2.0	2	0.30	57.9	0.15	0.9
	3	0.32	45.3	0.12	0.7
	4	0.42	35.6	0.14	0.8

¹R 值為 NCO/ (COOH+OH) 莫耳比²浸水試驗

五、謝誌

本研究承蒙行政院林務局科技計畫 (105 農科-12.6.2- 務 -e5) 和國立中興大學實驗林研究計畫 (1051009A-5) 補助，特此申謝。

六、參考文獻

[1] Demirbaş, A. (2001). "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals." *Energy Convers. Manage.*, 42: 1357-1378.

[2] Mathers, R.T., (2012). "How well can renewable resources mimic commodity monomers and polymers?" , *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 50: 1-15.

[3] Baumann, H., Bühler, M., Focher, H., Hirsinger, F., Zobelein, H., Falbe, J., (1988). "Natural fats and oils—renewable raw materials for the chemical industry" , *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27: 41-62.

[4] Meier, M.A.R., Metzger, J.O., Schubert, U.S., (2007). "Plant oil renewable resources as green

alternatives in polymer science” , Chem. Soc. Rev. 36: 1788-1802.

[5] Ogunniyi, D.S., (2006). “Castor oil: A vital industrial raw material” , Bioresour. Technol. 97: 1086-1091.

[6] Mutlu, H., Meier, M.A.R., (2010). “Castor oil as a renewable resource for the chemical industry” , Eur. J. Lipid Sci. Technol. 112: 10-30.

[7] Lee, W.J., Lin, M.S., (2008). “Preparation and application of polyurethane adhesives made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir” , J. Appl. Polym. Sci. 109: 23-31.

[8] Somani, K.P., Kansara, S.S., Patel, N.K., Rakshit, A.K., (2003). “Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding” , Int. J. Adhes. Adhes. 23: 269-275.

[9] Tanaka, R., Hirose, S., Hatakeyama, H., (2008). “Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol” , Bioresour. Technol. 99(9): 3810-3816.

[10] Campanella, A., Bonnaillie, L.M., Wool, R.P., (2009). “Polyurethane foams from soyoil-based polyols” , J. Appl. Polym. Sci. 112(4): 2567-2578.

[11] Chaudhari, A.B., Tatiya, P.D., Hedao, R.K., Kulkarni, R.D., Gite, V.V., (2013). “Polyurethane prepared from neem oil Polyesteramides for self-healing anticorrosive coatings” , Ind Eng Chem. 52(30): 10189-10197.

[12] 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: 405-416。

[13] 李文昭、林孟萱 (2014) · 「液化杉木/異氰酸酯/木材粒片製作低密度粒片板之性質」· 林產工業 33 (4) : 215-222。

[14] 李文昭、林孟萱、陳奕君 (2016) · 「不同調配條件液化木材/異氰酸酯製作低密度粒片板之性質」· 中華林學季刊 49:75-86。

[15] 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木材製造聚胺基甲酸酯(PU)發泡體之影響」· 林業研究季刊 30:65-76。

[16] Zhang, X.D., Macosko, C.W., Davis, H.T., Nikolov, A.D., Wasan, D.T., (1999). “Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam” , J. Colloid Interface Sci. 215: 270-279.

[17] Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N., (1996). “Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch” , J. Appl. Polym. Sci. 60: 1939-1949.

2016 年 12 月 22 日 收稿
 2017 年 01 月 13 日 修正
 2017 年 03 月 08 日 接受