

木質材料製造PU發泡體及其醇解回收再利用

◎國立中興大學森林學系·尤昭云、蘇昱良、李文昭

前言

石油資源在近代人類生活中佔有相當重要之地位，除做為能源之基本原料外，許多複合材料、高分子材料均為利用石化工業產物所衍生出的相關製品；但石油資源為一不可再生資源，在人類的大規模開發利用下，其蓄存量日益枯竭，因而引發全球之經濟恐慌，進而導致各國間之石油爭奪競爭，且過度使用石油資源已為地球生態環境造成嚴重破壞。因此，目前各國均積極尋找可替代石油的其他資源，並研究石化衍生產品回收再利用之新技術，期能減少非再生資源的消耗，另一更長遠之目標則在開發可再生性資源為基礎之新型材料。

自有人類文明以來，森林即與人類生活息息相關，其為陸地生態系統之主體，森林具有吸收CO₂及排放O₂之大氣淨化功能，植物體可吸收大氣中之CO₂，並將其轉化為構成植物體之要素，因此具備最佳之固碳效果；植物體之細胞壁主要由纖維素、半纖維素及木質素所共同組成，具備多反應適性之羥基。且植物體為一具備再生性特質之天然高分子，在適當的

經營管理之下可永續供應，目前已有許多將木質纖維材料轉化成液體再應用於合成樹脂製造之研究；本文則將介紹木質材料透過溶劑液化處理再應用於聚胺基甲酸酯(Polyurethane)樹脂發泡體製造之途徑，並進一步介紹此PU樹脂產品藉由回收再利用之可行性。

PU樹脂簡介

PU樹脂在各類型塑料市場中佔有比率高，主要由含有OH基之聚酯或聚醚類多元醇與異氰酸酯(Isocyanate)化合物反應而成，異氰酸酯化合物之不飽和鍵NCO基(-N=C=O)為一具有高反應活性之官能基，易與具有活性氫之化合物，如：醇、水、胺、醇胺、酚、羧酸和經甲基化合物等發生反應，其反應式如圖1。

藉由不同種類異氰酸酯、多元醇、添加劑的選擇，及各組成分配合比之調整可製備出不同結構型態及性能之PU樹脂，其產品種類涵蓋廣泛，其中諸如發泡體、彈性體、薄膜、塗料、膠合劑、纖維、合成皮革等不同型態之PU樹脂產品皆可藉由組成條件及製程條件之變化而獲得。

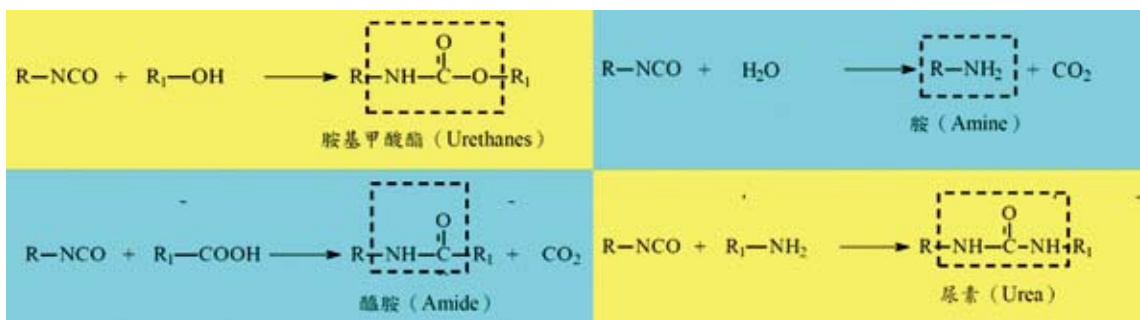


圖1 異氰酸酯與含活性氫化合物之反應

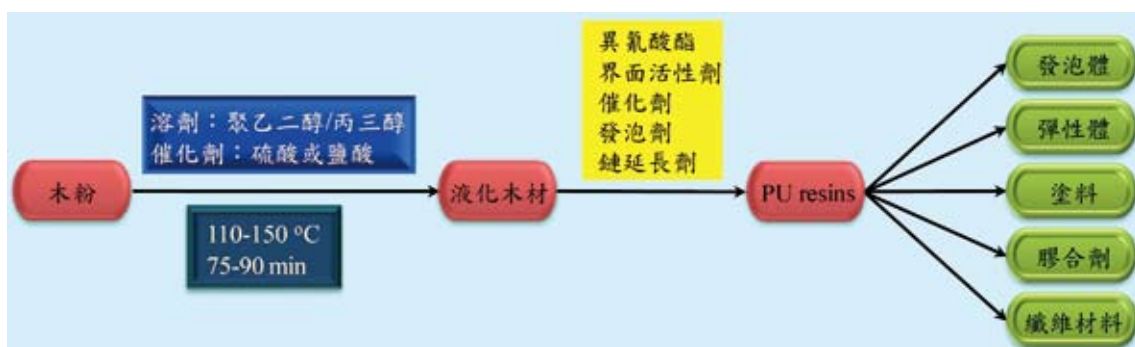


圖2 木質材料液化處理及應用於PU樹脂之製備流程

發泡體為PU樹脂重要的產品之一，具備優異的性能，在各類型發泡塑料市場佔有比率高，PU發泡體之應用範圍涵蓋，從生活周遭之家具製品、運動用品、辦公用具，到汽車、航空、太空及軍事方面等各領域皆有PU產品被應用之實例。PU樹脂在形成發泡體之成型過程中同時存在化學反應及物理作用兩種機制，且相互影響；其發泡過程同時進行發泡反應及樹脂高分子化兩種反應，其中發泡反應主要在水存在之樹脂系統中，異氰酸酯之NCO基與水分子作用並釋出CO₂，此氣體分子聚集而成為一氣泡核，氣泡核膨脹而形成發泡體；此時NCO同時與多元醇之OH基反應形成胺基甲酸酯結構，使其高分子化而固定泡體所形成之骨架結構；因此，泡體產生速度、分散度，及樹脂本身的硬化速度的配合為製造PU發泡體之重要參數，並可藉由其調控而獲得不同性能之PU發泡體。

生質物材料於PU樹脂之應用

將具備再生性特質之生物資源應用於PU樹脂製造為近年來備受矚目之課題，其中較多探討者為利用植物之種子油，如大豆油、

玉米油、紅花油、蓖麻油等取代傳統之聚酯類或聚醚類等多元醇而將其應用於PU樹脂，由相關研究結果指出，所製造之PU樹脂熱穩定性佳；另有文獻利用桉樹焦油做為多元醇原料與異氰酸酯反應合成PU樹脂；或直接將植物纖維(如瓊麻纖維)加入PU樹脂中製成PU樹脂複合材料。另有許多研究則將木質纖維材料透過溶劑液化處理，將其所得之液態產物全量應用於PU樹脂之製造，並認為此應用方法具有相當之前瞻性，除可利用木質纖維材料取代部分石化原料外，所製成之產品並具備生物降解性，可減少對環境與自然生態之危害。

目前對木質纖維材料之溶劑液化處理主要有採用多元醇或酚兩種液化系統，並以無機酸或有機酸為催化劑，在液化過程之加熱條件下，生質物之高分子結構將受到高溫及酸催化劑之作用而降解或分解成較小之分子結構，並進一步與液化溶劑發生反應，形成衍生物而溶於液化溶劑系統之中。其中以多元醇為溶劑所得之液化產物具有多適性之羥基結構，此羥基可與異氰酸酯之-NCO基產生架橋連結，因此可用以取代聚酯或聚醚類之多元醇而應用於PU樹脂之製造，其流程圖如圖2所示。



圖3 多元醇液化柳杉所製作PU發泡體(尤昭云 攝)

圖3為筆者利用多元醇液化柳杉為原料所製作PU發泡體之外觀，藉由不同組成成分調配條件的選擇可獲得不同性能之PU發泡體，表1則為利用液化麻竹與4,4-二苯甲烷二異氰酸酯寡聚物(PMDI)在不同NCO/(OH+COOH)莫耳比條件下所製作PU發泡體性質，其中莫耳比較高者，發泡體密度較小，耐溶劑性及機械強度較高，吸水率及壓縮形變量則較低較佳。

表1. 多元醇液化麻竹所製備PU發泡體之性質

R ¹	密度 (g/cm ³)	重量保存率(%)		吸水率 (%)	吸水量 (g/cm ³)	壓縮應力(kgf/cm ²)		形變率 (10 kgf)(%)
		50°C水	乙醇			10%形變量	25%形變量	
1.0	0.042	96.4	87.6	1800.1	0.52	0.17	0.18	69.0
1.5	0.037	92.2	86.3	1028.2	0.33	0.54	0.60	12.8
2.0	0.033	97.8	96.7	536.5	0.13	1.12	1.20	4.3

¹ PMDI與液化竹材之NCO/(COOH+OH)莫耳比。

PU樹脂回收技術

由於PU樹脂產品具有加工製程簡單、產品性能優異，且可隨性能需求調整其組成物配方以獲得所需之樹脂產品的優點，因此產量逐年增加；2006年全球PU樹脂之消費量高達1100萬噸以上，然此亦導致大量PU樹脂廢棄物亟待處置之問題。PU樹脂廢棄物之來源包含製品加工過程所產生之殘留物，即消費前廢棄物(Pre-consumer waste)，及產品經使用一段時間後老化報廢之消費後

廢棄物(Post-consumer waste)；此PU廢棄物若不加以管理、處理和利用，不僅將嚴重污染環境與自然生態，且造成資源之浪費。

以往對PU廢棄物之處置多經由焚化或掩埋處理，然焚化易產生對環境有害之氣體，而掩埋則須有適當場地，且PU廢棄物在土壤中不易被分解。為加強產業界對廢棄產品之回收，許多國家甚至制定法令加以規範，例

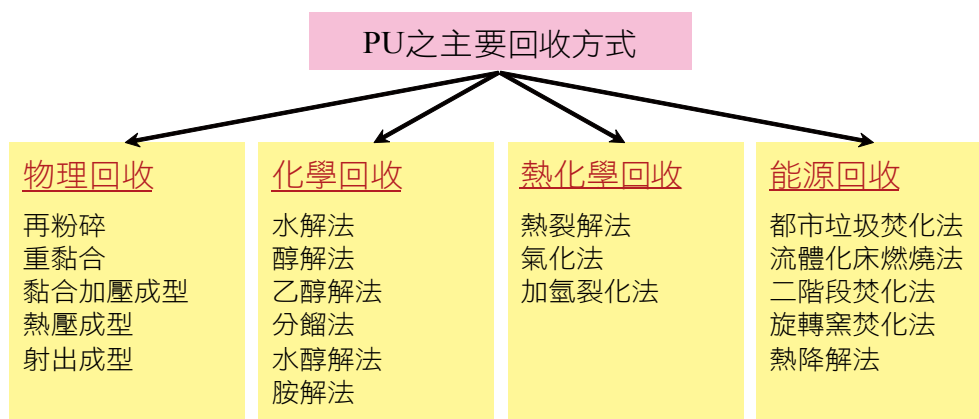


圖4 PU樹脂之主要回收方式

如2000年歐盟所公告的廢車輛指令(Directive on end of life vehicles ; ELV)，其中規定車輛中(包括零件、配件)不得含有害物質，且材質應具有再生、再循環等特性；日本所實施的汽車回收法則規定從報廢車輛回收之物質須再次資源化。

PU廢棄產品的回收方式主要有能源回收(Energy recovery)、物理回收(Mechanical recycling)及化學回收(Chemical processing)等方法(如圖4所示)。其中能源回收乃將PU樹脂廢棄物粉碎成細粒後做為燃料使用，藉以取代煤、油和天然氣的使用，此法可減少固體廢棄物的體積，並可降低對礦物燃料的依賴；然此方法在燃燒產能之過程中會同時產生大量對環境有害之氣體；而物理回收則在不破壞高分子化PU樹脂之化學結構及組成分條件下，將其重新組合再製產品，然此法所得產品性質將因原PU產品已發生老化現象而無法獲得高品質之再生PU材料。

化學回收為目前深受重視的PU樹脂產品回收法，此法係將廢棄PU產品在適當的催化劑及反應條件下，經由加熱或化學試劑作

用而使PU樹脂之高分子結構降解成低分子量產物，此產物具備與異氰酸酯反應之能力，因此可將其利用於新的PU樹脂之再製造。化學回收法可藉由下列不同型態之反應達成降解之目的：其中醇解法(Glycolysis)主要利用二醇類做為反應試劑，醇胺類、胺類或氫氧化物為催化劑，並在180~220°C之加熱溫度下進行反應，此時PU樹脂可分解產生聚醚類多元醇，其特點為回收之聚醚多元醇可以直接應用於PU發泡體之再生製造；水解法(Hydrolysis)則在高溫下利用水蒸汽對PU樹脂進行降解作用，其產物包含二胺類、多元醇和CO₂；胺解法(Aminolysis)則利用胺類化合物與PU廢棄物共同進行熱反應，所得產物較水解及醇解產物成分複雜；熱裂解(Pyrolysis)則在不添加溶劑條件下，將PU廢棄物於缺氧環境下直接以高溫(250~1200°C)產生熱分解，其產物包含氣態與液態的混合物。熱裂解反應產物複雜，其組成物依熱裂解溫度而異，主要產物為異氰酸酯及醇類化合物。上述四種反應之化學式如圖5所示。

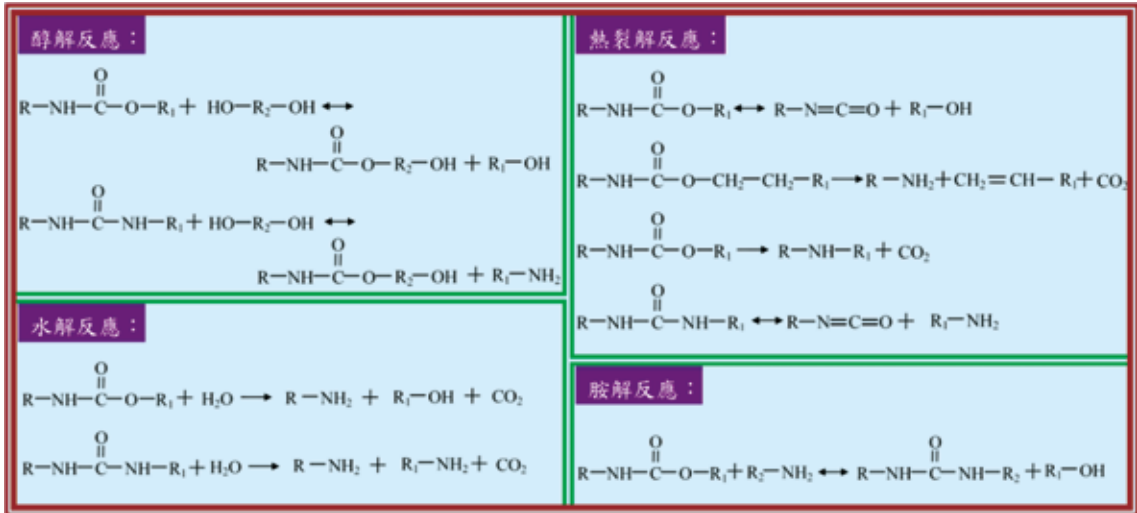


圖5 PU化學回收過程中之主要反應式

表2 液化柳杉及醇解產物之基本性質

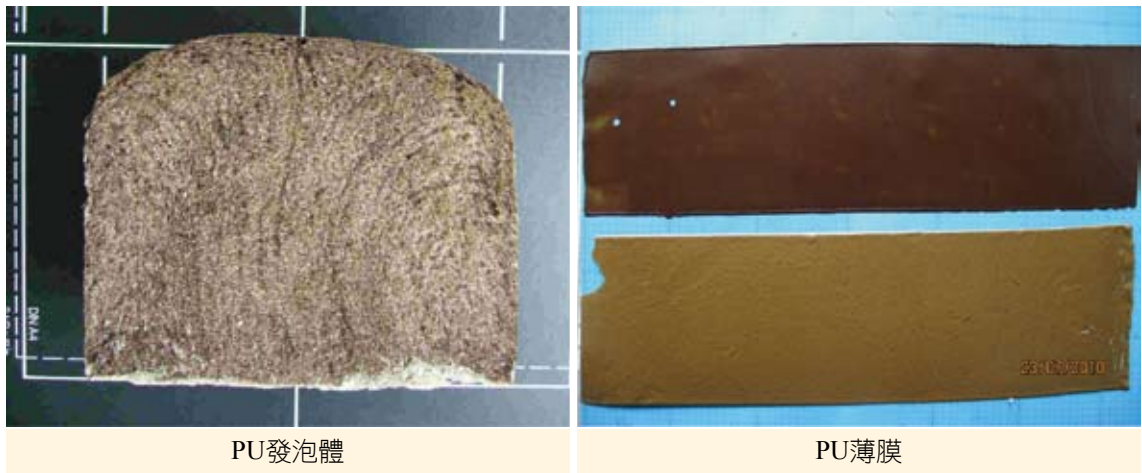
試料種類	殘渣率(%)	黏度(cps)	不揮發分(%)	pH	含水率(%)	酸價	脛價
液化柳杉	0.2	276	29.2	0.11	3.4	12.3	455
醇解產物	0.7	160	45.3	9.39	1.9	-	685

PU樹脂之醇解機制

前述PU廢棄物的化學回收方法中以醇解技術發展較成熟，且具有工業規模。醇解反應一般以二乙二醇、乙二醇、丙二醇等低分子量二醇類為溶劑，醋酸鉀、氫氧化鉀、胺類或醇胺類化合物為催化劑，在高溫條件(約180~220℃) PU樹脂結構中之胺基甲酸酯鍵結及尿素鍵結將與二醇類之羥基進行連續之酯交換反應(Transesterification)而降解，而PU樹脂結構中之脛基甲酸酯與二縮脛因熱穩定性較低，在反應溫度下將直接發生熱裂解反應。

PU樹脂經由醇解作用後所得產物與多元

醇結構及性質相似，可直接應用或與原生多元醇摻混後再製造PU樹脂；而其醇解產物中另含有大量的胺化合物，此胺類化合物可回收而應用於再製造異氰酸酯，或做為PU樹脂醇解時之催化劑。若將含胺類化合物之醇解產物直接應用於PU樹脂再製造時，此胺化合物之含量會影響所調配PU樹脂之反應速度；而發泡體製造時由於其反應速度快，發泡體性質受胺化合物含量之影響較大，因此將醇解產物應用於PU發泡體再生製造時其含量須加以限制，通常可透過醇解產物與原生多元醇之摻合比例而調控再生PU發泡體之特性。



PU發泡體

PU薄膜

圖6 醇解產物/原生多元醇與異氰酸酯混合製造PU發泡體及薄膜(蘇昱良 攝)

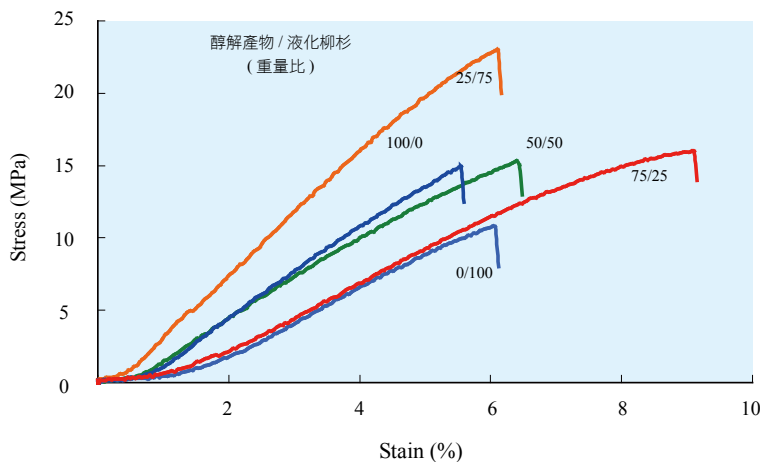


圖7 混合多元醇與Desmodur L所製作PU樹脂薄膜之應力-應變圖

液化木材為基質PU發泡體之醇解產物再製PU樹脂

筆者等人曾將液化木材為基質之PU發泡體透過醇解反應形成液態產物，表2為液化柳杉與醇解產物之性質，由表可知醇解產物為弱鹼性產物，與液化柳杉比較，醇解產物黏度較低，不揮發分含量及鏗價則較高。

圖6為利用醇解產物與液化柳杉之混合物為多元醇原料所製作之PU發泡體及薄膜，由圖可知，適當調整組成分條件可將醇解產物應用於PU發泡體及薄膜之製造；圖7則為其樹脂薄膜之拉伸特性，由圖顯示在液化柳杉中添加醇解產物可提高其薄膜之機械強度。

而進一步將液化柳杉、醇解產物或兩者之混合物與異氰酸酯Desmodur L調配

之PU樹脂應用於木材膠合，由表3可知，醇解產物可應用為木材膠合劑，其具備高的常態、耐溫水浸水及耐反覆煮沸浸水膠合強度及木破率。表4則顯示其應用為塗料時之塗膜性質，由表顯示利用醇解產物為多元醇原料者，將其配合異氰酸酯Desmodur N所調配之PU樹脂塗料具備優異之塗膜附著性及抗彎曲性，而配合異氰酸酯Desmodur L所調配之PU

表3 不同多元醇組成與Desmodur L所調配PU樹脂之木塊膠合強度

多元醇組成(w/w)		常態(MPa)	溫水浸水(MPa)	反覆煮沸浸水(MPa)
醇解產物	液化柳杉			
100	0	10.5 ± 1.1 (100)	6.4 ± 0.6 (90)	5.7 ± 1.1 (100)
75	25	10.9 ± 1.7 (100)	5.5 ± 0.6 (85)	4.9 ± 0.9 (85)
50	50	9.4 ± 0.6 (100)	5.4 ± 0.7 (80)	4.8 ± 0.5 (85)
25	75	10.2 ± 1.6 (90)	5.1 ± 0.8 (80)	4.7 ± 1.3 (90)
0	100	10.7 ± 1.3 (75)	5.5 ± 0.8 (30)	3.3 ± 1.3 (15)

* ()為木破率，單位%

表4 不同條件所調配PU樹脂之塗裝性質

多元醇組成(w/w)		異氰酸酯	抗彎曲	附著性	硬度(sec)
醇解產物	液化柳杉				
100	0	Desmodur N	2	10	7.7 ± 1.5
50	50	Desmodur N	2	10	15.8 ± 2.7
0	100	Desmodur N	2	10	10.4 ± 1.9
100	0	Desmodur L	10	2	58.5 ± 9.4
50	50	Desmodur L	10	0	79.8 ± 10.0
0	100	Desmodur L	8	0	52.6 ± 5.5

樹脂塗料則具備高硬度。

結語

森林具有涵養水源、保持水土、防風固砂、調節氣候之功能，且在陸地表面物質循環和能量轉換中扮演重要角色；而森林為陸地上最複雜之生態系統，其孕育著豐富的動植物及微生物資源，其中林木為森林之主體，且具備再生性之特質，在計畫性培育和合理開發下可永續提供木材資材。在石油資

源日漸短缺之今日，若能將具備再生性特質之森林產物轉化而應用於材料工業之原料，進而取代石油資源，則可達成社會、經濟及環境三大範圍皆滿足之永續發展目標。♻️