

# 稻殼之農業廢棄物再利用之研究

韓錦鈴<sup>1</sup>、黃亭維<sup>2</sup>、沈詩瑜<sup>2</sup>、周鈺承<sup>2</sup>、游博盛<sup>2</sup>、余奕飛<sup>2</sup>

1: 國立宜蘭大學化學工程與材料工程系教授

2: 國立宜蘭大學化學工程與材料工程系學生

## 摘要

本研究利用聚酯型(PBA1000、PBA2000)及聚醚型(PPG1000、PPG2000)二元醇，以總體聚合反應(Bulk polymerization)方式，先製備出聚氨酯預聚物(Polyurethane prepolymer)，再與環氧樹脂反應生成聚氨酯交聯環氧樹脂(PU crosslink Epoxy resin)。將稻殼粉末以不同之比例(50 wt%、60 wt%、70 wt%)分別加入聚氨酯改質環氧樹脂與純環氧樹脂中，製備稻殼/聚氨酯交聯環氧樹脂複合材料(Rice-husks/PU crosslink Epoxy composites)與稻殼/環氧樹脂複合材料(Rice-husks/Epoxy composites)。分別對機械性質(Mechanical properties)、熱性質(Thermal properties)、形態學(Morphology)進行分析，並對其差異性做比較與探討。

關鍵字：稻殼粉末、環氧樹脂、聚氨酯、機械性質

# Reuse of Agricultural Waste Rice Husk

Jin-Lin Han<sup>1</sup>, Ting-Wei Huang<sup>2</sup>, Shih-Yu Shen<sup>2</sup>, Yu-Cheng Chou<sup>2</sup>,  
Po-Sheng Yo<sup>2</sup>, Yi-Fei Yu<sup>2</sup>

1: Professor, Department of Chemical and Materials Engineering of National  
I-LAN University

2: Student, Department of Chemical and Materials Engineering of National  
I-LAN University

## Abstract

Polyurethane (PU) prepolymer based on Polyester type glycol (PBA1000, PBA2000) and Polyether type glycol (PPG1000, PPG2000) and different molecular weights were employed as a crosslinking agent to the epoxy. Rice husks (RH) is a by-product form the rice industry. There are about 600 thousands tones of rice husks production per year in Taiwan. In this study, rice husks were used as a reinforcement of the epoxy. The mixture was cured with a tertiary amine catalyst to form a rice husk reinforcement epoxy composites. Mechanical properties, Thermodynamics and Morphologies for the rice husk reinforcement epoxy composites were investigated in this article and try to prepare friendly materials for environment, to reduce the environment pollution and destruction.

Keyword: Rice husks powder, Epoxy, Polyurethane (PU),  
Mechanical property

## 一、簡介

稻穀的生產於台灣農業中佔有相當大的比例，根據 96 年農委會所提供之資料，稻穀年產量約 130 多萬噸<sup>[1]</sup>，稻穀所產生的農業廢棄物之一則為稻殼；農業廢棄物稻殼，多當作堆肥，或露天燃燒的方式或是傾倒於河川空地中<sup>[2]</sup>，易造成環境的汙染。隨著環保意識的抬頭，此傳統處理方式慢慢無法受到社會大眾的認同。

隨著工業的快速發展，複合材料與傳統塑料相比之下，複合材料具有質量輕、高強度、抗腐蝕、耐候性佳，高自由性等多種特性<sup>[3,4]</sup>，造成複合材料的使用日益漸廣。但由於資源日益漸少，導致原物料價格昂貴，再加上環境汙染問題日趨嚴重，複合材料紛紛朝向可生物分解(biodegradation)之方向發展，期許能降低對環境之衝擊。因此、如何降低原料的成本，並達到預期的機械強度以及減少對環境的負擔仍是目前努力之方向。

本實驗利用稻殼具高韌度、耐熱性佳、廉價且容易取得，加上可生物分解等特性<sup>[5,6]</sup>，將稻殼研磨成粉末後，加入聚氨酯交聯環氧樹脂與環氧樹脂中，分別製成稻殼/聚氨酯交聯環氧樹脂複合材料與稻殼/環氧樹脂複合材料等。同時其對機械性質、熱性質、形態學等部份加以分析探討，並比較其間之差異性。

## 二、實驗製備與測試方式

### 2-1、材料：

本實驗所使用的材料有聚酯型多元醇(PBA)，聚醚型多元醇(PPG)、二異氰酸鹽(MDI)、DGEBA 型環氧樹脂、硬化劑(TDMP)與稻殼等材料，請參照 Table 1 所示。

### 2-2、實驗製備

#### 2-2.1、聚氨酯交聯環氧樹脂之製備<sup>[7,8]</sup>

PU 預聚物(prepolymer)製備：取 2 克當量 MDI 置於反應槽中，加熱熔融，取 1 克當量多元醇(聚酯型，聚醚型)倒入反應槽中反應，過程中以機械攪拌方式使其混合。反應溫度控制在 68 ~ 70°C 之間，並通氮氣於反應槽中。間隔一段時間測一次 IR，直到 NCO 官能基(2270  $\text{cm}^{-1}$ )波峰不在改變後，即終止反應，生成 PU 預聚物(prepolymer)；接著將環氧樹脂(DGEBA)倒入上述反應槽中與 PU 預聚物反應。反應過程中仍充填乾燥氮氣，控制溫度在 80 ~ 90°C 反應，測 IR，待 NCO 官能基波峰消失後，反應終止，聚氨酯交聯環氧樹脂即完成。

#### 2-2.2、稻殼/聚氨酯交聯環氧樹脂複合材料之製備

稀釋聚氨酯交聯環氧樹脂至 PU 的含量為 10 wt%，取適量樹脂與稻殼粉末摻混(稻殼比例：50 wt%、60 wt%、70 wt%)，用機械攪拌的方式，快速攪拌達到混合均勻。加入 3 phr 硬化劑(DMP-30)，持續混合至均勻後；

將混合物到入模具上鋪平，熱壓成型。熱壓條件：80 °C，1 小時; 120 °C，1 小時。

Table 1 Materials :

Designation	Description
PBA1000	Poly(butylenes adipate)glycol , $M_w \cong 1000$ g/mole
PBA2000	Poly(butylenes adipate)glycol , $M_w \cong 2000$ g/mole
PPG1000	Poly(propylene glycol) , $M_w \cong 1000$ g/mole
PPG2000	Poly(propylene glycol) , $M_w \cong 2000$ g/mole
MDI	4,4-Diphenyl methane diisocyanate
DGEBA	Diglycidylether of Bisphenol A , $EEW^2 \cong 186$
TDMP	2,4,6-Tri(dimethylaminomethyl)phenol
RH	Rice-husks powder

### 三、結果與討論

#### 3-1、機械性質分析

##### 3-1.1、抗張模數 (Tensile Modulus)

抗張模數為應力(stress)/應變(strain)的比值，模數可視為剛性(stiffness)的指標。稻殼/環氧樹脂複合材料，稻殼含量增加至 60 wt% 以前，可維持高抗張模數(如 Fig. 1 所示)；待添加稻殼含量至 70 wt%，模數值下降，剛性降低。稻殼/PU (PBA)交聯環氧樹脂複合材料，稻殼添加比例為 60 wt% 時具有較高的模數；稻殼比例增加至 70 wt%，模數下降 (如 Fig. 1 所示)。比較聚酯型 PU (PBA)，分子量不同，對模數的影響，高分子量

(PBA2000)的複合材料抗張模數較低分子量(PBA1000)的複合材料來的高，稻殼/PU (PBA2000)交聯環氧樹脂複合材料，稻殼含量 60 wt%時，抗張模數為最大值。

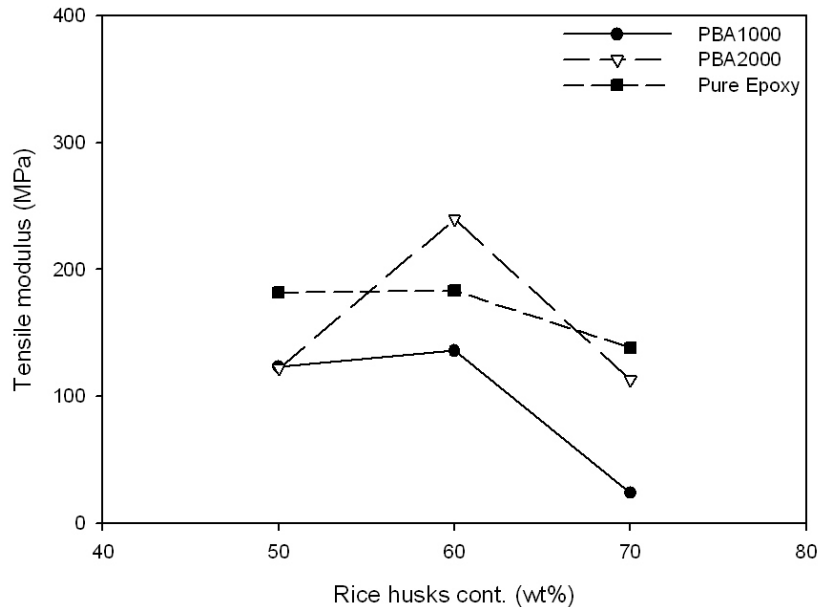


Fig. 1 Tensile modulus of Rice-husks/PU (PBA) crosslink Epoxy composites

稻殼/聚醚型 PU (PPG)交聯環氧樹脂複合材料，抗張模數之變化，稻殼添加比例的增多，模數值呈現下降之趨勢(如 Fig. 2 所示)。

比較聚醚型 PU，分子量不同，對模數的影響，高分子量(PPG2000)的複合材料抗張模數較低分子量(PPG1000)的複合材料來的高，稻殼/PU (PPG2000)交聯環氧樹脂複合材料，稻殼含量增加至 60 wt%以前時，都有較佳之剛性。

PU 的加入，對於欲增強材料的剛性是有所成效的。比較聚醚型與聚醚型 PU 製備而成的材料間的差異性，聚醚型 PU 在抗張模數的表現上，都較聚酯型 PU 來的好。

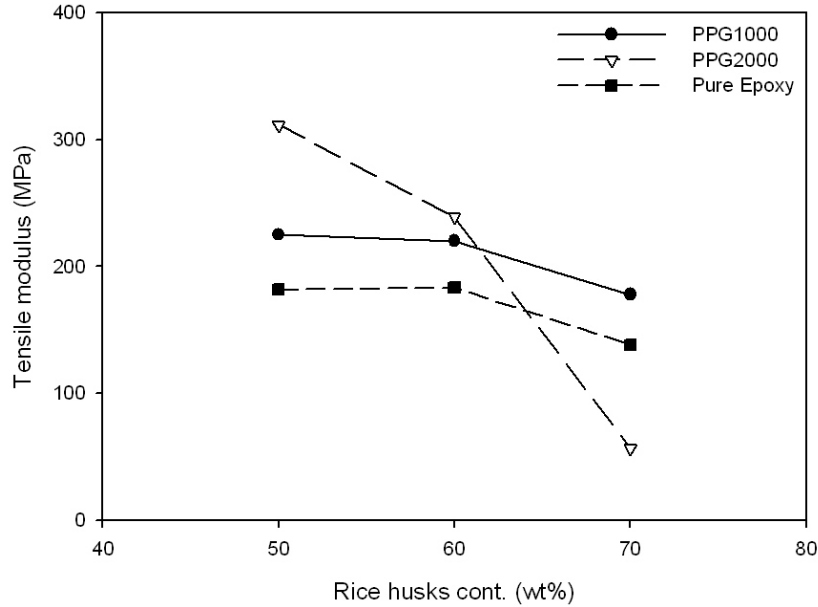


Fig. 2 Tensile modulus of Rice-husks/PU (PPG) crosslink Epoxy composites

### 3.3、熱重分析(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA)

物質受熱會發生化學反應或分解，品質也就隨之改變，測定物質品質的變化就可研究其變化過程。將試樣置放於特定環境中，以固定之升溫速率加熱，觀察樣品的重量變化，分析稻殼添加量、加入不同基材中，熱裂解溫度之影響與差異性。

稻殼、環氧樹脂、稻殼/環氧樹脂複合材料，經 TGA 測試後，結果如 Fig. 3 所示。環氧樹脂當溫度高於 370°C 開始裂解，最大熱裂解峰出現在 420°C。稻殼溫度高於 100°C 後，有小規模的重量損失，乃半纖維素裂解所造成；最大熱裂解出現在溫度超過 300°C 以後，此乃纖維素裂解所造成。對於稻殼/環氧樹脂複合材料，有兩階段的裂解現象，一為裂解溫度發生在 350°C，經比對斷定為稻殼中纖維素、木質素裂解所造成<sup>[6]</sup>；溫度高於 400°C 後，經比對斷定為環氧樹脂裂解造成。

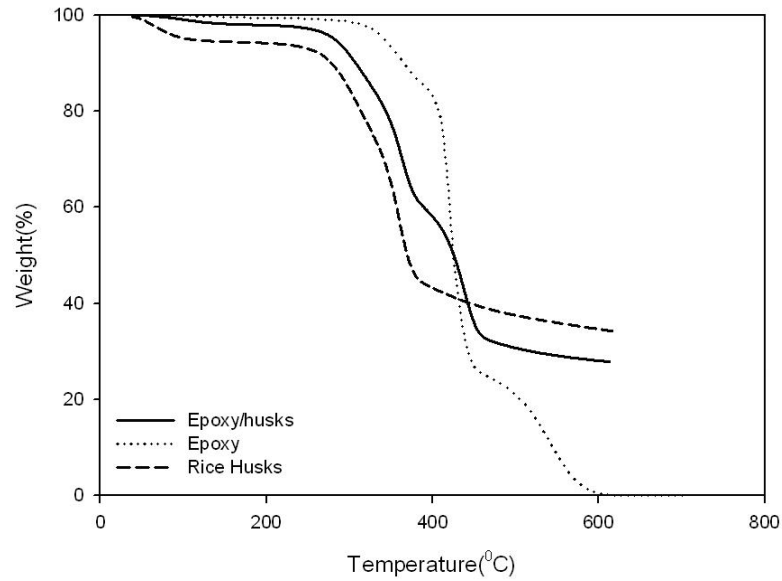


Fig. 3 TGA curves of the Rice-husks 、Epoxy 、Rice-husks/Epoxy composites

在稻殼/PU 交聯環氧樹脂複合材料中，不論 PU 種類為何[PU (PBA)或 PU (PPG)]經 TGA 分析結果如 Fig. 4 所示，添加不同比例稻殼於複合材料中，同樣都有兩階段的熱裂解發生；第一階段熱裂解發生在 350°C，第二階段熱裂解發生在 410°C。與稻殼/環氧樹脂複合材料相比，第一階段熱裂解發生之溫度是相同的，斷定為纖維素與木質素裂解造成；第二階段熱裂解經斷定為環氧樹脂裂解造成。



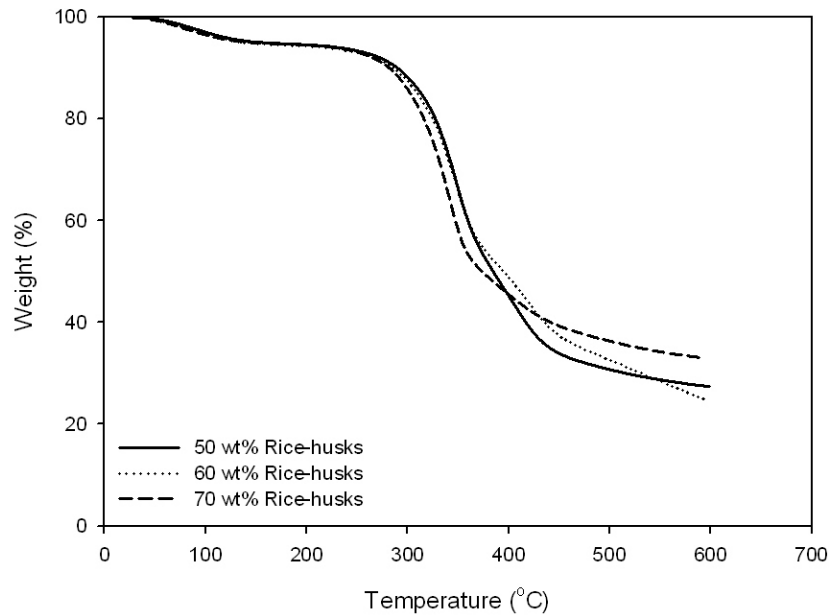
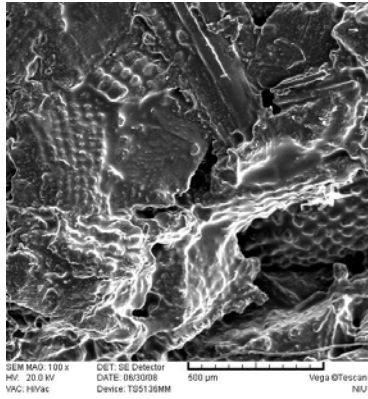


Fig. 4 TGA curves of the Rice-husks/PU (PBA2000) crosslink Epoxy composites

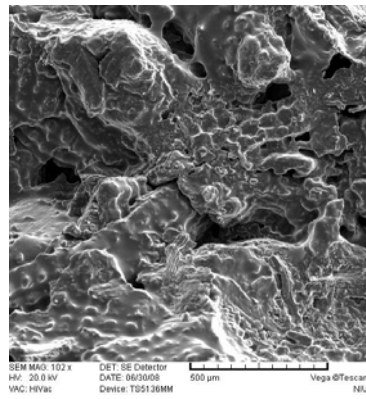
### 3.4、形態學分析(Morphology Analysis)

利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察複合材料斷截面的情形，以此推斷稻殼與樹脂混合之情形。

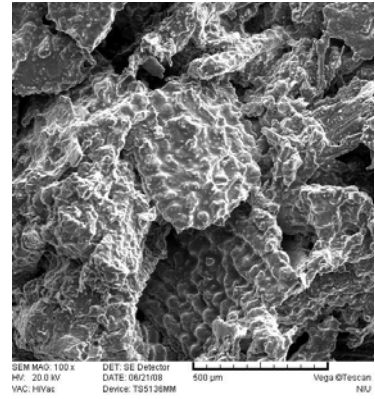
以稻殼/PU (PBA1000)交聯環氧樹脂複合材料而言，稻殼與樹脂為不均勻的分散，當材料中稻殼含量越多，試片中孔洞逐漸變多(如 Fig. 5 所示)，表示樹脂包覆稻殼效果逐漸變差，接著強度下降，故機械性質變差。稻殼/PU (PPG1000)交聯環氧樹脂複合材料，稻殼含量增多，試片中孔洞逐漸變多(如 Fig. 6 所示)，故機械性質變差。



(a)



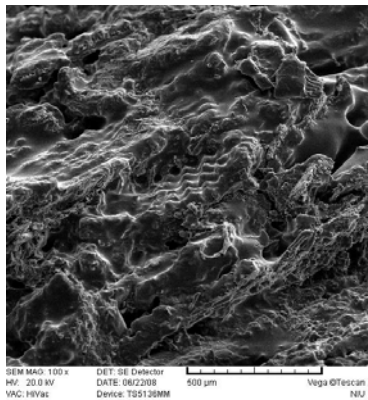
(b)



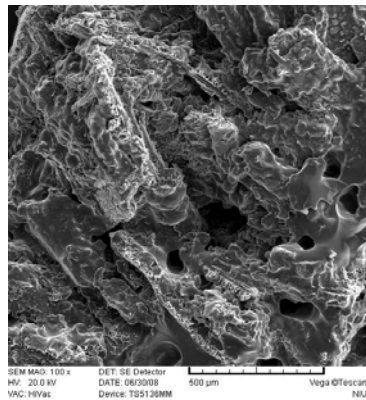
(c)

Fig. 5 SEM photograph (100x) of Rice-husks/PU (PBA1000) crosslink Epoxy composites

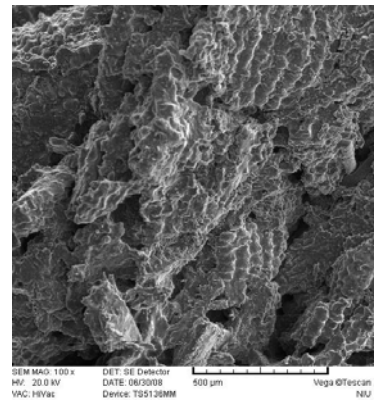
(a) husks content 50 wt% (b) husks content 60 wt% (c) husks content 70 wt%



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 SEM photograph (100x) of Rice-husks/PU (PPG1000) crosslink Epoxy composites

(a) husks content 50 wt% (b) husks content 60 wt% (c) husks content 70 wt%

#### 四、結論

抗張模數的變化，稻殼/PU (PBA2000)交聯環氧樹脂複合材料，稻殼含量 60 wt%時，抗張模數為最大值。稻殼/PU (PPG)交聯環氧樹脂複合材料，抗張模數的表現都較稻殼/環氧樹脂複合材料佳。

無論是稻殼/PU 交聯環氧樹脂複合材料，還是稻殼/環氧樹脂複合材料，其都有兩階段的裂解溫度；第一階段發生在 350°C，纖維素與木質素裂解造成，第二階段在 410°C，環氧樹脂裂解造成。

#### 致 謝

感謝行政院國家科學委員會補助大專學生參與專題研究計畫，計畫編號：NSC97-2815-C-197-016-E，同時亦感謝宜蘭縣五結鄉農會免費提供稻殼，以利本研究之順利進行。

#### 五、參考文獻

1. 行政院農委會 96 年農業統計年報：農產品生產量報表
2. 周楚洋，農業廢棄物處理之回顧與前瞻，國立台灣大學，臺灣，中華民國
3. 許明發、郭文雄，複合材料，台北：高立，民 93
4. 沈育霖，複合材料之應用簡介，勞工安全衛生簡訊第 70 期
5. H. S. Kim, H. S. Yang, H. J. Kim, H. J. Park, "Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites", J. Therm. Anal. Calorim. , 76, 395 (2004)
6. H. D. Rozman, L. Musa and A. Abubaker, "Rice Husk-Polyester Composites: The Effect of Chemical Modification of Rice Husk on the

Mechanical and Dimensional Stability Properties”, J. Appl. Polym. Sci. , 97, 1237 (2005)

7. 廖又樺，”聚氨酯交聯環氧樹脂粒狀複合材料之研究”，大專學生參與專題研究計畫之研究成果報告 (1989)
8. 韓錦鈴，宜蘭農工學報，第 9 期，89 (1994)
9. 韓錦鈴、劉政揚、熊名君、邱紹賢，宜蘭農工學報，第 15 期，105 (1997)
10. 韓錦鈴、劉俊良，”PU 彈性纖維之合成與分析計畫報告”，87 (1998)
11. J. L. Han, S. M. Tseng, J. M. Mai and K. H. Hsieh, Angew Makremal Chem. , 184 189 (1991)
12. J. L. Han, S. M. Tseng, J. M. Mai and K. H. Hsieh, Angew Makremal Chem. , 182 193 (1990)