

# 稻殼補強環氧樹脂複合材料之研究

韓錦鈴<sup>1</sup> 范剛瑜<sup>2</sup> 李梅芳<sup>2</sup> 張朝彥<sup>2</sup> 林煜堯<sup>2</sup> 蔡元豪<sup>2</sup>

1 國立宜蘭技術學院化學工程學系教授

2 國立宜蘭技術學院化學工程學系學生

## 摘要

本研究乃利用二元醇(聚酯型、聚醚型)以總體聚合反應方式，製備出聚胺酯(PU)預聚物，將此PU預聚物與環氧樹脂反應，生成PU交聯環氧樹脂，再以此樹脂與未經改質之純環氧樹脂分別添加不同比例之研磨稻殼粉，於硬化劑存在之情況下生成稻殼補強環氧樹脂複合材料。並對此複合材料進行一連串機械性質分析、熱變形分析，並將與比較期間之差異性。

**關鍵詞：**聚胺酯、稻殼纖維素、機械性質、熱性質分析。

# Rice Husk Reinforcement Composites based on Epoxy

**Jin-Lin Han Kang-Yu Fan Mei-Fang Lee Chao-Yen Chang Yu-Yao  
Lin Yuan-Hao Tsai**

Department of Chemical Engineering, National Ilan Institute of Technology

## **Abstract**

Polyurethane (PU) prepolymers based on polyester type glycol and polyether type glycol and different molecular weight were employed as a crosslinking agent to the epoxy. Rice husk was acted as a reinforcement of the epoxy. Then the mixture was cured with a tertiary amine catalyst to form a rice husk reinforcement epoxy composites. Mechanical properties, heat distortion temperature for the rice husk reinforcement epoxy composites were widely investigated in this article.

**Key Words** : Rice husk, Polyurethane, Epoxy, Composites, Mechanical properties

## 一、簡介

複合材料是為了因應天然材料已無法滿足人類需求而產生，我們期望藉由兩種(或以上)之材料分別作為基質、補強材，在特殊加工方法下合成，能夠擷取原材料之優點，發揮協合作用，製成性能優異且能夠滿足所須求之新材料。

自“環氧樹脂”的開發以來，因為其具有優秀接著性能、硬化時收縮少、接著強度大等性質，因此環氧樹脂被廣泛地應用，約有四、五十年的時間，其在適當的硬化劑作用下可於 5~105 任意溫度時迅速硬化，且硬化時收縮少，也不易發生水氣；硬化後其耐藥品性會依硬化劑之不同而異，但是大抵上具有優良的耐酸鹼性，環氧樹脂經過適當的變性、改質後，可用於多方面用途。在複合材料之發展上更廣泛地使用，早期時常搭配碳纖維、硼纖維、玻璃纖維合成新的複合材料，往往都有不錯的機械性質，但是此類材料之缺點為不易隨時間而分解，如此一來便會增加自然環境的負擔。所以在材料的選擇上，維護環境、有效降低成本、擁有良好的物性，同為學術界和業界共同努力的目標。

我們試著利用廢棄的稻殼加以研磨成粉粒，作為補強纖維，乃是因為稻殼：耐高溫性佳、具有獨特的物性強度、韌度高、價廉且取得容易，與其能夠為自然界所分解之特點。將其顆粒研磨成粉粒狀加入基質中與硬化劑混合均勻，作為複合材料承受主要外力負荷並發揮良好的機械性質之功用。本實驗用 PU 對其進行改質，其物性取決於聚氨酯(PU)預聚物之特性和 Epoxy 本身之構造。

聚氨酯(PU)為異氰酸鹽(diisocyanate)、預聚二元醇，鏈延伸劑(chain extender)三者所組成，由異氰酸鹽和醇類構成之“軟段”，主要決定材料的彈性延伸率、低溫性質；由異氰酸鹽與鏈延伸劑構成“硬段”，則是決定高溫性質及拉力性質之關鍵。本實驗利用聚胺酯改質環氧樹脂與稻殼粉粒狀複材予以補強，合成新的複合材料，並與未改質之純環氧樹脂添加不同比例之纖維，分別作為機械性質與物性上差異之比較。

## 二、實驗方法與材料

(一) 本實驗所須之材料列於表一中。

(二) 實驗製備：

**聚胺脂 (PU) 預聚物之製備：**

首先取適量的二元醇(聚酯型：PBA2000、PDA2000、PEA2000；聚醚型：PPG1061、PPG3201)放入四孔反應槽中，再加入適量的 MDI(MDI 和二元醇，在實驗的前一天要先在烘箱預熱 60°C)，將四孔反應槽放入油浴中，徐徐加熱，使反應的溫度保持在 68°C~70°C，直至反應完成為止。

**聚胺脂(PU) 交聯環氧樹脂 (DGEBA) 之製備：**

將預熱 60°C 的 DGEBA 和不同的(PU)預聚物混合，使 PU 預聚物的含量至 15Wt%，即可把四孔反應槽溫度控制在 80~90°C 下進行反應，等做完樹脂反應(聚酯型反應時間 40~60min)，每隔半小時將樹脂塗抹在 KBr 鹽片上，測其 IR 圖譜，直到 IR 圖譜上的 -NCO 基(2270 cm<sup>-1</sup>)，完全消失時，即刻停止反應。

**稻殼補強聚胺酯 (PU) 交聯環氧樹脂複合材料之製作：**

將預熱 60°C 的聚胺酯交聯環氧樹脂和不同比例稻殼(10%、20%、30%)，及 3phr 硬化劑混合在 PP 杯中，利用電動攪拌機快速攪拌，使其混合均勻後迅速倒入模具，將混合物鋪平，而且把模具放入預熱 100°C 的熱壓機中，輕微壓緊 5-10min，使其再混合物中的氣泡慢慢逸出，再將模具壓緊預固化兩小時，再把溫度調至 120°C 熱固化之後，一小時後便可脫模，即可完成材料的製作。

### (三) 性質測試方法

**熱變形溫度 (Heat Distortion Temperature, HDT) 之熱性質測試：**

利用加熱變形溫度試驗機(HT-8054)，根據 ASTM-D-648 規範，測試試片在溫度持續升高，升高速率為 2°C/min 時，受 18.6kg/cm<sup>2</sup> 彎曲應力發生 0.254mm 之撓曲度時的溫度。

**抗張強度(Tensile Strength) 測試：**

抗張強度可由拉力試驗機(TNSTRON-4468)，以拉伸速率 10mm/min，施力於測試材料，根據 ASTM-D638 規範測試之。每一組測試樣品至少在 6 ~ 8 片以上求取平均值。

## 三、結果與討論

### (一) 機械性質分析：

**抗張強度 (Tensile Strength)：**

由圖一知稻殼補強純環氧樹脂複合材料之抗張強度值，隨著稻殼增加而呈緩降之趨勢，而稻殼補強 PU(PBA2000) 交聯環氧樹脂複材，其抗張強度值大幅下降，顯示稻殼並沒有達到良好的補強效果，而稻殼補強 PU(PBA2000) 交聯環氧樹脂複材，其稻殼含量 10Wt%時會有抗張強度最大值出現，在稻殼補強 PU (PDA 2000) 交聯環氧樹脂複材系統，補強效果並沒有顯現出來，但在 20Wt%稻殼含量時，很明顯抗張強度有了極高的值。跟稻殼補強純環氧樹脂複材比較，也說明了加入 PU 確實能夠跟適量的稻殼含量達成良好的補強效果，但在 30Wt%稻殼含量時，PU 被稀釋了，因此跟稻殼便無法達成補強效果，反而使抗張強度性質降低很多；在稻殼補強 PU(PEA2000) 交聯環氧樹脂複材系統中，抗張強度值會隨稻殼含量增加而增加，但當稻殼含量 25Wt%時，則無法有良好的接著效果以致造成抗張強度性質下降。故由圖一中說明 PU 在稻殼與環氧樹脂的混合，對於界面性質有加強的效果，但當稻殼含量到某一種程度時則無法提高其抗張強度。

由圖二知稻殼補強 PU(PPG1061) 交聯環氧樹脂複材，其稻殼含量 10Wt%時 PU 比較多，所以抗張強度性質比較好，可是當 20Wt%時，稻殼含量較多時會把 PU 的補強效果蓋過去，而使抗張強度下降，並漸漸趨於定值；稻殼補強 PU(PPG3201) 交聯環氧樹脂複材，因 PU(PPG3201)分子鏈較長且軟，所以抗張強度不升反降，又 PU(PPG)屬聚醚型 PU 不融入環氧樹脂而自成一相，使得材料性較差，導致稻殼含量上升而抗張強度下降。

**延伸率 (Elongation)：**

由圖三顯示，稻殼補強純環氧樹脂之延伸率，隨著稻殼含量增加而呈現下滑趨勢，稻殼補強 PU(PBA2000) 交聯環氧樹脂複材，雖然在稻殼含量佔 20Wt%驟降，但延伸率仍遠大於稻殼補強純環氧樹

交聯環氧樹脂複材系統，在含量稻殼含量 20Wt%、30Wt%的延伸率都比稻殼補強純環氧樹脂複材來的高，原因為聚酯型 PU 對稻殼的接著性好，同時聚酯型 PU 交聯環氧樹脂之複材的延伸率都會比純環氧樹脂複材還要高，所以稻殼補強 PU(PEA2000) 交聯環氧樹脂複材均具有較高之延伸率。

由圖四顯示，稻殼補強 PU(PPG1061) 交聯環氧樹脂複材，其延伸率都比稻殼補強純環氧樹脂複材還高，主要是由於其分子主鏈較軟之故。而關於稻殼補 PU(PPG3201) 交聯環氧樹脂複材的部份，則隨稻殼含量提升而減少，此乃是因複材之稻殼本身就具剛性，所以稻殼含量愈多時，延伸率便降低了。

**模數 (Modulus) :**

由圖五知，稻殼補強純環氧樹脂複材，隨稻殼比例上升模數值有漸升之趨勢，而模數為應力 (Stress) / 應變 (Strain) 的比值，可視為硬度 (Stiffness) 的指標，稻殼補強純環氧樹脂複材在這項測試中，稻殼發揮補強效果較明顯，剛性硬度上升，而稻殼補強 PU(PBA2000) 交聯環氧樹脂複材，則因 PU 軟鏈之故，隨稻殼含量漸高而逐漸下降；同理聚酯型 PU(PDA2000) PU(PEA2000)均屬於軟段，所以稻殼補強聚酯型 PU 交聯環氧樹脂複材之模數值，皆會比稻殼補強純環氧樹脂複材還低，因此模數值亦急速下降。

由圖六可以明顯的看出，稻殼補強 PU(PPG1061) 交聯環氧樹脂複材之模數值，當稻殼含量達 20 Wt % 時達到最大值，但當稻殼含量達 30Wt%時，則模數會下降；而稻殼補強 PU(PPG3201) 交聯環氧樹脂複材其模數會隨著稻殼含量上升而上升。

(二) 熱變形溫度(Heat Distortion Temperature , HDT) 分析：

由圖七中，看出稻殼補強純環氧樹脂複材，於 10Wt%稻殼含量時 HDT 溫度最高，而 20Wt%、30Wt%則降低許多，原因是在 10Wt%稻殼含量時，樹脂與稻殼二者接著性最好，且稻殼均勻分佈使得 HDT 極高，但上升到 20Wt%時因混合比例不恰當，使其耐熱性驟減；稻殼補強 PU(PBA2000) 交聯環氧樹脂複材的 HDT 值，則成平穩上昇趨勢，此乃是由於 PU 接著性良好，在融入環氧樹脂後且可牢牢抓住稻殼，使其耐熱性穩定度升高；而稻殼補強 PU(聚酯型, PDA2000) 交聯環氧樹脂複材系統，因為不耐熱之聚酯型 PU 添加物與耐熱的稻殼互相競爭，由圖七可得知，聚酯型 PU 較佔優勢，所以 HDT 下降；對於稻殼補強 PU(PEA2000) 交聯環氧樹脂複材，隨稻殼含量提高 HDT 會下降。

稻殼補強 PU(PPG1061) 交聯環氧樹脂複材的 HDT 值，不如稻殼補強純環氧樹脂複材高，原因是 PU(PPG1061)沒有溶於 DGEBA 所造成的結果。而稻殼補強純環氧樹脂複材，於稻殼含量 10Wt%有 HDT 最大值；而稻殼補強 PU(PPG3201) 交聯環氧樹脂複材亦同。

## 四、結論

稻殼補強純環氧樹脂複合材料之抗張強度值，隨稻殼含量上升呈緩降的趨勢，而在稻殼補強聚酯型 PU/DGEBA 複合材料系統中，稻殼與樹脂的混合對於介面性質有某些程度之加強效果，但是當稻殼含量增加到某一程度時則無法提高抗張強度，因此會有抗張強度極大值之出現。在拉伸率(Elongation)的變化中，稻殼補強純環氧樹脂隨著稻殼含量之增加而下降，而在稻殼補強聚酯型 PU/DGEBA 複合材料中，分別呈現先升後降以及先降後升的不規則變化，在稻殼補強聚醚型 PU/DGEBA 中，其拉伸率(Elongation)略高於稻殼補強純環氧樹脂複合材料。稻殼補

強純環氧樹脂的模數值，在稻殼含量 20wt % ~ 30wt % 達到最高；稻殼補強 PU(PBA2000、PDA2000、PEA2000)/DGEBA 複合材料之模數值，則是由稻殼含量 10wt % ~ 20wt % 間逐漸上升 20wt % ~ 30wt % 間開始下滑，尤其稻殼含量在 20wt % 時最高。至於稻殼補強聚醚型 PU/DGEBA 複合材料具較低之模數值。稻殼補強純環氧樹脂複材，由於稻殼為耐熱性佳，所以稻殼含量 10wt% 的 HDT 特高，而稻殼補強 PU(PBA2000、PDA2000、PEA2000)交聯環氧樹脂複材，對稻殼含量與 HDT 呈現不規則變化，而稻殼補強 PU(PPG1061、PPG3201) 交聯環氧樹脂複材系統的 HDT 值，亦是呈現不規則變化。

## 五、參考文獻

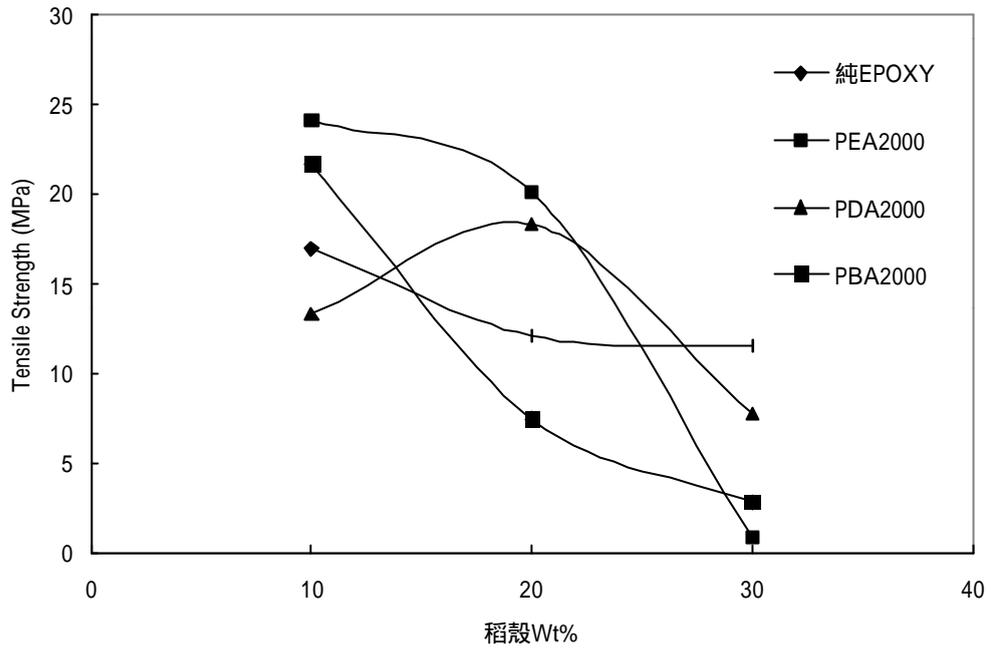
- 1、韓錦鈴，廖又樺，" 聚氨酯交聯環氧樹脂粒狀複合材料之研究 "，大專學生參與專題研究計畫之研究成果報告，1989 年。
- 2、賴耿陽，" 環氧樹脂應用實務(EPOXY RESINS) "，1974 年。
- 3、張志純，" PU 製品之發展及應用 "，1991 年。
- 4、K. H. Hsieh and J. L. Han, J. Polym. Sci. Part B, Vol.28, 623(1990)
- 5、K. H. Hsieh and J. L. Han, J. Polym. Sci. Part B, Vol.28, 783(1990)
- 6、J. L. Han, S. M. Tseng, J. H. Mai and K. H. Hsieh, Die Angew. Makrom. Chem, 182, 193(1990)
- 7、J. L. Han, S. M. Tseng, J. H. Mai and K. H. Hsieh, Die Angew. Makrom. Chem, 184, 89(1990)
- 8、韓錦鈴，宜蘭農工學報，第九期，89(1994)
- 9、韓錦鈴，劉政揚，熊名君，邱紹賢，宜蘭農工學報，第十五期，105(1997)

## 六、致謝

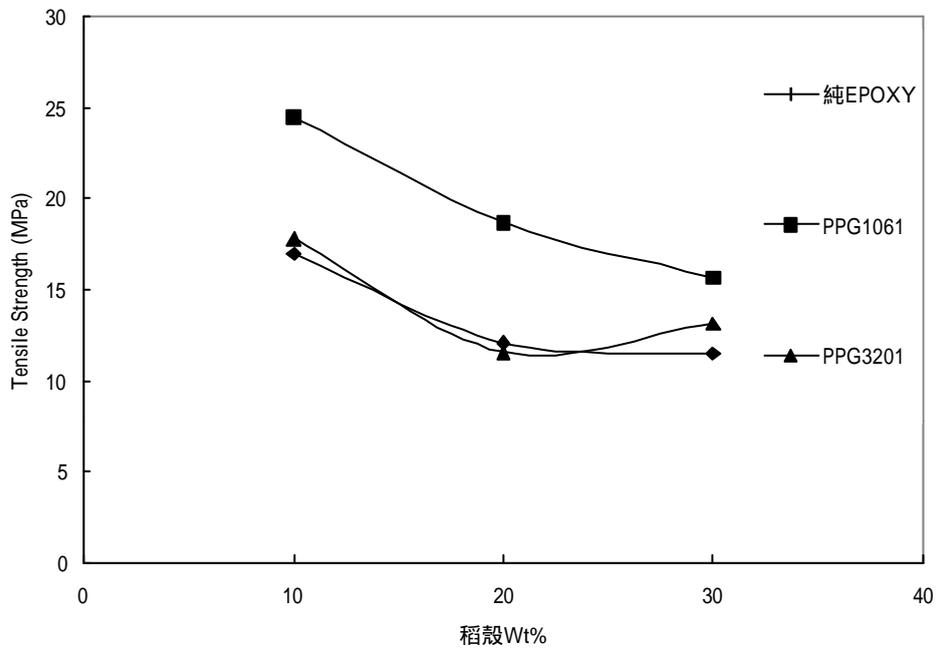
感謝行政院國科會經費之補助，計畫編號：NSC91-2815-C-197-002-E，以利本研究之進行，特此致謝。

表一 材料

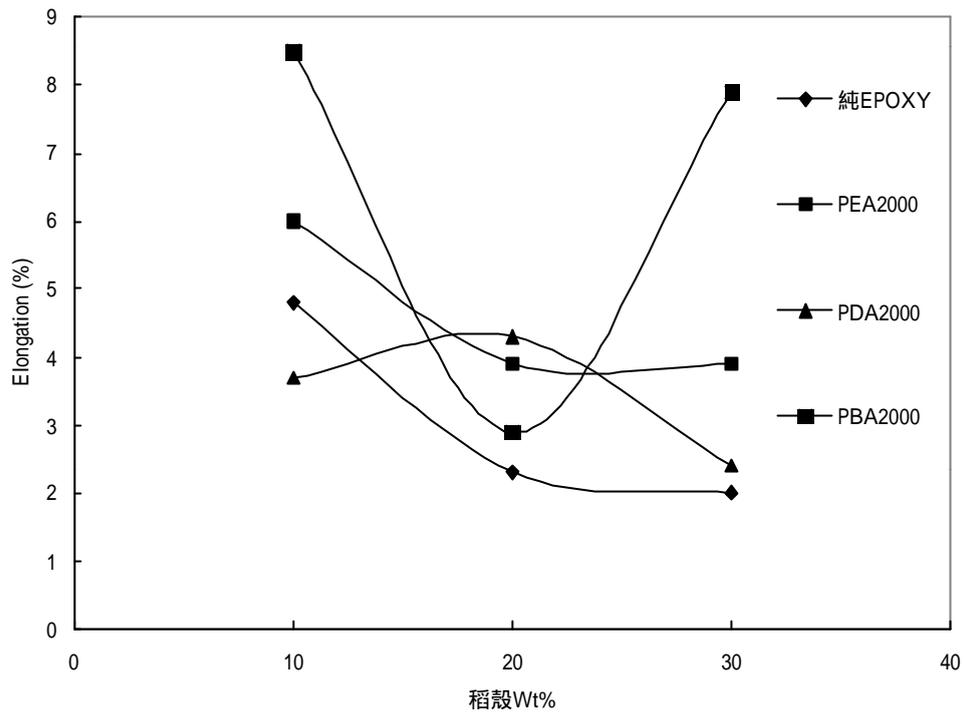
Designation	Description
PEA 2000	Poly(ethylene adipate) glycol MW=2000
PDA 2000	Poly(diethylene adipate) glycol MW=2000
PBA 2000	Poly(butylenes adipate) glycol MW=2000
PPG 1061	Poly(propylene glycol) MW=1061
PPG 3201	Poly(propylene glycol) MW=3201
MDI	4,4-dipheny methane diisocyanate
DGEBA	Diglycidylether of Bisphenol A,EEW=186
TDMP	2,4,6Tri(dimethylaminomethyl) phenol
補強材	稻殼



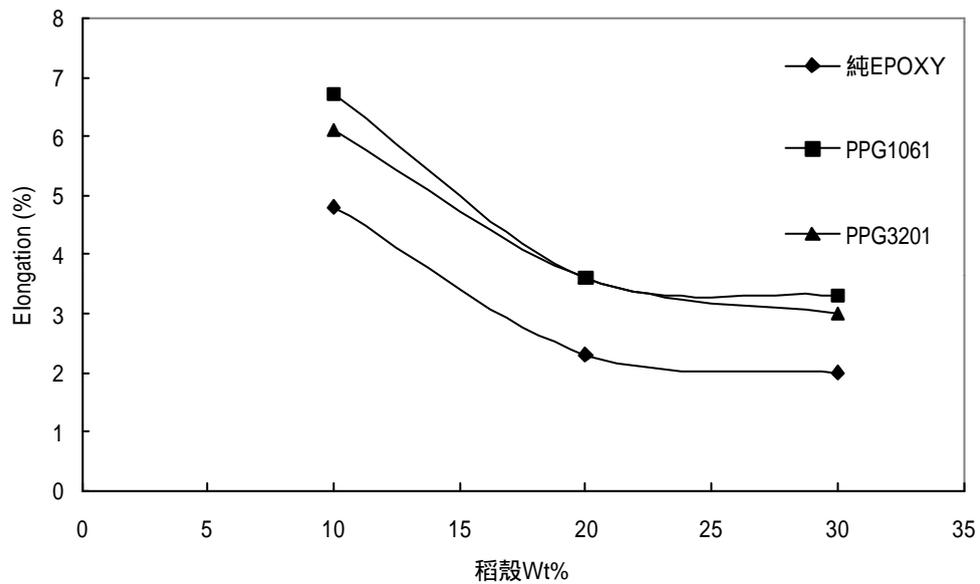
圖一 PU(PEA2000)、PU(PDA2000)、PU(PBA2000) 交聯環氧樹脂稻殼粒狀複合材料，其稻殼含量對其抗張強度之改變情形



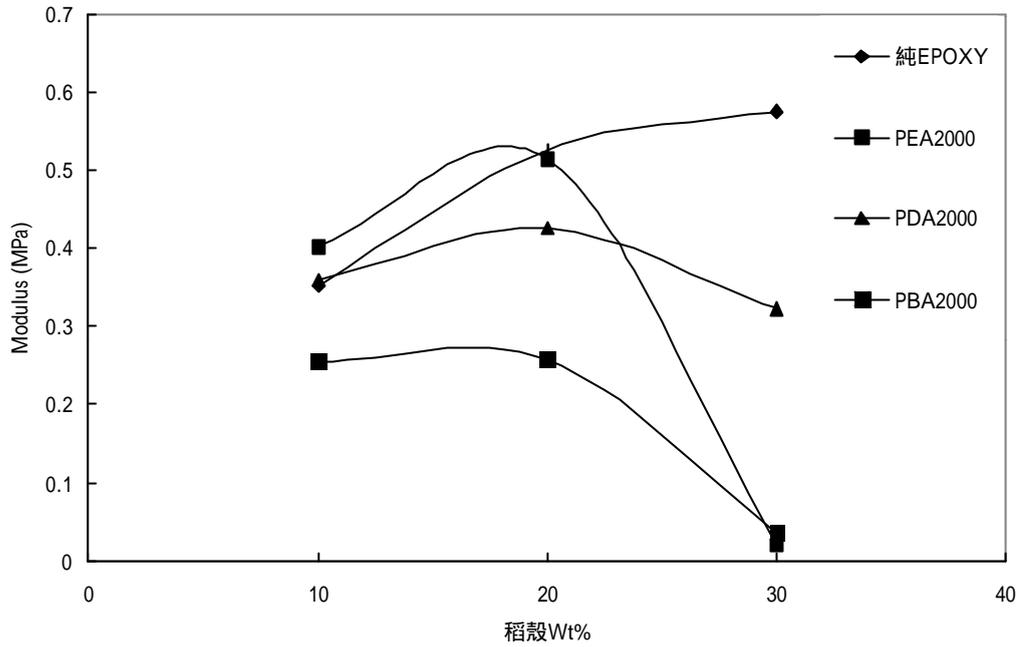
圖二 PU(PPG1061)、PU(PPG3201) 交聯環氧樹脂稻殼粒狀複合材料，其稻殼含量對其抗張強度之改變情形



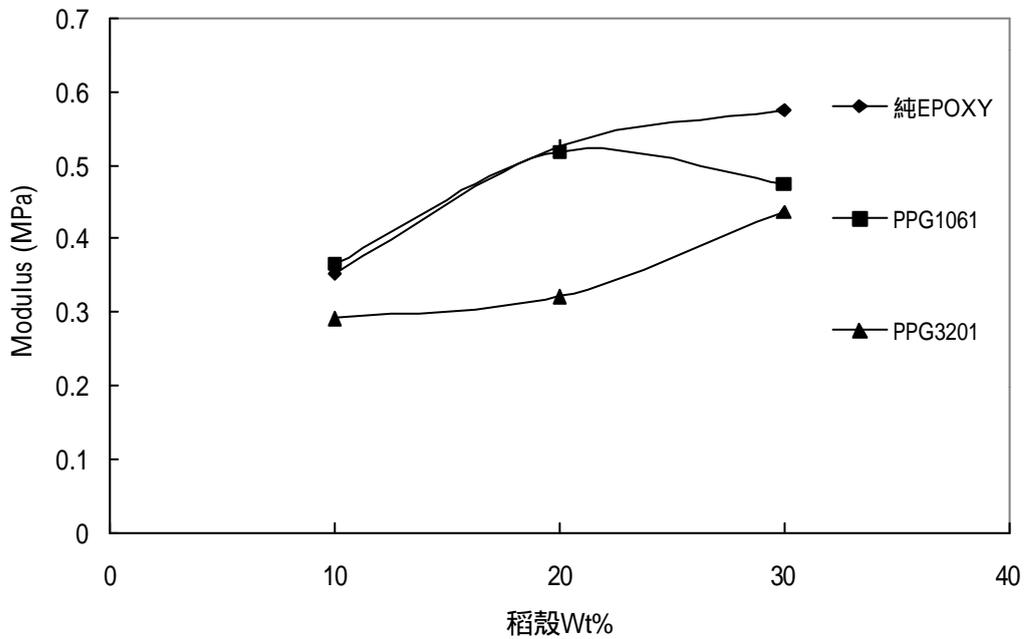
圖三 PU(PEA2000)、PU(PDA2000)、PU(PBA2000)交聯環氧樹脂稻殼粒狀複合材料，其稻殼含量對其延伸率之改變情形



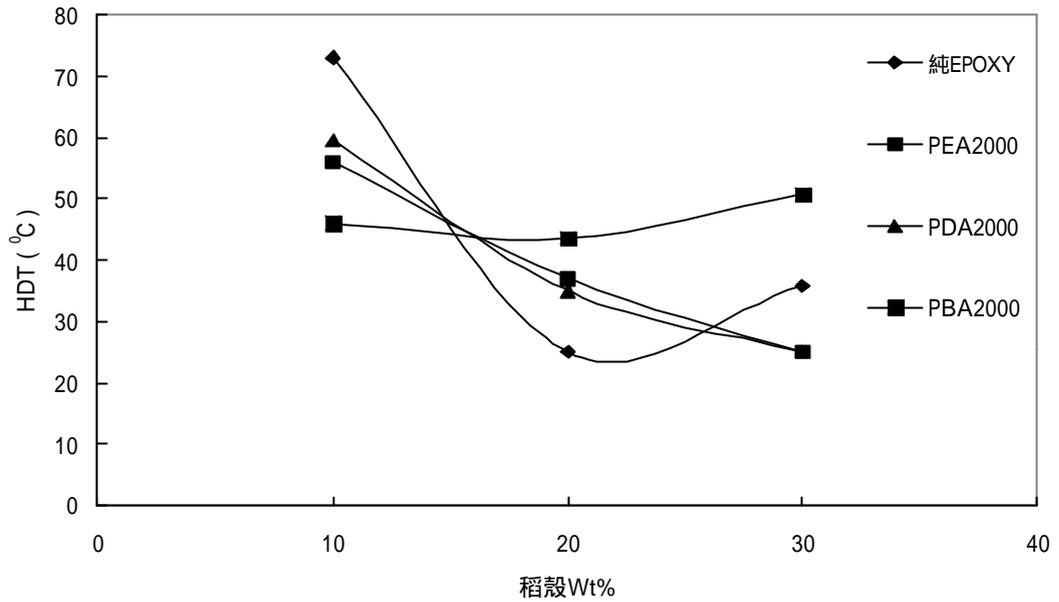
圖四 PU(PPG1061)、PU(PPG3201)交聯環氧樹脂稻殼粒狀複合材料，其稻殼含量對其延伸率之改變情形



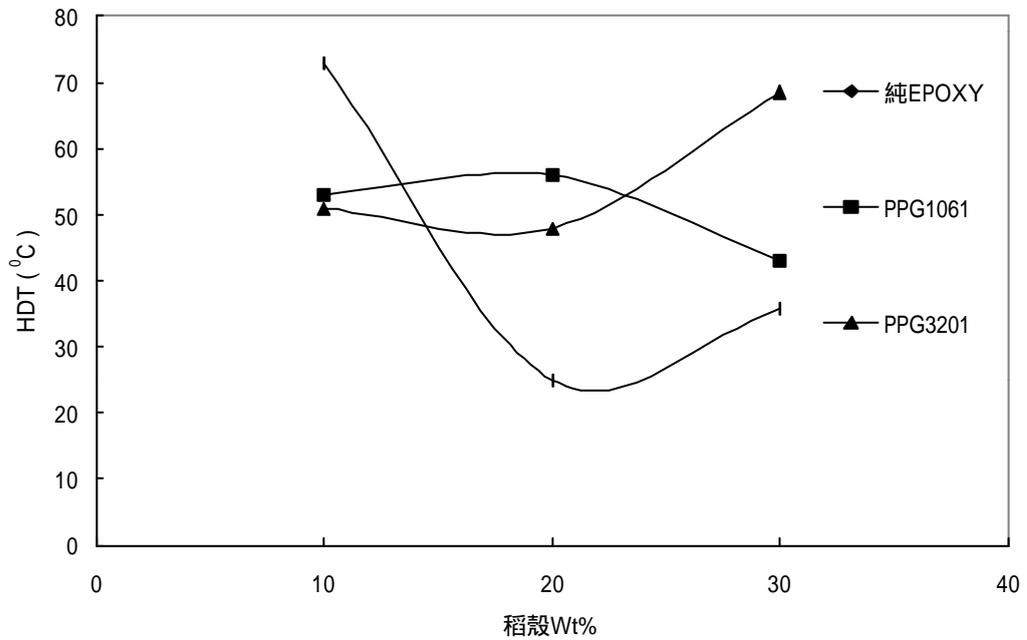
圖五 PU(PEA2000)、PU(PDA2000)、PU(PBA2000) 交聯環氧樹脂稻殼粒狀複合材料，其稻殼含量對其模數之改變情形



圖六 PU(PPG1061)、PU(PPG3201) 交聯環氧樹脂稻殼粒狀複合材料，稻殼含量對其模數之改變情形



圖七 PU(PEA2000)、PU(PDA2000)、PU(PBA2000) 交聯環氧樹脂稻殼粒狀複合材料，其稻殼含量對其熱變形溫度之改變情形



圖八 PU(PPG1061)、PU(PPG3201)交聯環氧樹脂稻殼粒狀複合材料，其木粉含量對其熱變形溫度之改變情形