
聲明

本檔案之內容僅供下載者自我學習或推廣化學教育之非營利目的使用。並請於使用時註明出處。
如「本頁取材自○○○教授演講內容」

木質素生質樹脂與生質複材之開發與應用

報告人: 莊文斌
工研院材化所應化組
tonychuang@itri.org.tw
03-5732783

中華民國 104年 12月 04日

內容

- 木質素介紹
- 生質環氧樹脂(BPA free)
- 生質PU發泡



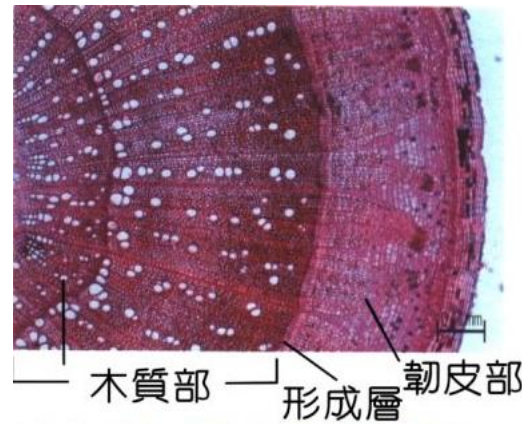
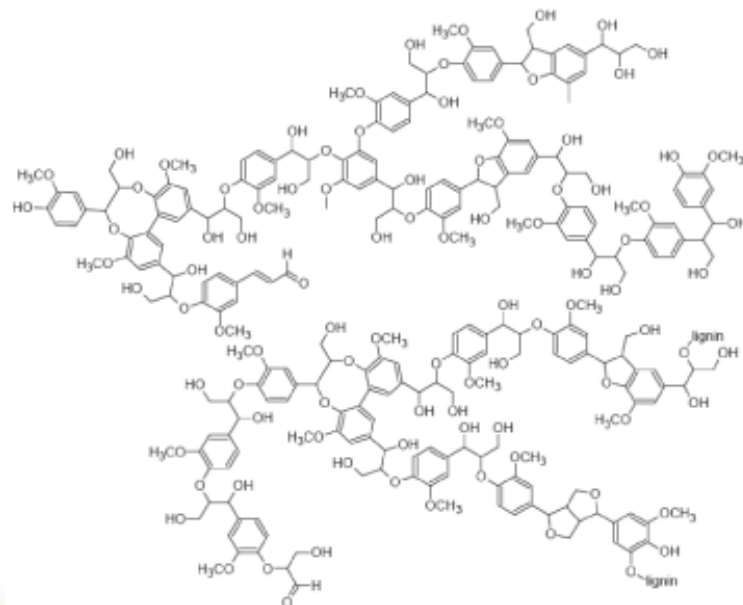
生質水發泡
PU隔熱浪板

生質金屬塗漆

生質水發泡
PU隔熱建材

木質素介紹

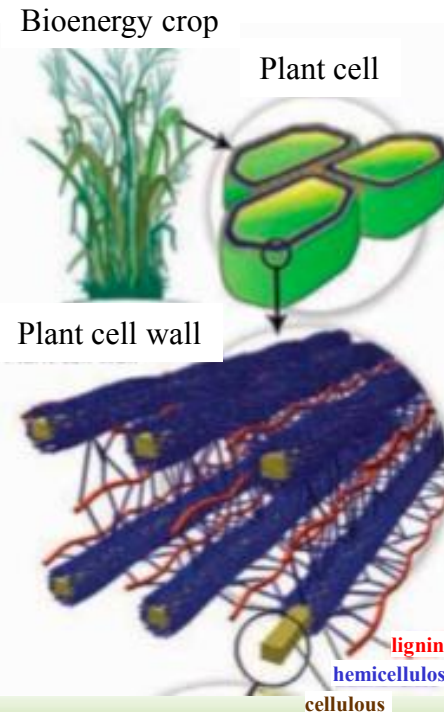
- ◆ Copious paper and pulping industry waste
 - ◆ 18 – 35 % content in wood
 - ◆ ~50 gigatons generated annually
 - ◆ Primarily burned for energy recovery
 - ◆ High variability, intractable biopolymer
 - ◆ High aromatic content
- ✦ aromaticity enhances polymer properties



稻桿



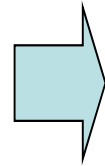
玉米桿



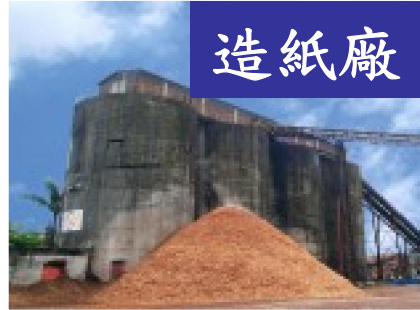
闊葉樹木

台灣造紙黑液

闊葉木片進口
100萬噸/年

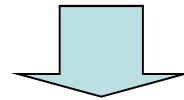


造紙廠



華紙紙漿—25萬噸/年

台紙紙漿—13萬噸/年



黑液



華紙—36.8萬噸/年

台紙—23.1萬噸/年

↓ 鍋爐燃料

提供電力需求

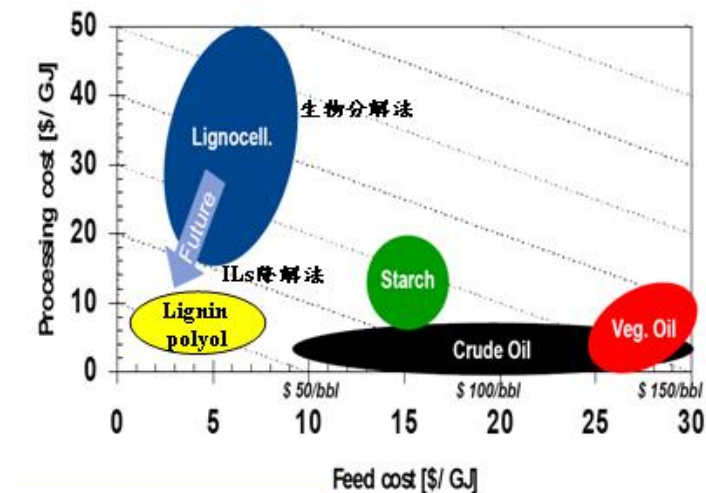
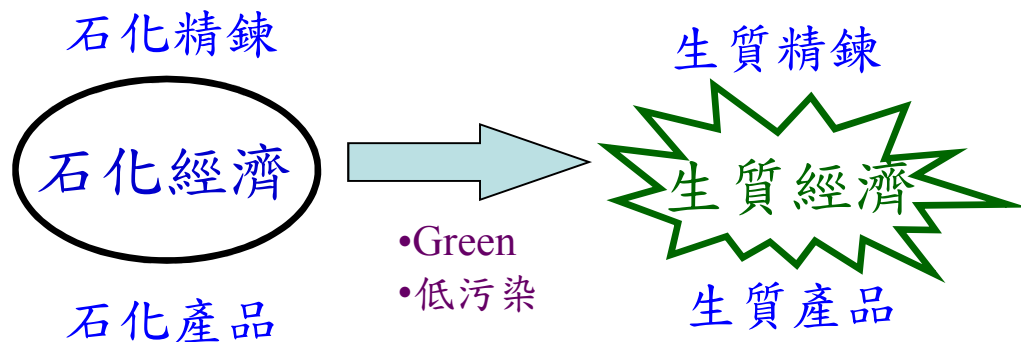


台灣每年產生約 60萬噸左右
“黑液”，多濃縮後燒掉提
供電力需求

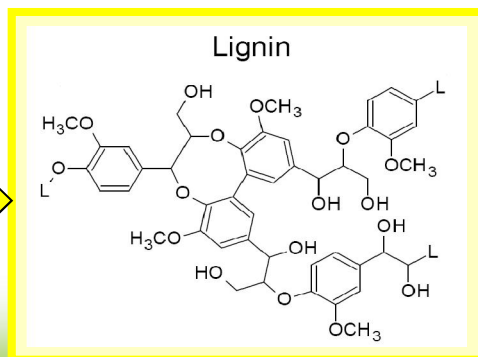
木質素介紹

- ◎Renewable：自然界中儲量僅次於纖維素，每年以500億噸的速度再生，全球造紙工業產生約5000萬噸的木質素，台灣每年也有約10萬噸產生
- ◎High performance：具有多OH官能基、多苯環結構且高機械特性，適用於開發高強度生質複合材料等
- ◎Cost effective：來源豐富且價格便宜(30~40 NT/Kg)，原料成本低

生質原料將取代石化原料



Copyright 2013 ITRI 工業技術研究院



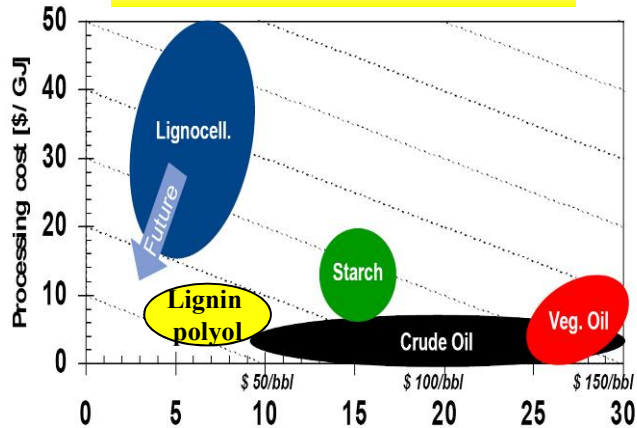
- ◆ Physical properties
 - Rigid/Hard
- ◆ Chemical properties
 - Aromatic sources
 - OH functional group

- 低成本
- 木質素 30 NT/kg
- 每公斤 Polyol 減少 CO₂ 排放 5.5 公斤

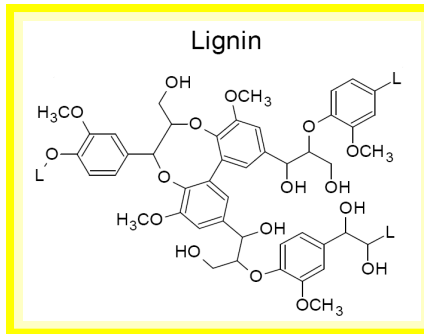
工研院木質素Epoxy/PU樹脂材料開發及應用

綠色、高性能、低成本

- Low cost
- Wood NTD 1~3/kg



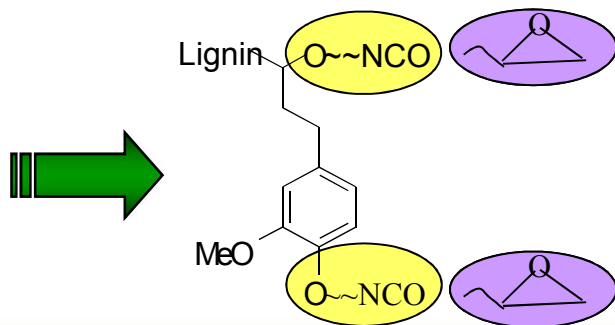
- High performance



- Green,
- Reduce CO₂、5.5Kg/lignin Kg



官能化技術



結構建材/隔熱材



Coatings



雙酚A各國管制

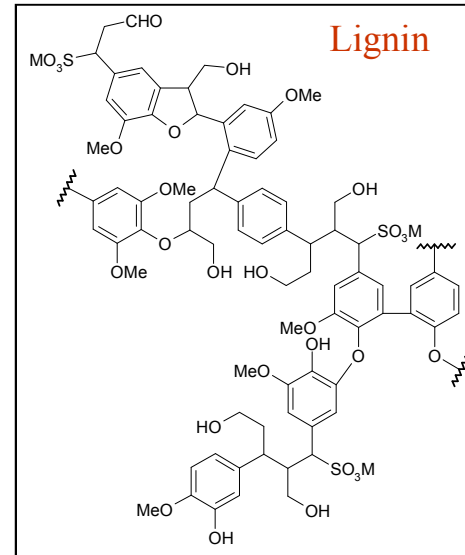
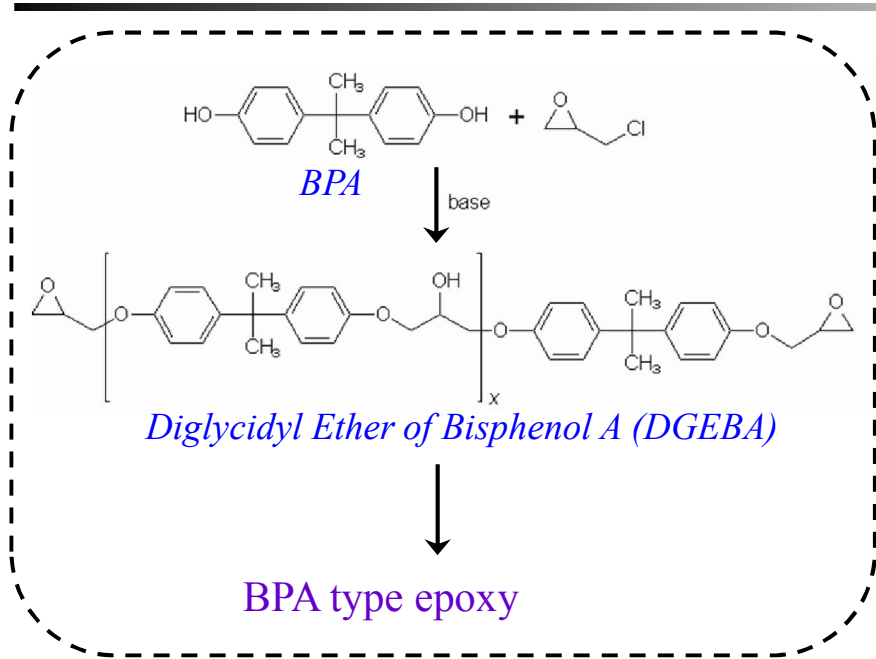
NRDC表示，加拿大、歐盟、中國，和至少另外5個國家，以及美國共11個州，都已禁用雙酚A製造兒童用品
BPA的使用受到食品接觸塑料法規(EU) 10/2011的規管，其修正案法規(EU) 321/2011，

管轄範圍	物質	法規/引文	範圍	要求，除非另有說明，BPA含量	生效日期
歐盟	BPA	(EU)10/2011	食品直接接觸塑膠材料和物品	≤0.6 mg/kg (遷移量)	2012年12月31日
歐盟	BPA	(EU)321/2011	12個月以下嬰兒用聚碳酸酯嬰兒奶瓶	禁止	2011年5月1日 (製造商) 2011年6月1日 (進口商和銷售商)
奧地利	BPA	《食品安全和消費者保護法》(LMSVG)	奶嘴和牙膠	禁止	2012年1月1日
丹麥	BPA	丹麥禽畜及食品監管處	3歲以下兒童用食品接觸材料	禁止	2012年7月1日
法國	BPA	2010-729法案	嬰兒奶瓶	禁止	2010年6月30日
美國	BPA	FDA	嬰兒奶瓶	禁止	2012年7月17日 決議 預計2012年10公告

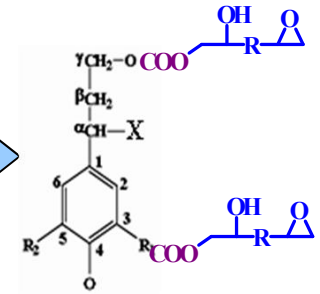
管轄範圍	物質	範圍	要求	擬議生效日期
瑞典	BPA	三歲以下兒童用食品包裝中的塗料和塗層	禁止	2013年1月1日



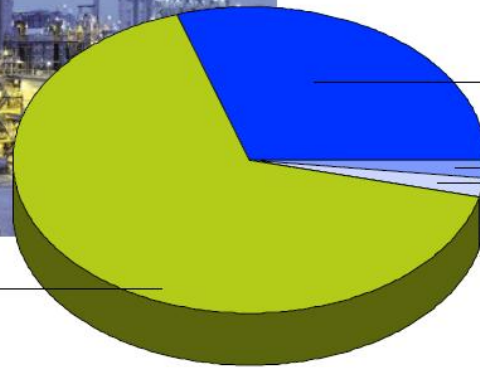
BPA環氧樹脂 v.s. 生質環氧樹脂



BPA free Bio based epoxy



Polycarbonate 66%



Epoxy resins 30%

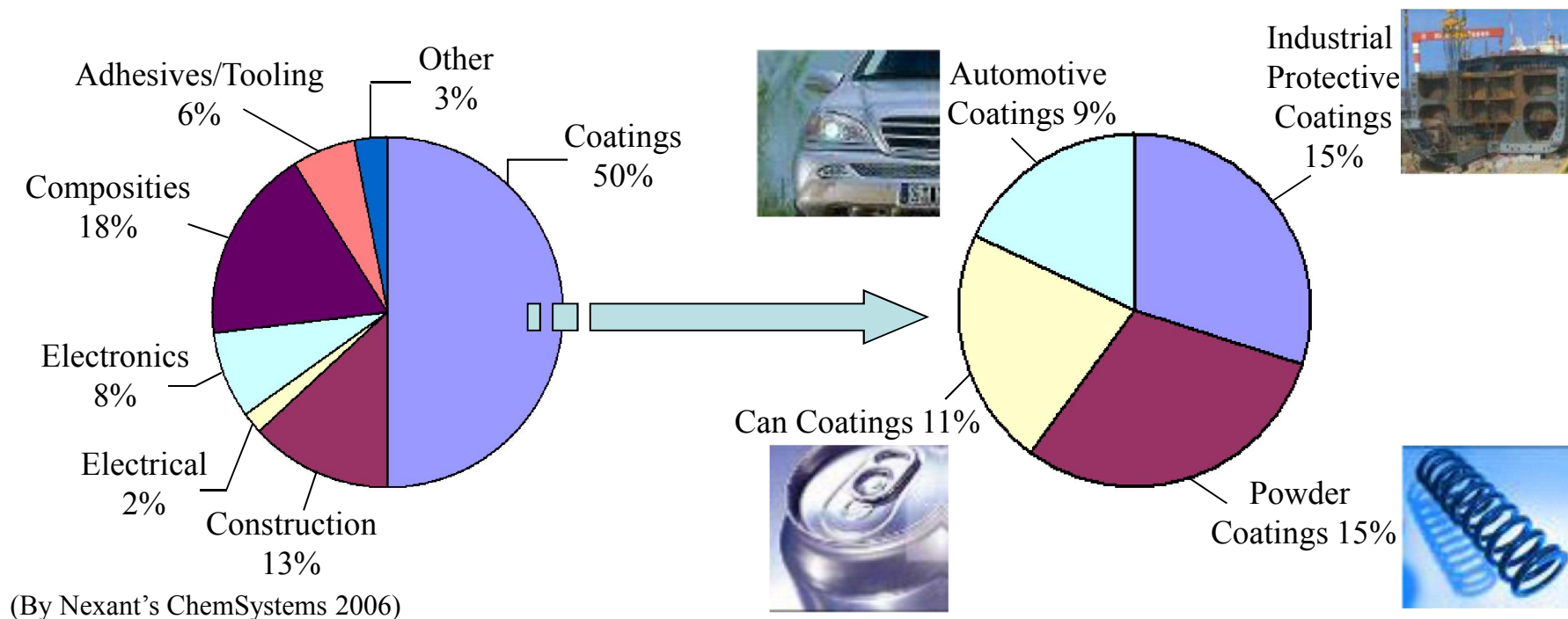
Other Resins 2%

TBBA 2%

*Global Bisphenol A production volume 2006: app. 3.8 million tons

環氧樹脂市場與應用

Global Epoxy Resin Demand



工研院生質環氧樹脂塗佈金屬片SGS檢測結果

測試項目	單位	方法偵測極限值	結果	法規限值
砷以As ₂ O ₃ 計-(水, 95°C, 30分鐘)	mg/L	0.02	n.d.	0.2
鉛-(水, 95°C, 30分鐘)	mg/L	0.1	n.d.	0.4
鎘-(水, 95°C, 30分鐘)	mg/L	0.01	n.d.	0.1
酚-(水, 95°C, 30分鐘)	mg/L	5	Negative	Negative
甲醛-(水, 95°C, 30分鐘)	mg/L	4	Negative	Negative
蒸發殘渣-(水, 95°C, 30分鐘)	mg/L	1	11.0	30
氯仿可溶物-(水, 95°C, 30分鐘)	mg/L	1	7.0	30
蒸發殘渣-(4%醋酸, 95°C, 30分鐘)	mg/L	1	20.0	30
蒸發殘渣-(正庚烷, 25°C, 1小時)	mg/L	1	4.0	90
氯甲代氧丙環單體-(正戊烷, 25°C, 2小時)	mg/L	-	< 0.5	0.5
氯乙烯單體-(酒精, 5°C, 24小時)	mg/L	-	< 0.05	0.05
砷以As ₂ O ₃ 計-(0.5%檸檬酸, 60°C, 30分鐘)	mg/L	0.02	n.d.	0.2
鉛-(0.5%檸檬酸, 60°C, 30分鐘)	mg/L	0.1	n.d.	0.4
鎘-(0.5%檸檬酸, 60°C, 30分鐘)	mg/L	0.01	n.d.	0.1
雙酚A-(水, 95°C, 30分鐘)	ppb	0.5	n.d.	30
雙酚A-(4%醋酸, 60°C, 30分鐘)	ppb	0.5	n.d.	30

食品器具、容器、包裝衛生之金屬罐檢測標準

Bio-based BPA (Bis-phenol A)-Free Epoxy

➤ Need :

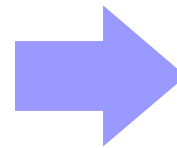
◆ BPA resin lining of all food and beverage cans- Health Issues

➤ Solution : petroleum BPA-based epoxy
→ Bio-based epoxy

Top 100 technology innovations for
2012 50th R&D 100 Awards winner



Resources of bio raw materials



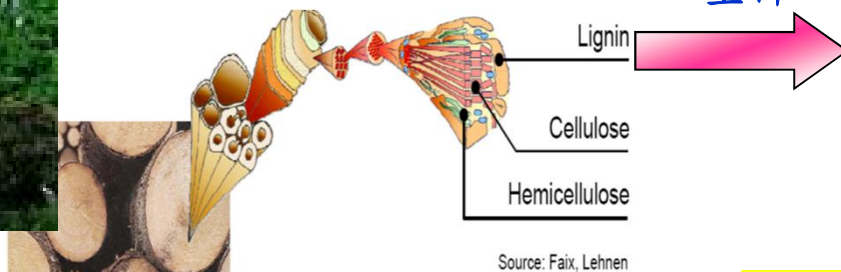
Tinplate and can coating



工研院無雙酚A生質環氧材料開發現況



1. 利用生質原料開發無BPA環氧樹脂：



塗佈於馬口鐵片上



2. 達到之物性規格：

通過食品器具、容器、包裝衛生之金屬罐檢測標準
(行政院衛生署署授食字第0939311138號)之基本測試

1. 無BPA, 重金屬, 危害性物質殘留
2. 與馬口鐵片接著性100/100, 硬度2H
3. 耐水煮及高溫殺菌(水127°C X40min)測試
4. 耐腐蝕性：浸漬硫酸銅鹽酸水溶液3分鐘後，
無生鏽現象

5. 耐硫(1%Na₂S)及酸測試(pH = 3.0) (127°C x40分)



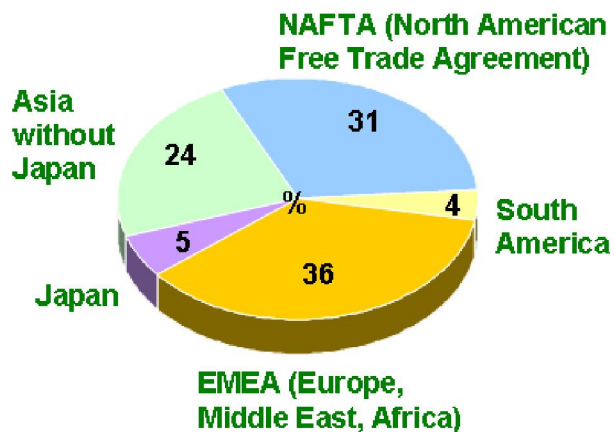
3. 未來技術開發及應用

1. FDA認證
2. 原料及材料製程放大
3. 下游罐內漆上線測試與評估
4. 應用罐內漆, 金屬塗料, 環氧樹脂相關領域

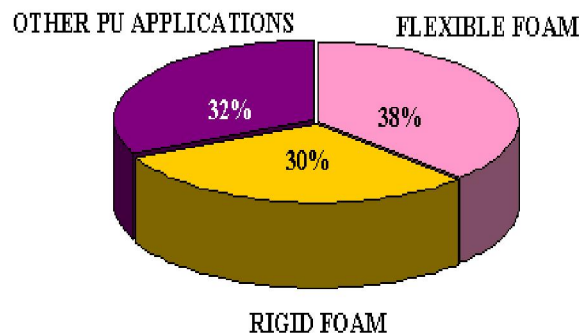


PU之市場規模

全球PU之市場分佈



PU樹脂之應用種類



WORLD PLASTICS CONSUMPTION ~182,000,000 TONS
WORLD PU CONSUMPTION ~13,000,000 TONS

PU樹脂之主要原料

- Isocyanates
- Polyol
- Diol/amine
- Additives

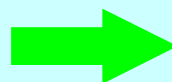
生質原料未來將取代石化原料



石化精鍊

石化經濟

石化產品



生質精鍊

生質經濟

生質產品



PU產品應用

車輛運輸

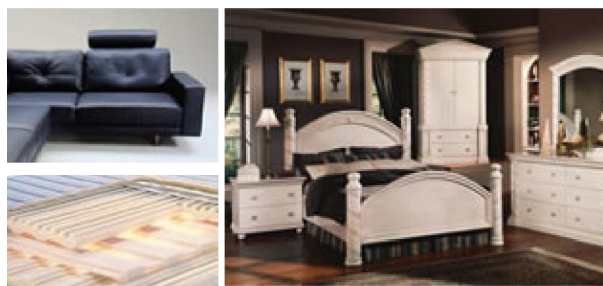


PU泡材應用產品



運動休閒

傢俱裝潢



包裝充填



織物衣著



隔熱建材



木質素混合分散技術

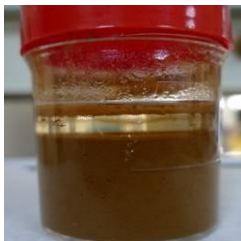
$$\chi_{12} = \frac{V_r}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \delta(t)^2 = \delta d^2 + \delta P^2 + \delta h^2$$

	磺酸鹽木質素	鹼木質素
PPG	>20	<8
EG	<4	>10

磺酸鹽木質素

鹼木質素

PPG



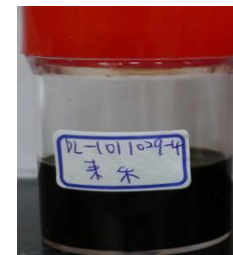
木質素沉降



木質素均勻分散

EG

PPG



木質素均勻分散

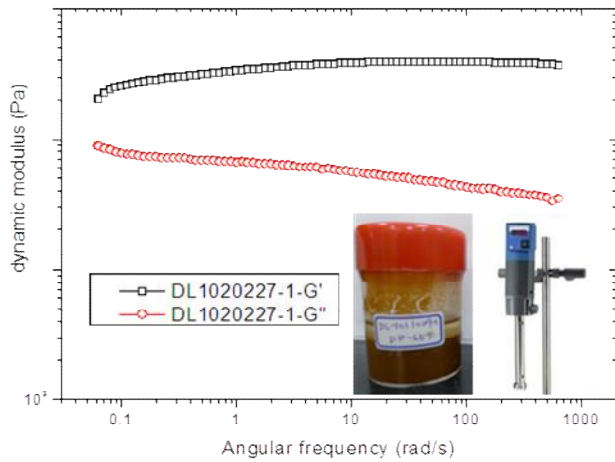
EG



木質素沉降

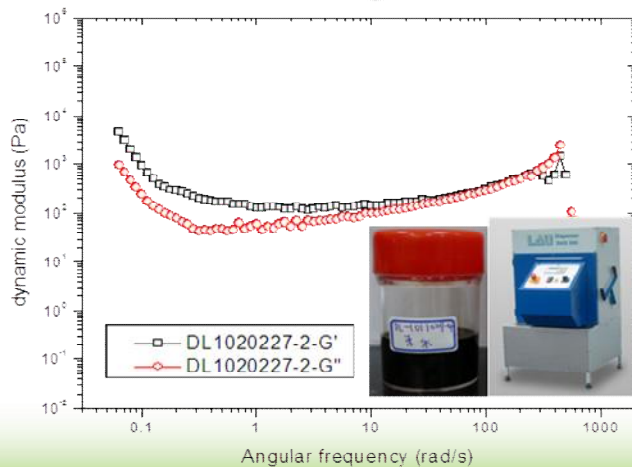
多元醇與木質素溶解度參數差($\Delta\delta$) $< 4 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ 可溶解
 $< 8 \text{ J}^{0.5}/\text{cm}^{1.5}$ 可相容

木質素安定性分析技術

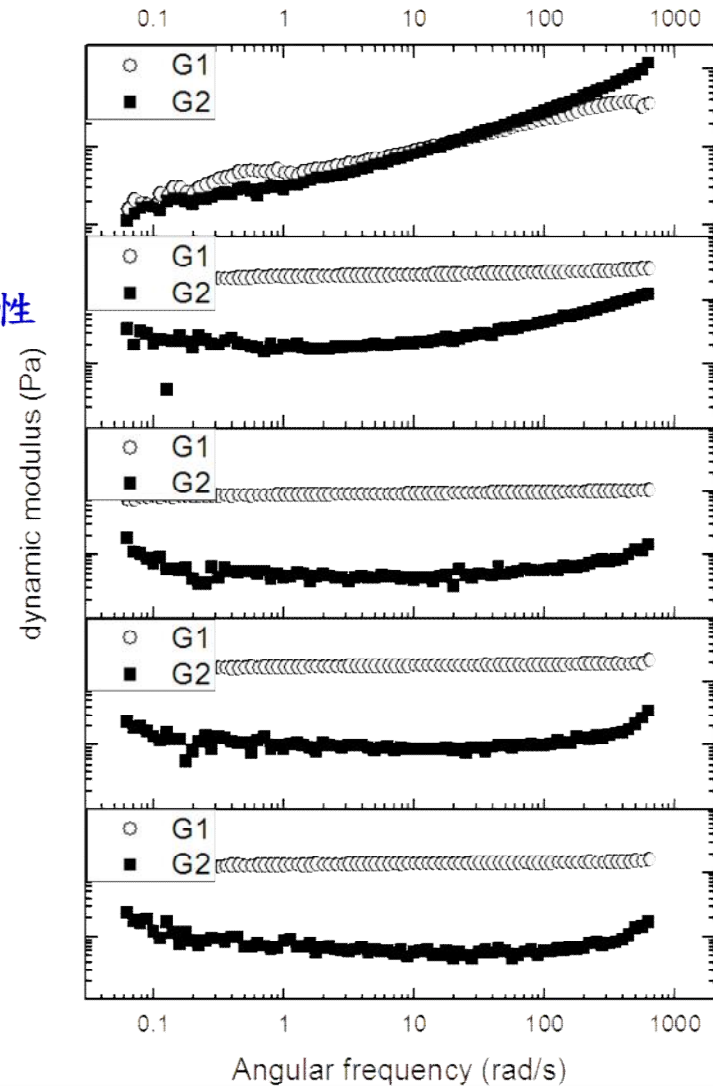


$G' > G''$
 完全彈性體
 系統中具較強之作用力
 可能會形成巨相分離
 → 分散差 → 影響安定性

改善
分散
方式

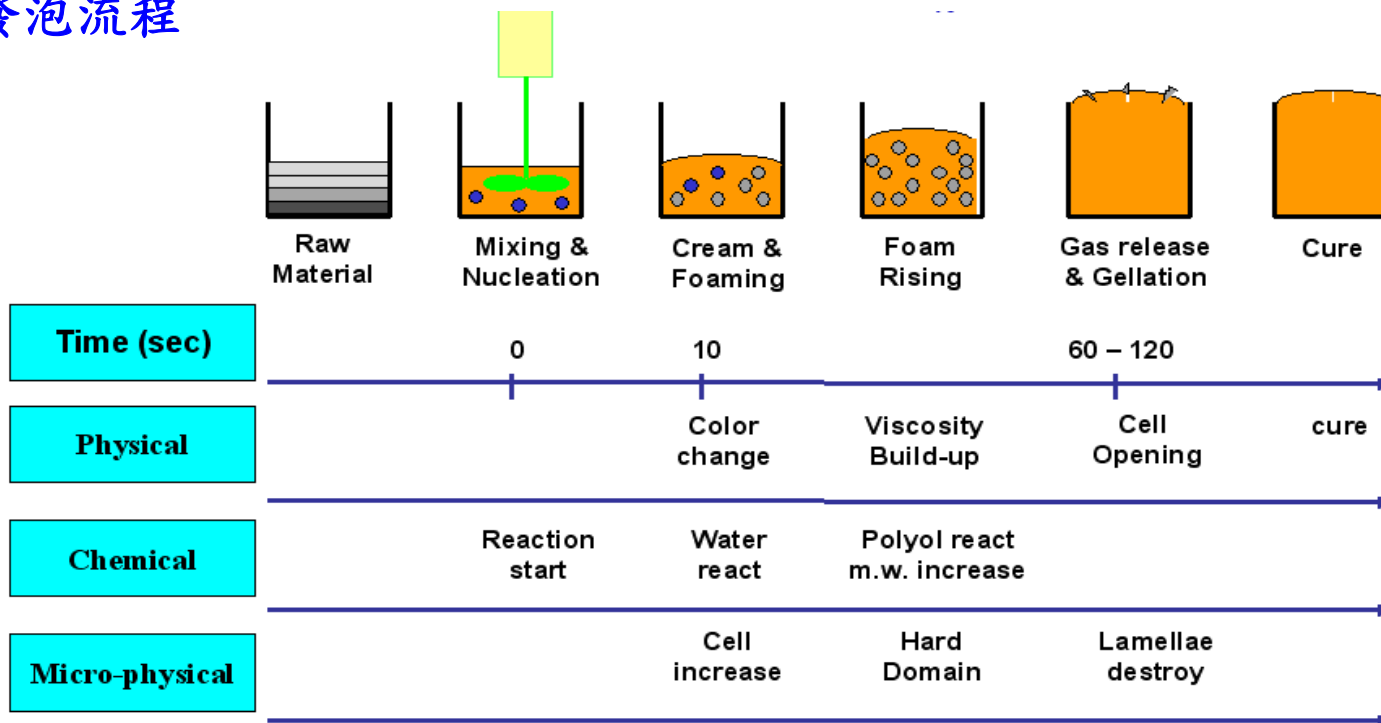


$G' \sim G''$
 黏彈性體
 系統接近連續相
 → 具有較佳的分散性
 → 安定性較佳



木質素PU發泡介紹

PU發泡流程



木質素PU發泡流程



低倍率木質素PU發泡

	市售商品	木質素PU發泡
發泡倍率	3~4	3~4
木質素含量(%)	0	25
Tg (°C)	110	130
CTE (%)	2.04	1.77
硬度 (Shore D)	35	42
壓縮強度(kgf/cm ²)	14.43	18.81

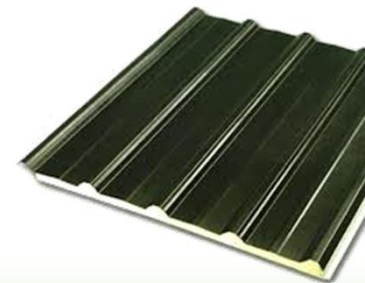
低發泡倍率：提高Tg、降低CTE、提升硬度與壓縮強度

工研院木質素生質PU發泡開發現況

低倍率高強度結構材



高發泡倍率隔熱材



結論

- 自然能源、**生質綠色材料**的利用，減少資源消耗及資源的再生利用，人體相容性高，無毒性、無VOC、無公害。
- **生質環氧樹脂**塗佈於金屬，可通過百格、耐彎曲、耐衝擊、耐溶劑及耐化性等測試，並可通過食品法規要求，具有應用於食品容器之潛力
- **生質PU發泡**含**25wt%**之生質比例，發泡倍率5~10x，可應用於高強度結構建材。
- **生質PU複材**含**17wt%**之生質比例，木質素可均勻分散於多元醇，粒徑10~30 μm ，安定3個月以上不沉降，發泡倍率7~20x，可應用於隔熱保溫材。

合成環氧樹脂

全球：7000 億元
台灣：230 億元



- 金屬及地板等塗料
- 電子封裝及電子材料
- 接著劑...

合成PU樹脂

全球：10000 億元
台灣：120 億元



- 硬質建材、隔熱材
- 軟質foam、保溫材、合成皮
- 建築塗料、接著劑



生質比例 $\geq 25\text{wt}\%$

<http://www.jbpaweb.net/>