

聚胺基甲酸酯塗料添加催化劑對促進硬化之效應 (I)聚胺基甲酸酯塗料用聚酯多元醇之合成

劉正字⁽¹⁾ 余啓瑞⁽²⁾

【摘要】本研究主要在探討一般二液型聚胺基甲酸酯木材塗料用聚酯多元醇之合成，使用鄰苯二甲酐、己二酸及二乙二醇、甘油等不同酸、醇合成聚酯系多羥基化合物，觀測酯化反應過程中酸價之變化，並測定聚酯之氫氧價（羥價）。所得結果歸納如下：

1. 酯化反應初期酸價降低快速，至反應末期酸價降低趨於緩慢。
2. 酸、醇的種類及其莫耳比影響酸價降低之速率及聚酯多元醇之氫氧價。
3. 聚酯多元醇實測之氫氧價比理論值為低。

【關鍵詞】聚胺基甲酸酯塗料、酸價、氫氧價(羥價)、聚酯多元醇

The Effect of Accelerating Curing by Adding Catalyst to Polyurethane Coatings--(I)The Synthesis of Polyester Polyol Used for Polyurethane Coatings

Cheng-Tzu Liu⁽¹⁾ Chi-Ruey Yu⁽²⁾

【Abstract】This study is mainly concerned about the synthesis of polyester polyol, which is commonly used as one component of the two-package polyurethane coating for wood. Phthalic anhydride, adipic acid, diethylene glycol and glycerol were used in this study for the synthesis of polyester polyol. The changes of acid value during esterification and hydroxyl value of polyester polyol were determined. The results obtained are summarized as follows:

(1)國立中興大學森林學系研究所教授

Professor, Graduate Institute of Forestry, NCHU

(2)臺灣省林業試驗所

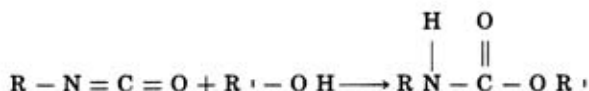
Taiwan Forestry Research Institute

1. During the the esterification, the acid value decreased fast at the beginning and then went slow in the later stage.
2. The decreasing rate of acid value and hydroxyl value of polyester polyol were influenced by the kind of acid or alcohol applied and their molar ratio also.
3. Experimental hydroxyl value of polyester polyol determined was lower than that of theoretical value.

【Key words】 Polyurethan Coatings, acid value, hydroxyl value, polyester polyol.

一、前言

聚胺基甲酸酯塗料(Polyurethane coatings), 又稱為聚脲脂塗料, 簡稱PU塗料。PU塗料是指具有胺基甲酸酯(Urethane)結合之樹脂為主體而形成塗膜之塗料, 胺基甲酸酯結合一般是由異氰酸鹽(Isocyanate)與具氫氧基化合物之反應而得。



1849年Wurtz由硫酸酯(alkyl sulfate)與氰酸鉀(potassium cyanate)之複分解而獲得異氰酸鹽, 迄今尚無在天然界發現異氰酸鹽, 而在1937年由德國化學家Bayer 首先自異氰酸鹽合成聚胺基甲酸酯(PU), 在二次世界大戰期間有關PU之研究與利用快速成長, 近年來其使用量日漸增加, 而用於塗料的重要性也僅次於發泡體(Foams)及彈性體(Elastomers) (3)。車輛及木製品使用PU塗料塗裝已成為一種趨勢, 而且PU塗料的性質也絕非硝化棉纖維素塗料(NC.lacquer)所能比擬, 因胺基甲酸酯有很高的分子凝聚力, 可視為由具有強力氫鍵結合性與結晶性之醯胺(Amide)和最具自由旋轉性的醚結合所構成, 因此具有獨特的強韌性 (6)。PU塗料依其硬化方式可分為5種: 一液型有油變性型、濕氣硬化型及加熱硬化型; 二液型有多羥基化合物硬化型及催化劑硬化型, 其中以多羥基化合物硬化型最常用 (7)。

聚胺基甲酸酯塗料用的聚酯是分子內含有酯結合及末端含有氫氧基的高分子化合物, 通常是從多元酸與多氫氧基化合物反應而成。依末端基的種類而成為氫氧基聚酯或羧基聚酯, PU宜用氫氧基聚酯, 不特別需要雙鍵的結合。由於合成聚酯所使用多元醇、多元酸的種類與組合比例之不同, 聚合物分子量大小及官能基的數目各異, 使得所合成之聚酯性質各不相同, 分別適合所需之物性、加工性、安定性及價格的要求。PU塗料主要是利用聚酯末端的氫氧基與異氰酸鹽基反應, 所以PU用的聚酯要求氫氧價高, 且最好是控制在低酸價的程

度，因為游離的羧基會抑制高分子之架橋反應及對酯基產生水解促進作用，而且羧酸與異氰酸鹽基反應會產生二氧化碳，使塗膜表面有針孔之現象。又異氰酸鹽基也會與水作用而生成胺類，產生二氧化碳，故其水分含量也須要求很低。合成PU塗料用聚酯，常用的多元酸或酸酐為己二酸、鄰苯二甲酐、亞麻仁油酸，多元醇則是二乙二醇、甘油等。

本研究共分三部分，本報乃其中之第一部分，為PU塗料用聚酯多元醇的合成。聚胺基甲酸酯塗料所使用的多羥基化合物(Polyol)主要有三種，為聚酯系多羥基化合物(Polyester polyol)、醇酸系多羥基化合物(Alkyd polyol)、壓克力系多羥基化合物(Acrylic polyol) (5)。本研究所合成的聚酯是屬於聚酯系多羥基化合物，改變樹脂成分中的醇、酸種類及醇、酸比例，並於合成過程中觀察反應時間、溫度及酸價三者間之變化關係；由於胺基甲酸酯的形成是利用多羥基化合物中的氫氧基和異氰酸鹽反應，所以合成完成後之聚酯除測定其酸價外並測定其氫氧價。

二、試驗材料與方法

(一)、試驗材料

1. 二乙二醇(Diethylene glycol)，德國FERAK BERLIN出品，一級試藥。
2. 甘油(Glycerine)，臺偉實業有限公司出品，一級試藥。
3. 己二酸(Adipic acid)，日本三德藥品株式會社出品，一級試藥。
4. 鄰苯二甲酐(Phthalic anhydride)，日本林純工業株式會社出品，一級試藥。
5. 二甲苯(Xylene)，聯工化學公司出品，一級試藥。

(二)、試驗方法

1. 聚酯多元醇之合成

於500ml之四口圓底燒瓶，裝以攪拌器、冷凝管、祛水器(Dean & Stark)及溫度計，於瓶中取如表1所示定量之醇、酸或鄰苯二甲酐及溶劑(二甲苯)，以加熱包加熱，整個反應期間通入氮氣，減少反應液顏色變深。每隔一段時間取反應液測定酸價，至終點並測氫氧價。合成之反應裝置如圖1。

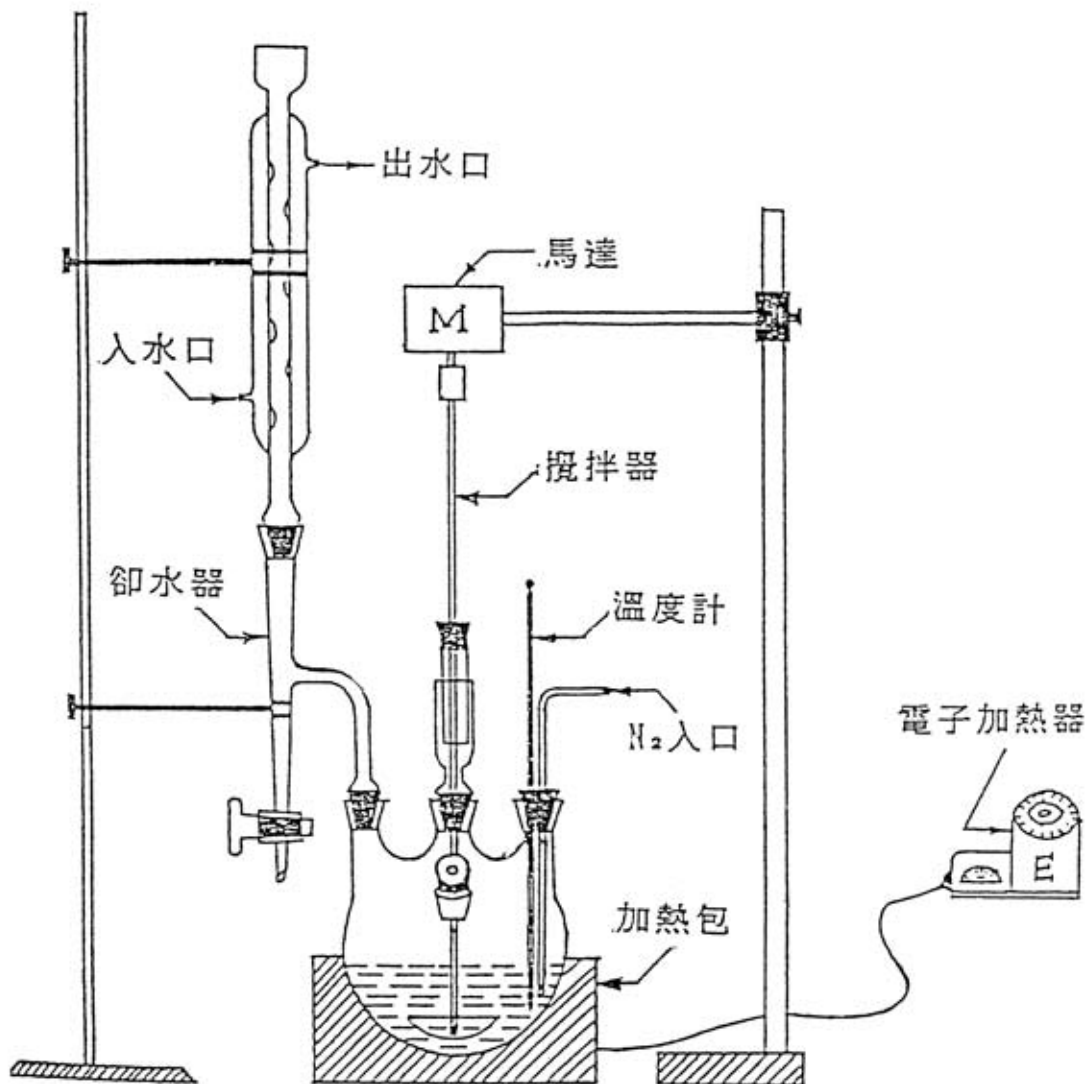


圖1. 聚酯多元醇合成之實驗裝置圖

Fig. 1. Laboratory scale equipment for polyester synthesis.

表1. 聚酯多元醇之合成條件及其酸價與氫氧價

Table 1. Formula for the synthesis of polyester polyol and their acid values and hydroxyl values.

| 代號 | 醇 | 酸 | 莫耳比 OH/COOH | 二甲苯 添加量 | 反應 時間 (hr) | 持溫 溫度 °C | 酸價 | 氫氧價 | |
|------|--------------------------|------------------------|----------------|------------|------------------|----------------|------|-------|-------|
| | | | | | | | | 理論值 | 實測值 |
| DA15 | DEG 159.2g (1.5 mole) | AA 146.1g (1.0mole) | 1.5 | 31g | 8.0 | 220 | 8.1 | 192.8 | 160.8 |
| DA20 | DEG 212.1g (2.0 mole) | AA 146.1g (1.0mole) | 2.0 | 36g | 7.5 | 220 | 8.7 | 324.0 | 319.9 |
| DP15 | DEG 159.2g (1.5 mole) | PA 148.1g (1.0mole) | 1.5 | 36g | 9.5 | 240 | 12.0 | 194.6 | 164.1 |
| DP20 | DEG 212.1g (2.0 mole) | PA 148.1g (1.0mole) | 2.0 | 36g | 11.0 | 240 | 4.9 | 327.8 | 205.5 |
| GA20 | G 122.8g (2.0 mole) | AA 146.1g (1.0mole) | 2.0 | 27g | 4.0 | 220 | 2.8 | 424.4 | 265.5 |
| P-1 | - | - | - | - | - | - | 6.7 | - | 69.5 |
| P-2 | - | - | - | - | - | - | 16.2 | - | 80.9 |

DEG: Diethylene glycol
G: Glycerine

AA: Adipic acid
Pa: Phthalic anhydride

P-1、P-2: 市售PU塗料用
多羥基化合物

2. 酸價(Acid value)之測定

聚酯多元醇合成之反應過程中，每隔0.5hr測定反應液之酸價，其方法為精稱1~2g之反應液置於三角瓶中，加入25ml之苯：甲醇=1:1(體積比)混合液，充分振盪之，俟其完全溶解後，加入3~4滴酚酞指示劑，以0.1N氫氧化鉀甲醇溶液滴定至粉紅色能維持30秒為其滴定終點。酸價之計算如下：

$$\text{酸價} = \frac{56.1 \times A \times N}{S}$$

A: 氫氧化鉀甲醇溶液消耗之 ml 數

N: 氫氧化鉀甲醇溶液之當量濃度

S: 試料之稱取量(g)

3. 氫氧價(Hydroxyl value)之測定

精稱1~2g之反應液置於三角瓶中，加入10ml之醋酸酐與吡啶體積比為3:7之混合液，裝上冷凝管緩緩加熱使其溶解，並維持沸騰20min後取下附有冷凝管之燒瓶放入冷水浴中，自冷凝管上方加入25ml之比啶後，取下冷凝管，以瓶塞塞住瓶口劇烈振盪之，然後加入50ml之水再加以振盪，加入酚酞指示劑，以1N氫氧化鉀之甲醇溶液滴定至淡粉紅色能維持1min為滴定終點。記下所用去氫氧化鉀溶液之ml數(A)。依上法不加試料進行空白試驗，記下所用去氫氧化鉀溶液之ml數(B)。(註：A須大於B值之3/4)。氫氧價之計算如下：

$$\text{氫氧價} = \frac{56.1 \times N \times (B-A)}{S}$$

N: 氫氧化鉀溶液之當量濃度

B: 空白試驗所消耗氫氧化鉀溶液之ml數

A: 試料試驗所消耗氫氧化鉀溶液之ml數

S: 試料之稱取量(g)

三、結果與討論

(一)、聚酯多元醇之合成

聚酯之合成是屬於逐步聚縮合反應⁽¹⁾(Stepwise polycondensation)，在縮合反應的過程中，釋出水分，而為了於反應液中迅速移出水份，在反應液中加入反應液總重10%的二甲苯，與水共沸而加速水分之移出。各種聚酯在合成過程中其溫度由室溫緩緩升高至220℃~240℃左右，避免溫度變化過大，並保持該溫度至反應終了。反應過程中，盡量避免氧氣與反應液作用，而通入氮氣，防止反應液顏色變深，反應液顏色變深雖不致影響其物性，但有礙觀瞻。聚酯進行的速度，可由酸價及粘度測定得知，因羧酸濃度之降低，乃因其與醇反應而生成酯，故羧酸減少的速率，即為酯化反應之速率，而粘度亦隨著反應之進行逐漸增加。所合成之聚酯，其顏色為淡黃色至淡黃褐色，且以相同合成條件而言，酸價愈低，聚酯顏色愈深。

(二)、酸價

在各種聚酯合成的條件下，酸價的降低，在反應初期非常快速，但隨著反應的進行，至反應末期，酸價的降低則趨於緩慢。圖2~6為反應液溫度及酸價隨反應時間變化之情形，從圖中可看出酸價起初降低甚速，但至反應末期其降低的速度就趨緩慢。使用甘油與己二酸合成之聚酯(GA20)，反應所須時間較短，維持溫度在220℃約4小時，酸價即降至2.8，如圖6所示。使用二乙二醇與己二酸合成之聚酯(DA20)，維持溫度在220℃左右，其酸價降至8.7

則須7.5小時，如圖3所示。而使用二乙二醇與鄰苯二甲酐合成之聚酯(DP20)，維持溫度在240°C左右，其酸價降低至4.9須11小時，如圖5所示。又因甘油能形成三次元結構之樹脂，在激烈進行反應時，所有官能基未全部反應，就可能中途膠化。

酯化反應為酸催化反應，隨著反應的進行，鏈長逐漸增加，生成之水分又不斷被移出反應系外，使質子(氫離子)濃度降低，故直接之反應速率因而下降；另外因反應末期黏度增大，末端基濃度降低，碰撞機會減小，酯化較不易，亦為酸價下降緩慢之另一原因。為使酸價降低快速，可增加氮氣流量，及激烈的攪拌，利用減壓等，使縮合水能快速移出反應液外，而加快酸價降低速度⁽⁴⁾。酸價及醇/酸莫耳比大小與聚酯分子量之大小有密切關係，酸價相同時，聚酯之分子量隨醇/酸莫耳比之增加而減小，相同莫耳比時，酸價愈低，分子量愈高；氫氧價大小亦受醇/酸莫耳比及酸價之影響⁽¹⁾⁽⁴⁾。

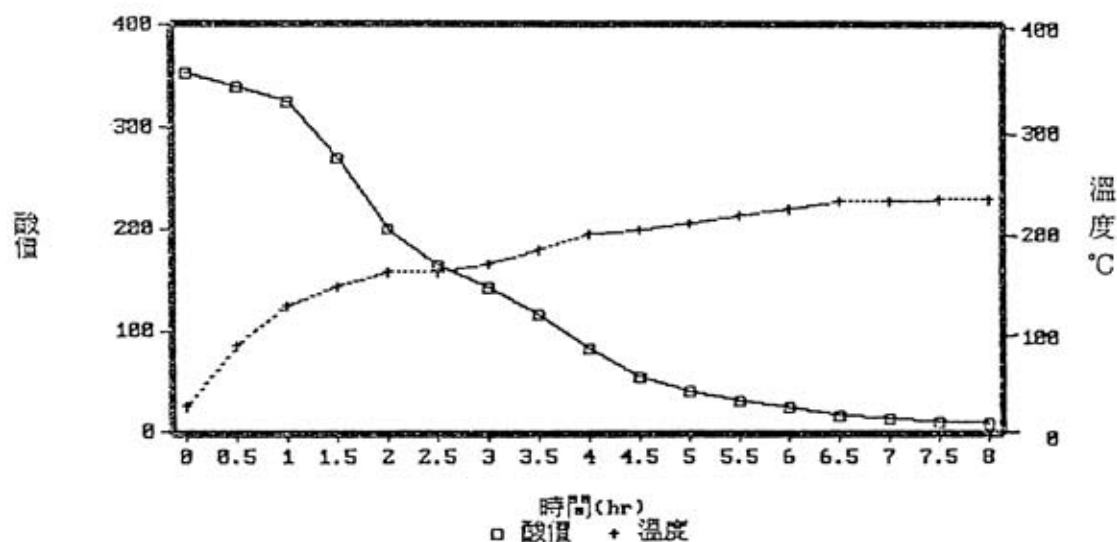


圖 2. DA15樹脂之酸價、溫度與反應時間關係圖

Fig. 2. The relationship among acid value, reaction temperature and reaction time of DA15 resin.

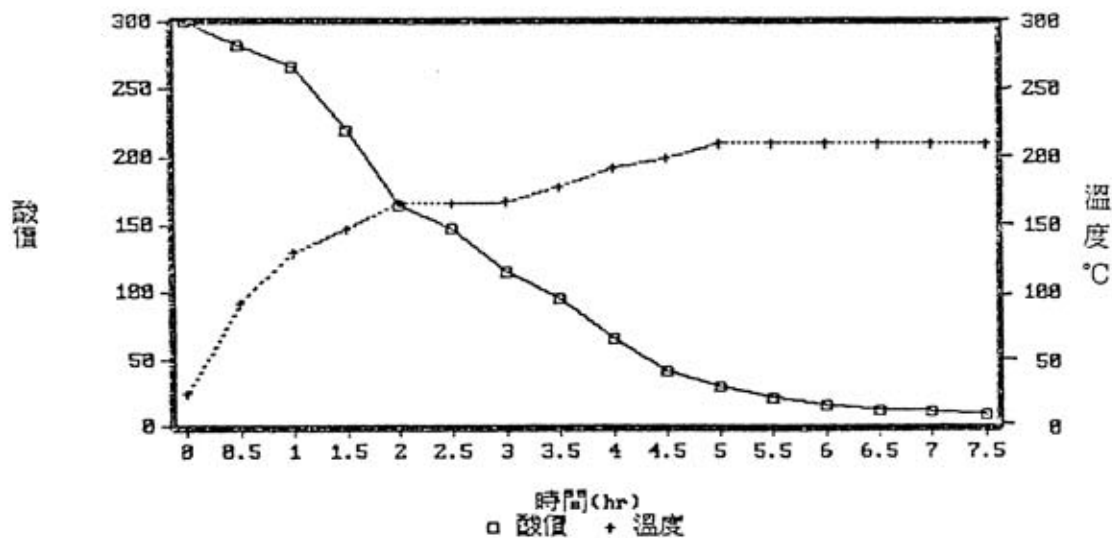


圖 3. DA20樹脂之酸價、溫度與反應時間關係圖

Fig. 3. The relationship among acid value, reaction temperature and reaction time of DA20 resin.

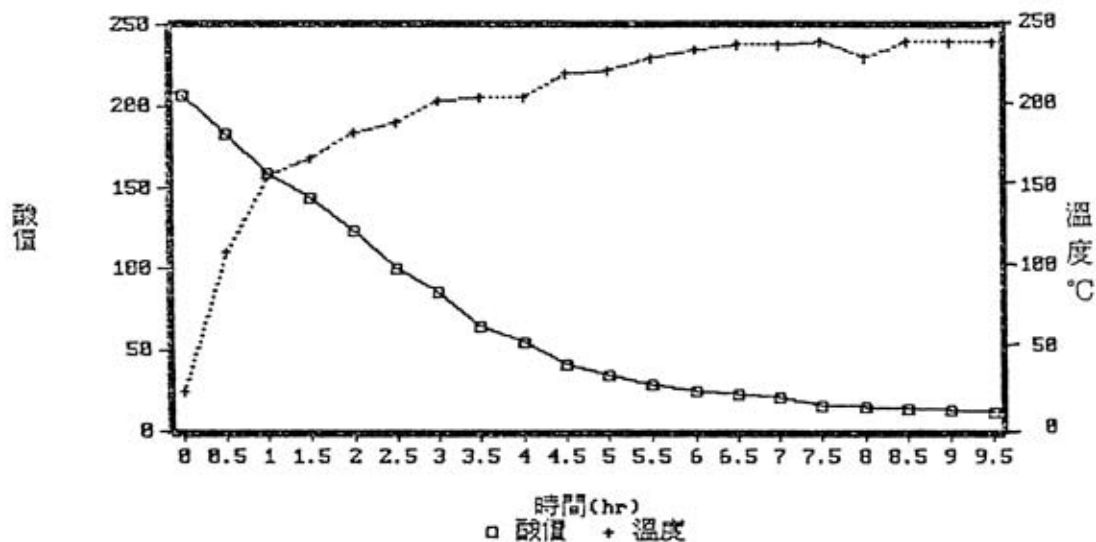


圖 4. DP15樹脂之酸價、溫度與反應時間關係圖

Fig. 4. The relationship among acid value, reaction temperature and reaction time of DP15 resin.

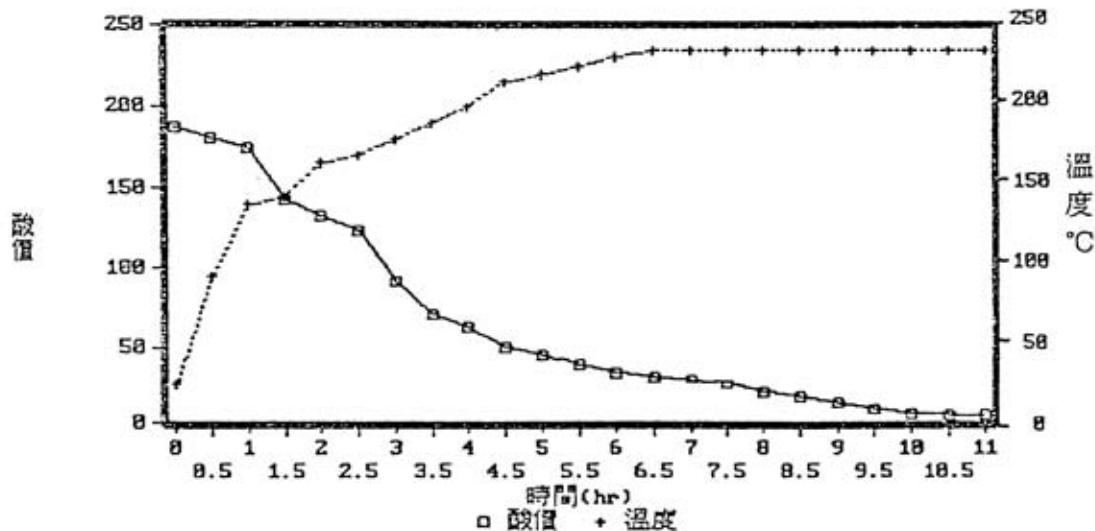


圖 5. DP20樹脂之酸價、溫度與反應時間關係圖

Fig. 5. The relationship among acid value, reaction temperature and reaction time of DP20 resin.

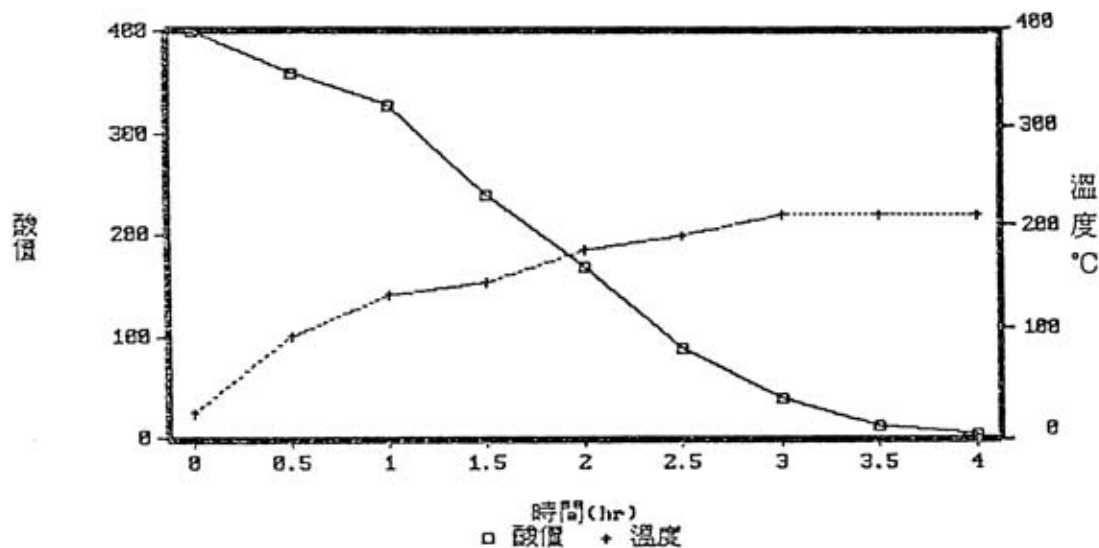


圖 6. GA20樹脂之酸價、溫度與反應時間關係圖

Fig. 6. The relationship among acid value, reaction temperature and reaction time of GA20 resin.

(三)、氫氧價

為瞭解各種聚酯多元醇所含氫氧基的量，故測定其氫氧價。又在理論上，酯化反應中，一個氫氧基與一個羧酸基反應生成酯，故氫氧價可如下推算其理論值。氫氧價的理論值推算如下：

設反應開始時m克反應液中含有x莫耳之氫氧基及y莫耳之羧基，當酸價降低至Av時，每克反應液中所含未反應酸之莫耳數為Av/(56.1×1000)，每克反應液所用去羧基之莫耳數為(y/m)-(av/(56.1×1000))。因一個羧基與一個氫氧基反應而消耗掉，羧基減少之莫耳數即為氫氧基減少之莫耳數，故每克反應液所含未反應氫氧基之莫耳數為：

$$\frac{x}{m} - \left(\frac{y}{m} - \frac{Av}{56.1 \times 1000} \right) = \frac{x - y}{m} + \frac{Av}{56.1 \times 1000}$$

$$\text{由 } \frac{x - y}{m} + \frac{Av}{56.1 \times 1000} \times 56.1 \times 1000 = \frac{x - y}{m} \times 56.1 \times 1000 + Av$$

即為氫氧價

比較表1中氫氧價之理論值與實測值，二者有不同程度之差異。實測值較理論值低，此乃因合成時為加速反應系中水分之移出，加入反應物全量10%的二甲苯，因與水及部分醇形成共沸，遂將水與醇和反應液一起帶出，造成氫氧基之損失。PU塗料是利用多羥基化合物中的氫氧基和異氰酸鹽反應，所以合成後之聚酯須實際測定其氫氧價，並以此作為往後膠化試驗及塗料調配時之計算依據。

各種條件合成之聚酯其酸價及氫氧價如表1所示；實驗中亦採用二種市售PU塗料用之多羥基化合物(P-1及P-2)，為醇酸系多羥基化合物，其酸價及氫氧價亦經測定後列於表1。

四、結論

1. 酯化多元醇之合成初期酸價降低快速，但隨反應之進行，至反應末期，酸價之降低乃趨於緩慢，即使延長反應時間，酸價亦難再下降。
2. 使用甘油與己二酸合成之聚酯(GA 20)酯化過程中酸價降低最速，二乙二醇與己二酸合成者(DA 20)次之，而以二乙二醇與鄰苯二甲酐合成者(DP 20)者為最緩慢。
3. 聚酯多元醇實測之氫氧價比理論值為低。

五、參考文獻

1. 三原一幸著，洪純仁譯 1981 解說塗料學 復漢出版社 p.53
2. 林正榮 1985 結構用集成材膠合劑之研究 國立中興大學森林學研究所碩士論文

3. 岩田敬治著，賴耿陽譯 1979 聚尿酯樹脂PU原理與實用 復漢出版社 pp.1~62
4. 潼山榮一郎著，洪純仁譯 1980 不飽和聚脂樹脂 復漢出版社 pp. 39~40
5. 本村雅俊 1985 最近のウレタン塗料用樹脂，塗料と塗裝 No.397 pp.33~41
6. 加瀬光雄 1985 ウレタン系塗料用硬化劑の機能 塗裝技術 24(9):95~101
7. Saunders, J. H. and K. C. Frisch 1964 Polyurethanes Chemistry and Technology, Interscience Publi., Part II, pp. 456~458, pp. 536~546

