

聚胺基甲酸酯之合成及其在木材塗裝與膠合上之應用 (I) 聚酯化反應之反應動力學探討

劉正字¹ 紀麗美²

【摘要】本研究乃探討己二酸及乙二醇在無催化劑或酸催化劑存在下聚酯化反應之動力學，所得重要結果為：酸與醇之聚酯化反應過程中若無催化劑存在，則其反應初期之酸價降低迅速，但至反應末期其酸價之降低緩慢。升高反應溫度或增加反應時醇對酸之莫耳比(MR)均可使其反應速率增快。其反應對酸而言為二次反應，反應活化能約為 17.0 ~ 19.5 kcal/mole。催化劑之存在對於聚酯化反應初期之反應速率有極明顯之促進作用，但對其末期之反應幾無作用。

【關鍵詞】聚胺基甲酸酯、聚酯化反應、反應動力學

Studies on the Synthesis of Polyurethane and its Utilization as Adhesives and Coatings for Wood (1) Reaction Kinetics of Polyesterifications

Cheng-Tzu Liu¹ Li-Mei Chi²

【Abstract】The reaction kinetics of polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid under none acid-catalyzed or under acid-catalyzed were investigated in this study. The results are summarized as follows. Polyesterification in the absence of a foreign acid, the acid value decreased fast at the beginning of the reaction and then became slower in the later retention time. The higher reaction temperature or great alcohol to acid molar ratio, the faster reaction rate could be obtained. The reaction rate was proportional to the second order of the carboxyl group concentration. The activation energies of the uncatalyzed polyesterification were about 17.0~19.5 kcal/mole. The catalyst would accelerate the rate of polyesterification in early stage but not in the late stage.

【Key words】polyurethane, polyesterification, reaction kinetics

一、前言

由於木材工業之發展，高性能及高品質木材

產品之製造生產為林產加工業者努力之目標，亦為現代林產工業能持續經營並進而發展之必要條

¹ 國立中興大學森林學研究所教授
Professor Department of Forestry, NCHU.

² 國立中興大學森林學研究所研究生
Graduate student, Department of Forestry, NCHU.

件。而各種木材製品在加工過程中多須使用到膠合劑及塗料，其膠合或塗裝之優劣與成敗常為決定產品品質之關鍵要素，因此對性能更優異之木材膠合劑與塗料之研究開發與應用為提升木材產品品質之重要課題。聚胺基甲酸酯樹脂 (polyurethane resin) 已廣泛被應用在木材塗裝，並逐漸被應用於木材膠合之領域 (Lay and Cranley 1994; Dormish, 1996; Julia *et al.*, 1994; Urban *et al.*, 1999; Ludwig and Urban, 1996)，筆者亦曾與李文昭氏探討將聚胺基甲酸酯膠合劑應用於高含水率木材之膠合 (1986)，與林正榮氏探討將聚胺基甲酸酯膠合劑應用於結構用集成材製造 (1987)，與余啓瑞氏探討聚胺基甲酸酯應用於塗料時添加催化劑對促進硬化之效應 (余啓瑞、劉正宇，1995; 劉正宇、余啓瑞，1994)，與黃金城氏探討將桐油應用於油變性聚胺基甲酸酯塗料製造 (1989)，與盧崑宗氏探討將烏白種子油應用於聚胺基甲酸酯塗料製造 (1986)，另又與盧崑宗氏探討將聚胺基甲酸酯與 NC 拉卡混合而應用於 Semi-IPNs 塗料之製造 (1997a; 1997b)。聚胺基甲酸酯其主要乃利用多元或高分子之聚異氰酸鹽化合物與聚羟基化合物 (polyol) 混合，其中聚羟基化合物主要乃利用二元酸和多元醇反應所得之末端具有羟基之反應性聚酯，當其與聚異氰酸鹽化合物混合而做為膠合劑或塗料時，其所使用聚異氰酸鹽化合物之種類與聚羟基化合物合成時所採用之酸或醇之種類、反應莫耳比、反應條件均將影響其做為膠合劑或塗料之性能及適用性。本研究主要乃針對聚酯合成時其酸和醇之反應動力學進行探討，冀能做為其應用於膠合劑或塗料時，聚酯合成條件之參考。

二、試驗材料與方法

(一) 試驗藥品

己二酸 (Adipic acid)

乙二醇 (Ethylene glycol)

對甲苯磺酸 (p-toluene sulfonic acid)

(二) 試驗方法

1. 聚酯化反應：

於 500ml 圓底燒瓶，裝上攪拌器、冷凝管、祛水器及溫度計，瓶中盛入如表 1 所示一定量之己二酸，強酸催化反應者則再加入約 0.5g 之對甲苯磺酸，預熱至設定溫度 (160°C、170°C、180°C)，並維持在該溫度 30 分。於另一圓底燒瓶將指定量之乙二醇 (如表 1) 同時預熱至上述設定溫度，並維持該溫度 30 分。將已預熱之乙二醇倒入盛有己二酸之瓶中，保持溫度不變使其反應。每隔一定時間取出 1g ~ 2g 之反應液，測定其酸價。

2. 酸價 (Acid value) 測定：

於 250ml 三角燒瓶中精稱 1g ~ 2g 之反應液，加入體積比 1/1 之苯 / 甲醇混合液 25ml，充分振盪之，俟其完全溶解後，加入 3 ~ 4 滴之酚酞指示劑，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。

3. 結果計算：

藉由酸價之大小可求出反應過程中羧酸濃度之變化，而羧酸濃度之降低乃因其與醇反應而生成酯，故羧酸減少之速率即為酯化反應之速率。

$$(1) \text{ 酸價} = \frac{56.1 \times a \times b}{S}$$

a：氫氧化鉀甲醇溶液消耗之 ml 數

b：氫氧化鉀甲醇溶液當量濃度

S：試料稱取量 (g)

$$(2) \text{ 未反應酸之濃度 (mole/l)} = \text{酸價} \times \frac{1}{56.1} \times \text{反應液之比重}$$

(3) 反應率 (Extent of reaction; P)

$$P = \frac{\text{開始反應時酸之濃度} - \text{未反應酸之濃度}}{\text{開始反應時酸之濃度}}$$

(4) 聚合度 (degree of polymerization; \bar{X}_n)

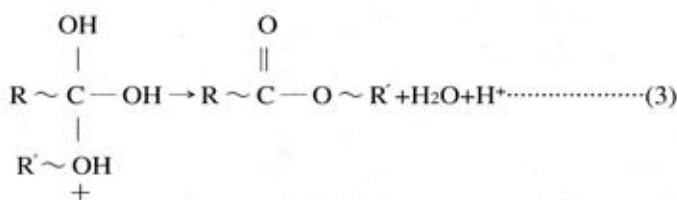
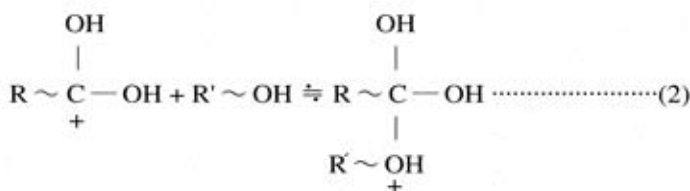
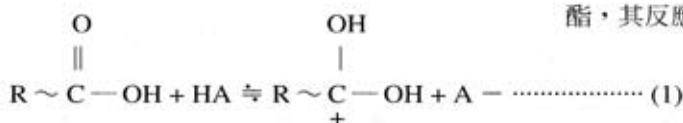
$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad r = [\text{OH}]_0 / [\text{COOH}]_0 > 1$$

即開始反應時醇與酸濃度之比

三、結果與討論

聚酯化反應(polyesterification)為一逐步聚縮合反應(stepwise polycondensation)，通常由二元酸或酸酐與多官能性(polyfunctionality)之羥基化合物行縮合反應，同時在每一縮合反應中釋放出一分子之水，如此繼續反覆進行得一長鏈之聚合體。此種聚合反應之特徵為在反應初期反應進行

極為迅速，稍後即呈緩和之狀態，欲得高分子量之產物則須極長之反應時間，而聚酯之性質與其分子量有密切之關係，因此，如何適當的控制分子量以節省反應時間及能源之消耗，實為聚酯合成反應上之重要課題。聚酯化反應之機構與簡單的酯化反應同為酸催化反應，其反應首先經由羧酸之質子化，接著質子化之羧酸再與醇反應生成酯，其反應步驟如下：



其反應速率可用羧酸消失之速率來表示，

$$-d[\text{COOH}]/dt = k[\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+] \cdots \cdots \cdots (4)$$

由於聚酯化反應極複雜，其反應速率又受反應物之種類及反應條件所影響，因此，各研究者對於(4)式之反應速率式亦有不同之論點，Szmercsanyi氏等(1969a；b)以不同的二元酸與二元醇反應，發現二元醇本身之鏈長(chain length)與二元酸之解離常數均能影響其聚酯化反應速率，當以強酸反應時，其聚酯化反應為二次反應，而以弱酸反應則為2.5次反應。Flory(1937)以等莫耳之二元酸與二元醇反應，結果認為當無外加強酸為催化劑時，由於二元酸本身之催化效應，反應涉及兩分子之酸與一分子之醇以形成活化複合體(activated complex)，反應率式為：

$$-d[\text{COOH}]/dt = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}] \cdots \cdots \cdots (5)$$

當強酸存在時，[H⁺]為一定值，其反應率式為：

$$-d[\text{COOH}]/dt = k[\text{COOH}][\text{OH}] \cdots \cdots \cdots (6)$$

另Lin(1977、1978a、1978b)以非等莫耳之二元酸與二元醇反應，結果發現二元酸在二元醇中解離不完全，由二元酸解離之氫離子濃度受二元醇濃度之影響，故認為當無外加強酸催化時，其聚酯化反應速率式為：

$$-d[\text{COOH}]/dt = k[\text{COOH}][\text{OH}]^2 \cdots \cdots \cdots (7)$$

而於催化劑存在時或醇濃度相當大(例如[OH]/[COOH]>4)時，其聚酯化反應速率式為：

$$-d[\text{COOH}]/dt = k[\text{COOH}]^2 \cdots \cdots \cdots (8)$$

由上述研究結果知聚酯化反應時如反應條件改變，則其反應次數便有所改變，本實驗以己二酸與乙二醇反應，探討其在表1所列之不同反應莫耳比及反應溫度下之聚酯化反應速率及其活化能。

(一) 聚酯化反應速率

1. 無催化劑添加之聚酯化反應

無催化劑存在時己二酸與乙二醇之聚酯化反應，其反應液之酸價與反應時間之關係如圖1、2所示，由圖知較大之醇/酸莫耳比及較高反應溫度下其酸價之降低較快，且各反應條件下其反應初期酸價之降低均極為迅速，而後隨反應之進行其酸價之降低漸趨緩慢，至反應末期酸價幾乎呈穩定狀態，此時如欲再降低其酸價，則須耗費

更長之反應時間，然酸價再降低之程度有限。進一步將未反應酸濃度之倒數 $[\text{COOH}]^{-1}$ 與反應時間(t)之關係繪圖則如圖3、圖4、圖5所示，對各反應溫度及醇/酸莫耳比而言，其均呈直線關係，因此其反應對酸而言其為二次反應。其反應速率常數k可依下式計算之。

$$k = \frac{1}{[\text{COOH}]_t - [\text{COOH}]_0} \quad (9)$$

$[\text{COOH}]_0$ ：開始反應時酸之濃度(mole/L)

$[\text{COOH}]_t$ ：反應時間 t 時未反應酸之濃度(mole/L)

t：反應時間(min)

其結果如表1所示，升高反應溫度或增加反應時醇對酸之莫耳比(MR)均可使其反應速率增快。

表 1. 無添加催化劑之乙二醇-己二酸聚酯化反應速率常數

Table 1. Rate constants for uncatalyzed polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid.

OH/COOH (MR)	Ethylene Glycol (g)	Adipic acid (g)	Reaction Temperature (°C)	Rate constant $k \times 10^3$ (Mole/L) ⁻¹ min ⁻¹
1.5	93.1	146.1	160	1.417
			170	2.132
			180	3.406
2.0	124.1	146.1	160	2.156
			170	3.981
			180	5.857
2.5	155.2	146.1	160	2.674
			170	4.527
			180	6.775

2. 酸催化下之聚酯化反應

當酸催化劑存在時，其聚酯化反應過程中反應液之酸價變化如圖6所示，在反應初期酸價急遽降低，約20分鐘後則呈極緩慢降低之趨勢，亦即在聚酯化反應之初期反應速率急遽增加，但在極短之時間內反應速率即驟然降低，此時反應速率較反應初期減少數十倍，此種趨勢在反應溫度高時更為明顯。此現象與 Szmercsanyi(1969)以各種不同濃度之二元酸與乙二醇在140°C時之反應結果相類似。又由圖6可知催化劑之存在主要影響聚酯化反應初期之反應速率，如在160°C，當催化劑存在時，於20分鐘內酸價即由469.1降

至78.8，而無催化劑存在時則需約4.5小時始能降低至相同之酸價，此後兩者之酸價即無明顯之變化。由此可知催化劑對酯化反應初期之反應速率影響至鉅，但至反應末期則幾無作用。若進一步將反應過程分為前後兩階段而計算其前段之反應速率常數，因其前段之反應極為迅速，故無論以未反應酸濃度之倒數 $[\text{COOH}]^{-1}$ ，或以未反應酸濃度之對數 $\ln[\text{COOH}]$ 對反應時間(t)做圖時其結果均為直線關係(如圖7及圖8)，故分別依對酸為一次反應及二次反應式計算其反應速率常數。其中一次反應式之反應速率常數 k' 可依(10)式計算之，二次反應速率常數則依(9)式計算之。其結

表 2. 乙二醇 - 己二酸之酸催化聚酯化反應速率常數

Table 2. Rate constants for acid-catalyzed polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid.

反應次數	反應速率常數($k \times 10^2$)		
	140°C	150°C	160°C
二次反應	1.465	2.195	2.495
一次反應	6.825	8.405	8.930

果如表 2 所列。

$$\ln[\text{COOH}]_t = \ln[\text{COOH}]_0 - k't \dots\dots\dots(10)$$

(二) 醇 / 酸莫耳比及酸價與所合成聚脂分子量之關係

由聚合度計算式 $\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$ 知，聚合度

不僅受反應率(p)之影響，同時與醇/酸莫耳比(r)之大小亦有密切之關係。由圖 1 知在同一反應溫度時，以莫耳比較大者其酸價降低之速率較快，因此於短時間內即可得較高之反應率。惟達反應最後之反應率時，以莫耳比較小者其分子聚合度較高，尤以莫耳比愈接近 1 時，其聚合度之差距更明顯。例如：

$$\begin{aligned} p = 100 \% \text{ 時 } r = 1.0/1.0 \quad \bar{X}_n &= \infty \\ p = 100 \% \text{ 時 } r = 1.5/1.0 \quad \bar{X}_n &= 5.0 \\ p = 100 \% \text{ 時 } r = 2.5/1.0 \quad \bar{X}_n &= 2.3 \end{aligned}$$

因此，在反應前應依所需產生之分子量之大小以決定適當之莫耳比及反應終了之酸價，必要時可添加催化劑或提高反應溫度以縮短反應時間。

(三) 聚酯化反應之活化能

依 Arrhenius 氏之研究，當反應溫度差異不大時，

反應速率常數之對數(lnk)與絕對溫度之倒數(1/T)成正比例，其關係可依 Arrhenius 式 $k = Ae^{-E_a/RT}$ 表示之，即 $\ln k = \ln A - E_a/RT$ ，由反應速率常數之對數(lnk)與絕對溫度之倒數(1/T)之關係繪圖，如圖 9 及圖 10 均示為直線，依最小自乘方法即可求得反應活化能(E_a)。表 3 為乙二醇-己二酸無添加催化劑及加酸催化之聚酯化反應活化能，當莫耳比相同時，後者之反應活化能較前者為小，依 Arrhenius 式，在相同之反應條件下活化能小則其反應速率常數大，此與表 1 及表 2 之結果相符。無添加催化劑之聚酯化反應活化能於不同莫耳比時並無明顯之差異，顯示莫耳比之變化並未改變其發生有效碰撞之機率，亦即反應進行途徑仍無改變，而加酸催化時則循另一種活化複合體能量較低之反應途徑進行，使有效碰撞增加，反應因此易於進行。

四、結論

1. 酸與醇之聚酯化反應過程中若無催化劑存在，則其反應初期之酸價降低迅速，但爾後至反應末期其酸價之降低緩慢。
2. 聚酯化反應過程中升高反應溫度或增加反應之

表 3. 乙二醇 - 己二酸之聚酯化反應活化能

Table 3. Activation energies for polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid.

活化能 (kcal/mole)					
未加酸催化反應			酸催化反應 *		
MR=1.5	MR=2.0	MR=2.5	MR=1.5		
			E_{a_1}	E_{a_2}	
17.08	19.44	18.12	9.62	4.80	

* E_{a_1} 為依對酸為二次反應求出之活化能
 E_{a_2} 為依對酸為一次反應求出之活化能

- 醇對酸之莫耳比(MR)均可使其反應速率增快。
- 3.無催化劑存在時，醇與酸之反應速率對酸而言為二次反應，其反應活化能約為17.08~19.44 kcal/mole。
 - 4.催化劑之存在對於聚酯化反應初期之反應速率有極明顯之促進作用，但對其末期之反應幾無作用。

五、參考文獻

- 余啓瑞、劉正字(1995)聚胺基甲酸酯塗料添加催化劑對促進硬化之效應(II)--聚胺基甲酸酯樹脂之膠化性試驗。林產工業 14(2)：87-101。
- 黃金誠、劉正字(1989)桐油製造油變性聚胺基甲酸酯塗料之研究。中華林學季刊 22(4)：79~93。
- 劉正字、余啓瑞(1994)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。中興大學實驗林研究報告 16(2)：117-127。
- 劉正字、李文昭(1986)高含水率木材用膠合劑之製造及其膠合方法之研究(三)--聚胺基甲酸酯膠合劑及環氧樹脂膠合劑在高含水率木材膠合之利用。國立中興大學農學院實驗林研究報告 7：71-87。
- 劉正字、林正榮(1987)結構用集成材膠合劑之研究(第三報)--聚胺基甲酸酯樹脂膠合劑。林產工業 6(4)：1-12。
- 盧崑宗、劉正字(1986)烏臼種子油製造塗料之研究(三)--聚胺基甲酸酯樹脂塗料。林產工業 5(1)：24-33。
- 盧崑宗、劉正字(1997a)PU-NC Semi-IPNs 應用於木器塗料之研究(一)--NCO/OH 莫耳比與 PU/NC 組成對塗料及塗膜性質之影響。林產工業 16(4)：731-748。
- 盧崑宗、劉正字(1997b)PU-NC Semi-IPNs 應用於木器塗料之研究(二)--NCO/OH 莫耳比與 PU/NC 組成對 Semi-IPNs 塗膜性質之影響。林產工業 16(4)：749-766。
- Dormish D.J.(1996)Polyisocyanate crosslinkers for aqueous polyurethane dispersions. Adhesives age

33：16-21.

- Flory P.J.(1937)Kinetics of polyesterification : A study of the effects of molecular weight and viscosity on reaction rate. J.American Chem. Society 59:466.
- Julia J. D.Salvatella and J.Lope(1994)Aqueous polyurethane dispersions for adhesive applications. Adhesives age 31：26-31.
- Lay D.G. and P.Cranley(1994)Applications and developments of polyurethane adhesives. Adhesives age 31：6-9.
- Lin C.C. and K.H.Hsien(1977)The kinetics of polyesterification. I. Adipic acid and ethylene glycol. J.Appl. Polymer Scie. 21：2711.
- Lin C.C. and P.C.Yu(1978a)The kinetics of polyesterification. II .Succinic acid and ethylene glycol. J.Appl. Polymer Scie. 16：1005-1016.
- Lin C.C. and P.C.Yu(1978b)The kinetics of polyesterification. III.A mathematical model for quantitative prediction of the apparent rate constants. J.Appl. Polymer Scie. 22：1797.
- Ludwig W. and M.W.Urban(1996)Quantitative determination of isocyanate concentration in crosslinked polyurethane coatings. J.coating Techn. 68(857)：93-97.
- Szmercsanyi V.(1969a)Kinetic studies on the polycondensation effects of chainlength of the reactions on the reaction rate. European Polymer J. 5:145-153.
- Szmercsanyi V.(1969b)Investigations on polyesterification reaction.European Polymer J. 5:155-161.
- Urban M.W. C.L.Allison C.C.Finch and B.A. Tatro(1999)Interfacial studies of crosslinked urethanes: part 3. Structure-property relationships in polyester waterborne polyurethanes. J.coating Techn. 71(888)：75-85.

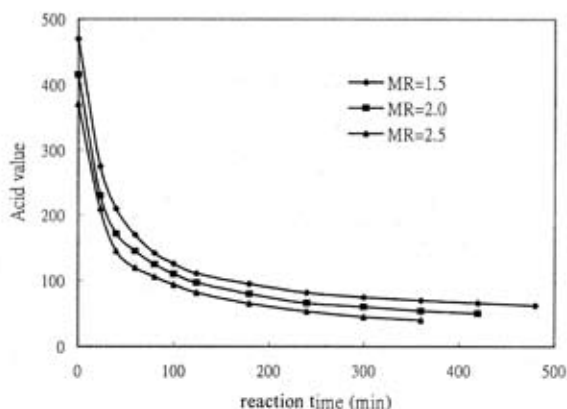


圖 1. 不同醇/酸莫耳比之無酸催化聚酯化反應反應時間與酸價之關係 (160°C)

Fig. 1. The relationship between acid value and reaction time under none acid catalyzed polyesterification with various alcohol-acid molar ratios. (at 160°C)

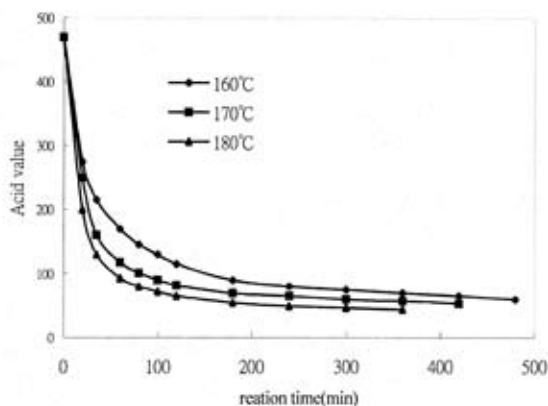


圖 2. 不同反應溫度之無酸催化聚酯化反應反應時間與酸價之關係 (醇/酸莫耳比 MR=1.5)

Fig. 2. The relationship between acid value and reaction time under none acid catalyzed polyesterification with various reaction temperatures. (MR=1.5)

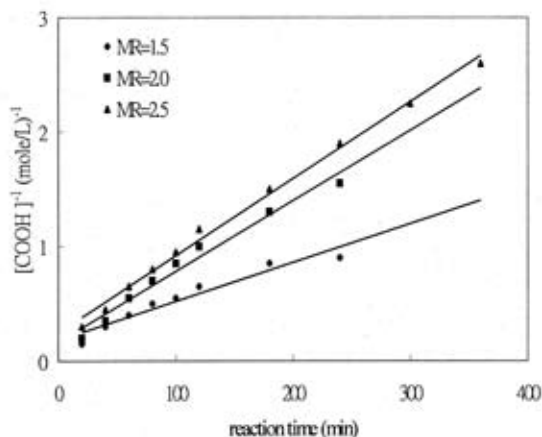


圖 3. 不同醇/酸莫耳比之無酸催化聚酯化反應反應時間與未反應酸濃度倒數之關係 (180°C)

Fig.3. The relationship between $[\text{COOH}]^{-1}$ and reaction time under none acid catalyzed polyesterification with various alcohol-acid molar ratios. (at 180°C)

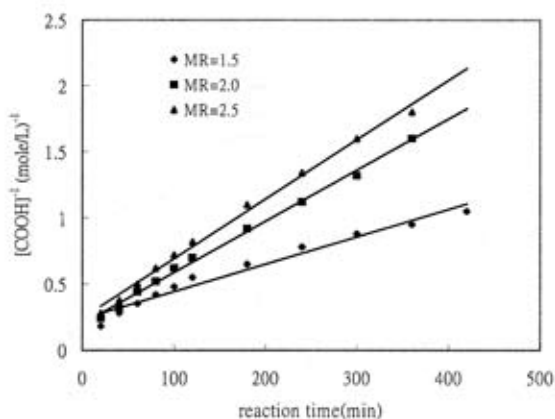


圖4. 不同醇/酸莫耳比之無酸催化聚酯化反應反應時間與未反應酸濃度倒數之關係 (170°C)
 Fig.4. The relationship between $[\text{COOH}]^{-1}$ and reaction time under none acid catalyzes polyesterification with various alcohol-acid molar ratios. (at 170°C)

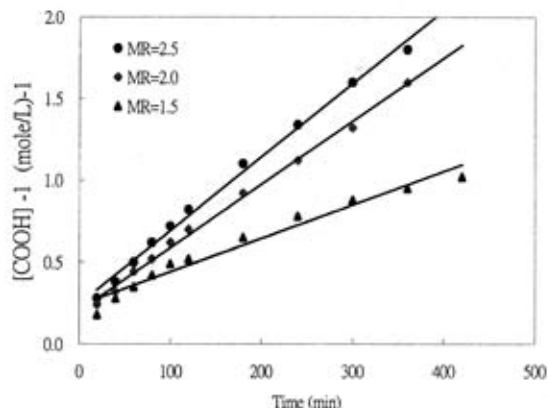


圖5. 不同醇/酸莫耳比之無酸催化聚酯化反應反應時間與未反應酸濃度倒數之關係 (160°C)
 Fig.5. The relationship between $[\text{COOH}]^{-1}$ and reaction time under none acid catalyzed polyesterification with various alcohol-acid molar ratios. (at 160°C)

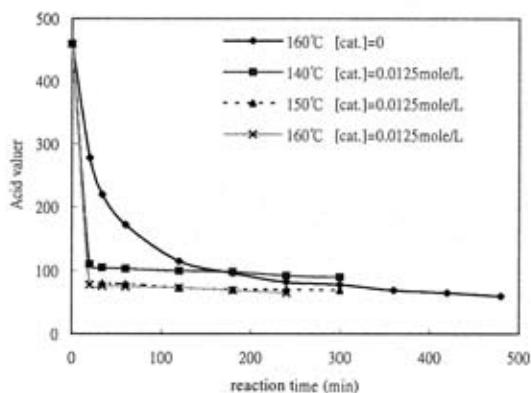


圖 6. 乙二醇 / 己二酸之酸催化聚酯化反應時反應時間與酸價之關係(MR=1.5)
 Fig.6. The relationship between acid value and reaction time under acid catalyzed polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid.(MR=1.5)

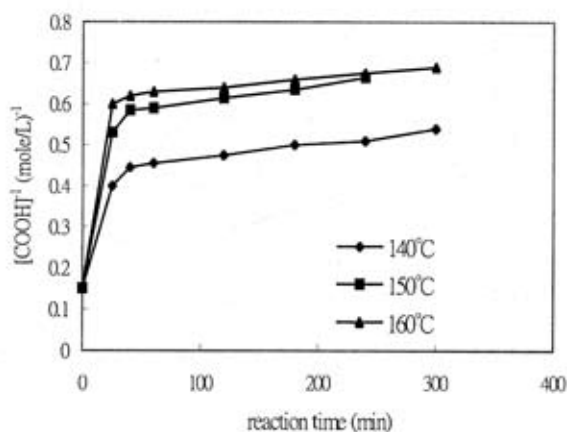


圖 7. 乙二醇/己二酸之酸催化聚酯化反應時反應時間與未反應酸濃度倒數之關係. (MR=1.5)
 Fig.7. The relationship between $[\text{COOH}]^{-1}$ and reaction time under acid-catalyzed polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid. (MR=1.5)

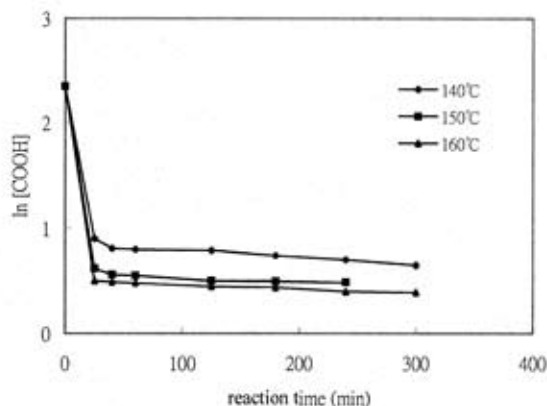


圖 8. 乙二醇/己二酸之酸催化聚酯化反應時反應時間與未反應酸濃度對數之關係
 Fig.8. The relationship between $\ln[\text{COOH}]$ and reaction time under acid-catalyzed polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid.

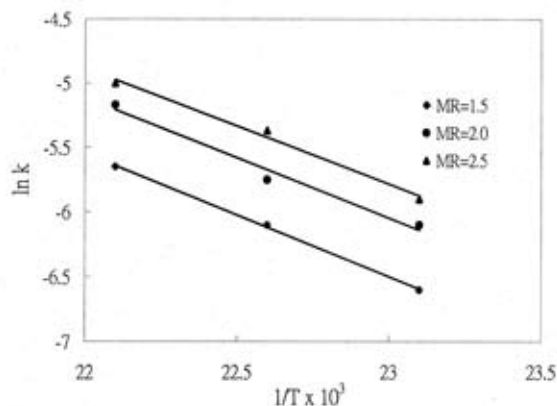


圖 9. 無催化之乙二醇/己二酸聚酯化反應時反應速率常數之對數與絕對溫度倒數之關係.
 Fig.9. The relationship between $\ln k$ and $1/T$ °K under uncatalyzed polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid.

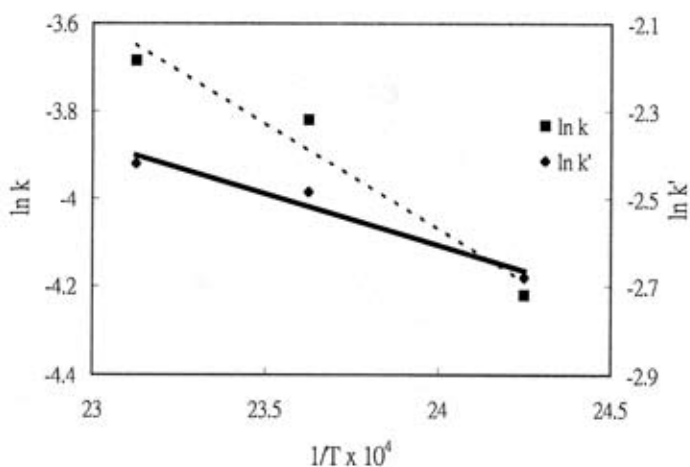


圖10. 酸催化之乙二醇/己二酸聚酯化反應時反應速率常數之對數與絕對溫度倒數之關係。(MR=1.5)
 Fig.10. The relationship between $\ln k$ and $1/T$ °K under Acid-catalyzed polyesterifications of ethylene glycol and adipic acid. (MR=1.5)