

研究報告

AA-NC Semi-IPNs 木器塗料¹

—酸硬化胺基醇酸樹脂之合成與特性

盧崑宗² 劉正字² 林士棉²

【摘要】 本試驗係探討大豆油變性醇酸樹脂 (Alkyd) 及胺基樹脂之合成特性，及分析常溫酸硬化型胺基醇酸樹脂 (AA) 中，不同胺基樹脂與醇酸樹脂比例對樹脂及塗膜性質之影響，以作為將 AA 與硝化纖維素 (NC) 合成半互穿聚合體網狀結構物 (Semi-IPNs) 之木器塗料時，選擇胺基醇酸樹脂之依據。試驗結果得知，油變性醇酸樹脂之反應率及平均聚合度均以短油型者 > 中油型者 > 長油型者。油溶性胺基樹脂之固形分及黏度均為三聚氰胺樹脂 (MF) > 尿素樹脂 (UF)，甲醛之釋出量則以 UF > MF。又不同 MF/UF 比例之 AA 樹脂中，以 MUA-25 (即重量比為 MF/UF/Alkyd=7.5/22.5/70 者) 之乾燥時間最短，塗膜抗彎曲性及硬度為最佳，耐衝擊性及耐磨耗性亦優良，但塗膜拉伸強度及破壞伸長率亟待改善。常溫酸硬化型之 UA-30 (即 UF/Alkyd=30/70 者) 其樹脂與塗膜性質最為優良與均衡，但 UF 之甲醛釋出量較多，此 2 種 AA 樹脂將選用作為製備 AA-NC Semi-IPNs 木器塗料之組成分之一。

【關鍵字】 酸硬化胺基醇酸樹脂、硝化纖維素、半互穿聚合體網狀結構物、木器塗料

Research paper

AA-NC Semi-IPNs Wood Coatings¹

—Synthesis and Characters of Acid Curing Amino-Alkyd Resin

Kun-Tsung Lu² Cheng-Tzu Liu² Shih-Mien Lin²

【Abstract】 The synthesis and characters of acid curing amino-alkyd resins (AA) with various amino resin/soybean oil modified alkyd resin ratios were examined in this study for choosing the proper AA resins to manufacture AA-NC semi-IPNs wood coatings. The results showed that the extent of reaction (P) and average degree of polymerization (DP) of oil modified alkyd resin were the sequence of that short-oil, medium-oil, and long-oil. The solid content and viscosity of melamine formaldehyde resin (MF) were higher than those of urea formaldehyde resin (UF) while the released formaldehyde of UF was higher than that of MF. The comparison of the AA resins with various MF/UF ratios, the MUA-25, i.e.

1. 本研究為國科會89年度專題研究計畫 (NSC 89-2313-B-005-319)

This project was sponsored by the National Science Council, R.O.C (NSC 89-2313-B-005-319)

2. 國立中興大學森林系 助理教授 (通訊作者)、教授、碩士

Assistant Professor (Corresponding Author), Professor, Master, Department of Forestry, NCHU.

MF/UF/Alkyd=7.5/22.5/70 (by wt.%) had the shortest drying time and best bending resistance and hardness of film, also had good properties of impact resistance and abrasive resistance of film, However, the tensile strength and elongation at break of the film must be enhanced. In addition, the UA-30, i.e. UF/Alkyd=30/70 (by wt.%) had an excellent performance and balance on the properties of resin and film, while the more released formaldehyde had to be reduced. On these ground both of the two AA resins will be chosen for manufacturing AA-NC semi-IPNs wood coatings in the future study and be expected to improve the shortcomings of AA resins as mentioned above.

【Key words】 Acid curing amino-alkyd resins, Nitrocellulose, Semi-interpenetrating polymer networks, Wood coatings.

一、前言

酸硬化胺基醇酸樹脂 (Acid curing amino-alkyd resin, 以下簡稱 AA 樹脂) 具高固形分、高膜厚、耐熱性及耐化學藥品等優良的特性, 加上價格便宜, 所以在木器塗料中被大量使用。塗料用胺基樹脂 (Amino resin) 主要為尿素樹脂 (Urea-formaldehyde resin, 以下簡稱 UF) 及三聚氰胺樹脂 (Melamine-formaldehyde resin, 以下簡稱 MF)。胺基樹脂塗膜的特點為硬度高且具抗燃性, 其中, UF 的價格低廉, 硬化快速, 但有耐老化性、耐水性及耐候性差的缺點, 而 MF 具有耐候性佳且固形分高之優點, 所以作為常溫乾燥木器塗料時, 通常是使用尿素和三聚氰胺的共縮合樹脂, 或有將 UF 中混合部分的 MF, 如此可以改善 UF 之缺點, 亦可藉由 UF 之添加而降低 MF 的成本。胺基樹脂單獨使用時, 其塗膜硬且脆, 對素材附著性不佳, 容易產生龜裂, 因此常與油變性醇酸樹脂配合使用, 而為增加胺基樹脂與油變性醇酸樹脂的相容性, 其合成時需用丁醇加以醚化, 而成為油溶性胺基樹脂。

油變性醇酸樹脂 (Oil modified alkyd resin) 乃是由各種動植物油或其脂肪酸與多元醇 (Polyhydric alcohol) 及多元酸 (Polybasic acid) 酯化而成。依所使用之油脂含量的不同, 可分短、中及長油型三種, 其性質亦因油長而異, 油變性醇酸樹脂塗膜具有可撓性、附著性及耐

候性優良等優點, 因其有脂肪酸之長鏈結構, 所以塗膜較為柔軟, 硬度不足。將胺基樹脂與油變性醇酸樹脂混合而成的胺基醇酸樹脂塗料, 具有兩種個別樹脂的優點, 被大量用為烘烤型的汽車塗料及常溫酸硬化型的木器塗料, 但其有釋出游離甲醛的環保問題, 近年來常為業界及消費者所詬病, 故其使用量有逐漸式微之趨勢。

硝化纖維素 (Nitrocellulose, 以下簡稱 NC) 為一常見的木器塗料用樹脂, 其製法為將含有纖維素之棉花或紙漿, 在硫酸的催化下以硝酸硝化而製成, 自 1855 年首次商業化後, 百餘年來, 使用量有增無減, 探討其原因, 乃因其具有高硬度及透明性, 乾燥性佳且與其他樹脂相容性優良, 含此成分之木器塗料塗佈於木材上時, 仍可保留木材溫潤的質感, 是一種理想的木器塗料用半天然樹脂。

半互穿聚合體網狀結構物 (Semi-interpenetrating polymer networks, Semi-IPNs) 是由一種特殊的高分子摻合 (Polymer blends) 方式所形成, 即 Semi-IPNs 是由 2 個個別獨立的高分子所組成, 其中一個為線狀高分子, 另一個為網狀高分子, 因可由不同化學結構的高分子所組成, 且具有傳統單獨高分子所無法獲得的特定性能 (Xiao & Frisch, 1989; Kamath *et al.*, 1996; Suthar *et al.*, 1996), 因此, 最近在高分子領域中頗受注目。將傳統反應型木器塗料

用樹脂，如聚胺基甲酸酯 (Polyurethane, PU)、不飽和聚酯樹脂 (Unsaturated polyester resin, PE) 等，利用線狀高分子之 NC 與之摻合而成為 Semi-IPNs，並將其應用於木器塗料的研究，筆者等已陸續完成，並獲致相當之結果，例如，利用蓖麻油為基質之 PU 與 NC 合成 PU-NC semi-IPNs 木器塗料 (盧崑宗、劉正宇, 1997a ; 1997b ; 1999a ; 1999b ; 2001 ; Lu *et al.*, 2002)，各種多羥基樹脂之 PU 與 NC 合成 PU-NC semi-IPNs 木器塗料 (盧崑宗等, 2001 ; 2002)，及利用不飽和聚酯樹脂與 NC 合成 PE-NC semi-IPNs 木器塗料 (盧崑宗等, 2002a ; 2002b) 等；但將胺基醇酸樹脂與 NC 摻合者尚未見有其他文獻報告。故本研究的主要目的是利用此種特殊的摻合方式，將酸硬化胺基醇酸樹脂與 NC 摻合而成 AA-NC semi-IPNs，期望藉此摻合而導入 NC 的優良特性，以提昇 AA 樹脂之性能，同時能降低 AA 樹脂之甲醛的釋放量，進而分析其應用於木器塗料之可行性。本試驗首先探討酸硬化胺基醇酸樹脂之合成與其特性，而有關 AA-NC semi-IPNs 之特性將於後續報告中發表。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 油變性醇酸樹脂：大豆油 (Soybean oil, 台糖公司出品，比重：0.9716，酸價：1.9，碘價：128，皂化價：198，以上性質由實驗室自行測定)、甘油 (Glycerin)、氧化鉛 (Litharge)、鄰苯二甲酸酐 (Phthalic anhydride) 及二甲苯 (Xylene) 等。
2. 油溶性胺基樹脂：尿素 (Urea)、三聚氰胺 (Melamine)、甲醛 (Formaldehyde, 使用福馬林溶液，濃度 24%)、正丁醇 (n-Butanol) 及甲苯 (Toluene) 等。

(二) 試驗方法

1. 油變性醇酸樹脂之合成及性質測定

合成時醇與酸之 OH/COOH 莫耳比依短油、中油及長油型醇酸樹脂分別定為 1/1.3、1/1.25 及 1/1.1。於 1000 ml 四口圓底燒瓶內加入計算量之大豆油，通入氮氣，約 1 hr 內緩緩加熱至 230~250 °C，再加入氧化鉛 (添加量為大豆油重量之 0.03%)，隨後慢慢滴入計算量之甘油 (約 0.5 hr 加入完畢)，維持 230~250 °C，直至 1 體積反應物能溶於 3 體積甲醇為止，降低溫度至 180 °C，加入計算量之鄰苯二甲酸酐及二甲苯，再加熱至 210~250 °C，將水餾出，反應過程中每隔 30 min 測其酸價，當酸價低於 20 時，再加入二甲苯 100 g，酸價達到 15 左右時降溫至 140 °C，維持 30 min，並使其自然冷卻，再卸下合成儀器之裝置，否則急速冷卻會導致醇酸樹脂外觀變成混濁不透明。以上反應過程中攪拌機之轉速皆固定為 400 r.p.m.。所得之醇酸樹脂利用酯化反應過程中酸價的變化計算其反應率 (Extent of reaction, P) 與平均聚合度 (Average degree of polymerization, DP)，並測其固形分 (Solid content, S.C.) 及在 25 °C 下以 Brookfield 迴轉式黏度計 (Model RVT) 測定黏度，單位為 cps。

2. 油溶性胺基樹脂之合成及性質測定

(1) 三聚氰胺樹脂 (MF) 之合成：取相當於 5 mole 甲醛的福馬林溶液於 1000 ml 四口圓底燒瓶中，以 1 N NaOH 調整 pH 至 8~9，加入 1 mole 的三聚氰胺，攪拌使之混合，升溫至 70 °C，使三聚氰胺完全溶解，再加入 5 mole 正丁醇，加熱迴流 1.5~2 hr，繼續升溫至 90~100 °C，反應 30 min，停止加熱，將反應物冷卻，以 1N 醋酸溶液調整 pH 至 5~6，再升溫至 90~100 °C，加熱反應 1 hr 後，加入全部反應物重量 25% 的甲苯行共沸，以去除水及正丁醇，持續反應，並將祛水器內下層之水液倒掉，再將上層之正丁醇倒回燒瓶內，以增加反應液之透明性，繼續蒸餾直至無

水餾出為止，停止加熱，將反應液冷卻至常溫，以 NaOH 溶液調整反應液至中性。反應過程中攪拌機之轉速皆固定為 400 r.p.m.。所得之樹脂測定其固形分，並在 25 °C 下，以 Brookfield 迴轉式黏度計 (Model RVT) 測定黏度，單位為 cps。

- (2) 尿素樹脂 (UF) 之合成：取相當於 2 mole 甲醛的福馬林溶液於 1000 ml 之四口圓底燒瓶中，以 1 N NaOH 溶液調整 pH 至 7~7.5，加入 1 mole 尿素，充分攪拌使溶解，以 1 N NaOH 調整 pH 至 8.6~8.8，加入 2 mole 正丁醇，開始攪拌及加熱，溫度控制使反應液在 20~30 min 間升至 70 °C，加熱迴流 1 hr，繼續升溫至 85 °C，並維持此溫度 20 min，停止加熱，將反應物冷卻，以 1 N 醋酸溶液調整 pH 至 4.5~5，再升溫至 85 °C，加熱反應 1 hr 後，加入全部反應物重量 25 % 的甲苯行共沸，以去除水及正丁醇，持續反應，並將祛水器內下層之水溶液倒掉，再將上層之正丁醇倒回燒瓶內，以增加反應液之透明性，繼續蒸餾至水分餾完為止，停止加熱，將反應液冷卻至常溫，以 1 N NaOH 溶液調整 pH 至 8~8.2。反應過程中攪拌機之轉速皆固定為 400 r.p.m.。所得之樹脂測定其固形分，並在 25 °C 下，以 Brookfield 迴轉式黏度計 (Model RVT) 測定黏度，單位為 cps。

3. 酸硬化胺基醇酸樹脂 (AA) 之調配

- (1) 不同 MF/Alkyd 比例之 AA 樹脂：將 MF 與短油型醇酸樹脂以不同重量比例加以混合而成 AA 樹脂，其代號及混合比例如表 1 所示之 MA-20、MA-30、MA-40 及 MA-50。將計算量之 MF 與短油型醇酸樹脂置於 250 ml 燒杯中，加入甲乙酮：正丁醇：醋酸丁酯：二甲苯=10：35：20：35 (v/v) 之混合溶劑，調整其固形分至 40 %，並以轉速定為 1000 r.p.m. 之攪拌機，攪拌 30 min。試材塗佈前加入相當於 MF 重量

10 % 之對甲苯磺酸催化劑 (先溶於異丙醇中使成為重量濃度 25 %)，並繼續攪拌 10 min 即成。

- (2) 不同 MF/UF 比例之 AA 樹脂：將上述不同 MF/Alkyd 比例之 AA 樹脂，經由各種性質測定結果，選用其性質較為均衡之 30/70 者 (MA-30)，以此為基礎，將其 30 % 之 MF 以不同 MF/UF 比例取代，而調配成各種配方之 AA 樹脂，其代號及組成比例如表 1 所示之 MA-30、MUA-75、MUA-50、MUA-25 及 UA-30。將計算量之 UF 與 MF 置於 250 ml 燒杯中，並以轉速定為 1000 r.p.m. 之攪拌機，攪拌 30 min，接著再加入計算量之短油型醇酸樹脂，並以上述之混合溶劑調整其固形分至 40 %，再攪拌 30 min。試材塗佈前加入全部胺基樹脂重量 10 % 的對甲苯磺酸催化劑，並繼續攪拌 10 min 即成。

4. 酸硬化胺基醇酸樹脂 (AA) 之性質測定

- (1) 試材之製備：將調配完成之 AA 樹脂，俟氣泡消失後，以施膜器分別塗佈於相關測定塗膜性質之硬槭木 [Hard maple (*Acer* sp.)] 木材、玻璃板、S-16 標準板、鋁板、馬口鐵、白色卡紙及離形紙上，濕膜厚度為 250 μ m，並於測定塗膜性質之環境下 (溫度 25 °C)，放置二週；測定乾燥時間者，則塗佈於玻璃板上，濕膜厚度為 76 μ m。

(2) 樹脂性質

① 黏度：俟調配之 AA 樹脂氣泡消失後，以 Gardner 氣泡式黏度計 (Gardner bubble viscometer) 在 25 °C 下測定之。

② 指觸乾燥：將調配好之 AA 樹脂以施膜器塗佈於玻璃板上，其濕膜厚度為 76 μ m，在室溫下於塗面中央用指尖輕輕接觸，沒有指紋之乾燥狀態所需之時間。

③ 乾燥乾間：將調配好之 AA 樹脂以施膜器塗佈於玻璃板上，濕膜厚度為 76 μ m，

表 1. 各種酸硬化胺基醇酸樹脂 (AA) 之重量比組成

Table 1. Composition of various acid curing amino-alkyd resins (AA) by weight.

AA 樹脂代號	胺基樹脂		短油型醇酸樹脂
	MF	UF	
MA-20	20	-	80
MA-30	30	-	70
MA-40	40	-	60
MA-50	50	-	50
MA-30	30.0	0	70
MUA-75	22.5	7.5	70
MUA-50	15.0	15.0	70
MUA-25	7.5	22.5	70
UA-30	0	30.0	70

以直線驅動之乾燥時間紀錄器，在室溫下觀察並記錄觸針從開始至無痕跡之時間，視為樹脂完全乾燥之時間。

④可使用時間：在室溫下，俟調配之 AA 樹脂添加酸催化劑後置於試管中並加塞，時時搖動，觀察樹脂流動情形，記錄開始至樹脂無法流動之時間，視為樹脂可使用時間。

(3)塗膜性質

①硬度：以 DIN 53157 之 König 擺振式硬度計 (Braive Co.) 測定之，以秒為單位。

②抗彎曲性：以抗彎曲試驗儀測定之。鋼軸直徑越大號數越大，塗膜可撓性越差。

③耐磨耗性：以 Taber Mosel 503 Abrasr 耐磨試驗機測定之，採用 CS-10 號磨輪，荷重 500 g，1000 cycles 轉數下，所磨損之重量。

④耐衝擊性：以 Dupont Impact Tester IM-601 衝擊試驗儀測定之，金屬塊荷重 500 g，鋁片之衝擊鎚直徑固定為 3/16"，木材試片之衝擊鎚固定為 1/2"。衝擊高度越高，表示耐衝擊性越佳。

⑤拉伸強度：將塗佈於離形紙上之塗膜撕離，以 I 字型模板裁切塗膜，I 字型塗膜中間

之寬度為 10 mm，長度為 40 mm，以螺旋測微尺測量膜厚，並記錄之，再以拉力試驗機 (EZ Tester, Shimadzu Co.) 測定其拉伸強度，拉伸速度為 5 mm/min，間距 40 mm，取 5 片試片測定再平均之，拉伸強度計算式如下：

拉伸強度 (kgf/cm²) = 破壞載重/截面積
並於塗膜破壞的瞬間記錄其伸長量，以下式計算破壞伸長率：

$$\text{破壞伸長率 (\%)} = (\text{伸長量}/40) \times 100$$

⑥光澤度：採用鏡面光澤度測定法，將塗佈塗料硬槓木試片以 Pacific Scientific Glossgard II 60° Gloss meter 光澤度計測定之。

⑦附著性：將塗佈塗料硬槓木試片，依 CNS 10756 K 6800 之方格試驗法測定之，優劣等級依序為 10、8、6、4、2、0。

⑧不黏著性：在常溫下於已乾燥塗膜上，覆上紗布一塊，其上放置一直徑 4 cm，重 500 g 之重物，經 24 hr 後取下重物，觀察其塗膜有無紗布痕跡或黏著現象，若無痕跡或黏著現象，即判定塗膜具不黏著性。

⑨甲醛釋放量：由於 CNS 中尚無規範塗膜甲醛釋放量之測定法，為比較塗膜之甲醛釋

出量，本試驗將塗料塗佈於硬槭木試片之前後兩面，並依照 CNS-1349 測定合板甲醛釋出量方法行之。

三、結果與討論

(一) 合成樹脂之基本性質

1. 油變性醇酸樹脂

油脂先行加熱，加入觸媒 (Catalyst) 氧化鉛及甘油使進行酯交換作用形成甘油酯 (Glyceride) 後，再加入鄰苯二甲酸酐與二甲苯進行酯化反應及去水，並測量其酸價的經時變化，並以酸價控制其反應終點。在加入鄰苯二甲酸酐進行酯化反應階段時，其反應溫度及油脂種類對反應速率及製造過程中是否會膠化的影響甚大，在相關文獻中反應溫度亦不盡相同。例如，黃金城氏 (1988) 以乾性油之桐油製造油變性醇酸樹脂，其研究發現，酯化溫度若超過 200 °C，會導致樹脂

在合成過程中膠化；Aigbodion 氏等 (1996；2001) 以半乾性油之 African locustbean seed oil 在 230~250 °C 間合成油變性醇酸樹脂，在其研究中發現當溫度超過 200 °C 以上，會有較快的酯化反應，若溫度超過 230 °C 其酯化會急速的增加；劉正字等 (1984) 及蘇文清氏 (1990) 分別以烏桕種子之皮油、毛油、清油 (其中清油為乾性油，其他二者為不乾性油) 及大豆油 (半乾性油) 在 210~250 °C 間製造油變性醇酸樹脂；本試驗使用半乾性油之大豆油，酯化反應溫度乃是定為 210~250 °C。

圖 1 為本試驗之短、中及長油型醇酸樹脂在合成過程中酸價之經時變化。反應初期約 60 min 的酸價均降低相當快速，而後緩慢減少，此因甘油酯中的一級羥基與二級羥基反應性不同所致，一級羥基的反應性遠比二級羥基快速，一般認為反應初期酸價的快速

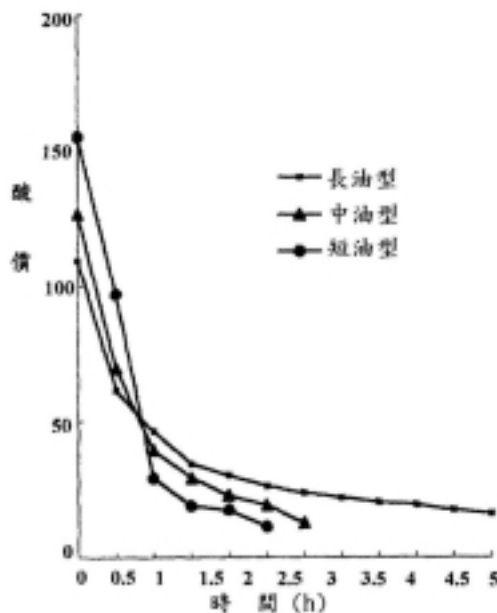


圖 1. 油變性醇酸樹脂合成過程中酸價之經時變化

Fig. 1. Change in acid values versus reaction time for oil modified alkyd resins.

減少，主因是一級羥基與多元酸的反應，反應後期酸價降低緩慢則為反應較慢的二級羥基與多元酸之反應 (Goldsmith, 1948)。本試驗之酸價降至 15 以後，再降低甚為緩慢，故以酸價為 15 時為反應之終點。

利用酯化反應過程中酸價的變化計算醇酸樹脂的反應率 (Extent of reaction, P) 及平均聚合度 (Average degree of polymerization, DP)，當酸價降至 15 左右時停止反應，其合成所需時間，反應率、平均聚合度，及樹脂之固形分與黏度，如表 2 所示。由結果可知，反應至酸價 15 時短油型者所需之時間為 1.5 hr、中油型者為 2.5 hr，而以長油型者最久約 4.5 hr。且大豆油含量越低者，其反應率越高，例如，短油型者為 87.8 %、中油型者為 85.0 %、長油型者則為 82.4 %；平均聚合度亦有同樣的趨勢，即短油型者為 8.20，中油型者 6.67，而長油型者為 5.68，此係含大豆油越少者，其所形成的 α -甘油酯越少，所以剩餘的甘油與甘油酯中的一級羥基越多，而與鄰苯二甲酸酐的反應性越佳，反應率也相對較高之故，反應亦較為快速，其結果可由圖 1 之酸價降低情形加以驗證。

又各種油長醇酸樹脂之固形分以長油型者之 82.0 % 為最高，中油型的 66.1 % 最低。黏度方面則隨著大豆油含量的增加而減少，即短油、中油型為及長油型者分別為 113600、2250 及 960 cps，此係大豆油含量越高者其平均聚合度越低的緣故。

2. 油溶性胺基樹脂

在胺基樹脂合成過程中，pH 值的調整及去水過程的控制極為重要，在縮合反應的過程中，若 pH 值過低則容易膠化，尤其在 UF 的共沸去水的過程中，祛水器內的正丁醇須使回流至燒瓶中，否則易因 pH 值過低而使樹脂膠化。油溶性 UF 及 MF 之固形分、黏度及塗膜甲醛釋出量如表 3 所示。MF 的固形分為 35.1 % 高於 UF 之 26.6 %，且 MF 的黏度為 278 cps 亦較 UF 之 21.7 cps 者為高。又 UF 塗膜甲醛釋出量為 18.7 ppm 高於 MF 塗膜之 11.4 ppm，此係 UF 與甲醛的反應性較 MF 者為低，所以其所含之未反應的甲醛量較多，且 UF 的耐水性差，較易因塗膜中殘留的酸性物質與空氣中的水產生降解而釋出甲醛。

(二) 酸硬化胺基醇酸樹脂 (AA) 之性質

酸硬化胺基醇酸樹脂與其塗膜性質，依胺

表 2. 不同油長醇酸樹脂之性質

Table 2. Properties of various oil length modified alkyd resins.

項目	短油型	中油型	長油型
反應時間 (h) ¹	1.50	2.50	4.50
反應率, P (%) ²	87.80	85.00	82.40
平均聚合度, DP ³	8.20	6.67	5.68
固形分 (%)	72.80	66.10	82.00
黏度 (cps)(25°C)	113600.00	2250.00	960.00

註：1. 酸價到達 15 之時間

2. $P = (C_o - C_t) / C_o$ ， C_o 為反應前之酸價， C_t 為反應 t 時間後之酸價 (Bobalek and Chiang, 1964；Bobalek *et al.*, 1964)

3. $DP = (1 - P)^{-1}$

表 3. 油溶性胺基樹脂之性質
Table 3. Properties of amino resins.

項目	UF	MF
固形分(%)	26.6	35.1
黏度(cps)(25°C)	21.7	278
塗膜甲醛釋放量(ppm)	18.7	11.4

基樹脂種類、油變性醇酸樹脂種類，及兩者之混合比例的不同而異，其中胺基樹脂之 UF/MF 混合比亦影響其物化性能。

1. MF/Alkyd 重量比對 AA 樹脂性質之影響

本實驗係先將大豆油變性之短油型醇酸樹脂 (Alkyd) 與 MF 依不同重量比配製成 AA 樹脂，其 MF/Alkyd=20/80、30/70、60/40 及 50/50，並加入全部胺基樹脂重量 10 % 的對甲苯磺酸催化劑，其組成代號分別為 MA-20、MA-30、MA-40 及 MA-50。

(1) 樹脂性質

不同 MF/Alkyd 比例 AA 樹脂之性質如表 4 所示。由結果顯示，MA-20、MA-30 及 MA-40 之黏度皆為 A，MA-50 者為 F，主要原因係醇酸樹脂的黏度雖然較高，但其固形分也相對增加，所以調配之 AA 樹脂需加入較多的混合溶劑以達到 40 % 的固形分，而 MA-50 者醇酸樹脂含量較低，僅需加入少量的混合溶劑，因此其黏度較其他者為高。在指觸乾燥方面，MA-50 者僅需 1 hr 較 MA-20、MA-30 及 MA-40 等三者均為 2 hr 者為短；又完全乾燥時間亦有相同之趨勢，MA-50 者僅需 2.5 hr，而 MA-20、MA-30 及 MA-40 等三者均需 24 hr 以上方能乾燥。可使用時間方面，MA-20、MA-30 及 MA-40 三者皆超過 40 days，而 MA-50 者則於 23 days 便達膠化狀態，此係本試驗酸催化劑添加量為胺基樹脂重量之 10 %，而 MF 含量愈多，所添加之對甲苯磺酸量亦愈多，在愈酸性之環

境下，胺基樹脂之甲醇基 (Methylol) 愈易行縮合反應形成亞甲基 (Methylene) 鍵結而高分子化所致。

(2) 塗膜性質

不同 MF/Alkyd 比例之 AA 塗膜性質如表 4 所示。在塗膜硬度方面，隨著 MF 含量增加塗膜硬度亦隨之增加，此係 MF 具有三氮雜環 (Triazine ring) 的結構，將此環狀結構導入塗膜中，所以具較高硬度。而塗膜抗彎曲性則會隨著 MF 含量增加而變差，例如，MA-20 者鋼軸直徑在 6 mm、MA-30 者在 10 mm 時，塗膜尚未龜裂，而 MA-40 和 MA-50 之塗膜均於 10 mm 時即破裂，此因醇酸樹脂含有長碳鏈脂肪酸的柔軟構造，所以醇酸樹脂含量愈多其抗彎曲性愈佳。在耐磨耗性方面，其結果和硬度有相同的趨勢，MF 含量愈多耐磨耗性愈佳。以木材為試片之塗膜耐衝擊性，以 MA-20 及 MA-50 的 15 cm 和 20 cm 較 MA-30 及 MA-40 均為 5 cm 者為佳，試材為鋁板者則以 MA-20 的 5 cm 最佳，MA-30、MA-40 及 MA-50 均低於 5 cm。又塗膜光澤度以 MA-30 者可高達 93 %，各種 AA 樹脂中雖無一定之趨勢，但皆可達高光澤之水準。在塗膜附著性方面，MA-50 者為 6 等級較 MA-20、MA-30 及 MA-40 均為 8 等級者為差，此可能因為 MA-50 的塗膜乾燥較快所產生較大之塗膜應力，且具三氮雜環的 MF 含量愈多愈硬脆，對附著性亦有負面影響。又所有的 AA 樹脂塗膜均具不黏著性。

表 4. 不同 MF/alkyd 比例的 AA 樹脂及塗膜之性質

Table 4. Properties of AA resins and its films with various MF/alkyd ratios.

項目	MA-20	MA-30	MA-40	MA-50
樹脂性質				
黏度 (Gardner-Holdt, 25°C)	A	A	A	F
指觸乾燥 (h)	2	2	2	1
乾燥時間 (h)	>24	>24	>24	2.5
可使用時間 (day)	>40	>40	>40	23
塗膜性質				
硬度(sec)	28	36	40	48
抗彎曲性 (mm)	6	10	>10	>10
耐磨耗性(mg/1000 cycles)	131.6	129.8	125.4	69.9
耐衝擊性 (cm)				
木材	15	5	5	20
鋁板	5	<5	<5	<5
光澤度 (%)	88	93	89	77
附著性	8	8	8	6
不黏著性 ¹	A	A	A	A

註：1.A代表塗膜無黏著紗布痕跡。

綜合以上結果得知，在不同 MF/Alkyd 重量比之 AA 樹脂配方中，MA-30 者在黏度、指觸乾燥、乾燥時間及可使用時間等塗料性質方面，雖與 MA-20 及 MA-40 者相同，但在塗膜性質方面，其光澤度為最佳，且在硬度、抗彎曲性、耐磨耗性及附著性等塗膜性質方面較為均衡，所以本試驗即以此種組成繼續探討胺基樹脂中，不同 MF/UF 重量比之 AA 樹脂的特性。

2. MF/UF 重量比對 AA 樹脂性質之影響

將胺基樹脂與短油型醇酸樹脂依 30 : 70 之重量比配製成 AA 樹脂，其中胺基樹脂由 MF/UF = 100/0、75/25、50/50、25/75 及 0/100 之重量比調配而成，其組成代號如表 1 所示之 MA-30、MUA-75、MUA-50、MUA-25 及 UA-30。

(1)樹脂性質

不同 MF/UF 比例之 AA 樹脂性質如表 5 所示。由試驗結果得知，不同 MF/UF 比例之 AA 樹脂的黏度皆為 A，顯示所有配方之黏度均極低。在乾燥性方面，隨著 UF 含量的增加其指觸乾燥時間逐漸縮短，例如，由 MA-30 的 120 min 縮短至 UA-30 的 35 min；而乾燥時間亦由 MA-30 的 24 hr 以上縮短至 UA-30 的 0.75 hr。在可使用時間方面，亦隨 UF 含量之增加而漸減之趨勢，例如，從 UF 含量 25 % (即MUA-75) 的 33 days 以上，減少至 UF 含量 100 % (即 UA-30) 的 0.75 day。AA 樹脂中含 UF 愈多，其乾燥性及可使用時間的愈短的原因，係常溫酸硬化之 UF 較 MF 有較佳之反應性所致，而 MF 在酸硬化反應機制下，於 80 °C 以下要完全硬化較為困難 (山下、

表 5. 不同 MF/UF 比例的 AA 樹脂與塗膜之性質

Table 5. Properties of amino-alkyd resin and its films with various MF/UF ratios.

項目	MA-30	MUA-75	MUA-50	MUA-25	UA-30
樹脂性質					
黏度 (Gardner-Holdt, 25°C)	A	A	A	A	A
指觸乾燥 (min)	120	110	110	50	35
乾燥時間 (h)	>24	>24	>24	4	0.75
可使用時間 (day)	>40	33	25	14	0.75
塗膜性質					
硬度 (sec)	36	34	31	38	33
抗彎曲性 (mm)	10	6	3	3	8
耐磨耗性(mg/1000cycles)	129.8	103.4	135.1	97.6	59.2
耐衝擊性 (cm)					
木材	5	10	10	10	10
鋁板	<5	5	20	20	15
拉伸強度 (kgf/cm ²)	103.8	114.7	68.7	67.4	163.0
破壞伸長率 (%)	5.4	11.6	10.9	5.6	13.3
光澤度 (%)	93	73	82	63	61
附著性	8	8	8	8	8
不黏著性 ¹	A	A	A	A	A

註：1.代表塗膜無黏著紗布痕跡

金子，1981)。

(2)塗膜性質

不同 MF/UF 比例的 AA 樹脂之塗膜性質如表 5 所示。在硬度方面，以 MUA-25 的 38 sec 為最高，然彼此之間差異不大，此與 MF 含量愈多，硬度愈高之推測無法完全符合，可能與 MF 在常溫下無法完全硬化有關。在抗彎曲性方面，以 MA-30 及 UA-30 的 10 mm 與 8 mm 較差，MUA-50 及 MUA-25 的 3 mm 最佳。在耐磨耗性方面，除了 MUA-50 的磨耗量為 135.1 mg 最差外，其餘均隨 UF 含量增加，其耐磨耗性愈佳之趨勢。而無論以木材或鋁板為試材之塗膜耐衝擊性，均以全部含 MF 者為最差，衝擊高度僅 5 cm 或更

低；整體而言，以含 MF 及 UF 混合者有較佳的耐衝擊性。塗膜拉伸強度及破壞伸長率均以胺基樹脂全部為 UF 之 UA-30 者優於全部為 MF 之 MA-30 者，其值分別為 163.0 kgf/cm²、13.3 % 及 103.8 kgf/cm²、5.4 %，顯示在常溫下以 UF 反應較為完全，可得較強韌的塗膜，而 MF/UF 混合者，其塗膜拉伸強度及破壞伸長率均隨 UF 含量增加而降低。塗膜光澤度以 MA-30 最高可達 93 %，其餘有隨 UF 含量增加而降低之趨勢，尤以 UA-30 者僅達 61 %。此外，各種 MF/UF 比例 AA 樹脂塗膜之附著性及不黏著性並無明顯區別，分別為 8 及 A 等級。

一般而言，胺基醇酸樹脂可分為烘烤型

及常溫酸硬化型，其中烘烤型者之加熱溫度為 120~150 °C，然木材無法在高溫下加熱，故添加酸性催化劑促使在常溫下硬化。又在酸性催化劑下，UF 的反應性優於 MF，使得由 MF/UF 混合而成之胺基樹脂，可能因 MF 乾燥並不完全，導致 AA 樹脂塗膜物理性質無法如理論上之推測。為證實 MF 與 UF 在常溫酸硬化下之差異，進一步以烘烤的方式，探討不同 MF/UF 混合比之 AA 樹脂之塗膜性質。烘烤方法為經 AA 樹脂塗佈之試材先以 60~70 °C 烘箱加熱 30 min，隨即以 120~130 °C 再加熱 30 min，冷卻後，在測試塗膜性質環境下靜置一週，其結果如表 6 所示。

由表 6 得知，當胺基醇酸樹脂烘烤乾燥後，MF 含量愈多者其塗膜硬度愈高，而抗彎曲性則有相反的趨勢，表示其塗膜較缺乏可撓性。鋁板塗裝之耐衝擊性則以 UA-30 的 5 cm 最差，其他塗膜者皆為 10 cm。又烘烤型胺基醇酸樹脂塗膜之拉伸強度隨著 MF 含量之增加而提高，胺基樹脂全部為 MF 即 MA-30 者可達 293.3 kgf/cm²，但破壞伸長率則相反，隨 UF 含量增加而提升，MA-30 者僅有 1.58%，而 UA-30 者則可增加 2 倍以上達 3.97%。由以上結果顯示，當烘烤型胺基醇酸樹脂中的 MF 含量越多，將三氮雜苯環之結構導入塗膜中，所以塗膜較硬且脆。又從表 5 中可知胺基樹脂全部為 MF 之常溫酸硬化型 AA 樹脂

(MF-30)，其硬度高於全部為 UF 者 (UA-30)，然破壞伸長率則較低，此與烘烤型胺基醇酸樹脂有相同的趨勢，但當胺基樹脂為 MF 與 UF 混合時，烘烤型 AA 樹脂顯示出隨 MF 含量愈高其塗膜愈硬脆，而常溫酸硬化型 AA 樹脂則顯軟韌，其原因可能為常溫酸硬化型之胺基樹脂因 UF 與 MF 在常溫下反應性不同，而使得短油型 AA 塗膜的乾燥不完全，而導致其塗膜性質無法完全發揮所致。因此，本研究冀望藉由 NC 的導入而合成 AA-NC semi-IPNs，以提昇常溫酸硬化型 AA 樹脂之性能。

四、結論

本試驗係探討大豆油變性醇酸樹脂及胺基醇酸樹脂之合成特性，及分析常溫酸硬化型胺基醇酸樹脂中，不同胺基樹脂與醇酸樹脂比例對樹脂及塗膜性質之影響，以作為合成 AA-NC semi-IPNs 木器塗料選擇胺基醇酸樹脂之依據，試驗結果獲得下列幾點結論：

1. 油變性醇酸樹脂之反應率及平均聚合度均以短油型者 > 中油型者 > 長油型者。達到酸價 15 之反應時間以短油型者 < 中油型者 < 長油型者。固形分則以長油型者 > 短油型者 > 中油型者。黏度則以短油型者 > 中油型者 > 長油型者。
2. 油溶性胺基樹脂之固形分及黏度均為 MF > UF，甲醛釋放量則以 UF > MF。

表 6. 不同 MF/UF 比例之烘烤型胺基醇酸樹脂塗膜性質

Table 6. Properties of baking amino-alkyd resin films with various MF/UF ratios.

項目	MA-30	MUA-75	MUA-50	MUA-25	UA-30
硬度 (sec)	120	113	103	96	83
抗彎曲性 (mm)	>10	>10	>10	10	10
耐衝擊性 (鋁板) (cm)	10	10	10	10	5
拉伸強度 (kgf/cm ²)	293.30	251.20	247.50	235.90	226.30
破壞伸長率 (%)	1.58	1.81	2.45	3.70	3.97

3. 不同 MF/UF 比例之 AA 樹脂中，以 MUA-25 (即 MF/UF/Alkyd=7.5/22.5/70 者) 之乾燥時間較短，塗膜抗彎曲性及硬度為最佳，耐衝擊性及耐磨耗性亦優良，但塗膜拉伸強度及破壞伸長率亟待改善。
4. 常溫酸硬化型之 UA-30 (即 UF/Alkyd=30/70 者) 其樹脂與塗膜性質最為優良與均衡，但 UF 之甲醛釋出量較多，若能將之有效降低，又能保持或增進其塗膜性能，將進一步繼續探討。

五、參考文獻

- 黃金城 (1988) 桐油製造油變性合成樹脂塗料之研究。國立中興大學森林學研究所碩士論文。
- 劉正字、盧崑宗 (1984) 烏桕種子油製造塗料之研究 (第二報) — 油變性胺系醇酸樹脂之研究。林產工業 3 (4) : 2-21。
- 盧崑宗、劉正字 (1997a) PU-NC Semi-IPNs 應用於木器塗料之研究(I)-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) : 731-747。
- 盧崑宗、劉正字 (1997b) PU-NC Semi-IPNs 應用於木器塗料之研究(II)-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。
- 盧崑宗、劉正字 (1999a) 異氰酸鹽種類對 PU-NC Semi-IPNs 木器塗料性質之影響。林產工業 18(2) : 113-124。
- 盧崑宗、劉正字 (1999b) PU 催化劑對 PU-NC Semi-IPNs 木器塗料性質之影響。林產工業 18(4) : 403-416。
- 盧崑宗、劉正字 (2001) PU-NC Semi-IPNs 木器塗料組成分之添加次序對其性質之影響。林產工業 20(1) : 21-28。
- 盧崑宗、劉正字、江燕秋 (2001) 多羥基樹脂種類對 PU-NC Semi-IPNs 木器塗料性質之影響。林產工業 20(3) : 237-246。
- 盧崑宗、李文昭、劉正字 (2002a) PE-NC Semi-IPNs 木器塗料 (I) 塗料之可使用時間及乾燥性。林學研究季刊 24 (2) : 21-28。
- 盧崑宗、李文昭、劉正字 (2002b) PE-NC Semi-IPNs 木器塗料 (II) PE 種類及 PE/NC 組成對塗料及塗膜性質之影響。林產工業 21(3) : 印刷中。
- 盧崑宗、劉正字、江燕秋 (2002) 製備程序對 PU-NC Semi-IPNs 木器塗料性質之影響。林產工業 21(2) : 127-134。
- 蘇文清 (1990) 樹脂變性對硝化纖維素塗料之改善效應。國立中興大學森林學研究所碩士論文。
- 山下晉三、金子東助 (1981) 架橋劑ハンドブック。大成社，高立圖書有限公司印行 台北 pp.223 - 226。
- Aigbodion, A.I. and F.E. Okieimen (1996) Kinetics of rubber seed oil alkyds. Eur. Polym. J. 32(9) : 1105 - 1108.
- Aigbodion, A.I. and F.E. Okieimen (2001) An investigation of the utilization of African locustbean seed oil in the preparation of alkyd resins. Industrial Crops and Products 13 : 29 - 34.
- Bobalek, E.G. and M.T. Chiang (1964) Synthesis and properties of some alkyds of more complex carboxyl functionality. J. Appl. Polym. Sci. 8 : 1147 - 1168.
- Bobalek, E.G., E.R. Moore, S.S. Levy, and C.C. Lee (1964) Some implication of the gel point concept to the chemistry of alkyd resins. J. Appl. Polym. Sci. 8 : 625 - 637.
- Goldsmith, H.A. (1948) Alpha- and beta-hydroxyls of glycerol in preparation of alkyd resins. Ind. Eng. Chem. 40 : 1205 - 1211.
- Kamath, M., J.Kincaid and B.K. Mandol (1996)

Interpenetrating polymer networks of photocrosslinkable cellulose derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.* 59 : 45~50.

Lu, K. T., C. T. Liu, and H. L. Lee (2002) Effect of Nitrocellulose on the Properties of PU-NC Semi-IPNs Wood Coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* ID# 12,605. accepted and in print.

Suthr, B., H.X. Xiao, D. Klempner and K.C.

Frisch (1996) A review of kinetic studies on the formation of interpenetrating polymer networks. *Polym. Adv. Technol.* 7 : 221-233.

Xiao, H.X. and K.C. Frisch (1989) Coating containing interpenetrating polymer networks. *J. Coat. Technol.* 61(770) : 51-63.

