

研究報告

AA-NC Semi-IPNs 木器塗料¹

--AA/NC 組成對塗料與塗膜性質之影響 (II)

盧崑宗² 劉正字² 林士棉²

【摘要】本研究係以油溶性尿素樹脂 (UF) 及短油型大豆油變性醇酸樹脂 (Alkyd)，依 UF/Alkyd=30/70 (重量比)，並以對甲苯磺酸為硬化劑 (添加量為 UF 重量之 10%)，調配成之酸硬化胺基醇酸樹脂 (AA)，再與硝化纖維素 (NC) 摻合，依連續式聚合而成 AA-NC 半互穿聚合體網狀結構物 (Semi-IPNs) 作為木器塗料，探討 AA/NC 組成對塗料及塗膜性質之影響。試驗結果發現，各種組成 AA-NC semi-IPNs 之塗料乾燥性，塗膜硬度、耐磨耗性、拉伸強度及甲醛釋出量等均較 AA 者為佳，且隨 NC 含量之增加而愈為優良；然而，其可使用時間大幅縮短，影響塗裝作業性，塗膜破壞伸長率、抗彎曲性及耐衝擊性不佳，塗膜缺乏韌性，且耐光性亦較 AA 者為差。整體而言，胺基樹脂全部使用 UF 之 AA-NC semi-IPNs，並不適用為木器塗料。

【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

--Effects of AA/NC Compositions on the Properties of Coatings and Films (II)

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

【Abstract】The AA-NC semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPNs) made from acid-curing amino-alkyd resin (AA) and nitrocellulose (NC) were prepared by sequential polymerization for wood coatings. The AA was formulated by the composition of urea-formaldehyde resin (UF) /short-oil type soybean oil modified alkyd resin (Alkyd) =30/70 (by wt.) and the addition of 10% of p-toluenesulfonic acid solution (conc. 25% in isopropyl alcohol) based on the weight of UF as catalyst. To investigate the effects of AA/NC compositions on the properties of AA-NC semi-IPNs coatings, five kinds of AA/NC compositions i.e. 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, and 0/100 were examined in the study. The results indicated

1. 本研究為國科會89年度專題研究計畫 (NSC 89-2313-B-005-319) 之部分結果，承蒙國科會經費補助，謹此致謝

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.

that the drying character of AA-NC semi-IPNs coatings, the hardness, abrasive resistance, tensile strength, and released formaldehyde of AA-NC semi-IPNs films were better than those of AA and these properties also enhanced with increasing NC. Whereas, the poor working ability by the shorter pot-life of AA-NC semi-IPNs coatings than that of AA, and a brittle, yellowing film by the worse elongation at break, bending resistance, impact resistance, and lightfastness of AA-NC semi-IPNs films than those of AA, were gotten in this study. On these results, it could be suggested that the AA-NC semi-IPNs containing amino resin of UF only was unsuited for wood coatings.

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

一、前言

硝化纖維素 (Nitrocellulose : NC) 具有高硬度及透明性, 乾燥性佳且與其他樹脂相容性優良, 經含 NC 之木器塗料塗裝後的木材製品, 仍然能保持木材溫潤質感的特性。本研究利用特殊的高分子摻合方式, 將 NC 與傳統之酸硬化胺基醇酸樹脂 (Acid curing amino-alkyd resin : AA), 依連續式聚合 (Sequential polymerization) 而成 AA-NC 半互穿聚合體網狀結構物 (Semi-Interpenetrating Polymer Networks : 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 樹脂的甲醛釋放量, 進而分析其應用於木器塗料之可行性。

筆者 (盧崑宗等, 2003a) 曾對酸硬化胺基醇酸樹脂之合成與其特性之試驗中, 除了探討油溶性胺基樹脂及油變性醇酸樹脂之合成特性外, 主要是分析 AA 中最適當的丁醇醚化之油溶性尿素樹脂 (Urea-formaldehyde resin : UF) 及三聚氰胺樹脂 (Melamine-formaldehyde resin : MF) 與短油型大豆油變性醇酸樹脂 (Shorted type soybean oil modified alkyd resin : Alkyd) 之混合比, 以選用作為製備 AA-NC semi-IPNs 木器塗料之依據。試驗結果發現, 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。而 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 之游離甲醛釋放量較多, 故本研究進一步以 MUA-25 及 UA-30 之兩種 AA, 分別探討其與 NC 之不同組成對 AA-NC semi-IPNs 木器塗料及塗膜性質之影響。

本研究前報 (盧崑宗等, 2003b) 以胺基樹脂為 MF/UF 混合之 MUA-25 的 AA 與 NC 摻合成 AA-NC semi-IPNs 之研究中, 發現各種組成之 AA-NC semi-IPNs 均比 AA 者有較佳的乾燥性, 而且塗料乾燥時間亦隨 NC 含量之增加而愈縮短; 塗膜硬度、耐磨耗性、拉伸強度及甲醛釋放量等均較 AA 者為佳, 且隨 NC 含量之增加而愈優良的趨勢; 然而, 塗膜附著性、破壞伸長率、抗彎曲性及耐衝擊性等則稍較 AA 者為差, 顯示 AA-NC semi-IPNs 是一強硬且脆的塗膜。經由耐溶劑性及 FT-IR 分析, AA-NC semi-IPNs 中之 AA 與 NC 有互穿作用產生, 且以物理性之纏繞結合為主。整體而言, 在 MUA-25 之 AA 與 NC 摻合之 AA-NC semi-IPNs 中, 以 AA/NC=25/75 組成者有較佳且均衡的塗料與塗膜性質, 能配合塗裝工程, 適用為木器塗料。又 UF 價格低廉, 硬化快速, 故本試驗以胺基樹脂為使用 UF 之 UA-30 的 AA, 與 NC 依不同重量比摻合而成 AA-NC semi-IPNs, 分析其作為木器塗料的可行性。

二、材料與方法

(一) 試驗材料

1. 硝化纖維素 (NC) : 白色片狀, 粘度 1/2" (落球式粘度計), ICI 公司產品, 以丙酮溶解, 調配成固形分 40 % 溶液。
2. 短油型油變性醇酸樹脂: 大豆油 (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、氧化鉛、鄰苯二甲酸酐及二甲苯等。
3. 油溶性尿素樹脂: 尿素、甲醛 (使用福馬林溶液, 濃度 24 %)、正丁醇及甲苯等。
4. 塗裝基材: 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、馬口鐵、白色卡紙及離形紙等。

(二) 試驗方法

1. 短油型油變性醇酸樹脂 (Alkyd) 之合成 [如前報 (盧崑宗等, 2003a)]。
2. 油溶性尿素樹脂 (UF) 之合成 [如前報 (盧崑宗等, 2003a)]。
3. 酸硬化胺基醇酸樹脂 (AA) 之調配: 依 UF/Alkyd=30/70 之重量比, 將計算量之 UF 置於 250 mL 燒杯中, 並以轉速定為 1000 r.p.m. 之攪拌機, 攪拌 5 min, 接著再加入計算量之 Alkyd, 並以混合溶劑 [甲乙酮: 正丁醇: 醋酸丁酯: 二甲苯=10:35:20:35 (體積比)] 調整其固形分至 40 %, 再攪拌 30 min。試材塗佈前加入全部 UF 重量 10 % 的對甲苯磺酸催化劑 (先溶於異丙醇中使成爲重量濃度 25 %), 並繼續攪拌 10 min 即成。
4. AA-NC semi-IPNs 之調配: 依 UF/Alkyd=30/70 (重量比) 之 AA, 分別以 AA/NC=75/25、50/50 及 25/75 (重量比) 調配成各種 AA-NC semi-IPNs。其步驟如下: 依計算量, 首先將 UF 置於 250 mL 燒杯中, 以轉速爲 1000 r.p.m. 之攪拌機, 攪拌 5 min,

接著加入 NC, 攪拌 30 min, 再加入 Alkyd, 並以上述之混合溶劑調整其固形分至 40 %, 繼續攪拌 30 min, 最後加入對全部 UF 重之 10 % 的對甲苯磺酸催化劑, 再攪拌 10 min 即成。

5. 試材之塗裝: 將調配完成之塗料, 俟氣泡消失後, 以施膜器分別塗佈於塗裝基材上, 濕膜厚度 250 μm , 並於 25 °C、65 % RH 環境下, 放置 2 週; 測定乾燥時間者, 則塗佈於 1.5 cm \times 30 cm 玻璃板上, 濕膜厚度 76 μm 。

6. 塗料性質之測定

- (1) 黏度: 俟調配之塗料氣泡消失後, 在 25 °C 下以 Gardner 氣泡式黏度計 (Gardner bubble viscometer) 測定之。
- (2) 指觸乾燥: 將調配好之塗料以施膜器塗佈於玻璃板上, 其濕膜厚度爲 76 μm , 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) 完全乾燥: 將調配好之塗料以施膜器塗佈於玻璃板上, 濕膜厚度爲 76 μm , 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, 視爲塗料完全乾燥之時間。
- (4) 可使用時間: 在室溫下, 俟調配之塗料置於試管中並加塞, 時時搖動, 觀察塗料流動情形, 記錄開始至塗料無法流動之時間, 視爲塗料可使用時間。

7. 塗膜性質測定

- (1) 附著性: 將塗佈塗料硬槭木試片, 依 CNS 10756 K 6800 之方格試驗法測定之, 優劣等級依序爲 10、8、6、4、2、0, 每試片測定 3 點平均之。
- (2) 硬度: 以 DIN 53157 之 König 擺振式硬度計 (Braive Co.) 測定之, 以秒爲單位, 每試片測定 5 點, 取其平均值。
- (3) 耐磨耗性: 以耐磨試驗機 (Taber Model 503 Abrasr) 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，每試片測定 3 次平均之。

(4)光澤度：採用鏡面光澤度測定法，將塗佈塗料之硬槭木試片以入射角度為 60° 之光澤度計 (Pacific Scientific Glossgard II 60° Gloss meter)，依平行木理方向測定之，每試片測定 5 點平均之。

(5)冷熱循環試驗：先將硬槭木試片置於-20 °C 冰箱中 2 hr 後，隨即將試片置於 50 °C 烘箱中 2 hr，此即 1 循環，共做 20 循環，記錄塗膜破壞時之循環數，並於試驗前及 20 循環後，以 60 度光澤計依平行木理方向測定未破壞試片之塗膜光澤度，每試片測 5 點，取其平均值，塗膜光澤保留率計算式如下：

塗膜光澤保留率 (%) = (冷熱循環試驗後之光澤度 / 試驗前光澤度) × 100 %

(6)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。

(7)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 (kgf) / 截面積 (cm²)

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：

破壞伸長率 (%) = [伸長量 (mm) / 40 (mm)] × 100

(8)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，每

試片測定 3 點平均之。

(9)耐衝擊性：以衝擊試驗儀 (Dupont Impact Tester IM-601) 測定之，金屬塊荷重 500 g，衝擊錘固定為 1/2"。衝擊高度越高，表示耐衝擊性越佳，每試片測定 3 點平均之。

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

(11)耐光性：將塗佈於白色卡紙板上之試片，以色差計 (Minolta Co. CR-200) 測定，光源為標準 C 光源，觀測角 2°，孔徑 12 mm，測得試片 X、Y、Z 三刺激值，再依據 1976 年國際照明協會 (CIE) 所製成之 CIE LAB 色彩體系將顏色數量化為 L*、a*、b* 三個色彩參數，再將試片置於耐候試驗箱機 (SUGA Co., Model: WEL-SUN-HC) 中，以碳弧光 (Carbon arc) 照射，黑板溫度控制於 50 ± 2 °C，照光 100 hr 後，再以色差計測定，並計算其明度差值 (ΔL*)、色差值 (ΔE*) 及黃色指數差值 (ΔYI)，每試片測定 5 點，再平均之。

(12)耐溶劑性：將塗膜自玻璃板撕離後，裁切成約 25 mm × 100 mm 之規格，並精稱其重量。將其分別置於 250 mL 之燒杯中，再分別加入約 100 mL 之醋酸乙酯及丙酮，並以鋁箔紙密封之，經浸漬 48 hr 後，取出未溶解之塗膜，放置於 80 °C 之烘箱中 24 hr，使溶劑完全揮發後再秤重，並計算塗膜重量保留率，計算式如下：

塗膜重量保留率 (%) = (溶劑浸漬後塗膜重 / 塗膜原重) × 100

8.FT-IR分析

將塗膜自玻璃板撕離後，裁切成 3 cm ×

表 1. AA、NC 與各種 AA-NC semi-IPNs 之塗料性質

Table 1. Properties of coatings of AA, NC and various AA-NC semi-IPNs.

AA/NC (重量比)	黏度 (Gardner, 25 °C)	指觸乾燥 (min)	完全乾燥 (min)	可使用時間 (h)
100/0	A	9	50	18
75/25	T	4	9	6
50/50	Y	0.8	1.5	5
57/75	Y	0.5	1	4
0/100	X	0.5	1	--

3 cm×0.2 mm，置於穿透式測定模具，以紅外線光譜儀 (Mattson Genesis II) 分析其官能基結構，檢測器為 DTGS，所測定之光譜範圍為 4000~400 cm⁻¹，解析度定為 4 cm⁻¹，掃描次數設定為 16 次。

三、結果與討論

(一) 塗料性質

組成為 UF/Alkyd=30/70 (重量比) 之反應型且乾燥後形成網狀結構的 AA，線狀高分子之 NC，及其兩者依不同重量比調配而成各種 AA-NC semi-IPNs 之塗料性質如表 1 所示。所有塗料之固形分均調整至 40 %，但黏度以 AA 者為最低，僅達 A 等級，相當於 0.5 poise (松本, 1989)，此係未硬化乾燥前其分子量較低所致；又線狀 NC 之分子量較高，故黏度可達 X 等級，相當於 12.9 poise；經兩者摻合而成的 semi-IPNs，隨 NC 含量增加，其黏度亦隨之增高，NC 含量最低之 75/25 者為 T 等級，相當於 5.5 poise，其餘兩者皆為 Y 等級，相當於 17.6 poise，顯示摻合 NC 可以提高 AA 的黏度，實際塗裝作業時，可以有效防止垂流的缺點，尤其 NC 含量超過 50 % 者，因 NC 與加入酸催化劑而開始反應之 AA 互穿，使其黏度稍為較 NC 者為高。在乾燥性方面，雖然 AA 所使用的胺基樹脂全為 UF，其常溫之酸硬化

性優良 (山下、金子, 1981)，其指觸乾燥及完全乾燥分別僅 9 min 及 50 min，但 AA-NC semi-IPNs 仍隨 NC 含量增加可而以明顯縮短塗料的乾燥時間，例如，25/75 組成者更僅需 0.5 min 及 1 min。在可使用時間方面，AA 樹脂者可達 18 h，但 semi-IPNs 者隨 NC 含量之增加而有縮短之趨勢，其中，AA/NC=75/25 者為 6 h，而 25/75 者僅 4 h 即膠化，此與胺基樹脂為 MF/UF 混合者有相反的趨勢 (盧崑宗等, 2003b)，可能 UF 在酸催化劑下之高反應性，使 UF 之甲醇基 (或稱羥甲基, Methylol) 與油變性醇酸樹脂-OH 基或-COOH 基之共縮合交聯反應，及 UF 之丁氧基 (Butoxyl) 之脫丁醇並與醇酸樹脂-OH 基共縮合交聯反應而高分子化 (盧崑宗、劉正宇, 2001) 之外，並使 AA 與 NC 互穿之物理性纏繞的結果，整個塗料系統具有較多的高分子片段 (moiety)，因而導致較早膠化而縮短可使用時間，此項特性對塗裝作業具有負面的影響。

(二) 塗膜性質

AA、NC 及各種 semi-IPNs 之附著性、硬度、耐磨耗性、光澤度、冷熱循環耐久性之不黏著性等，如表 2 所示。以硬槭木為基材之 semi-IPNs 塗膜附著性，不論何種塗膜均為 8 等級，顯示摻合 NC 對 AA 塗膜附著性並未具提升的效果。又試驗結果得知，由於 NC 的導入

表 2. AA、NC 與各種 AA-NC semi-IPNs 之塗膜性質

Table 2. Properties of films of AA, NC and various AA-NC semi-IPNs.

AA/NC (重量比)	附著性	硬度 (sec)	耐磨耗性 (mg/1000轉)	光澤度 (%)	光澤保留率 ¹ (%)	不黏著性 ²
100/0	8	33	59.2	61	96	A
75/25	8	111	34.8	64	99	A
50/50	8	172	33.0	73	99	A
25/75	8	179	28.3	64	98	A
0/100	8	181	25.6	49	94	A

註：1. 經 20 回冷熱循環試驗

2.A 代表塗膜具不黏著性

及與 AA 的互穿作用，使得 AA-NC semi-IPNs 塗膜硬度明顯高於 AA 者，且隨 NC 含量之增加而提高，當 NC 含量至 50 % 時，硬度提升更為明顯，可達 172 sec，而 AA/NC=25/75 者硬度為 179 sec 與 NC 之 181 sec 相當。在耐磨耗性方面，AA 之磨耗量為 59.2 mg/1000 cycles，摻合 NC 後，磨耗量降低，亦即可以改善 AA 之耐磨耗性，又 semi-IPNs 中且隨 NC 含量之增加而磨耗量愈低，如 AA/NC=25/75 者可降至 28.3 mg/1000 cycles，僅稍高於 NC 之 25.6 mg/1000 cycles。透明塗膜光澤度受塗膜厚度及木材紋理影響很大，但整體而言，Semi-IPNs 之光澤度較 AA 及 NC 者為佳，然而其 AA/NC 組成對塗膜光澤度之差異並無一定的規則性。經 20 回冷熱循環試驗後，所有塗膜均無異狀，光澤保留率均可達 94 % 以上，顯示塗膜耐久性均極優良，又所有 semi-IPNs 之光澤保留率更高達 98 % 以上，顯示摻合 NC 對 AA 之耐久性亦稍有正面的助益。此外，所有塗膜亦均具不黏著性。

各種塗膜之拉伸強度、破壞伸長率、抗彎曲性及耐衝擊性等性質，如表 3 所示。AA-NC semi-IPNs 塗膜拉伸強度明顯高於 AA 者，且隨 NC 含量增加而大幅提升，當 NC 含

量達 50%，即 AA/NC=50/50 者可達 416.1 kgf/cm²，遠高於 AA 之 163.0 kgf/cm² 及 NC 之 208.5 kgf/cm²，顯示摻合 NC 可以改善 AA 塗膜拉伸強度。然而，各種 semi-IPNs 塗膜破壞伸長率均較 AA 者為差，尤其 AA/NC=50/50 者之塗膜破壞伸長率最低，僅有 1.77 %，遠低於 AA 之 13.30 %，此結果之產生原因可能在於 NC 含量 50 % 時，由於與 AA 互穿而使 NC 分裂成小片狀，而此種形態的塗膜較易脆裂，筆者（1997）以掃描式電子顯微鏡觀察 PU-NC semi-IPNs 之塗膜性質時，亦曾發現 PU/NC=50/50 者，其 NC 分裂成小片狀，而其他組成者顯現出形態完整的 NC。又各種 AA/NC 組成 semi-IPNs 塗膜抗彎曲性之鋼軸直徑均大於 10，且塗膜耐衝擊性之衝擊高度亦均低於 AA 者。綜合以上各種塗膜物性分析結果得知，AA-NC semi-IPNs 是具較強硬且脆的塗膜。

傳統酸硬化胺基醇酸樹脂塗料為人所詬病之處，即為胺基樹脂甲醛釋出的環保問題，其中又以 UF 之危害遠較 MF 者嚴重，空氣中甲醛濃度達 5.0 ppm 以上時，將對眼睛、鼻、喉嚨等具有強烈的刺激性。雖其改良方法很多（劉正宇，1993），但本試驗則藉由與 NC 摻合而降低其用量，期望在保持或增進

表 3. AA、NC 與各種 AA-NC semi-IPNs 之塗膜性質

Table 3. Properties of films of AA, NC and various AA-NC semi-IPNs.

AA/NC (重量比)	拉伸強度 (kgf/cm ²)	破壞伸長率 (%)	抗彎曲性 (mm)	耐衝擊性 (cm)
100/0	163.0	13.3	8	10
75/25	205.5	2.43	>10	5
50/50	416.1	1.77	>10	5
25/75	460.0	2.53	>10	10
0/100	208.5	4.62	4	20

表 4. AA、NC 及 AA-NC semi-IPNs 塗膜之甲醛釋放量、耐光性及耐溶劑性

Table 4. Released formaldehyde, lightfastness and solvent resistance of films of AA, NC and various AA-NC semi-IPNs.

AA/NC (重量比)	甲醛釋放量 (ppm)	耐光性 ¹			耐溶劑性 (重量保留率, %)	
		ΔL^*	ΔE^*	ΔYI	醋酸乙酯	丙酮
100/0	9.2	-2.32	49.88	54.77	61.8	99.4
75/25	8.2	-2.10	58.41	48.94	64.8	96.1
50/50	7.3	-1.18	55.32	63.32	50.7	94.4
25/75	4.7	-1.10	44.22	58.19	4.7(破碎)	6.8(破碎)
0/100	0	-0.98	11.32	17.33	0	0

註：1.經碳弧光照射100hr

AA 塗膜性質之同時，亦能降低甲醛釋放量，試驗結果如表 4 所示。AA 之甲醛釋放量為 9.2 ppm，而 semi-IPNs 者則隨 NC 含量之增加而降低，AA/NC=25/75 組成者可降至 4.7 ppm，然而甲醛釋放量並未隨 AA 的用量成比例地下降，例如，AA/NC=50/50 者，理論上應為 4.6 ppm (9.2 × 50 %)，但實際上為 7.3 ppm，其他組成者亦有相似的趨勢，此可能因 NC 的互穿而使未反應的甲醛於塗膜中更均勻分佈，短時間釋放量較多，但經時釋放量之比例是否較 AA 者顯著減少，值得進一步探討。

各種塗膜之耐光性如表 4 所示，當碳弧光

照射 100 hr 後，不論 AA、NC 或 semi-IPNs 之明度差值 (ΔL^*) 均呈負值，塗膜較為暗色，又隨 NC 含量增加而負值較低，顯示 NC 對塗膜明度的保持性有正面的助益。然而，色差值 (ΔE^*) 或黃色指數差值 (ΔYI) 除 AA/NC=25/75 者之 $\Delta E^*=44.2$ ，及 75/25 者之 $\Delta YI=48.94$ 外，整體而言，Semi-IPNs 塗膜耐光性較 AA 及 NC 者為差。AA 的黃變主要是 UF 含有羰基，醇酸樹脂中含有酯類羰基 (Ester carbonyl)，這些均很容易吸收紫外光而產生 Norrish type-I 及 Norrish type-II 的光氧化反應，分別產生自由基及羧基與烯烴基 (張上鎮，1984)；此外，大豆油的不飽和雙鍵亦容

易氧化形成氫過氧化物 (Hydroperoxide)，再分解成自由基及共軛羰基 (Conjugated carbonyl) 化合物 (Ioakimoglou *et al.*, 1999)，以上產生之種種自由基會進一步行光化學反應，而使塗膜產生黃化褪色。而 NC 塗膜本身黃化及褪色並不如預期的嚴重，其 ΔL^* 、 ΔE^* 及 ΔYI 值分別為 -0.98、11.32 及 17.33，此因一般塗膜的黃化是因光化學反應，使分子內產生共軛雙鍵所致，但 NC 本身不含不飽和雙鍵，其各組成單元是以氧原子連結而成，光氧化時分子中生成共軛雙鍵較少，主要是主鏈切斷及產生游離的氮化合物之脫硝基反應 (Denitration) 所致 (張上鎮, 1989; 石野、上田, 1979)。又將含有雙鍵或光氧化後會產生雙鍵的樹脂與 NC 併用時，這些雙鍵容易和具強力發色團的硝基結合，使黃變更為嚴重 (盧崑宗, 1995)，此亦為 semi-IPNs 耐光性較 AA 及 NC 者為差之原因。

在塗膜耐溶劑性方面，各種塗膜分別以易將線狀 NC 溶解的醋酸乙酯及丙酮溶劑浸漬 48 hr 後，其重量保留率如表 4 所示。網狀結構之 AA 塗膜重量保留率，在醋酸乙酯及丙酮

溶劑僅分別為 61.8 及 99.4%，顯然尚有部分低分子量的成分被溶出，尤其以醋酸乙酯為溶劑者。又 AA 與 NC 摻合後，不論在醋酸乙酯或丙酮溶劑中，Semi-IPNs 塗膜重量保留率均隨 NC 含量之增加而降低，至 AA/NC=50/50 時，以醋酸乙酯為溶劑者仍能保留 50.7%，而丙酮溶劑者更有 94.4% 的水準且塗膜仍能保持完整，但當 NC 含量 75% 以上時，塗膜均已破碎且重量保留率至多亦僅 6.8% 而已，顯示 AA/NC=25/75 之 semi-IPNs 塗膜耐溶劑性不佳。又耐溶劑性較佳之 50/50 及 75/25 者，其實際塗膜重量損失值與理論值並不相符，以 AA/NC=50/50 者為例，理論上，若 AA 與 NC 未互穿，醋酸乙酯及丙酮可將 NC 完全溶出，則其塗膜重量保留率應分別為 30.9% (61.8×50%) 及 49.7% (99.4×50%)，但實際上兩者之重量保留率分別可達 50.7 及 94.4%，顯示 AA 與 NC 彼此產生互穿作用，線狀 NC 纏繞於 AA 之網狀結構中，溶劑無法將其完全溶出。

(三) FT-IR 分析

由塗膜耐溶劑性試驗得知，Semi-IPNs 中

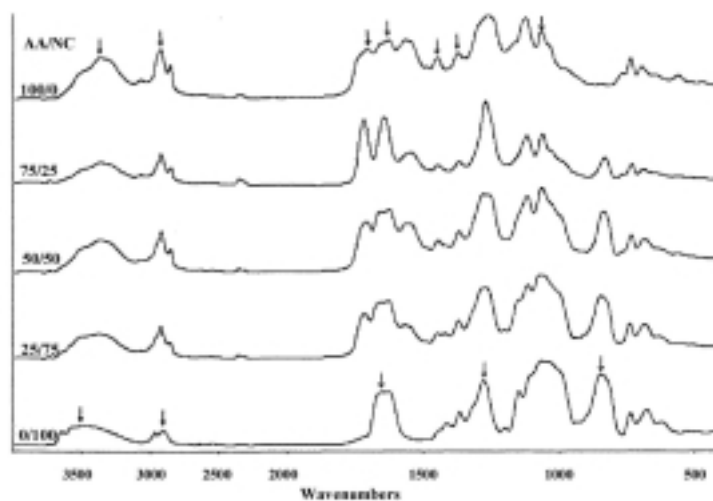


圖 1. AA、NC 及 AA-NC semi-IPNs 塗膜之紅外線光譜

Fig.1. IR spectra of films of AA, NC and various AA-NC semi-IPNs.

表 5. AA、NC 及 AA-NC semi-IPNs 塗膜的主要紅外線吸收峰波數

Table 5. Major wavenumbers in the IR spectra of films of AA, NC, and various AA-NC semi-IPNs.

波數 (cm ⁻¹)	AA/NC (重量比)				
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
840 (-O-NO ₂ stretching)		838	838	851	852
1060 (C-O-C stretching)	1070	1064	1068	1072	
1280 (NO ₂ sym. stretching)		1273	1283	1276	1280
1360 ~ 1310 (C-N stretching)	1375	1375	1371	1373	
1465 (C-H bending)	1451	1449	1442	1433	
1655 (NO ₂ asym. stretching)		1651	1630	1632	1656
1665 (C=O stretching)	1636	1651	1658	1661	
1730 (-CO ₂ stretching)	1711	1722	1714	1718	
2920 ~ 2860 (C-H stretching)	2928	2925	2922	2923	2904
3340 ~ 3310 (N-H stretching)	3363	3381	3376	3387	
3600 ~ 3400 (-OH stretching)					3502

之 AA 與 NC 有互穿作用產生，但二者是否有其他化學反應發生，以 FT-IR 分析結果如圖 1 所示。其中 NC 特性吸收峰位於 840 cm⁻¹ 的 -O-NO₂ 伸縮振動 (Stretching)、1280 cm⁻¹ 的 NO₂ 對稱伸縮振動 (Symmetric stretching)、1655 cm⁻¹ 的硝酸酯之 NO₂ 非對稱伸縮振動 (Asymmetric stretching) 及 3600~3400 cm⁻¹ 的纖維素 OH 伸縮振動；胺基醇酸樹脂特性吸收峰有 3340~3310 cm⁻¹ 的二級醯胺 N-H 伸縮振動、1730 cm⁻¹ 的酯基 -CO₂ 伸縮振動、1665 cm⁻¹ 的尿素的 C=O 伸縮振動、1465 cm⁻¹ 的 C-H 彎曲振動 (Bending)、1360~1310 cm⁻¹ 的三級醯胺 C-N 伸縮振動及 1060 cm⁻¹ 的醚鍵 C-O-C 伸縮振動；此外，2920~2860 cm⁻¹ 及 1465 cm⁻¹ 分別為 C-H 的伸縮振動及彎曲振動，而 1260~1150 cm⁻¹ 為對甲苯磺酸催化劑的磺酸基 (-SO₂OH) 非對稱伸縮振動及 1080~1010 cm⁻¹ 對稱伸縮振動，再將上述各特性吸收峰整理如表 5。一般而言，兩個摻合之高分子

間若無反應發生，則兩者之紅外光譜應該為兩高分子個別光譜的加成。由結果得知，AA-NC semi-IPNs 具有 NC 及 AA 的特性吸收峰，雖然部分吸收峰因互穿之構形改變而導致些許偏移，如 NC 硝酸酯中的 NO₂ 非對稱伸縮振動吸收峰在 1655 cm⁻¹ 處，而 AA-NC semi-IPNs 的 NO₂ 非對稱伸縮振動吸收峰在 1651 cm⁻¹、1630 cm⁻¹ 及 1632 cm⁻¹ 處，此乃 AA 與 NC 互穿所造成吸收峰的偏移，但並無新的吸收峰出現，因此可以推論，AA 與 NC 在摻合的過程中並無化學反應發生，兩者僅以物理性之纏繞互穿為主。

四、結論

本試驗係以油溶性尿素樹脂 (UF) 及短油型大豆油變性醇酸樹脂 (Alkyd)，依 UF/Alkyd=30/70 (重量比)，並以對甲苯磺酸為硬化劑 (添加量為 UF 重量之 10%)，調配成之酸硬化胺基醇酸樹脂 (AA)，再與硝化纖

維素 (NC) 摻合而成 AA-NC semi-IPNs 木器塗料，探討 AA/NC 組成對塗料及塗膜性質之影響。試驗結果獲得以下幾點結論：

1. 在塗料性質方面，各種 AA-NC semi-IPNs 比 AA 者有較高的黏度，較佳的乾燥性，乾燥時間亦隨 NC 含量之增加而愈縮短，但可使用時間卻大幅短縮，不利塗裝作業。
2. 各種 AA-NC semi-IPNs 之塗膜硬度、耐磨耗性、拉伸強度、甲醛釋出量等均較 AA 者為佳，且隨 NC 含量之增加而愈優良的趨勢，又所有塗膜均有優良的耐久性及其不黏著性。
3. 各種 AA-NC semi-IPNs 之破壞伸長率、抗彎曲性及耐衝擊性等則較 AA 者為差，顯示 AA-NC semi-IPNs 是一強硬且脆的塗膜；一般而言，AA-NC semi-IPNs 之耐光性亦較 AA 者為差；NC 含量 75 % 以上者，塗膜耐溶劑性不佳。
4. 經由耐溶劑性及 FT-IR 分析，AA-NC semi-IPNs 中之 AA 與 NC 有互穿作用產生，且以物理性之纏繞結合為主。
5. 整體而言，以胺基樹脂全部使用 UF 之 AA-NC semi-IPNs，不論何種 AA/NC 組成者，由於可使用時間大幅縮短，塗膜缺乏韌性且易黃變，即使其他塗膜性能較 AA 者優良，但仍較不適用為木器塗料。

五、參考文獻

- 張上鎮 (1984) 木材透明塗料的耐光性。林產工業 3(4) : 31-41。
- 張上鎮 (1989) 硝化纖維素塗料光劣化後之表面化學性質變化分析。林業試驗所研究報告季刊 4(3) : 123-136。
- 劉正字 (1993) 木材膠合技術及應用--粒片板游離甲醛釋出量之測定及其消除法。林產工業叢書 14 pp.115-123。
- 盧崑宗 (1995) 硝化棉系塗料因紫外線之黃變及防止對策。塗料與塗裝技術 51 : 16-27。
- 盧崑宗、劉正字 (1997) 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 (2001) 木工家具塗料 VII. 酸硬化胺基醇酸樹脂塗料。木工家具 206 : 89-106。
- 盧崑宗、劉正字、林士棉 (2003a) AA-NC Semi-IPNs 木器塗料--酸硬化胺基醇酸樹脂之合成與其特性。林學研究季刊 25(1) : 69-82。
- 盧崑宗、劉正字、林士棉 (2003b) AA-NC Semi-IPNs 木器塗料--AA/NC 組成對塗料與塗膜性質之影響 (I)。林產工業 : 已接受，印刷中。
- 松本十九 (1989) 新塗料辭典。技報堂出版株式會社 東京 pp.410。
- 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。
- 石野 禎一、上田 育雄 (1979) 硝化綿系塗料塗膜の紫外線による黃變とその防止について。塗裝と塗料 318 : 41~51。
- Ioakimoglou, E., S. Boyatzis, P. Argitis, A. Fostiridou, K. Papapanagiotou, and N. Yannovits (1999) Thin-film study on the oxidation of linseed oil in the presence of selected copper pigments. Chem. Mater. 11:2013-2022.