

研究報告

AA-NC Semi-IPNs木器塗料¹

— 製備程序對塗料與塗膜性質之影響

盧崑宗² 劉正字² 林士棉²

【摘要】本研究係以三種油長之大豆油變性醇酸樹脂 (Alkyd) (短、中及長油型)、分別與胺基樹脂包括油溶性之三聚氰胺樹脂 (MF) 與尿素樹脂 (UF)、對甲苯磺酸等, 依 MF/UF/Alkyd=7.5/22.5/70 (重量比), 對甲苯磺酸催化劑之添加量為胺基樹脂重量之 10%, 作為酸硬化胺基醇酸樹脂 (AA) 之原料, 再分別以 2 種連續式 (A 法與 B 法) 及 1 種同步式 (C 法) 聚合反應之製備程序, 與硝化纖維素 (NC) 依 AA/NC=25/70 (重量比) 摻合而成 AA-NC 半互穿聚合體網狀結構物 (Semi-IPNs) 作為木器塗料, 探討製備程序對含不同油長醇酸樹脂之塗料與塗膜性質之影響。試驗結果發現, 以中油型醇酸樹脂與胺基樹脂混合後, 再加入對甲苯磺酸, 先反應形成 AA 樹脂後, 再摻合 NC (B 法) 所製備之 AA-NC semi-IPNs, 其塗料性質能配合塗裝作業流程, 而各種塗膜性質也最為均衡, 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、製備程序、木器塗料

Research paper

AA-NC Semi-IPNs Wood Coatings¹

— Effects of Manufacturing Processes on the Properties of Coatings and Films

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) under AA/NC=25/75 (by wt.) were prepared by two kinds of sequential (method A, B) and one kind of simultaneous (method C) polymerization respectively for wood coatings. The AA was formulated by the composition of melamine-formaldehyde resin (MF) / urea-formaldehyde resin (UF) / soybean oil modified alkyd resin (Alkyd) =7.5/22.5/70 (by wt.) and 10% of p-toluenesulfonic acid as catalyst was added based on the weight of amino resin. To explore and better understand the application of AA-NC semi-IPNs as wood coatings, the method A, B, and C

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.

manufacturing processes and three different oil length alkyd resins (short-oil, medium-oil, and long-oil modified alkyd) as the constituent of semi-IPNs respectively, were examined in this study. The results showed that the AA-NC semi-IPNs containing medium oil modified alkyd resin and by the manufacturing process of method B i.e MF+UF → Alkyd → p-toluenesulfonic acid → NC sequence had the balanced effect on properties of coatings and films and could readily be used for wood coatings.

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

一、前言

半互穿聚合體網狀結構物 (Semi-Interpenetrating Polymer Networks, Semi-IPNs) 為 IPNs 的兩種結構之一，可由一個線狀高分子及一個網狀高分子互穿而形成，具有傳統單獨高分子所無法獲得的特定性能，最近在高分子領域中頗受注目。IPNs 之製備主要有兩種途徑 (Hourston and Huson, 1992; Derrough *et al.*, 1993; Prez and Goethals, 1995; Sperling and Mishra, 1996)，一為連續式聚合反應 (Sequential polymerization)，另一為同步式聚合反應 (Simultaneous polymerization)，前者以線狀高分子來膨潤已經形成網狀高分子，或以要形成網狀物的反應劑 (單體或預聚合體、交鏈劑、起始劑、催化劑等) 來膨潤已經形成的網狀高分子或線狀高分子，接著再同時同地 (In situ) 進行聚合反應，而穿透到已經形成網狀或線狀高分子中，而後者是整體單一階段 (One-shot, one-stage) 的過程，將所有組成分一起混合，經由不互相干擾的反應機制形成互穿的兩個網狀物；此兩種合成途徑對影響 IPNs 之形態 (Morphology) 扮演一個重要的角色 (Hur *et al.*, 1990; Sheu *et al.*, 1990)，亦即 IPNs 中，組成分的添加次序會影響 IPNs 的結構及各種物化性質。

筆者 (盧崑宗、劉正字, 2001) 曾以吹製型蓖麻油 (Blown castor oil, BCO) 為基質之二液型聚胺基甲酸酯 (Polyurethane, PU) 與硝化纖維素 (Nitrocellulose, NC) 以連續式聚合反

應而合成 PU-NC semi-IPNs，探討其組成添加次序對塗料與塗膜性質之影響，結果以 NC 與 BCO 混合後，再添加芳香族聚異氰酸酯 (代號 PTDI) 所合成之 PU-NC semi-IPNs (即 NC → BCO → PTDI)，其 PU 與 NC 的互穿效果，塗膜拉伸強度、硬度、耐光性、耐熱性及耐溶劑性等，均優於採用相反添加次序，即 BCO → PTDI → NC 者。另外，以己二酸與二乙二醇所合成多羟基樹脂 (Polyol) 為基質，調配成 PU-NC semi-IPNs 之研究中，則以 NC → PTDI → Polyol 之製備程序所獲得之塗料與塗膜性質，較 Polyol → PTDI → NC 與三種成分同時摻合者為優良且均衡 (盧崑宗等, 2002)。

將酸硬化胺基醇酸樹脂 (Acid curing amino-alkyd resin，以下簡稱為 AA 樹脂) 與 NC 摻合而成 AA-NC semi-IPNs 木器塗料之研究中，對 AA 樹脂之合成與特性 (盧崑宗等, 2003a)，AA/NC 組成與不同油長醇酸樹脂對塗料與塗膜性質之影響 (盧崑宗等, 2003b；2003c；Lu *et al.*, 2004) 等已做分析，本試驗則繼續探討不同製備程序對 AA-NC semi-IPNs 木器塗料性質之影響。

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. 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. 油溶性胺基樹脂：尿素、三聚氰胺、甲醛(使用福馬林溶液，濃度 24%)、正丁醇及甲苯等。

4. 酸催化劑：對甲苯磺酸(溶於異丙醇中，濃度 25%)。

5. 塗裝基材：硬槭木 [Hard maple (Acer sp.)] 木材、玻璃板、耐磨耗性用之 S-16 標準板、鋁板、馬口鐵、白色卡紙及離形紙等。

(二) 試驗方法

1. 油變性醇酸樹脂 (Alkyd) 之合成：包括短油型、中油型及長油型醇酸樹脂，其油含量分別為 38、48 及 58%，合成方法及性質如前報(盧崑宗等，2003a)，短油型、中油型及長油型醇酸樹脂之固形分分別為 72.8、66.1 及 82.0%。

2. 油溶性胺基樹脂之合成：包括三聚氰胺樹脂 (MF) 及尿素樹脂 (UF)，合成方法及性質如前報(盧崑宗等，2003a)，MF 與 UF 之固形分分別為 35.1 與 26.6%。

3. AA-NC semi-IPNs 之調配

本實驗係依塗料與塗膜性能最為均衡之 AA-NC semi-IPNs 組成，即 MF/UF/Alkyd = 7.5/22.5/70 (重量比) 之 AA 與 AA/NC = 25/75 (重量比) 之組成條件(盧崑宗等，2003a；2003b)，將計算量之胺基樹脂、油變性醇酸樹脂、NC 與對甲苯磺酸催化劑等成

分，分成三種添加順序調配。其中，A 法是先將胺基樹脂 (MF+UF) 與 NC 混合攪拌 30 min 後，再加入醇酸樹脂攪拌 30 min，最後加入對甲苯磺酸(添加量為胺基樹脂重量之 10%) 攪拌 10 min 即成(亦即 A 法：MF+UF→NC→Alkyd→對甲苯磺酸)。B 法是先將胺基樹脂與醇酸樹脂攪拌 30 min，混合均勻後，加入對甲苯磺酸攪拌 10 min，再加入 NC 繼續攪拌 30 min 即成(亦即 B 法：MF+UF→Alkyd→對甲苯磺酸→NC)。C 法則為胺基樹脂、醇酸樹脂、NC 與對甲苯磺酸同時加入混合，並攪拌 30 min 即成。以上攪拌機之轉速皆為 1000 rpm，塗料固形分均調整至 40%。短、中及長油型等各不同油長醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs 製備程序代號如表 1 所示。

4. 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，各塗佈一道，濕膜厚度 250 μm，並於 25 °C、65% RH 環境下，放置 2 週；另外，測定乾燥時間者，則於 1.5 cm×30 cm 玻璃板上塗佈一道，濕膜厚度 76 μm。

5. 塗料性質之測定

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

(2) 指觸乾燥：將調配好之塗料以施膜器塗佈於玻璃板上，其濕膜厚度為 76 μm，在室溫下於塗面中央用指尖輕輕接觸，

表1. 不同油長醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs 製備程序代號

Table 1. Manufacturing processes code of AA-NC semi-IPNs with various oil lengths of alkyd resins.

醇酸樹脂	A法	B法	C法
短油型	SA	SB	SC
中油型	MA	MB	MC
長油型	LA	LB	LC

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，濕膜厚度為 $76\ \mu\text{m}$ ，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，視為塗料可使用時間。

6. 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，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，以秒為單位，每試片測定 5 點，取其平均值。
- (3)耐磨耗性：以 Taber Model 503 Abraser 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，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 Pacific Scientific Glossgard II 60° Gloss meter 光澤度計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：先將塗裝之硬槭木試片置於 $-20\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中 2 hr 後，隨即置於 $50\ ^\circ\text{C}$ 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，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) $\times 100$
- (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 h 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/cm^2) = 破壞載重 / 截面積
並於塗膜破壞的瞬間紀錄其伸長量，以下式計算破壞伸長率：
破壞伸長率 (%) = (伸長量 / 40) $\times 100$
- (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 Dupont Impact Tester IM-601 衝擊試驗儀測定之，金屬塊荷重 500 g，衝擊鏈固定為 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 CR-200 型色差計 (Minolta Co.) 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) 所製定之 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 h 後，再以色差計測定，並計算其色差值 (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：取單離塗膜裁切成約 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，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稱重，並計算塗膜重量保留率，計算式如下：

$$\text{塗膜重量保留率}(\%) = (\text{溶劑浸漬後塗膜重} / \text{塗膜原重}) \times 100$$

7.FT-IR分析

將塗膜自玻璃板撕離後，將塗膜裁切成 3 cm×3 cm×0.2 mm 後，置於穿透式測定模貝，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

不同製備程序所得各種 AA-NC semi-IPNs 之塗料性質如表 2 所示。由試驗結果得知，塗料黏度不論含何種油長醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs，均有以組成成分同時添加之 C 法者為最低之趨勢，此因為 C 法所需的調配總時間數較短，各成分間之反應或互穿程度未如 A 及 B 法所致。在塗料乾燥方面，所有試樣的指觸乾燥皆為 0.5 min，而乾燥時間除了含短油性醇酸樹脂之 SA 者為 1.5 min 外，其餘塗料皆為 1 min，顯示所有塗料塗佈後，在常溫下均可快速乾燥。在可使用時間方面，含相同油長醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs，均有以 B 法製備者為最短的趨勢，此可能因胺基樹脂與醇酸樹脂先行架橋反應而較早膠化所致。又相同的製備程序下，塗料之可使用時間以含短油型醇酸樹脂者最長，中油型者次之，而長油型者最短，例如 SA、MA 及 LA 者分別為 68、43 及 30 天。然而，所有 AA-NC semi-IPNs 塗料之可使用時間均在 30 天以上，可配合實際之木材塗裝作業。又本研究之 semi-IPNs 組成中含有

表 2. 不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗料性質

Table 2. Properties of AA-NC semi-IPNs coatings with different manufacturing processes.

塗料代號	黏度 (25°C)	指觸乾燥 (min)	乾燥時間 (min)	可使用時間 (day)
SA	Y	0.5	1.5	68
SB	Z	0.5	1	49
SC	X	0.5	1	52
MA	Z-1	0.5	1	43
MB	Z	0.5	1	39
MC	Z	0.5	1	43
LA	W	0.5	1	30
LB	W	0.5	1	30
LC	V	0.5	1	37

75% 重量比之 NC，其乾燥是以溶劑之揮發為主，故塗佈成膜後由乾燥記錄器所測得之乾燥時間相當快速，但在試管中測定之塗料可使用時間，因溶劑未揮發且含大量 NC，故有極長的可使用時間。由此觀之，本研究之 AA-NC semi-IPNs 塗料之巨視上的乾燥仍以溶劑之揮發為主，而 AA 樹脂成分間的反應則是緩慢進行，此由 MF/UF/Alkyd = 7.5/22.5/70 (重量比) 之 AA 乾燥時間為 4 hr，但可使用時間亦達 14 天 (盧崑宗等, 2003a) 可加以證實。

(二) 塗膜性質

不同製備程序 AA-NC semi-IPNs 之塗膜附著性、硬度、耐磨耗性、光澤度、冷熱循環耐久性及不黏著性等物理性質，如表 3 所示。以硬槭木為基材且在含相同油長醇酸樹脂之塗膜附著性，不論何種製備程序者均相同，短油型者皆為 8，中油型者與長油型者均為 6，顯示組成分添加順序對塗膜附著性並無影響，但相同製備程序下，則以含短油型醇

酸樹脂者較佳。在塗膜硬度方面，含短油型醇酸樹脂者以 A 法之 190 sec 最高，C 法之 175 sec 次之，而以 B 法之 166 sec 最低，而中油型與長油型者均以 C 法 > A 法 > B 法；由以上結果可知，不論含何種油長醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs，均以 B 法之塗膜硬度最低。此外，在相同製備程序下，塗膜硬度以含短油型醇酸樹脂最高，中油型者次之，而以長油型者最低，如 SA、MA 及 LA 分別為 190、166 及 152 sec，顯示含油量愈多者，因具較多長鏈脂肪酸而使塗膜硬度降低。

在塗膜耐磨耗性方面，由表 3 可知，不論含短、中及長油型醇酸樹脂者，皆以 B 法者為最佳，A 法者次之，而以 C 法者最差。在相同製備程序下，耐磨耗性則以含中油型醇酸樹脂者最佳，短油型者次之，而以長油型者最差，如 MB、SB 及 LB 者，磨耗量分別為 27.6、29.2 及 31.2 mg/1000 轉。含短油型與長油型醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs 塗膜光澤度均以 B 法者最高，分別為 80 與 49，

表 3. 不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗膜物理性質

Table 3. Physical properties of AA-NC semi-IPNs films with different manufacturing processes.

塗料代號	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
SA	8	190	32.4	71	95	A
SB	8	166	29.2	80	94	A
SC	8	175	48.2	77	97	A
MA	6	166	30.7	49	100	A
MB	6	164	27.6	45	99	A
MC	6	168	34.2	51	98	A
LA	6	152	53.3	42	99	A
LB	6	149	31.2	49	98	A
LC	6	156	57.8	43	96	A

註：1. 20 回冷熱循環試驗

2. A 代表塗膜無黏著紗布痕跡

而中油型者卻相反，以 B 法製備者光澤度最低；一般而言，油變性醇酸樹脂之初期光澤度隨油長漸減而提高 (Swaraj, 1985)，本試驗將其與胺基樹脂及硝化纖維素調配成 AA-NC semi-IPNs 時，仍然具有此種趨勢，由表 3 結果得知，在相同製備程序下，有以含短油型醇酸樹脂者光澤度最高、中油型者次之，而以長油型者最差之趨勢，如 SA、MA 及 LA 分別為 71、49 及 42。經過 20 回冷熱循環後，所有塗膜皆無異狀，光澤保留率均在 94% 以上，顯示塗膜耐久性甚為優良。在不黏著性方面，所有塗膜亦皆無紗布附著之痕跡，表示均具不黏著性。

不同製備程序 AA-NC semi-IPNs 之塗膜拉伸強度、拉伸強度、抗彎曲性及耐衝擊性等機械性質，如表 4 所示。不論含何種油長醇酸樹脂之塗膜拉伸強度均以 B 法者為最高，其次為組成分同時加入之 C 法者，而以 AA 與 NC 攪拌均勻後再加入酸催化劑之 A 法者為最低，例如 MB、MC 及 MA 分別為 495.4、421.8 及 384.5 kgf/cm²；在相同製備程序下，則以含中油型醇酸樹脂者最佳、長油型者次之，而以短

油型者最差。在塗膜破壞伸長率方面，隨著油長之差異，製備程序對破壞伸長率之影響亦不相同，例如含短、中油型醇酸樹脂者均以拉伸強度最低之 A 法，有最高之破壞伸長率，分別為 4.34 及 3.13%，而含長油型醇酸樹脂者則破壞伸長率與拉伸強度成正比，例如拉伸強度之大小依序為 B 法、C 法及 A 法之 404.5、390 及 349.4 kgf/cm²，而破壞伸長率則依序為 3.88、3.22 及 2.92%，此可能因 AA 與 NC 不同互穿程度所導致的結果。在塗膜抗彎曲性方面，所有塗膜在鋼軸直徑於 10 mm 時破裂，顯示可撓性不甚優良。硬槭木為試材之塗膜耐衝擊性中，含短油型醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs 衝擊高度皆為 5 cm，顯示製備程序對耐衝擊性並無影響，而含中油型與長油型醇酸樹脂者均以 B 法之耐衝擊性較佳，分別達 15 與 20 cm；此外，在相同製備程序下，有隨油長之增加而耐衝擊性愈佳的趨勢，例如 LB、MB 及 SB 分別為 20、15 及 5 cm。

不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗膜甲醛釋放量如表 5 所示。含短油型與中油型醇酸樹脂者之甲醛釋放量，均以 B 法者為最低，A

表 4. 不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗膜機械性質

Table 4. Mechanical properties of AA-NC semi-IPNs films with different manufacturing processes.

塗料代號	拉伸強度 (kgf/cm ²)	破壞伸長率 (%)	抗彎曲性 (mm)	耐衝擊性 (cm)
SA	203.9	4.34	>10	5
SB	371.9	3.40	>10	5
SC	274.3	3.05	>10	5
MA	384.5	3.13	>10	10
MB	495.4	2.75	>10	15
MC	421.8	3.12	>10	10
LA	349.4	2.92	>10	10
LB	404.5	3.88	>10	20
LC	390.7	3.22	>10	15

表 5. 不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗膜甲醛釋放量、耐光性及耐溶劑性

Table 5. Released formaldehyde, lightfastness and solvent resistance of AA-NC semi-IPNs films with different manufacturing processes.

塗料代號	甲醛釋放量 (ppm)	耐光性 ¹		耐溶劑性 ² (重量保留率%)
		ΔE^*	ΔYI	
SA	3.1	39.10	48.38	36.9
SB	2.9	39.66	52.12	27.4
SC	3.2	46.88	60.86	41.4
MA	3.7	43.58	54.66	54.2
MB	3.6	44.90	56.99	36.5
MC	4.0	46.32	58.20	57.6
LA	4.3	40.33	50.18	28.1
LB	4.7	41.18	53.91	26.4
LC	4.9	44.56	55.38	42.6

註：1.經碳弧光照射 100 hr

2.以醋酸乙酯浸漬 48 hr

法者次之，而以 C 法者為最高，但3種製備程序差異均不大，而含長油型醇酸樹脂者則依序為 A 法、B 法及 C 法。在相同製備程序下，甲醛釋放量以含短油型醇酸樹脂者為最低、中油型者次之，長油型者為最高。一般空氣中甲醛濃度達 0.8 ppm 即能感覺其臭味，5.0 ppm 則能感受到對喉嚨之刺激，15 ppm 則會使人咳嗽，超過 20 ppm 時，其刺激程度可達呼吸系統之深處（劉正宇，1993），而本試驗最低與最高之甲醛釋放量分別為 SB 之 2.9 ppm 與 LC 之 4.9 ppm，雖然初期均可感受到甲醛臭味，但不同製備程序之經時釋放量是否會顯著減少，值得進一步探討。

不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗膜耐光性如表 5 所示。比較含相同油長醇酸樹脂之塗膜，經碳弧光照射 100 h 後，色差值 (ΔE^*) 與黃色指數差值 (ΔYI) 均以 A 法製備者為最低，C 法者為最高，例如 SA、SB 及 SC 之 ΔE^* 值依序為 39.10、39.66 及 46.88，

而其 ΔYI 值則依序為 48.38、52.12 及 60.86。又在相同製備程序下， ΔE^* 與 ΔYI 值以含短油型醇酸樹脂者為最低、長油型者次之，而以中油型者為最高，例如 SB、LB 及 MB 之 ΔE^* 值依序為 39.66、41.18 及 44.90，顯示所有 AA-NC semi-IPNs 中，以含短油型醇酸樹脂且以 A 法製備者塗膜耐光性最佳。

在塗膜耐溶劑性方面，各種塗膜分別以易將線狀 NC 溶解的醋酸乙酯浸漬 48 h 後，其重量保留率如表 5 所示。根據前報（盧崑宗等，2003b）與本試驗相同組成之 AA 網狀塗膜，在相同溶劑及浸漬時間之塗膜重量保留率為 76.3%；AA 與 NC 以 25/75（重量比）摻合後，理論上，若 AA 與 NC 未互穿則 AA-NC semi-IPNs 塗膜重量保留率應 19.1% ($76.3 \times 25\%$)，而本試驗所有塗膜之重量保留率均高於此值，顯示所有塗膜之 AA 與 NC 彼此產生互穿作用，將線狀 NC 纏繞於 AA 之網狀結構中。又由表 5 之結果得知，在含相同

油長醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs 塗膜中，均以 C 法製備者之重量保留率最高，A 法者次之，而以 B 法者最低，顯示 C 法者有最佳的耐溶劑性。在相同製備程序下，塗膜耐溶劑性之優劣有依序為含中油型醇酸樹脂者、短油型及長油型者之趨勢，例如 MA、SA 及 LA 分別為 54.2、36.9 及 28.1%，顯示不論在何種製備程序下，以中油型醇酸樹脂調配之 AA，似乎更能和 NC 形成較為緻密互穿的塗膜。

(三) FT-IR 分析

根據前報（盧崑宗等，2003b）得知，以 A 法製備之含短油型醇酸樹脂 AA 與 NC 在摻合過程中，並無化學反應發生，兩者僅以物理性之纏繞互穿為主。但在相同 A 法製備程序下，含不同油長醇酸樹脂 AA-NC semi-IPNs 塗膜之 FT-IR 光譜如圖 1 所示，由圖譜可發現，含中油型與長油型者之特性吸收峰位置均與含

短油型者相近，且無新吸收峰出現，顯示 AA-NC semi-IPNs 並無因油長的不同而使組成分間有其他新的化學反應發生，亦即中油型與長油型者之 AA 與 NC 互穿，仍以物理性之纏繞為主。在含相同油長醇酸樹脂下，不同製備程序 AA-NC semi-IPNs 之 FT-IR 光譜，分別如圖 2、圖 3 及圖 4 所示。從圖中可以發現，不論含何種油長的醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs，A 法、B 法及 C 法之各特性吸收峰均極為一致，顯示不論何種製備程序，AA 與 NC 並無其他不同反應發生，且均以物理性之纏繞互穿為主。

四、結論

本試驗以 2 種連續式（A 法與 B 法）及 1 種同步式（C 法）聚合反應製備含不同油長醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs 木器塗料，探討製

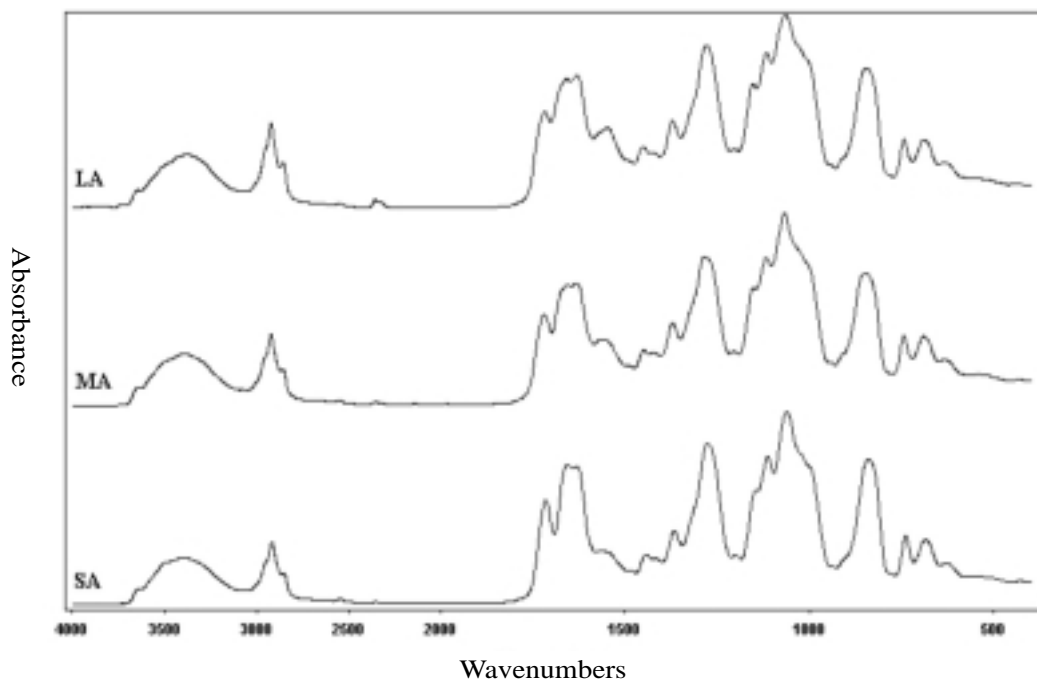


圖 1. 以 A 法製備含不同油長醇酸樹脂之 AA-NC semi-IPNs 塗膜紅外線光譜圖

Fig. 1. IR spectra of AA-NC semi-IPNs films with manufacturing process A.

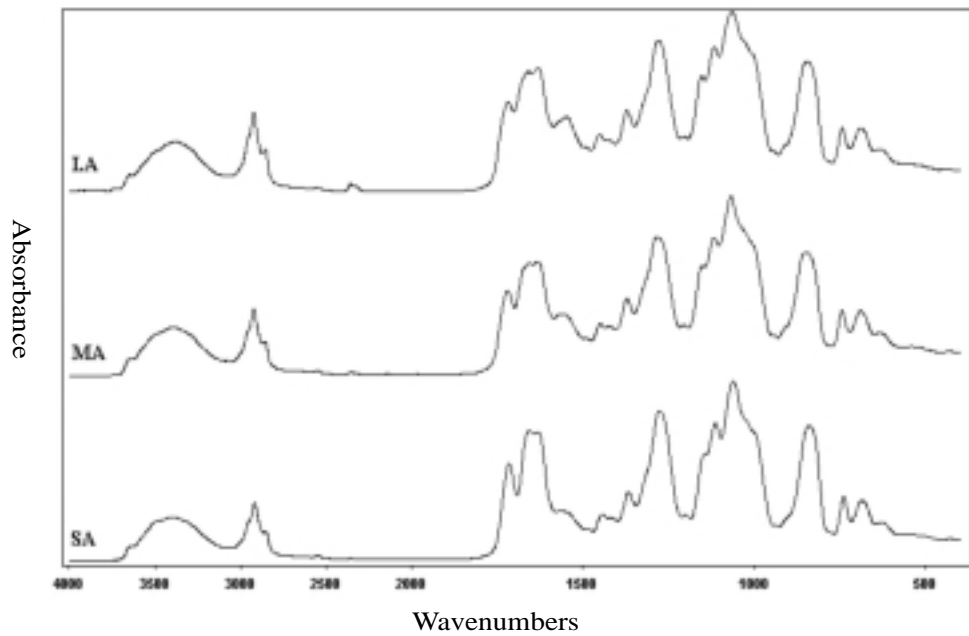


圖 2. 不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗膜紅外線光譜圖 (短油型醇酸樹脂)

Fig. 2. IR spectra of AA-NC semi-IPNs films with different manufacturing processes (short-oil modified alkyd resin).

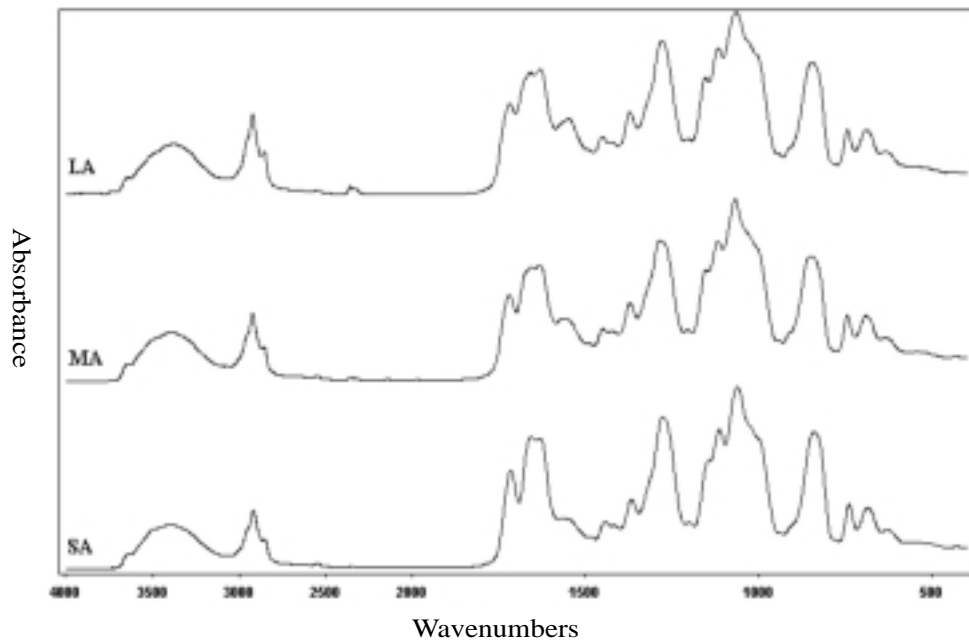


圖 3. 不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗膜紅外線光譜圖 (中油型醇酸樹脂)

Fig. 3. IR spectra of AA-NC semi-IPNs films with different manufacturing processes (medium-oil modified alkyd resin).

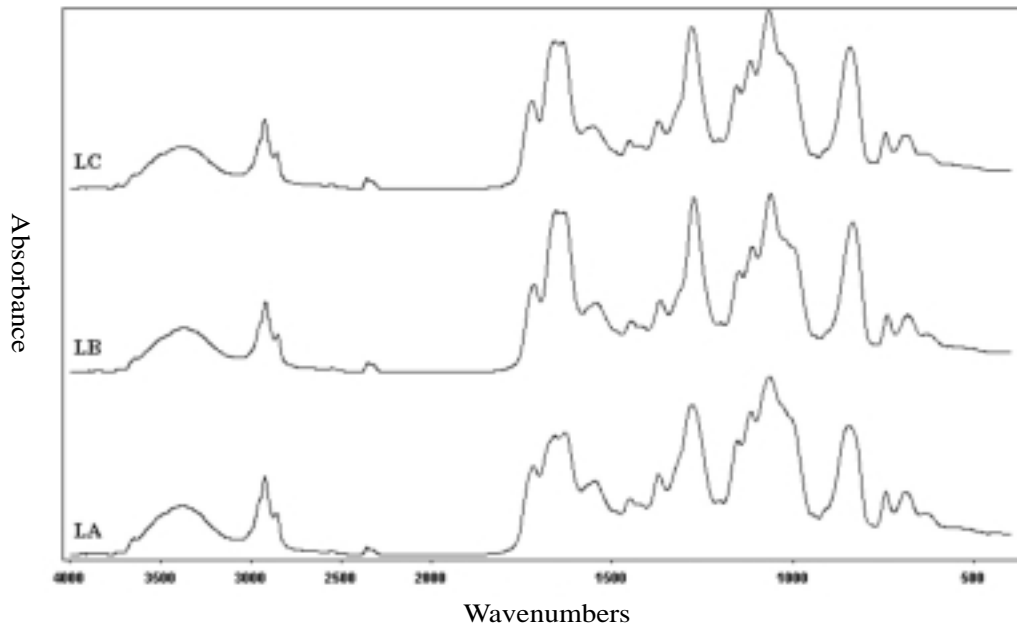


圖 4. 不同製備程序之 AA-NC semi-IPNs 塗膜紅外線光譜圖 (長油型醇酸樹脂)

Fig. 4. IR spectra of AA-NC semi-IPNs films with different manufacturing processes (long-oil modified alkyd resin).

備程序對塗料與塗膜性質之影響，試驗結果獲得以下六點結論。

1. 本試驗所製備的所有 AA-NC semi-IPNs，在常溫下均可快速乾燥，可使用時間均在 30 天以上，可配合實際之木材塗裝作業。
2. 含相同油長醇酸樹脂 AA-NC semi-IPNs 之塗膜附著性、冷熱循環之耐久性、不黏著性及抗彎曲性等，不論何種製備程序者均相同。經由溶劑抽出與 FT-IR 分析，所有塗膜之 AA 與 NC 並無其他化學反應發生，且均以物理性之纏繞互穿為主。
3. 含短油型醇酸樹脂 AA-NC semi-IPNs 之塗膜硬度、耐光性及破壞伸長率等以 A 法製備者為最佳；耐磨耗性、光澤度、拉伸強度及甲醛釋放量等以 B 法者最為優良；耐溶劑性則以 C 法者為最佳。
4. 含中油型醇酸樹脂 AA-NC semi-IPNs 之塗膜破壞伸長率與耐光性以 A 法製備者為最佳；耐磨耗性、拉伸強度、耐衝擊性及甲醛釋放量等以 B 法最為優良；塗膜硬度、光澤度及耐溶劑性則以 C 法者為最佳。
5. 含長油型醇酸樹脂 AA-NC semi-IPNs 之塗膜甲醛釋放量與耐光性等以 A 法製備者為最佳；耐磨耗性、光澤度、拉伸強度、破壞伸長率及耐衝擊性以 B 法者最為優良；塗膜硬度與耐溶劑性則以 C 法者為最佳。
6. 綜合以上塗料與塗膜性質分析結果，所有塗料中以中油型醇酸樹脂與胺基樹脂混合後，再加入對甲苯磺酸，使形成 AA 網狀塗膜後，再摻合 NC (即 B 法) 所製備之 AA-NC semi-IPNs，其塗料性質能配合塗裝作業流程，而各種塗膜性質也最為均衡，適用為木器塗料。

五、參考文獻

- 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。115-123 頁。
- 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 (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。
- 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特性。林業研究季刊 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 22(1)：53-62。
- 盧崑宗、劉正字、林士棉 (2003c) AA-NC Semi-IPNs木器塗料-AA/NC 組成對塗料與塗膜性質之影響(II)。林業研究季刊 25(2)：55-64。
- Derrough, S.N., C. Rouf, J.M. Widmair and G.C. Meyer (1993) Investigations for obtaining semi-interpenetrating polymer networks based on monomers of different reactivity toward radicals. *J. Appl. Polym. Sci.* 48:1183-1188.
- Hourston, D.J. and M.G. Huson (1992) Semi- and fully interpenetrating polymer networks based on polyurethane-polyacrylate systems. XI. The influence of polymerization temperature on morphology and properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 45:1753-1762.
- Hur, T., J.A. Manson and R.W. Hertzberg (1990) Fatigue behavior of acrylic interpenetrating polymer networks. II. *J. Appl. Polym. Sci.* 39:1933-1947.
- Lu, K. T., C. T. Liu and S. M. Lin (2004) The effect of alkyd resins on the properties of AA-NC Semi-IPNs as binders in wood finish. *J. Appl. Polym. Sci.* ID.14409, accepted and in print.
- Prez, F.D. and E.J. Goethals (1995) "Compatibilizing effect" in interpenetrating polymer networks. *Macromol. Chem. Phys.* 196:903-914.
- Sheu, H.R., M.S. El-Asser and J. W. Vanderhoff (1990) Phase separation in polystyrene latex interpenetrating polymer networks. *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.* 28:629-651.
- Sperling, L. H. and V. Mishra (1996) The current status of interpenetrating polymer networks. *Polym. Advan. Technol.* 7:197-208.
- Swaraj, P. (1985) *Surface Coatings- Science and Technology*, Chap. 2 Industrial Resins. John Wiley & Sons, New York, 95 pp.