

研究報告

蓖麻油變性醇酸樹脂之油長與聚異氰酸酯種類樹脂性 對 PU 質之影響¹

盧崑宗² 林詩翎²

【摘要】本研究係探討蓖麻油變性醇酸樹脂之合成與性質，並以其為主劑，而以聚異氰酸酯為硬化劑，組成聚胺基甲酸酯 (PU)，分析不同主劑與硬化劑對 PU 物性之影響。醇酸樹脂係由蓖麻油、鄰苯二甲酸酐及丙三醇等依不同油長之短、中及長油性比例，以酯交換法合成。聚異氰酸酯分別採用芳香族 (PTDI, PMDI) 與脂肪族 (PIPDI, PHDI) 等四種。PU 樹脂則依 $NCO/(OH+COOH)=1.2$ 莫耳比調配而成。試驗結果得知，合成蓖麻油變性醇酸樹脂時，多元酸 (鄰苯二甲酸酐) 需採用分二段加入方式，以避免反應過快而使樹脂膠化，合成反應約在 2.6 h 內即可完成；又樹脂之反應率、平均聚合度、重量平均分子量及黏度均以短油型醇酸樹脂者為最高。不同油長醇酸樹脂為主劑之 PU 樹脂中，以短油性者 (S-PTDI) 具最高之塗膜拉伸強度，蓖麻油者 (C-PTDI) 則最具有韌性，而塗膜耐熱性則以中油性者 (M-PTDI) 為最佳。不同聚異氰酸酯為硬化劑之 PU 樹脂中，以芳香族二苯基甲烷二異氰酸酯之衍生物 (PMDI) 調配者 (S-PMDI) 具最高之塗膜拉伸強度，而以脂肪族六亞甲基二異氰酸酯之三量體 (PHDI) 調配者 (S-PHDI) 則具最大塗膜破壞伸長率及最佳的塗膜耐熱性。

【關鍵字】蓖麻油、油長、醇酸樹脂、聚異氰酸酯、聚胺基甲酸酯

Research paper

Effects of Oil Length of Alkyd Resins and Polyisocyanates on the Properties of Polyurethane Resins¹

Kun-Tsung Lu² Shih-Ling Lin²

【Abstract】The objective of this study is to investigate the effect of the various oil length of castor oil-modified alkyd resins as polyol and polyisocyanates as hardener on the physical properties of polyurethane resins (PU). The properties of three grades of alkyd resins means short, medium, and long

1.本研究為國科會 93 年度專題研究計畫 (NSC 93-2313-B-005-062) 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 93-2313-B-005-062)

2.國立中興大學森林系 副教授 (通訊作者)、碩士

Associate Professor (Corresponding Author), Master, Department of Forestry, National Chung-Hsing University, Taichung, Taiwan.

oil length alkyd resins based on castor oil, phthalic anhydride, and glycerol, employing transesterification method were also examined. Four kinds of polyisocyanates such as aromatic hardeners (PTDI and PMDI) and aliphatic hardeners (PIPDI and PHDI) were used. The PU resins were prepared from combined polyol with hardener by the molar ratio of NCO/OH+COOH of 1.2. The results indicated that the synthesis of castor oil-modified alkyd resins must be done by adding phthalic anhydride in twice to avoid the alkyd resins gelled and the reaction had finished within 2.6 h. Among the alkyd resins, the short-oil one had the highest extent of reaction, average degree of polymerization, weight molecular weight, and viscosity. The short-oil based PU resin (S-PTDI) had the highest tensile strength and the castor based one (C-PTDI) had the best toughness of film, while, the medium-oil based PU resin had the highest thermal stability. Among the PU resins containing different polyisocyanates, the aromatic hardener derived from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (PMDI) based one (S-PMDI) had the highest tensile strength and the PHDI, which derived from hexamethylene diisocyanate, based PU resin (S-PHDI) had the best elongation at break and thermal stability.

【Key words】 Castor oil, Oil length, Alkyd resin, Polyisocyanate, Polyurethane.

一、前言

聚胺基甲酸酯 (Polyurethane, PU) 係指含有異氰酸酯基 (-NCO) 的異氰酸酯 (Isocyanate) 與含羥基 (-OH) 的多羥基樹脂 (Polyol) , 行加成作用而得具胺酯結合 (Urethane bonding, -NHCOO-) 之高分子的總稱, 由於其塗膜具有優良之附著性、韌性、耐化學藥品性且可在常溫下行架橋作用而硬化, 故為近年來廣泛使用之高性能樹脂, 其中二液型 PU 樹脂是將主劑 (多羥基樹脂) 與硬化劑 (異氰酸酯) 或催化劑在使用時依一定比例混合而成, 又隨著主劑或硬化劑的種類不同, 由兩者調配而成 PU 之性能互異, 故可依所需求之特性, 而將各種主劑與硬化劑或催化劑加以組合應用。

醇酸樹脂 (Alkyd resins) 即為多元醇與多元酸行縮合反應而成之聚合物, 若將各種動植物油導入加以變性, 則稱為油變性醇酸樹脂 (Oil-modified alkyd resins) , 其性能優異且價格低廉富經濟性, 將植物油導入醇酸樹脂中, 可增加其光澤度及軟韌性, 故將具再生性質的天然植物油經由與甘油等多元醇先行酯交換 (Transesterification) 反應而生成甘油酯 (Glyceride) 後, 再與鄰苯二甲酸酐等多元酸行

酯化反應而得之醇酸樹脂, 在石油資源日漸枯竭而價昂的今日, 更顯現其重要性, 又經由改變植物油、多元醇及多元酸之比例, 可使醇酸樹脂富含羥基, 因此可作為二液型 PU 樹脂之主劑。

在眾多的天然油脂中, 蓖麻油 (Castor oil) 是天然產含蓖麻油酸 (Ricinoleic acid) 之三甘油酯, 因含有羥基及不飽和雙鍵 (Derksen *et al.*, 1996) , 從天然再生資源及化學變性之觀點而言, 蓖麻油是一種可以廣泛利用的多羥基化合物, 以蓖麻油為基質而合成之 PU 樹脂已被廣泛加以研究及利用, 雖然其如同一般 PU 樹脂具有優良的塗膜性能, 但因具長鏈脂肪酸的結構而使強度仍顯不足 (盧崑宗、劉正字, 1997) ; 因此, 本研究亦以蓖麻油為基質, 進一步合成蓖麻油變性醇酸樹脂, 探討其應用於 PU 樹脂之可行性。

植物油在醇酸樹脂中所佔百分率之多寡稱之為油長 (Oil length, OL) , 一般可分為長油 (Long-oil) 、中油 (Medium-oil) 及短油 (Short-oil) 等三種。長油性者表示醇酸樹脂中含油量 60% 以上, 中油性者約 45-60%, 而短油性者則在 45% 以下。當含油量增加, 有助於醇酸樹脂的流展性、刷塗作業性及顏料混合性, 但

也容易發生垂流現象；而當含油量減少時，可以增加醇酸樹脂的黏度、塗膜硬度及光澤保持性 (盧崑宗、劉正字，2001)。又異氰酸酯的種類亦會影響 PU 樹脂的物性 (Javni *et al.*, 2003)，常用之異氰酸酯有芳香族及脂肪族兩大類，常用之芳香族異氰酸酯有甲苯二異氰酸酯 (Toluene diisocyanate, TDI) 及二苯基甲烷二異氰酸酯 (4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI)，因其苯環結構具有電子吸引力，故反應較脂肪族聚異氰酸酯快速且可得較剛硬的塗膜，但亦易受紫外光照射產生醌亞胺 (Quinone imide) 或偶氮衍生物 (Color azo compound) 而黃變 (張上鎮、周伯隆，1995)。而脂肪族聚異氰酸酯常使用者有異佛爾酮二異氰酸酯 (Isophorone diisocyanate, IPDI) 及六亞甲基二異氰酸酯 (Hexamethylene diisocyanate, HDI)，反應性較芳香族者為低且塗膜較為軟韌，但因不易黃變，在 PU 樹脂之領域亦漸受重視。

一般 PU 樹脂工業上所使用的異氰酸酯硬化劑，多以含有兩個-NCO 基之二異氰酸酯 (Diisocyanate) 單體為主，但由於其分子量小，蒸氣壓高，毒性亦較大，為提高塗膜物性及降低毒性問題，可藉由 (1) 將二異氰酸酯單體與多元醇反應而得加成物 (Adduct) 衍生物，(2) 將二異氰酸酯單體與水反應製得縮二脲型 (Biuret) 衍生物，(3) 將二異氰酸酯單體行三聚化反應製得環化之量化型 (Isocyanurate) 衍生物，(4) 將二異氰酸酯單體與植物油或低分子量醇酸樹脂反應製得預聚合體等方法，而將異氰酸酯單體高分子化，所得產物稱為聚異氰酸酯 (Polyisocyanate) (陳彥豪，2000；盛茂桂、鄭桂琴，2001；盧崑宗、劉正字，2002)。本研究除探討不同油長蓖麻油變性醇酸樹脂之合成外，亦分析以不同油長醇酸樹脂為主劑及以不同芳香族與脂肪族聚異氰酸酯為硬化劑，對所調配成 PU 樹脂物性之影響。

二、材料與方法

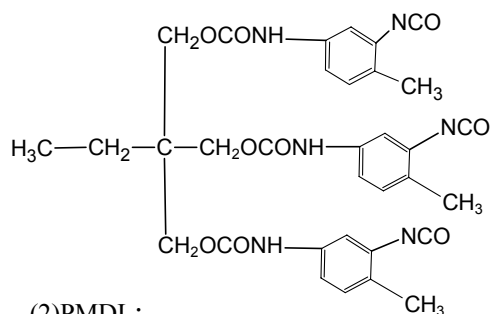
(一)試驗材料

1. 蓖麻油變性醇酸樹脂：吹製型蓖麻油 (Blown castor oil，碘價：76，羥價：153，酸價：3.0，皂化價：188，以上性質由實驗室自行測定，德謙公司製造)、丙三醇 (Glycerin)、鄰苯二甲酸酐 (Phthalic anhydride)、氧化鉛 (Litharge)、二甲苯 (Xylene)。

2. 聚異氰酸酯

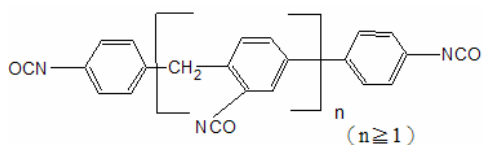
(1) PTDI :

係 2,4-甲苯二異氰酸酯 (2,4-TDI) 與三甲醇基丙烷 (Trimethylol propane) 之反應生成物，固形分 75±1%，黏度 2000±500 cps (25°C)，NCO 基含量 13.47% (由實驗室自行測定)，購自安鋒公司，構造式如下：



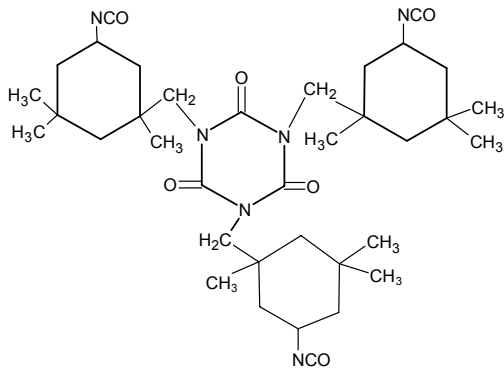
(2) PMDI :

係二苯基甲烷二異氰酸酯 (MDI) 之衍生物，固形分 75±1%，黏度 1200±300 cps (25°C)，NCO 基含量 10.40% (由實驗室自行測定)，安鋒公司產品，構造式如下：



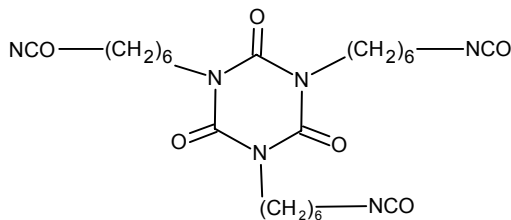
(3) PIPDI :

係異佛爾酮二異氰酸酯 (IPDI) 之三量體，固形分 70±1%，黏度 2000±500 cps (25°C)，NCO 基含量 12.59% (由實驗室自行測定)，購自安鋒公司，構造式如下：



(4) PHDI :

係六亞甲基二異氰酸酯 (HDI) 之三量體，固形分 $75 \pm 1\%$ ，黏度 2500 ± 500 cps (25°C)，NCO 基含量 22.62% (由實驗室自行測定)，安鋒公司產品，構造式如下：



3. 二月桂酸二丁基錫 (Dibutyl tin dilaurate, DBTDL)：油狀液體，四價二有機錫 (Tetravalent diorganotin) 化合物，為 PU 之催化劑，比重 1.05，黏度 41 cps (25°C)，酸價 176，全錫含量 18.0%，沸點 200°C ，凝固點 18°C ，閃燃點 235°C ，化學式為 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$ ，購自德謙公司。
4. PU 混合溶劑：由乙酸乙酯：甲苯：乙酸丁酯：二甲苯：甲乙酮 = 10：35：25：20：10 (體積比) 混合而成，以上溶劑皆為試藥級。

(二) 試驗方法

1. 不同油長醇酸樹脂主劑之 PU 樹脂

(1) 醇酸樹脂之合成：

本研究依短油、中油及長油性醇酸樹脂之丙三醇與鄰苯二甲酸酐之 OH/COOH 莫耳比分別定為 1.3/1、1.25/1 及 1.1/1；而油長依短油性、中油性及長油性，分別

定為 40、50 及 60%，各種油長之原料配合量如表 1 所示。

於 1000 mL 之四口圓底燒瓶裝上攪拌器、冷凝管、祛水器及溫度計，將如表 1 計算量的吹製型蓖麻油，通入氮氣，一邊攪拌並在 1 h 左右緩緩加熱至 $200\text{--}210^\circ\text{C}$ ，再加入氧化鉛，隨後慢慢加入 1/2 計算量的丙三醇，在 $200\text{--}210^\circ\text{C}$ 下反應直至一體積反應物能溶於三體積甲醇為止，再降低溫度至 180°C 後，加入 1/2 計算量的鄰苯二甲酸酐及二甲苯，繼續加熱至 $200\text{--}210^\circ\text{C}$ (約 0.5 h 完成)，之後再加入剩下的 1/2 計算量的丙三醇 (約 0.5 h 完成)，接著再加入剩下的 1/2 計算量的鄰苯二甲酸酐及二甲苯，繼續加熱至 $200\text{--}210^\circ\text{C}$ (約 0.5 h 完成)，將水餾出並每隔 0.5 h 測定酸價，當酸價低於 20 時再加入 100 g 二甲苯，最後當酸價達 15 左右時降低溫度至 140°C ，維持 0.5 h，然後使其自然冷卻後即得，反應過程中攪拌機的轉速皆固定為 400 rpm。

(2) 醇酸樹脂之性質分析

a. 反應率 (Extent of reaction, P)：利用油變性醇酸樹脂反應過程中酸價的變化計算之，其計算公式如下 (Bobalek *et al.*, 1964)：

$$P = (C_0 - C_t) / C_0$$

式中 C_0 為反應物初始之酸價， C_t 為反應 t 時間後的酸價。

b. 平均聚合度 (Average degree of polymerization, DP)：根據反應率 P 計算之，其計算公式如下所示：

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

表 1. 不同油長之蓖麻油變性醇酸樹脂之配方

Table 1. Formulation of castor oil modified alkyd resins with different oil length.

Raw material	Formulation (g)		
	Short-oil	Medium-oil	Long-oil
Blown castor oil	140	207	296
Phthalic anhydride	148	148	148
Glycerin	79.8	76.8	67.6
Xylene ^a	37.0	43.0	51.0
Litharge ^b	0.042	0.062	0.089

a : The quantity of xylene to be added is 10% of the total masses of blown castor oil, phthalic anhydride and glycerin (by wt.).

b : The mass of litharge based on blown castor oil is 0.03%(by wt.).

c. 分子量 (Molecular weight) : 以膠體滲透層析儀 (Gel permeation chromatography, GPC ; Hitachi, D-2520) 測定之, 並求得數量平均分子量 (Number average molecular weight, Mn) 、重量平均分子量 (Weight average molecular weight, Mw) 以及分子量分佈度 (Molecular weight polydispersity, Q) 。

d. 黏度 (Viscosity) : 在 27°C 下, 以單一圓筒迴轉式黏度測定儀 (Brookfield-LVF) 測定之, 單位為 cps 。

e. 羥價 (Hydroxyl number) : 以醋酸酐/吡啶法測定之。

(3) PU 樹脂之調配 :

本單元之聚異氰酸酯硬化劑採用芳香族之 PTDI, 依 NCO / (OH + COOH) 之莫耳比 1.2, 將計算量之 PTDI 分別和各種油長醇酸樹脂及純蓖麻油混合後, 添加依混合樹脂重量比為 0.1% 之 DBTDL, 充分攪拌混合後, 添加適量 PU 混合溶劑, 並以 #4 號福特杯將黏度調整至 12 sec。其中, 以蓖麻油調配之 PU 簡稱為 C-PTDI, 以短油性、中油性及長油性醇酸樹脂調配之 PU, 分別簡稱為 S-PTDI、M-PTDI 及

L-PTDI。

(4) PU 樹脂之性質分析

a. 拉伸強度與破壞伸長率 : 將塗佈於離形紙上之 PU 樹脂薄膜撕離, 根據 ASTM D638 規格材切成試片, 測量膜厚後, 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, 夾具間距 40 mm, 每一條件取 5 片試片測定, 再平均之, 拉伸強度計算公式如下 :

$$\text{拉伸強度 (kgf/cm}^2\text{)} = \frac{\text{破壞載重 (kgf)}}{\text{截面積 (cm}^2\text{)}}$$

並於塗膜破壞的瞬間紀錄伸長量, 破壞伸長率計算公式如下 :

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

b. 耐溶劑性 : 取 PU 樹脂塗膜單離薄膜裁切成約 25 mm×100 mm 之規格, 並精稱其重量。將其分別置於 250 mL 之燒杯, 再各加入 100 mL 之混合溶劑〔乙酸乙酯 : 丙酮 = 1 : 1 (體積比)〕, 並以封口膜及鋁箔紙密封之, 經浸漬 48 h 後, 取

出未溶解之塗膜，置於 80°C 之烘箱中 24 h，使溶劑完全揮發後再稱重，並計算重量保留率，計算公式如下：

$$\text{重量保留率 (\%)} = \frac{\text{溶劑浸漬後塗膜絕乾重 (g)}}{\text{塗膜原重 (g)}} \times 100$$

c. 熱重量分析 (Thermogravimetric analysis, TGA)：將塗佈於離形紙上之 PU 樹脂塗膜撕離，取約 5g 裁切面積約 5 mm² 之塗膜，置於白金坩鍋中，使其充分接觸底部並分散均勻，再稱重之，以熱重量分析儀 (Perkin-Elmer Thermogravimetric Analyzer Pyris 1)，在氮氣環境下，分析塗膜熱裂解之重量變化情形，溫度範圍從 50~700°C，升溫速度 20°C/min。

2. 不同聚異氰酸酯硬化劑之 PU 樹脂

(1) PU 樹脂之調配：

本單元以短油性醇酸樹脂為主劑，依 NCO / (OH+COOH) 之莫耳比 1.2，將計算量之短油性醇酸樹脂分別和芳香族 PTDI、PMDI 及脂肪族 PIPDI、PHDI 等聚異氰酸酯硬化劑混合後，添加依混合樹脂重量比為 0.1% 之 DBTDL，充分攪拌混合後，添加適量 PU 混合溶劑，並以 #4 號福特杯將黏度調整至 12 sec。

(2) PU 樹脂之性質分析：

包括拉伸強度、破壞伸長率、耐溶劑性及 TGA 等，分析同前所述。

三、結果與討論

(一) 不同油長醇酸樹脂及其所製成之 PU 樹脂

1. 不同油長醇酸樹脂之合成與性質

蓖麻油變性醇酸樹脂之合成法，係將蓖麻油先行加熱，待加入氧化鉛後，再添加丙三醇，使蓖麻油與丙三醇進行酯交換反應而形成甘油酯之後，再加入鄰苯二甲酸酐進行酯化反應，直至酸價降至 15 左右時終止反應，反應中添加溶劑二甲苯除了具有降低黏度功用外，亦可藉共沸作用將縮合水移出。本研究合成醇

酸樹脂時，在加入鄰苯二甲酸酐進行酯化反應階段，因反應過於急速而使樹脂產生膠化，不論短、中、長油型者皆為如此，經多次試驗結果，最後採用分二次加入鄰苯二甲酸酐方式，得以穩定合成蓖麻油變性醇酸樹脂。Thames 等人 (1997) 亦在以含有羥基之 African lesquerella oil 合成油變性醇酸樹脂之研究中表示，若在反應過程中分次加入鄰苯二甲酸酐，則可減緩醇酸樹脂的酯化反應速率，避免樹脂膠化，本研究亦得以驗證。

不同油長之短、中及長油性醇酸樹脂合成時之酸價經時變化如圖 1 所示。反應初期之 40 min 內酸價降低快速，之後的酸價降低則相當緩慢，此為甘油酯中的一級羥基與二級羥基反應性不同所致，一級羥基反應性遠比二級羥基者為高，在反應初期大多為一級羥基與多元醇的反應，故反應初期酸價快速降低，而在反應後期大多為二級羥基與多元醇的反應，酸價降低則相當緩慢 (Aigbodion and Okieimen, 2001)。短、中及長油性醇酸樹脂酸價降至 15 所需時間分別為 2.6、2.0 及 2.4 h，經本研究得知蓖麻油變性醇酸樹脂的合成時間相當短，約為其他油脂合成醇酸樹脂之一半，例如，盧崑宗等人 (2003) 以大豆油製作長油性醇酸樹脂需要 4.5 h，又陳淑鳳 (1991) 分別以蓖麻油與大豆油製作油變性醇酸樹脂的研究中，亦顯示以蓖麻油合成者約 3 h 即可完成，而以大豆油合成者則需長達 6 h。

利用酯化反應過程中酸價變化來計算反應率及平均聚合度，結果如表 2 所示。蓖麻油含量越低，反應率越高，短油性者為 84.9%，中油性及長油性者則分別為 83.3 及 78.0%；而平均聚合度亦隨油長之增加而降低，短、中及長油性者分別為 6.62、6.00 及 4.54，此係油長越短，相對丙三醇含量愈多，又所生成之單甘油酯 (Monoglyceride) 或雙甘油酯 (Diglyceride) 中的一級羥基含量愈高，相對與鄰苯二甲酸酐的反應性越高所致。

各種油長醇酸樹脂之分子量分佈圖如圖 2

所示，其中分子量約為 1000 左右者，應為未反應完全之蓖麻油，若將所有組成一起計算，其重量平均分子量 (Mw)、數量平均分子量 (Mn) 及分子量分佈度 (Q) 列於表 2 中。Mw 以短油性者為最高達 4,255，依序為中油性及長油性者，分別為 3,820 及 3,162；又分子量的分佈度以中油性者 2.28 為最狹窄，長油性者次之，而短油性者則有較大的分子量分佈範圍。影響聚合物黏度的因素相當複雜，但一般而言，主要受分子量影響較大 (洪嘯吟、馮漢

保，2000)，由表 2 可得知，油長越短者黏度越高，短、中及長油性者分別為 75,667、33,625 及 23,325 cps，又黏度與 DP 及 Mw 是正相關，亦即 DP 愈高 Mw 也越大，黏度亦隨之增加。綜合以上結果得知，各種油長之醇酸樹脂之反應率、平均聚合度、重量平均分子量及黏度均以短油性醇酸樹脂為最高。此外，三種醇酸樹脂之羥價，短、中油性及長油性者分別為 136、110 及 162，以長油性者為最高。

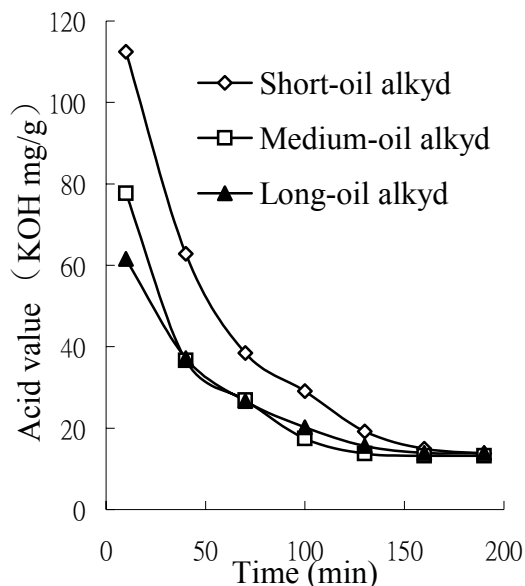


圖 1. 不同油長蓖麻油變性醇酸樹脂合成時之酸價經時變化

Fig. 1. Changes in acid values versus reaction time for various oil length of castor oil modified alkyd resins.

表 2. 不同油長蓖麻油變性醇酸樹脂之基本性質

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

Property	Short-oil	Medium-oil	Long-oil
	alkyd	alkyd	alkyd
Extent of reaction (P) (%)	84.9	83.3	78.0
Average degree of polymerization (DP)	6.62	6.00	4.54
Weight average molecular weight (Mw)	4,255	3,820	3,162
Number average molecular weight (Mn)	1,646	1,672	1,376
Molecular weight polydispersity (Q)	2.59	2.28	2.30
Viscosity (cps) ^a (27 °C)	75,667	33,625	23,325
Hydroxyl number	136	110	162
Acid number	15	15	15

a: The solid content of alkyd resin was adjusted to 70% for viscosity test.

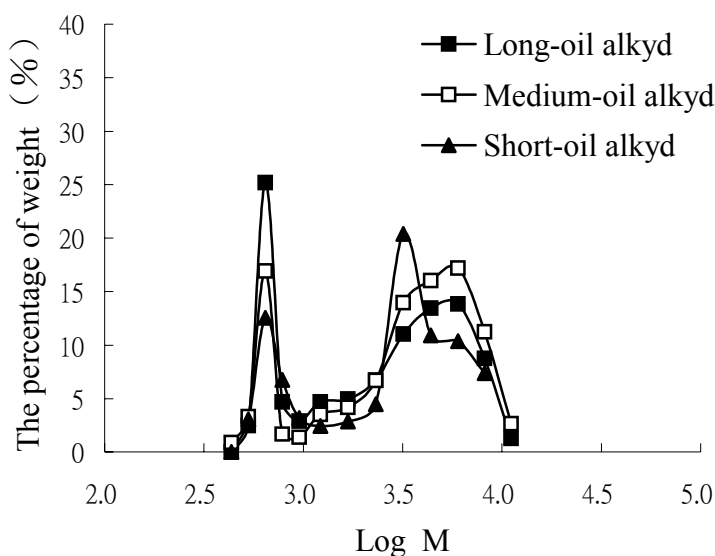


圖 2. 不同油長蓖麻油變性醇酸樹脂之 GPC 分析圖

Fig. 2. GPC analysis of castor oil modified alkyd resins with various oil length.

2. PU 樹脂之塗膜性質

(1) 拉伸強度與耐溶劑性

以純蓖麻油與短、中及長油性之蓖麻油變性醇酸樹脂和 PTDI 調配之 PU 樹

脂，分別以 C-PTDI 與 S-PTDI、M-PTDI 及 L-PTDI 表示之。各種 PU 塗膜之拉伸強度及破壞伸長率，如表 3 所示。塗膜拉伸強度以短油性 S-PTDI 為最高，可達

410 kgf/cm²，而以蓖麻油 C-PTDI 者為最低，僅 139 kgf/cm²，而破壞伸長率則為相反，以 C-PTDI 之 108.42% 為最高，其次依序為 L-PTDI、M-PTDI 及 S-PTDI，其值分別為 19.3、16.3 及 9.7%，由此結果顯示 C-PTDI 是一軟韌的塗膜，而由蓖麻油變性醇酸樹脂調配之 PU 的塗膜破壞伸長率隨油長之增加而提高，顯示油含量愈高者，塗膜韌性增加，又由結果得知，短油性之 S-PTDI 較其他 PU 樹脂是一較強而脆的塗膜。各種油長之油變性醇酸樹脂調配之 PU 相較於純蓖麻油之 C-PTDI，其拉伸強度均大幅增加，而破壞伸長率卻大幅降低，此應為醇酸樹脂中導入鄰苯二甲酸酐的苯環結構，造成塗膜較為脆硬的性質所致，又短油型醇酸樹脂具較高之分子量與聚合度，相對含有較高的苯環結構，因此可使 S-PTDI 具有較高的塗膜強度。又將各種 PU 之單離塗膜浸漬於醋酸乙酯與丙酮之混合溶劑後，重量保留率如表 3 所示，其中以 C-PTDI 塗膜重量保留率最高，可達 93.6%，顯示較低分子量的蓖麻油可以充分和聚異氰酸酯 PTDI

反應，而三種油長 PU 者則差異不大，然均高於 91% 以上水準，亦顯示三種油長之醇酸樹脂與 PTDI 仍有良好的反應性。

(2)熱重量分析 (TGA)

各種 PU 塗膜之熱重損失曲線 (TG) 如圖 3 所示，再將熱重損失百分比整理如表 4 所示。由圖 3 可看出四種 PU 樹脂均於約 290°C 左右，塗膜開始降解，重量迅速下降；Coutinho and Delpech (2000) 以 PPG (Polypropylene glycol)、DMPA (Dimethylolpropionic) 及 HMDI (Hydrogenated 4,4-diphenylmethane diisocyanate) 合成 PU，並進行熱重分析，發現約在 300°C 左右為 PU 硬段之胺酯結合 (Urethane bonding) 或尿素結合 (Urea bonding) 之降解，本研究結果應與此相類似。起始之熱穩定性以蓖麻油者 (C-PTDI) > 中油性者 (M-PTDI) > 長油性者 (L-PTDI) > 短油性者 (S-PTDI)，顯示低分子量的蓖麻油可以充分和聚異氰酸酯反應，其胺酯結合部分熱穩定性較高，此與 C-PTDI 耐溶劑性最佳之結果 (表 3) 相同。

表 3. 不同油長醇酸樹脂 PU 塗膜膜拉伸強度、破壞伸長率及重量保留率

Table 3. Tensile strength, elongation at break and weight retention of polyurethane films containing various oil length alkyds.

PU resin	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation at break (%)	Weight retention (%)
C-PTDI	139	108.4	93.6
S-PTDI	410	9.7	91.3
M-PTDI	308	16.3	91.1
L-PTDI	386	19.3	91.1

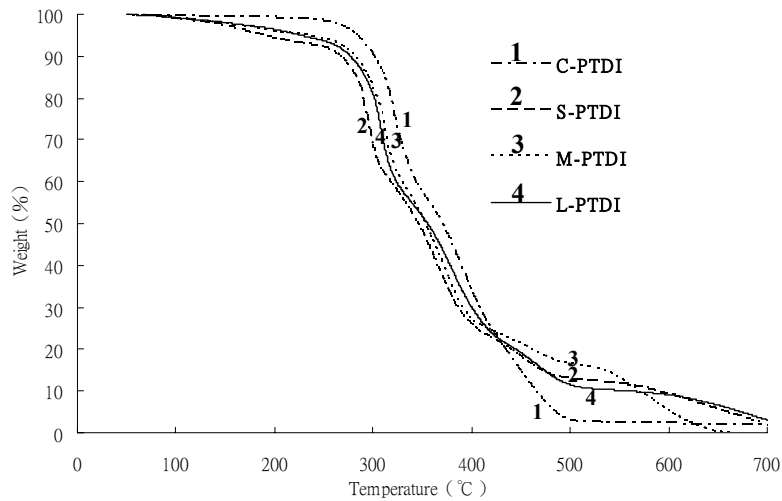


圖 3. 不同油長醇酸樹脂 PU 塗膜之熱重損失曲線

Fig. 3. TGA curves of polyurethane films containing various oil length alkyds.

各種 PU 薄膜之導數熱重損失曲線 (DTG) 如圖 4 所示。由圖 4 中可看出蓖麻油者 (C-PTDI)、短油性者 (S-PTDI) 及長油性者 (L-PTDI) 均有三個明顯的降解峰，而中油性 (M-PTDI) 則有四個，若 PU 中軟鏈段愈長則熱重損失曲線愈形複雜 (Coutinho *et al.*, 2003)，顯示本研究中以 M-PTDI 之結構最為複雜；又第一個降解峰皆出現在約 300°C 處，以蓖麻油者 (C-PTDI) 向右偏移最為明顯，顯示 PU 起始之熱穩定性以蓖麻油者為最佳，出

現在約 370°C 處，此應為小分子多羥基樹脂之降解，而在 400-450°C 處為大分子多羥基樹脂之降解 (Desai *et al.*, 2000)，即為 PU 完全降解之溫度，但是中油性者 (M-PTDI) 在約 550°C 處有第四個明顯之降解峰出現，顯示 M-PTDI 完全降解之溫度更高。又若以 450°C 熱重損失加以比較 (如表 4)，C-PTDI、S-PTDI、M-PTDI 及 L-PTDI 分別為 85、82、78 及 81%，顯示在各種 PU 樹脂中，以中油性者 (M-PTDI) 之熱穩定性最佳。

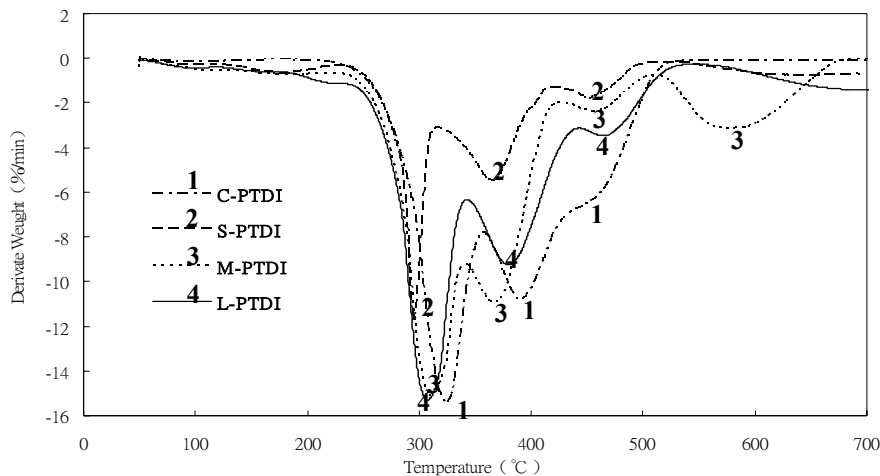


圖 4. 不同油長醇酸樹脂 PU 塗膜之導數熱重損失曲線

Fig. 4. DTG curves of polyurethane films containing various oil length alkyds.

表 4. 不同溫度下各種油長醇酸樹脂 PU 塗膜之熱重損失百分比

Table 4. Percent weight loss of polyurethane films containing various oil length alkyds at different temperature.

PU resin	Temperature °C									
	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
C-PTDI	2	10	42	66	85	97	98	98	98	98
S-PTDI	8	32	52	74	82	87	88	91	94	97
M-PTDI	6	18	49	73	78	83	87	97	100	100
L-PTDI	7	20	48	70	81	88	90	91	93	95

(二)不同聚異氰酸酯所製成之 PU 樹脂

本單元所使用之 PU 主劑為短油性蓖麻油變性醇酸樹脂，合成之方法及原料與成分比例皆與 1 之(1)者相同，其重量平均分子量為 3,959，黏度為 54,754 cps，酸價為 16，羥價為 143，與 1 之(1)合成者之重量平均分子量為 4,225，黏度為 75,667 cps，酸價為 15，羥價為 136 (見表 2)，性質略有差異，顯示油變性醇酸樹脂合成時，因其酯交換、酯化速度等之差異，即使相同配方及相同反應條件，所得之油變性醇酸樹脂，仍會有些許差異 (吳宗嶽，1990)。

1. 拉伸強度與耐溶劑性

以短油性之蓖麻油變性醇酸樹脂和芳香族聚異氰酸酯 PTDI、PMDI 與脂肪族聚異氰酸酯 PIPDI、PHDI 調配之 PU 樹脂，分別以 S-PTDI、S-PMDI 與 S-PIPDI、S-PHDI 表示之。各種 PU 之薄膜拉伸強度及破壞伸長率結果如表 5 所示。塗膜拉伸強度以芳香族之 S-PMDI 為最高，可達 554 kg/cm²，同樣為芳香族之 S-PTDI 次之為 504 kg/cm²，而以脂肪族之 S-PHDI 者為最低，僅 142 kg/cm²，此為芳香族之 PTDI 及 PMDI 具有剛硬之苯環結構，故調配之 PU 樹脂機械強度大於脂肪族者。又以同樣具有苯環之 PTDI 及 PMDI 而言，S-PMDI 者薄膜拉伸強度較 S-PTDI 者大，主要是等重量

PU 中苯環含量以 S-PMDI 大於 S-PTDI，又 PMDI 的結構為對稱且較規則的苯環結構，PU 分子中硬段 (Hard segment) 與硬段分子間相互作用 (Intermolecular interactions) 較大所致 (Huang and Yin, 1997)。塗膜破壞伸長率以 S-PHDI 者之 121.99% 為最高，其次依序為 S-PTDI、S-PMDI 及 S-PIPDI，其值分別為 10.32、10.26 及 6.70%，由此結果顯示 S-PHDI 是一較軟韌的塗膜，而 S-PIPDI 則具較脆的特性，此係 PHDI 的亞甲基鏈使得 PU 具較多脂肪族長鏈結構，故較軟韌，而 PIPDI 為環己烷之三聚體，其環狀結構使 PU 較具脆性。盧崑宗和劉正宇 (1999) 以吹製型蓖麻油為主劑，以 PTDI、PMDI、PIPDI 及 PHDI 為硬化劑製備 PU 之單離薄膜，結果亦以 PMDI 者具最大拉伸強度，以 PHDI 者則有最大破壞伸長率，本研究結果與此相類似。

又將各種 PU 之單離薄膜浸漬於醋酸乙酯與丙酮之混合溶劑後，重量保留率如表 5 所示。其中，以 S-PTDI 者之薄膜重量保留率最高達 92.6%，其次依序為 S-PIPDI、S-PMDI、及 S-PHDI，其值分別為 91.8、89.4 及 87.1%，當聚合物浸置於溶劑中，架橋狀聚合物之分子鏈結活動受前後分子所限制，架橋程度高者，不易被膨潤或溶解 (林建中，1998)，故可得知以 S-PTDI 之架橋密度最高，

而 S-PHDI 則反應較不完全。

2. 熱重量分析 (TGA)

各種 PU 塗膜之熱重損失曲線 (TG) 如圖 5 所示，再將熱重損失百分比整理如表 6 所示。由圖 5 中可看出，四種 PU 樹脂均於 300°C 左右開始降解，重量開始迅速下降，起

始之熱穩定性以 S-PHDI > S-PIPDI > S-PTDI > S-PMDI，雖然芳香族之 S-PMDI 和 S-PTDI 具有剛硬之苯環，但亦使 PU 分子內硬段之間的氫鍵鍵結困難，故熱穩定性下降 (Coutinho *et al.*, 2003)。

表 5. 不同聚異氰酸酯 PU 塗膜之拉伸強度、破壞伸長率及重量保留率

Table 5. Tensile strength, elongation at break and weight retention of polyurethane films containing various polyisocyanates.

PU resin	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation at break (%)	Weight retention (%)
S-PTDI	504	10.26	92.6
S-PMDI	544	10.32	89.4
S-PIPDI	293	6.70	91.8
S-PHDI	142	121.99	87.1

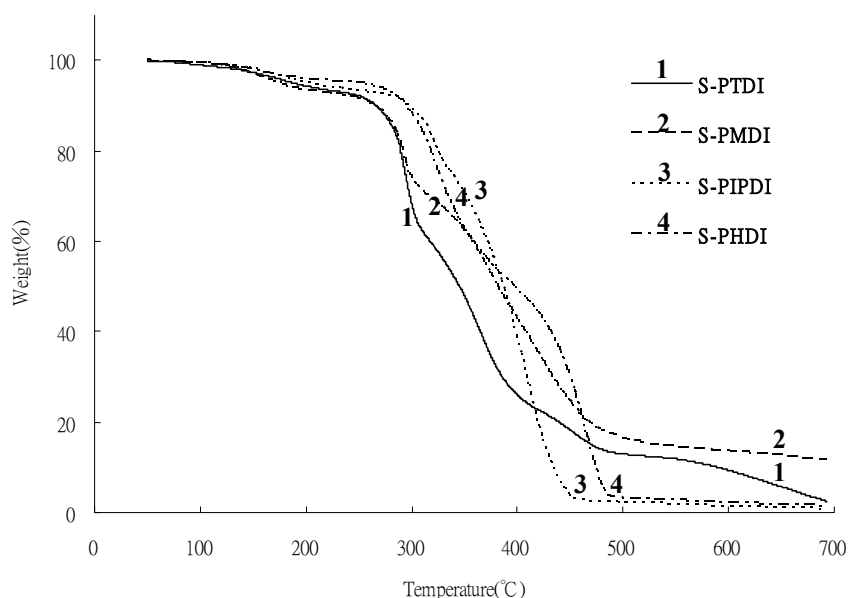


圖 5. 不同聚異氰酸酯 PU 塗膜之熱重損失曲線

Fig. 5. TGA curves of polyurethane films containing various polyisocyanates.

表 6. 不同溫度下各種聚異氰酸酯 PU 塗膜之熱重損失百分比

Table 6. Percent weight loss of polyurethane films containing various polyisocyanates at different temperature.

PU resin	Temperature °C									
	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
S-PTDI	8	32	52	74	82	87	88	91	94	97
S-PMDI	8	26	38	57	76	83	85	86	87	88
S-PIPDI	7	10	28	58	94	98	98	99	99	99
S-PHDI	5	12	37	51	70	97	97	98	98	99

各種 PU 薄膜之導數熱重損失曲線 (DTG) 如圖 6 所示；芳香族之 S-PTDI 及 S-PMDI 各有三個明顯的降解峰，而脂肪族之 S-PIPDI 及 S-PHDI 則各僅有兩個；第一次降解，在芳香族之 S-PTDI 及 S-PMDI 出現在約 300°C 處，而脂肪族之 S-PIPDI 及 S-PHDI 則向右偏移，皆出現在約 320°C 處，此為 PU 樹脂中胺酯 (Urethane) 或尿素 (Urea) 之降解，顯示脂肪族 PU 胺酯間之氫鍵 (Interurethane hydrogen bonding) 較芳香族者為多 (Coutinho *et al.*, 2003)，又 S-PTDI 及 S-PMDI 第二個降解曲

線高峰分別出現在約 370-380°C 處，應為小分子多羥基樹脂之降解，而在 400-450°C 處為大分子多羥基樹脂之降解 (Desai *et al.*, 2000)，又脂肪族 S-PHDI 最後降解溫度明顯右移，分子完全降解所需之溫度較高，若以 450°C 熱重損失百分比加以比較 (如表 6)，S-PTDI、S-PMDI、S-PIPDI 及 S-PHDI 則分別為 82、76、94 及 70%，綜合以上結果顯示，在各種 PU 樹脂中，以脂肪族之 S-PHDI 之熱穩定性最佳，芳香族之 S-PMDI 者次之。

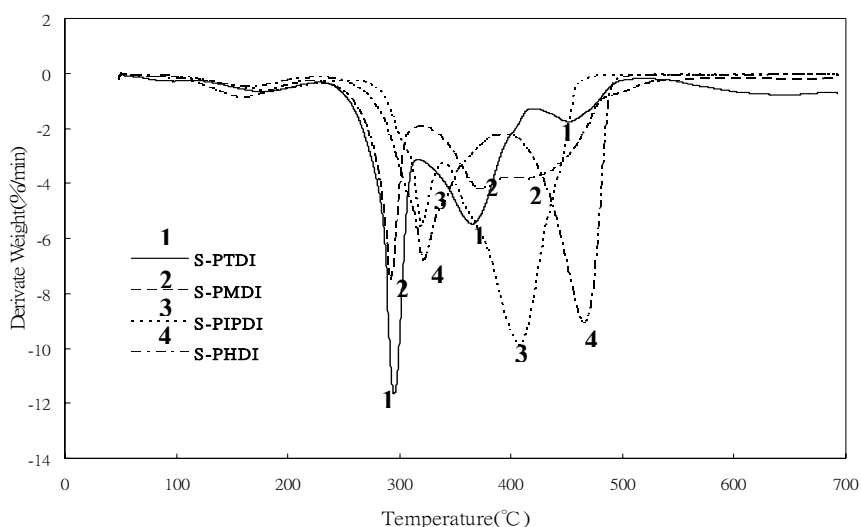


圖 6. 不同聚異氰酸酯 PU 塗膜之導數熱重損失曲線

Fig. 6. DTG curves of polyurethane films containing various polyisocyanates.

四、結論

本研究係探討以蓖麻油為基質之不同油長醇酸樹脂之合成與性質，並以短、中及長油性蓖麻油變性醇酸樹脂為主劑，而以不同芳香族與脂肪族聚異氰酸酯為硬化劑，分析不同主劑與硬化劑對 PU 樹脂物性之影響，試驗結果獲得以下三點結論。

1. 合成蓖麻油變性醇酸樹脂時，多元酸（鄰苯二甲酸酐）需採用分二段加入方式，以避免反應過快而使樹脂膠化；以蓖麻油合成油變性醇酸樹脂約在 2.6 h 內即可完成。樹脂之反應率、平均聚合度、重量平均分子量及黏度均以短油型醇酸樹脂者為最高。
2. 不同油長醇酸樹脂為主劑之 PU 樹脂中，以短油性者 (S-PTDI) 具最高之塗膜拉伸強度，蓖麻油者 (C-PTDI) 則最具有韌性，而塗膜耐熱性則以中油性者 (M-PTDI) 為最佳，又所有主劑均與芳香族聚異氰酸酯 PTDI 硬化劑之反應性良好。
3. 不同聚異氰酸酯為硬化劑之 PU 樹脂中，以芳香族二苯基甲烷二異氰酸酯之衍生物 (PMDI) 調配者 (S-PMDI) 具最高之塗膜拉伸強度，而以脂肪族六亞甲基二異氰酸酯之三量體 (PHDI) 調配者 (S-PHDI) 則具最大破壞伸長率及最佳的耐熱性。

五、參考文獻

- 林建中 (1998) 高分子材料性質與應用。高立圖書公司。76-172 頁。
- 吳宗嶽 (1990) 塗料工藝講座。國立編譯館。159-192 頁。
- 張上鎮、周伯隆 (1995) 透明塗料之耐候性改善及其天候變化與光變色之比較。林產工業 14 (3) : 373-390。
- 陳淑鳳 (1991) 蓖麻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。48-50 頁。
- 陳彥豪 (2000) Isocyanates 及其在塗料上的應用。塗料與塗裝技術 84 : 38-53。
- 盛茂桂、鄭桂琴 (2001) 新型聚胺酯樹脂塗料生產技術與應用。廣東科技出版社。208~247 頁。
- 盧崑宗、劉正字 (1997) PU-NC Semi-IPNs 應用於木器塗料之研究 (I) -NCO/OH 莫耳比與 PU/NC 組成對塗料與塗膜性質之影響。林產工業 16 (4) : 731-748。
- 盧崑宗、劉正字 (1999) 聚異氰酸鹽種類對 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 (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 (2002) 木工家具塗料 VIII-聚胺酯塗料 (一)。木工家具 210:60-73。
- 盧崑宗、劉正字、林士棉 (2003) 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。
- Aigbodion, A. I. and F. E. Okieimen (2001) An investigation of the utilisation of African locustbean seed oil in the preparation of alkyd resins. Ind. Crops Prod. 13:29-34.
- 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. 8:625-657.
- Coutinho, F. M. B. and M. C. Delpech (2000) Degradation profiles of cast aqueous polyurethane. Polym. Degrad. Stab. 70:49-57.
- Coutinho, F. M. B., M. C. Delpech, T. L. Alves and A. A. Ferreira (2003) Degradation profiles of cast films of polyurethane and poly (urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and different diisocyanates. Polym. Degrad. Stab. 81:19-27.
- Derksen, J. T. P., F. P. Cuperus and P. Kolster (1996) Renewable resources in coatings

- technology: a review. *Prog. Org. Coat.* 27:45-53.
- Desai, S., I. M. Thakore, B. D. Sarawade and S. Devi (2000) Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes. *Eur. Polym. J.* 36:711-725.
- Huang, S. L. and L. J. Yin (1997) Structure-tensile properties of polyurethanes. *Eur. Polym. J.* 33:1563-1567.
- Javni, I., W. Zhang and Z. S. Petrović (2003) Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 88:2912-2916.
- Thames, S. F., Y. Haibin and W. Min (1997) Air-dry primer coating from dehydrated lesquerella oil. *Ind. Crops Prod.* 6:169-175.

