

桐油為基質自由基聚合型 UV 塗料之合成與應用

盧崑宗¹ 吳幸芳²

【摘要】本研究係將桐油先與甘油行酯交換反應形成甘油酯後，再與多異氰酸酯 (PTDI)與甲基丙烯酸-2-羥乙基酯 (HEMA)反應合成壓克力化胺酯寡聚體，將其與反應性單體依重量比 80/20 混合，再添加對全量樹脂液重量 3%之光引發劑 (Irgacure 651)調配成自由基聚合型之 UV 塗料，探討單官能性甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、雙官能性二丙烯酸 1,6-己二醇酯 (HDDA)及三官能性三羥甲醇丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)等單體種類對塗料與塗膜性質之影響，並分析此型塗料應用於木材塗裝之可行性。試驗結果發現，桐油與甘油之酯交換反應溫度設定為 190°C 時，才可穩定地得到甘油酯，而壓克力化胺酯寡聚體合成時需 5 h 緩慢滴入甘油酯，才能使反應完全。又自由基聚合型 UV 塗料硬化性佳，塗膜機械強度優良且富含光澤，其中又以反應性單體為 TMPTA 者，塗膜性質硬度及拉伸強度最佳，其他物性亦較為均衡，但應用於木材塗料上，其塗膜附著性與耐久性仍需進一步加以改善。

【關鍵詞】桐油、壓克力化胺酯寡聚體、自由基聚合型 UV 塗料、木材塗料

-
- 1.國立中興大學森林系副教授，台中市 402 國光路 250 號，通訊作者。
Associate Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University. 250 Kuo-Kung Rd. 402, Taichung, Taiwan. Corresponding Author.
 - 2.國立中興大學森林系碩士。
Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

Synthesis and Applications of Tung Oil-based Free Radical

Polymerization UV coatings

Kun-Tsung Lu¹ Hsing-Fang Wu²

【 Abstract 】 Tung oil-based acrylated urethane oligomers for free radical polymerization UV coatings were synthesized by reacting glyceride with polyisocyanate (PTDI) and 2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA). The glycerides were obtained by transesterification of tung oil and glycerin. The UV coating formulations were based on the weight ratio of oligomer/monomer of 80/20, and in conjunction with 3% photoinitiator (Irgacure 651) by the weight ratio of total resins. The effect of the functionality of monomers such as mono-functional methyl methacrylate (MMA), di-functional 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), and tri-functional trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) on the properties of UV coatings and its feasibility for wood finishing were examined. The results indicated that the adequate temperature was at 190°C for transesterification reaction, and the reaction time of glyceride for preparing acrylated urethane oligomers was at least 5 h and the glyceride should slowly be added to the reactant mixture drop by drop. The UV coatings had an excellent curing behavior, and superior mechanical properties and gloss of film. Among the UV coatings, the one containing TMPTA had the best hardness, tensile strength, and a balance effect on the properties of coating and films. However, the poor adhesion and durability of this UV coating must further be improved for wood coating application.

【 Key words 】 Tung oil, Acrylated urethane oligomers, Free radical polymerization UV coatings, Wood coating.

一、前言

在資源過度開發的今日，開發省能源、省資源、高性能、對環境友善及利用天然再生性資源 (Renewable resources)的木材塗料，是目前各國塗料工業所努力之目標。從節省能源和資源的角度而言，植物體即是一種可再生的能源與資源，適當地將其開發利用可符合綠色環保的要求，並能維持生態間之平衡。近年來，對環境友善的塗料，例如，將植物性蛋白質與植物油應用於塗料系統的研究，更是日趨受到注目 (Derksen *et al.*, 1996)。又紫外光硬化型塗料 (Ultraviolet curable coating, UV 塗料)是屬 100%固形分的無溶劑型塗料，可減少有機揮發物 (Volatile Organic Compounds, VOCs)的釋出，同時塗膜性能優異，以經濟效益及對環境友善觀點而言，UV 塗料更是契合時代需求的環保型塗料(川村，1993；Price, 1995; Weiss, 1997; Benfarhi *et al.*, 2004)。

目前 UV 塗料主成分之預聚合體，以化石原料如丙烯酸酯系 (壓克力系，Acrylates)者居多；而天然油脂具有長鏈脂肪酸，或不飽和雙鍵，或-OH 基、環氧基等官能基，可賦予塗膜可撓性、可塑性、乾燥性、機械性質等，將其特性運用於 UV 塗料中即是一首要選擇 (盧崑宗，2001；Derksen *et al.*, 1996)。而桐油 (Tung oil)是由油桐屬 (*Aleurites* spp.)之果核壓榨而得之產物，主要含有桐酸 (Elaeosteric acid; 9,11,13-octadecatrienoic acid)之三甘油酯，每一桐酸具有三個共軛雙鍵，反應性高，所以桐油是一種優良的乾性油。筆者(盧崑宗、吳幸芳，2007)曾將桐油藉由冰醋酸與過氧化氫 (35%, v/v)於硫酸催化下製成環氧化桐油

(Epoxidized Tung oil, ETO)，再將 ETO 調配成陽離子聚合型(Cationic polymerization)UV 塗料，試驗結果得知此型塗料具有優良的塗膜附著性及耐久性，尤以完全使用環氧化桐油而不添加反應稀釋劑者性質最佳，然而，此陽離子聚合型 UV 塗料卻是一軟韌的塗膜，硬度不足，應用於木材塗料上，仍需加以改良。而本試驗進一步將桐油先與甘油行酯交換反應 (Transesterification)，形成甘油酯(Glyceride)後，再以多異氰酸酯 (Polyisocyanate)及含羥基之丙烯酸酯 (Acrylates)反應，合成桐油為基質之壓克力化胺酯寡聚體 (Tung oil-based acrylated urethane oligomer, TOAUO)，再以此調配成自由基聚合型之 UV 塗料，分析其作為木材塗料之可行性；又 UV 塗料組成中，反應性單體(Monomer)的結構對 UV 塗料的硬化速度、架橋密度、塗膜硬度及柔軟性等塗膜性質均有影響，因此，本試驗除探討壓克力化胺酯寡聚體之合成外，亦在相同寡聚體與單體之組成比例條件下，分析不同官能性單體對塗料與塗膜性質之影響。

二、材料與方法

(一)試驗材料

桐油 (Tung oil，永記造漆工業股份有限公司產品)、氧化鉛 (Litharge, PbO，一級試藥，關東化學株式會社)、甘油 (Glycerin，一級試藥，島久藥品株式會社)、PTDI [甲苯二異氰酸酯 (Toluene diisocyanate, TDI)與三甲醇基丙烷(Trimethylol propane)之反應生成物，NCO 含量 12.39%，安鋒實業股份有限公司產品]、對苯二酚 (Hydroquinone，試藥一級，東京化成工業株式會社)、四氫呋喃

(Tetrahydrofuran, 試藥一級, 關東化學株式會社)、甲基丙烯酸-2-羥乙基酯 (2-Hydroxyethyl methacrylate, HEMA, Acros Organics 公司)、二月桂酸二丁基錫 (Dibutyltin dilaurate, DBTDL, 自德謙公司)、甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate, MMA, 一級試藥, 島久藥品株式會社)、二丙烯酸 1,6-己二醇酯 (1,6-Hexanediol diacrylate, HDDA, Aldrich 公司)、三羥甲醇丙烷三丙烯酸酯 (Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA, Aldrich 公司)、Irgacure 651 (2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one, BDK, Ciba 公司)、乙酸乙酯 (Ethyl acetate, 一級試藥, 聯工化學試藥)、櫟木、玻璃板、白色卡紙板。

(二)試驗方法

1. 桐油之酯交換處理及性質分析

於 1000 mL 四口燒瓶內放入桐油 (80 g), 通入氮氣, 緩緩加熱至 190 °C (約 1 h), 加入氧化鉛 (0.024 g), 隨後緩慢滴入甘油 (45.64 g, 約 0.5 h 加入完畢), 維持 190 °C 反應 3 h 後冷卻至室溫, 以 FT-IR 分析酯交換反應產物, 並以 ASTM D1957 之醋酸-吡啶法測定羥價 (Hydroxyl number)。其中, FT-IR 分析係將甘油酯均勻塗佈於溴化鉀 (Potassium bromide, KBr) 塩片上, 以傅立葉紅外線光譜儀 (Mattson Genesis II FTIR™ Spectrometer) 以穿透法 (Transmittance) 分析其官能基結構, 檢測器為 DTGS (Deuterated triglycine sulphate), 檢測範圍為 4000~400 cm^{-1} , 解析度定為 8 cm^{-1} , 掃描次數為 16 次。

2. 壓克力化胺酯寡聚體之合成 (Thames *et al.*, 1996)

將 NCO/OH = 1 (莫耳比) 計算量的 PTDI 200 g 與含 0.02 g 對苯二酚的四氫呋喃 (THF) 200 mL，置於 1000 mL 的四口圓底燒瓶中，通入氮氣，快速攪拌並升溫至 70°C，並使溶液回流，再將 36.41 g 的甲基丙烯酸酯-2-羥乙基(HEMA)溶於 200 mL THF 中，逐滴加入於圓底燒瓶中，在 1 h 以上完成此步驟，接著降溫至 50°C，並反應 30 min 後，加入 1.0 g 之月桂酸二丁基錫 (DBTDL)，再於 50°C 下反應 30 min。再將 39.1 g 的甘油酯逐滴加入，在 4 h 以上完成此步驟，持溫於 50°C 再反應 1 h，最後再將 2.2 g 的 HEMA 加入，以確定 PTDI 之-NCO 基全部反應完畢。

3. 自由基聚合型 UV 塗料之配製

將壓克力化胺酯寡聚體分別與不同官能性單體 (MMA, HDDA, TMPTA) 在重量比 80/20 下，均勻混合後，再分別加入對全量樹脂液重量 3% 之光引發劑 (Irgacure 651)，共可得到三種不同條件之塗料配方。光引發劑須先完全溶解於乙酸乙酯後方能添加於樹脂液中。三種自由基型 UV 塗料配方之代號分別為 T-MMA，T-HDDA 及 T-TMPTA。

4. 塗料性質之測定

(1) 色數：於 25°C 下，根據 DIN ISO 4630 標準，利用液體比色計 (Dr. Lange, LICO 100) 測定色數，顏色由淺至深，共分為 1~18 等級。

(2) 黏度：俟調配好之 UV 塗料氣泡完全消失後，在 25°C 下，以 Gardner 氣泡式黏度計 (Gardner bubble viscometer) 測定，黏度分為 A, B, C.....Z-1 至 Z-6 等共

32 級，以等級 A 黏度最低，等級 Z-6 黏度最高。

5. 試材塗裝

將調配完成之 UV 塗料以施膜器分別塗裝於各種基材上，濕膜厚度為 100 μm ，靜置 5 min 後，再以紫外線乾燥機（志聖工業公司，UVC-362W 型），以燈管強度 120 W/cm 的鹵素燈（主要波長：420 nm，次要波長：365、250 nm）照射 10 sec，照射距離為 10 cm。塗膜放置一週後測定其各項塗膜性質。

6. 塗膜性質之測定

(1) 硬度：將塗裝於櫟木之試材，以 König/Persoz 擺振式硬度計 (Braive Co.) 測定之。本試驗採用 DIN 53157 之 König 硬度，以 sec 為單位，每試材測定 7 點，再平均之。

(2) 拉伸強度：將各種配方之 UV 塗料塗佈於玻璃板上，經 UV 照射硬化後製成單離塗膜，將塗膜依 ASTM D638 規格裁切成啞鈴型試片，中間平行部分長度 10 mm，。以拉伸試驗機 (Shimadzu, EZ Test series) 測試之，以拉伸速度 5 mm/min，夾具間距為 40 mm，測定塗膜之拉伸強度與破壞伸長率，分別以下式計算，每種試片取 5 片測定，再平均之。

$$\text{拉伸強度 (kgf/cm}^2\text{)} = \text{破壞荷重 (kgf)/截面積 (cm}^2\text{)}$$

$$\text{破壞伸強率 (\%)} = \text{伸長量 (mm)/10 (mm)} \times 100$$

(3) 耐衝擊性：利用 Du Pont 耐衝擊試驗儀測定之，衝擊錘直徑為 1/2 in，重錘重量為 500 g，記錄塗膜尚無破壞時之最高衝擊高度。

(4)附著性：利用塗裝於櫟木之試材，以 CNS 10756 K 6800 之方格試驗法 (Cross cut test)測定之。

(5)光澤度：將塗裝於櫟木之試材以光澤度計 (DrLange Rlefektometer RB) 測定之。光源之入射角度為 60° ，平行試材木理，每試材測定 7 點再平均之。

(6)冷熱循環試驗：先將塗裝於櫟木之試材置於 -20°C 冰箱中 2 h，隨即將試材置於 50°C 烘箱中 2 h，此為 1 循環，共做 20 循環，紀錄塗膜破壞時之循環數；若塗膜於 20 循環後皆無破壞，再以方格試驗法測定塗膜附著性，且以 60° 光澤計測定未破壞試材之光澤度，計算其塗膜光澤保留率 (Gloss retention)，每試片測定 5 點，再加以平均。

$$\text{光澤保留率 (\%)} = \text{冷熱循環試驗後之光澤度} / \text{試驗前之光澤度} \times 100$$

(7)重量保留率：將塗佈於玻璃板上之各種配方硬化塗膜撕離，並稱重之，再將試片以濾紙包裹後置於索司勒萃取器 (Soxhlet extractor)，加入 250 mL 之丙酮，以每小時虹吸 4 次之速度，連續 6 h 後，再將濾紙置於 50°C 烘箱中乾燥 4 h，待溶劑完全揮發後稱重，並以下式計算重量保留率。

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

(8)耐光性：先將塗裝於白色卡紙上之試材，利用分光式色差計 (Minolta, CM-3600d) 測量試材表面顏色，孔徑 8 mm，光源為 D65，視角 10° ，每試材測定 5 點，再平均之。接著將試材置於塗料用褪色試驗機 (Paint coating fade meter) (SUGA test instruments) 中，試驗槽溫度為 $32 \pm 4^\circ\text{C}$ ，燈源為 H400-F 水銀燈管，照

光 100 h 後，再以色差計測其表面顏色，並依據 1976 年國際照明協會 (CIE) 所測定之 CIE L*a*b* 色彩體系來表色，顏色變化以明度差值 (Brightness difference, ΔL^*)、色差值 (Color difference, ΔE^*) 及黃色指數差值 (Yellowness difference, ΔYI) 來表示，並經由色差計軟體系統計算之。

三、結果與討論

(一) 甘油酯與壓克力化胺酯寡聚體之合成

作為自由基聚合型 UV 塗料之壓克力胺酯寡聚體之合成，主要是將含有-OH 基之多元醇化合物 (Polyols) 與含-NCO 基之異氰酸酯 (Isocyanates) 反應，生成具胺酯鍵結 (-NHCOO-) 之寡聚體，並導入丙烯醯基 (Acryloyl) 結構而得。由於桐油並不含有-OH 基，因此，需先藉由與甘油之酯交換獲得甘油酯。本試驗曾以不同反應溫度進行桐油與甘油的酯交換反應，試驗結果發現，在反應過程中，若反應溫度過低 (低於 180°C) 時，最後生成產物會發生分層的現象，即酯交換反應不完全，而當反應溫度過高 (超過 200°C) 時，桐油則會有膠化現象產生，因此，本試驗將桐油與甘油之酯交換反應溫度設定為 190°C 時，才可穩定地得到甘油酯產物。

酯交換反應所得甘油酯，與桐油及甘油之 FT-IR 分析光譜，如圖 1 所示。在 3400 cm^{-1} 處代表為羥基 (-OH) 結構，因桐油並未含有-OH 基，因此在 FT-IR 光譜中，並無-OH 基之吸收峰出現；甘油含有一級與二級羥基，因此於 3400 cm^{-1} 處有明顯且強的吸收峰出現，而甘油酯在 3400 cm^{-1} 處，亦有非常明顯的吸收峰

產生，顯示有單甘油酯 (Monoglyceride)及/或雙甘油酯 (Diglyceride)生成；桐油之脂肪酸中主要為含有三個共軛雙鍵的桐酸，其反式雙鍵結合之特性吸收峰分別於 3010cm^{-1} 、 990 cm^{-1} 及 970 cm^{-1} 處，而 1750 cm^{-1} 處則為羰基 (C=O)伸縮振動之吸收峰 (Lazzari and Chiantore, 1999; Blayo *et al.*, 2001; Li and Larock, 2003; Park *et al.*, 2004)，甘油酯亦具有這些吸收峰，且在波數 1040 與 1115 cm^{-1} 處，分別有一級醇酯與二級醇酯中 C-O-O 之伸縮振動吸收峰 (賀孝雍，1989)，可驗證酯交換反應完成，但由於桐酸之共軛雙鍵於高溫下易發生狄耳斯-阿德耳反應 (Diels–Alder reaction)的熱聚合反應，而使共軛雙鍵減少，可從甘油酯在 970 cm^{-1} 處吸收峰強度稍有下降得到驗證。又經以吡啶-醋酸酐法所測得之銜價為 423。

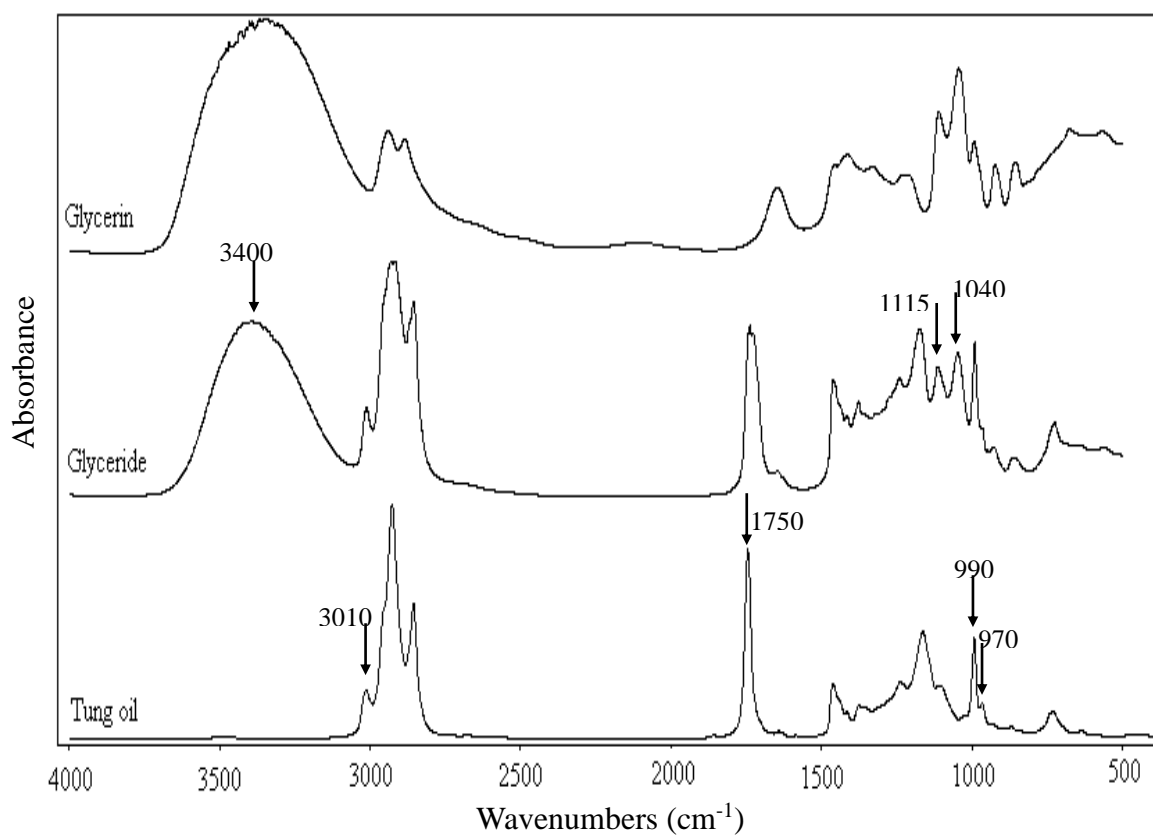


圖 1 桐油、甘油酯與甘油之紅外線光譜圖
Fig. 1 FT-IR spectra of tung oil, glyceride and glycerin.

在壓克力化胺酯寡聚體之合成過程中，甘油酯需緩慢滴入，若滴速過快，易於反應過程中產生膠化而失敗，因此需延長甘油酯滴入的時間，本試驗共用 5 h，才能使反應物混合均勻，使甘油酯、PTDI 與 HEMA 反應完全，其反應示意圖如圖 2 所示。

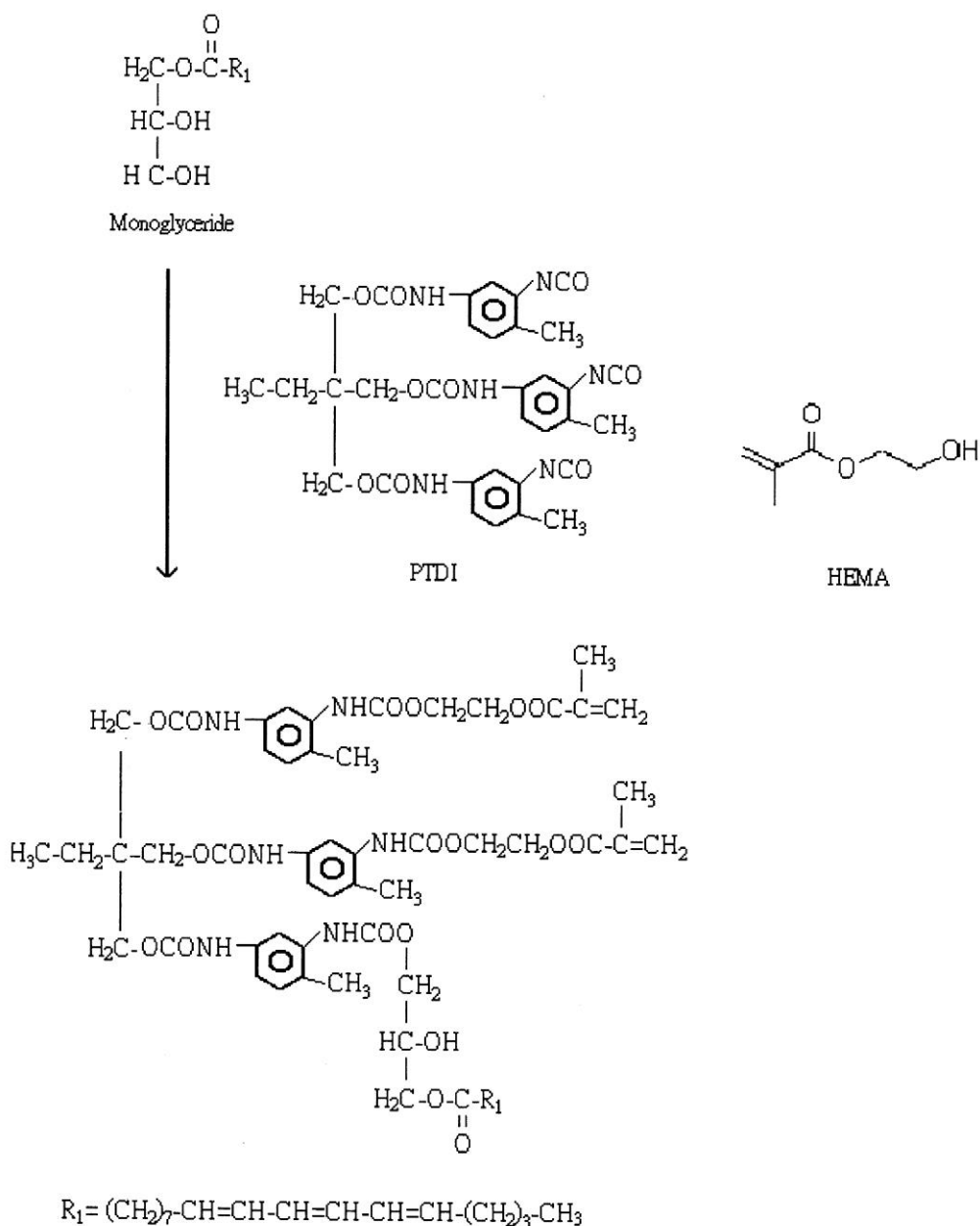


圖 2 壓克力化胺酯寡聚體之合成
Fig. 2 Synthesis of acrylated urethane oligomer.

(二)塗料性質

將壓克力化胺酯寡聚體分別與不同官能性單體包 MMA、HDDA 及 TMPTA，在重量比 80/20 下均勻混合後，再分別加入對全量樹脂液重量 3%之光引發劑 (Irgacure 651)，共可得到三種自由基型 UV 塗料，其顏色與黏度如表 1 所示。三種塗料之顏色相近，均為黃色透明狀，其 Gardner 色數值為 3 左右；又塗料黏度均為 S 等級，表示不同官能性的單體對 UV 塗料的黏度並無影響。

表 1 各種自由基型 UV 塗料之色數與黏度

Table 1 Color and viscosity of various free radical UV coatings

UV coating	Color number (Gardner)	Viscosity (Gardner)
T-MMA	3.0	S
T-HDDA	3.4	S
T-TMPTA	3.1	S

MMA:Methyl methacrylate, HDDA:1,6-Hexanediol diacrylate, TMPTA:Trimethylolpropane triacrylate.

(三)塗膜性質

將三種自由基型 UV 塗料分別塗佈於櫟木，經紫外光照射 10 sec 後均能迅速硬化成膜，反應速率較陽離子聚合型者快速(盧崑宗、吳幸芳，2007)。經靜置一週後之塗膜機械性質如表 2 所示。在硬度方面，以含三個雙鍵之 TMPTA 單體之 UV 塗料 (T-TMPTA)具有最高的塗膜硬度，可達 145 sec，含有一個雙鍵之 MMA 單體者 (T-MMA)次之，為 127 sec，而含二個雙鍵之 HDDA 單體者 (T-HDDA)塗膜硬度最低，僅 107 sec，顯示不同反應性單體所含雙鍵數量之多寡，

會影響塗膜架橋程度，進而影響塗膜硬度。由於 HDDA 為含有雙官能基之丙烯酸酯，具長鏈亞甲基 (Methylene, $-\text{CH}_2-$)，也因此雖含有兩個不飽和雙鍵，但其硬度仍低於只有一個雙鍵的 T-MMA 者，而 TMPTA 為具三個雙鍵的反應性單體，其反應性較高，使塗膜交聯密度提高 (Azam Ali *et al.*, 2001)，因此具有最高的塗膜硬度。

表 2 各種自由基型 UV 塗料之塗膜機械性質

Table 2 Mechanical properties of various free radical UV coating films

UV coating	Hardness (sec)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation at break (%)	Impact resistance (cm)
T-MMA	127	20.6	0.6	5
T-HDDA	107	9.3	2.4	5
T-TMPTA	145	48.1	1.2	10

在拉伸強度方面，以 T-TMPTA 者最高，可達 48.1 kgf/cm²，但其破壞伸長率卻僅為 1.2 %，而 T-HDDA 者最低僅 9.3 kgf/cm²，但破壞伸長率最高為 2.4 %，此由於 TMPTA 含三個雙鍵之丙烯酸側鏈，可增加塗膜分子之架橋機會，因此得到機械性質較硬脆之塗膜 (Azam Ali *et al.*, 2001)，而 T-HDDA 則是相對較軟韌的塗膜；在塗膜耐衝擊性方面，T-MMA 與 T-HDDA 者均僅達 5 cm，而 T-TMPTA 者稍佳，但亦僅為 10 cm。由以上結果可知，以桐油為基質之自由基型 UV 塗料是一種具硬脆特性之塗膜。

經塗佈於櫟木後之塗膜基本性質，如表 3 所示。在附著性方面，三種自由

基型 UV 塗料之塗膜附著性均為 0 等級，顯示三種不同官能基單體，對塗膜附著性均不佳，而以桐油為基質之陽離子聚合型 UV 塗料則可達 8-10 等級(盧崑宗、吳幸芳，2007)，此係自由基聚合型之 UV 塗料反應迅速，塗膜收縮大，可達 10%，使得塗膜與木材間產生極大之內部應力，因此塗膜附著性不佳，而陽離子聚合型者在硬化時之塗膜收縮僅 3%，相對地，塗膜附著性較佳(Weiss, 1997)。

表 3 各種自由基型 UV 塗料之塗膜基本性質

Table 3 Fundamental properties of various free radical UV coating films

UV coating	Adhesion	Gloss (60°)	Cycles test	Weight retention (wt %)
T-MMA	0	98	4	95.1
T-HDDA	0	96	4	92.0
T-TMPTA	0	97	5	88.9

又三種自由基型 UV 塗料塗裝於櫟木後，T-MMA、T-HDDA 及 T-TMPTA 之塗膜光澤度分別為 98、96 及 97，顯示塗膜均富含光澤。而三種塗膜經冷熱循環試驗後，T-MMA 者與 T-HDDA 者，於第 4 循環，塗膜開始有龜裂現象產生，而 T-TMPTA 者則於第 5 循環塗膜才開始出現破壞，顯示三種自由基型 UV 塗料之塗膜耐久性差異不大，且均不甚優良，但以桐油為基質之陽離子聚合型 UV 塗料之塗膜冷熱循環則可達 20 循環以上(盧崑宗、吳幸芳，2007)。將三種自由基型 UV 塗料之單離塗膜，以丙酮連續抽出 6 h 後之重量保留率以 T-MMA 者為最高，達 95.1%，而 T-TMPTA 者最低，但仍達 88.9%，顯示自由基聚合型 UV 塗料均有完整的硬化反應。

塗佈於白色卡紙之三種塗料，經照光 100 h 後，塗膜之明度差值 (ΔL^*)、色差值 (ΔE^*)及黃色指數差值 (ΔYI)如表 4 所示。三種自由基型 UV 塗料之塗膜 ΔL^* 皆為負值，表示塗膜明度降低，以 T-MMA 者負值最大為-3.9，但三者差異不大；在 ΔE^* 方面，仍以 T-MMA 者為最大，而 T-TMPTA 者為最小，分別為 28.3 及 25.7，但三種自由基型 UV 塗料差異亦不明顯。黃色指數差值 (ΔYI)方面，T-HDDA 及 T-TMPTA 兩者之黃化程度相當，分別為 47.2 與 47.7，以 T-MMA 者塗膜黃化程度最高為 53.7，表示其塗膜較易黃變。本試驗中所用之光引發劑 Irgacure 651 (BDK)，即為含有苯環之結構者，於吸收光線後主要產生 α 裂解而產生自由基，分別為苯甲醯自由基 (Benzoyl radical)與二甲氧基苯自由基 (Dimethoxybenzyl radical)，此殘存之雙分子自由基為導致塗膜黃化之因素 (Seguro *et al.*, 1999)，又本試驗所使用桐油之桐酸中的共軛雙鍵，以及使用之芳香族多異氰酸酯，吸收紫外光後，亦是造成塗膜黃化的因素，這也是造成此三種自由基型 UV 塗料之 ΔYI 值均偏高的原因。

表 4 各種自由基型 UV 塗料之塗膜耐光性

Table 4 Lightfastness of various free radical UV coating films

UV coating	ΔL^*	ΔE^*	ΔYI
T-MMA	-3.9	28.3	53.7
T-HDDA	-3.1	26.1	47.2
T-TMPTA	-3.6	25.7	47.7

The film was exposed to UV light for 100 h.

四、結論

本研究係將桐油先與甘油行酯交換反應形成甘油酯後，再與 PTDI 及 HEMA 反應合成壓克力化胺酯寡聚體，再以此調配成自由基聚合型之 UV 塗料，探討不同官能性單體對塗料與塗膜性質之影響，試驗結果獲得以下四點結論。

(一)桐油與甘油之酯交換反應溫度設定為 190°C 時，才可穩定地得到甘油酯產物，其經價為 423；壓克力化胺酯寡聚體合成時需延長甘油酯滴入的時間，本試驗共用 5 h，才能使反應完全。

(二)使用三官能性單體 TMPTA 之 UV 塗料，具有最高的塗膜硬度、拉伸強度及耐衝擊性。

(三)不論使用何種單體，自由基型 UV 塗料之塗膜均富含光澤，塗膜硬化性佳，但塗膜易黃化，附著性及耐久性均不佳。

(四)整體而言，本試驗以含三官能性單體 TMPTA 之 UV 塗料塗膜性質較為均衡，此類型 UV 塗料雖具較佳之塗膜機械性質，但應用於木材塗料上，其塗膜附著性與耐久性仍需進一步加以改善。

五、參考文獻

賀孝雍 譯 Silverstein 原著 (1989) 有機化合物之光譜鑑別法 眾光出版社 第 121-123 頁。台北。

盧崑宗 (2001) 塗料用天然油脂。塗料與塗裝技術 90：36-53。

盧崑宗、吳幸芳 (2007) 以桐油為基質陽離子聚合型 UV 塗料之合成與應用。中華林學季刊 已接受。

川村二郎 (1993) ワークに役立つ実用木材塗装講座第 9 回・UV 塗装システム
による塗装技術 32(11) : 109-118。

Azam Ali, M., T. L. Ooi, A. Salmiah, U. S. Ishiaku and Z. A. M. Ishak (2001) New polyester acrylate resins from palm oil for wood coating application. *J. Appl. Polym. Sci.* 79: 2156-2163.

Benfarhi, S., C. Decker, L. Keller and K. Zahonuily (2004) Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization. *Europ. Polym. J.* 40: 493-501.

Blayo, A., A. Gandini and J.-F. Le Nest (2001) Chemical and rheological characterizations of some vegetable oils derivatives commonly used in printing inks. *Ind. Crops Prod.* 14: 155-167.

Derksen, J. T. P., F. P. Cuperus and P. Kolster (1996) Renewable resources in coatings technology: a review. *Prog. Org. Coat.* 27: 45-53.

Lazzari, M. and O. Chiantore (1999) Drying and oxidative degradation of linseed oil, *Polym. Degrad. Stab.* 65: 303-313.

Li, F. and R. C. Larock (2003) Synthesis, structure and properties of new Tung oil-styrene-divinylbenzene copolymers prepared by thermal polymerization. *Biomacromolecules* 4: 1018-1025.

Park, S. J., F. L. Jin and J. R. Lee (2004) Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil. *Macromol. Rapid Commun.* 25: 724-725.

Price, L.N. (1995) Free radical and cationic photoinitiators in ultraviolet light curable coatings. *J. Coat. Technol.* 67: 27-34.

Seguro, J., N. S. Allen, M. Edge, A. McMahon and S. Wilson (1999)

Photoyellowing and discolouration of UV cured acrylated clear coatings systems:
influence of photoinitiator type. *Polym. Degrad. Stab.* 64: 39-48.

Thames, S. F., H. Yu, P. Schuman and M. D. Wang (1996) Acrylated lesquerella oil in
ultraviolet cured coatings. *Prog. Org. Coat.* 28: 299-305.

Weiss, K. D. (1997) Paint and coatings: a mature industry in transition. *Prog. Polym.
Sci.* 22: 203-245.