

行政院國家科學委員會

八十九年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

整合型計畫

功能性高分子應用技術開發

第一冊

(共七冊)

中華民國九十年七月三十日

功能性高分子應用技術開發 第一冊(共七冊)

分項計畫一 混成樹脂之合成與應用

分項計畫二 高分子薄膜分離技術開發

分項計畫三 高分子薄膜生醫技術應用開發

石油暨石化科技產業科技學術合作
八十九年度期末報告

萃取金屬離子之混成高分子螯合劑研製
Hybridized Polymeric Chelating Agent for
Metal Ion Extraction

計畫編號：NSC 89-CPC-7-032-001

執行期間：89年7月1日至90年6月30日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：林雲山

共同主持人：陳桂珠

執行單位：淡江大學

中華民國九十年七月二十四日

中文摘要

本計畫主要目的是將環氧樹脂引入二硫代基 (dithiocarbamate group) 功能化，利用 dithiocarbamate group 與金屬離子有良好的螯合能力，使環氧樹脂具有吸附金屬離子之功能。

實驗中使用二乙基三胺(diethylene triamine)與二硫化碳(carbon disulfide)在鹼性條件中反應，生成二硫代胺基甲酸鹽，兩端胺基再與環氧樹脂進行鏈延長反應，形成含 dithiocarbamate 官能基之環氧樹脂粉末。

利用紅外線光譜及核磁共振光譜鑑定含 dithiocarbamate 單體之二乙基三胺衍生物，將含 dithiocarbamate 環氧樹脂，探討在不同 pH 值下對於不同金屬 Cu^+ 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 之吸附能力，再以最佳吸附 pH 值之條件下，改變不同變數，如環氧樹脂用量,離子濃度，吸附時間，探討其不同參數下的變化，最後用 TGA，討論吸附前後對於熱安定性及抗氧化性的變化。

Abstract

Dithiocarbamate group containing compound is reactive toward metal ion chelation. It is introduced onto epoxy resin as a pendant group for potential metal ion extraction. A compound comprises both diamino and dithiocarbamate is prepared from an addition of diethylene triamine to carbon disulfide under alkaline condition. The characterizations of dithiocarbamate derivative are carried out by NMR and IR spectra. Amino group of the resulted compound reacts with epoxy resin by chain-extension, even further by cross-linking functional group. The metal ion (such as Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+}) extraction capability under various pH values are investigated. Furthermore, the epoxy resin dosage, metal ion concentration, extraction time at an optimal pH condition are evaluated. Whereas, the thermal properties of this functionalized epoxy resin before and after metal ion chelation are measured by thermogravimetric analyzer.

目 錄

中文摘要

英文摘要

一、前言.....	1
二、簡介.....	2
三、實驗步驟.....	15
四、結果與討論.....	22
五、結論.....	40
參考資料.....	41

一、前言

在傳統高分子研究、加工的過程中，只是將基材經由各種不同的架橋劑，或是摻入不同性質的高分子，單純做機械，耐熱等性質的提升，經過多年的研究與探討可說是已產生瓶頸象現。如何突破這一個瓶頸，便成為高分子研究發展的首要目標，而本篇論文就是以高分子為基材，將其功能化做為主要的研究方向，試圖打破高分子在一般人心中的刻板印象。

環保意識高漲，再加上近年來電子產業的蓬勃發展，使得廢水中的重金屬離子的含量相對的增加，處理這些重金屬衍然成了相當棘手的問題，多年前的隔米事件，以及不久前台塑汞污泥的廢棄，就是因重金屬處理不當所引起的，這不僅造成了台灣在國際上的不名譽，而且也使得環境受到嚴重的污染，對於我們的生活品質、健康更是一大傷害。

有鑑於此，我們就利用高分子的多變性、易加工等性質，在環氧樹脂中引入一個可以吸附金屬離子之官能基，欲使其成為可以做為回收重金屬離子之功能性高分子材料⁽¹⁾。

二、簡介

(一) 環氧樹脂之介紹：

所謂的環氧樹脂是指一分子中，含有兩個以上的環氧基，最簡單的環氧化合物為環氧乙烷，在美國稱為 Epoxy(環氧)，此種三員環化合物，因為環的緊張性(Ring Strain)、氧原子的鹽基性、以及碳原子與氧原子陰電性差而造成極性，使得環氧化合物成為極易反應的物質，可藉由陰離子或陽離子觸媒而進行開環反應。

環氧樹脂最初的專利是由德國 I.G.染料公司在 1939 年取得德國專利，1940 年瑞士的 Gastan 完成「可硬化的合成樹脂製造法」，Ciba 公司便以專利為開發基礎，這一個專利所用的硬化劑是二鹽基性酸，後來又開發用胺類的方法，因而迅速擴大了環氧樹脂的應用面，更吸引了許多研究者來從事相關的應用研究。環氧樹脂會引起如此大的回響，就是因為它具有下列特性⁽²⁾：

- (1)用於接著劑或塗料時，硬化開環後的環氧樹脂中的氫氧基存在，造成接著強度及密著性良好，接著時不需壓力。

- (2)硬化過程其收縮率低、內部應變少，成品的機械強度大。
- (3)硬化後對化學藥品的抵抗力佳、亦具抗水性、抗腐蝕性、以及耐氣候性。
- (4)硬化後的環氧樹脂有極佳的電氣絕緣性質。
- (5)在經過適當的加工後，可用於多方面的用途。
- (6)加工容易。

有如此多的特性，是由於環氧樹脂的結構所導致，最常見的環氧樹脂為雙酚 A(bisphenol A)系列，此系列的環氧樹脂是在鹼性條之下，使雙酚 A 與環氧-(1,2)-氯-3-丙烷(epichloro hydrin)反應而得。其結構如下：

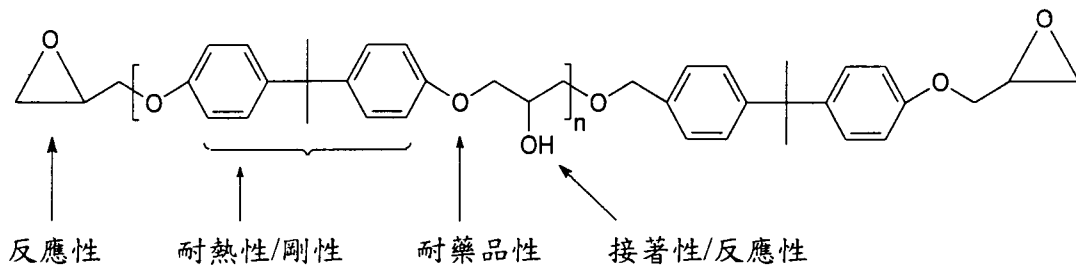


圖 1 環氧樹脂基本結構

在圖中，其末端的環氧基提供了反應性，雙苯甲烷基(diphenol methane)提供了耐熱性及剛性，其耐藥品性則是由主鏈上的醚基所提供，而懸掛在主鏈上的氫氧基則提供了接著性以及反應性。另外，由雙酚 A

所反應而得的環氧樹脂，會因為反應條件的不同，因而造成不同的 n 值變化，形成各種不同分子量的混合物，在室溫下的分子量亦隨著不均分子量的不同有所差異， $n < 0.7$ (分子量約 700 以下)，其黏度約為 10000CPS 的黏稠液體， $0.8 < n < 1.8$ 為半固體， $n > 1.8$ 則為固體， n 值越大，兩端環氧基的距離越長，固化後的架橋密度越低，因此， T_g 也隨之下降。

(二) 環氧樹脂的應用

環氧樹脂兼具有接著、耐氣候、成形等機能，而且在硬化後具有優異的機械、耐熱、耐電氣性質。利用這些機能及硬化後性質，環氧樹脂不僅僅運用在既有的科技領域如塗裝、接著、絕緣、土木建材，也在尖端科技領域上如電子封裝、航太、複合材料有廣泛的用途。

1、塗裝材料

在早期所生產的環氧樹脂，大部分都是運用在這一方面，而且使用的範圍相當廣。

(1)船舶用塗料 因船舶的巨大化，為能長期保持船舶的高性能，環氧樹脂即可以滿足防蝕、防污性、及耐久性之要求。

(2)陸上防蝕塗料 要求的機能與船舶有相同的傾向，大部分使用在鐵架、橋梁、鋼筋、建築物的塗裝底漆，除以防蝕外，亦可達到防老化、耐氣候、高強度等要求。

(3)汽車、電氣用塗料 應用在汽車的防鏽底漆，不僅可以防鏽，亦具有美觀防水等作用，在電氣方面，則利用樹脂的絕緣性能，做為零組件的塗佈。

2、接著劑

環氧樹脂做為塗料在市場上占了一半，但因其有優秀的接著性能，硬化時收縮少，接著強度大，所以在接著劑方面也有廣泛的使用。1940 年代已知環氧樹脂對金屬有那優秀的接著性能。1950 年代初期才使用環氧樹脂為工業用接著劑，以後有顯著的進展，應用的範圍也從飛機工業，電子精密工業，發展到汽車工業等大規模工業，現在又用為土木、建築用接著劑等等。環氧接著劑的特色下：

(1)特別是針對金屬、玻璃等硬物表面有極佳的接著強度。

- (2)環氧接著劑自身的機械強度及耐藥品性優秀
- (3)硬化過程不必特別加熱，在室溫即可硬化。
- (4)硬化過程沒有揮發性物質產生，體積收縮小，更不需特別加壓。

環氧接著劑仍有其缺點：

- (1)對剝離的強度小於拉伸剪斷強度。
- (2)為了發揮優秀的接著性，樹脂與硬化劑的配合率或被著面的洗淨須嚴密，著疏於注意，接著的強度則會極端下降。

但是，對於新樹脂的開發與硬化劑的配合技術、硬化的方法，更增加環氧接著劑的性能，目前已有在10°C以下的低溫也可硬化的配方，即便在濕滑的表面也可發揮相當高的強度。

3、積層板及複合材料

環氧樹脂的工業用途之一是做為積層板，利用環氧樹脂對於電氣有很好的絕緣性能及其良好的機械性質，在這一方面有不錯的應用。主要使用在通信機、電子計算機、電子控制裝置印回路基板，電子計算機的記憶零件材料等等。

結論：

本計劃以製備含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應，或以自由基硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應，再以此方式所生成之含磷酸酯基環氧樹脂為塗料基材，藉著不同比例的反應，調整塗膜的機械物理性質。樹脂中所含羧基或磷酸根的濃度會影響塗膜與金屬表面的附著力和吸水性，因為這兩種官能基對多價金屬離子具有很強和迅速的螯合力，尤其磷酸根的金屬親和力又比羧基為強。

在此經由 FT-IR 光譜的判斷，已經成功的合成出含丙烯酸酯基磷酸單體以及自由基硬化型多磷酸之環氧樹脂，藉由比例的控制，一方面可以提升其防蝕塗料之強度，另一方面則可以控制防蝕塗料對金屬表面的螯合作用，評估所要需求的防蝕塗料。

在熱重分析方面，可以看出磷含量的多寡會影響到防蝕塗料的熱安定性及抗氧化性，也可看出防蝕塗料在高溫環境下的損失情形，並可能發展出抗高溫的防蝕塗料。

本計劃以含羧基或磷酸根之環氧樹脂為基材，調整其比例，形成各種性質之單液型塗料。由於樹脂塗膜中含有羧基及磷酸根可與被塗抹之金屬表面形成極強之接著強度。塗膜

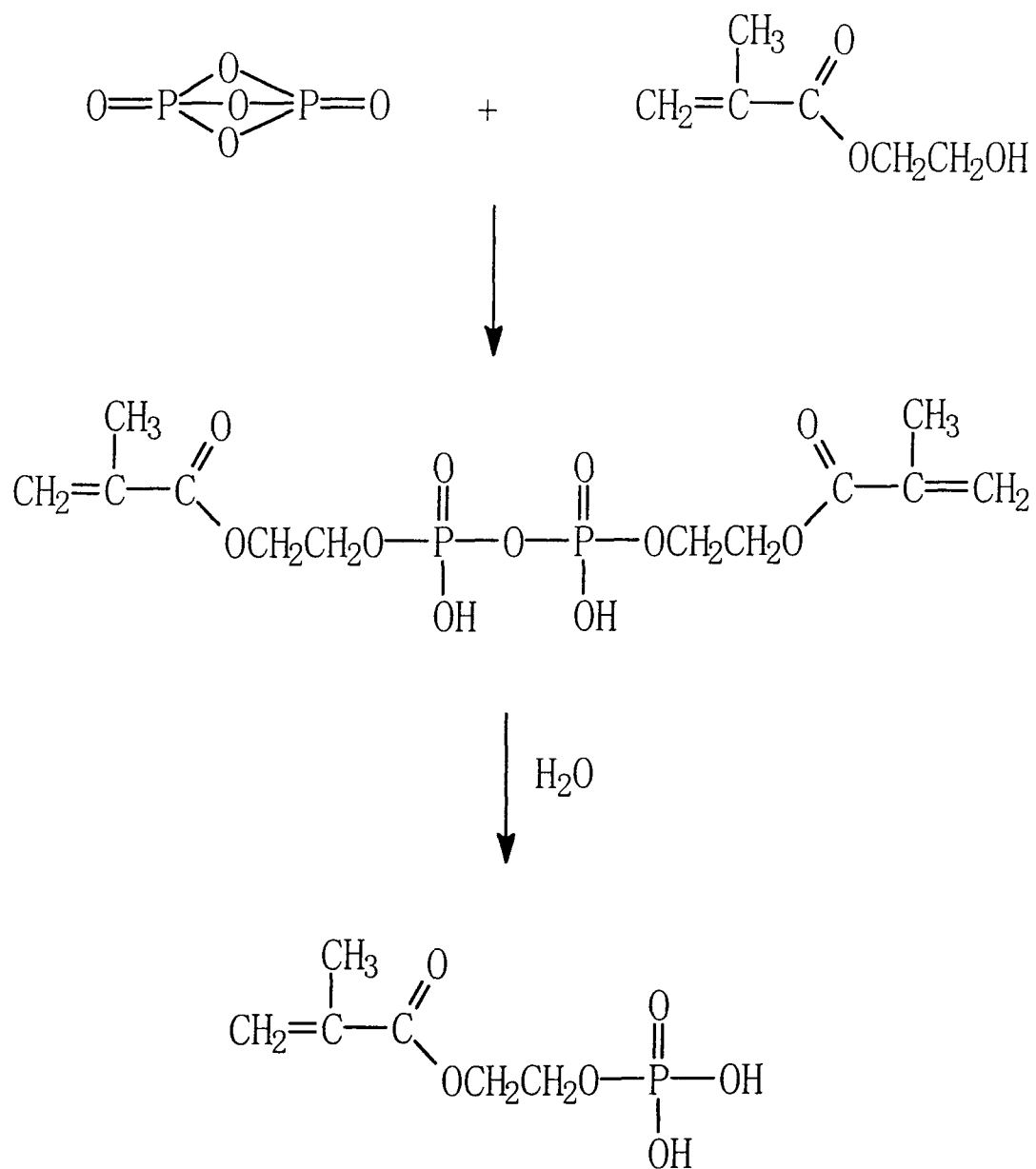
的強度則可以各種樹脂配方來調整，以符合各種性質之防蝕塗料。

參考資料：

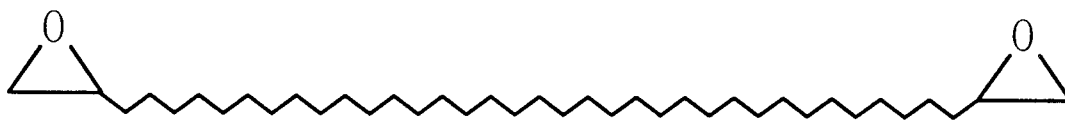
1. “Paint and Surface Coatings” ed. by R. Lambourne, Ellis Horwood, N. Y., 1993
2. “Surface Coating-Science and Technology” ed. by J. Paul, J. Wiley & Sons, N. Y. 1995
3. “Surface Coatings” Vol.2 – Paints and Their Applications, ed. by Oil and Colour Chemists’ Association of Australia, Chapman and Hall, London, 1996
4. M. M. C. P. Slinckx and M. F. Danniell, *Surface Coat. Int.*, (2), 65 (1995)
5. U. S. Patent 5,383,965 (1995)
6. “Corrosion Inhibitors” ed. by J. S. Robinson, Noya Dekker Corp., N. Y., 1980

7. C. -T. Lin, P. Lin, M. -W. Hsiao, D. A. Meldrum, and F. L. Martin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 12 (1992)
8. U. S. Patent 5,322,870 (1994)
9. U. S. Patent 4,508,765 (1992)
10. C. -T. Lin and F. Qvyjt, Proceeding of Coat. Tech. Meeting, San Diago, Ca., 1994
11. "Polymer Materials for Corrosion Control" ed. by R. A. Dickie, and F. L. Floyd, ACS 322, Washington D. C., 1986

Scheme I 含丙烯酸酯基之磷酸單體



Scheme II 紫外光硬化型環氧樹脂



+

