

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

功能性混合聚合物(1/3)-子計畫一

陰離子型水性混合樹脂應用探討

計畫編號：NSC 89-2216-E-032-003

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：陳幹男

執行機構：淡江大學

一、中文摘要：

本計畫以在不同PH值與不同金屬下，水性PU與自行乳化型水性環氧混成樹脂的金屬離子架橋與吸附金屬能力為研究目標。本文將環氧樹脂經由酸酐的半酯化反應，將親水性羧酸基接在環氧樹脂上，始環氧樹脂內含有羧酸鹽之親水基，可以加水使其形成水性環氧樹脂分散液。以其與含胺基之水性PU樹脂以不同比例摻混形成水性混成樹脂，利用此摻混型水性混成樹脂上的親水性羧酸基，經過在金屬離子溶液中產生的離子交換來產生金屬離子架橋現象，並在不同PH值之下吸附不同的金屬，如：銅，鐵，鋅，鈣等金屬離子。水性PU/環氧混成樹脂，經不同的PH值與吸附不同金屬離子架橋後，熱性質等皆有不同變化，且因其可吸附廢水中的重金屬，可達到環境保護的目的。

關鍵字：水性環氧樹脂分散液，含胺基之水性PU樹脂，水性PU/環氧混成樹脂

Abstract:

A water-reducible epoxy resin is prepared by introducing a carboxylic acid onto epoxy resin via a half-esterification of maleic anhydride with hydroxyl group of

epoxy resin . An amino-terminated aqueous-based PU dispersion is blended with this water-reducible epoxy resin and result in the formation of hybridized resins comprised carboxyl groups . these polymer carboxyl groups chelate with various metallic ions(such as Cu, Ca, Zn, Fe and ect.) and form a metallic ion cross-linked polymer . The metallic ion extraction is carried out either by polymer film or polymer dispersion . The metallic ion extraction efficiency of hybridized resin is depended on temperature , pH value of the solution . The resulted metallic ion cross-linked hybridized polymers are evaluated by the measurements of thermogravimetric analysis , dynamic mechanical thermal analysis and ect .

Keyword: water-reducible epoxy resin , half-esterification , aqueous-based PU dispersion , chelate with .

二、緣由與目的

近年來環氧樹脂 (Epoxy Resins) 被廣泛地應用於塗佈等各方面⁽¹⁾，環氧樹脂的施工均以 "A/B 劑" (或稱兩液型)。依照環氧當量與硬化劑的適當比例，在施工之前先將環氧樹脂主劑 (A 劑) 與硬化劑 (B 劑) 混合後再施工硬化。

在水性樹脂中，水性聚胺基甲酸乙酯樹脂 (Water-based PU) 之研究發展相當迅速^(2,3,4,5)。由於水性 PU 可以降低製造的成本，且無毒性等性質，符合環保要求，使得近年來的使用量與日遽增，但由於目前水性 PU 的製成技術無法將水性 PU 樹脂的分子量與架橋密度提高，且其中有離子基的存在，使得水性 PU 所製成的薄膜其物理與機械性質無法與溶劑型 PU 相抗衡，以致於使得水性 PU 的應用範圍受到限制，因此對水性 PU 進行改質，以改善熱穩定性等方面，以符合其特殊的需求。

本計畫將水性 PU 與自行乳化型水性環氧樹脂摻合在一起，因開環架橋反應，可形成含羧基之水性 PU/環氧混成樹脂，並將其調配成各種比例之水性混成樹脂。近年來多數的自來水水源受到污染，造成水中普遍含有機物質。本計畫利用此樹脂的羧酸基離子來吸附存在不同 pH 值水中的重金屬，不但可以因離子交換而產生的金屬離子架橋來提高乾燥後薄膜的熱穩定性等物理性質，而且因吸附水中的重金屬，不但可以達到降低水中對人體有害的重金屬含量，也可以做到廢水的淨化的目的。

三、實驗：

儀器與藥品

傅氏紅外線光譜儀 (FT-IR)

熱重分析儀 (TGA)

火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS)

pH 計 (pH meter)

水性 PU (TCU-6331)，環氧樹脂 (904)
琥珀酐 (Succinic anhydride)，

甲苯 (Toluene)，THF (Tetrahydrofuran)
TEA (Triethylamine)，丙酮 (Acetone)

薄膜之製備

自行乳化型水性環氧樹脂之製備：

取環氧樹脂 (EEW834) 28.3 克，琥珀酐 Succinic Anhydride) 7.7 克放入圓底瓶中，加甲苯約 150ml 當溶劑，加少許的 T-12 當催化劑，加熱攪拌至 120℃，加熱 22 小時，可得到環氧樹脂的半酯化產物。再以丙酮將其溶解後加入三乙基胺，放入 Additionfunnel 中，緩慢滴入裝有蒸餾水的燒杯中，並以磁石攪拌 3 分鐘，可得水性環氧樹脂分散液。

水性 PU/環氧混成樹脂之薄膜製備：

取環氧樹脂酯化之產物 1.04 克，加入少量的丙酮將其溶解後加入三乙基胺 0.13 克，並且攪拌，加入蒸餾水，使成為自行乳化型水性環氧樹脂分散液。另取 50 克的水性 PU 分別加入內含 1.04 克之水性環氧樹脂分散液中 (使得 NH_2 / 環氧基 = 1)，攪拌 30 分鐘後，適量倒在玻璃板上，在常溫下靜置成為厚度 1.2 ± 0.1 及 2.5 ± 0.5 釐米的摻合薄膜再置於 50℃ 的烘箱，烘乾恆重

水性 PU/環氧混成樹脂與金屬進行離子交換後的薄膜製備：

將在常溫下陰乾靜置成為厚度 1.2 ± 0.1 及 2.5 ± 0.5 釐米的摻合薄膜，置於 50℃ 的烘箱中烘乾恆重後，裁剪成 5 克後浸泡於事先以去離子水調配而成的 200ppm 硫酸銅、硫酸鋅、硫酸鐵與氯化鈣等離子溶液中，攪拌 24 小時，放入 50℃ 的烘箱烘乾後進行熱性質與火燄原子吸收光譜測試。

四、結果與討論

一、紅外線光譜分析:

半酯化環氧樹脂之紅外線光譜分析

由於環氧樹脂之羥基與琥珀酐 (Succinic Anhydride) 進行酯化反應，比較其半酯化反應前後的 IR 光譜變化，可以發現在 1785cm^{-1} 與 1865cm^{-1} 原琥珀酐五員環之光譜 C=O 吸收，經酯化反應後以消失不見，而在 1730cm^{-1} 位置出現了酯的 C=O 吸收，而且在 910cm^{-1} 位置上仍可發現環氧樹脂上之環氧基的吸收出現，由此可知其反應已生成自行乳化型水性環氧樹脂之紅外線光譜分析將三乙基胺 (Triethylamine, TEA) 加入半酯化後的環氧樹脂生成物後，其所形成的羧酸離子在 1650cm^{-1} 出現，將水加入後可形成自行乳化型水性環氧樹脂水性 PU/環氧混成樹脂與氯化鈣水溶液經離子交換後之光譜分析水性 PU/環氧混成樹脂與氯化鈣水溶液經離子交換後之光譜，經 Ca^{+2} 離子交換後，可發現其較沒經過離子交換的混成樹脂的 IR 光譜，在 1650cm^{-1} 的羧基陰離子 (carboxylate anion, $-\text{CO}_2^-$) 與 1730cm^{-1} 的羧基 C=O 雙鍵伸縮振動峰有明顯的伸高與降低。

二熱重分析測試

在氮氣條件下在比較氮氣系統下，如表 1 所示，可得知經過離子交換與架橋後其熱穩定性亦隨之增加。其中 Fe^{+3} 與其它三種金屬離子不同，其熱裂解溫度並非與 pH 值成正比，而是恰好相反，這是因為 Fe^{+3} 會隨著 pH 值的增加，逐漸會形成 FeOH^+ 與固體的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，會在薄膜內形成填充物，影響其離子交換與架橋，並使得其熱穩定性下降，所以反而在 pH 值小的時候較好。整體而言，經過金屬離子架橋後，確有提升熱穩定的功能。在空氣系統下，如表 2 所示，可發現當重量損失率達到 20% 時，熱裂解溫度隨著 pH 值的升高而增

加，純摻混薄膜與經過離子交換而 pH 值分別為 0.05、2、6.5 時的薄膜，可得知經過氧化性亦隨之增加。其中 Fe^{+3} 與其它三種金屬離子不同，其熱裂解溫度並非與 pH 值成正比，而是恰好相反，這是因為 Fe^{+3} 會隨著 pH 值的增加，逐漸會形成 FeOH^+ 與固體的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，會在薄膜內形成填充物，影響其離子交換與金屬離子架橋，所以其熱穩定性反而隨 pH 值大愈而愈低。總之，經過離子架橋後，使得薄膜的交聯密度增加，導致焦碳的殘餘量上升，也就是說薄膜的熱安定性提升了。就整體而言，當經過離子交換產生離子架橋後，金屬會和高分子材料形成較緻密的架橋密度，使得薄膜的熱穩定性增加。

三火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS) 測試

如表 3 所示，可得知不論純水性 PU 與水性環氧樹脂或是水性 PU/環氧混成樹脂摻合的樹脂比例為何，經過離子交換而產生金屬架橋後，溶液中不論何種金屬離子皆隨著 pH 值的增加而遞減，其中因為 Ca^{+2} 的離子電位小不易水解，在水中以離子形式存在，較容易與羧基 ($-\text{COOH}$) 進行離子交換，因此經過 FAAS 測試後，可得知其在四種金屬容易中所殘留在水中的金屬離子最少； Zn^{+2} 與 Cu^{+2} 隨著 pH 值的增加，其形成錯離子的難易程度大致相同，但 Zn^{+2} 的離子半徑較 Cu^{+2} 來小，因此較容易進入薄膜中，並與羧基 ($-\text{COOH}$) 進行離子交換，因此經過離子將換後，在水中所殘餘的金屬離子部分 $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$ ；在 Fe^{+3} 部份，因為 Fe^{+3} 會隨著 pH 值的增加，逐漸會形成固體的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，不能與羧基進行離子交換，所以經過 FAAS 的檢測後發現(因為測試前會把 pH 值降到 1 以下，所以固體的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 會轉換回 Fe^{+3})， Fe^{+3} 經過離子交換後，在水容易中所殘留的量最多。其中，水性 PU/環氧混成樹脂(比例為 1:2 與 2:1)，因為

其所含的羧基較水性 PU/環氧混成樹脂 (比例為 1 : 1)時來的多，所以由表 3 中均可以看出其經過離子交換後，水溶液中所殘留的金屬離子較少 就整體而言，由此可以得知金屬離子的確有產生離子交換，也印證了之前的各種性質測試的正確性。

五、結論

本計畫主要是將所製備的水性環氧樹脂分散液與水性 PU 分散液摻合在一起，因開環架橋反應，可成含羧基之水性 PU/環氧混成樹脂，再利用薄膜與不同金屬離子在不同 PH 值下的水溶液進行離子交換，進而用離子交換來吸附存在廢水中的重金屬，來達到混成樹脂的金屬離子架橋與廢水處理的雙重目標。

I、在熱重分析中可發現，由於金屬離子架橋，而有助於提升膜的穩定性

II、由 FAAS 的測試中可得知，金屬離子經離子交換後，所殘留在水溶液中的金屬離子有大幅的減少，由此證明所做的測試，離子交換後的測試結果較原本為好。而此薄膜也可應用在廢水處理上，可減少廢水中所含的重金屬，以達到環境衛生與生態保護的目的。

六、參考文獻

- 1.C.Dudgeon and M.R. Winstead,U.S.Pat. 4,493,912(1985)
- 2.A.A.Wolfrey,U.S.Pat.4,301,053(1981)
- 3.D.Dieterich,Prog.Org.Coatings. 9,281(1981)
- 4.D.Campenter,U.S.Pat.4,301,053(1981)
- 5.G.R.Watchko,U.S.Pat.4,380,596(1993)

七、圖表

表 3-1 水性 PU/水性環氧混成樹脂 (比例為 1 : 1) 吸附金屬離子之熱性質在氮氣條件下初裂解溫度 (T_{20%})

PU/環氧混成樹脂	PH 值	金屬離子濃度 (ppm)			
		Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ca ⁺²	Fe ⁺³
271	0.05	286	296	297	302
	2.0	297	297	299	298
	6.5	308	303	307	296

最大熱裂解溫度 ()

PU/環氧混成樹脂	PH 值	金屬離子濃度 (ppm)			
		Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ca ⁺²	Fe ⁺³
314	0.05	324	359	362	373
	2.0	365	362	363	372
	6.5	377	373	377	354

表 3-2 水性 PU/水性環氧混成樹脂 (比例為 1 : 1) 吸附金屬離子之熱性質在空氣條件初裂解溫度 (T_{20%})

PU/環氧混成樹脂	PH 值	金屬離子濃度 (ppm)			
		Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ca ⁺²	Fe ⁺³
263	0.05	277	273	275	289
	2.0	282	282	281	287
	6.5	294	296	293	274

最大熱裂解溫度 ()

PU/環氧混成樹脂	PH 值	金屬離子濃度 (ppm)			
		Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ca ⁺²	Fe ⁺³
296	0.05	297	297	295	320
	2.0	297	298	296	305
	6.5	315	322	336	294

表 3-3 水性 PU/水性環氧混成樹脂在不同 pH 值之金屬離子吸附殘餘量

	pH 值	金屬離子濃度 (ppm)			
		Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ca ⁺²	Fe ⁺³
1:1	0.05	136	134	125	157
	2.0	68	66	62	82
	2.5	57	56	49	66
	6.5	46	43	38	57
1:2	0.05	98	95	88	111
	2.0	48	42	34	60
	2.5	32	28	23	42
	6.5	25	21	14	36
2:1	0.05	88	86	71	104
	2.0	39	34	29	53
	2.5	30	26	19	34
	6.5	18	14	9	29