

題目：陰離子型水性混成樹脂應用探討

計劃編號：NSC90-2216-E-32-5

作者：陳幹男* 陳博正
淡江大學化學系化學研究所

Abstract

The phosphonate-containing epoxy resins were prepared by two different methods: 1. It is prepared from the reaction of phosphorus pentoxide with 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and resulted in acrylphosphonic acid formation, which was reacted further with free-radical curable epoxy resins. The final resin was free-radical curable and phosphonate-containing epoxy resin. 2. A free-radical curable epoxy resin was reacted with phosphorus pentoxide and it also resulted a phosphonate-containing free-radical curable epoxy resin.

一、中文摘要

本計劃以五氧化二磷與丙烯酸酯反應，形成含有丙烯酸酯基之磷酸單體，再以此單體與自由硬化型環氧樹脂反應，生成含磷酸及丙烯酸酯之自由硬化型環氧樹脂；或直接以自由硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應，亦可形成含磷酸酯基之自由硬化型環氧樹脂。此類型之環氧樹脂中之丙烯酸酯基可與具反應性之稀釋劑進行自由基架橋反應（以加熱或照紫外光硬化），形成堅固的環氧樹脂塗膜。

二、簡介

近年來由於國內外環保法規逐漸增加對溶劑排放量的限制，及由於溶劑的易燃性和經濟性的促使下，“非溶劑型塗料”的應用發展便成為世界的主要潮流。可是，應用導向的塗料需要視塗佈對象而定，在目前而言，“粉體塗料”、“水性塗料”、“紫外光硬化（自由硬化）”塗料等，已成為塗裝的重要發展目標。

金屬材料，尤其鋼鐵是現在建築和工業的重要材料，如果無有效的保護，將會很快的產生氧化銹蝕的情形，使材質劣化，尤其是暴露在充足的濕氣和氧氣的條件下；若具有電解質的存在，則更加速銹蝕反應。而最有效且最省能源的保護方式，就是利用有機塗膜來保護鋼鐵的表面，藉以有效的隔絕濕氣和空氣；在塗膜中若含有磷酸鋅將有助於鐵表面的防銹。

在防銹塗裝的發展，除了防銹塗料的材質需要具有防銹保護的功能外，還需同時提升其密著度，並產生堅固的非導電性塗膜。有機磷酸配合油性的醇酸塗料調配成單液型防銹塗料是一防銹塗料新穎的構想。此種單液型防銹塗料所使用之有機磷酸添加劑，係使用雙苯基膦酸；由於膦酸與塗料樹脂之間並無化學鍵結，雖然與鐵表面在常溫產生磷酸鹽膜，形成具有防銹功能的保護膜。苯基膦酸與塗料配方的不相容性，往往造成塗料的相分離現象。在防銹塗料應用於水性樹脂當做主要配方，如壓克力乳液，添加磷酸鋅當做防銹劑，也可能造成塗料乳液的不穩定或凝聚的現象。因此本計劃擬利用非溶劑型之環氧樹脂，製備成自由硬化型之樹脂，同時引入含膦酸之官能基，調配成單液型防銹塗料，利用加熱或照射紫外光的方式，使塗膜乾燥，並同時達到防銹保護塗裝的目的。

本計劃首先以環氧樹脂與丙烯酸酯反應，再以此環氧樹脂之氫氧基與五氧化二磷反應，接著引入與氫氧基等當量的水，以形成含有磷酸酯且具有可行自由基架橋型的環氧樹脂；或依配方之條整亦可成為紫外光硬化型環氧樹脂。

另外，環氧樹脂可與其他樹脂形成均勻之混成樹脂，因此可改變樹脂之配方比例，調整混成樹脂之應用性質。混成樹脂的組成和其中環氧樹脂環氧當量的大小將影響到塗料的強度，防銹和塗膜密著度則與樹脂中磷酸的濃度有相當的關係。因此，混成樹脂的組成、樹脂中磷酸的濃度及環氧樹脂的選擇，甚至於塗膜硬化的方式都將決定防銹塗料底漆的功效。

三、實驗

HEMAPOH 的合成

以除水過的 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA) 與五氧化二磷 (P_2O_5) 反應，莫耳數比為 2:1，而溶劑使用 THF，接著在水浴的條件下攪拌直至五氧化二磷固體完全消失，並形成均勻之黏稠液體，最後加入定量的水，將之加以水解成含丙烯酸酯基之磷酸單體。此化合物經由 FT-IR、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 來鑑定。

自由硬化型環氧樹脂之製備

將選擇之環氧樹脂，依據環氧當量數與丙烯酸之當量比為 1:1.1 為用量，加入 1% 的三乙基氫為反應催化劑，將溫度逐漸提升至 120-140°C，丙烯酸與環氧樹脂進行開環反應，以空氣和 MEHQ 當作自由基抑制劑，並加入甲苯以控制反應溫度；反應狀況以酸價來監控，反應直至酸價達到零時停止，即形成含有丙

烯酸酯基之環氧樹脂。加入自由基抑制劑並控制反應溫度，主要是為避免黏度超出估計，若黏度太大表示丙烯酸酯基之環氧樹脂已有部份行架橋反應，甚至會有膠結的現象發生。最後經由 FT-IR 來鑑定產物。

含磷酸自由硬化型環氧樹脂之製備(一)

以步驟二合成出隻自由由硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應；依據自由硬化型環氧樹脂之 OH 基的含量，分別加入不同比例之五氧化二磷，分別為 2:1、3:1、5:1、7:1 及 9:1；反應中加入少許的 TEA 作為催化劑。溶劑則使用 THF；最後以 FT-IR 來做鑑定的工作。

含磷酸自由硬化型環氧樹脂之製備(二)

以步驟一合成出 HEMAPOH 與環氧樹脂進行開環反應；依據環氧樹脂的環氧當量，加入 1、3、5、7、9 倍量的 HEMAPOH，並以 TEA 作為催化劑，溶劑則使用 THF。反應完成後以 FT-IR 來鑑定產物。

以 HEMAPOH 與自由硬化型環氧樹脂混合並行自由硬化

依據尚未形成自由硬化型環氧樹脂前的環氧當量，加入不同比例之 HEMAPOH，分別為 1:1、3:1、5:1、7:1 及 9:1；混合均勻後滴入些許的光起始劑，然後送進 uv-curing 機進行 curing。

四、結果與討論

HEMAPOH 的合成

2-羥基乙基甲基丙烯酸酯中的羥基攻擊五氧化二磷生成磷酸酯，從 FT-IR 光譜圖 (Fig 1) 中，可看出 (C=O) 吸收峰約在 $1720cm^{-1}$ ，而約在 $1635cm^{-1}$ 為 (C=C) 的吸收，(P=O) 及 (P-OR) 則分別約在 $1300cm^{-1}$ 及 $1172cm^{-1}$ 。在 1H -NMR 光譜圖 (Fig 2) 中，約 $\delta=1.9$ 為雙鍵上甲基之吸收峰， $\delta=4.2$ 及 3.6 左右則分別是分子內氫原子之吸收， $\delta=6.1$ 附近則為雙鍵上之氫原子之吸收峰，最後 $\delta=8.6$ 附近為磷上 (-OH) 基的吸收。在 ^{13}C -NMR 光譜圖 (Fig 3) 中，18 左右為雙鍵上甲基之碳原子的吸收，65 附近則為 (-O-CH₂-) 之碳原子的吸收，126 左右為 (=CH₂) 之碳原子的吸收，135 附近為 (C=C) 雙鍵之吸收，(O=C-O) 之吸收在 167 附近。

自由硬化型環氧樹脂之製備

在純的環氧樹脂中，可看到約 $910cm^{-1}$ 有一環氧基的吸收，而在 $3500cm^{-1}$ 的寬大吸收峰也顯示環氧樹脂上 (-OH) 基的存在。而在與壓克力酸 (Acrylic acid) 反應後，由壓克力酸上的 (-OH) 基將環氧樹脂上的環氧基開環，所以合成後的光譜應看不到環氧基的吸收峰，此由 (Fig 4) 中可證明。

含磷酸自由硬化型環氧樹脂之製備(一)

(Fig 5) 為自由硬化型環氧樹脂與五氧化二磷反應之 FT-IR 圖， $1720cm^{-1}$ 附近為 (C=O) 的吸收，(C=C) 的吸收是在 $1635cm^{-1}$ 附近，(PO-C) 則在 $813cm^{-1}$ 附近有吸收，(P=O) 及 (P-OR) 分別在 $1300cm^{-1}$ 及 $1172cm^{-1}$ 左右。

含磷酸自由硬化型環氧樹脂之製備(二)

(Fig 6) 為含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應之 FT-IR 圖， $910cm^{-1}$ 附近之環氧基吸收已經消失，且 $1720cm^{-1}$ 附近為 (C=O) 的吸收，(C=C) 的吸收是在 $1635cm^{-1}$ 附近，(PO-C) 則在 $813cm^{-1}$ 附近有吸收，(P=O) 及 (P-OR) 分別在 $1300cm^{-1}$ 及 $1172cm^{-1}$ 左右

膠含量測試

膠含量的探討，可使我們瞭解交聯的程度。

本實驗所合成出的自由硬化型環氧樹脂的膠含量為 88.44%，而含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應生成之含磷酸自由硬化型環氧樹脂的膠含量則有提升的現象 (Table I)。

而再自由基環氧樹脂與五氧化二磷的反應後所成的薄膜，薄膜的膠含量有大幅的提升，最高可達 86.43% (Table II)。此系列的膠含量似乎優於由含丙烯酸酯基磷酸單體與環氧樹脂反應的。

而再以 HEMAPOH 與自由硬化型環氧樹脂混合後行自由硬化反應所成的薄膜，薄膜的膠含量亦大幅的提高，甚至高達 99.41% (Table III)。

吸水率及吸酒精率

由 Table I、II 中可看出，不管哪一種配方所成的薄膜，其吸水率及吸酒精率都逐漸的降低，這是因為緻密的網狀結構造成薄膜的親水性降低，使得水分子或酒精分子不易進入網狀結構中；相同的結果亦在 HEMAPOH 與 EPOXY 反應所成的薄膜上。

五、參考文獻

1. 陳保彰，淡江大學化學研究所碩士論文(1999)
2. 黃仁俊，淡江大學化學研究所碩士論文(1998)
3. A. Jyo, S. Marsufune, H. Ono, *J. Appl. Polym. Sci.* 1327(1997)

4. G. M. Blackburn, M. J. Brown, and M. R. Harris, *J. Chem. Soc. C*, 676(1969)

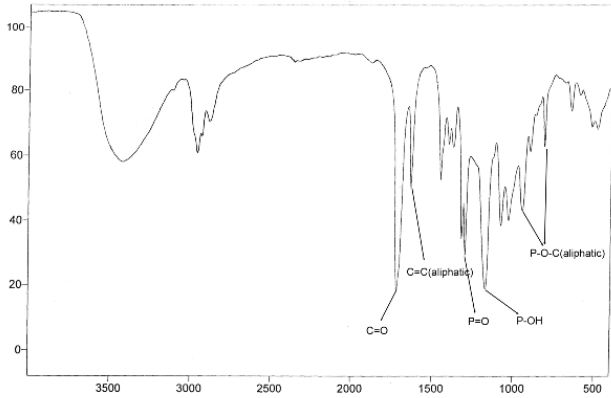


Figure 1 HEMAPOH 之 FT-IR 光譜圖

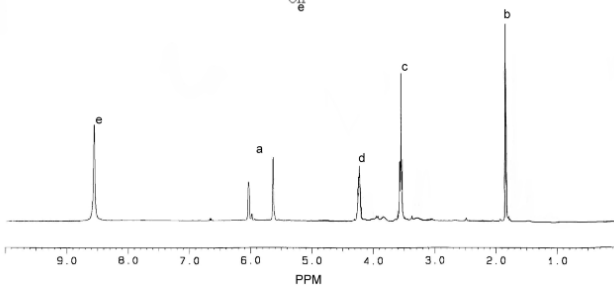
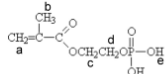


Figure 2 HEMAPOH 之 ¹H-NMR 光譜圖

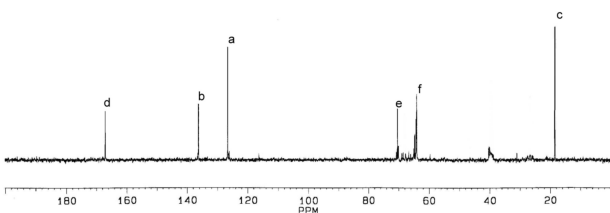
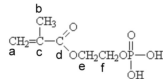


Figure 3 HEMAPOH 之 ¹³C-NMR 光譜圖

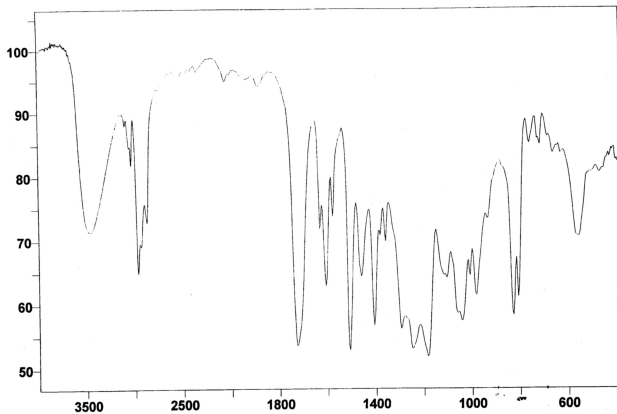


Figure 4 UV-Epoxy 的 FT-IR 光譜圖

5. H. Egawa, T. Nonaka, and H. Maeda, *J. Appl. Polym. Sci.* 30,3239(1985)

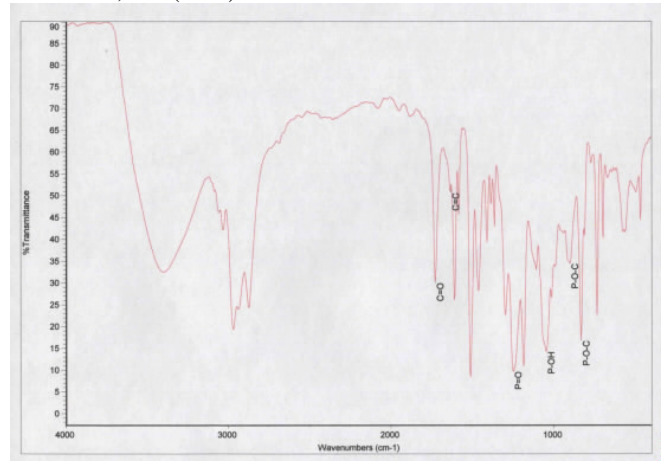


Figure 6 UV-Epoxy 與五氧化二磷反應的 FT-IR 圖

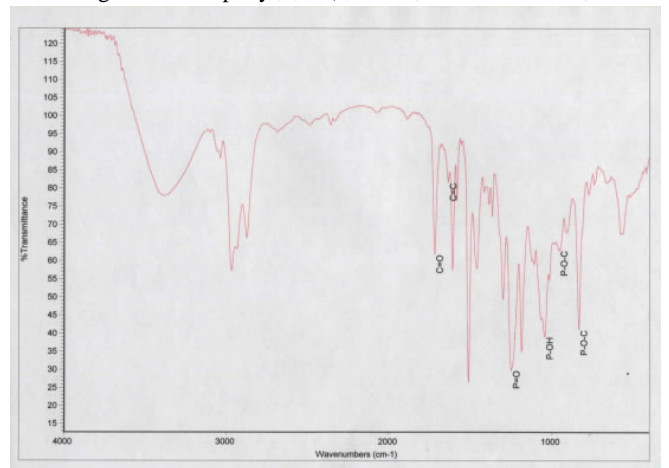


Figure 7 HEMAPOH 與 Epoxy 反應的 FT-IR 圖

Table I HEMAPOH 與 Epoxy 反應的膠含量、吸水率及吸酒精率

比例	1:1	1:3	1:5	1:7	1:9	UV-Epoxy
膠含量(%)	47.94	48.98	75.00	92.94	93.22	88.44
吸酒精率(%)	152.8	136.4	67.00	47.70	28.80	17.3
吸水率(%)	129.5	119.3	95.17	75.22	35.27	16.5
吸鹽水率(%) 濃度 5%	140.9	132.7	113.0	63.84	61.21	15.3

Table II UV-Epoxy 與五氧化二磷反應的膠含量、吸水率及吸酒精率

比例	1:2	1:3	1:5	1:7	1:9	UV-Epoxy
膠含量(%)	85.98	86.04	86.19	88.51	94.68	88.44
吸酒精率(%)	36.65	32.13	29.49	26.77	10.29	17.3
吸水率(%)	22.74	20.45	20.34	15.65	9.44	16.5
吸鹽水率(%) 濃度 5%	22.26	20.13	19.54	16.05	7.78	15.3