

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

水性樹脂之常溫架橋反應探討

Ambient Temperature Curing Reaction of Aqueous-base Polymer

計劃編號 NSC 86-2216-E-032-001

執行期限 85 年 8 月 1 日至 86 年 7 月 31 日

主持人:陳幹男 教授(E-Mail:Knchen@mail.tku.edu.tw) 淡江大學化學系

中文摘要

從環保和安全的觀點而言，水性高分子的應用將愈來愈被重視。但是水性樹脂如水性壓克力或水性 PU 仍有許多缺點，需要依賴後架橋反應來改善高分子的性質。因此如何選用適當的水性樹脂架橋方式，將是一項樹脂應用的重要關鍵步驟。

在這些架橋劑的應用中，含次亞乙胺化合物將可滿足水性樹脂低溫架橋的要求而達到樹脂改質的目的。本計畫將合成一系列此類行架橋劑，進而試圖瞭解它的架橋反應動力；並評估架橋前後對高分子機械、物理和熱性質的影響。

關鍵詞：水性高分子，次亞乙胺架橋

英文摘要

Aqueous-based polymers became increasingly important, due to their environment friendly behaviors and safe to handle toward their application. However, some of the aqueous-based polymers such as aqueous-base polyacrylates aqueous-based PU and etc. still have some deficiencies on their performances. It is necessary to have a post-curing process to improve the polymer properties. Therefore, the selection of a proper curing process of these aqueous-based polymers will be a very important step for their final applications. Among those curing agents, aziridinyl group containing compound will meet the requirements and fulfill their curing purposes. The syntheses of a series curing agents of this kind for the aqueous-based polymers system and understand the curing kinetics of each individual aziridinyl curing agent, will be the major work of this proposal. By all means, their curing behaviors of the system and the properties of the cured polymers will be evaluated by this work as well, such as physical, mechanical and thermal properties of the cured polymers.

Keywords: Aqueous-based polymers, Aziridinyl group

計畫緣由與目的

近年來由於樹脂應用環境的衛生安全、環境保護及經濟成本的考量，傳統溶劑型樹脂逐漸地被限制或禁止，揮發性有機物質(Volatile organic compound, V.O.C.)的規範將限制溶劑型樹脂的應用空間。因為它的 V.O.C. 高達 75%，因此水性樹脂逐漸受到各界的重視。水性樹脂與傳統的溶劑型樹脂最大的差異在以前者以水為界質，代替具有燃燒性的有機溶劑，但是水性樹脂係以溶劑溶解樹脂分子，形成一均勻的高分子溶液，應用時只要溶劑揮發即可得到一般的連續膜。

樹脂在水溶液中進行聚合反應，當形成架橋型樹脂時，靠溶劑來降低數脂的黏度。水性樹脂在分散前的濃度不得太高，因此低黏度限制的樹脂，影響到樹脂形成的分子量，如水性 PU 分散液就是一個例子。所形成分散在水中的 PU 粒子(一般在 100 nm 以下)，粒子的安定性隨粒子的大小、粒子表面電荷多寡和粒子表面所含親水性官能基的多寡而定。愈安定的分散液，其粒子半徑愈小愈好，表面所含親水基濃度愈高愈好。

水性壓克力亦然，它大多以乳化合合法製備。以乳化合合法所得到的樹脂是以乳液的型態存在水相中，雖然其外觀與水分散液很相近，可是乳液中之樹脂粒子係靠著乳化劑所形成的微胞所保護而安定的存在水相中。微胞中之粒子成膜要靠著粒子間的凝聚，因此壓克力最低成膜溫度(Minimum Film Formation, MFT)視壓克力分子的分子量而定⁽¹⁾。水性 PU 分散液與壓克力乳液兩者之共同點：(一)係粒徑大小分佈可經由製程和會親水基單體的濃度來決定；(二)兩者形成的分子量均不甚大，大約在十萬以下，其應用時需要靠後架橋的方式來改善。目前已有許多的架橋方式⁽²⁾，不過大多以兩液型後架橋反應為主，造成許多的不便。如兩液的計量對施工應用而言，極不方便也容易因人為誤差造成架橋後樹脂性質的差異。若是單液型，往往會有水性樹脂穩定性的困擾，或是高溫加工等限制⁽²⁾。

研究方法及成果

本計畫係探討水性 PU 和壓克力樹脂的常溫

架橋反應，此兩種樹脂係國內普遍受歡迎的水性樹脂。兩者均甚有改善的空間和應用的價值，並值得更進一步的探討其架橋反應。

(一)、水性樹脂的合成

1. 水性 PU 將以丙酮製程法製備，我們已有數年之製備經驗，主要以 IPDI, PPG-2000(或 1000) 及 DMPA(Dimethylol propanic Acid) 為原料。以 TEA 為中和劑，EDA(Ethylene Diamine) 為鏈延長劑，加水分散即可成為羧基之水性 PU(固含量約 35%)⁽⁴⁾。

2. 水性壓克力乳液，以乳化聚合法所計量之丙烯酸(Acrylic Acid)與其他壓克力酯進行乳化共聚合，可得固含量約 40% 之乳液。

(二)、含次亞乙胺架橋劑之製備

次亞乙胺(Aziridines)係以 W.A.Reeves⁽³⁾ 的方法，由單乙醇胺當作原料經磺酸化再開環等反應製備次亞乙胺，以次亞乙胺為主官能基原料與四類母分子進行加成反應，形成四大類不相同結構的架橋劑。水性 PU 樹脂之架橋劑合成如 Scheme I-Scheme IV，其光譜如圖 1-7。

在圖 8 表一顯示：水性 PU 經由架橋劑 IIDI-AZ、TDI-AZ 及 IPDI-AZ 其 100% 抗張強度及膠含量隨著架橋劑用量增加而強度隨著增加。

在表二、三、四顯示：P-AZ-3、TEM、NPAZ 用量增加，其抗張強度增加強並使膠含量和 LOI 增高。

本實驗室在國科會的支持下，製備了一系列含次亞乙胺(Aziridine)⁽³⁾⁽⁴⁾ 之化合物，它具有在酸性條件下與羧基(Carboxylic)反應之特色，但是在鹼性條件中，次亞乙胺相當安定，因此次亞乙胺可以當作含羧基與羥基(Hydroxy)水性樹脂的潛在架橋劑(Latent curing agent)⁽⁴⁾，只有在酸性條件下與羧基或羥基進行開環的架橋反應。它不僅在常溫可將含有親水基的羧基或羥基反應而形成疏水性鏈結，並同時形成樹脂分子的網狀結構達成三度空間架橋功能。次亞乙胺更可以多樣化地製成包含在各種母化合物(Parent compound)中，如本計畫擬評估的次亞乙胺化合物就是一多樣化架橋劑的例子，其可與羧基或羥基反應之次亞乙胺官能基由二個增加至四個或六個⁽⁵⁻⁸⁾，母分子更有多元選擇，以增加架橋後水性樹脂的性質選擇。

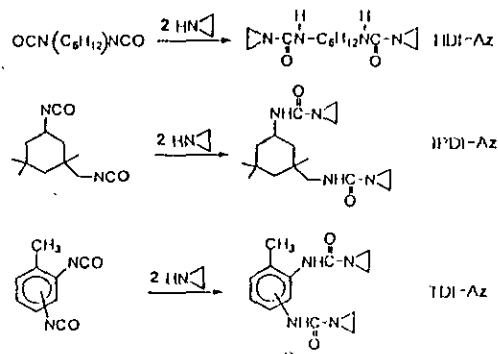
結論與討論

在計畫中所合成之水性 PU 架橋劑大部份均具有良好的水溶性，其常溫架橋反應已經獲得充分證實，唯有在添加此種常溫型架橋劑時需要充分把握其架橋前水性樹脂的 pH 值，由於次亞乙胺在低 pH 值 (<6.0) 時即可能與羥基或酸化進行開環聚合反應，但是此種架橋系統若控制在 8.0pH 值以上則可保持其穩定的單液自行架橋水性 PU 系統，當水性 PU 在空氣中常溫乾燥時即可發現其架橋反應逐漸產生，此種水溶性常溫架橋劑是一種相當方便的水性樹脂改質劑。

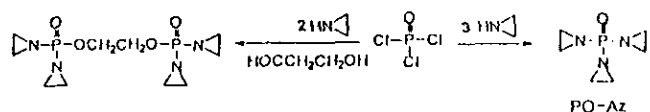
參考文獻：

- (1) L. Maempel, D. I. Fricke, *Adhesive Age.*, Feb. 17 (1991)
M. Nair, *Prog. Org. Coat.*, 20, 53 (1992)
E. s. Daniel & A. Klein, *ibid.*, 19, 359 (1991)
R. Y. Lochhead, *Cosmetics & Toiletries.*, 107, 131 (1992)
- (2) J. W. Rosthauser & K. Nashkaupf, *J. Coat. Fabrics.*, 16, 39 (1986)
D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.*, 9, 281 (1981)
- (3) W. A. Reeves, G. E. Drake, Jr. and C. L. Hoffpaur, *J. Am. Chem. Soci.*, 73, 3522 (1951)
- (4) G.-N. Chen & K.-N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1609 (1997)
- (5) A. B. Borkovec & C. W. Woods, *J. Med. Chem.*, 8, 545 (1965)
- (6) A. H. Bestian, J. Henya, A. Bauer, G. Ehlers, B. Hirsckorn, T. Jacobs, W. Noll, W. Weibezahn & F. Romer, *Ann. Chem.*, 566, 210 (1950)
S. Skorokhodov, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 3626 (1961)
U. S. P3, 244, 697
- (7) V. P. Whystrach, D. W. Kaiser & F.C. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5915 (1955)
- (8) R. Ratz, E. Kobber, C. Grundman & G. Ottman, *J. Inorg. Chem.*, 3, 757 (1964)

Scheme I



Scheme II



Scheme III

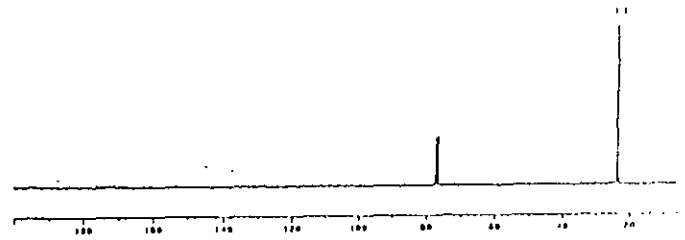
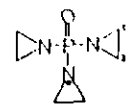
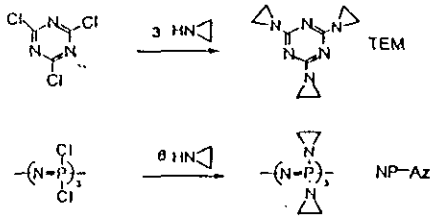


图4 P-AZ的¹H NMR光谱图

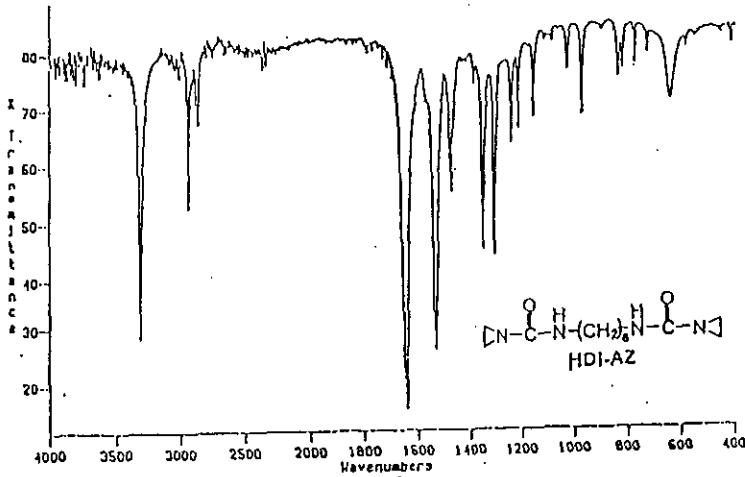


图1 HDI-AZ的FT-IR图

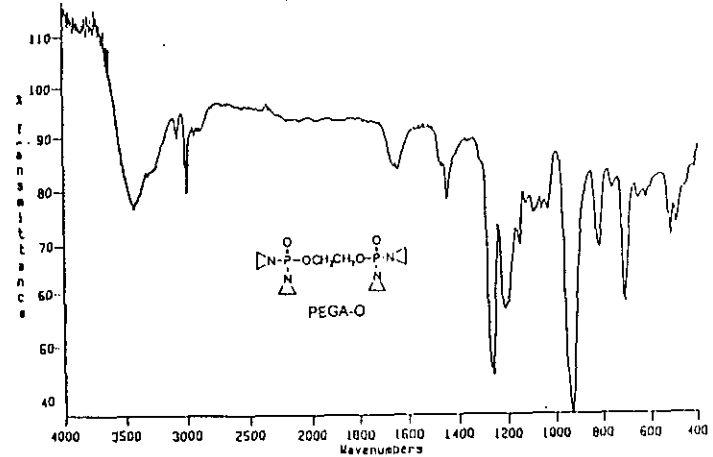


图5 FT-IR spectrum of PEGA-O

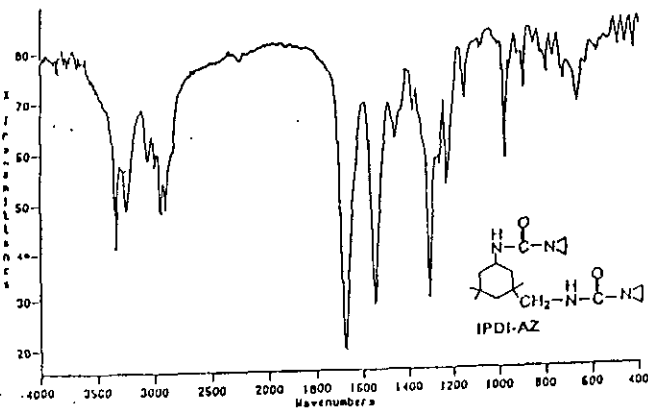


图2 IPDI-AZ的FT-IR图

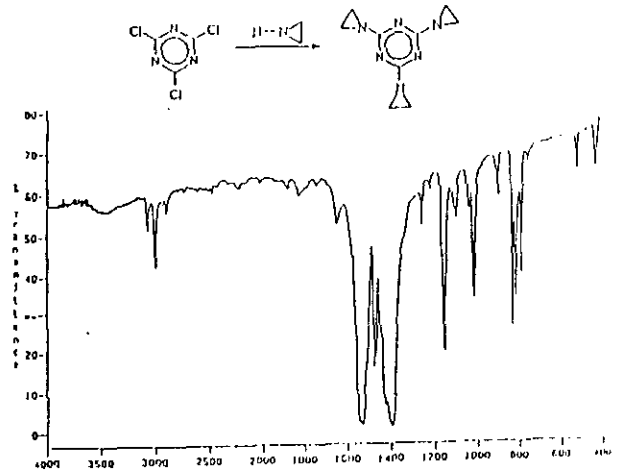


图6 TEM的FT-IR光谱图

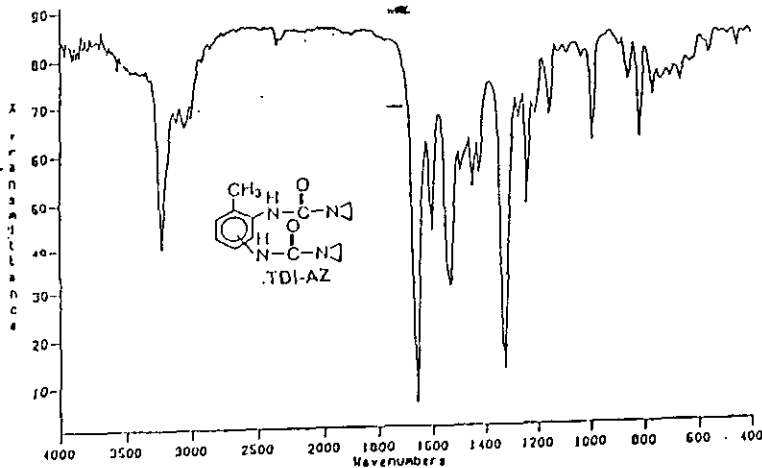


图3 TDI-AZ的FT-IR图

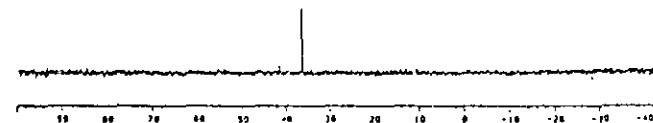
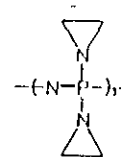


图7 PZ-AZ的¹H NMR光谱图

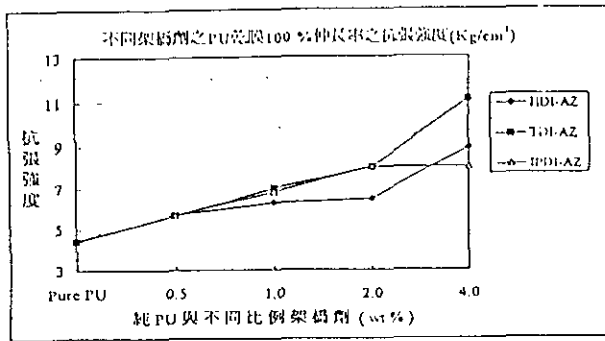
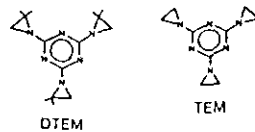


圖 8 不同架橋劑之PU乾膜100%伸長率之抗張強度(Kg/cm²)

表三 TEM 架橋劑對水性PU性質影響

PU Curing Agent Temple Properties	PU with various curing agents									
	Elongation %	1.7 phr		3.3 phr		8.3 phr		13.3 phr		original PU
		TEM	DTEM	TEM	DTEM	TEM	DTEM	TEM	DTEM	
100	5.4	4.5	6.4	4.2	8.2	4.6	11.5	4.3	1.2	
200	9.1	6.6	—	6.5	—	6.9	—	6.4	1.7	
300	—	9.1	—	9.1	—	8.8	—	9.6	2.2	
400	—	12.4	—	12.5	—	13.7	—	13.5	2.6	
500	—	16.3	—	17.3	—	18.8	—	—	3.1	
600	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5	
Tensile strength/Elongation max.	10.1/221	20.3/549	10.3/169	21.2/519	11.7/163	20.0/535	14.3/146	14.4/422	6.0/1000	
Az/CO ₂	0.7	0.5	1.5	1.0	3.6	2.6	4.6	4.1	—	
Contact Angle(°)	82.2	80.0	83.0	84.4	82.6	87.6	79.6	84.6	76.0	
Water Uptake(Wa %)	7.6	13.9	7.5	14.3	12.0	16.0	20.0	16.7	16.1	
Poly wt loss (Wx %)	0.3	2.2	0.2	3.2	0.4	3.2	0.2	3.5	3.1	
Gel content(%)	95.3	95.0	96.3	95.3	94.5	94.9	94.4	94.7	85.4	



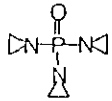
表一

(%)	0.5	1.0	2.0	4.0
HDI-AZ	93.1	95.4	97.2	96.8
TDI-AZ	94.1	95.7	97.2	96.8
IPDI-AZ	94.1	95.8	96.5	96.4

註：Pure PU 的膠含量 84.4%

架橋劑在不同比例添加量 (wt%) 時的膠含量 (Gel content) (%)

表二 P-Az-3 用量對水性PU性質的影響



添加劑劑量	PURE PU	0.5%	1.0%	2.5%	4.0%	
抗張力	100%	0.94	2.2	2.74	3.6	5.1
	200%	1.57	3.78	4.88	6.8	---
	300%	2.08	5.2	---	---	---
	400%	2.36	---	---	---	---
	500%	2.69	---	---	---	---
	600%	3.03	---	---	---	---
	700%	3.38	---	---	---	---
斷裂抗張度	3.52	6.75	5.5	7.67	6.02	
伸長率	725%	374%	235%	221%	135%	
吸水率	37.11%	26.24%	24.68%	21.11%	20.34%	
吸水損失率	1.15%	1.03%	1.17%	2.08%	2.67%	
吸醇率(95%)	---	650.08%	447.01%	334.02%	234.68%	
吸醇損失率(95%)	100%	13.97%	8.12%	6.50%	5.17%	
膠含量	0%	84.55%	90.50%	93.04%	94.39%	
接觸角	95.6	95.2	96.2	96.8	97.4	
極限氧指數 (L.O.I.)	20.0	24.0	24.5	24.5	25.0	

表四 NPAz 用量對水性PU性質影響

Properties	NPAZ [P/PU(w/w)%]				
	Original PU	1.5	2.0	3.0	
Elongation(%)	100	2.2	-	-	-
	200	3.3	-	-	-
	300	4.1	-	-	-
	400	4.9	-	-	-
	500	5.8	-	-	-
	600	6.8	-	-	-
	700	8.0	-	-	-
Tensile strength at Break (kg/cm ² %)	8.1/713	4.3/81.3	5.3/52.1	5.6/41.6	
Gel content(%)	0	95.3	95.1	94.5	
Water Uptake (Wa%)	25.8	6.9	8.2	14.2	
Polymer Wt.Loss In H ₂ O(Wx%)	1.2	2.0	1.95	1.96	
Alcohol Uptake (Wa%)	-	162.2	175.6	168.7	
Polymer Wt.Loss In Alcohol(Wx%)	100	3.9	3.9	3.4	