

# 石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期中報告

## 功能性高分子應用技術開發

子計畫二：單液型防蝕塗料之開發

計畫編號：88-CPC-E-032-012

執行期間：87年8月1日至88年7月31日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：陳幹男

執行單位：淡江大學 化學系

中華民國 八十八年五月三十日

## 一、計畫目標：

樹脂塗裝除了增加美觀之外，實際的用途是使被塗物達到永久保固的目的，傳統塗裝用的樹脂，主要以溶劑型塗料樹脂為主，如醇酸樹脂 (Alkyds)、聚丙烯酸酯 (Acrylates)、不飽和聚酯 (Unsaturated Polyesters)、聚胺酯 (Polyurethanes, PU)、環氧樹脂 (Epoxy)，或其他複合樹脂等，由於塗佈的對象不同訴求，選擇不同的樹脂，塗料的應用在底漆、中漆和面漆亦有不同的要求性質，再加上塗料的多功能性需求，因此塗料的配方 (包括填充料、添加物) 均是千變萬化。

近年來由於國內外環保法規逐漸增加對溶劑型排放量的限制，再由於溶劑的易燃性和經濟性促使“非溶劑型塗料”的應用發展成為世界的主要潮流。可是，應用導向的塗裝需要視塗佈對象而定，目前 1. 粉體塗料 2. 水性塗料 3. 紫外光硬化 (自由基硬化) 塗料等無溶劑型塗料之塗裝方式已成為塗裝重要發展目標<sup>(1,2,3)</sup>。

金屬材料，尤其是鋼鐵是現代建築和工業重要的材料，如果無有效的保護，將以很快速地產生氧化銹蝕使材質劣化，尤其是暴露充足濕氣和氧條件下，尤其在具有電解質的存在，更加速鐵的銹蝕反應。最有效且省能源的方式就是利用有機塗膜保護鐵的表面，有效地隔絕濕氣和空氣；在塗膜中若含磷酸鋅將有助於鐵表面的防蝕<sup>(4)</sup>。

前數年國內發生的海砂屋造成建築鋼筋銹蝕的元凶，應該是含有氯離子的海砂，原來含有易潮解的電解質將會加速鋼筋的氧化腐蝕。因此腐蝕抑制劑在金屬材料，如碳酸氫鹽或碳酸鹽類的添加做塗料的腐蝕抑制劑<sup>(5)</sup>。在鑽油探勘中，所用之鑽探泥漿 (Drilling Muds)，

利用有機磷酸胺鹽當做防蝕抑制劑<sup>(6)</sup>。

在防蝕塗裝的發展，除了防蝕塗料的材質需要具有防蝕保護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蝕塗料是項防蝕塗料新穎的構想<sup>(7,8,9)</sup>。此種單液型防蝕塗料所使用之有機磷酸添加劑，係使用雙苯基膦酸<sup>(10)</sup>；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，形成具有防蝕功能的保護膜。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蝕塗料利用於水性樹脂當做主要配方，如壓克力乳液，添加磷酸鋅當做防蝕劑<sup>(11)</sup>，也可能造成塗料乳液不穩定或凝聚的現象。因此本計畫擬利用非溶劑型之環氧樹脂，製備成“紫外光可硬化”或是“自由基硬化型”之樹脂，同時引入含膦酸之官能基，調配成“單液型”防蝕塗料。利用加熱（或當常溫）或照紫外光的加工方式，使塗膜乾燥，並同時達到防蝕保護塗裝的目的。

## 參考資料

1. "Paint and Surface Coatings" ed. by R. Lambourne, Ellis Horwood, N. Y. 1993
2. "Surface Coating-Science and Technology" by S. J. Paul, J. Wiley & Sons, N. Y. 1995
3. "Surface Coating" 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. "Polymeric Materials for Corrosion Control" ed. by R. A. Dickie, and F. L. Floyd, ACS 322, Washington D. C., 1986

## 二、研究方法及步驟：

在一般鋼材的底漆均以環氧樹脂為主，因此“環保型防蝕塗料”之樹脂設計以環氧樹脂為主。

環氧樹脂廣泛地應用於接著、封裝、塗佈等用途，環氧樹脂的施工均以“兩液型”或稱 A/B 劑，在施工之前將環氧樹脂主劑(A 劑)與硬化劑(B 劑)，依照環氧當量與硬化劑之適當比例，混和後再施工硬化。環氧樹脂之應用性質包括硬化速度取決於環氧樹脂的環氧當量、硬化劑的化學結構和反應性質及 A 劑和 B 劑之比例;尤其是控制環氧樹脂與硬化劑之正確用量往往是施工者最沒有把握的關鍵步驟，特別是施工現場的設備和人為因素，無法充分掌握。這是應用”兩液型”環氧樹脂時經常面臨的困擾;另外高環氧當量( $EEW > 250$ )之環氧樹脂在常溫下是固體，在施工時需要靠溶劑調成液狀才能均勻地加入硬化劑，在此類高環氧當量之環氧樹脂加工中，溶劑的使用是無法避免，尤其是在塗料中溶劑的排放不僅是經濟的耗費，而且造成環保、安全和衛生的擔憂。因此水性樹脂或非溶劑型環氧樹脂之應用將是未來塗料地主流。

目前水性環氧樹脂，均以添加乳化劑至傳統溶劑型環氧樹脂溶液，再將此環氧樹脂加水乳化成水性環氧樹脂乳液，但是添加之乳化劑面臨到水性環氧樹脂乳液中”臨界微胞濃度”(Critical Micelle Concentration，簡稱 CMC)之限制，任意加水稀釋或摻合其它水性樹

脂，均可能造成乳液的凝聚現象發生，以致於此種添加乳化劑之乳化的水性環氧樹脂乳液無法被普遍地推廣。

非溶劑型環氧樹脂如水性樹脂取代傳統溶劑型樹脂是世界發展的趨勢;本研究將市售之環氧樹脂經由酸酐之半酯化反應，將親水性羧酸基引入環氧樹脂，使得環氧樹脂內含羧酸鹽之親水基，可以加水乳化環氧樹脂形成水性環氧樹脂分散液;至於環氧樹脂中親水性的羧酸基，在乾燥時可與多元次乙亞胺架橋劑中之次乙亞胺(ethylenimine,或稱 Aziridine)反應基團反應，在水性樹脂分子間形成疏水性胺基酯(Amino ester)鍵結;此形成之胺基進一步與環氧樹脂之末端環氧基產生第二種開環的架橋反應，達到水性環氧樹脂雙重硬化的目的。另外水性 PU 樹脂中含羧基之水性樹脂均可利用此硬化系統，亦可達到水性樹脂硬化的目的。本研究之自行乳化型水性環氧樹脂亦可與水性 PU 樹脂調配成各種比例之水性混成樹脂，摻配多元次乙亞胺架橋劑製備成不同性質之水性環氧混成樹脂共防蝕塗料配方之用途。(如圖 1 至圖 5)

### **自行乳化型水性環氧樹脂之製備：**

取環氧樹脂 (EEW738) 25g 與琥珀酐 (Succinic Anhydride) 6.8g 放入圓底瓶中，加入甲苯約 100ml 當溶劑及 T-12 當催化劑，迴流加熱攪拌至 120°C，持續加熱 20 小時，即得環氧樹脂半酯化的產物。

環氧樹脂半酯化產物先以 THF 使其溶解再加入甲苯及水以磁攪拌 30 分鐘使其水洗，洗去未反應之琥珀酐，再以分液漏斗萃取其有機層。所得之有機層以真空抽濾裝置將其溶劑抽掉，再以少量的丙

酮溶解後加入 TEA 放入 Addition funnel 中，緩慢滴入裝有蒸餾水的燒杯中，並以磁攪拌 30 分鐘，而得水性環氧樹脂分散液。

## **薄膜之製備**

### **TPGDA-AZ、HDDA-AZ、TMPTA-AZ 系列之成膜方式**

取環氧樹脂酯化之產物 0.92 克加入少許之丙酮攪拌使之溶解再分別加入三乙基胺 0.11 克，使之酸鹼中和，邊攪拌邊緩慢加入蒸餾水使之成為自行乳化水性環氧樹脂分散液。

另取 50 克水性 PU 分別加入內含 0.92 克之水性環氧樹脂分散液使之比例(NCO/環氧基)=1，再分別加入 TPGDA-AZ 等各比例(COO<sup>-</sup>/AZ=4、2、1、0.5、0.25)，持續加熱攪拌一個小時後，適量倒入玻璃板上，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，再置於 50°C 烘箱中，烘乾至恆重後測試物理及機械性質；至於 HDDA-AZ 系列則如上述般在水性環氧樹脂及水性 PU 摻混後分別加入後成各比例(COO<sup>-</sup>/AZ=4、2、1、0.5、0.25)陰乾成膜後烘乾至恆重，測試物理及機械性質。TMPTA-AZ 也如上述之法陰乾成膜後烘乾至恆重，測試物理及機械性質。

## **模型反應**

### **酯化環氧樹脂之紅外光譜分析**

取環氧樹脂 (EEW738) 100g 與琥珀酐 (Succinic Anhydride) 14g 放入圓底瓶中，加入甲苯約 100ml 當溶劑及 T-12 當催化劑，迴流加熱攪拌至 120°C，持續加熱 20 小時，即得環氧樹脂酯化的產物，觀

察其在 IR 光譜吸收峰之變化。

### **摻合聚合物與多元次乙亞胺化合物反應之紅外光譜圖分析**

先製備 7.0× 5.0 公分，厚約 0.1 釐米的紙板，在中央位置先截除約 2.5× 1.0 公分的長方形紙板，之後在紙板背面貼上 3.0× 1.5 公分的 parafilm，將先前截除的空洞封起。再來取 0.92 克之水性環氧樹脂及 50 克之水性 PU 以磁攪拌先行摻混完全，再加入 TPGDA-AZ 約 0.56 克持續攪拌完全均勻，以滴管吸取此混合液滴入上製之 parafilm 上，使用玻璃棒刮勻後，在室溫下陰乾成膜，再送入 50°C 烘箱中待至恆重後，測試 IR 光譜。HDDA-AZ 及 TMPTA-AZ 也同上述之方法測試 IR 光譜。

### **薄膜物理性質測試**

#### **固含量測試**

固含量測試為有利於往後實驗計算的進行，先將水性 PU 分散液精稱後，置入 50°C 的烘箱中，烘乾至恆重得到固含量之計算式：

$$\text{固含量} = \frac{\text{烘後之重}}{\text{烘前之重}} \times 100\%$$

#### **膠含量測試**

先將所製備的薄膜置於 50°C 烘箱中，乾燥至恆重，取出後稱重得 W，再將薄膜裁成一定規格之細條狀後，裝入圓柱狀濾紙再置入



套管內(Thimble)，以 Soxhlet 萃取裝置，用 THF 為溶劑萃取 24 小時，萃取後膜連套管(Thimble)放入 50°C 烘箱中，乾燥至恆重以去除 THF 溶劑，取出萃取乾燥後的膜稱重得  $W'$ ，所以得下列計算式：

$$\text{膠含量} = \frac{W'(\text{膜萃取後烘乾重})}{W(\text{膜萃取前之重})} \times 100\%$$

### 吸水率與對水損失率測試：

先將各系列各比例之薄膜剪成邊長 5.0 cm 的正方形，且各膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱烘至恆重( $W$ )後，置入內裝去離子水之燒杯中，使薄膜完全浸入水中。浸泡 7 天後，將膜拿起使用棉紙將膜表面所附著的水擦乾後稱重( $W'$ ) 50°C 烘箱內除去水分，烘乾至恆重後，稱重 ( $W''$ ) 以計算薄膜吸水率及對水損失率。

薄膜吸水

$$WA \% = \frac{\text{吸水後重量}(W') - \text{吸水後烘乾重}(W'')}{\text{吸水後烘乾重}(W'')} \times 100\%$$

重量損失

$$WL \% = \frac{\text{原重量}(W) - \text{吸水烘乾重}(W'')}{\text{原重量}(W)} \times 100\%$$

### 乙醇溶液浸泡吸收率與損失率：

先將各系列各比例之薄膜剪成邊長 5.0 cm 的正方形，且各膜的厚度相差不多，放入 50°C 烘箱烘至恆重後( $E$ )，置入內裝 95% 乙醇溶液

之燒杯中，使薄膜完全浸入乙醇中。浸泡 24 小時後，將膜拿起使用棉紙將膜表面所附著的乙醇擦乾後稱重( $E'$ )，放入 50°C 烘箱內除去乙醇，烘乾至恆重( $E''$ )以計算薄膜乙醇溶液浸泡吸收率及對乙醇損失率。

薄膜吸收率(EA %)

$$EA \% = \frac{\text{吸收後重量}(E') - \text{吸收後烘乾重}(E'')}{\text{吸收後烘乾重}(E'')} \times 100\%$$

重量損失(EL %)

$$EL \% = \frac{\text{原重量}(E) - \text{吸收後烘乾重}(E'')}{\text{原重量}(E)} \times 100\%$$

### 抗張應力及伸長率測試

應力-應變測試是測試在應變速率固定的狀態下，材料應力的變化情形。這類的測試是所有機械測試中最被廣泛使用的，也是工業界認為非常重要實用的測試，不過，因為聚合物的黏彈性質有眾多的敏感性因素，所以一般應力-應變測試只是聚合物在完成體上行為的巨觀變化指南。

將所製備的薄膜置於 50°C 烘箱中，烘乾至恆重，乾燥之後依據 ASTM D-412-87 方法切割成啞鈴型，厚約 1.0~1.4 mm，在依據 ASTM D-412-80 測試方法，以萬能拉力機進行測試。測試條件則設定在測試溫度 23± 2°C，相對濕度為 75~80%的環境下操作，機器的拉伸速率設為 40 mm/min，夾距為 4 cm，在每個不同比例下的架橋劑製作

3 片拉力膜，取兩組數據相近以求平均，由記錄紙可以讀出應力對應變的曲線圖形，進而計算出抗張應力及伸長率。

計算方式如下：

$$\text{抗張應力(Tensile Strength)} = \frac{P}{A}$$

P=所施加應力的大小

A=所測量的面積

$$\text{伸長率(Elongation)} = \frac{\Delta L}{L}$$

$\Delta L$ =伸長量

L=原長

### 動態機械行為測試

動態機械測試是在於量測材料受正弦或其他週期性應力時之變形，此測試中可取得材料之動態模數、損耗模數、阻尼或內部摩擦；所謂的聚合物是屬於黏彈性材料，即同時具有黏性與彈性；完全彈性材料有儲存機械能而且不散失其能量之能力，完全黏性流體只有散失能量而無法儲存之性能。所以當聚合物受外力變形時，只有部分以位能形式被儲存，另一部份則以熱的形式散發。藉由儀器所測得知存能模數  $E'$ 、損耗模數  $E''$  和阻尼  $\tan \delta = E'' / E'$ ，可用來決定材料的玻璃轉移溫度(Tg)、交聯之相對程度、相分離、加工過程中結構或型態之改變等。