

塗料樹脂

陳貞文 編著

復文書局

塗料樹脂

著作權執照台內著字第 號

版權所有



翻印必究

中華民國七十四年六月初版發行

特價 100元

編著者： 陳 貞 文

發行者： 吳 主 和

發行所： 復 文 書 局

地址：臺南市東門路421巷28號

門市：台西市林森路二段63號

電話：(06)2370003-2386937

郵政劃撥帳戶 0032104-6 號

No.28. LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINAN TAIWAN REPUBLIC
OF CHINA

TEL:(06)2370003-2386937

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

序 言

塗料以往均由師徒相授，外人甚少知其奧妙，但由於科技突飛猛進，金屬及木器製品均須塗裝，因此塗料之用量及品質要求，較以往更為迫切且嚴格，剛好，近年來，高分子化學工業發展，其工業產品如合成樹脂，被廣泛應用於塗料方面，其品質優劣逐決定塗料品質良否。塗料製造，在今日已奠定在科技研究基礎上。

國外有關塗料用合成樹脂名著雖多，然而，國內此類學科著作，尚屬罕見，尤其有系統的介紹各種塗料用合成樹脂的化學基本原理，化學反應方程式，作為參考書者，可謂少見。筆者有鑑於此，本著技術貢獻社會，就個人從事合成樹脂十幾年實際工作經驗，再參考國外名著，編述此書“塗料樹脂”，期以足供工廠技術人員在職進修或大專化工科系高分子化學之參考書。

本書內容，注重高分子化學之基本原理及反應方程式，並兼顧各種樹脂製備及操作方法，以最淺顯的文字，簡要的介紹各種樹脂，筆者自感倉卒成書，疏失欠妥之處，恐所難免。尚祈國內外學者專家及工業界先進，不容高見，匡正捐教，不勝銘感。

最後將本書參考取材之書籍列於下，謹向各該書著者，誠致謝意。

- (1) F.W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science", Interscience Publishers Inc, N.Y (1963)
- (2) J.M.G. Cowie, Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 1973.
- (3) Robert W. Henz, Organic Chemistry of Synthe-

tic High Polymers, Interscience, 1967.

(4)G. E. Ham, ed., Vinyl Polymerization, Marcel Dekker, 1969.

(5)Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience.

(6)Polymer Science and Technology, Voll—9 , Plenum.

(7)井本稔，藤代亮一，「高分子化學教程」，朝倉書店（1965）

陳 貞 文 謹 識

民國73年11月於高雄

目 錄

第一章 醇酸樹脂 (Alkyd)	1
第一節 油脂	1
1. Alkyd 命名之由來	1
2. 油脂分類.....	1
3. 表示油脂性質的方法.....	3
4. 塗料與油脂中所含脂肪酸之關係.....	7
第二節 Alkyd 化學反應	8
1. 縮合反應.....	8
2. 醇解及酸解反應.....	14
3. 醚化反應.....	15
4. 加成反應.....	15
第三節 Alkyd 之原料及影響	17
1. 油或脂肪酸含量對 Alkyd 影響	19
2. 有機酸之影響.....	21
3. 多元醇之影響.....	22
4. 變性劑或混合劑之影響.....	24
第四節 Alkyd 之製造	26
1. 脂肪酸法.....	26
2. 醇解法.....	27
第五節 Alkyd 配量之計算	29
第六節 Alkyd 之分類	33

1.短油型樹脂	33
2.中油型樹脂	36
3.長油型樹脂	38
4.超長油型樹脂	40
第七節 Alkyd 之用途	42
第二章 不飽和聚元脂 (poly-ester)	49
1.聚元脂使用原料	49
2.化學反應	51
3.製造程序	53
4.用 途	54
第三章 尿素—甲醛樹脂 (Urea-Formalein Resins)	56
1.使用原料	56
2.化學反應	56
3.製造程序	58
4.用 途	58
第四章 三聚氰胺樹脂 (Melamine Resins)	59
1.使用原料	59
2.化學反應	59
3.製造程序	64
4.特 性	64
5.AMINO 樹脂的一般特性	64
6.AMINO 樹脂塗料的製造方法	65
7.用 途	66

第五章	聚脲酯樹脂 (poly-urethane Resins)	68
	1. 其反應如下：.....	68
	2. Pu 樹脂原料.....	69
	3. Pu 塗料樹脂分類.....	70
	4. Pu 樹脂兩液型配合例.....	75
	5. 特性及用途.....	77
第六章	環氧樹脂 (Epoxy Resins)	78
	1. 環氧樹脂之反應.....	80
	2. 和胺基樹脂使用.....	81
	3. 和酚醛樹脂使用.....	82
	4. 和Amine 類使用.....	83
	5. EPOXY Ester.....	85
	6. 環氧樹脂的特性.....	88
	7. 環氧樹脂之用途.....	88
第七章	矽素樹脂 (silicone Resins)	89
	1. 矽素樹脂之製造.....	90
	2. 純矽素樹脂.....	91
	3. 常溫混合型矽素樹脂.....	92
	4. 矽素樹脂與其他樹脂共聚合體.....	92
	5. 常用矽素樹脂塗料配方.....	94
	6. 矽素樹脂之應用.....	95
第八章	聚丙稀酸酯樹脂 (poly-acrylic Resins) ...	97

1.Acryl 單體性質	97
2.均一 聚合物之性質.....	99
3.亞克力噴漆.....	100
4.熱硬化型 Acryl 樹脂	101
5.Acryl 烤漆用途	104

第九章 酚醛樹脂 (Phenol-Formalein Resins).....105

1.酚醛樹脂使用原料.....	105
2.100 %油溶性酚醛樹脂.....	106
3.松香變性酚醛樹脂.....	110
4.熱硬化型酚醛樹脂.....	111
5.分散型酚醛樹脂.....	113
6.用 途.....	113

第十章 乳化樹脂 (Emulsion & Latex).....115

1.乳化聚合法.....	115
2.乳化樹脂種類.....	119
3.醋酸乙稀酯之乳化聚合體.....	119
4.苯乙稀—丁二稀乳化樹脂.....	122
5.丙稀酸酯之乳化樹脂.....	122
6.Veova 系乳化樹脂	123
7.乳化樹脂塗料在塗裝時注意事項.....	126

附 錄

1.常用術語.....	128
2.粘度換算表.....	131

3.米制單位換算表	133
4.工業用植物油規格	136
5.亞麻仁油之種類及性質表	137
6.常用可塑劑之物理	138
7.常用溶劑物性表	139
8.各種植物油組成	141
9.各種毒氣最大限量表	142
10.塗料在塗裝時成本之計算	143

第一章 醇酸樹脂 (Alkyd)

第一節 油脂

1. Alkyd命名之由來

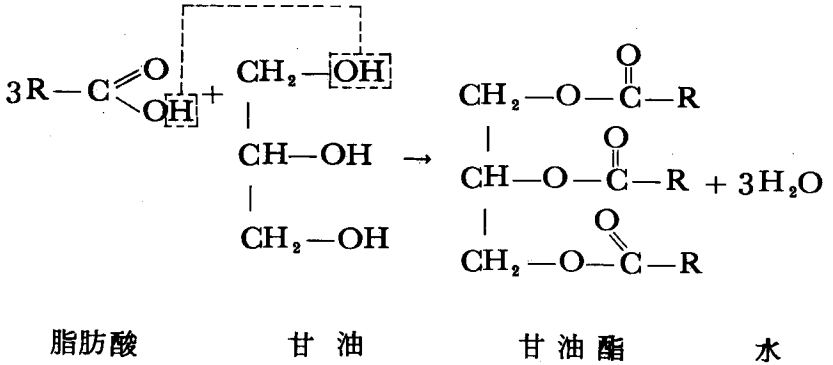
Alkyd 是由Kiele 在 1927 年，以多元醇 (polyhydric alcohols) 及多鹽基酸 (polybasic acids) 反應而得化合物而命名。由於這種 Alkyd 樹脂硬脆，酸價高且易膠化 (gel)，乃加入單官能性脂肪酸 (fatty acids) 加以控制改良，可得酸價低，不易膠化，且富有柔軟韌性之良好性能樹脂，稱為油變性樹脂 (oil modified Alkyd)。

又如松香 (Rosin) 取代部份脂肪酸，則所製成樹脂，稱為松香變性樹脂 (Rosin modified alkyd)。

2. 油脂分類

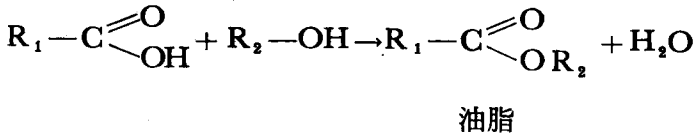
Alkyd 可製成塗料，則其原料須要油類，一般在常溫為液狀者，稱為油 (oil)，為固體者，稱為脂肪 (Fat)，合稱油脂 (Ester)。油脂可說是由脂肪酸和醇類結合而成，稱為酯類，如果醇類是丙三醇 (甘油, Glycerine)，則所成酯類，稱為甘油酯 (Glycelid)。

2 塗料樹脂



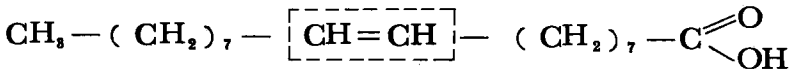
式中 $R = C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n-1}$

陸地上，動植物油，均屬甘油酯類型，由同C數形成不飽和酸者，為液狀，如形成飽和酸者，即成固狀，式中脂肪酸並不一定全部相同。至於海產魚油，多為直線型酸和醇組成，多為液體。如下式：

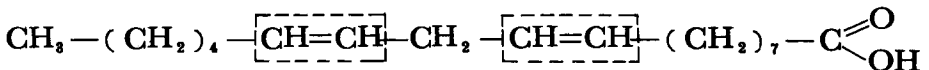


又脂肪酸可分成飽和酸和不飽和酸，凡C和C之間只有單鍵構成者，稱為飽和酸，如C和C之間有一個以上雙鍵構成者，稱為不飽和酸，代表性飽和酸有十六酸（palmitic acid $C_{15}H_{31}COOH$ ）十八酸（硬脂酸 stearic acid $C_{17}H_{35}COOH$ ），又代表性不飽和酸，如下式：

油酸（oleic Acid） C_9-C_{10} 不飽和基

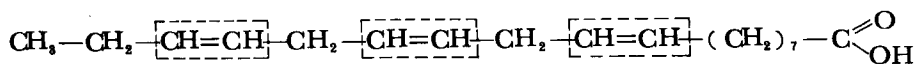


亞麻仁油酸（Linoleic Acid） $C_9-C_{10}, C_{12}-C_{13}$ 不飽和基

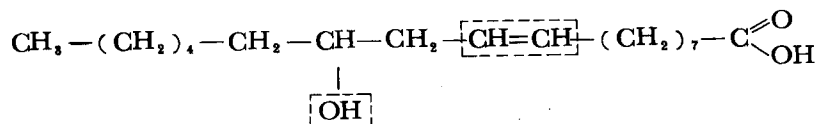


次亞麻仁油酸 (Linolenic Acid) :

C_9-C_{10} , $C_{12}-C_{13}$, $C_{15}-C_{16}$ 不飽和基



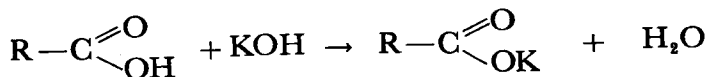
蓖麻油酸 (Ricinoleic Acid) : C_9-C_{10} , 不飽和基及 $C_{12}-OH$



3. 表示油脂性質的方法

(1) 酸價 (Acid Value) :

油脂儲存時，因含有游離脂肪酸存在，而酸價表示中和 1 g 油脂中所含脂肪酸所需 KOH 之 mg 數 (毫克)。



脂肪酸 鹼 皂化物 水

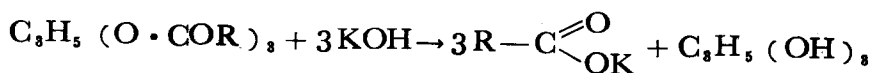
測定的方法是精稱 5 ~ 10 g 之試料，加入 flask 中，加入苯、酒精溶液，使之溶解，再加入酚酞試劑 1 ~ 2 滴，並以 0.1 N KOH 溶液在滴定管中滴定，直到指示劑保持 30 秒以上粉紅色為終點，記下 KOH 所耗體積。

$$\text{則酸價 (A.V.)} = \frac{56.1 \times V (\text{ml}_{\text{KOH}}) \times N_{\text{KOH}}}{\text{試料 (g)}}$$

(2) 皂化價 (Saponification Value)

將油脂在鹼中分解成脂肪酸鹽和醇 (甘油) 之方法稱為皂化。而皂化價是 1 g 油脂完全解離成脂肪酸和甘油，所需要 KOH 之 mg 數。

4 塗料樹脂



油 脂 鹼 皂化物 甘 油

測定的方法是精稱 1.5 至 2.0 g 油脂放入 150 ~ 250 ml flask 中，加入 25 cc 之 0.5 N KOH，裝上 reflux condenser，在水浴鍋中加熱 30 分鐘（並時時搖動）而後靜置冷卻，加入酚酞指示劑 1 ~ 2 滴，因過量 KOH 存在，為紅色，由滴定管中滴下 0.5 N 之 HCl 試液，直至紅色消失為止，記下 0.5 N 之 HCl 所耗 ml 數。

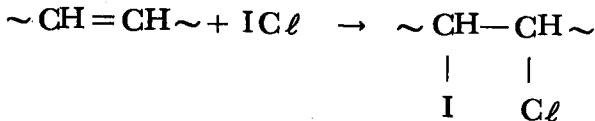
$$\text{則皂化價 (S.V.)} = \frac{56.1 \times (V_{\text{ml KOH}} - V_{\text{ml HCl}}) \times N_{\text{KOH}}}{\text{試料 (g)}}$$

一般，酸價是變動值，皂化價是固定值，蓋酸價因油脂好壞而異，而皂化價是植物油如大豆油所持固定值。

(3) 碘價 (Iodine Value)

由於油脂中含不飽和鍵而能乾燥，含飽和鍵則不會乾燥，而碘價則表示油脂中不飽和程度，所謂碘價，是指油脂 100 g 所吸收 I₂ 之克數之值。

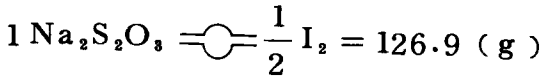
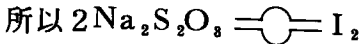
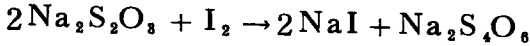
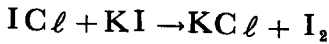
一般，將 100 g 油脂吸收 ICl (氯化碘) 之量，而換成 I₂ 之克數。



不飽和基 氯化碘

測定碘價的方法，有好多種，今以 Wijs 為法例，精稱 0.15 ~ 0.2 g 之油脂，倒入 flask 中，加 10 ml CCl₄ 溶解，再加 25 ml ICl 溶液，充分搖盪之，並於 10° ~ 20°C 約 30 分鐘，加 10% KI 20 ml 及 40 ml H₂O，以 0.1 N Na₂S₂O₃ 溶液滴定，並以澱粉液為指示劑滴到藍色消失為止，記下所耗 Na₂S₂O₃ 體積，而在

相同情況下，作空白試驗（同樣數量 $\text{ICl} + \text{KI}$ 但不含油脂），記下所耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之體積(A)



$$\begin{aligned} \text{則碘價 (I.V.)} &= \frac{126.9 \times \left(\frac{A-B}{1000}\right) \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\text{試料 (g)}} \times 100 \\ &= \frac{12.69 \times (A-B) \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\text{試料 (g)}} \end{aligned}$$

式中，A = 沒加入油脂，所耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之 ml 數。

B = 加入油脂，所耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之 ml 數。

I = 126.9 (原子量)

表 1-1 常見的乾性油及非乾性油組成及性質表

性 質	大豆油	紅花子油	脫水 蓖麻油	亞麻仁油	椰子油	蓖麻油
酸價 (A.V.)	0.5~6.0	1~4	3~6	2~4	0.5	5~12
皂化價 (S.V.)	180~195	188~194	188~194	188~196	250~264	176~187
碘價 (I.V.)	120~140	140~150	125~140	155~205	7~10	81~90
融點 (m.p.)	-20至-23	-13至-18		-20	23~26	-10至-15
密度 (lb/gal)	7.70	7.70	7.81	7.76	7.71	8.08
脂肪酸組成 (%)						
conjugated diene	—	—	22.5	—	—	—
non-conjugated diene	52.0	73.2	61.6	46	2	5
non-conjugated trielle	4.5	0.1	—	30	—	—
mono-unsaturated	30.5	20.2	8.0	15	7	6
含OH之mono-unsaturated Acids	—	—	5.5	—	—	86
Saturated acids	13.0	6.5	2.5	9	91	3

油脂一般分爲乾性油，未乾性油及不乾性油，可由碘價 (I.V.) 來決定，通常

油 分 類	碘價 (I.V.)
乾性油	> 100
未乾性油	100 ~ 130
不乾性油	< 100

碘價越高者，油脂中含不飽和基越多。

4. 塗料與油脂中所含脂肪酸之關係

油脂性質通常由其所含脂肪酸決定，因此必須對所含脂肪酸加以分離，決定其構造，然後決定其物理、化學的諸性質，再作有關脂肪酸的化學反應性及乾燥性探討。

由表 1 知亞麻仁油所含不飽和基較大豆油爲多（如 non-conjugated triene，亞麻仁油含 30，而大豆油含 4.5），因此亞麻仁油較大豆油易乾燥，所作成樹脂也易氧化變黃，亞麻仁油樹脂大多作底漆塗料用，而大豆油樹脂大多作面漆塗料用。

樹脂依所含油量及酞酸酐 (phthalic Anlydaride) 量可分成下列種類：

樹脂種類	油含量 (%)	酞酸酐 (%)
短油型	35 ~ 45	> 35
中油型	46 ~ 55	30 ~ 35
長油型	56 ~ 70	20 ~ 30
超長油型	> 71	> 20

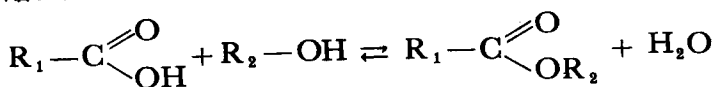
第二節 Alkyd化學反應

在製備醇酸樹脂 (Alkyd Resin) 時，其主要化學反應有下列三種：

- 一、縮合反應 (condensation)：包括酸與醇反應生成酯與水之酯化反應。
- 二、加成反應 (Addition)：包括不飽和基脂肪酸之游離基加成反應 (free radical reactions) 及 Alkyd 與變性劑 (modifiers 如松香) 之 Diels-Alder 加成反應。
- 三、脫羧基反應 (De-carboxylation)：如醇解反應 (Alcoholysis) 及酸解反應 (Acidolysis)，現詳細討論於下：

1. 縮合反應

在製取 Alkyd 時，最基本反應是有機酸與有機醇生成酯及水之酯化反應，通常反應是可逆性的，如：



有機酸的官能基是羧基 (Carboxyl group-COOH)，而醇的官能基是氫氧基 (-OH)

