

# 不同之多元醇及離子化劑對水性 PU 之影響

李大剛<sup>1</sup> 鄭景文<sup>2</sup> 游婉如<sup>2</sup>

1. 國立宜蘭技術學院化學工程系副教授

2. 國立宜蘭技術學院化學工程系

## 摘要

PU(Polyurethane)是一種被廣泛應用的高分子產品，由於 PU 具有優越的物性以及可藉由挑選不同之原料來使 PU 具有多變的物性，如此的多樣選擇性。使的 PU 被應用於許多方面上而成為一普及之產品。

近年來由於環保意識的高漲，有機溶劑的使用因此變成了一個棘手的問題，然而高分子的儲存方式大多是以溶於有機溶劑的方式來儲存，因此在這方面為了解決有機溶劑使用上的問題，因此便想到以水來替代有機溶劑，水為一隨處可得又不會對環境造成傷害的資源，然而水性 PU(PUD: Polyurethane Dispersion)也就因而誕生，水性 PU 由於用了水來取代有機溶劑的使用，將 PU 分散儲存在水中，大大減少了有機溶劑的使用量而達到環保的目的，然而本實驗即以不同的多元醇以及離子化劑來合成水性 PU，來探討其不同的原料所合成之產品機械物性的差異。

**關鍵詞：**水性 PU，多元醇，離子化劑，有機溶劑

# The Effects of Polyols and Anionmers on Polyurethane Dispersions

Da-Kong Lee<sup>1</sup>, J. W. Cheng<sup>2</sup> and Wan-Ju Yu<sup>2</sup>

1. Associate professor, Department of Chemical Engineering, National Ilan Institute of Technology

2. Department of Chemical Engineering, National Ilan Institute of Technology

## Abstract

Polyurethanes have been found in wide applications such as coatings and adhesives due to their unique properties, and a great of efforts have been made on chemistry and physics.

In polyurethane system, aqueous polyurethane dispersions are expanding their applications in coatings, adhesives, paper sizings, etc. due to the trend of the environmental regulations to decrease the level of solvent emissions. The incorporation of ionic groups into polyurethanes is a practical method to obtain aqueous polyurethane dispersions, and various polyurethane ionomers have been described in the literature. In this study, various polyurethane dispersions derived from polycarbonatediols are prepared, and the effects of ionomers and polycarbonatediols are investigated.

Keywords: polyurethanes, dispersions, ionomers, polycarbontediols

## 一、前言

PU 至今已經發展了許多年，由於其在原料的選擇上具有非常多樣化選擇性，使其產品的多樣化，舉凡塑膠、合成皮、發泡體、彈性體...等，都是 PU 的領域，然而由於環保意識的抬頭，使用有機溶劑來儲存 PU 的方法已經漸漸面臨了淘汰，而因應而生的方法之一就是水性 PU，如此一來便可減低對於環境的污染以及成本，然而將 PU 分散於水中有使用親水性的原料以及在結構中加入離子化官能機使其分散於水中<sup>6</sup>，而以後者為較普及。

本實驗採用陰離子法來合成水性 PU，即在 PU 結構上掛上陰離子基，利用陰離子基的特性將 PU 分散在水中，而在原料的選擇上聚二元醇為聚碳酸酯二元醇，polycarbonate diol, PCD(CX-4720、CX-5020、CX-5520)，二異氰酸鹽為 IPDI(isosorone diisocyanate)，離子化劑為 DMPA(dimethylolpropionic acid)、DMBA(dimethylolbutionic acid)、PCL205BA(PLACEL205BA)，中和劑為 TEA(triethylamine)，鏈延伸劑為 EDA(ethylene diamine)，而在 Polyol 中 CX-4720 是以 1,4-丁二醇與 1,6-己二醇以莫耳數比 70%:30% 所合成，同理，CX-5020 為 1,6-己二醇 95%和 1,5-戊二醇 5%所合成，CX-5520 為 1,6-己二醇 50%和 1,5-戊二醇 50%所合成<sup>7</sup>先將 PCD、二異氰酸鹽為(IPDI)、離子化劑(DMPA、DMBA、PCL205BA)、中和劑(TEA)形成 NCO 封端之預聚物(NCO-terminated)，而其中離子化劑(DMPA、DMBA、PCL205BA)中的酸基(-COOH)和中和劑(TEA)反應生成-COO<sup>-</sup>及 HN<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>，而利用陰離子基(-COO<sup>-</sup>)將 PU 分散在水中，而在加水之前須以滴定法確定其當量，其當量必須控制在理論當量左右，若太小則表示其分子量尚未達到我們所需，若過大則表示-NCO 被反應掉太多，無足夠之-NCO 去和 EDA 反應，兩者都會對最後的物性造成影響，但當量達到理論之值即可加水，而由水會和 IPDI 中剩餘的-NCO 反應掉約 50%，因此這我們採逐步加水，最後在加入鏈延伸劑(EDA)合成最後之成品，將完成後之成品進行粒徑大小及拉力測試，探討以不同之 PCD 及離子化劑所合成之 PUD 機械物性上之差異。

## 二、實驗方法

### (一) 水性 PU 之合成：

在本實驗中，先聚合出軟段之封端預聚物(NCO-terminated)，在於達到理論當量值後加入水，使其分散在水中，在加入鏈延伸劑形成最後之硬段，而本實驗所採用之當量比為 3:1:1:0.5 (IPDI : PCD : Aniomers : EDA)，而聚合度為五，固含量為 30%，本實驗所用之代號如表一，詳細之配方參閱表二。

先將 IPDI、PCD、Aniomers、TEA 依比例放入 1L 之四孔圓底燒瓶中，加入 3-4 滴催化劑(T-12)，將反應瓶置入一油浴鍋中並以一熱電偶及溫控器來進行溫控，反應溫度為 80 °C，通入氮氣 10 分鐘，反應使用一機械攪拌機來進行混合，以滴定法確定 NCO-terminated 達到理論當量之後，降溫到 40 °C 以下，在高轉速下將水加入，於高轉速下攪拌 30 分鐘後，最後將以 NMP(N-Methyl-2-Pyrrolione)稀釋至 20% 之 EDA 加入，在攪拌 2hr 即可收成<sup>4</sup>，再將成品進行減壓蒸餾，去除氣泡，將減壓後的成品放入培養皿中放入烘箱，以 60 °C 烘 24hr, 80 °C 24hr, 100 °C 24hr 逐段增溫加熱方式製成薄膜以供物性測試使用。

### (二) 物性測試：

拉力測試(Tensile)，室溫下以拉伸速率 100mm/min、間距 25mm 下進行測試，所使用之拉力機為 Instron 4469 型。

粒徑大小(Particle size)，去離子水稀釋過後，在 25 °C 下，使用 Phtal Par-III(Otsuka electric) 測量。

## 三、結果與討論

表三為粒徑大小的測試結果，由此我們可以知道若以 Aniomers 來分類觀察，以 PCL205BA 系列的粒徑為最小，DMBA 次之，DMPA 最大，由於 PCL205BA 在結構上其鏈長要比 DMBA、DMPA 來的長，在合成 PU 之後其結構來的較疏散，沒有 DMBA、DMPA 來的緊密，離子化基的部分相對的比較沒有立體障礙性，因此來的容易分散，然而 DMPA 及 DMBA 在結構上差別不大，因此粒徑相差並不會太大，而在之中仍以 DMPA 的粒徑稍大<sup>5</sup>，因 DMPA 有一甲基懸掛，相對於 DMBA 的乙基而言，整體結構的自由體積來的較小，因此結構上也較為緊密，所得到的分散效果也較差，因此所得之粒徑也相對的來的大。

表四為拉力測試的結果，由數據中我們可以知道 DMPA、DMBA 系列皆具有優越的應力值，而 PCL205BA 則具有不錯的延伸率，這是因為 DMPA、DMBA 系列在結構上相對的比 PCL205BA 系列來的較短，比較容易產生定向延伸結晶，性質上也比較偏向硬段的部分，故應力值比 PCL205BA 系列來的大，由圖一(DMPA 系列)、圖二(DMBA 系列)、圖三(PCL205BA 系列)便可看出他們的結晶情形，在圖一(DMPA 系列)中約在延伸率 200~250%時拉力值驟升且樣品就發生白化現象可知此時產生了定向延伸結晶現象，而圖二(DMBA 系列)也在延伸率約 150~200%時產生定向延伸結晶，然而再圖三(PCL205BA 系列)中延伸率卻到了 450~500%才有定向延伸結晶現象發生，在這之中便可明顯看出 PCL205BA 的確較不易產生結晶，然而在 DMPA DMBA 這兩系列中又以 DMBA 較易發生，而其中以 CX-5020 的結構較為整齊，較易產生結晶，所得到的應力值也較大，而在 DMBA 系列中是以 CX-4720 較佳，可能是因為 CX-4720 為含有 4 個 C 70%，和 DMBA 的乙基較易產生結晶，但其實 CX-5020、CX-4720 兩者之間並未有太大之差異，而 CX-5520 就比其他兩者來的小，因 CX-5520 在結構上為 1-6 己二醇 50%和 1-5 戊二醇 50%所合成，因此結構上發生了奇偶效應，使得他的應力值為三者之中最差的，PCL205BA 系列因 PCL205BA 本身的分子量大，整體結構來的較長，又具有較低極性官能機，因此降低了他的結晶性，但卻擁有 DMPA、DMBA 系列所沒有的良好延伸率，然而三者應力上除了硬段及結晶性之外，因為還具離子化部分，故離子化部份還可提供庫倫力，使得水性 PU 相較一般的 PU 成品來說具有較高的應力值<sup>8,9</sup>。

## 四、結 論

本實驗主要探討以不同之多元醇及離子化劑所合成之水性 PU 在物性上之差異，其中 DMPA、DMBA、PCL205BA 三者由於結構上的差異，使得 PCL205BA 系列具有較好的粒徑分散以及延伸率，因 PCL205BA 具較高之分子量及鏈長，而 DMPA、DMBA 系列因為短鏈屬於較硬的部分則具有優越的應力值，三者之間之差異可由圖四以 CX-4720 為例看出，而 CX-5020、CX-4720、CX-5520 三者來說，CX-5520 由於具奇偶效應，故應力值最小，而 CX-5020、CX-4720 則差別不大皆有良好的應力值，然而因為水性 PU 具有庫倫力，加上本身 PU 有不錯之物性，導致它具有其他材質所沒有的優越機械物性，加上以水來替代有機溶劑，大大的減低了有機溶劑的使用量，減少了有機溶劑使用及回收上的問題，也減低了成本，這些因素皆使得水性 PU 在未來有極佳的發展空間。

## 五、參考文獻

1. Kim, T. K.; Kim, B. K. *Colloid Polym Sci* 1991, 269, 889.
2. Kim, C. K.; Kim, B. K. *J Appl Polym Sci* 1991, 43, 2295.
3. Kim, B. K.; Lee, Y. M. *Colloid Polym Sci* 1992, 270, 956.
4. Kim, B. K.; Kim, T. K.; Jeang, H. M. *J Appl Polym Sci* 1994, 53, 371.
5. Asao, S.; Sakurai, T.; Kitajima, M.; Hanazawa, H. *Appl Polym Sci* 1999, 73, 741.
6. Lee, J. S.; Kim, B. K.; *Appl Polym Sci* 2001, 82, 1315.
7. "Characteristics of Asahi Kasei PCDLs for Polyurethane Use", Technical Information Bullitins 2001, Asahi Kasei Corporation.
8. Aitken, R. R.; Jeffs, G. M. F. *Polymer* 1977, 18, 197.
9. Lee, D. K.; Tsai, H. B. *J Appl Polym Sci* 2000, 75, 167.

91年9月18日投稿

91年9月25日接受

表一：代號一覽表

Code	陰離子劑含量 (%)
<b>I47P : IPDI/CX-4720/DMPA/TEA/EDA</b>	<b>4.538%</b>
<b>I50B : IPDI/CX-5020/DMBA/TEA/EDA</b>	<b>4.9685</b>
<b>I55PCL : IPDI/CX-5520/PCL250BA/TEA/EDA</b>	<b>15.087%</b>

表二：配方一覽表

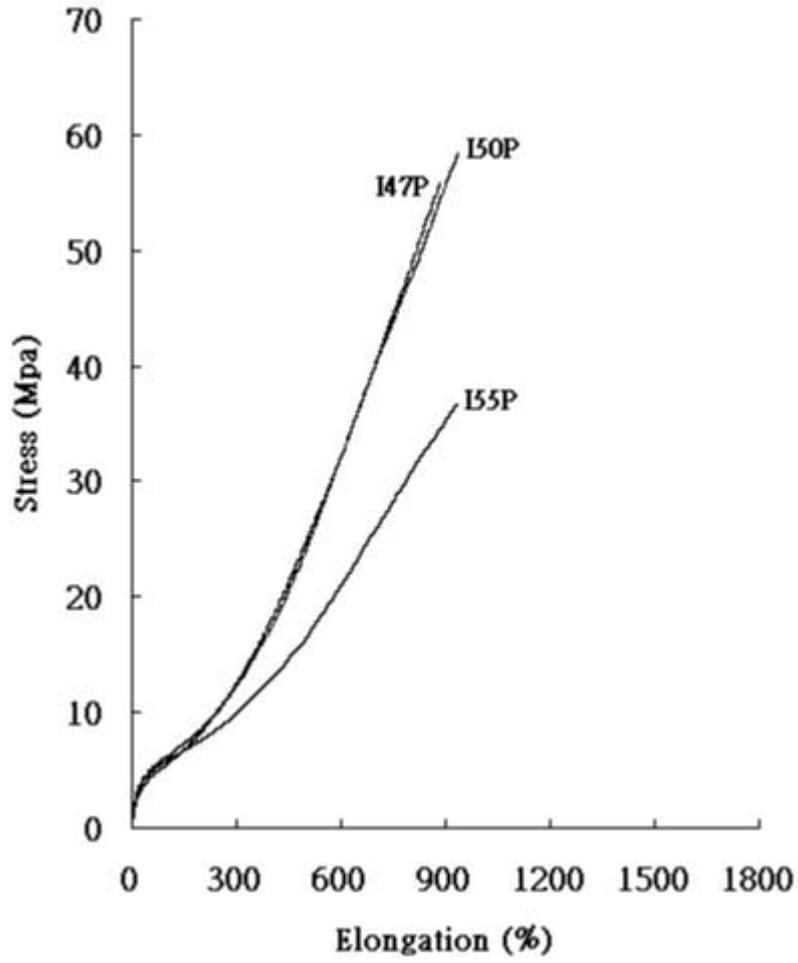
	I47P	I50P	I55P	I47B	I50B	I55B	I47PCL	I50PCL	I55PCL
<b>IPDI(g)</b>	<b>33.3</b>								
<b>CX-4720()</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>CX-5020</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>-</b>
<b>CX-5520</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>100</b>
<b>DMPA</b>	<b>6.7</b>	<b>6.7</b>	<b>6.7</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>		<b>-</b>
<b>DMBA</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>7.4</b>	<b>7.4</b>	<b>7.4</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>PCL205BA</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>25.0</b>	<b>25.0</b>	<b>25.0</b>
<b>TEA</b>	<b>6.1</b>								
<b>T-12</b>	<b>0.15</b>								
<b>Water</b>	<b>344.4</b>	<b>344.4</b>	<b>344.4</b>	<b>347.5</b>	<b>347.5</b>	<b>347.5</b>	<b>387.2</b>	<b>387.2</b>	<b>387.2</b>
<b>EDA</b>	<b>1.5</b>								

表三：粒徑大小(Particle size)測試

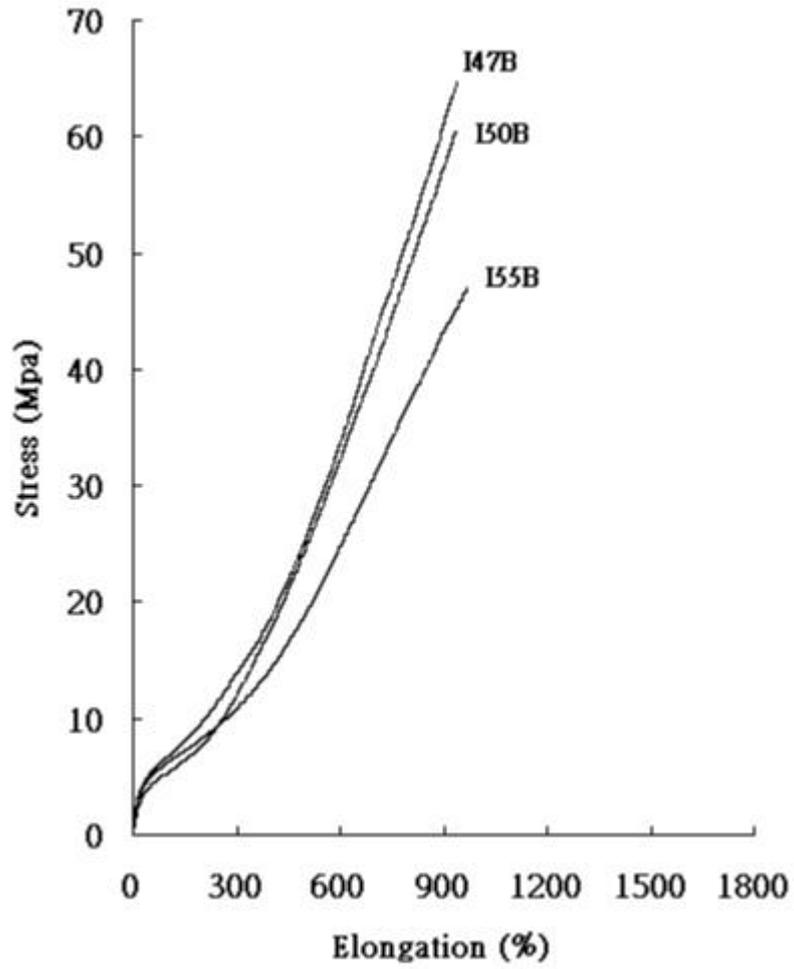
	<b>Diameter(nm)</b>
<b>I 47 P</b>	<b>152.6</b>
<b>I 50 P</b>	<b>178.8</b>
<b>I 55 P</b>	<b>140.2</b>
<b>I 47 B</b>	<b>151.2</b>
<b>I 50 B</b>	<b>108.6</b>
<b>I 55 B</b>	<b>124.8</b>
<b>I 47 PCL</b>	<b>61.2</b>
<b>I 50 PCL</b>	<b>63.0</b>
<b>I 55 PCL</b>	<b>57.8</b>

表四：拉力測試(Tensile)

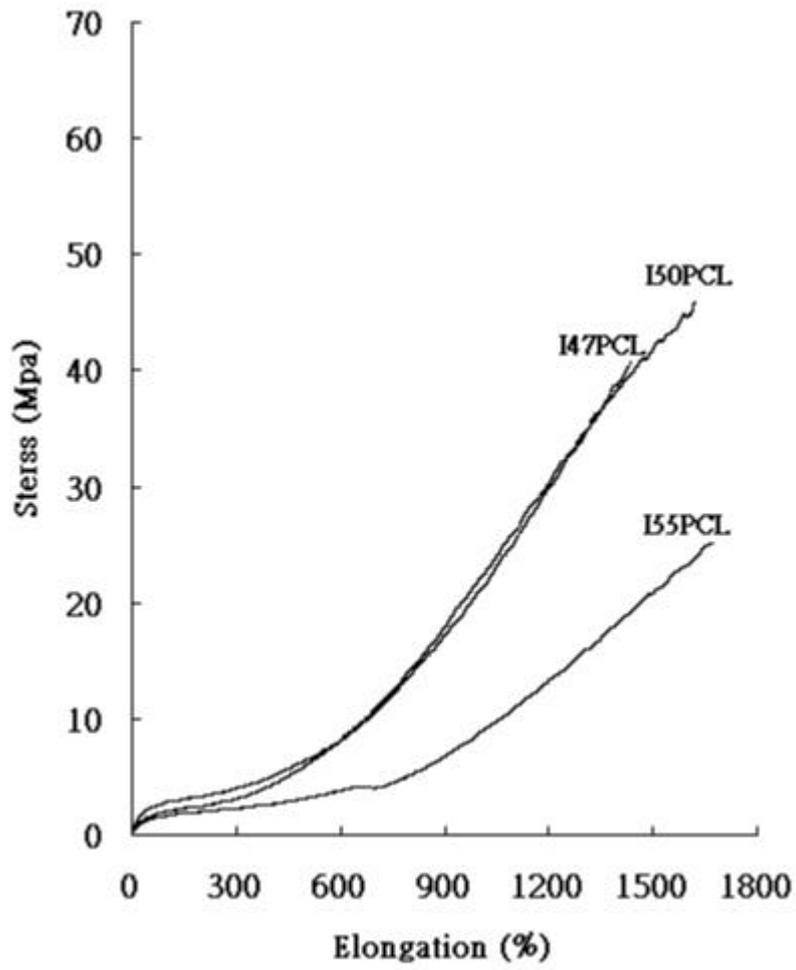
	<b>100%MD (Mpa)</b>	<b>200%MD (Mpa)</b>	<b>300%MD (Mpa)</b>	<b>T<sub>B</sub> (Mpa)</b>	<b>E<sub>B</sub> (%)</b>
<b>I47P</b>	<b>6.3</b>	<b>8.7</b>	<b>12.5</b>	<b>56.0</b>	<b>884</b>
<b>I50P</b>	<b>5.6</b>	<b>8.4</b>	<b>12.8</b>	<b>58.4</b>	<b>938</b>
<b>I55P</b>	<b>6.0</b>	<b>7.7</b>	<b>10.1</b>	<b>36.8</b>	<b>937</b>
<b>I47B</b>	<b>6.8</b>	<b>9.8</b>	<b>14.2</b>	<b>64.9</b>	<b>941</b>
<b>I50B</b>	<b>5.4</b>	<b>7.8</b>	<b>12.1</b>	<b>60.7</b>	<b>938</b>
<b>I55B</b>	<b>6.3</b>	<b>8.4</b>	<b>11.0</b>	<b>47.0</b>	<b>971</b>
<b>I47PCL</b>	<b>2.8</b>	<b>3.4</b>	<b>4.1</b>	<b>40.9</b>	<b>1437</b>
<b>I50PCL</b>	<b>2.1</b>	<b>2.6</b>	<b>3.2</b>	<b>46.2</b>	<b>1624</b>
<b>I55PCL</b>	<b>1.7</b>	<b>2.0</b>	<b>2.4</b>	<b>25.2</b>	<b>1677</b>



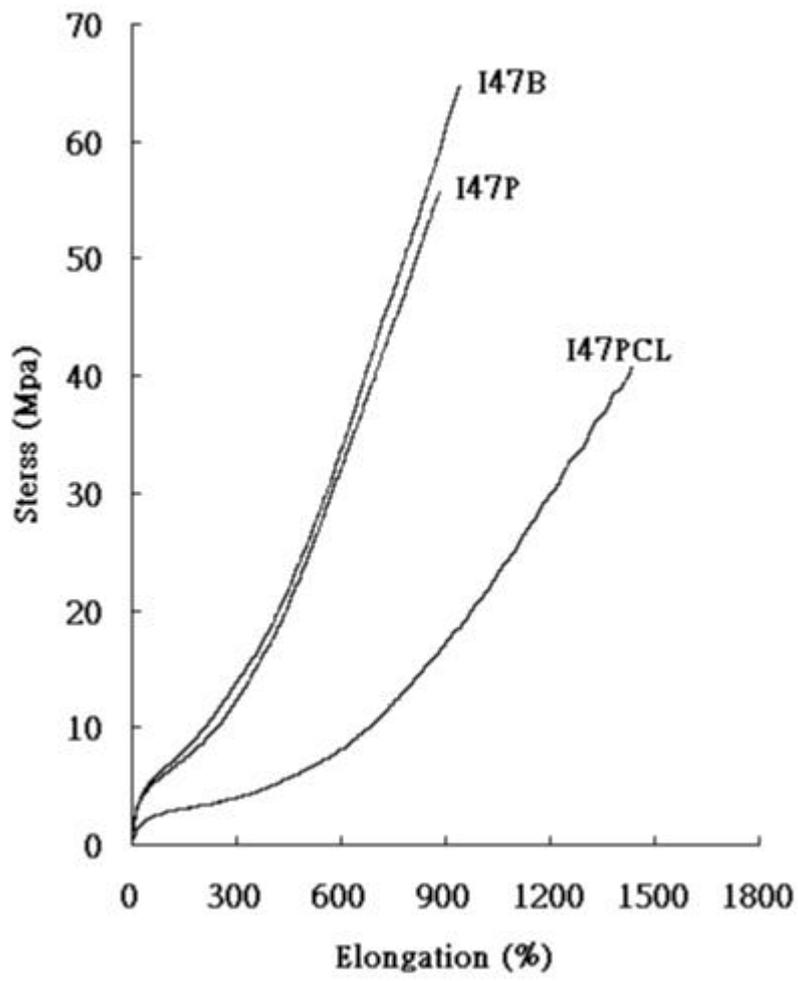
圖一：DMPA 系列拉力(Tensile)圖



圖二：DMBA 系列拉力(Tensile)圖



圖三：PCL205BA 系列拉力(Tensile)圖



圖四：CX-4720 系列拉力(Tensile)圖

