

植物油在油漆與塗膜上的應用

Vegetable Oils in Paint and Coating

INFORM (AOCS), August 2005

長久以來，植物油經予應用在油漆與塗膜上，做為粘著劑或添加劑。植物油(如亞麻仁油，黃豆油等)在塗膜應用上，做為乾性油(Drying Oil)配料。通常乾性油係屬於高度不飽和油脂，而它在空氣中與氧接觸經觸媒(Catalyst)的存在下產生聚合反應(Polymerization)，形成聚合物(Polymer)而成為塗膜。係成為高分子量的架橋(Cross-linking)狀態。

在乾性油中含有某些常見的脂肪酸(Fatty acids)，諸如肉豆蔻酸(Myristic acid)、棕櫚酸(Palmitic acid)、硬脂酸(Stearic acid)、油酸(Oleic acid)、亞油酸(Linoleic acid)、亞麻油酸(Linolenic acid)、蓖麻油酸(Ricinoleic acid)以及油硬脂酸(α -Eleostearic acid)。唯有亞油酸、亞麻油酸、脫水蓖麻油酸以及油硬脂酸，係屬於乾性油成份。這些脂肪酸擁有二個或以上的不飽和鍵(Unsaturated bonds)，其雙鍵(Double bond)僅被一個次甲基(Methylene group)隔開。尤其須特別注意其不飽和鍵經某些反應作用(如加熱)轉移成為共軛型(Conjugation)結構，猶如 α -Eleostearic acid 的場合，則其反應性(聚合乾燥性)即予提升而利於快速乾燥形成塗膜。

乾性油的主要來源油脂，包括亞麻仁油、桐油、黃豆油、葵花油、脫水蓖麻油、菜籽油以及許多魚油。其成本係隨著其三甘油酯(Triglyceride)上的各種乾性脂肪酸基作用而異，並掌控其用途。油脂中所含的痕跡污染物亦會影響其在市場上的應用接受性，例如，含有各種酚系污染物(Phenolic contaminants)會導致由於在空氣中受氧化而加深其聚合物樹脂的顏色，以致影響其用途。

真正的油脂塗膜:

真正乾性油塗膜，係基於不飽和油脂(Unsaturated oils)而產生，尤其亞麻仁油或桐油，係供為唯一的粘結劑(Binder)，因此，只有擁有高度乾燥指數(Drying Index)的油脂才能夠適用。乾燥指數，係以亞油酸量加上亞麻油酸兩倍量的總和百分率(%)表示之。若它大於 70，則該油脂屬於乾

性油。加之，也有採用碘價(Iodine Number)做為基準表示之。碘價係被 100 公克油脂吸收的碘(I₂)公克數，供為其氧化乾燥指數。碘價大於 130 的油脂，係屬於乾性油，在 115~130 者，屬於半乾性油(Semi-drying oils)而低於 115 者，屬於不乾性油(Non-drying oils)。

油脂塗膜係供為木製品的雕刻加工用而利於其裝飾，以及其他用途，如不需要快速熟成的場合為主。其市場需求繼續成長，在美國(1980 年)僅裝飾加工市場已達 3000 萬美元而在 2000 年卻已超過 4 億美元。

酸醇樹脂(Alkyd resins):

多元醇類(Polyol or soy polyol)與脂肪酸類(Fatty acids)化合成的樹脂(Resins)，稱為酸醇樹脂，可供油漆(Paints)或油墨(Inks)的原料，以促進其乾燥熟成與粘著性而形成塗膜。

酸醇樹脂係屬龐大的塗膜成份部門，它基於在酸醇樹脂中所使用不飽和酸油脂量而可分為三大類：

1. 長油性酸醇樹脂(Long oil alkyds): 主要使用在建築用油漆。它含有 60% 以上的油脂而可溶於無色礦物油(Mineral spirits)，其乾燥熟成較緩慢而且塗膜較軟。
2. 中油性酸醇樹脂(Medium oil alkyds): 主要使用在建築用油漆而在 OEM(代客加工)加工塗膜，做為補助樹脂。其含油量在 40~60%。它可溶於無色礦物油及芳香族溶劑而其乾燥較慢(然而比長油性者快)，但其塗膜較硬。
3. 短油性酸醇樹脂(Short oil alkyds): 主要使用在 OEM 及其他快速乾燥熟成之應用。它含有 40% 以下的油脂而可溶於芳香族溶劑，但不溶於無色礦物油。其係快速乾燥性而比前兩者的塗膜尤其較硬。

酸醇樹脂所使用的油脂，係隨所需熟成速度(Cure speed)，成本、氣味、以及其他各種因素而異。經予採用乾燥指數以協助樹脂配製業者予以選擇更為適合的乾性油。供為製造 Alkyds 的優異乾性油脂，包括亞麻仁油、桐油、脫水蓖麻油、黃豆油、菜籽油等，而以黃豆油，菜籽油較為低成本，但須予以修飾其特性。

黃豆油經常供為基質油(Base oil)，但較易變黃。亞麻仁油，由於其快速乾燥性而甚為普遍被採用但較為昂貴。葵花油亦經予採用。隨著需求而採用各種 Alkyds，諸如，它容易粘結木材，而在空氣中容易受氧化形成架橋塗膜。然而 Alkyds 塗膜的抗摩損性、耐溶劑性、硬度並不甚佳。經予化學修飾的酸醇樹脂(Modified alkyds)，其功效甚佳，諸如，胺甲酸酯(Urethane)，環氧酯(Epoxy resin)以及矽樹脂(Silicone resin)均是。猶如多元醇(Polyol or soy polyol)與雙異氰酸酯(Di-isocyanate)作用成為聚胺甲酸酯(Poly urethane)，甚佳供用。

環氧酸及其酯(Epoxy fatty acid & its ester)可做為良好的稀釋劑，經予聚合產生架橋塗膜而供為溶劑及水性塗膜加工。通常的植物性乾性油(如黃豆油)可經觸媒加熱修飾，其雙鍵結構由原來的非共軛型雙鍵(Non-conjugated double bond)結構轉換為共軛型雙鍵(Conjugated double bond)結構，則增加其反應性而乾燥熟成性更快速，乃為其特點。

水性塗膜:

水溶性樹脂，乳化油漆(Emulsion)，分散油漆(Dispersion)、橡漿(Latex)等，均屬於水性塗膜之用。水溶性樹脂較為不重要而且少用，蓋因大多由油脂製成的樹脂，係水不溶性所致。真正的乳化油漆，係基於油脂或 Alkyds 經由界面活性劑的作用而成，稱為 O/W (Oil in Water) 乳化油漆。若樹脂為固體狀而分散在水中，則稱為分散油漆，此即為橡漿塗膜(Latex coating)。然而它含有 VOCs (揮發性有機化合物，Volatile Organic Compounds)，其目的在於一為防凍穩定性、另一為粘著性或協助形成塗膜為主。美國環保署(U.S. EPA)預估在美國每年溢散 1 億 2000 萬磅的 VOCs 到環境空氣中，影響環保甚為嚴重。它係由於使用橡漿油漆(Latex paint)所產生者。因此，經由水性塗膜修飾予以排除 VOCs 為關鍵重要而須予以執行為要。

紫外線(UV)及輻射熟成技術:

在塗膜作業最為快速成長的部門之一，係屬輻射熟成(Radiation Cure)，諸如紫外線(UV)輻射熟成系與離子熟成(Ionic Cure)兩種熟成系統。其中，輻射系統最為普遍，係由於其低成本與快速熟成性所致。它只需要幾秒鐘即可達成完善熟成，然而離子系統則需要 20 分鐘。植物油應用

在這些油漆市場正在成長中而成為由低成本的油脂原料產生更易相溶結合而且更易反應的單量體(Monomer)。通常丙烯酸酸酯(Acrylates)可經由 UV 輻射聚合而快速乾燥熟成。胺甲酸乙酯類(Urethane derivatives)經常被採用在輻射熟成系統以改進粘著性與堅韌性為其特點。

近來亦採用離子熟成系統而經由高度環氧化(Epoxidized)黃豆油及亞麻仁油供用，成本亦較低。蓋因環氧化油較具極性(Polarity)而容易與其他離子性成份物質相溶所致。它在熟成過程較少產生皺縮(Shrinkage)而予以確實熟成，但速度較慢。

塗膜所使用的天然添加物:

過去 25 年來對環保的關心，使得在塗膜作業尤其朝向採用天然成份物質做為添加物。於此，主要強調推行排除 VOCs 為目標。植物油係可大幅降低或排除 VOCs，蓋因它保持液態而且經空氣氧化容易聚合而形成固態塗膜所致。

目前在水性塗膜所使用的幾種添加物，業經予被不飽和油脂及其衍生替代。其目的在於替代會影響塗膜作業的添加物或添加物所含的 VOCs。在 Latex 油漆的主要 VOCs，係粘著稀釋劑諸如酯類或醚類(Ethers, 如 2-Butoxy ethanol 丁氧基酒精，易產生 VOCs)。因此，可採用不飽和油脂與乙二醇(Ethylene glycol)，丙二醇(Propylene glycol)等，做為主要稀釋劑。植物油做為稀釋劑並不能與 Latex 油漆相溶，因此這些油脂必須與 Glycol 等予以酯化為要。這種酯化單酯(Monoester)，均係非發揮性而適用於 Latex 油漆，業經美國 ADM 公司生產供應市場。