



行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂之合成及其物性之探討

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2216-E-034-004-

執行期間： 91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日

計畫主持人：趙鼎揚

共同主持人：

計畫參與人員：林志峰、黃鴻麟、蔡韋政、詹明惠

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：中國文化大學化學系

中 華 民 國 九 十 二 年 十 月 廿 日

可供推廣之研發成果資料表

 可申請專利 可技術移轉

日期：92年10月20日

國科會補助計畫	計畫名稱：水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂之合成及其物性之探討 計畫主持人：趙鼎揚 計畫編號：NSC 91-2216-E-034-004- 學門領域：高分子合成
技術/創作名稱	
發明人/創作人	趙鼎揚
技術說明	中文： (100-500 字)
	英文：
可利用之產業 及 可開發之產品	紡織業
技術特點	柔軟及耐黃變
推廣及運用的價值	

- ※ 1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
- ※ 2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
- ※ 3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。

中文摘要

甲苯二異氰酸酯與羥基型矽氧烷、胺基型矽氧烷和聚醚反應形成的水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂之分子的結構已由 FT-IR 光譜證實。

實驗結果顯示，分別改變羥基型矽氧烷、胺基型矽氧烷和聚醚的濃度，結果發現水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的表面張力未有所變化，這是因為吸附在水溶液表面上的非極性基已達飽和之故。至於水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的黏度會隨羥基型矽氧烷和胺基型矽氧烷濃度增高而變大，但卻會隨聚醚濃度增高而變小，此與分子間及分子本身的作用有關。

實驗數據也顯示水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液分子之平均粒徑會隨羥基型矽氧烷和胺基型矽氧烷濃度之增高而變大，但卻會隨聚醚濃度之增高而變小。至於水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的導電度會隨羥基型矽氧烷和胺基型矽氧烷濃度之增高而變大，但卻會隨聚醚濃度之增高而變小。

英文摘要

Abstract

The reaction of toluene diisocyanate with hydroxy siloxane, amino-type siloxane and polypropylene glycol and other additive to form cationic PU grafted siloxane molecule structure has been proven by FT-IR spectra. Experimental results show that the surface tension for cationic PU grafted siloxane molecule in water appears not to increase with increasing concentration of hydroxy siloxane and amino-type siloxane, respectively. This is because the hydrophobic groups adsorbed at the surface of water become saturated. For the viscosity of cationic PU grafted siloxane molecule in water, it is seen to increase with increasing concentration of hydroxy siloxane and amino-type siloxane, respectively. On the other hand, the viscosity of cationic PU grafted siloxane molecule in water appears to decrease with increasing concentration of polypropylene glycol. The experimental results also indicate that the number average particle size for cationic PU grafted siloxane molecule in water appears to increase with an increase in the concentration of hydroxy-type siloxane, amino-type siloxane,

and polypropylene glycol, respectively, as a result of increased free volume of cationic-type siloxane molecule. Besides, the conductivity for cationic PU grafted siloxane molecule in water is seen to increase with increasing concentration of hydroxy siloxane or amino-type siloxane but, on the other hand, to decrease with increasing concentration of polypropylene glycol .

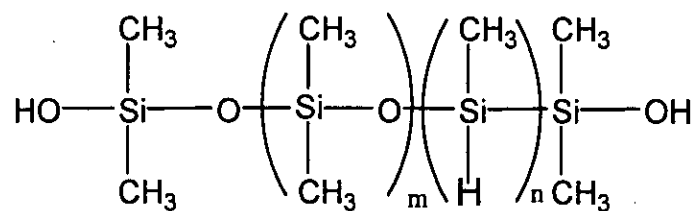
壹、前言

近年來特用化學品工業已成為先進國家化學工業發展重心，也是我國十大新興產業之一，特用化學品工業是一群具有特殊機能，多品種、少量生產、技術密集與高附加價值之新興化工產業，其發展潛力極為雄厚，不過我國矽烷特化產品一向仰賴進口，缺乏生產技術，近年來我國進口矽烷特化品數量雖然有顯著增加，但是價格及供應始終受到外國廠商之操縱，使得我國相關產業之發展受到限制，因此欲突破此限制，需要國內工業界和學術界特用化學品之學者專家相互結合共同努力，來研發矽烷特化原料和關鍵性中間體，期能提升矽烷特化工業技術水準。因此本實驗是利用矽氧化合物和二異氰酸酯及其他添加劑反應成水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂，期望能降低水性陽離子型 PU 環氧樹脂之成本並符合環保的需求。

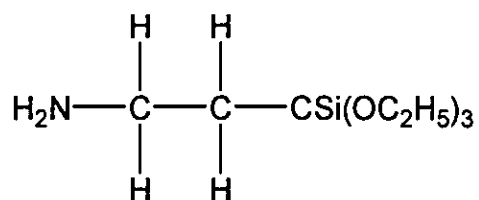
貳. 實驗部份

一. 實驗藥品：

1. 矽油 美國道康寧公司提供

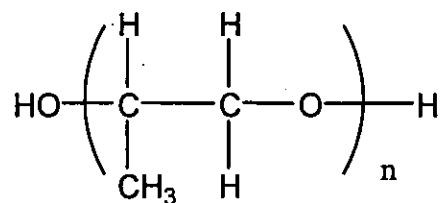


2. 胺基型矽氧烷 工研院化工所提供



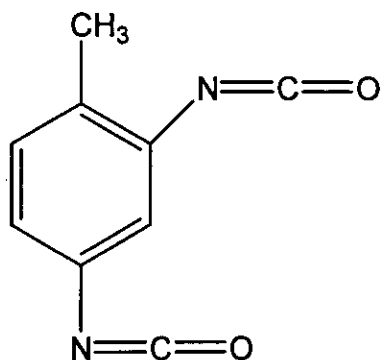
3. PPG700 (Polypropylene glycol 700) M.W=700

日本昭和化學株式會社

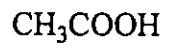


4. TDI (2,4-Toluene diisocyanate) M.W=174.16

台精化工公司提供



5. 醋酸 M.W=60



6. 去離子水 M.W=18 中國文化大學提供



二、實驗儀器

1. 攪拌器

EYELA Made in Japan

中國文化大學提供

2. 紅外線光譜儀

FTIR , Model 1605 , Perkin Elmer , USA

MAGNA—IR 560 SPECTROMETER Series II ,

Nucolet , USA

中國文化大學提供

3. 表面張力計

CBVP-A3 , surface tension meter ,

Kayowa Kaimenkagaku Co.,Ltd. JAPAN

中國文化大學提供

4. 黏度計

CLV001 + Viscometer , CONE#LV-2 ,

Brookfield ENG LABS INC. , USA

中國文化大學提供

5. 高濃度超微粒徑分佈分析儀(LB-500)

Dynamic Light Scattering Submicron Particle Size Distribution Analyzer

0.003~ 6.0 um 工研院化工所提供

6. 電導度計

WalkLAB , TRANS INSTRUMENT (S) PTELTD

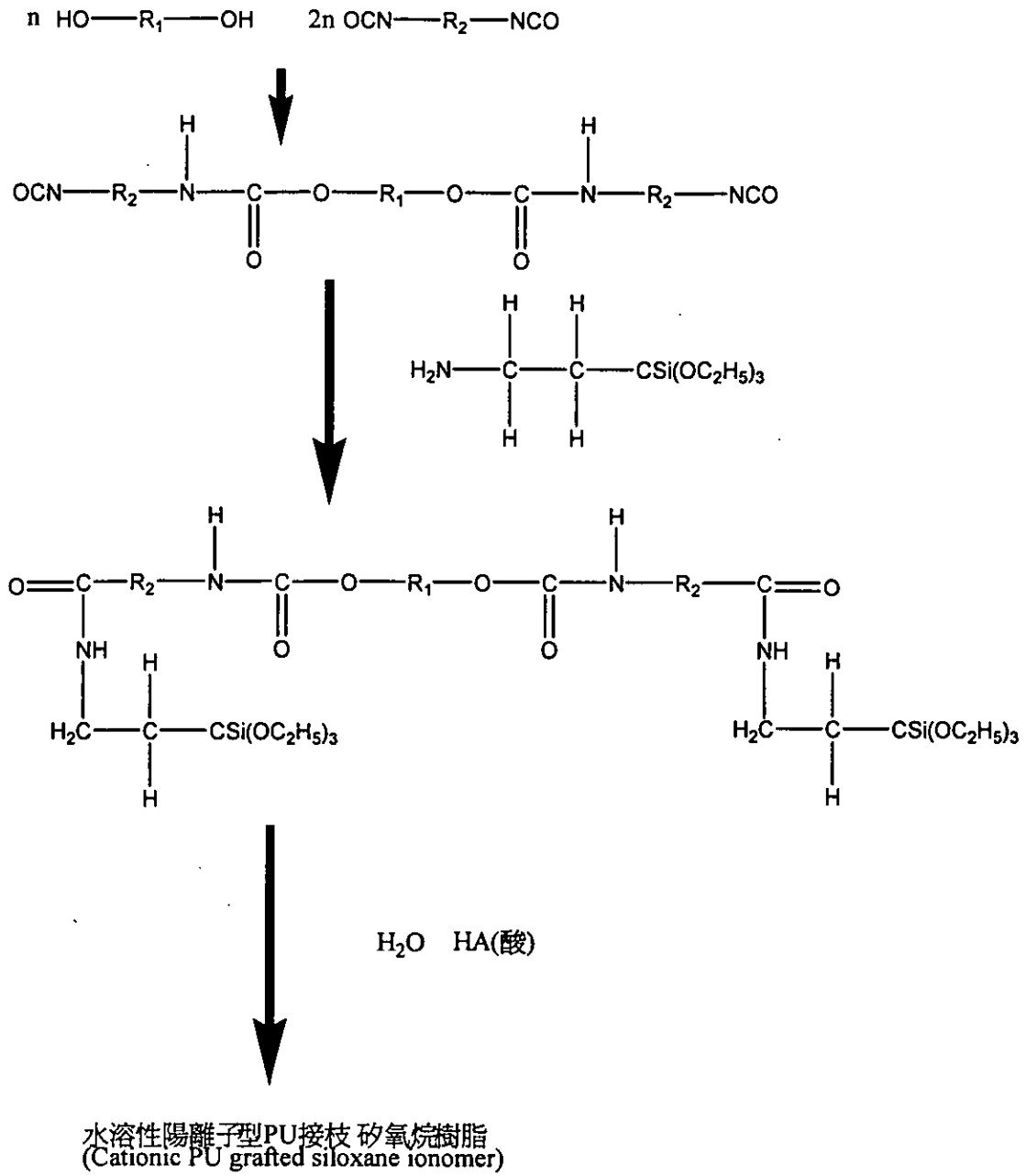
中國文化大學

提供

三、實驗步驟：

1. 取 0.2 mole 的矽油置入 1 升的四頸瓶中，用 400rpm 的攪拌速度，再取 1 mole 的 2,4-Toluene diisocyanate (TDI) 以每秒一滴的速度加入反應。
2. 當升溫至 30°C 時，取 0.8 mole 的 Polypropylene glycol (PPG700) 及胺基型矽氧烷 2mole 加入反應，並將轉速調至 1000rpm 以及升溫至 55°C。
3. 溫度達 55°C 時，取 2 mole 的 2,4-Toluene diisocyanate (TDI) 再以每秒一滴的速度加入反應，將溫度緩慢上升至 80°C，並保持溫度。
4. 再轉速 1000rpm，溫度 80°C 的情況下，進行聚合反應，直到 IR 光譜顯示異氰酸基 (-NCO) 反應完全結束為止。所需反應總時數約為 6 至 8 小時。
5. 等到異氰酸基 (-NCO) 完全反應後，加入 2mole 的醋酸使其離子化。隨後再加入 200ml 的去離子水以 1200rpm 的速度快速攪拌 1 小時，即完成反應。
6. 分別改變反應物之濃度，再重複上述步驟。
 - (1) 改變矽油濃度範圍 0.1~0.4mole
 - (2) 改變 PPG700 濃度範圍 0.6~0.8mole
 - (3) 改變胺基型矽環烷氧濃度範圍 1.8~2.1mole

四、反應機構



參、結果與討論

一、紅外線光譜的探討

經基型矽氧烷(hydroxy silane)、胺基型矽氧烷(amino-type silane)、聚醚(polypropylene glycol)及甲苯二異氰酸脂(TDI)的紅外線光譜圖分別說明於圖 1 至圖 4。圖 5 為甲苯二異氰酸脂與經基型矽氧烷及其它添加劑反應 6 小時後的紅外線光譜圖。

比較圖 4 (甲苯二異氰酸脂)、與圖 5 (反應 6 小時後的生成物)的紅外線光譜圖。可以清楚看出 NCO 的吸收峰 (2261.6 cm^{-1}) 在反應 6 小時後消失，即可知道反應結束，得到產物。

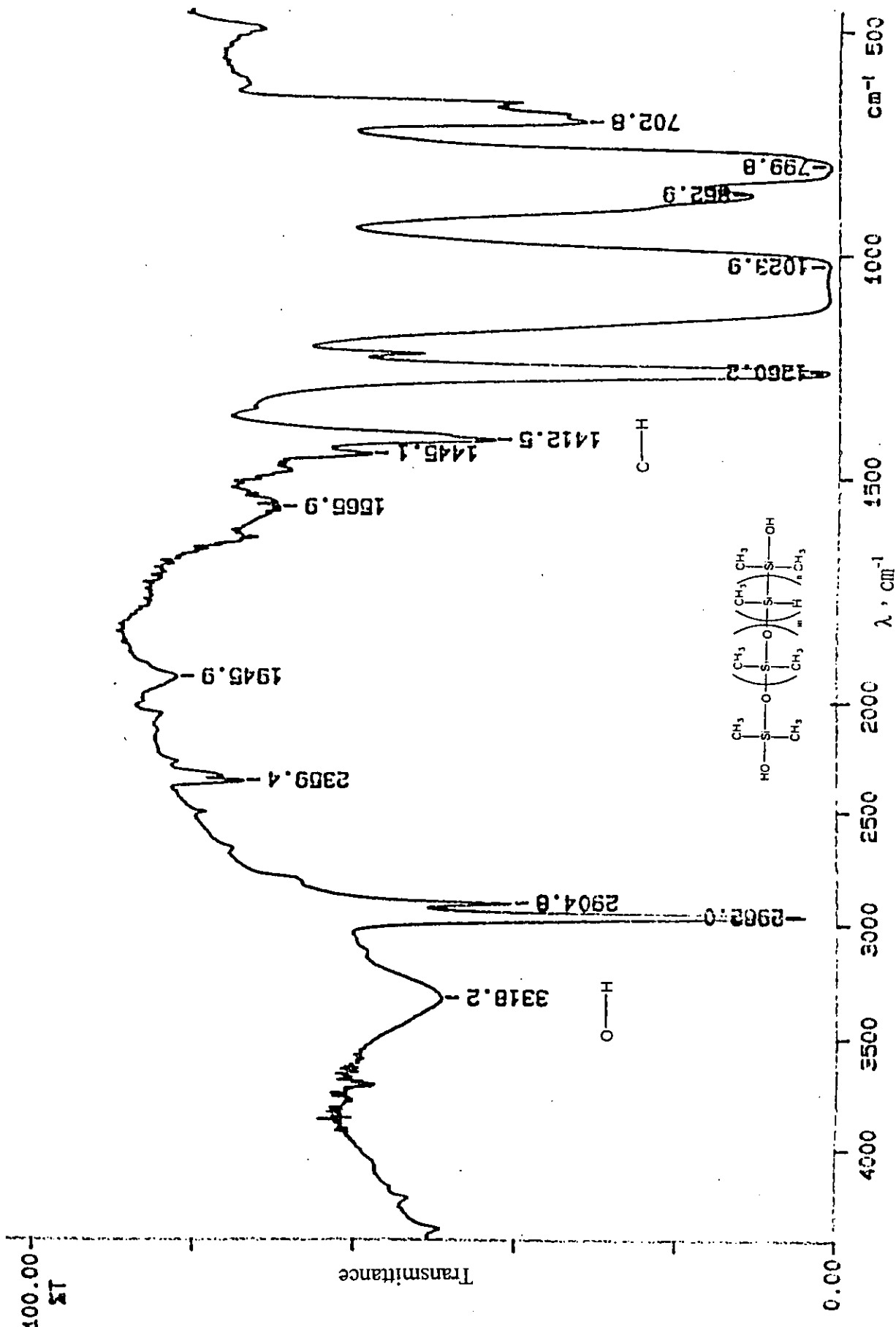


Figure 1 Spectrum of hydroxy siloxane at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

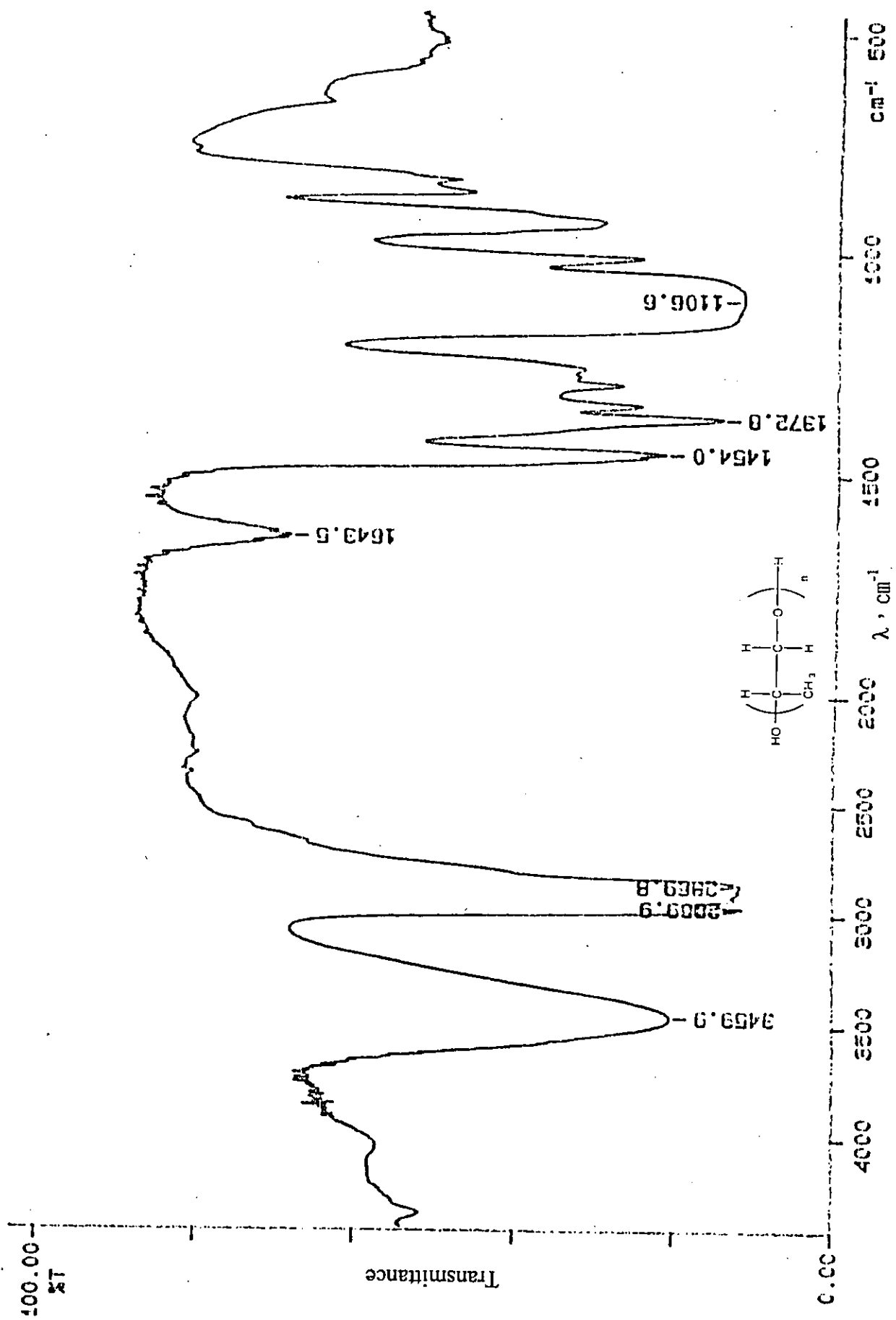


Figure 3 Spectrum of polypropylene glycol at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

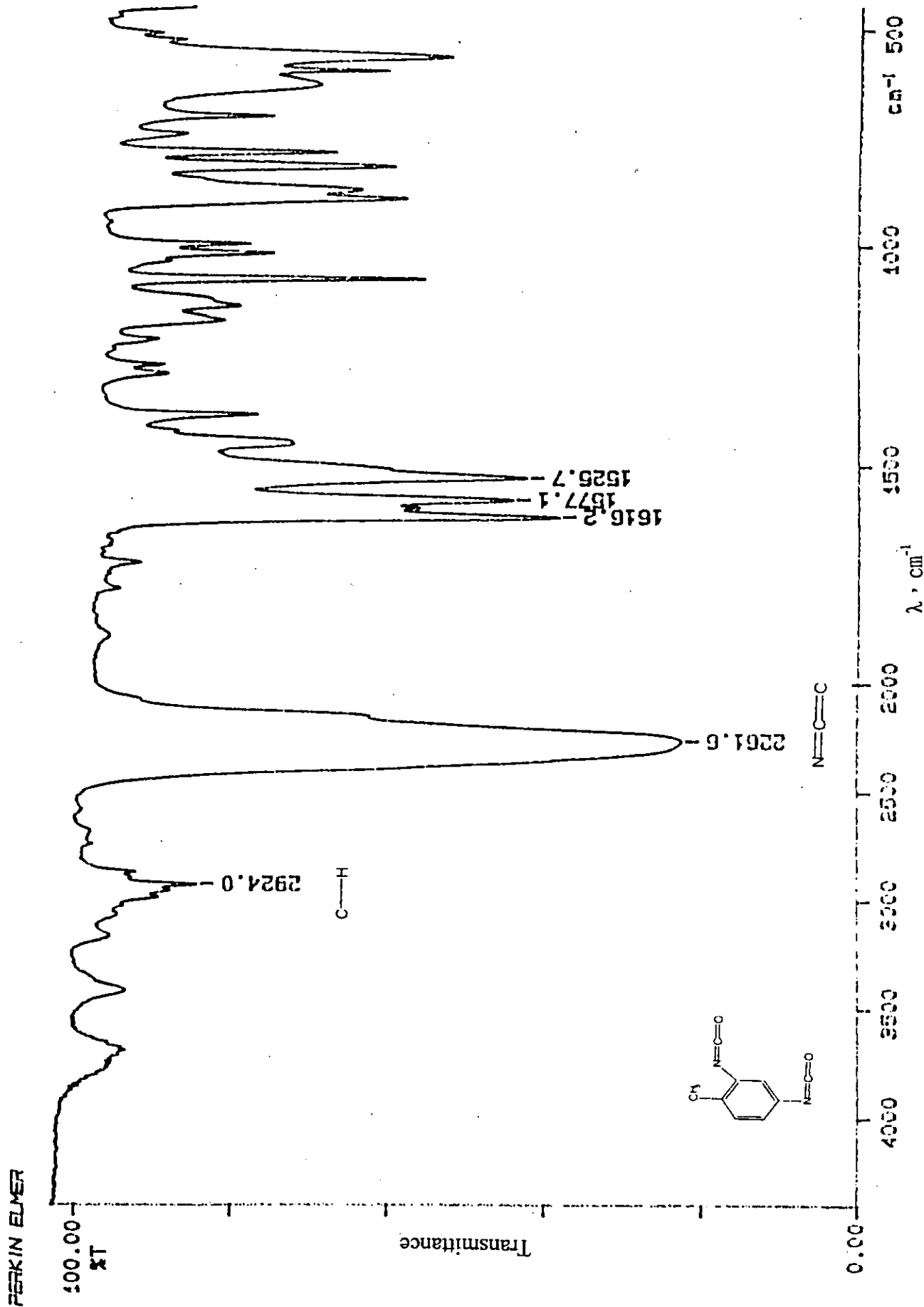


Figure 4 Spectrum of 2,4-Toluene diisocyanate at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

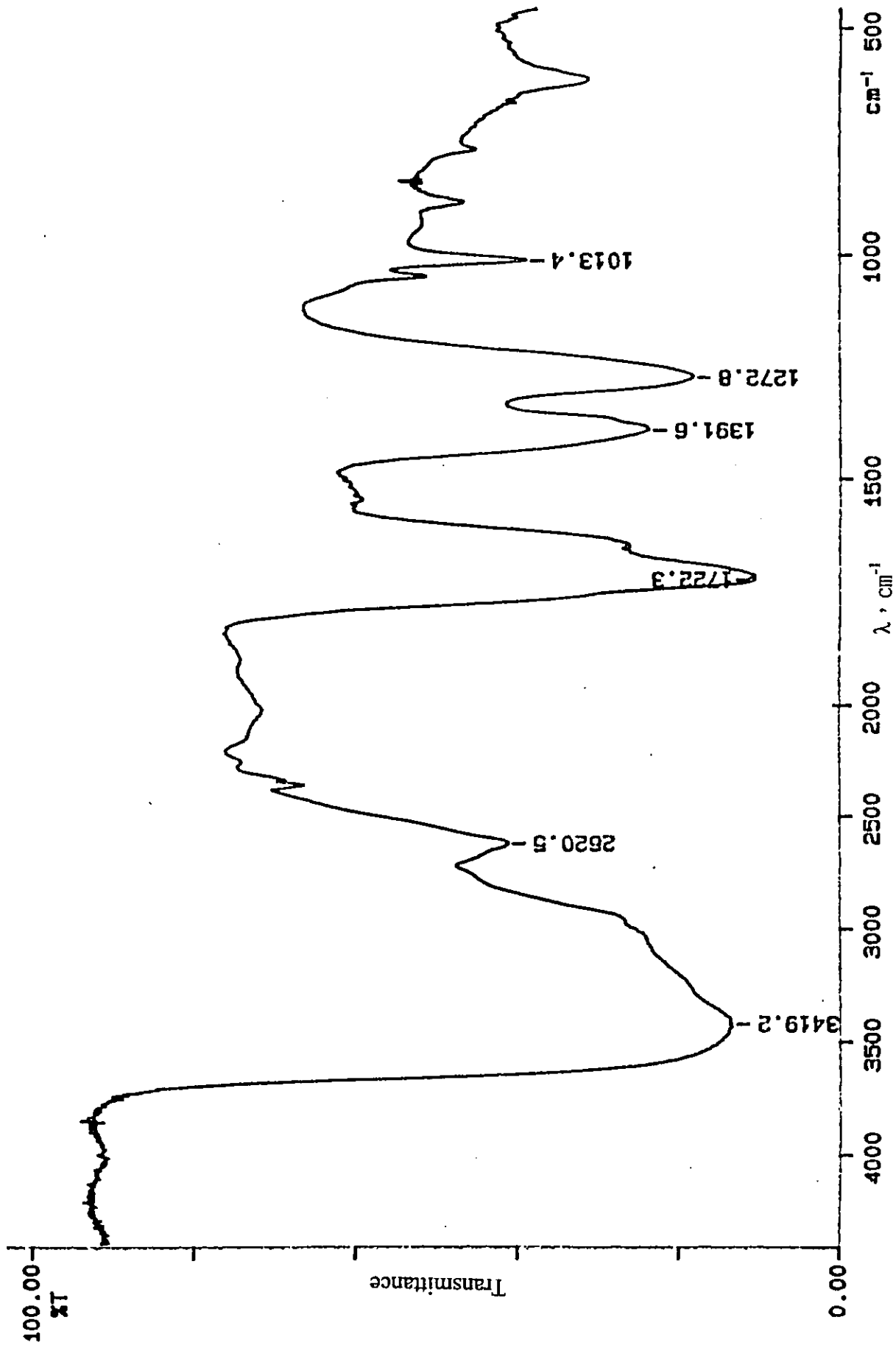


Figure 5 Spectrum of cationic PU grafted siloxane molecule

formed after 6 hours at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

二、改變不同反應物之濃度對水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液表面張力之影響

1、改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 的濃度：

改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的表面張力如圖 6 所示，發現表面張力並不隨著羥基型矽氧烷濃度的改變而有變化。這是因為吸附在水溶液表面上的非極性基已達飽和的原因。

2、改變胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度：

改變胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的表面張力如圖 7 所示，發現表面張力並不隨著胺基型矽氧烷濃度的改變而有變化。這是因為吸附在水溶液表面上的非極性基已達飽和的原因。

3、改變聚醚（polypropylene glycol）的濃度：

改變聚醚（polypropylene glycol）的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的表面張力如圖 8 所示，發現表面張力並不隨著羥基型矽氧烷濃度的改變而有變化。這是因為吸附在水溶液表面上的非極性基已達飽和的原因。

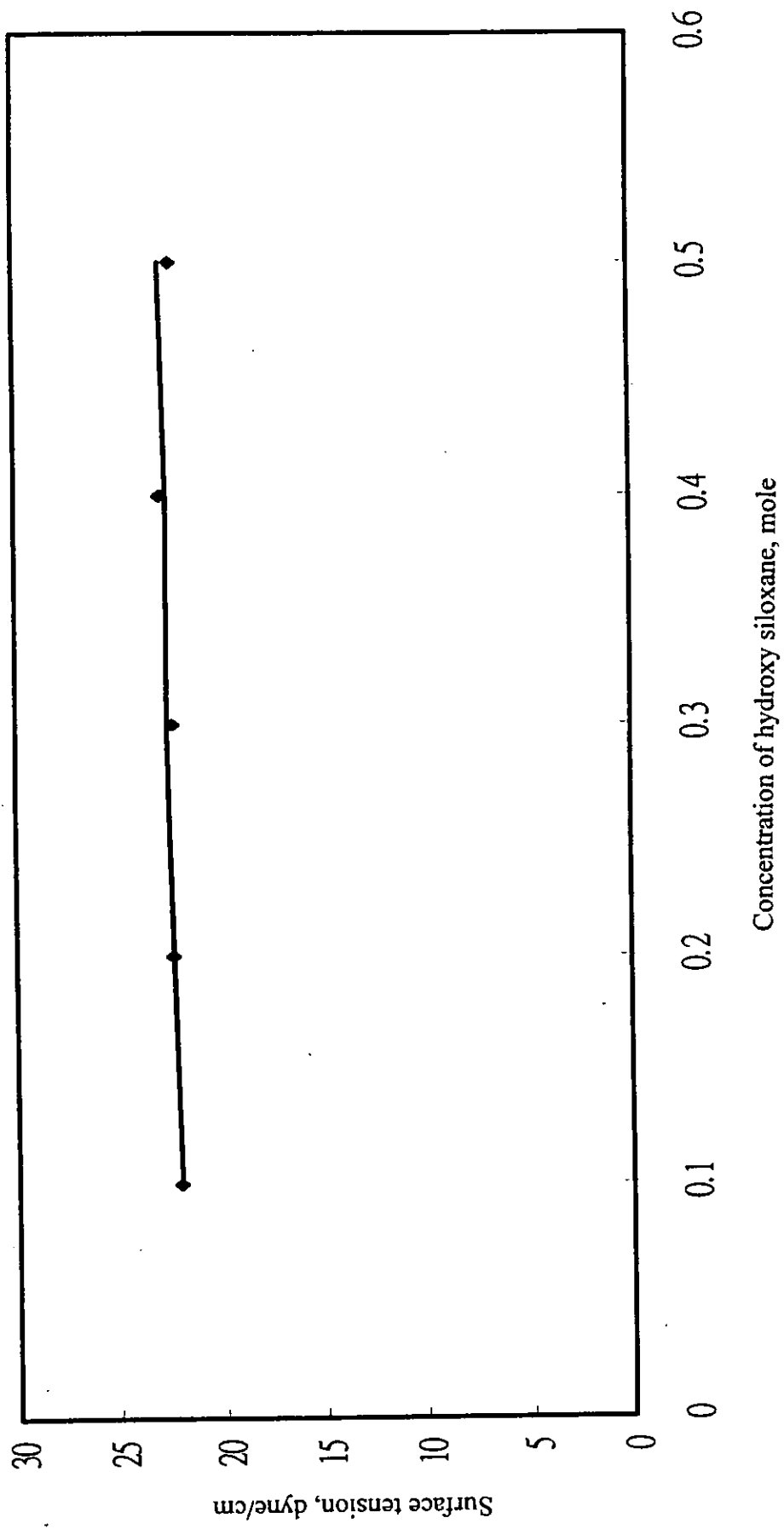


Figure 6 Plot of the surface tension versus the concentration of hydroxy siloxane used to make cationic cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

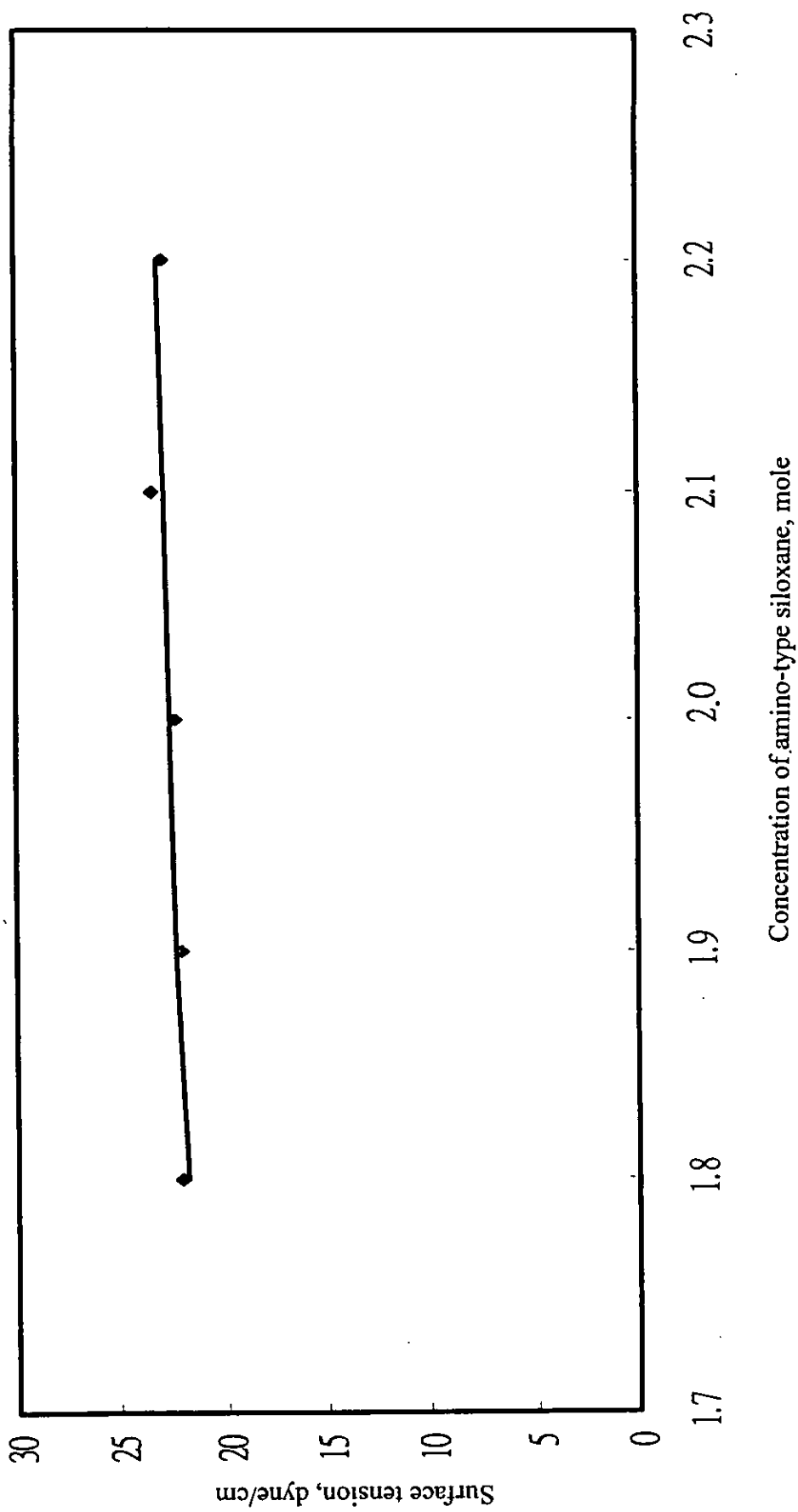


Figure 7 Plot of the surface tension versus the concentration of amino-type siloxane used to make cationic cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25\pm 0.05^\circ\text{C}$

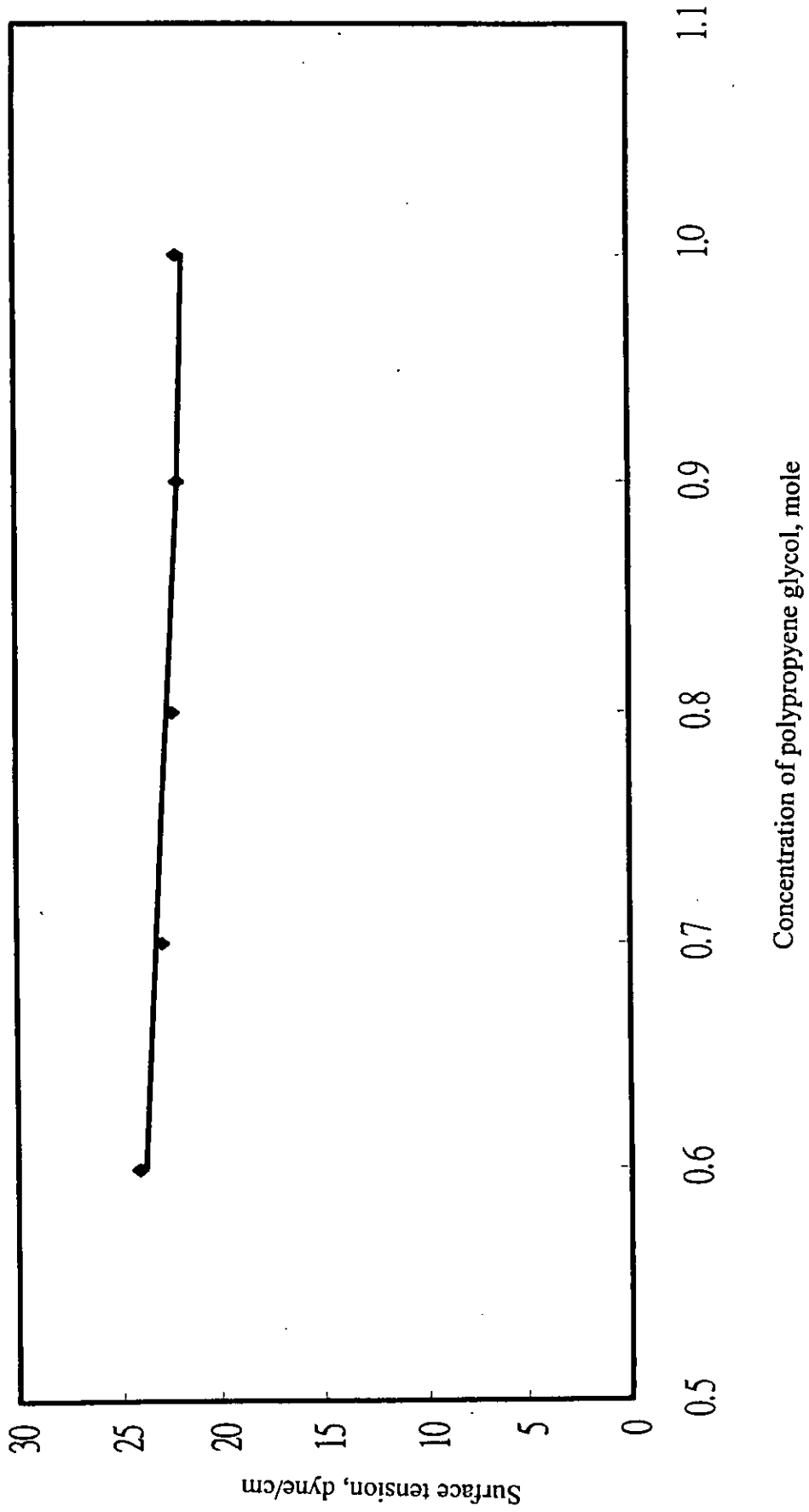


Figure 8 Plot of the surface tension for cationic versus the concentration of polypropylene glycol used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

三、改變不同反應物之濃度對水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液黏度之影響

1、改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 的濃度：

改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的黏度如圖 9 所示，發現黏度會隨著羥基型矽氧烷濃度的增加而有變大的趨勢。這是因為產物的極性基增加，使得水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子本身的作用力增加，導致水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變大，結果造成水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的黏度會隨著羥基型矽氧烷濃度的增加而增加。

2、改變胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度：

改變胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的黏度如圖 12 所示，發現黏度會隨著胺基型矽氧烷濃度的增加而有變大的趨勢。這是因為產物的極性基增加，使得水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子本身的作用力增加，導致水溶性陽

離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變大，結果造成水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的黏度會隨著胺基型矽氧烷濃度的增加而增加。

3、改變聚醚（polypropylene glycol）的濃度：

改變聚醚（polypropylene glycol）的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的黏度如圖 11 所示，發現黏度會隨著聚醚（polypropylene glycol）濃度的增加而有減小的趨勢。這是因為產物的非極性基增加，使得水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子本身的作用力減弱，導致水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對減小，結果造成水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的黏度會隨著聚醚（polypropylene glycol）濃度的增加而減小。

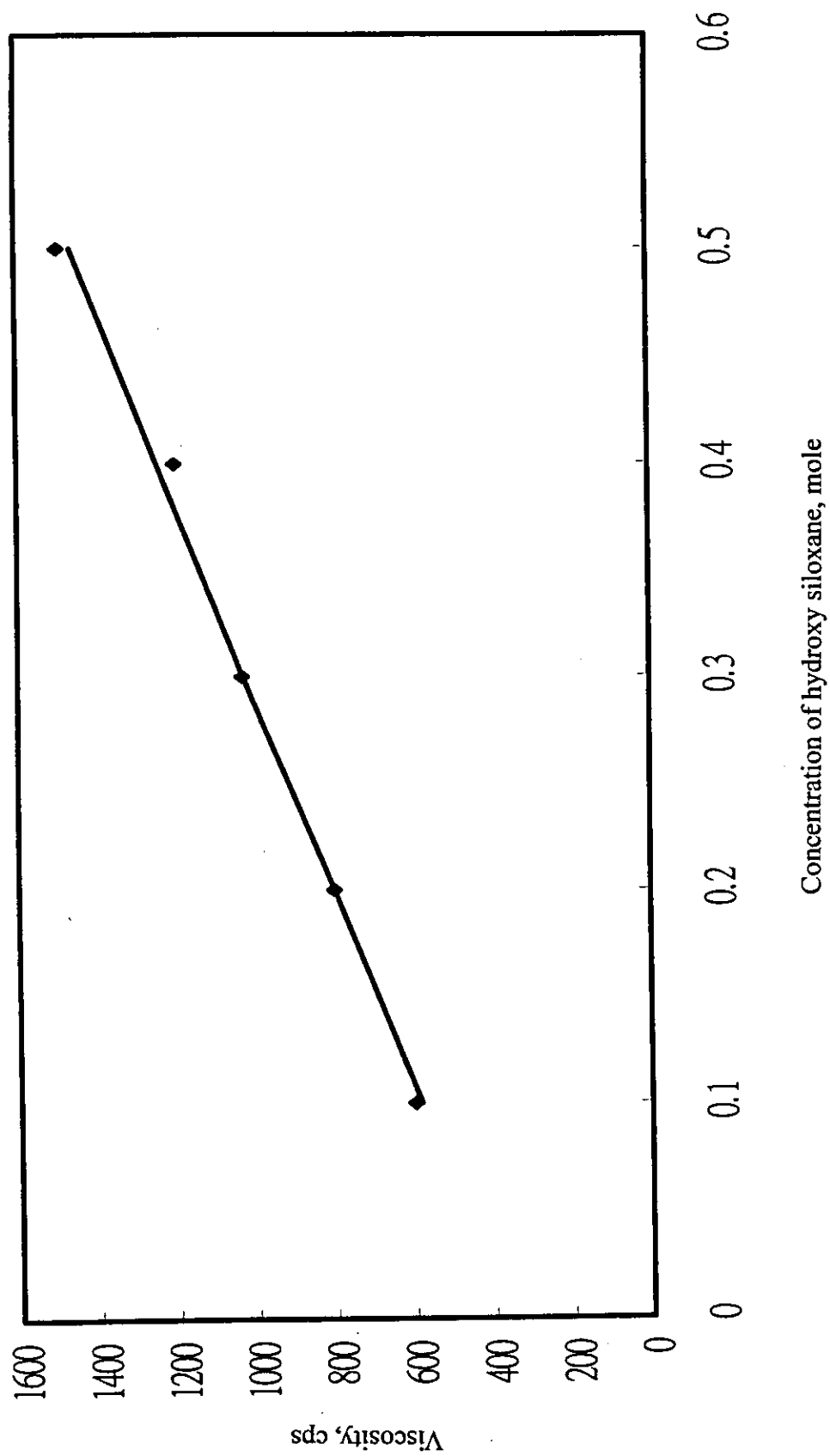


Figure 9 Plot of the viscosity versus the concentration of hydroxy siloxane used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

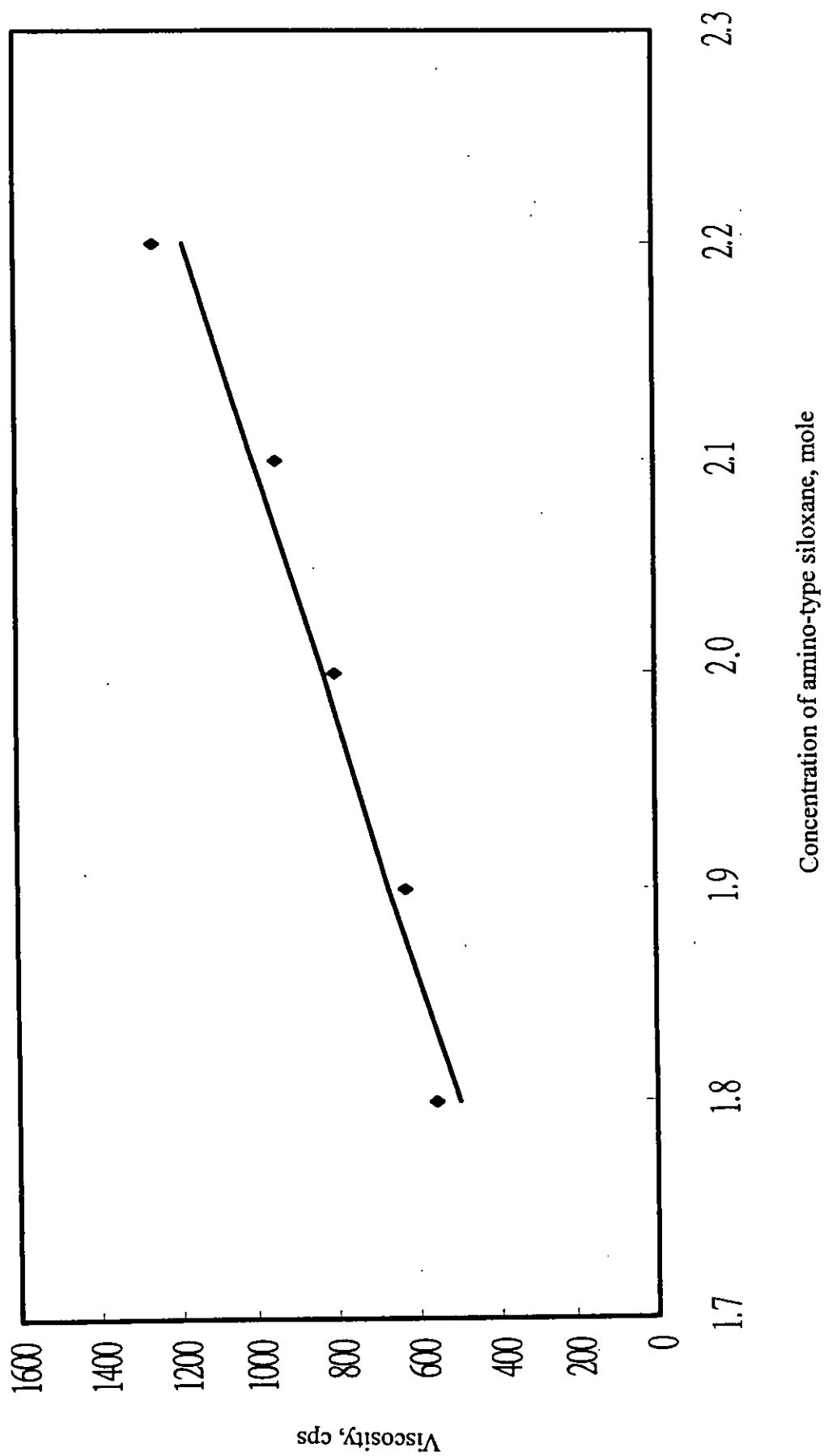


Figure 10 Plot of the viscosity versus the concentration of amino-type siloxane used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

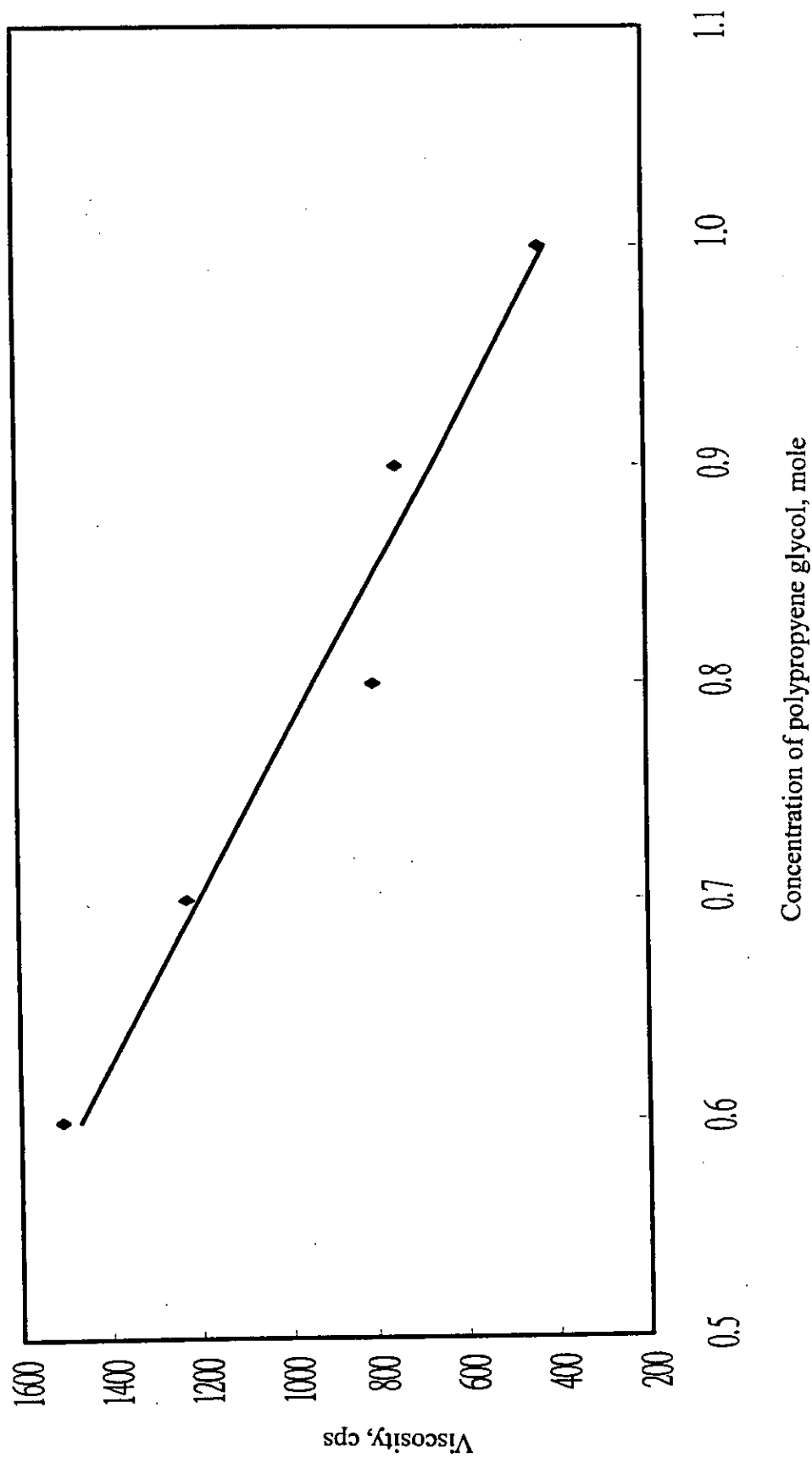


Figure // Plot of the viscosity versus the concentration of polypropylene glycol used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

四、改變不同反應物之濃度對水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液平均粒徑之影響

1、改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 的濃度：

改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的平均粒徑如圖 12 所示，發現平均粒徑會隨著羥基型矽氧烷濃度的增加而有變大的趨勢。這是因為羥基型矽氧烷的濃度增加，使得水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變大所致。

2、改變胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度：

改變胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的平均粒徑如圖 13 所示，發現平均粒徑會隨著胺基型矽氧烷濃度的增加而有變大的趨勢。這是因為胺基型矽氧烷的濃度增加，使得水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變大所致。

3、改變聚醚（polypropylene glycol）的濃度：

改變聚醚（polypropylene glycol）的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的平均粒徑如圖 14 所示，發現平均粒徑會隨著聚（polypropylene glycol）濃度的增加而有變小的趨勢。這是因為聚（polypropylene glycol）的濃度增加，使得水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變小所致。

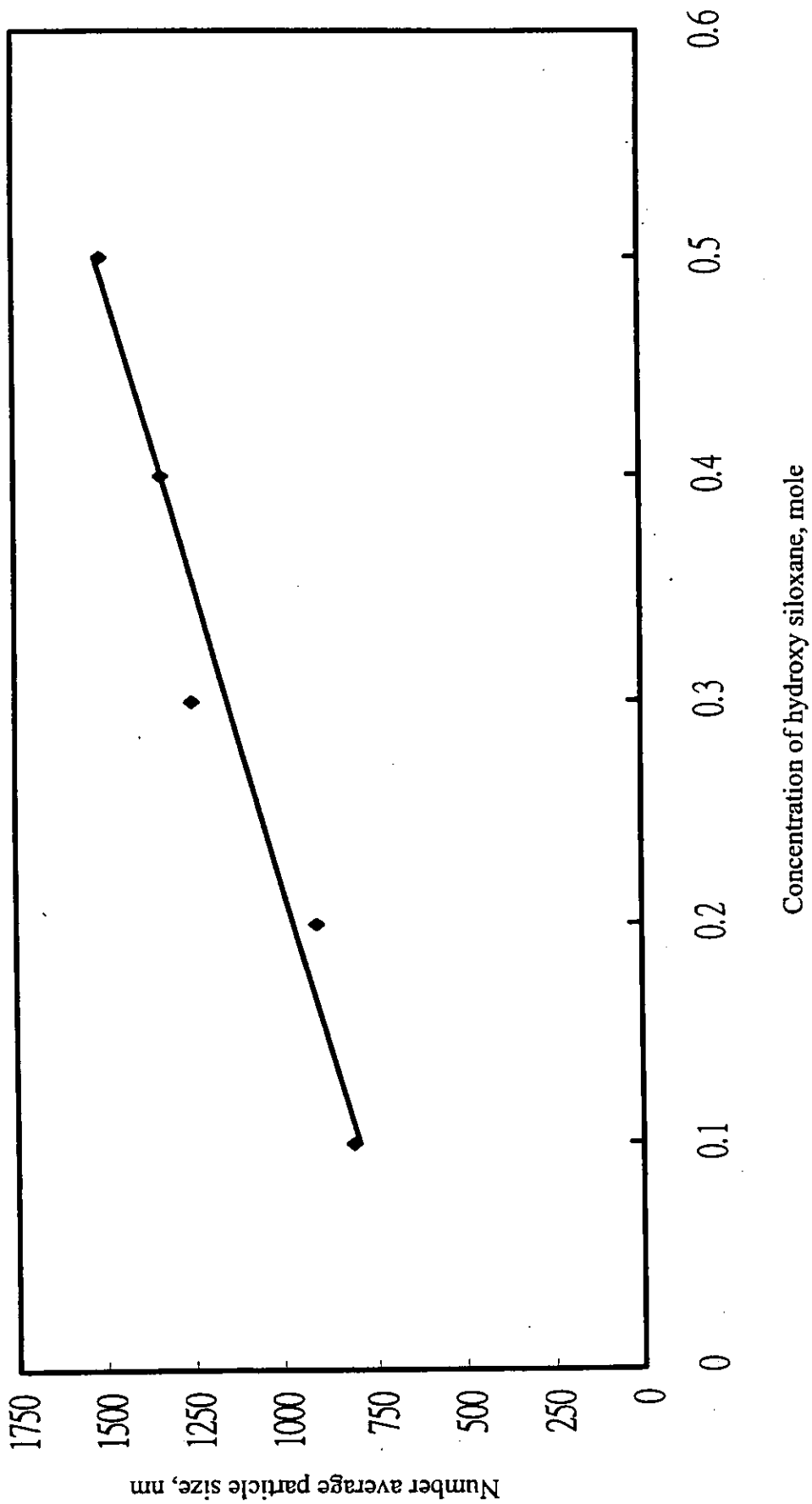


Figure 1/z Plot of the number average particle size versus the concentration of hydroxy siloxane used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

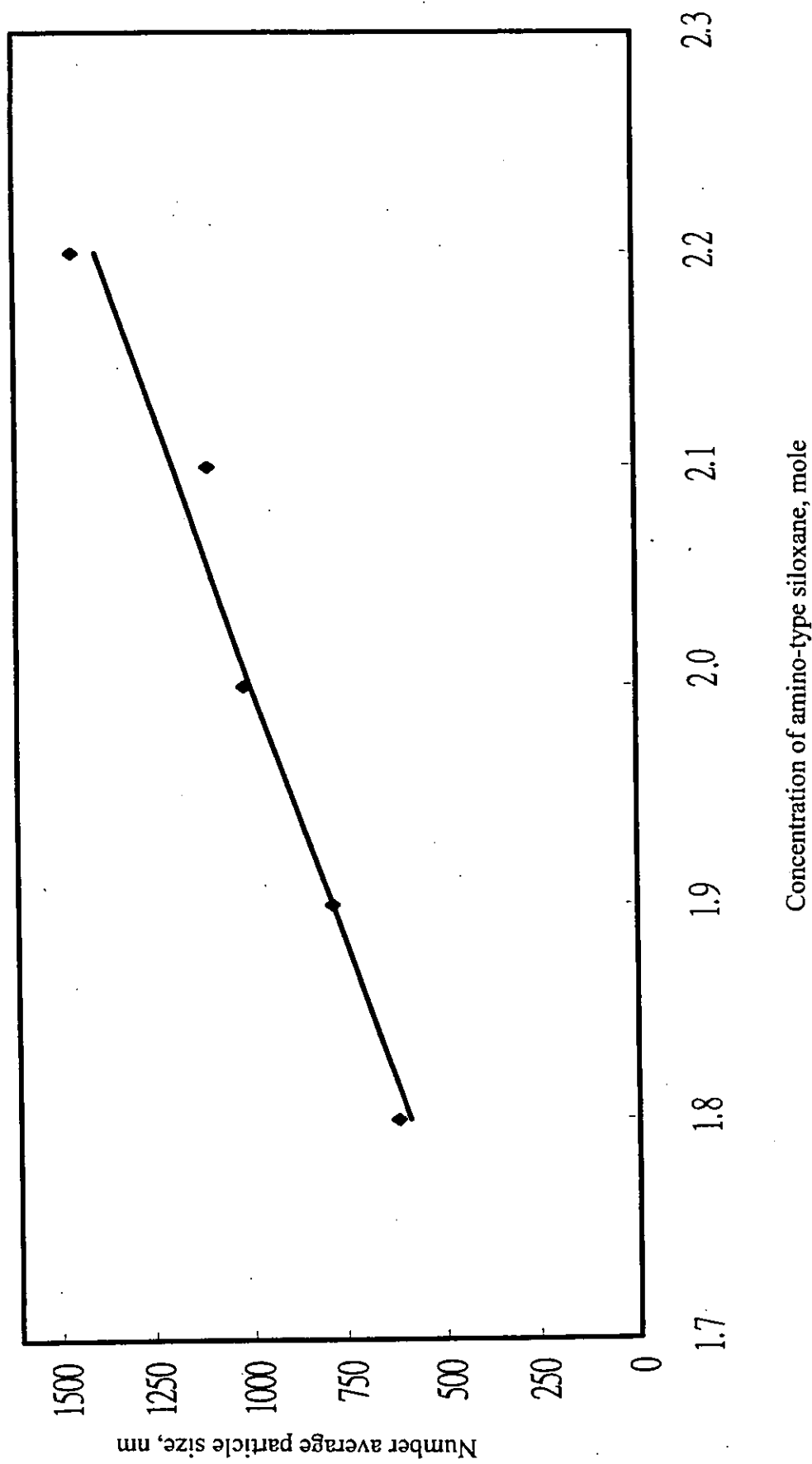


Figure 13 Plot of the number average particle size versus the concentration of amino-type siloxane used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

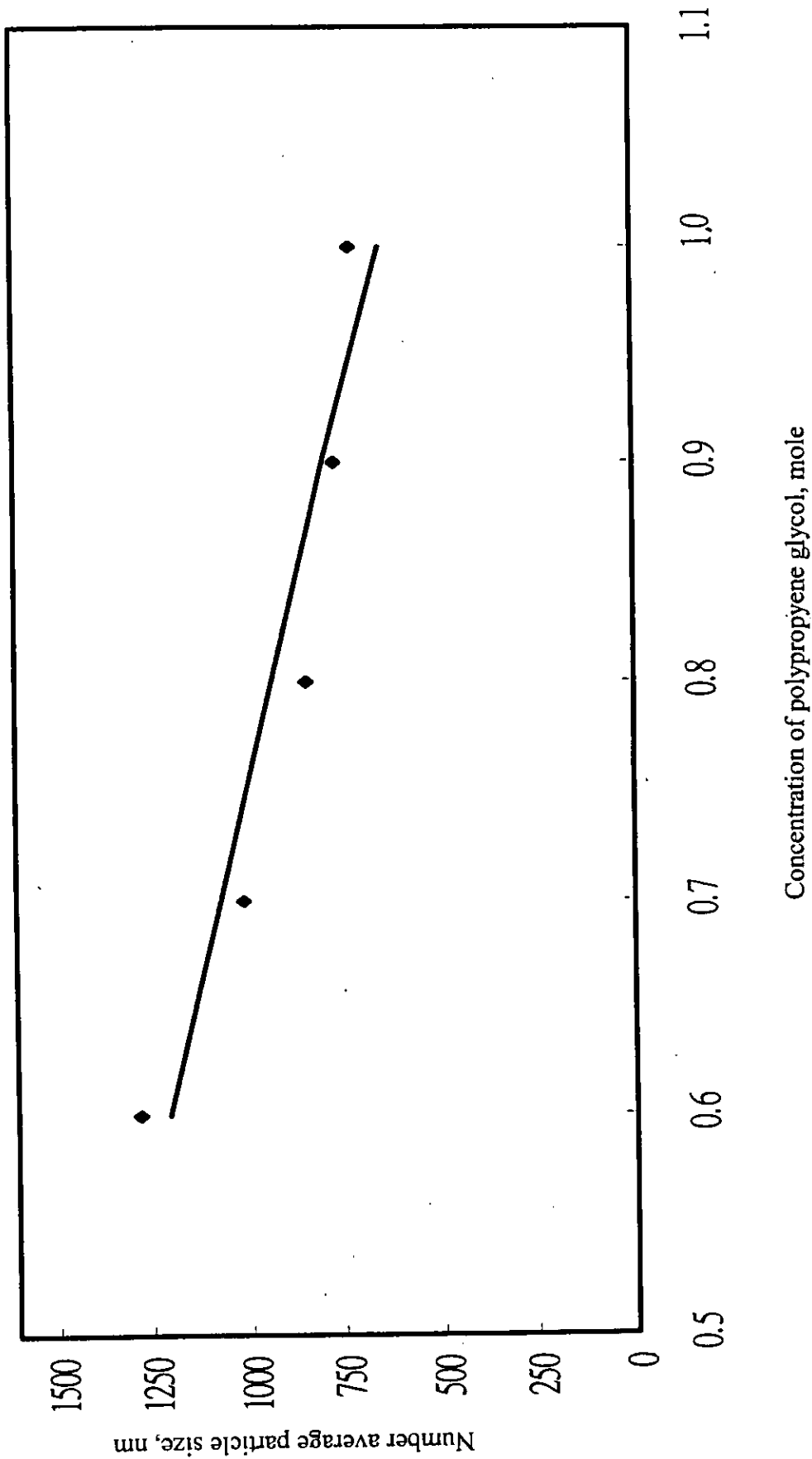


Figure /4 Plot of the number average particle size versus the concentration of polypropylene glycol used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25\pm 0.05^{\circ}\text{C}$

五、改變不同反應物之濃度對水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液導電度之影響

1、改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 的濃度：

改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的導電度圖 15 所示，發現導電度並隨著羥基型矽氧烷濃度的增加而有變大的趨勢。這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂的非極性基增多及表面結構排列較整齊，導致溶液的導電度變大。

2、改變胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度：

改變胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的導電度圖 16 所示，發現導電度並隨著胺基型矽氧烷濃度的增加而有變大的趨勢。這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂的非極性基增多及表面結構排列較整齊，導致溶液的導電度變大。

3、改變聚醚（polypropylene glycol）的濃度：

改變聚醚（polypropylene glycol）的濃度，固定其他反應物濃度。結果發現水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂溶液的導電度圖 17 所示，發現導電度並隨著聚醚（polypropylene glycol）的增加而有變小的趨勢。這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂的非極性基增多及表面結構排列較不齊，導致溶液的導電度變小。

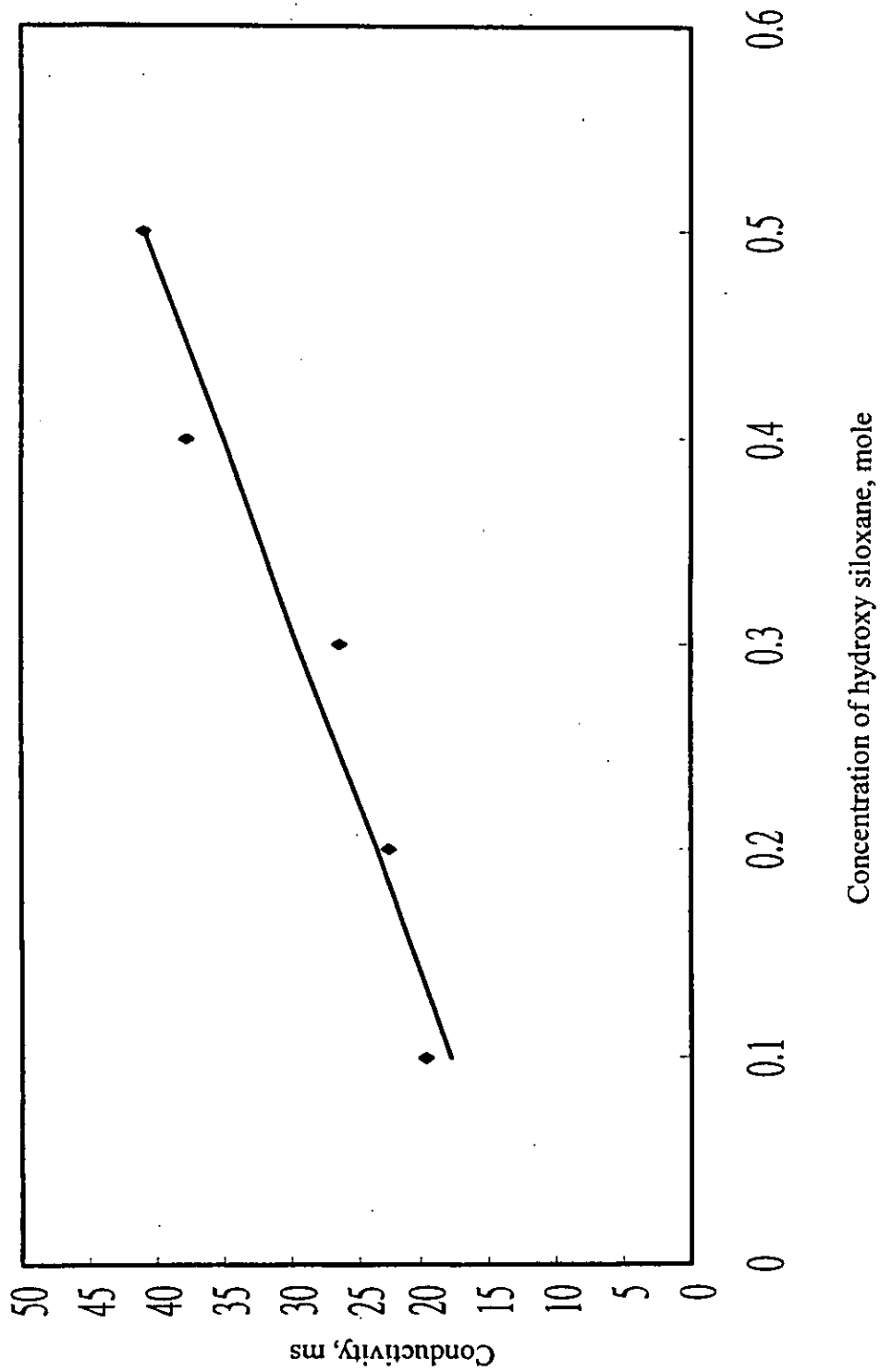


Figure 15 Plot of the conductivity versus the concentration of hydroxy siloxane used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

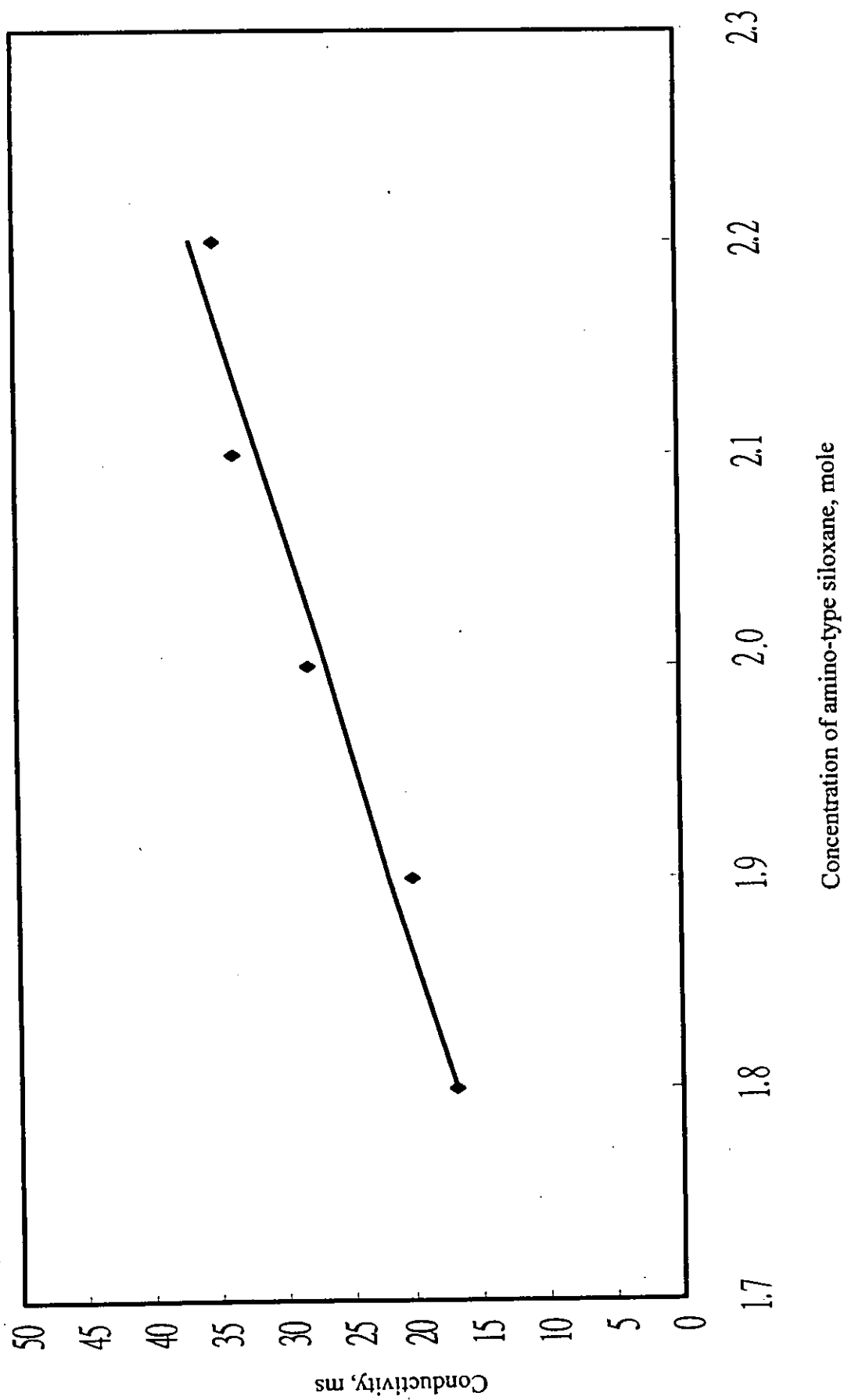


Figure 16 Plot of the conductivity versus the concentration of amino-type siloxane used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water at $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

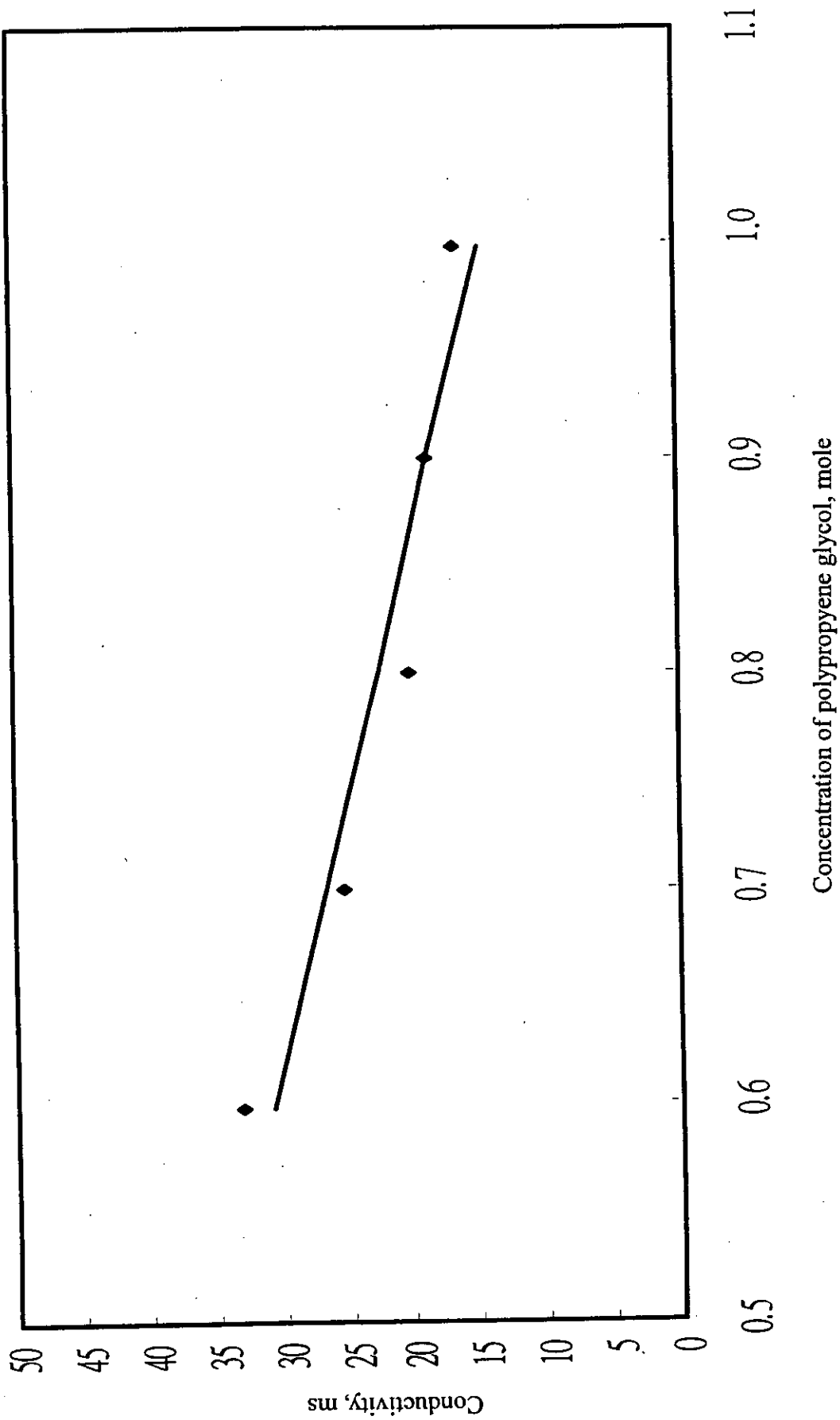


Figure 17 Plot of the conductivity versus the concentration of Polyethylene glycol at used to make cationic PU grafted siloxane molecule in water $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

肆、結論

1. 甲苯二異氰酸脂 (TDI) 與羥基型矽氧烷 (hydroxy silane)、胺基型矽氧烷 (amino-type silane)、聚醚 (polypropylene glycol) 反應形成的水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子結構已由 FT-IR 光譜證實。
2. 分別改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane)、胺基型矽氧烷 (amino-type silane)、聚醚 (polypropylene glycol) 的濃度，發現並不影響水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂的表面張力，這是因為吸附在水溶液表面上的非極性基已達飽和的原因。
3. 分別改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane)、胺基型矽氧烷 (amino-type silane)、聚醚 (polypropylene glycol) 的濃度，發現黏度會隨著其中羥基型矽氧烷和胺基型矽氧烷的濃度增加而變大。這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變大。另外黏度會隨著聚醚的濃度增加而變小，這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對減小。

肆、結論

1. 甲苯二異氰酸脂 (TDI) 與羥基型矽氧烷 (hydroxy silane)、胺基型矽氧烷 (amino-type silane)、聚醚 (polypropylene glycol) 反應形成的水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子結構已由 FT-IR 光譜證實。
2. 分別改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane)、胺基型矽氧烷 (amino-type silane)、聚醚 (polypropylene glycol) 的濃度，發現並不影響水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂的表面張力，這是因為吸附在水溶液表面上的非極性基已達飽和的原因。
3. 分別改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane)、胺基型矽氧烷 (amino-type silane)、聚醚 (polypropylene glycol) 的濃度，發現黏度會隨著其中羥基型矽氧烷和胺基型矽氧烷的濃度增加而變大。這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變大。另外黏度會隨著聚醚的濃度增加而變小，這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對減小。

4. 分別改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 和胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度，發現平均粒徑會隨著羥基型矽氧烷與胺基型矽氧烷濃度的增加而變大，這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變大所致。另外改變聚醚 (polypropylene glycol) 的濃度發現平均粒徑會隨著聚醚濃度的增加而變小，這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂分子的自由體積相對變大所致。

5. 分別改變羥基型矽氧烷 (hydroxy silane) 和胺基型矽氧烷 (amino-type silane) 的濃度，發現導電度隨著羥基型矽氧烷與胺基型矽氧烷濃度的增加而增大，這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂的非極性基增多及表面結構排列較整齊所致。另外改變聚醚 (polypropylene glycol) 的濃度，發現導電度隨著聚醚濃度的增加而減小，這是因為水溶性陽離子型 PU 接枝矽氧烷樹脂的非極性基增多及表面結構排列較不齊所致。