

以植物油為基質環保型木材塗料之開發

◎國立中興大學森林學系·盧崑宗 (lukt@dragon.nchu.edu.tw)

在節能減碳的世界潮流下，各國最近對具有環保及永續概念綠色產品之研究重點涵蓋以下8項：(1)生物催化劑、(2)生質物材料、(3)可降解高分子及減廢、(4)可回收、(5)產生能源及省能源、(6)最佳分子設計及活性、(7)對人體及環境有善的溶劑、(8)改善合成及製程效率。石化資源的過度開發，目前也面臨逐漸枯竭及價格高昂的窘境，加上其對地球環境的危害，包括塗料工業的各行各業不得不再回頭省思，尋找對環境友善的天然再生資源。對塗料而言，天然油脂更是首要的選擇，而對於往日以植物油為基質的塗料所遭遇的困擾，藉由對石化樹脂塗料物化基礎知識的累積，現在均可加以解決，同時對於開發以天然油脂為基質的高性能天然再生型塗料，具有前瞻性及無限的潛力，值得我們重視。

對全球而言，塗料工業是一個每年有50億美元以上產值，而且在今後10內將以每年2~5%成長的成熟產業，同時其製造技術也一直不斷地更新。在1970年代以前，全球販賣的塗料有90%以上是低固形分(固體含量5~20%)的溶劑型塗料，在此時期，大部分的企業只期望在合理的價格內，這些傳統的溶劑型塗料能發揮它應有的功能。然而，市場也漸漸地對以更低的成本而得到更高的品質及作業效能有所期待，同時也關注到能源的消耗及環境污染的問題。這些期待與關注更促使傳統溶劑型塗料積極轉型發展新的合成塗料及塗裝技術，使得塗料工業可以穩定而成熟的發展。木材工業與塗料工業是與民眾生活息息相關的兩個重要產業，如何將木

材的優點充分顯現，而將缺點加以改善，正是塗料工業得以發揮的空間；開發一種高性能與環保兼具的木材塗料，不但讓木材加工業者樂於採用，進而提升塗裝品質，降低成本，增加市場競爭能力，同時減少塗裝汙染對環境的衝擊，盡地球一份子的責任。

天然油脂的組成與化學構造

油脂可視為是由1分子的甘油(Glycerol)和3分子的脂肪酸(Fatty acid)反應而成的三甘油酯(Triglyceride)，其中脂肪酸是由碳(C)、氫(H)、氧(O)所形成的結合，而由C數來決定其名稱。又常溫下液狀者稱為油，固狀者稱為脂，合稱為油脂。三甘油酯可能的排列如圖1所示，每個脂肪酸的鏈可以分成3部分，其一尾端t的部分，包含8個碳原子，且大部分的油脂均如此；其二中間f-m部分，包含具反應性的雙鍵，且其多寡、長短因油脂的種類而異；其三頭端h部分，其長短是根據中間部分的雙鍵而定。

天然油脂的乾燥性(不乾性、半乾性、乾性)，是根據三甘油酯中脂肪酸的不飽和度而異，通常由碘價(Iodine value, I.V.)加以區分為乾性油(Drying oil, I.V. > 130)、半乾性油(Semi-drying oil, I.V. = 100~130)及不乾性油(Non-drying oil, I.V. < 100)。一般脂肪酸可以分為飽和脂肪酸(其主要是構成不乾性油的成分)，及不飽和脂肪酸(其主要是構成乾性油及半乾性油的成分)。代表性的脂肪酸種類，如表1所示；其中飽和脂肪酸可由含10個碳的癸酸(Capric acid)至22個碳的二十二酸(Behenic acid)；不飽和脂肪酸方面，油酸(Oleic acid)、

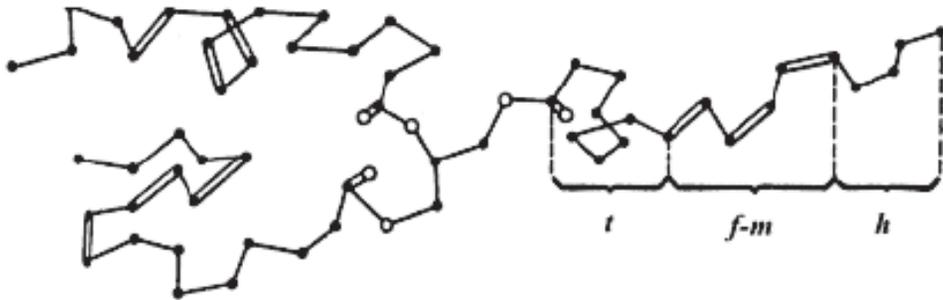


圖1 三甘油酯的可能排列構造(Pyane 1968)

亞麻仁油酸(Linoleic acid)及次亞麻仁油酸(Linolenic acid)等3種非共軛酸(Non-conjugated acids)，分別含有1個、2個及3個雙鍵，每個雙鍵或乙烯基(Ethylenic group, $-\text{CH}=\text{CH}-$)和下一個雙鍵之間，以1個亞甲基(Methylene group, $-\text{CH}_2-$)分開，此即非共軛的排列。而共軛的不飽和脂肪酸，如桐酸(油硬脂酸、Eleostearic acid)，則是每個雙鍵緊連接著下一個雙鍵。而這些共軛及非共軛的型式與數量，會影響油脂的乾燥性及聚合速率。

傳統塗料用植物油

常用傳統塗料用乾性油，例如(1)亞麻仁油(Linseed oil)是由亞麻(*Linum usitatissimum*)種子壓榨而得，有高含量的次亞麻仁油酸，長久以來常作為油漆及清漆的主成分。(2)桐油(Tung oil)是由*Aleurites fordii*或*A. montana*等樹種果實壓榨而得，含超過70%以上的桐酸，通常桐油在塗料的利用常與其他樹脂如酚樹脂、酯橡膠(Ester gums)等配合，作為一般氣乾型塗料、船舶清漆、鋁油漆(Aluminum paint)及鹼性壁面底漆等。(3)脫水蓖麻油(Dehydrate castor oil)是一種乾性油，原本生蓖麻油(Raw castor oil)是由蓖麻(*Ricinus communis*)果實壓

榨而得，含高達90%以上的蓖麻油酸，這是一種含有羥基($-\text{OH}$)的獨特脂肪酸；生蓖麻油本身是不乾性油，也是目前惟一商業化而含有羥基的植物油，可以作為聚胺基甲酸酯(Polyurethane, PU)塗料原料，或作為黏度變性劑(Viscosity modifiers)、可塑劑(Plasticizers)及濕潤劑(Wetting agents)等用途；而將生蓖麻油利用催化劑及高溫下可以轉化為脫水蓖麻油，蓖麻油酸脫羥基轉換成部分共軛脂肪酸而賦予氣乾的特性，其乾燥性介於亞麻仁油及桐油之間，主要作為高光澤彩繪塗料的展色劑，或作為氣乾型及烘烤型醇酸樹脂塗料。

傳統半乾性油，例如(1)大豆油(Soybean oil)主要成分為亞麻仁油酸及油酸，通常可添加至亞麻仁油或桐油中，以改善這些乾性油易黃化的缺點，但其最主要用途是作成大豆油變性醇酸樹脂，或利用其脂肪酸作成富含亞麻仁油酸的醇酸樹脂，作為不黃化白色油漆或其他塗料使用。(2)番紅花子油(Safflower oil)是由*Carthamus tinctorius*植物而得，有高含量的亞麻仁油酸及少許的飽和脂肪酸，與大豆油類似，但碘價稍高，同樣具有優良不黃變性質，常用於淡色或不黃化的醇酸樹脂塗料。(3)松油(Tall oil)是由紙漿工業中，用針葉樹材以硫

表1 代表性的脂肪酸

飽和酸	
癸酸(Capric)* (Decanoic)** CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
十二酸(Lauric)*(Dodecanoic)** CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
十四酸(Myristic)* (Tetradecanoic)** CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
十六酸(Palmitic)* (Hexadecanoic)** CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
十八酸(Stearic)* (Octadecanoic)** CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
二十酸(Arachidic)* (Eicosanoic)** CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
二十二酸(Behenic)* (Docosanoic)** CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
不飽和酸	
油酸(Oleic)* (9-Octadecenoic)** CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
亞麻仁油酸(Linoleic)*(9,12-Octadecadienoic)** CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
次亞麻仁油酸(Linolenic)* (9,12,15-Octadecatrienoic)** CH ₃ CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
桐酸(Eleostearic)* (9,11,13-Octadecatrienoic)** CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
蓖麻油酸(Ricinoleic)* (12-Hydroxy-9-octadecenoic)** CH ₃ (CH ₂) ₃ C(OH)H-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
芥子酸(Erucic)* (13-Docosenoic)** CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

註：*商品名，**化學名

酸鹽法或亞硫酸鹽法製漿時，從所排放黑液(Black liquor)中回收的副產品，除脂肪酸外，

尚含松脂酸(Rosin acids)及少量如固醇及蠟等未皂化物；其中脂肪酸部分可用蒸餾法得到高含

量的油酸及亞麻仁油酸，可以製造醇酸樹脂及二聚酸(Dimer acids)，而含松脂酸部分則可轉化成金屬乾燥劑，或直接併入製造醇酸樹脂。

新開發塗料用植物油

下列是在歐美地區被評估為不僅在栽植上，同時在工業應用上富有潛力的種子油(Derksen et al. 1996)；(1)富長鏈脂肪酸種子油：如*Crambe abyssinica*的種子油含有60%以上具C22的芥子酸(Erucic acid)，其衍生物芥子醯胺(Erucamide)可作為塗料的表面活性劑及抗團塊(Anti-block)添加劑；而*Limnanthes alba* (Meadowfoam)種子油含95%以上C20及C22脂肪酸，其中更有63%為二十烯酸(Eicosenoic acid)，除在化妝品市場具有潛力，其衍生物可嘗試作為油漆的黏度調整劑。(2)含羥基脂肪酸種子油：如*Dimorphotheca pluvialis* (Cape marigold)的種子油Dimorphotheca oil含有超過60%的具羥基及共軛雙烯的脂肪酸Dimorphetholic acid (9-hydroxy-10,12-octadecadienoic acid)，比傳統蓖麻油酸更具反應性；另一種含羥基種子油是由*Lesquerella* spp.而得的Lesquerella oil，其含有大量Lesquerolic acid (14-hydroxy-11-eicosenoic acid)；傳統生蓖麻油與*Lesquerella* oil均為不乾性油，而Dimorphotheca oil即使具兩個共軛雙鍵也是不乾性油，所如同生蓖麻油一樣，真正期待是能將Lesquerella oil及Dimorphotheca oil經脫水反應，而得到如桐油及亞麻仁油或脫水蓖麻油的乾燥性能，更可利用其含有羥基特性而製造更優異性能的PU塗料。(3)新式乾性油：例如*Calendula officinalis* (Marigold)種子油的脂肪酸Calendic acid (8,

10, 12-octadecatrienoic acid)，其與桐酸(9, 11, 13-Octadecatrienoic acid)類似，均含有共軛三烯官能基，所以與桐油有相同的用途，其成膜性及塗膜性質並不亞於桐油者，可期待作為桐油替代品。(4)含天然環氧基種子油：如*Euphorbia lagascae*(Spurge)能生產含天然環氧基種子油(Epoxidized vernonia oil)，此油含有60~65%的弗諾利酸(Vernolic acid, 12-13-epoxy-9-octadecenoic acid)；以往工業用環氧化油均由大豆油或亞麻仁油等行環氧化而得，而此種天然的環氧化油比合成之環氧大豆油黏度低，可作為油漆的反應性稀釋劑(Reactive diluent)，不但可以取代揮發性有機溶劑，更可與塗料其他成分反應成為塗膜的一部分，除無環境污染，更可提高塗膜物性，此種天然環氧化油在塗料工業的發展將無可限量。

植物油在木材塗料的應用實例

植物油在塗料上的應用主要是利用其長鏈的脂肪酸，或不飽和雙鍵，或-OH基、環氧基等官能基，而分別賦予塗膜的可撓性、可塑性、乾燥性、機械性質等各種物化性能；植物油可直接使用，或裂解分離出脂肪酸後使用，可作為塗料的主成分或副成分使用，傳統上如作為油漆(Paint)、清漆(Varnish)、油變性醇酸樹脂(Oil modified alkyd resins)、油變性聚胺基甲酸酯(Oil modified polyurethane)等的用途。以下是筆者近年來將植物油應用在木材塗料的研發實例。

1. 烏桕種子油在木材塗料的利用

烏桕(*Sapium sebiferum* Roxb.)又名瓊仔，屬大戟科，果實為蒴果，略成球形，徑長1~1.5

cm，成熟時乾燥開裂，內含3粒8~10 mm長之種子，整粒種子外被白色物質(約佔35%)，將白色外被物去除後，種子略成球形(約佔65%)，棕黑色，內含胚乳，胚乳含豐富油分。7~8年生烏桕每年約可產8~12 kg種子，以溶劑將白色外被物萃取所得脂肪稱為皮油或柏油(收率約75%)，由棕黑色種子所萃取的油稱為清油或籽油(收率約30%)，而由整粒種子(白色外被物與種子不分離)所得油稱為毛油或木油(收率約40%)。三種烏桕油脂中，皮油碘價約30、毛油約80，兩者均屬不乾性油，而清油碘價約160，屬乾性油。將清油用於合成醇酸樹脂及一液與二液型聚胺基甲酸酯(PU)作為木材塗料，其塗料與塗膜性質並不亞於亞麻仁油且優於大豆油製造者(盧崑宗、劉正字 1984、1986)。

2. 植物油於紫外線硬化型木材塗料之應用

紫外線硬化塗料(Ultraviolet curing coatings，以下簡稱UV塗料)因僅含相當少量或完全不含VOCs的塗料，可以說是重要的環保型塗料之一。其硬化反應在常溫下極短的時間內(約數秒)即可完成，節省能源，更節省空間，排氣通風系統及溶劑回收處理等設備均可省略，塗膜性能優良，因此就經濟效益及對環境友善之觀點而言，UV塗料實是一種契合時代需求的塗料。

目前UV塗料主成分的寡聚體(Oligomers)，均以石化原料尤其丙烯酸酯系(俗稱壓克力系，Acrylates)者居多，而天然油脂具有長鏈脂肪酸及特定的反應性官能基，作為UV塗料之組成分之一應屬可行。筆者等將亞麻仁油與甘油在不同莫耳比下先行酯交換(Transesterification)，再與多異氰酸酯(Polyisocya-

nates)及2-甲基丙烯酸羟乙酯(2-Hydroxyethyl methacrylate, HEMA)合成以亞麻仁油為基質之壓克力化胺酯寡聚體，試驗結果顯示，亞麻仁油可以穩定地合成壓克力化胺酯寡聚體，而以亞麻仁油/甘油= 0.5 (莫耳比)所製備之自由基聚合型UV塗料之塗料與塗膜性能最為均衡且有極佳之耐久性，適用為木材塗料(張家偉、盧崑宗 2007)。另外，將桐油如上述合成及調配成自由基聚合型之UV塗料，探討不同反應性單體對塗料性質之影響；試驗結果發現，塗料硬化性佳，塗膜機械強度優良且富含光澤，其中又以反應性單體為三官能性之三羟甲醇丙烷三丙烯酸酯(Trimethylolpropane triacrylate, TMPTA)者，塗膜硬度及拉伸強度最佳，其他物性亦較為均衡，但塗膜附著性仍需進一步加以改善(盧崑宗、張家偉 2007)。

自由基聚合型之UV塗料最大缺點就是塗膜附著性不佳，為改善此缺點，筆者等將桐油藉由冰醋酸與過氧化氫(35%, v/v)於硫酸催化下製成環氧化桐油(Epoxidized tung oil，簡稱ETO)，再將ETO調配成陽離子聚合型UV塗料，探討反應性稀釋劑(1, 4-環己烷二甲醇二乙醚(1, 4-Cyclohexane dimethanol divinyl ether, CHDMDE)添加量及陽離子型光引發劑種類(三芳基硫型六氟磷鹽，Triarylsulfonium hexafluorophosphate salt，簡稱磷鹽；三芳基硫型六氟銻鹽，Triarylsulfonium hexafluoroantimonate salt，簡稱銻鹽)對UV塗料性質之影響。試驗結果得知，陽離子型UV塗料有優良的塗膜附著性及耐久性，尤以完全使用環氧化桐油而不添加反應稀釋劑者性質最佳，然而，此類型塗料卻是一軟韌的塗膜，硬度不足，應用於木材塗料上，仍需加

以改良(盧崑宗、吳幸芳 2007、2008)。

3.以蓖麻油為基質之竹焦油PU塗料

將製造竹炭所得粗竹醋液靜置後所得沉澱竹焦油，開發做為塗料用途，可增加竹炭產業的收益。以蓖麻油作為流平劑及溶劑，將竹焦油與蓖麻油混合而調成二液型PU塗料，經試驗結果具有優良的耐候性及耐腐朽性，其中頭度底漆、二度底漆及面漆均可符合一般塗料性質之需求，可適用戶外木構建築、步道、景觀設施等之保護塗裝(Lu and Hong 2010；張家偉、盧崑宗2012)。

4.以植物油為基質水性木材塗料之開發

因應目前化石原料價格飆漲，環保意識強烈的現實環境，以天然再生資源之植物油為基質，並以水為溶劑之水性塗料之開發更是木材塗料迎合時代潮流的唯一選擇。水性塗料的優點是低黏度、非常低的VOCs含量、難燃、低臭味且以傳統設備即可塗裝；但水性塗料的研發著重於整體塗裝效能的改善，主要目的是提升水性塗料的長期耐久性與塗裝作業性。以目前市售以外部乳化製造之一液型PU乳液型塗料為例，其缺點包括外觀乳白色、光澤度較差、耐水性較差、塗膜機械性不佳等，因此筆者等嘗試以內部乳化之丙酮法合成以蓖麻油為基質之水分散性PU預聚合體作為主劑，再分別以異佛爾酮二異氰酸酯(Isophorone diisocyanate, IPDI)、六亞甲基二異氰酸酯(Hexamethylene diisocyanate, HDI)單體，及聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)變性IPDI (PEG-PIPDI)與HDI (PEG-PHDI)等為硬化劑，調配成二液型PU塗料，試驗結果可以得

到優良拉伸強度、硬度、耐水性及高光澤之木材塗料(Chang and Lu 2012)。又將上述2.的UV塗料開發成水性UV塗料，此係將傳統UV塗料之單體以水取代，可由較高分子量的寡聚合體或聚合體製備，同時可得較低的固形分，塗膜性質也可由聚合體的架橋位置、主鏈及官能基加以決定及掌握，水性UV塗料的優點為低毒及低臭、乾燥過程塗膜亦少收縮、塗裝設備易清洗及維護、可作薄膜塗裝，因應不同產品的需求，但如同傳統UV塗料，無法照射到紫外光之處之塗料，仍無法硬化成膜，故筆者等開發以亞麻仁油為基質之水性UV/Air雙重硬化塗料，無紫外光照設處塗膜仍可以亞麻仁油之不飽和脂肪酸行氧化聚合而硬化，同實亦可得較優異的塗膜性能(Chang and Lu 2013)。

結語

塗料工業在臺灣發展至今，應屬於一個成熟的產業，但一個以石化工業為主要原料來源的產業，目前所面臨的是原料來源日漸短缺，環保意識高漲，以及富裕社會所要求個性化、差別化及高級化的訴求，使得以美觀、保護及賦予功能性為目的的塗料工業，不得不朝省能源、省資源、低污染、高品質及低成本的方向發展，而採用取之不盡用之不竭的再生資源，如天然油脂、木質纖維之生質物(Biomass)材料及各種天然樹脂等，開發合乎生態(Ecology)、安全(Safety)、健康(Healthy)、舒適(Amenity)的所謂ESHA自然塗料，勢必也是木材塗料工業今後發展的方向。♻️

參考文獻：請逕洽作者