

研究報告

TiO₂添加量對精製漆耐光性改善及塗膜性質之影響

李佳臻¹ 盧崑宗^{2*}

(收件日期：民國108年7月29日、接受日期：民國108年8月24日)

【摘要】精製漆(Refined oriental lacquer)是將生漆(Oriental lacquer)攪拌加熱脫水而得的天然高分子塗料，其塗膜具溫潤色澤、優越的耐藥品及耐久性等，但因含芳香環結構之漆酚聚合體，導致塗膜耐光性不佳；為改善精製漆耐光性，本研究依精製漆固形分分別添加0、1、2、3、5、10、15、20及30 phr之微米級金紅石型二氧化鈦(TiO₂)至精製漆中，探討其不同添加量對精製漆耐光性之改善效益，及對塗料與塗膜性質之影響。試驗結果發現，TiO₂添加量達10 phr以上者已失去精製漆原有之色澤；未添加TiO₂精製漆之塗膜經UV光照射192 hr之色差值(Color difference, ΔE^*)、明度差值(Brightness difference, ΔL^*)及黃色指數差值(Yellowness difference, ΔYI)，分別為31.1、10.7及99.0，而添加少量之1 phr即可明顯改善精製漆塗膜耐光性，其 ΔE^* 、 ΔL^* 及 ΔYI 值分別為15.0、6.2及54.6；同時以SEM觀察塗膜表面樹膠析出減少；又由FTIR分析可知，精製漆塗膜之光劣化主要發生於漆酚苯環及其側鏈結構，而添加TiO₂即可減少光劣化現象；又添加1 phr之TiO₂即可獲得良好之耐衝擊性、抗彎曲性、附著性及耐熱性等均衡的塗膜性質。

【關鍵詞】生漆、精製漆、耐光性、二氧化鈦。

¹ 國立中興大學森林系碩士。

Graduated student, Department of Forestry, National Chung-Hsing University.

^{2*} 國立中興大學森林系教授(通訊作者)。

Professor, Department of Forestry, National Chung-Hsing University, Corresponding Author. E-mail: lukt@nchu.edu.tw.

Research paper

EFFECTS OF ADDING AMOUNTS OF TiO₂ ON THE LIGHTFASTNESS IMPROVEMENT AND FILM PROPERTIES OF REFINED ORIENTAL LACQUER

Jia-Jhen Lee¹ Kun-Tsung Lu^{2*}

(Received: July 29, 2019; Accepted: August 24, 2019)

[Abstract] The refined oriental lacquer, obtained from oriental lacquer by heating with agitation and dehydration, is a natural polymeric coating which possesses a satiny texture and excellent chemical resistance and durability of film. However, its film contains aromatic urushiol polymeric structure which results in poor lightfastness. In this study, for improving the lightfastness of refined oriental lacquer, a micrometer rutile titanium dioxide (TiO₂) of 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 and 30 phr (by wt. of solid content of refined oriental lacquer) was added to the refined oriental lacquer, respectively. The effects of adding amounts of TiO₂ on the lightfastness improved efficiency and the coating and film properties of refined oriental lacquer were examined. The results showed that the color and gloss of refined oriental lacquer would be lost on the adding amounts of TiO₂ over 10 phr. The color difference (ΔE^*), brightness difference (ΔL^*) and yellowness difference (ΔYI) of refined oriental lacquer film without adding TiO₂ were 31.1, 10.7 and 99.0, respectively, after UV exposure of 192 hrs. Furthermore, the lightfastness of refined oriental lacquer could be improved significantly by adding only 1 phr of TiO₂ and its ΔE^* , ΔL^* and ΔYI were 15.0, 6.2 and 54.6, respectively. At the same time, the gum separated out to the surface of film decreased by SEM inspection. According to FTIR analysis, the major photodegradation of the refined oriental lacquer film occurred in the benzene ring and side chain structure of urushiol which could be slowed down by adding TiO₂. Meanwhile, the film with 1 phr TiO₂ added had excellent balance properties between impact resistance, bending resistance, adhesion, heat resistance and other performances.

[Key words] Oriental lacquer, Refined oriental lacquer, Lightfastness, Titanium dioxide (TiO₂).

I、前言

在環保意識抬頭之潮流下，以再生性天然高分子取代石化塗料產品，已成為世界各國開發塗料的必然趨勢；生漆(Oriental lacquer)係割取漆樹屬植物的枝幹，並收集

及過濾其所分泌之樹脂所得之油包水(Water in oil, W/O)的乳狀天然高分子材料。生漆主要成分包含丙酮可溶之漆酚(Urushiol)及其同系化合物、丙酮不溶但水可溶之樹膠質(Gum)及漆酶(Laccase)、丙酮及水均不溶之含氮物質(Nitrogenous compounds)，及水等

所組成，可作為一般漆器之底漆、木材防水及防腐、金屬防鏽、印染型紙及膠合劑等用途；若將生漆攪拌加熱脫水製成精製漆(Refined oriental lacquer)，則可進一步作為工藝品、高級漆器、家具等物品之塗裝用途。由於生漆塗膜具蠟色光澤、耐久性及溫潤質感，而使漆器美麗而雋永，同時具有防腐蝕、耐酸、防潮絕緣、耐高溫等功能，為我國歷史文化有名之化學品。

由於生漆塗膜中含大量芳香環結構之漆酚聚合體及樹膠質等成分，受UV光照射時，塗膜易受光氧化作用而造成漆酚聚合體裂解並生成自由基，而後又經氧化產生-OH及-OOH鍵結，而漆酚側鏈之共軛三烯則因光氧化產生分子重排而得酮類物質，進而促使分子鏈間之光劣化連鎖反應而使塗膜降解；此外，因樹膠質受UV照射析出，因此塗膜易產生裂痕、粉化(Chalking)、光澤度下降等缺陷(大藪等，1998；永瀨、宮腰，1998c；神谷、西村，2013；Honda *et al.*, 2008)；為改善生漆塗膜耐光性並擴大其用途，除將生漆改質外，最簡易可行之方式為添加適量之光安定劑(Photostabilizers)。一般光安定劑依其作用機制，可分為光遮蔽劑(Light screeners)、光吸收劑(Light absorbers)、自由基捕捉劑(Radical scavengers)、激發態捕捉劑(Excited-state quenchers)、抗氧化劑(Antioxidants)及單峰氧捕捉劑(Singlet oxygen scavengers)等種類(張上鎮、許富蘭，1994)；其中，紫外光遮蔽劑亦可稱為紫外光散射劑，其為具高折射之粉體物質，當紫外光經過此遮蔽劑與遮蔽材之介面時，係因兩者折射率差異大而造成散

射，使紫外光無法穿透至材料內部(林新賀，2001)，以達延緩材料光劣化之目的。紫外光遮蔽劑毒性低、光安定與持久性優良，而目前市售大多以微細之無機陶瓷材料粒子，如氧化鋅、二氧化鈦及高嶺土等，並廣泛用於塑膠、塗料、織品與化妝品上(Ahmed mohaned *et al.*, 2010；Manaia *et al.*, 2013)。紫外光之折射和散射效果良窳受遮蔽劑粒子本身之折射率程度、表面構造、粒徑及分散性影響(Wiechers *et al.*, 2013)，若紫外光遮蔽劑之粉體分散越細，顆粒越小，其單位體積內的遮蔽面積則越大，且光反射效果愈佳，對抗紫外光之效果亦會增加，但隨粉體顆粒越小，表面活性相對提高，故可能造成凝集塊現象，對光反射效益造成反效果。

在眾多紫外光遮蔽劑中，二氧化鈦(TiO_2)為具高折射率、高遮蔽性和化學穩定高之白色粉末狀顏料，常用於塗料、塑膠、化妝用品等。 TiO_2 依結晶型態可分正方晶系之高溫金紅石型(Rutile)、低溫銳鈦礦型(Anatase)與斜方晶系之板鈦礦型(Brookite)三種晶體結構，其中板鈦礦型結構不穩定，因此較少應用(咸才軍，2004)，而銳鈦礦型二氧化鈦之光催化效果較金紅石型者高，常作為光觸媒反應劑(Jung *et al.*, 1997)；金紅石型者對光線和紫外光具良好分散性與遮蔽作用，可減緩紫外光對材料之危害，適合作為紫外光遮蔽劑(Linsebigler *et al.*, 1995)。此外，市售 TiO_2 粒徑尺寸可大至毫米(mm)小至奈米(nm)等級，當其粒徑越小時，其反應面積越大，故反射率越高，但當粒徑小至奈米等級(小於100 nm)時，易分散不均產生凝集現象，

進而影響其遮蔽效果，故本研究選用微米級金紅石型TiO₂作為紫外光遮蔽劑，探討其不同添加量對精製漆耐光性之改善效益及對塗料與塗膜性質之影響。

II、材料與方法

(I) 試驗材料

1. 精製漆(Refined oriental lacquer)：將購自龍南天然漆文物館之安南漆樹(*Rhus succedanea*)產生漆，置於玻璃器皿中，將漆液加熱至40°C，以攪拌機(Eyela NZ-1100)攪拌，其以巴爾沙木(*Ochroma pyramidalis*)所製之攪拌葉片與器皿底部留有5 mm空隙，攪拌速率為60 rpm，當含水率達5%時即得精製漆。
2. 二氧化鈦(TiO₂)：購自豪元實業股份有限公司，外觀為白色超細粉末，粒徑尺寸0.3~0.4 μm，白度≥95%，其結晶為金紅石型，比重4.0，pH值6.5~8.5，最大吸油量為22 g/100g，水溶解度≤0.5，其表面經矽、鋁及有機化合物處理。
3. 塗裝試片：柳杉(*Cryptomeria japonica*)靠心材木片，含水率為11.0%，試驗片規格為8 cm (R)×15 cm (L)×1.2 cm (T)，經#240及#400砂紙研磨後備用。其他如玻璃板、耐磨試驗片(S-16標準板)、馬口鐵片及投影片等，依各試驗項目選用。

(II) 試驗方法

1. 含TiO₂精製漆調配

本試驗將TiO₂作為紫外光遮蔽劑外，

亦將其視為體質顏料，因其具吸油性，為試驗其最大可行添加量，故將其從0~30 phr之廣範圍添加，依精製漆固形分，分別添加0、1、2、3、5、10、15、20及30 phr之TiO₂於精製漆中，並以轉速350 rpm攪拌機攪拌60 min後備用。分別以T-0phr、T-1phr…T-30 phr表示。

2. 塗料性質之測定

- (1) pH值(pH value)：於25°C下以Suntex sp-701玻璃電極棒測定之。
- (2) 黏度(Viscosity)：在室溫25°C下，以Brookfield viscometer DV-E型圓筒迴轉式黏度計測定，單位cps。
- (3) 乾燥時間(Drying time)：以濕膜厚度76 μm塗布於長條玻璃板上，並置於3-speed B.K. 乾燥時間記錄器，於25°C、80% RH之恆溫恆濕機中測定之，並參考Lu等人(2005)之研究，將乾燥過程分為指觸乾燥(Set to touch or Touch-free, 代號TF)及硬化乾燥(Dry hard or Harden drying, 代號HD)時間。
3. 試材之塗裝：將含不同比例TiO₂精製漆以可調式施模器(3530M003, Elcometer Co. U.K.)濕膜厚度100 μm塗布於各種試材上，並置於25°C、80% RH之恆溫恆濕箱中1日後，再移置25°C、65±5% RH之環境下乾燥1週後進行以下各項塗膜性質測定。

4. 塗膜性質之測定

- (1) 耐光性(Lightfastness)：將玻璃試片置於SUGA Test Instruments塗料用褪色試驗機中，以試驗溫度32±4°C，燈源為H400-F水銀燈

管，照光時間分別為0、12、24、48、96、144及192 hr，進行耐光試驗。色差分析以Minolta CM-3600d分光式色差計測定，測試孔徑8 mm，D65光源，視角10°，每試片測定9點，測定塗膜於耐光試驗之經時顏色變化，並依據國際照明協會(Commission International de l'Eclairage) CIE L*a*b*色彩體系表示，以軟體計算塗膜色差(Color difference, ΔE^*)、明度差(Brightness difference, ΔL^*)及黃色指數差(Yellowness difference, ΔYI)等值。

- (2) 掃描電子顯微鏡(SEM)觀察：將照光前後之塗膜單離後，已貴金屬金行鍍膜處理，再以TOPCON掃描式電子顯微鏡觀察之。
- (3) 傅立葉轉換紅外線光譜(Fourier transform infrared spectroscope, FTIR)：以Perkin-Elmer spectrum 100光譜儀分析，將照光前後之塗膜以單點全反射法(Single point attenuated total reflection)分析，檢測器為FD-DTGS，檢測範圍為4000~650 cm^{-1} ，解析度為4 cm^{-1} ，掃描次數16次。
- (4) 硬度(Hardness)：以Braive Co.之König / Persoz擺振式硬度計，依DIN 53157 König標準，測定塗布於玻璃試片之塗膜硬度，每試片測定7點並平均之，單位為秒(sec)。
- (5) 質量保留率(Mass retention)：精秤約0.3 g之單離塗膜置於圓筒濾紙

中，再置於索斯勒萃取器(Soxhlet extractor)中，並以丙酮溶劑進行虹吸4次/hr，連續6 hr後，取出圓筒濾紙，並置於50°C烘箱中乾燥，計算質量保留率。

- (6) 動態機械分析(Dynamic mechanical analysis, DMA)：以Perkin-Elmer DMA 8000之單懸臂彎曲(Single bending)分析，將裁切6mm×20 mm之單離塗膜長條試片包覆於鋁片內，並固定於專用夾具上，於氮氣環境下，以頻率1 Hz，溫度範圍0~180°C，升溫速度5°C/min，測定塗膜玻璃轉移溫度(Glass transition temperature, Tg)。
- (7) 光澤度(Gloss)：將柳杉試片以Dr. Lange之Reflectometer光澤度計測定，光源入射角為60°，以平行木理方式測定15點並平均之，單位為%。
- (8) 冷熱循環試驗：將柳杉試材置於-20°C冰箱中2 hr後，取出並置於50°C烘箱中2 hr，此為一循環，共進行20循環，記錄塗膜破壞時的循環數。若經20循環仍無破壞時，計算塗膜光澤度保留率(Gloss retention)，如式(1)。

$$\text{光澤度保留率}(\%) = [\text{冷熱循環試驗後之光澤度}/\text{試驗前之光澤度}] \times 100 \quad (1)$$

- (9) 耐衝擊性(Impact resistance)：將柳杉試片以Du Pont公司之耐衝擊試驗儀(Impact Tester IM-601)測定，衝擊錘直徑為1/2 in，以300 g重錘自高處落下對塗膜衝擊，記錄塗膜尚保

- 持完整之高度，單位為cm。
- (10) 附著性(Adhesion)：將柳杉試片依CNS 1076 K6800方格試驗(Cross cut test)測定，塗膜附著性之優劣等級依序為10、8、6、4、2及0等級。
- (11) 抗彎曲性(Bending resistance)：將馬口鐵試片以抗彎曲試驗器(Bending tester, Ueshima-seisakusho Co. Ltd.)測定，鋼軸直徑為2、3、4、6、8及10 mm，並記錄塗膜破壞之鋼軸直徑號數，亦即為鋼軸直徑之mm數，號數越小代表塗膜抗彎曲性越佳。
- (12) 拉伸強度與破壞伸長率(Tensile strength and elongation at break)：將單離塗膜依ASTM D-638塑料拉身試驗之標準試驗規格，裁製成I型拉伸試片，其中央平行長度為10 mm，量測膜厚後，使用Shimadzu公司生產之EZ Tester series拉伸試驗機，以5 mm/min拉伸速度，夾具距離40 mm，測定塗膜拉伸強度與破壞伸長率。
- (13) 耐磨性(Abrasion resistance)：將S-16標準板試片以Taber公司之耐磨耗試驗機(Abrasion Model 503)測定，採用CS-10號磨輪、荷重500 g，記錄經1000轉研磨後的塗膜損失毫克重(mg)。
- (14) 熱重量分析(Thermogravimetric analysis, TGA)：以Perkin-Elmer (STA-6000)熱重分析儀測定，將單離塗膜裁切為每塊約2 mm×4 mm之試片，秤取約2.6 ± 0.1 mg置於坩鍋，於氮氣環境下加熱，升溫速度10°C / min，於測定溫度範圍由50°C至750°C，並記錄各階段最高熱分解速率溫度(Temperature of max decomposition rate, T_d_{max})及熱分解速率(derivative weight, %/min)。
- ### III、結果與討論
- #### (I) 塗料性質
- 添加0、1、2、3、5、10、15、20及30 phr之微米級金紅石型TiO₂於精製漆之塗料性質如表1所示。各精製漆之pH值相似，介於3.4~3.5，顯示添加TiO₂並不影響精製漆塗料之pH值。各精製漆黏度，隨TiO₂添加量而上升，由未添加者之1049 cps遞增至添加30 phr之2367 cps。
- 將各精製漆塗裝試材置於25°C、80% RH下之乾燥時間，如表1所示。不同TiO₂添加量精製漆之乾燥時間相似，其指觸乾燥(TF)及硬化乾燥(HD)時間分別約6.0~6.5 hr及9.0~10.0 hr，其中以添加1 phr者之TF較未添加者(6.5 hr)縮短至6.0 hr。此係因添加TiO₂並不影響精製漆之pH值及漆酶活性，故其TF時間相似；但當TiO₂添加量≥5 phr時，精製漆之HD皆可縮短1 hr，此因TiO₂為具吸油性之體質顏料，故添加於精製漆時，可使精製漆固形分增加，塗膜表面易呈堅結狀態，故可縮短精製塗膜乾燥時間。
- #### (II) 塗膜性質
- ##### 1. 耐光性

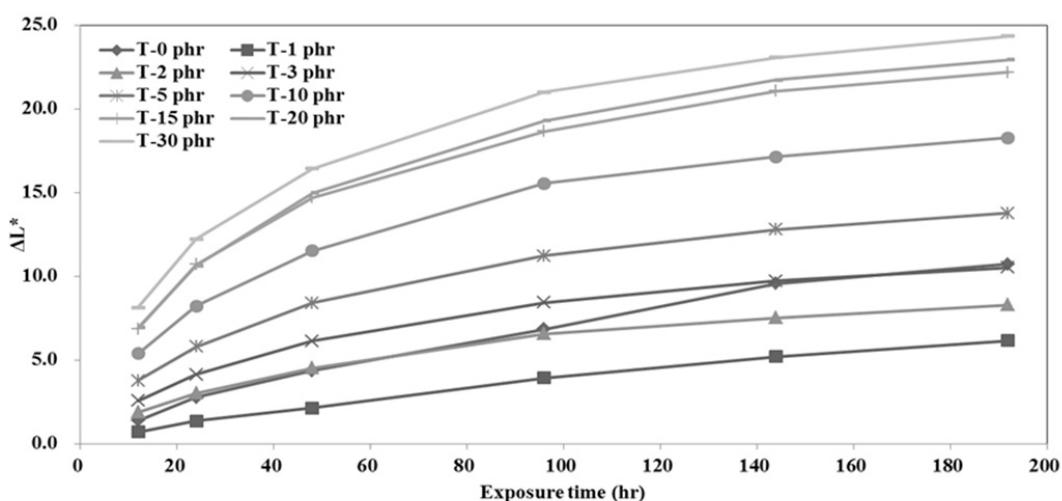
表1 不同 TiO_2 添加量精製漆之塗料性質Table 1 Coating properties of refined oriental lacquer with different amounts of TiO_2

| TiO_2 (phr) | pH | Viscosity (cps, 25°C) | Drying time (hr) (25°C, 80% RH) | |
|----------------------|-----|-----------------------|---------------------------------|-----------------|
| | | | TF ^a | HD ^b |
| 0 | 3.5 | 1049 | 6.5 | 10.0 |
| 1 | 3.5 | 1056 | 6.0 | 10.0 |
| 2 | 3.5 | 1063 | 6.0 | 10.0 |
| 3 | 3.5 | 1091 | 6.0 | 10.0 |
| 5 | 3.5 | 1211 | 6.0 | 9.0 |
| 10 | 3.5 | 1352 | 6.0 | 9.0 |
| 15 | 3.5 | 1606 | 6.0 | 9.0 |
| 20 | 3.4 | 1664 | 6.0 | 9.0 |
| 30 | 3.4 | 2367 | 6.0 | 9.0 |

^a TF : Touch-free dry.^b HD : Harden dry.

不同 TiO_2 添加量精製漆塗膜經褪色試驗機照光後，其顏色經時變化如圖1~3所示。不同 TiO_2 添加量精製漆塗膜之明度差值(ΔL^*)及色差值(ΔE^*)均隨照光時間延長而增加，並以未添加 TiO_2 者變化量最大，

且由目視即可明顯觀察到塗膜顏色變淺，如圖4所示。精製漆 TiO_2 含量越多，塗膜顏色越白，並以添加1 phr者明度值差異最小。而當 TiO_2 添加量達10 phr，已可目視辨知精製漆塗膜顏色變白，失去精製漆原有

圖1 不同 TiO_2 添加量精製漆塗膜耐光試驗後之明度經時變化。Fig. 1 Time dependent brightness difference (ΔL^*) of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO_2 after UV exposure.

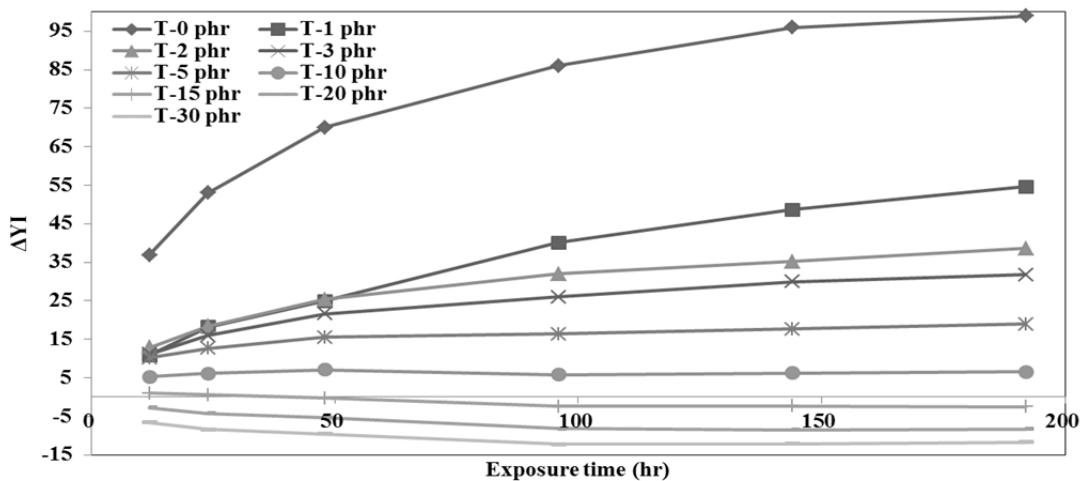


圖2 不同TiO₂添加量精製漆塗膜耐光試驗後之黃色指數差異經時變化。

Fig. 2 Time dependent yellowness difference (ΔYI) of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO₂ after UV exposure.

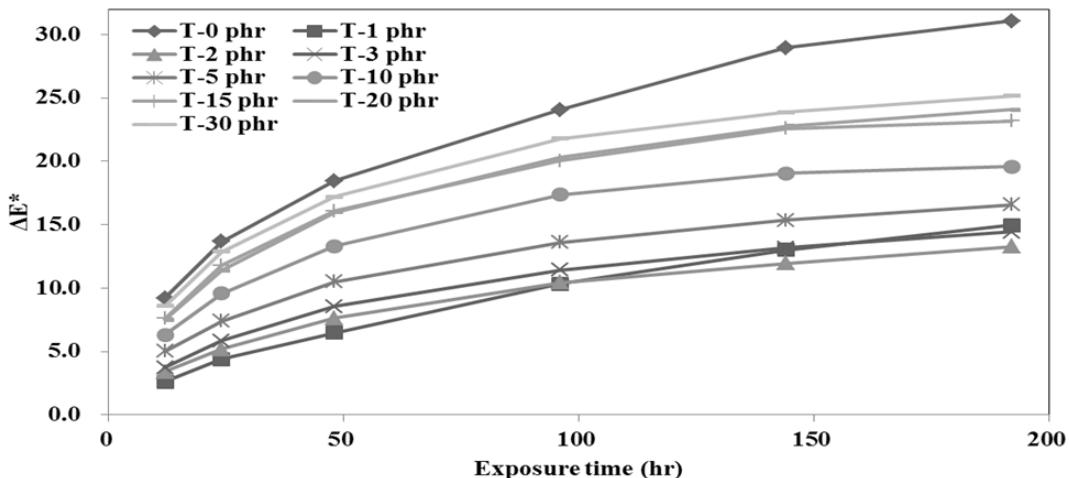


圖3 不同TiO₂添加量精製漆塗膜耐光試驗後之色差經時變化。

Fig. 3 Time dependent color difference (ΔE^*) of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO₂ after UV exposure.

之色澤。

含TiO₂精製漆塗膜經192 hr之耐光試驗結果再整理如表2。未添加TiO₂精製漆塗膜之 ΔL^* 、 ΔYI 及 ΔE^* 值分別為10.7、99.0及31.1；添加TiO₂精製塗膜之 ΔL^* 值隨TiO₂添加量增加而上升，其中當添加量

≤ 3 phr時其 ΔL^* 值皆小於未添加TiO₂者，如1 phr之 ΔL^* 值最小為6.2，此係因具高折光率之金紅石型TiO₂可反射光能，減少精製漆塗膜之光能危害，減緩塗膜裂解速率，進而減少樹膠質浮出於精製漆塗膜表面，降低精製漆塗膜 ΔL^* 值，然而，TiO₂

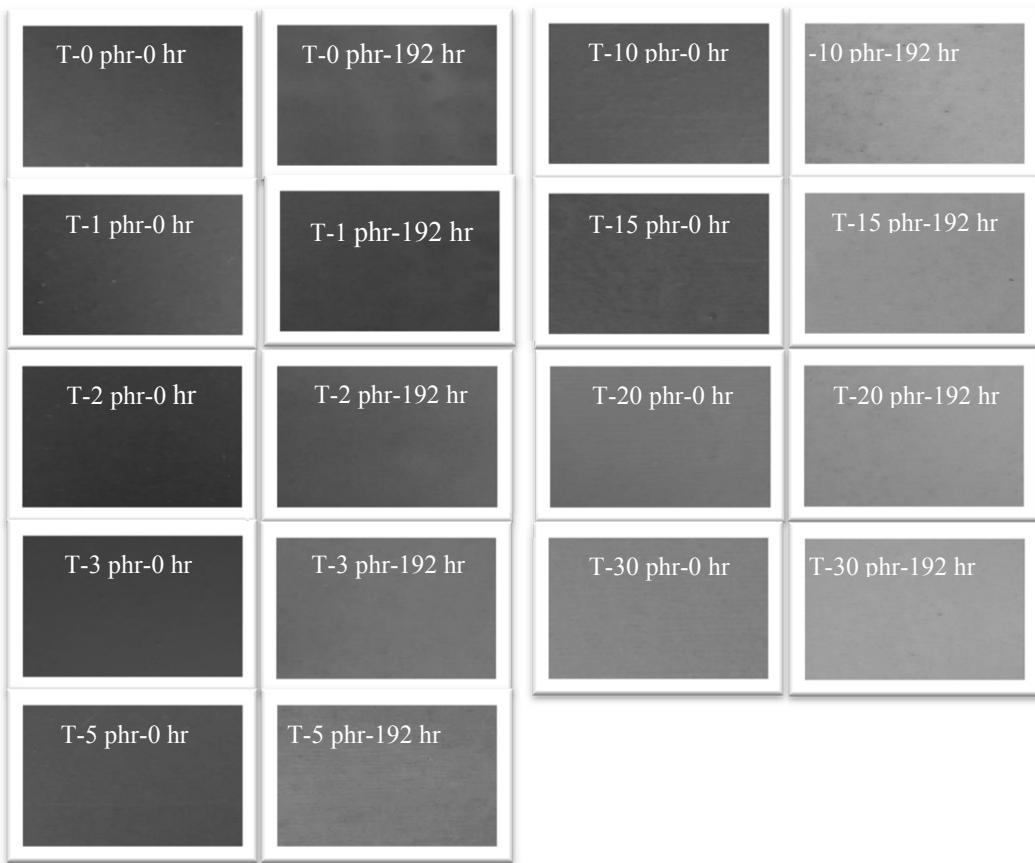
圖4 不同 TiO_2 添加量精製漆照光前(0 hr)後(192 hr)之塗膜外觀。

Fig. 4 Appearances of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO_2 before (0 hr) and after (192 hr) UV exposure.

表2 不同 TiO_2 添加量精製漆之經照光192 hr之塗膜耐光性

Table 2 Lightfastness of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO_2 after UV exposure of 192 hr

| TiO_2 (phr) | After UV exposure of 192 hr | | | 60° Gloss (%) | Gloss retention (%) |
|----------------------|-----------------------------|-------------|--------------|---------------|---------------------|
| | ΔL^* | ΔYI | ΔE^* | | |
| 0 | 10.7 | 99.0 | 31.1 | 22 ± 1 | 84 |
| 1 | 6.2 | 54.6 | 15.0 | 8 ± 0 | 82 |
| 2 | 8.3 | 38.6 | 13.3 | 8 ± 0 | 77 |
| 3 | 10.5 | 31.7 | 14.4 | 9 ± 0 | 81 |
| 5 | 13.8 | 18.9 | 16.6 | 7 ± 0 | 76 |
| 10 | 18.3 | 6.6 | 19.6 | 8 ± 0 | 85 |
| 15 | 22.2 | -2.5 | 23.2 | 8 ± 0 | 87 |
| 20 | 22.9 | -8.3 | 24.1 | 9 ± 0 | 88 |
| 30 | 24.3 | -11.7 | 25.2 | 11 ± 0 | 100 |

本身即為白色之體質顏料，再加上其光折
射率可高達2.5以上(簡國民等，2003；咸才
軍，2004；Linsebigler. et al., 1995)，故造
成高含量之TiO₂精製漆塗膜於光劣化後明
度值提高，使添加量 ≥ 5 phr之TiO₂精製漆
塗膜之 ΔL^* 值漸大於未添加者；不同添加
量TiO₂塗膜 ΔYI 值則隨TiO₂添加量增加而遞
減，且當添加量大於15 phr則為負值，如由
0 phr者為99.0遞減至30 phr者為-11.7，此係
因本試驗添加金紅石型TiO₂屬高折射率物
質，可直接將光能反射，而減緩精製漆塗
膜因光劣化而黃變；在 ΔE^* 值方面，未添
加TiO₂者之 ΔE^* 值為31.1，而含TiO₂精製漆
塗膜之 ΔE^* 值皆小於未添加者，如1 phr者
為15.0，此顯示添加TiO₂可改善精製漆塗膜
之耐光性；但含TiO₂精製漆塗膜之 ΔE^* 值
則隨添加量增加而呈現先降低後增大之現
象，如添加2 phr者最低僅為13.3，而當添加
量大於2 phr則隨添加量增加而增大，此係
因塗膜 ΔE^* 值為明度及黃色指數差異之加
成效應，添加TiO₂雖可反射光能以降低精
製漆塗膜 ΔYI 值，但隨白色體質顏料TiO₂
量增加而造成精製漆塗膜明度大幅上升，
而在此 ΔL^* 之影響遠大於 ΔYI ，故造成精
製漆塗膜 ΔE^* 值先減少而後遞增，其中添
加1 phr者即可改善精製漆塗膜耐光性，其
 ΔL^* 、 ΔYI 及 ΔE^* 值分別為6.2、54.6及
15.0。

不同TiO₂添加量精製漆塗膜之光澤度
結果如表2。未添加TiO₂精製漆塗膜之光澤
度為22%，而添加TiO₂精製漆塗膜之塗膜光
澤度降低為7~11%，此係因添加TiO₂即會造
成UV之反射轉為散射，進而使整體光澤度
值下降。經192 hr照光試驗之精製漆塗膜光

澤保留率差異不大，均有80%之水準。

又由表2亦可知，添加量5 phr之精製漆
塗膜 ΔL^* 值已影響精製漆 ΔE^* 值甚鉅，亦
即明度值之增加已影響色差值。由黃熹光
(2000)抗紫外線織物之發展現況及技術趨勢
之研究可得知，當選定所使用之紫外光遮
蔽劑種類與粉體直徑，其遮蔽效果則取決
於添加量之多寡，當添加量越多，遮蔽效
果越佳，然過多的添加量則會降低織物被
遮蔽材之原有物理或其他性質，故一般其
最適添加量約為1~10 phr為宜。而本研究添
加10 phr者之 ΔL^* 變化已可以目視辨別明度
之差異，其和未添加TiO₂者之 ΔL^* 值相差
7.6，且添加10 phr者亦失去精製漆原有之色
澤，故本試驗選用添加0、1、2、3和5 phr
者分析其對精製漆塗膜性質之影響。

2. 掃瞄式電子顯微鏡觀察

以SEM觀察TiO₂精製漆塗膜於耐光試
驗前後之差異，結果如圖5。不同TiO₂添
加量精製漆塗膜經192 hr耐光試驗後，以
未添加TiO₂精製漆塗膜表面劣化程度最為
嚴重，其表面不僅出現大量樹膠質，並產
生數個孔洞，此係因塗膜光劣化降解所致
(Kamiya et al., 2006；大藪等人，1998)；而
添加TiO₂之精製漆塗膜則樹膠質析出量減
少，此係由TiO₂之高折射率直接將光能反
射，可以改善精製漆塗膜耐光性，其中以
添加1 phr者即可明顯改善。

3. FTIR分析

含不同TiO₂添加量精製漆塗膜於耐光試
驗前後之FTIR光譜，如圖6所示。耐光試驗
前之未添加TiO₂者於3200~3400 cm⁻¹出現寬
廣吸收峰，代表漆酚苯環上羥基(-OH)之伸
縮振動；於3010 cm⁻¹為不飽和雙鍵(-C=C-H)

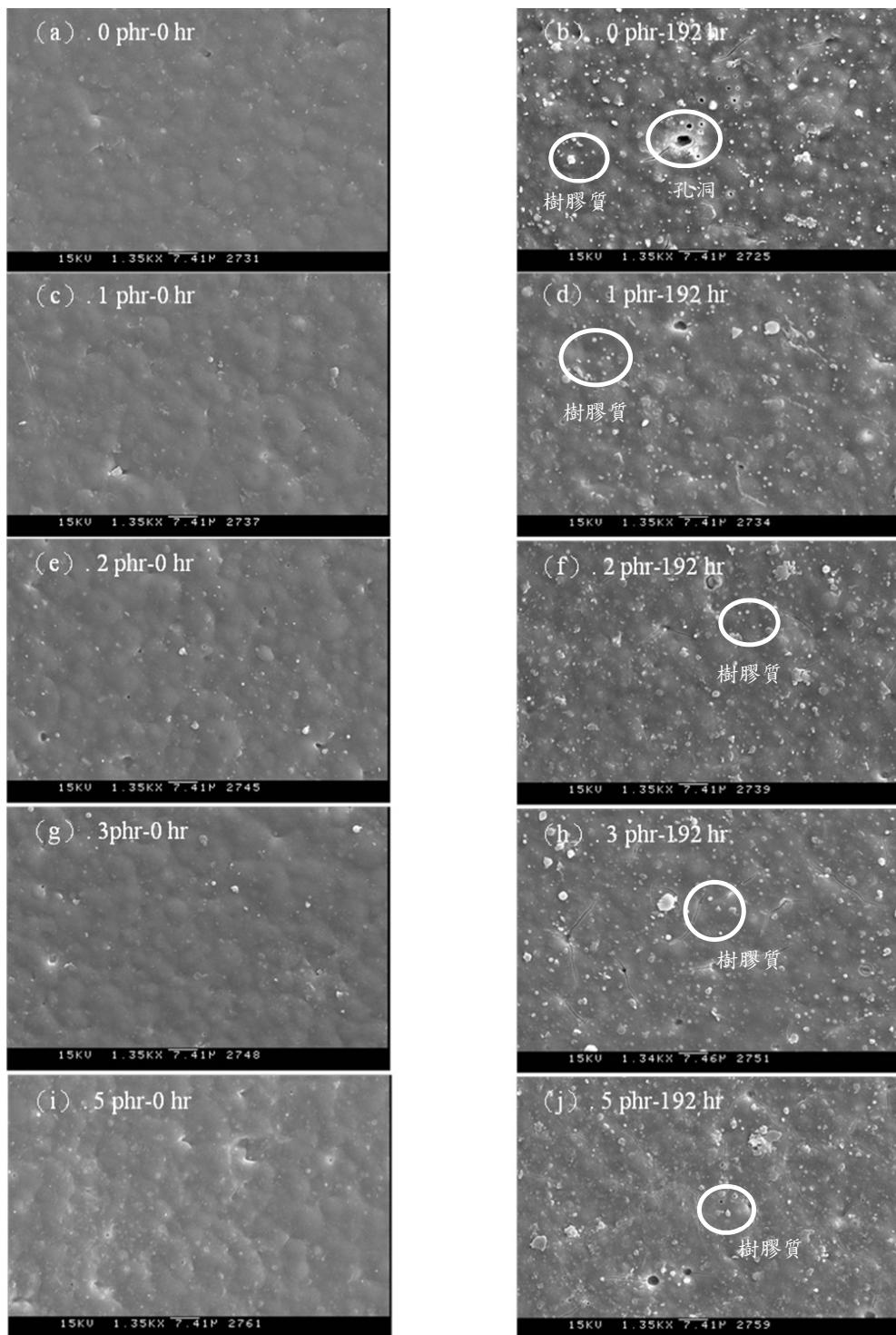
圖5 含不同 TiO_2 添加量精製漆照光前(0 hr)後(192 hr)塗膜之掃描式電子顯微鏡觀察(1350x)。

Fig. 5 Scanning electron microscopic image (1350x) of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO_2 before (0 hr) and after (192 hr) UV exposure.

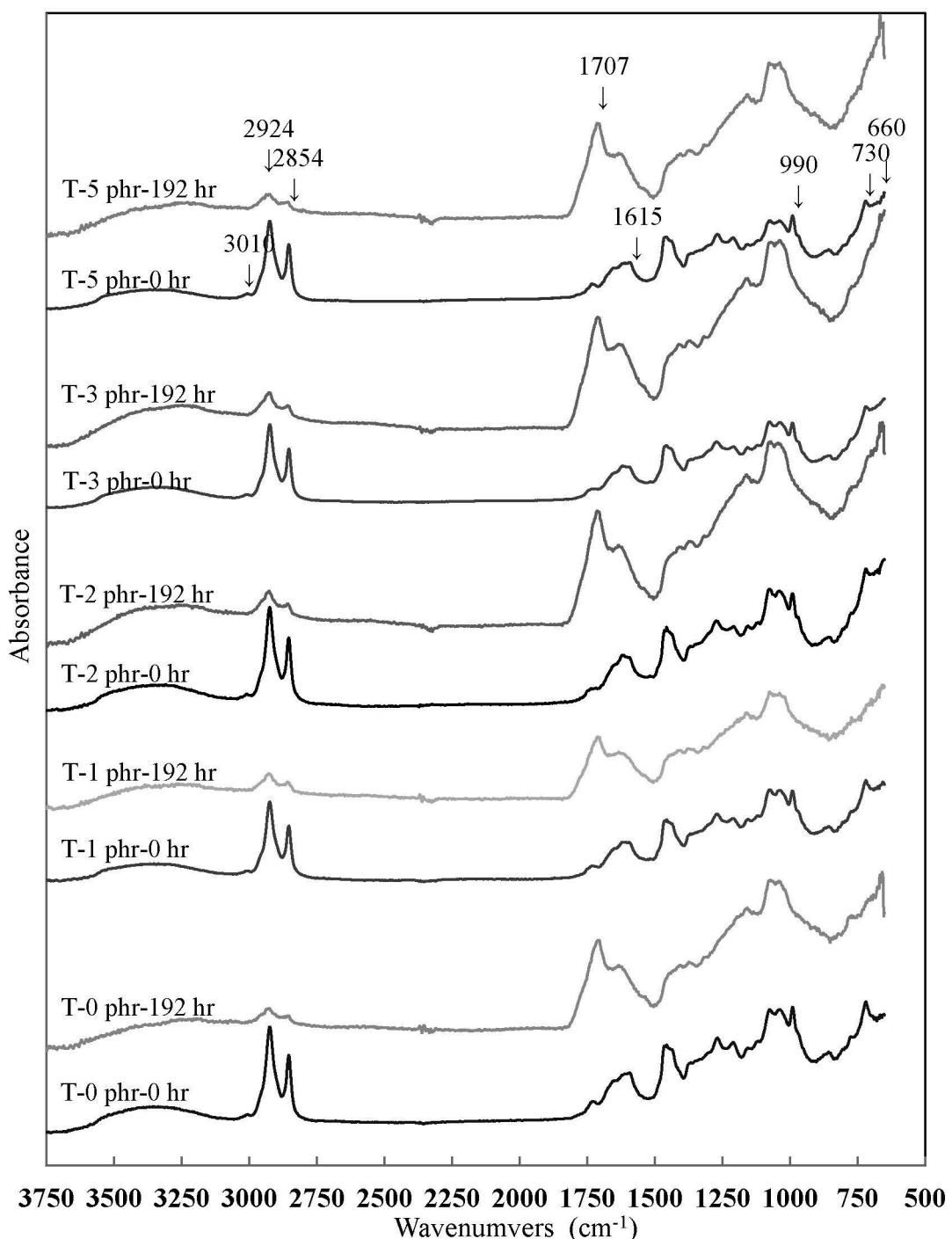


圖6 不同TiO₂添加量精製漆照光前(0 hr)後(192 hr)之塗膜FTIR光譜圖。

Fig. 6 FTIR spectra of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO₂ before (0 hr) and after (192 hr) UV exposure.

之C-H伸縮振動； 2924 cm^{-1} 及 2854 cm^{-1} 處分別為漆酚側鏈之亞甲基(-CH₂-)非對稱與對稱伸縮振動； 1615 cm^{-1} 與 730 cm^{-1} 代表漆酚苯環骨架結構(-C=C-)之伸縮振動吸收峰；於 990 cm^{-1} 為共軛三烯(-C=C-C=C-C-)鍵結(樊曉雷等，2012；Kumanotani, 1998；Lu *et al.*, 2004)。且由圖6光譜圖可知，代表金紅石型TiO₂之吸收峰之 660 cm^{-1} (Li and Takamasa, 2004；Lu *et al.*, 2015)，以添加TiO₂者於之吸收峰值較未添加者為高。

比較相同添加量不同照光時間之塗膜FTIR光譜，發現照光時間192 hr者於 3010 cm^{-1} 吸收峰消失，於 2924 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 及 990 cm^{-1} 吸收峰值下降，而於 1715 cm^{-1} 之醚鍵(-C-O-C)伸縮振動吸收峰及 1700 cm^{-1} 之羰基(-C=O)伸縮振動吸收峰，兩者合併為 1707 cm^{-1} 吸收峰皆峰值明顯上升。由此結果得知精製漆塗膜經光劣化後，其漆酚側鏈之-CH鍵結斷裂而生成二酮類等其他過氧化物質(Kamiya *et al.*, 2006)。此外，於 730 cm^{-1} 之吸收峰值亦下降，此可能因漆酚苯環上受光劣化而降解所致。由上述FTIR光譜可知，精製漆塗膜之光劣化皆發生於漆

酚苯環及其側鏈結構，此結果與Hong等人(2000)所研究之精製漆光劣化機制相似。

不同TiO₂添加量精製漆塗膜於耐光試驗192 hr之FTIR圖形皆相似，包括 3010 cm^{-1} 吸收峰消失，而 2924 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 、 990 cm^{-1} 及 730 cm^{-1} 峰值下降，但 1707 cm^{-1} 吸收峰強度增加；而由FTIR光譜可看出，以未添加TiO₂之 2924 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 吸收峰值強度下降最多，顯示未添加TiO₂者光劣化最嚴重，而添加TiO₂即可改善，此與前述耐光性測定結果一致。

4. 硬度、質量保留率與玻璃轉移溫度

不同TiO₂添加量精製漆之塗膜基本性質如表3所示。在塗膜硬度方面，除添加量5 phr者硬度最低為76 sec外，其餘不同TiO₂添加量精製漆塗膜硬度差異不大為82~85 sec，此係因TiO₂添加量達5 phr時精製漆塗膜較不平整，測定könig擺振硬度時，因精製漆塗膜摩擦力增加，擺振次數下降，硬度值降低。在質量保留率中，未添加TiO₂精製漆塗膜具良好質量保留率達93.5%，而含TiO₂精製漆塗膜之質量保留率則略上升至93.7~94.9%；此係TiO₂填充於塗膜間隙，

表3 不同TiO₂添加量精製漆之塗膜基本性質

Table 3 Fundamental properties of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO₂

| TiO ₂ (phr) | Hardness (könig, sec) | Mass retention (wt. %) | Tg (°C) | Hot-cold-cycle test | | |
|---------------------------|--------------------------|---------------------------|------------|---------------------|------------------------|-------------------------------------|
| | | | | 60° Gloss (%) | Cycle test (cycles) | Gloss retention (%) ^a |
| 0 | 82 ± 1 | 93.5 ± 0.2 | 101 | 22 ± 1 | > 20 | 113 |
| 1 | 85 ± 2 | 93.7 ± 0.1 | 103 | 14 ± 0 | > 20 | 100 |
| 2 | 83 ± 1 | 93.6 ± 0.1 | 110 | 12 ± 0 | > 20 | 111 |
| 3 | 82 ± 1 | 94.9 ± 0.2 | 108 | 15 ± 0 | > 20 | 123 |
| 5 | 76 ± 1 | 94.5 ± 0.4 | 114 | 19 ± 0 | > 20 | 104 |

^a The gloss retention was tested after 20 times of hot-cold-cycle test.

使含TiO₂精製漆塗膜質量損失較少，塗膜質量保留率略為增加。又未添加TiO₂精製漆塗膜之Tg值為101°C，隨TiO₂添加量增加，Tg值上升達103~114°C，此係因TiO₂填充於塗膜分子結構中使其剛性增加，塗膜Tg值提高，且隨添加量增加而Tg值有略增之趨勢。

5. 光澤度與冷熱循環試驗

塗佈於柳杉試片之不同TiO₂添加量精製漆塗膜之光澤度與冷熱循環試驗如表3。未添加TiO₂之精製漆塗膜光澤度最高為22%，而含TiO₂之精製漆塗膜光澤度皆低於純精製漆者，如5 phr者光澤度為19%，此係因添加TiO₂使塗膜平滑度下降，精製漆塗膜光澤度降低。又不同TiO₂添加量精製漆塗膜皆可通過20回冷熱循環試驗，且具優良光澤度保留率約100~123%，顯示添加

TiO₂之精製漆塗膜仍具優良耐久性。

6. 耐衝擊性、附著性及抗彎曲性

含不同TiO₂添加量精製漆塗膜之耐衝擊性如表4所示。未添加TiO₂精製漆塗膜耐衝擊高度為10 cm，添加1~3 phr仍為10 cm，但添加量5 phr者則僅為5 cm，顯示添加過多TiO₂使精製漆塗膜變脆。在塗膜附著性方面，未添加及添加1 phr之TiO₂者附著性為10等級，具優良附著性，隨TiO₂添加量增加，塗膜附著性漸差，至當添加量達5 phr時，塗膜附著性則降為6等級。在塗膜抗彎曲性方面，未添加TiO₂精製漆之塗膜可撓性佳，於2 mm鋼軸測試才出現裂痕等缺陷，添加1 phr者亦具良好可撓性，而添加2及3 phr者則鋼軸直徑皆為4 mm，當添加量達5 phr時為8 mm，顯示塗膜抗彎曲性隨TiO₂添加量增加而降低。

表4 不同TiO₂添加量精製漆之塗膜機械性質

Table 4 Mechanical properties of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO₂

| TiO ₂ (phr) | Impact resistance (300 g, cm) | Adhesion (grade) | Bending resistance (mm) | Tensile strength (MPa) | Elongation at break (%) | Strain energy (kJ) | Abrasion resistance (mg/1000 circles) |
|---------------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---|
| 0 | 10 | 10 | 2 | 18.2 ± 0.7 | 11.7 ± 0.9 | 4.1 ± 0.4 | 27.8 ± 0.0 |
| 1 | 10 | 10 | 2 | 15.9 ± 0.8 | 10.7 ± 0.5 | 3.3 ± 0.3 | 26.8 ± 2.4 |
| 2 | 10 | 8 | 4 | 15.2 ± 0.8 | 10.3 ± 0.8 | 3.0 ± 0.3 | 26.1 ± 0.7 |
| 3 | 10 | 8 | 4 | 14.4 ± 1.4 | 10.3 ± 0.9 | 2.6 ± 0.5 | 20.5 ± 0.4 |
| 5 | 5 | 6 | 8 | 13.4 ± 0.9 | 9.6 ± 1.1 | 1.8 ± 0.3 | 17.1 ± 0.5 |

7. 拉伸強度、破壞伸長率與耐磨性

不同TiO₂添加量精製漆塗膜拉伸強度及耐磨性如表4所示。未添加TiO₂者之塗膜拉伸強度及破壞伸長率分別為18.2 MPa和11.7%，但添加TiO₂後塗膜拉伸強度降低，且隨TiO₂添加量增加而遞減，例如由1 phr

之15.9 MPa降至添加5 phr之13.4 MPa，而破壞伸長率皆較未添加TiO₂者為低，並以添加5 phr者之破壞伸長率最差僅為9.6%，此結果顯示添加TiO₂使精製漆塗膜變脆，但仍以添加1 phr者具有較大拉伸強度與破壞伸長率。又不同TiO₂添加量精製漆塗

膜應力-應變曲線圖面積之應變能(Strain energy)，以未添加 TiO_2 精製漆者最高為4.1 kJ，而添加 TiO_2 者則低於未添加者且隨添加量增加而降低，如5 phr者為1.8 kJ，此係因添加 TiO_2 使塗膜拉伸強度及破壞伸長率下降所致。

在耐磨性方面，未添加 TiO_2 精製漆塗膜磨耗量為27.8 mg/1000轉，而含 TiO_2 者之磨耗量則較未添加者為佳，且隨 TiO_2 添加量增加而耐磨性更佳，如1 phr者為26.8 mg/1000轉，5 phr者為17.1 mg/1000轉。而據Larsen-badse and Mathew (1969)指出應力-應變曲線下面積之應變能與耐磨耗性呈正相關，但本試驗結果與之不相符。由劉元富和王華明(2003)、王蓮芳和陳伯麟(1991)之研究得知，一般常見塗膜及金屬等材料，於室溫情況下，塗膜或金屬材料之耐磨耗性與其材料本身之硬度成正比，而本

試驗所添加 TiO_2 為金紅石型，其硬度相當於7.0~7.5的莫式硬度(Mohs hardness)，僅低於金剛石、剛玉及黃玉三者材質，為多種晶型 TiO_2 硬度最高者(咸才軍，2004；簡國民等，2003；Linsebigler. *et al.*, 1995)，故當精製漆塗膜添加高硬度金紅石型 TiO_2 可使精製漆塗膜之耐磨性變佳。

8. TGA熱重分析

不同 TiO_2 添加量精製漆塗膜之熱重損失曲線(TGA)如圖7，再將熱重損失微分得其導數熱重損失曲線(DTG)如圖8所示；由TGA分析得知，不同 TiO_2 添加量精製漆塗膜於氮氣環境下之熱解可分為三階段，第一階段於100°C左右發生，此係水分蒸發及低分子量物質之揮發；第二階段之熱解約發生於300°C左右，此係漆酚側鏈結構熱解所致；第三階段之熱解發生於450°C左右，此為精製漆塗膜三次元網狀主結構之熱解

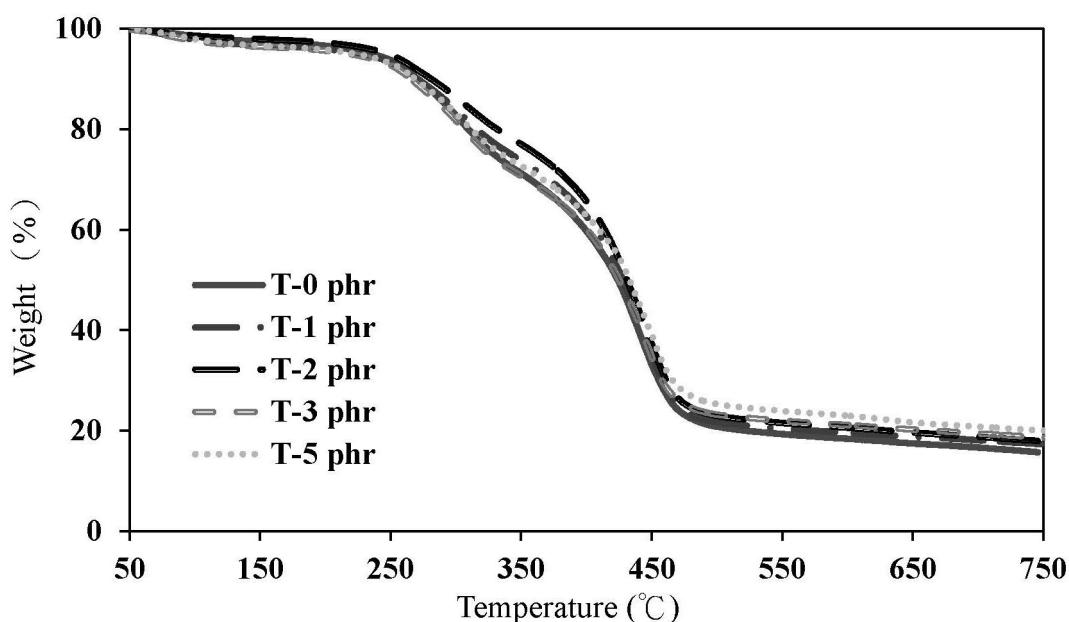


圖7 不同 TiO_2 添加量精製漆之塗膜TGA圖。

Fig. 7 Thermogravimetric diagrams of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO_2 .

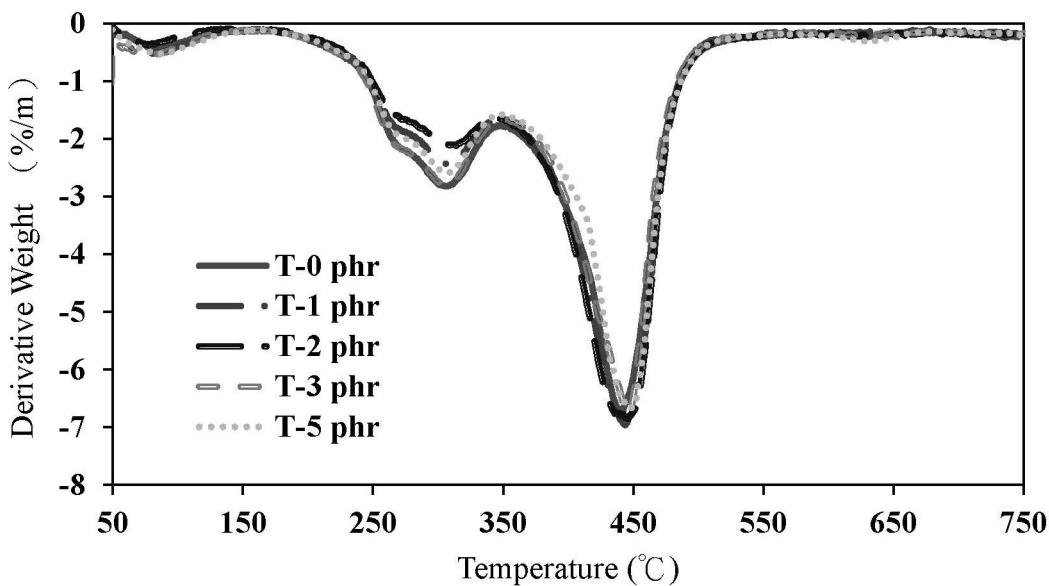
圖8 不同TiO₂添加量精製漆之塗膜DTG圖。

Fig. 8 Derivative thermogravimetric diagrams of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO₂.

所致(Niimura *et al.*, 1996; 2006)。

將影響塗膜熱性質之第二及第三階段熱重損失參數整理於表5。未添加TiO₂精製漆塗膜於第二階段最高熱分解溫度為307°C，而含TiO₂者除1 phr仍維持307°C外，其餘三者則略高於未添加者，如3 phr者為308°C；在最大熱分解速率中，未添加TiO₂

者為2.8%/min，而含TiO₂者除3 phr近似於未添加者外，其餘3者之最大熱分解速率皆小於未添加者，如1 phr者為2.4%/min。在第三階段裂解中，未添加TiO₂者最高熱分解溫度為441°C，而含TiO₂者則高於未添加者，並隨添加量增加而上升，如由1 phr者之444°C上升至5 phr者448°C；由此可知，添加TiO₂

表5 不同TiO₂添加量精製漆塗膜之最高熱分解速率溫度及熱分解速率

Table 5 Temperature of max decomposition rate (Tdmax) and derivative weight of refined oriental lacquer films with different amounts of TiO₂

| TiO ₂ (phr) | stage II | | stage III | |
|---------------------------|---------------|------------------------------|---------------|------------------------------|
| | Tdmax (°C) | Derivative weight (%/mim) | Tdmax (°C) | Derivative weight (%/mim) |
| 0 | 307 | -2.8 | 441 | -6.7 |
| 1 | 307 | -2.4 | 444 | -7.0 |
| 2 | 310 | -2.1 | 446 | -7.4 |
| 3 | 308 | -2.8 | 447 | -6.8 |
| 5 | 308 | -2.6 | 448 | -6.7 |

可增加塗膜耐熱性；而最大熱分解速率方面，未添加 TiO_2 者為6.7%/min，而除添加5 phr者與未添加者相似外，其餘3者之最大裂解速率皆稍高於未添加者。

IV、結論

為改善精製漆之耐光性，本研究添加金紅石型 TiO_2 至精製漆中，探討其不同添加量對精製漆耐光性之改善效益及對塗料與塗膜性質之影響。試驗結果發現，添加少量 TiO_2 (1 phr)即可改善精製漆塗膜耐光性，減少樹膠析出，降低精製漆塗膜漆酚苯環及其側鏈結構之光劣化現象，並保留精製漆塗膜原有之色澤，同時且具較良好之耐衝擊性、抗彎曲性、附著性及耐熱性等均衡的塗膜性質。

V、謝誌

本研究承行政院科技部經費補助(MOST 103-2313-B-005-011-MY3)，特此申謝。

VI、參考文獻

- 王蓮芳、陳伯蠡（1991）堆焊金屬耐磨性與硬度關係的研究。焊接 6 : 6-10。
- 林新賀（2001）功能性紡織品專題調查報告。中國紡織工業研究中心。雲林縣。pp. 14-15、114-115、135-139。
- 咸才軍（2004）奈米建材。五南圖書出版股份有限公司。台北市。pp. 153-186。
- 張上鎮、許富蘭（1994）塗料用光安定劑

的選用與發展。林產工業 13(1) : 198-214。

黃熹光（2000）抗紫外線織物之發展現況及技術趨勢。化工資訊 14 : 43-58。

簡國明、洪長春、吳典熹、王永銘、藍怡平（2003）奈米二氧化鈦專利地圖及分析。行政院國家科學委員會科學技術資料中心。台北市。pp. 2-26。

劉元富、王華明（2003）激光熔敷 Ti_5Si_3 增強金屬間化合物耐磨複合材料塗層組織及耐磨性研究。摩擦學報 23 : 10-13。

樊曉雷、王麗琴、趙西晨、高惠民、寇天驕（2012）陝西出土明代漆棺製作手工藝及材質研究。文物保護與考古科學 24 : 95-102。

大藪泰、阿佐見徹、小川俊夫（1998）促進耐候性試驗による漆塗膜の劣化過程。マテリアルライフ 10 : 43-51。

永瀨喜助、宮腰哲雄（1998c）漆化學入門講座(7)。塗裝と塗料 578 : 49-65。

神谷嘉美、西村信司（2013）黑色漆膜の変色問題に関する基礎的研究－鉄と反応させた黒漆の紫外線照射に伴う表面変化。東京都立産業技術研究センター研究報告 8 : 88-91。

Ahmed Mohamed, E. T., Y. Shu, S. Tsugio, G. Talal, A. H. Mansour and A. S. Mohamed (2010) Investigation of photocatalytic activity and UV-shielding properties for silica coated titania nanoparticles by solvothermal coating. J. Alloys Compd. 508: 1-4.

Honda, T., R. Lu, R. Sakai, T. Ishimura and T. Miyakoshi (2008) Characterization and

- comparison of Asian lacquer saps. *Prog. Org. Coat.* 61: 68-75.
- Hong, J. W., M. Y. Park, H. K. Kim and J. O. Choi (2000) UV-degradation chemistry of oriental lacquer coating containing hinder amine light stabilizer. *Bull. Korean Chem. Soc.* 21: 61-64.
- Jung, K. Y., Y. C. Kang and S. B. Park (1997) Photo-degradation of trichloroethylene using nanometre-sized ZnO particles prepared by spray pyrolysis. *J. Mater. Sci. Lett.* 16: 1848-1849.
- Kamiya, Y., R. Lu, T. Kumamoto, T. Honda and T. Miyakoshi (2006) Deterioration of surface structure of lacquer films due to ultraviolet irradiation. *Surf. Interface Anal.* 38: 1311-1315.
- Kumanotani, J. (1998) Enzyme catalyzed durable and authentic oriental lacquer: a natural microgelprintable coating by polysaccharide-glycoprotein-phenolic lipid complexes. *Prog. Org. Coat.* 34: 135-146.
- Larsen-Badse, J. and K. G. Mathew (1969) Influence of structure on the abrasion resistance of a 1040 steel. *Wear* 14: 1995-2005.
- Li Y. and I. Takamasa (2004) Controlled one-step synthesis of nanocrystalline anatase and rutile TiO₂ powders by in-flight thermal plasma oxidation. *J. Phys. Chem.* 108: 15536-15542.
- Linsebigler, A. L., G. Lu and J. T. Yates (1995) Photocatalysis on TiO₂ surfaces : principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* 95: 735-758.
- Lu, R., S. Harigaya, T. Ishimura, K. Nagase and T. Miyakoshi (2004) Development of a fast drying lacquer based on raw lacquer sap. *Prog. Org. Coat.* 51: 238-243.
- Lu, R., T. Honda, T. Ishimura and T. Miyakoshi (2005) Study of a naturally drying lacquer hybridized with organic silane. *Polym. J.* 37: 309-315.
- Lu Q., J. Meng, D. Pang, C. Zhang and F. Ouyang (2015) Reaction and characterization of Co and Ce doped Mn/TiO₂ catalysts for low-temperature SCR of NO with NH₃. *Catal. Lett.* 145: 1500-1509.
- Manaia, E. B., R. C. K. Kaminski, M. A. Corrêa and L. A. Chiavacci (2013) Inorganic UV filters. *Braz. J. Pharm. Sci.* 49: 201-209.
- Niimura, N., T. Miyakoshi, J. Onodera and T. Higuchi (1996) Characterization of *Rhus vernicifera* and *Rhus succedanea* lacquer films and their pyrolysis mechanisms studied using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 37: 199-209.
- Niimura, N. and T. Miyakoshi (2006) Structural study of oriental lacquer films during the hardening process. *Talanta* 70: 146-152.
- Wiechers, S., P. Biehl, C. Luven, M. Maier, J. Meyer, J. Münzenberg and C. Schulze-Isfort (2013) Titanium dioxide particle size vs. sun protection performance. *Cosmet. Toilet. Mag.* 128: 332-339.