

建築物屋頂奈米級防水塗膜材料 之開發應用

內政部建築研究所研究報告

中華民國九十四年一月

093-301070000G3-024

建築物屋頂奈米級防水塗膜材料 之開發應用

研究主持人：葉世文

協同主持人：劉明仁

研 究 員：林清彬 張德文 劉文欽

研究助理：楊文華 林健民 游輝榮

內政部建築研究所研究報告

中華民國九十四年一月

中文摘要

本研究以奈米技術研發製造用於建築物屋頂及外牆防水之奈米級防水材料。本研究完成國內、外建築物屋頂、外牆防水塗膜材料、奈米材料與施工方法之相關文獻蒐集與回顧，完成環保型水性奈米矽氧顆粒防水塗膜材料之研發，並進行製造方法之中華民國及美國專利申請。本研究研發之水性奈米級防水塗料經過相關規範測試，其測試結果顯示已達預期之主要特性，其中包括：斥水性、低表面能、耐鹼性、吸水率、附著強度、耐冷熱反覆性。尚須改善之性質則有：伸長率、抗拉強度、撕裂強度、耐酸性等方面。

塗料與基材界面附著模式顯示塗料楊氏模數、塗膜厚度影響其附著性較大。楊氏模數愈小發生附著破壞之機會愈高，塗膜楊氏模數增加時附著強度亦提升。本研究拉拔試驗亦觀察到受紫外光老化後提升楊氏模數之塗膜表現出較高附著強度之試驗結果。塗膜厚度愈厚，則愈容易發生附著性破壞，因此施工時塗刷厚度應避免過厚。

本研究研發之水性奈米級防水塗料具有可抗污及抗老化之特性，其材料製程與施工成本與一般市售塗料比較約相等或稍高，惟水性奈米級防水塗料之耐久性及抗污性，可節省維護費用及翻修費用，故其長期經濟效益應較市售塗料為佳。

關鍵字：奈米、防水塗料、耐候性、附著強度

Abstract

This study was to develop an exterior roof water proof coating with the inclusion of nano-scaled SiO_x . Low surface energy self-assembly monolayer (SAM) formed on the nano-scaled SiO_x surface after the hydroxylation and CVD process. The molecular chains of SAM on the SiO_x surface produced cross linking resulting from the UV-oxygen action. Thus molecular chains of the organic coating and nano-scaled SiO_x particles were bound together after UV-oxygen application.

Prototype of nano-scaled SiO_x roof water proof coating was developed and tested. U. S. and Chinese patents of specific coating fabrication process was pending. Coating characteristics that fulfilled expectation included water repellence, low surface energy, alkali resistance, moisture absorption, adhesion strength, and freeze-thaw cycle. Coating properties that needed further improvement included elongation, tensile strength, and acid resistance.

The analysis of coating-substrate failure models revealed that the Young's modulus and coating thickness affect interface adhesion the most. The lower the Young's modulus was, the higher the failure probability would be. Results of the pull-off test confirmed that larger moduli of QUV samples produced higher adhesion strengths. Thicker coating thickness would be prone to adhesion failure as indicated by our model analysis.

The cost of our water soluble nano-scaled SiO_x roof coating was approximately equal to or higher than that of commercial water soluble roof coatings. Maintenance cost of building that uses nano-scaled SiO_x roof coating, however, would save substantially in the long run.

Key Words: nano, water proof coating, weather resistance, adhesion strength.

目 錄

目錄	I
表次	III
圖次	IV
第一章 緒論	1
1-1 研究背景	1
1-2 研究目的	1
1-3 研究流程與預期成果	2
第二章 文獻回顧	5
2-1 建築物防水材料	5
2-2 奈米塗料及特性	5
2-3 塗料之附著性	11
2-3-1 附著機制	12
2-3-2 附著性破壞和凝聚性破壞	13
2-3-3 試驗方法與解讀方式	15
第三章 奈米塗料研發及界面性質探討	19
3-1 環保型水性奈米塗料之研製	19
3-1-1 奈米矽氧顆粒塗料	22
3-1-2 奈米塗料施工程序	30
3-2 奈米塗料與基材界面附著能量模式	31
3-3 模式參數分析	33

第四章 材料測試計畫	37
4-1 國內外相關試驗規範	37
4-2 塗料基本性質與耐候性測試	41
4-3 塗料與基材界面性質測試	44
第五章 材料測試結果與討論	48
5-1 奈米塗料基本性質測試結果	48
5-2 奈米塗料耐候性測試結果	57
5-2-1 色差試驗結果	58
5-2-2 抗拉強度試驗結果	59
5-2-3 撕裂強度試驗結果	60
5-3 塗料與基材界面性質測試結果	60
5-3-1 拉拔試驗結果	61
5-3-2 X切格黏帶法試驗結果	64
第六章 結論與建議	65
6-1 結論	65
6-2 建議	66
參考文獻	67
附錄	70
附錄 A 附著性試驗(X切割黏帶法)	71
附錄 B 拉拔(Pull Off Strength)試驗	75
附錄 C QUV 耐候性試驗	78
附錄 D 鹽水噴霧試驗	81

表 次

表 4-1	X 切格黏帶法評定點數.....	45
表 5-1	塗膜之接觸角與表面能.....	52
表 5-2	老化前奈米塗料之吸水率.....	52
表 5-3	老化後奈米塗料之吸水率.....	53
表 5-4	奈米塗料之飽和吸水率.....	53
表 5-5	老化前奈米塗料冷熱循環反覆性試驗.....	56
表 5-6	QUV-504h 照射塗料(老化後)冷熱循環反覆性試驗.....	56
表 5-7	色差試驗結果.....	58
表 5-8	拉伸強度及伸長率試驗結果.....	59
表 5-9	撕裂強度試驗結果.....	60
表 5-10	塗料經 QUV 老化試驗後之附著力.....	61
表 5-11	塗料經鹽水噴霧試後之附著力.....	61
附表 A-1	附著性試驗之評定點數表.....	74
附表 D-1	鹽水噴霧裝置之使用條件.....	83

圖 次

圖 1-1	本研究主要流程.....	3
圖 1-2	本研究甘梯圖.....	4
圖 2-1	奈米顆粒 SiO_x ($x=1.2\sim 1.6$)之團聚.....	9
圖 2-2	奈米顆粒於塗膜中之團聚.....	9
圖 2-3	幾何結構參數.....	10
圖 2-4	市售奈米塗料之接觸角.....	11
圖 2-5	(a) 四點彎折；(b) 微片試驗；(c) 邊緣剝層.....	16
圖 2-6	黏附試驗機.....	18
圖 2-7	拉拔法.....	18
圖 2-8	扭力法.....	18
圖 3-1	奈米 SiO_x 顆粒表面之活化處理.....	23
圖 3-2	自我組裝分子 tridecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydrooctyl trichlorosilane F13-TCS 與 奈米顆粒表面 OH 基之置換反應.....	24
圖 3-3	奈米 SiO_x 顆粒 SAM 前之 AFM 觀察.....	24
圖 3-4	奈米 SiO_x 顆粒 SAM 後之 AFM 觀察.....	24
圖 3-5	SiO_x 奈米顆粒於塗膜中之均勻分佈.....	26
圖 3-6	奈米顆粒表面的 SAM 與塗料中交鏈反應.....	26
圖 3-7	UV-氧引發 SAM 分子鏈之分子鏈之糾結作用.....	26
圖 3-8	塗料的物性與外觀.....	28
圖 3-9	塗料中溶劑解析與時間之關係圖.....	29
圖 3-10	薄膜/基材之幾何配置圖.....	32
圖 3-11	奈米矽氧顆粒塗料之塗膜厚度對附著性之影響.....	34
圖 3-12	奈米矽氧顆粒塗料之塗膜寬度(2ℓ)對附著性之影響.....	34

圖 3-13 奈米矽氧顆粒塗料之楊氏模數(E_f)對附著性之影響.....	35
圖 3-14 奈米矽氧顆粒塗料之柏松比(v_f)對附著性之影響.....	35
圖 4-1 拉力試驗工模示意圖.....	46
圖 4-2 拉拔試驗測定塗膜附著強度之夾具尺寸.....	46
圖 5-1 老化前塗料硬度.....	50
圖 5-2 老化後塗料硬度.....	50
圖 5-3 本研究奈米塗膜之接觸角.....	51
圖 5-4 奈米塗料酸處理之 SEM 照片.....	55
圖 5-5 奈米塗料鹼處理之 SEM 照片.....	55
圖 5-6 (a)老化前；(b)老化後奈米塗料冷熱循環反覆試驗後之外觀照片.....	57
圖 5-7 塗料經不同 QUV 老化時間之附著力變化.....	62
圖 5-8 塗料經不同鹽水噴霧時間之附著力變化.....	62
圖 5-9 市售塗料試驗後 a.老化前 b.老化後.....	64
圖 5-10 奈米矽氧顆粒塗料試驗後 a.老化前 b.老化後.....	64
附圖 A-1 膠帶黏貼方式.....	72
附圖 A-2 膠帶撕開方向.....	72
附圖 B-1 拉伸方向.....	76
附圖 B-2 破裂處.....	77
附圖 C-1 試片上移位法.....	79
附圖 C-2 建研所台南實驗室 QUV 耐候性試驗機(外觀).....	80
附圖 C-3 建研所台南實驗室 QUV 耐候性試驗機(內部).....	80

第一章 緒論

1-1 研究背景

隨著國家經濟建設日趨成熟，建築物新建與維修工程日益增加，國內多雨、颱風、地震環境下之建築物防水（water proofing）亦成為重要之考量。建築物屋頂與外牆防水材料之市場不斷有新材料上市，各產品雖宣稱其防水功效，然對於防水補強施工後之建築物遭受水分、酸雨作用、或長期環境作用時，其性質與行為是否仍處於正常狀態，此方面之研究探討則付之闕如。

近年來國內外積極發展奈米技術（nano-technology）工業應用，本研究擬由市場主要之建築物屋頂及外牆防水材料展開應用研究，以奈米技術研發製造用於建築物屋頂及外牆防水之創新奈米級（nano-scale）防水材料。塗料與基材間附著力是塗料之重要性質之一，本研究亦針對防水塗料與基材界面之性質進行理論分析與測試，探討防水材料廣義之附著力破壞現象。

本研究若能順利完成，期望可改善屋頂及外牆防水塗膜材料之防水與耐候功能性質，促進居民生命財產保障外，並可降低建築物維修之成本，延長建築物壽命；申請專利及技術轉移推廣至國內防水塗料製造廠商，提昇防水塗料生產技術；發表研發成果之學術及技術論文，促進國內防水塗料學術研究風氣，及研究人才培育等效益。由於目前生產奈米材料之售價與一般材料差距並不很大，預期未來奈米級防水材料應具一定之市場競爭力。

1-2 研究目的

本研究回顧各種類建築物屋頂及外牆防水塗膜材料及施工方式，選擇水溶性聚合材作為主要研究對象，樣品來源為市售之水性高分子複合防水材料。廠商提供之材料將進行基本特性試驗，並與廠商提供之檢驗資料比對。

本研究進而針對市場主要之建築物屋頂及外牆防水塗膜材料，進行奈米技術研發製造，以改善其防水與耐候方面之性能，主要研究目的如下：

1. 蒐集與回顧國內外建築物屋頂防水塗膜材料與工法之相關文獻。
2. 檢討市場屋頂防水塗膜材料性能之缺失與改善需求，選擇代表性之材料。
3. 研發奈米級防水塗膜材料之製造技術，及材料製程測試基本特性。
4. 奈米級防水塗膜材料與基材界面之力學性質分析與模擬。
5. 檢測奈米級防水塗膜材料各項性能，評估防水與耐候應用之改善程度。

1-3 研究流程與預期成果

本研究計畫之主要研究步驟如下圖 1-1 流程所示，預定研究進度則如下圖 1-2 甘梯圖所示。

本研究預期完成之主要工作項目如下：

1. 回顧國內外建築物屋頂及外牆防水塗膜材料之相關技術資料。
2. 奈米級防水塗膜材料之研發成品與基本性質分析。
3. 奈米級防水塗膜材料與基材之界面性質力學分析與測試。
4. 奈米級防水塗膜材料之特性及耐候性測試。

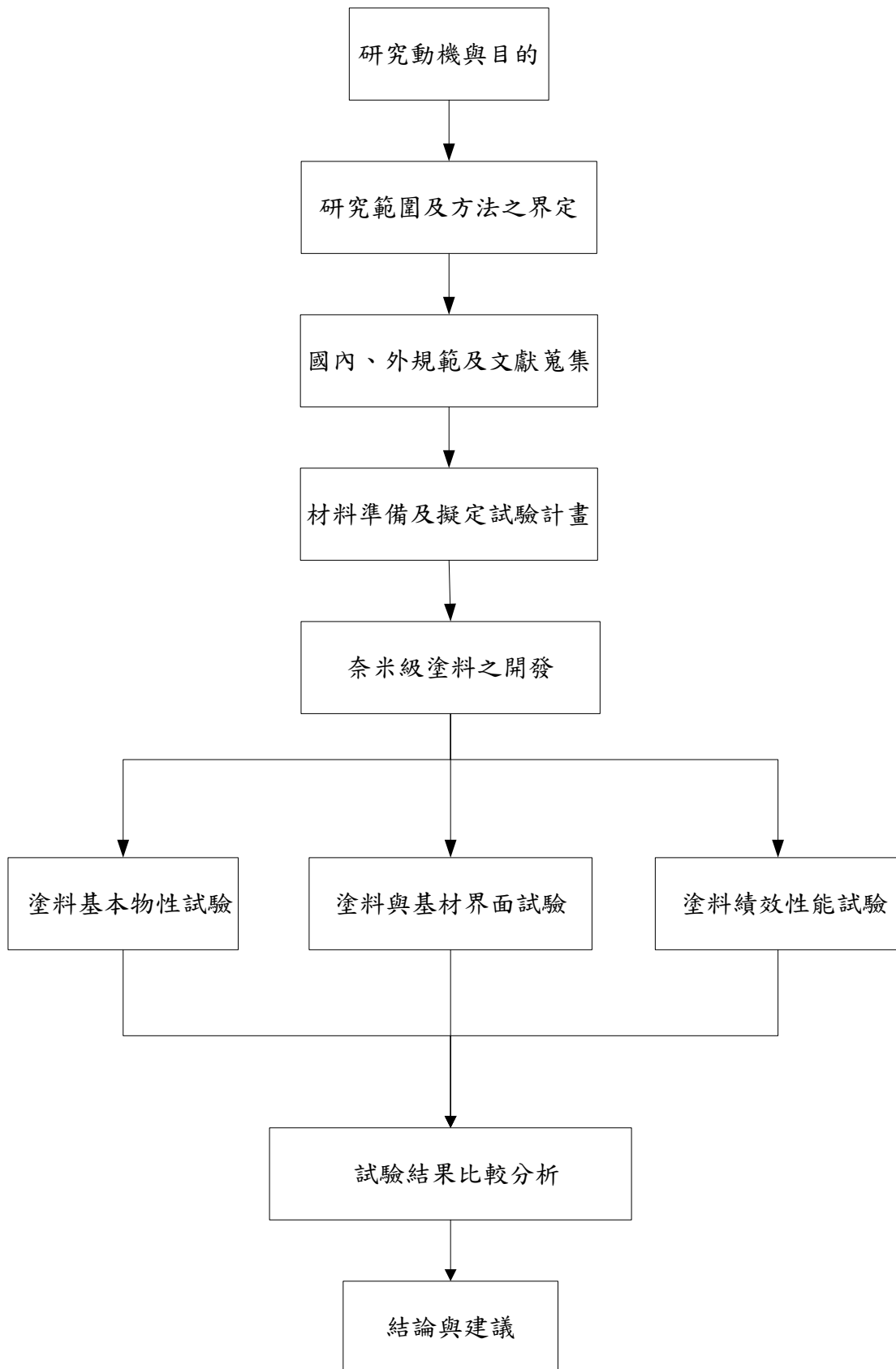


圖 1-1 本研究主要流程

工作項目	月 次									
	第一月	第二月	第三月	第四月	第五月	第六月	第七月	第八月	第九月	第十月
國內外資料蒐集	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
材料準備及擬定試驗計畫	◎	◎	◎							
奈米塗料研製	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
奈米塗料基本性質與特性 質測試			◎	◎	◎	◎	◎			
奈米塗膜環境測試				◎	◎	◎	◎	◎	◎	
奈米塗膜與基材界面分析 與測試				◎	◎	◎	◎	◎	◎	
資料分析與整理						◎	◎	◎	◎	◎
撰寫成果報告										◎
預定進度百分比 (累積數)	8	15	26	38	51	67	77	85	92	100

圖 1-2 本研究甘梯圖

第二章 文獻回顧

2-1 建築物防水材料概況

建築物屋頂及外牆防水材料依據其防水方式分類，主要可分為：

- (1) 軀體防水用材料（如混凝土添加劑、水泥系列）
- (2) 面防水用材料（如高分子塗膜系列、瀝青系列、薄片）
- (3) 線防水用材料（如止水帶、填縫材）

防水材料若依據其使用型態上分類，則可分為：

- (1) 水泥添加劑類（如液體添加劑、粉體添加劑）
- (2) 定型材料（如片狀成型防水材、襯墊條、止水帶）
- (3) 不定型材料（如塗膜防水材、膏狀填縫材）

其中，建築物屋頂及外牆塗膜防水材料一般應用廣泛且常見，其種類尚可包括：聚胺酯（PU）防水材、亞克力橡膠防水材、乳化瀝青系防水材、超速硬化聚胺酯防水材、璃纖維強化（FRP）未飽和多元樹酯防水材等塗膜防水材料。因此，本研究選擇應用於建築物屋頂及外牆塗膜防水材料之環保型水性塗料，進行材料開發與研製，並與市售之塗膜防水材料比較相關材料特性試驗結果。

2-2 奈米塗料及特性

塗料一般分為溶劑型和水溶型塗料，由於溶劑型塗料所含的有毒揮發性有機物 VOC（volatile organic compounds），不僅嚴重污染環境且對人體健康產生極大的危害。根據 2002 年全世界塗料使用量約 3,600 萬噸，這些塗料在製造和使用中所釋放的有毒揮發性有機物相當嚴重，而成為環境的重要污染源，特別用於室內的溶劑型塗料，由於長期不斷釋放有毒物質，對人體的呼

吸道系統、中樞神經均會產生不良的影響。

有鑑於此，因應環保的考量，學界與業界長期一直在研究水溶性塗料。水溶性塗料係使用水來稀釋溶劑中的樹脂，使樹脂在水中得以分佈均勻。而使用水做塗料分散劑不會產生任何危險或危害，水蒸發到大氣中既不會污染環境亦不會燃燒，不僅不會產生危險又不危害人的健康，不燃性可減少危險性和降低成本，在某些情況還能減少能源的消耗，就長期觀點而言，溶劑型塗料會漸漸被水溶性塗料所取代。隨著生活水準的提高和環保意識的升高，建築與裝修問題越來越受到人們的重視，俱有環保功能的「綠色塗料」成為研發的目標。目前各國都投下鉅資發展綠色塗料，美國2000年塗料之年產量約670萬噸，其中綠色塗料從1990年的51%上升到2000年的85%左右，傳統的溶劑型塗料則由49%下降到15%。但水性塗料存在自身的缺點，使其無法被廣泛使用，如懸浮穩定性差，不耐老化，表面粗糙度高，觸變性差，抗紫外線能力差，使其易褪色且防銹及防腐蝕性能差等，因此須進一步將現有塗料進行改性，提高塗料的性能。另外，在市場的競爭下，水性塗料在一些新功能的提升包括自潔性、抗污及耐洗刷性均較溶劑型塗料差。因此，如何利用塗料改質來有效解決水性塗料上述諸缺點及增加市場機能之功能，對水性塗料是否可廣泛用於建築及裝修乃是一重要關鍵。

20世紀末，奈米材料及奈米科技已成為世人注意的焦點。奈米材料由於俱有高表面效應、小尺寸效應、量子尺寸效應和宏觀量子效應等特殊性質，若將此技術用於塗料中，除了可改變傳統塗料的性能外，更重要的是製備各種新型塗料，能夠使塗層的光學性能、力學性能等得到大大提升或表現新的特殊功能。所謂奈米塗料一般是由奈米材料與有機塗料複合而成，普遍定義係：一、塗料中至少含有一相的尺寸在臨界奈米尺寸以下；二、是由於奈米相的存在而使塗料性能得到顯著的功效。更進一步對奈米塗料的界定是：1.並非用了奈米材料的塗料就是奈米塗料；2.並非性能很好的就是奈米塗料；

奈米塗料細分可分為奈米改性塗料和奈米結構塗料。利用奈米粒子的某些功能稱為奈米結構塗料。奈米塗料就功能和用途上可分為奈米抗老化塗料、奈米抗菌塗料、奈米防污塗料、奈米導電塗料等，其中奈米抗老化塗料、奈米抗菌塗料與奈米防污塗料又稱奈米環保塗料。而本研究主要研究對象針對奈米抗老化改性水溶性塗料。

由於一般塗料都含有大量的有機物，所以在長時間的光線（尤其是紫外線）照射下，有機物就會發生光氧分解(UV-scission)與降解(degradation)等老化現象，若是如此，塗料尤其是戶外塗料，就會出現失去光澤、變色、粉化及剝落等破壞現象。為了克服這些缺陷，許多奈米抗老化塗料均會加入奈米 TiO_2 、奈米 SiO_x 、奈米 ZnO 及奈米 Fe_2O_3 等良好之抗老化劑，它們可以有效吸收或散射不同波長的紫外光，顯著提高塗料之抗老化性能。這些抗老化奈米塗料介紹如下：

1. 奈米 SiO_x 抗老化塗料—

奈米 SiO_x 為無晶藍白色粉末，是一種無毒、無味及無污染的無機材料。由於這些奈米顆粒的表面存在大量不飽和懸鍵及不同鍵合狀態的羥基，且表面欠氧而偏離了穩定的矽氧結構。因此奈米 SiO_x 顆粒之比表面積大，表面能高，表面原子數與表面嚴重配位不足，俱有很強的表面活性與超強的吸附能力，若將奈米 SiO_x 顆粒添加到有機塗料中，極易與樹脂中的氧起鍵結作用，提高了分子之間的鍵結及塗料的施工性能和塗膜與基材之間的結合強度。奈米 SiO_x 對紫外線、中波長反射率達 85% 以上，且奈米 SiO_x 光學反射光譜重複性好，故添加到塗料中可以達到屏蔽紫外線的目的，大幅提高塗料的抗老化性能。由於奈米 SiO_x 俱有小尺寸效應，使其產生摻滲作用，因此會在塗料層界面形成緻密的奈米塗膜，大大改善了塗料之耐刷洗性與塗層的表面自淨性。

2. 奈米 TiO₂ 抗老化塗料—

奈米 TiO₂ 其光散射力強，著色力高，遮蔽率大，白度好，且俱有優異的紫外線屏蔽作用，故添加到塗料中可以有效達到紫外線屏蔽作用。在不同波長的紫外光下，奈米 TiO₂ 抗老化機制不同，奈米 TiO₂ 衰減長波紫外線時，散射起主要作用，奈米 TiO₂ 衰減短波紫外線時，吸收起主要作用。

3. 奈米 ZnO 及奈米 Fe₂O₃ 抗老化塗料—

ZnO 是一種良好的塗料抗老化的添加劑。奈米 ZnO 吸收紫外線能力強，無論對長波 320nm~400nm，還是中波 280nm~320nm 都有屏蔽作用，因此可作為塗料的抗老化添加劑。將 10nm~15nm 透明 Fe₂O₃ 在較低濃度下加到塗料中，能夠保持良好透明性且抗紫外線較其它紫外線吸收劑佳。

但習知之水性奈米塗料中，由於奈米顆粒係處於熱力學不穩定狀態，比表面積增加，表面能(surface energy)增大，一些如弛豫、偏析與吸附之表面效應，使奈米顆粒易團聚在一起。另外隨著奈米顆粒表面之 OH 基增加，會加劇奈米顆粒之團聚，見圖 2-1。由於奈米顆粒之性質往往是屬於親水性及強極性，因此在有機塗料中難以均勻分散，進而和基材間產生較差結合力造成界面缺陷，因而導致塗料性質下降；另外，奈米顆粒在塗料中的分散時最重要的不是暫時的均勻分散，而是長期的分散以防止奈米顆粒在塗料中再次產生沈降及凝聚；塗膜性質由於奈米顆粒團聚的結果造成不均質化，而影響抗老化、防水性、耐刷洗性、自淨、抗污等功能。因為奈米顆粒在有機塗料的分散性不佳，使其在紫外線長時間照射下，沒有奈米顆粒處之有機塗料，因為光-氧(UV-oxygen)及熱-氧(thermal-oxygen)的降解下，使這些有機塗料產生老化，尤以用於戶外塗料其影響尤鉅。若此，這些沒有奈米顆粒的塗膜中較有奈米顆粒處，易產生失去光澤、變色、粉化及剝落等破壞，進而易使水和水氣從粉化及剝落處，進行質傳及滲透而失掉其防水功能。廠商為賦予奈米塗料應有的功能及效益，常會加入過量的奈米顆粒於有機塗料中，但加入

過量奈米顆粒，不僅成本升高、亦造成奈米塗料與基材無法形成良好之鍵結，且塗膜的光澤，機械性質及防水，防腐蝕等性能皆會下降。歸納起來，習知之市售水性奈米塗料因為無法使奈米顆粒有效的均勻分散於塗料或塗膜中，見圖 2-2，導致有以下諸缺點：

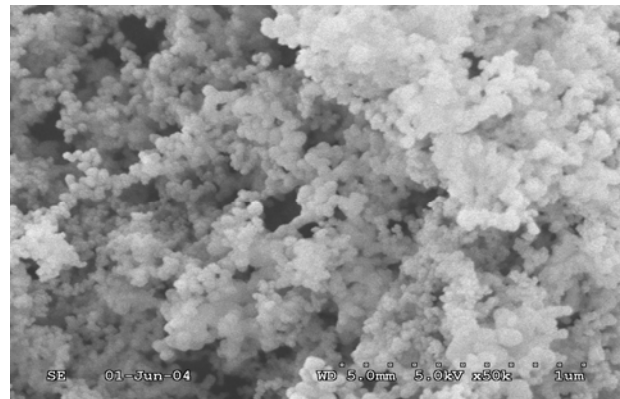


圖 2-1 奈米顆粒 SiO_x (x=1.2~1.6)之團聚

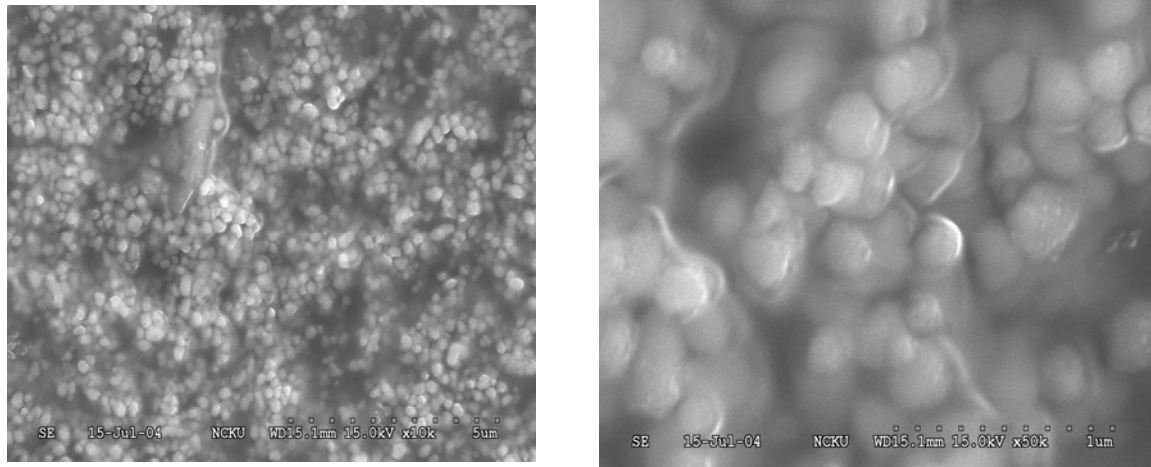


圖 2-2 奈米顆粒於塗膜中之團聚

1. 塗膜硬度及耐刷洗性下降：

因在奈米顆粒團聚處於洗刷或沖刷時易剝落，且沒有奈米顆粒之有機塗膜阻止黏彈變形的能力較差，使塗膜之硬度及耐洗刷性下降。

2. 塗膜之接觸角小，劣化塗料相關於蓮花效應之特性：

若要使塗膜具蓮花效應，除了塗膜要具低表面能外，也要有相當的粗糙度，其式子如下 $\cos\theta_f=(L/l)^{D/2}\cos\theta$ ，其中 θ_f =在粗糙面的接觸角(contact angle)， θ =在相同材質但為平滑表面的接觸角， L/l =粗糙結構的剖面幾何比值， D =幾何結構參數，見圖 2-3；但由於有機塗膜表面之表面能較高，且奈米顆粒在塗膜分散不均勻，在沒有奈米顆粒，不具粗糙表面塗膜處，因無法將空氣保留在突起物間之底部，使外在的污物或液體亦潤濕在此塗膜處，故其接觸角角小(見圖 2-4)，接觸角小則污物等微粒沉積於塗膜上時不易被水珠滾動、帶走，故自淨性、防霉及防藻性均較差。

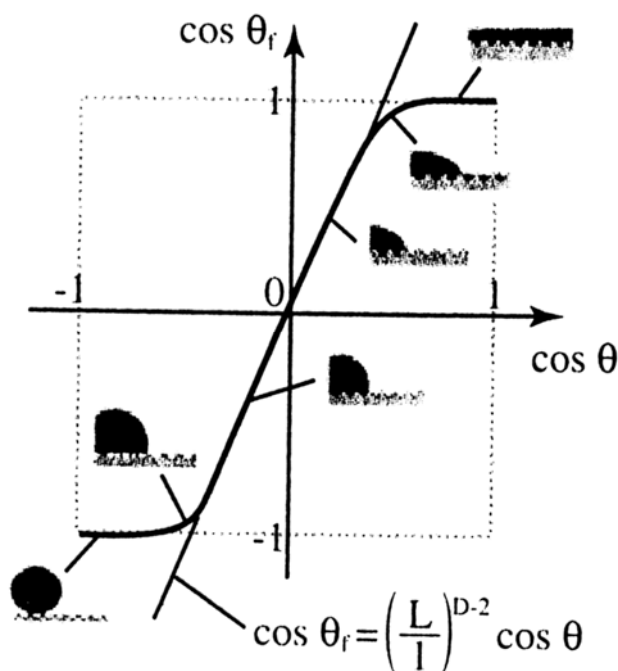


圖 2-3 幾何結構參數

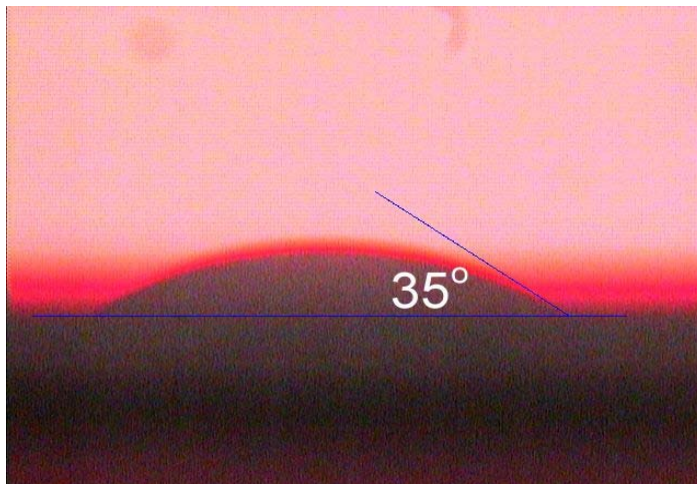


圖 2-4 市售奈米塗料之接觸角

3.防水氣滲透性差：

由於奈米顆粒在塗膜上沒能均勻分佈，在沒也奈米顆粒處易使水氣進入塗料中；又此處接觸角小會增加水與塗膜接觸面積進而增加水與塗膜之質傳機會，故其防水氣滲透性及防水性（防水質傳之性質）均較差。

4.抗候性不良：

由於奈米顆粒在塗膜上分佈不均勻，在沒有奈米顆粒處，於紫外線照射下易產生光—氧或熱氧降解，斷裂有機塗料中之分子鏈，因而劣化了塗料之抗（耐）候性、抗老化物性，且易褪色，即裝飾性不良。

2-3 塗料之附著性

附著行為相關的知識包括聚合物化學、物理、表面化學、流性學和破壞力學，理論附著力和量測附著力不同。附著力（adhesion）和黏著（adherence）亦不同，前者反應附著物和基材間的界面微觀鍵結能量，和界面的反應和密度有關，目前能直接量測此物理量的試驗儀器仍付之闕如；後者能藉量測而得，且較附著力大，但其關聯卻不明確，故一般所稱之附著力試驗所量測之

物理量可視為材料廣義附著性。附著試驗中的破壞和介面鍵結破壞、附著鏈滑動、鏈斷裂（共價鍵破壞）有關，而基材的凝聚斷裂亦有可能。界面的應力會傳遞到附著物聚合材鏈之上，並使其產生移動；斷裂生成前，部分應力亦需克服分子間的摩擦性，故量測的黏彈消能力經常大於真正的附著力，而由材料塑性變形所產生的消能現象亦會產生，黏彈消能的重要性可藉由試驗速率的影響而顯現，附著力將隨試驗速率增加而提昇，透過拖拉速率和溫度變化將可觀察附著和凝聚破壞的轉變。

2-3-1 附著機制

一般而言，無統一之理論可以描述黏著物之鍵結情況，材料附著機制（adhesion mechanism）需考慮 1.表面，2.聚合物性質，3.表面和聚合物之介面特性，無固定理論模式可描述所有的附著行為。有關理論可分為：機械互鎖、擴散理論、吸附和表面作用、靜電理論。1.機械式互鎖：適用於無滲透情況，基材表面具粗糙性，隨粗糙度增加而提昇其吸附力；2.擴散理論：和介質互溶性有關，「相面」取代介面，由於不連續面不存在故無應力集中現象產生，擴散鍵結則由凝聚能量密度（Cohesive Energy Density, CED）詮釋之。溶解參數（solubility parameter）接近者，附著性愈高；3.吸附和表面作用：附著物分子受到吸引而黏附在基材表面，另有主要和次要的原子價鍵結力，代表者有酸和基面（base）反應、共價鍵結力、偶合介質間的有機和無機反應；4.靜電理論：為不同介質原子和分子間的相吸和相斥作用，此項附著力在塗料的應用上非常廣泛，聚合物塗料帶負電，而被保護介質則帶正電或接地。一般而言，良好附著性的要件需考慮：介面滿足可溶性、附著物能瞬間佈滿介質表面、介質表面具微觀粗糙性、避免邊界的弱面產生、選擇黏滯性和養護關係合宜的附著物、利用共價鍵結抵抗惡質環境【18】。

2-3-2 附著性破壞(adhesive failure)和凝聚性破壞 (cohesive failure)

根據物性的平衡性，凝聚破壞僅僅在附著物佈滿基材時才會發生；但 Baljon and Robbins (1996) 強調：膠膜厚度、溫度、壁和膠膜的互動、聚合鏈間的傳遞性均會對上述破壞造成影響。由於聚合體模數較低，故變形多發生在聚合物，而其破壞亦多發生在聚合體本身或與有機物體的介面上。但物體若為無機體，例如金屬，則金屬表面的氧化膠層和水化膠層往往是破壞的主要原因。Brown (2000) 曾討論聚合物附著力鍵結機制和相關測試，其中可混合性 (miscibility) 為可溶性材料發展附著力的重要方式。傳統破壞力學雖僅適於描述凝聚破壞而不適於附著破壞，但可做為概略分析應用。增加膠膜耐久性的相關技術和材料可參見 Coating Material News (CMN)，而 Colton (1996) 曾討論玻璃、金屬等界面的多層塗料性質，鍵結強度、塗料層的性質、低摩擦性、施作程序等細節。根據【20】顯示，膠膜塗料之附著破壞試驗實為廣義之附著性破壞實驗，其亦隱含凝聚破壞之影響，現行之試驗方法均無法有效釐清兩者的微觀差異性。

魏璞強 (1995) 曾探討台灣地區建築物屋頂以高分子聚合物做為防水塗膜材料之耐久性研究，藉由蒐集台灣地區防水材料使用現況分析其適用性，再針對國內外高分子防水材料相關試驗規範之比較歸納，選取適合臺灣地區環境因素之試驗，分析比較各種高分子防水材料之優缺點及施作工法之差異處，供政府制定相關新規範及廠商製造新產品時之參考。其中附著性試驗係以 Pull Off Strength 試驗 (CNS10757) 以及 X 切割黏帶試驗法 (CNS10757) 為主而進行。

McKnight 等人 (1995) 曾發展一套可用於量測潮濕環境的塗料附著剝脫試驗，改善傳統規範試驗方法的缺點。Kim and Nairn (2000) 曾使用破壞力學模式分析塗料和下層基材間附著行為。塗料裂縫之應力情形以變分力學評

估，該項應力並用以計算裂縫生成所衍生之釋放能量。分析可處理拉力、彎曲力和熱應力等產生的變形，並假設下次裂縫發生在當微裂縫的釋放總能量相同於塗料當時的破壞勁度時，裂縫數量亦可設為應變的函數。另一方面，由試驗所得數據亦可回饋破壞力學模式，並用以決定各式狀態下塗料之破壞勁度。分析以多層結構應力系統為主，納入補償能量公式。多裂縫塗料的破壞力學則以能量為出發點，討論能量釋放速率、有限破壞力學分析和參數校估。同時，Kim and Nairn 亦對各式塗料利用四點彎曲試驗討論裂縫密度和彎曲應變關係，並利用試驗數據驗證。研究發現鍍烤時間過長會減少塗料勁度，塗料勁度亦和下層基材物性和塗料本身厚度有關，下層基材愈堅硬、塗料厚度愈厚均能提昇塗料勁度。

Roes 等人 (2002) 曾以雷射光—超音波檢測試驗方法研究塗料和基材間的附著力，並以熱彈力學模擬該項行為，討論材料以防氧化金屬和透明膠膜為主。簡化之二維力學分析可計算共平面和出平面的位移和時間關係，由該項無接觸試驗所得的附著性質和傳統接觸試驗包括：伸拉附著試驗、刻紋和彎曲等試驗所得者相仿。力學模式主要假設為界面完整、界質均勻、Beer-Lambert 律適用並忽略熱擴散，使用彈力之波傳公式模擬塗料和下層基材的位移和應力情形，雷射光函數則以指數函數表示，並藉圓柱座標系統討論相關問題，熱傳導力學使用 Beer-Lambert 律並忽略熱擴散，應力和位移場將隨溫度變化而產生變化。

另一方面，Hsueh (2000) 曾以不同寬度之條狀膠膜模型討論附著力模式和鍵結破壞 (debond) 能量，由應變能量釋放率 (strain energy release rate, G) 的變化性討論破壞性。研究發現：當膠膜條寬度甚小時所對應值若為 G_b ，則 G/G_b 將隨 E_s/E_f 、 σ_a/σ_b 和 l/t 改變而產生變化，其中 E_s ：基材楊氏係數， E_f ：膠膜楊氏係數， σ_a 、 σ_b 分別表作用在基材之側向應力和作用在膠膜上的雙向殘留應力， l 和 t 分別為膠膜的 1/2 寬度和厚度。同時，Hsueh and Yanaka

(2003) 亦利用三維解析模式建構不同厚度的 SiO_x 膠膜和聚乙烯化合物間的應力分佈情況，模擬裂縫之發生狀況，裂縫和膠膜關係則由破壞強度和能量方式分析，研究指出能量要則較強度要則更接近於所量測的裂縫密度和應變關係。Hsueh and Miranda (2003) 另建構雙層陶瓷塗料破壞性的解析解，研究發現：當最大撓曲拉力發生時，在作用點下方介面處會發生側向裂縫，分析模式係以撓曲版和彈性基礎方式建立。該項模式特別適用於牙科齒模，分析並經試驗和有限元素之數值分析印證。

賴泳次 (2002) 曾針對不同材料性質與交互作用力之奈米滑動磨潤性質進行研究，藉分子靜力學，利用最小位能原理、非線性有限元素法中的位移控制法和迭代分析討論奈米材的磨潤性質，分析滑動體與平板材質在無作用力、吸引力、斥力影響下，改變 Morse 潛能函數中的凝聚能量 (cohesion energy) 所產生之摩擦影響。

另根據 Chen 等人 (2003) 研究顯示，奈米矽土樹脂複合材中之矽土將使塗料和基材的界面接觸更為完整；但由於矽土將均勻地分佈在複合材中，其含量增加勢將減少聚合材表面和界面糙度，並降低附著強度。故複合材製作中，奈米矽土的含量必須加以控制。

2-3-3 試驗方法與解讀方式

常見之定量附著試驗包括拉拔 (pull-off)、剝離 (peel)、刮痕 (scratch)、擠壓 (indentation)、水泡 (blister) 等試驗，由於不同試驗之應力狀態與受力機制不同，故並無統一理論模式可資運用以分析其實驗數據。而根據本研究所蒐集資料，相關試驗可分為破壞能量與強度方式解讀。以破壞能量方式解讀膠膜基材之鍵結破壞能量 (debond energy) 者可包括：四點彎折試驗 (four-point bending bending)、微片 (micro-strip)、邊緣剝層 (edge delamination) 等試驗。在四點彎折試驗中，如圖 2-5(a) 所示，薄膜與基材之

擴散鍵結，需將薄膜由兩塊基材夾在中心，並且在上部基材切割一凹口，以便在施以四點彎折時，提供一初始界面破裂點。在微片試驗中，如圖 2-5(b)所示，薄膜被製成窄的細長片，在其上方接著一含有殘留張應力之面層材料，並提供驅使力量使得薄膜/基材界面產生鍵結破壞 (debonding)，而其破壞能量可由致使界面破壞之面層臨界厚度獲得。在邊緣剝層試驗中，如圖 2-5(c)所示，薄膜需蝕刻一圓孔，然後將試片冷卻至室溫以提供一驅使力量產生鍵結破壞，此破壞環會沿著圓孔呈放射狀，Baggchi (1994) 曾利用有限元素法，討論該材料破壞能量 Γ (debond energy, G) 隨破壞環半徑以及冷卻溫度變化之關係。

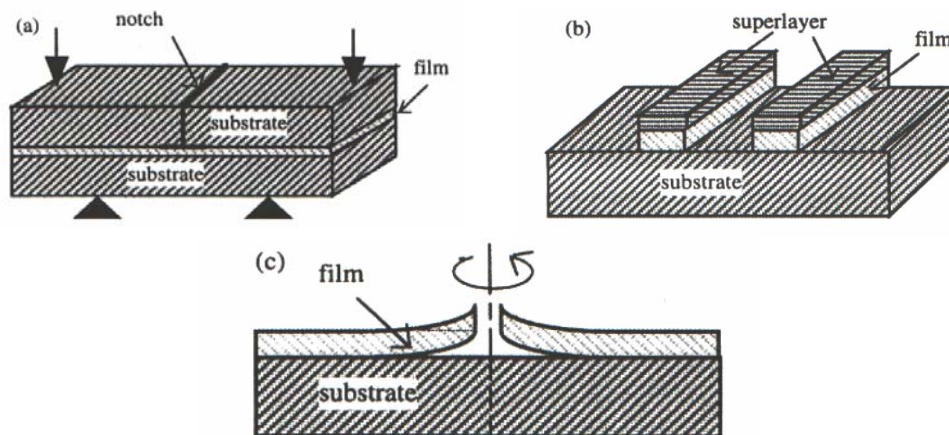


圖 2-5 (a) 四點彎折；(b) 微片試驗；(c) 邊緣剝層

此外，以測定附著強度值為主之試驗可包括：黏附試驗機 (adherometer)、扭轉黏附試驗法 (torque spanner method) 及拉拔黏附試驗 (pull off method) 等。黏附試驗機測定原理為測定象牙刀從塗物面剝離塗膜所產生的阻力，其示意圖如圖 2-6 所示。此法所測出結果為塗膜的刮離阻力，而不是真正的黏附強度，由於各種相關因素極為複雜，用此法可避免拉伸阻力，與基板的磨擦、剝離寬度等因素影響，但無法避免塗膜塑性阻力，

機械附著所引起的塗膜剪斷因素也許有所影響，本試驗操作簡單，適合做塗膜附著力強度的比較，也能測定塗層間黏附強度。

拉拔黏附試驗主要是在二支圓桿間夾住塗料，硬化後拉開的方法。這種測定法，機構簡單，測定值的物理意義也明確。不過由於塗料通常含有溶劑，實際上不是那麼簡單，一般常用的拉拔黏附測定法係採用英國油漆研究協會開發的方法。如圖 2-7 所示，把塗裝試驗片用接著劑黏著於圓桿，用適當工具拉動桿和試驗片，溢出的接著劑則預先在塗膜上做缺口，使剝離面積和桿底面積相等。當然，桿與接著劑之間，或接著劑與塗膜之間的黏著力是不被視為塗膜的黏附強度的。此法之特點為其物理意義明確，但對於塗膜，塗膜與被塗物之間的界面破壞和塗膜的凝聚破壞無法釐清，數據的解析並未簡易。

扭轉黏附試驗法主要是將塗裝試驗片黏著於接著桿，拉開即可測出剪斷附著強度，另外在拉開黏附試片時，將桿扭轉亦可測出剪斷附著強度，示意圖形如圖 2-8。吾人可在塗裝試驗片表面用接著劑固定鋼製或不銹鋼製圓桿，以扳手扭轉圓桿，依破壞時的扭力計算剪斷附著強度，此法即稱為扭力法。桿斷面任意一點之純剪斷附著強度可由下式計算。

$$T/I_p = f_s / r \quad (2-1)$$

上式中，T 表示扭力， I_p 為斷面慣性矩， f_s 為剪斷應力，r 為半徑。此法特點為物理意義明確，操作簡單且可在現場測定，但破壞並非純剪斷力，多少帶著剝離因素，破壞部分的解析稍有困難，且欲維持固定負荷速度並不容易。

上述定量的附著試驗可針對特定材料和環境狀態而施做，同時亦可考慮不同因素對塗膜和基材附著機制的影響。此外，一般常見的定性附著破壞試驗為百格試驗法與 X 切割黏帶法 (CNS10757)，本研究定性之附著性試驗內容詳見附錄 A。

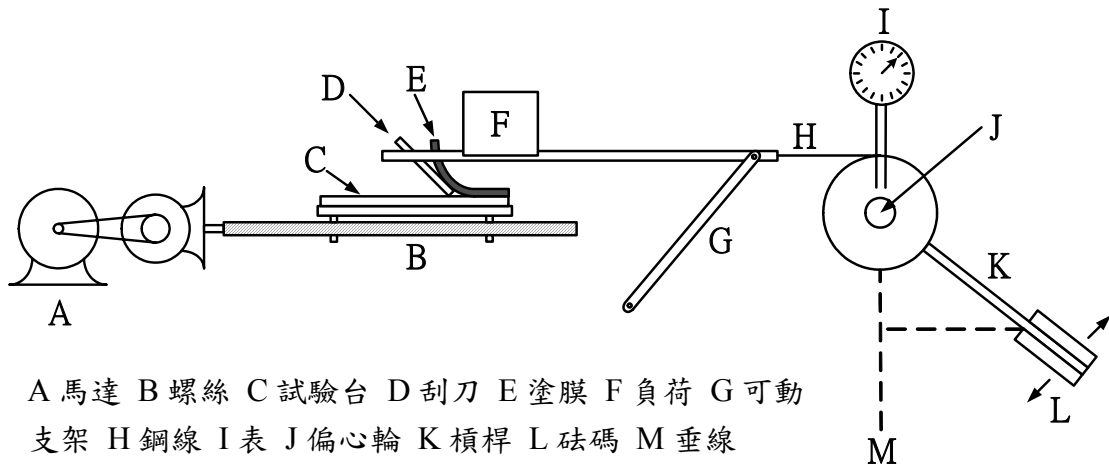


圖 2-6 黏附試驗機

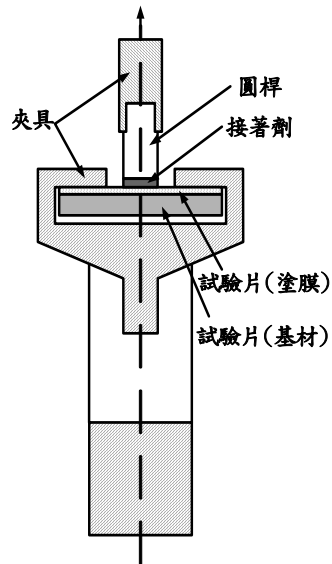


圖 2-7 拉拔法

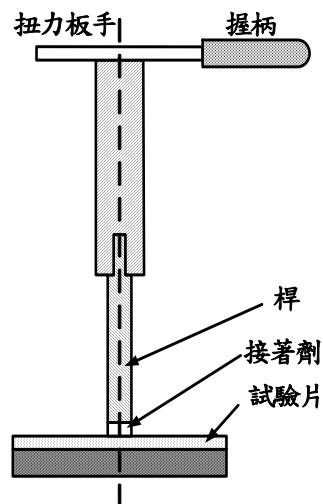


圖 2-8 扭力法

第三章 材料研發及界面性質探討

3-1 環保型水性奈米塗料之研製

由於人們生活水平的提高及環保意識的增強，塗料已漸漸用水性塗料取代溶劑型塗料，其原因係由於溶劑型塗料所含的有毒揮發性有機物 VOC (volatile organic compounds)，不僅嚴重污染環境且對人體健康產生極大的危害。反之，水性塗料係使用水當稀釋溶劑，使樹脂在水中均勻分散及懸浮。使用水當塗料的溶劑不僅不會產生危險且水揮發到空氣中也不會污染環境，安全又不會危害人的健康。另外根據環保標章規格標準（85 環署管字第 31070 號函），水性塗料須符合下列規範：1.水性塗料不得含有甲醛及鹵素溶劑，水性塗料中芳香族碳氫化合物含量不得超過 1%；2.水性塗料中不得含有汞、鉛、鎘、六價鉻、砷及鎘等重金屬，且不得使用三酚基錫 (TPT) 與三丁基錫 (TBT)。水性塗料組成物中雜質或污染物產生之上述重金屬總量不得超過 0.1%；3.產品之閃火點 (flash point) 需不低於 61°C；4.水性塗料中揮發性有機化合物 (沸點不超過 250°C) 含量不得超過 100g/L。但是水性塗料存在自身的缺點，使其無法被廣泛使用如懸浮穩定性差，觸變性差，不耐老化，表面粗糙度高，防紫外線能力差，使其易褪色且防銹及防腐蝕性能差；另外，在市場的競爭下，水性塗料在一些新功能的提升包括抗菌、抗污及耐洗刷性均較溶劑型塗料差。因此，如何有效解決水性塗料上述諸缺點及增加市場機能之功能，對水性塗料是否可廣泛用於建築及裝修是一重要關鍵。奈米材料由於具有巨大的表面效應，小尺寸效應，量子尺寸效應及宏觀量子效應，若將其用於水性塗料中調製成奈米塗料，除了有機會可改善上述諸缺點外，亦可提升水性塗料之市場需求性能。

所謂奈米塗料可分為兩大類：1.奈米改性塗料—將特殊功能如抗紫外線

之奈米顆粒加入塗料中，等對現有塗料進行改性；2.奈料結構塗料—將有機塗料的組成份尺寸給予奈米化，但此法之製造成本較高。但若要使較低製造成本之奈米改性水性塗料獲得廣泛應用，下列的關鍵問題需能有效解決之：由於奈米顆粒係處於熱力學不穩定狀態，其性質往往是屬於親水性及強極性，因此在有機塗料中難以均勻分散，進而和基材間產生較差結合力造成界面缺陷，因而導致塗料性質下降；另外，奈米顆粒在塗料中的分散時最重要的不是暫時的均勻分散，而是長期的分散以防止奈米顆粒在塗料中再次產生沈降及凝聚；塗膜性質由於奈米顆粒團聚的結果造成不均質化，如抗老化、防水性、耐刷洗性、自淨、抗污、抗菌等功能。因為奈米顆粒在有機塗料的分散性不佳，使其無法形成緻密的奈米塗膜，所以在紫外線長時間照射下，沒有奈米顆粒處之有機塗料，因為光-氧及熱-氧的降解下，使這些有機塗料產生老化，尤其係用戶外塗料者，若此，這些沒有奈米顆粒的塗膜中較有奈米顆粒處，易失去光澤、變色、粉化及剝落等破壞。進而易使水氣從粉化及剝落處進行質傳及滲透而失掉其防水之功能者。奈米塗料俱應有的功能及效益，常會加入過量的奈料顆粒，但加入過量奈料顆粒，不僅成本升高且奈料顆粒的比表面積很大，易造成奈料材料與基材無法形成良好鍵結，且塗膜的光澤、機械性質、防水及防腐蝕等性能均會下降。

有鑑於此，本研究之目的旨在提供一種製備水性奈米塗料之方法，其原理係在奈米顆粒表面進行改性，由於奈米顆粒比表面積大，表面能高，處於熱力學不穩定性狀態；另外，奈米顆粒往往俱親水疏油之強極性，在有機介質中很難均勻分散，與基材間不易形成良好的鍵結，因而造成界面缺陷，導致材料性能下降，因此須進行改性。奈米顆粒表面的改性，其主要目的包括：(1)改善奈米顆粒在有機介質之分散性；(2)提高奈米顆粒表面的活性；(3)使奈米顆粒表面產生新的物理，化學與機械性能；(4)改善奈米顆粒與介質之界面相容性。奈米顆粒表面改性的可能方法包括：(1)表面覆蓋修飾，利用表

面活性劑使高分子等新物質披覆在奈米顆粒表面上；(2)局部化學修飾，利用化學反應賦予奈米顆粒表面新的官能基，使其增加新的功能；(3)機械化學修飾，使用粉碎，研磨等方法以增加奈米顆粒表面的活性；(4)外膜層修飾，在奈米顆粒表面包上一層其他物質的膜，使奈米顆粒表面改性；(5)高能量表面修飾，利用電暈放電，紫外線對奈米顆粒進行表面改性；本研究係使用第二種方法，進行奈米矽氧顆粒之表面改性。此法主要利用表面化學方法如將有機分子如矽烷偶合劑，鈦酸酯偶合劑，鋁酸偶合劑，有機矽偶合劑及酸脂肪酸等官能基在無機顆粒(SiO_x)表面吸附或進行化學反應。此種奈米顆粒表面改性的影響參數如下：(1)奈米顆粒之表面性質，如表面官能基的種類，表面酸鹼性，水份含量，比表面積等，其中表面官能基的種類，會影響有機表面分子與無機奈米顆粒表面作用力強弱，能與有機表面改性分子中極性官能基產生化學鍵或化學吸附的無機奈米顆粒表面，表面改性分子在奈米顆粒表面的包覆較牢固。奈米顆粒表面吸附的水含量也對顆粒與某些有機改性分子的作用產生影響。另外，奈米顆粒的比表面積越大，改性劑用量須越大，因為披覆面積較大所致。(2)表面改性劑的種類，用法和用量，一般而言，在開始時，隨著用量增加，粉體表面的披覆量增加，但隨之即趨緩到一定量，表面披覆量不再增加，因此，表面改性劑用量不必多。(3)操作條件—為了要得到良好的表面化學改性，一定的反應時間和反應溫度是必要的。選擇溫度範圍須考慮表面改性劑對溫度的敏感性，以防止表面改性劑因溫度過高而產生熱解聚，但溫度太低不僅反應時間較長，而且披覆性低。本研究擬開發製備之水性奈米塗料為奈米矽氧顆粒塗料，以下說明其製備過程。

3-1-1 奈米矽氧顆粒塗料

本研究奈米矽氧顆粒之表面改性係於奈米顆粒表面形成一低表面能之自我組裝單分子層 (self-assembly monolayer)，由是構成之塗料使奈米顆粒均勻地分散在該奈米塗料塗膜上，藉此增進塗料之自潔性、防霉、防藻、防水、耐刷洗、耐候性及抗老化等特性。將奈米顆粒與自我組裝單分子層接枝後，已形成低表面能 (surface energy) 之塗膜，再進一步與有機塗料混練、聚合、或共聚合等方式形成水性奈米塗料。

茲將本研究之水性奈米塗料製法步驟敘述如下：

1. 採用可有效屏蔽不同波長紫外光之奈米顆粒如 SiO_x ， TiO_2 ， ZnO 及 Fe_2O_3 等作為本研究塗料之奈米顆粒。採用這些奈米顆粒之原因如下： SiO_x 表面存在大量不飽和懸鍵及不同鍵合狀態之羥基分子層，且表面欠氧而偏離了穩定的矽氧結構，如利用其超強的表面活性，將奈米顆粒 SiO_x 加進塗料，且均勻分散其中，易和有機塗料之鍵結。另外，奈米 SiO_x 存有藍移現象，對紫外線及對中波長紫外線反射率達 85% 且光學反射譜重複性好，可減少對有害紫外線之吸收以達到紫外線屏蔽作用，大大提高塗料的抗老化性能。另外，奈米 SiO_x 具有小尺寸效應使其產生滲透作用，在塗膜界面易形成緻密的奈米塗膜，大大改善塗料之耐洗刷性和塗膜的表面自淨性。另外，奈米 SiO_x 具有空間的網狀結構，表面存在大量不飽和鍵結和不同鍵合狀態的羥基，可與塗料產生良好的親合性，以改善塗料的懸浮穩定性。對奈米 TiO_2 顆粒而言，在長波長紫外線下，利用散射作用及在短波長紫外線下利用吸收作用，能有效達到紫外線下屏蔽作用下；對 280nm~400nm ZnO 顆粒，吸收紫外線下能力下強；將 10~15nm Fe_2O_3 加入塗料中能保持良好透明性及抗紫外線。
2. 將奈米顆粒表面化性質改變以增加顆粒表面鍵合較高密度的羥基 (hydroxy)，將奈米顆粒表面先進行羥基化 (hydroxylation) 處理見圖 3-1，再將表面具高密度羥基的奈米顆粒，置於密閉容器中。利用化學氣相反應

法將具低表面能之自我組裝單分子通入密閉容器內與奈米顆粒表面之羥基進行氣相反應（例如脫鹵化氫或置換反應），進而使奈米顆粒表面形成或接上低表面能之自我組裝單分子層，由於係通入氣相自我組裝分子於密閉容器內部，可以有效將團聚之奈米顆粒打散，同時可以在奈米顆粒表面形成均勻的自我組裝分子，初步將奈米顆粒予以改質。茲舉矽氧化物 (SiO_x) 與十三氟化-1, 1, 2, 2-四氫辛基三氯化矽烷 (tridecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydrooctyl trichlorosilane ; F13-TCS) 之自我組裝分子反應為例：

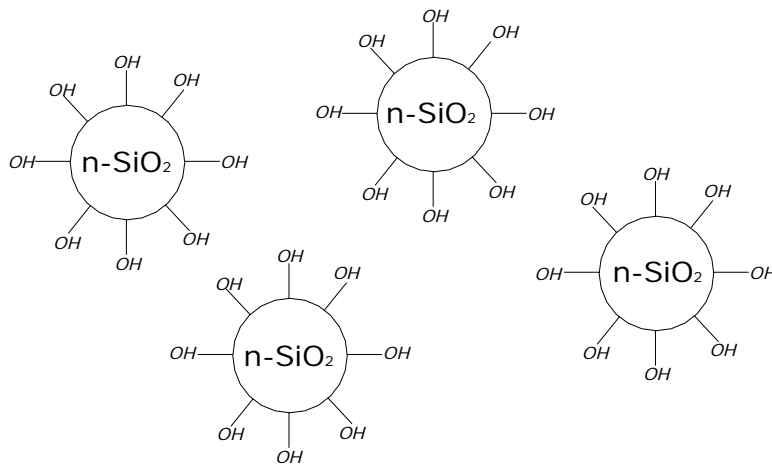


圖 3-1 奈米 SiO_x 顆粒表面之活化處理

矽氧化物之羥基上之氫與矽烷上之氯反應，脫去氯化氫 (HCl) 後，及在矽氧化物 (SiO_x) 之表面上形成該低表面能之自我組裝單分子層見圖 3-2。奈米 SiO_x 顆粒未活化前之 AFM 觀察見圖 3-3；奈米 SiO_x 顆粒 SAM 後之 AFM 觀察見圖 3-4。比較圖 3-3 與圖 3-4，SAM 分布在奈米 SiO_x 顆粒表面。由於 SiO_x 表面之自我組裝分子層與鄰近 SiO_x 表面之自我組裝分子層彼此間產生排斥力，其排斥力大於吸引力，故可使 SiO_x 均勻地分散而不會團聚 (agglomeration)，然後再與有機塗料混練、聚合等以製成本研究之水性塗料。

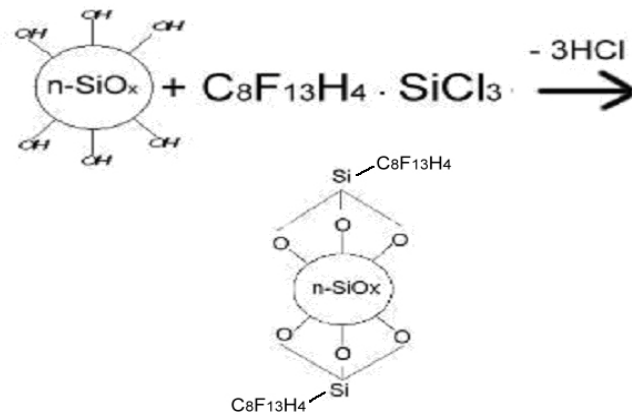


圖 3-2 自我組裝分子 tridecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydrooctyl trichlorosilane ; F13-TCS 與奈米顆粒表面 OH 基之置換反應

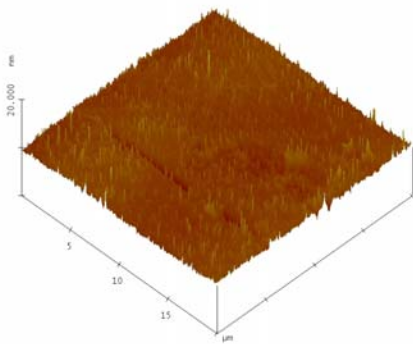


圖 3-3 奈米 SiO_x 顆粒 SAM 前之觀察

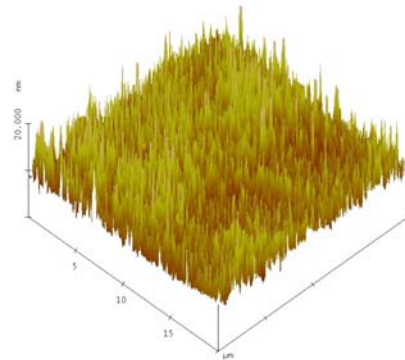


圖 3-4 奈米 SiO_x 顆粒 SAM 後之 AFM 觀察

可用之自我組裝單分子層之材料可選自以下所述之鹵化矽烷，例如：

十三氟化-1, 1, 2, 2-四氫辛基三氯化矽烷

[tridecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydrooctyl trichlorosilane ; F13-TCS] ;

十八烷基三氯化矽烷[octadecyltrichlorosilane , (OTS)] ;

烷基氯化矽烷[Alkylchlorosilanes] ;

丙基三氯化矽烷[Propyltrichlorosilane , (PTCS)] ;

3, 3, 3-三氟化丙基三氯化矽烷

[3, 3, 3-trifluoropropyl trichlorosilane , (FPTCS)] ;

二甲基二氯化矽烷[dimethyldichlorosilane , (DDMS)] ;

十七氟化-1, 1, 2, 2-四氫基三氯矽烷

[heptadecafluoro-1, 1, 2, 2-tetrahydrodecyltrichlorosilane, (FDTTS)];

以及其他氟化矽烷等等。

本研究之實驗例 1 如下：

選擇矽氧化物 (SiO_x , $x=1.2\sim 1.6$) 奈米顆粒，其比表面積約 226 ± 60 (m^2/g)，粒徑約 $80\pm 10\text{nm}$ ，置於 20% H_2O_2 (雙氧水) 水溶液中，進行 SiO_x 之羥基化 (hydroxylation) 反應。將羥基化處理後之奈米顆粒加予乾燥之，並使用 FTIR 定量積分求取奈米顆粒表面的羥基含量使其達 $5\times 10^{14}\text{OH 基}/\text{cm}^2$ 。

利用毛細管原理將定量液態矽烷浸含於乾燥且團聚之奈米顆粒間，並一同置於一密閉之陪替皿 (petri dish)，且皿下固裝一熱板 (hot plate)。另陪替皿內之反應環境充滿乾燥氮氣及無水狀態。熱板溫度 (如 250°C) 高於矽烷 (如 F13-TCS) 之熔點即可。將 petri 皿與熱板密合，將熱板加熱至矽烷之熔點以上，並加熱使矽烷成為氣態，經由前述之脫氯化氫反應 2 小時，將 SiO_x 表面做化性改質，最後取出 SiO_x ，並用無水的己烷將過量的矽烷清除。最後 SiO_x 表面形成低表面之自我組裝分子層 (即矽烷分子層)。

將上述表面有自我組裝分子層之奈米顆粒與有機塗料在水溶液中均勻混練形成水性奈米塗料，由於奈米顆粒表面已具有自我組裝分子層，藉由奈米顆粒間分子層之靜電排斥作用，使其不會在水性塗料中又團聚在一起，因此，在整個攪拌剪切混練作用下，能有效將奈米顆粒均勻分散於有機塗料中如圖 3-5 所示，與圖 2-2 市售奈米塗料相比較，更顯見本研究奈米顆粒均勻分散性之進步。以能量觀點，不管自我組裝分子層或是有機塗料中之分子鏈常處於低能量捲曲狀態，故攪拌過程自我組裝分子鏈與有機塗料之分子鏈易產生糾結 (entanglement)，而共混合牢靠地以機械鎖定 (mechanical locking) 方式結合在一起，分別見圖 3-6 及圖 3-7。

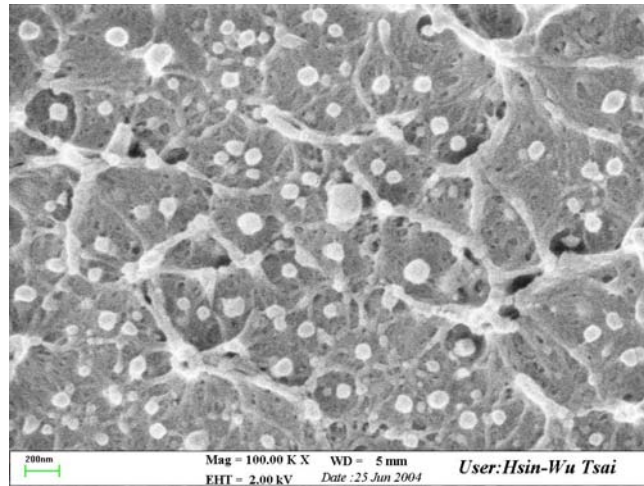


圖 3-5 SiO_x 奈米顆粒於塗膜中之均勻分佈

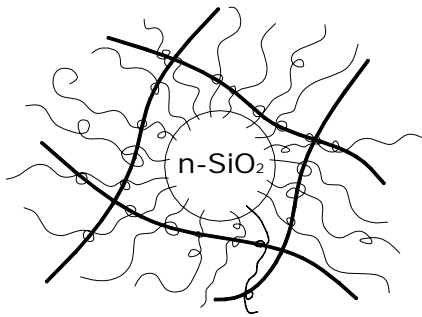


圖 3-6 奈米顆粒表面的 SAM 與塗料
中分子鏈之糾結作用

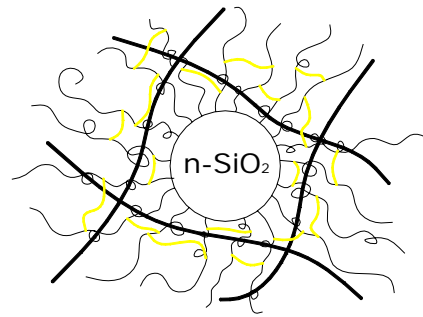


圖 3-7 UV-氧引發 SAM 分子鏈之
交鏈反應

亦可使用現作(in situ)聚合方法，直接將上述具有自我組裝分子層之奈米顆粒分散於有機塗料之單體中，令其一起聚合以形成奈米塗料。

本研究之實驗例 2：

茲將前述 SiO_x 形成有矽烷(F13-TCS)單分子層，依下表所列之重量(%)組

成分，調配本研究之水性壓克力系奈米塗料：

原料	重量(%)
1.水	9.27
2.壓克力系共聚合乳液	57.53
3.奈米矽氧化物(SiO_x ， $x=1.2\sim 1.6$)顆粒 (平均粒徑 $80\pm 10\text{nm}$ ，以接上 F13-TCS 矽烷)	9.80
4.滑石	7.21
5.分散劑	1.81
6.丁基溶纖劑(butyl cellosolve solvent)	7.82
7.二甘醇溶記(carbitol solvent)	0.42
8. 酞酸二丁酯	1.31
9. 重鉻酸鉍 (10%水溶液)	0.48
10. 氫氧化鉍(28%水溶液)	0.33
11.消泡劑	0.26
12.聚乙烯臘	0.62
13.界面活性劑	0.28
14.抗腐蝕抑制劑	2.86
	100%

所得塗料之物性：

1. PH=7.10~8.0

2. 黏度=100~2000mpa.s
3. 外觀：乳白色
4. 殘留單體含量 $\leq 0.5\%$
5. 稀釋穩定性：不分層見圖 3-8。
6. 塗料中之水分要完全消失約需為 6 天，但第一天水解析的重量損失率已達 92%以上，見圖 3-9。因此塗料塗裝一天後，即可再進行下一階段的施工作業，若此在塗膜薄層施工狀態下，在第一層塗料尚未完全乾乾燥下，塗膜會與第二次塗料可達到良好的擴散鍵結，且不會增加施工的時間。

1. 乳白色
2. 攪拌時無硬質、結塊且懸浮性穩定佳、不分層
3. 總固體量45~47(V_f)%
4. PH值=7.0~8.0
5. 黏度=100~2000mpa.s
6. 殘留單體含量 $\leq 0.5\%$



圖 3-8 塗料的物性與外觀

本研究研製完成之水性奈米矽氧顆粒防水塗膜材料試量產 (pilot run)，係以自行架設設備及現有設備製造，故生產設備周邊成本不易從量產條件評估，且於本研究已進行至期末，故替代重鉻酸鉍之其他 PH 值調整劑成本亦未納入評估。本研究之奈米矽氧顆粒防水塗料在原料成本方面，與市售之同系列水性壓克力塗料比較，主要特徵在於本研究水性防水塗料（使用重鉻酸鉍）每公斤約增加 50 至 100 元左右之奈米矽氧顆粒成本。

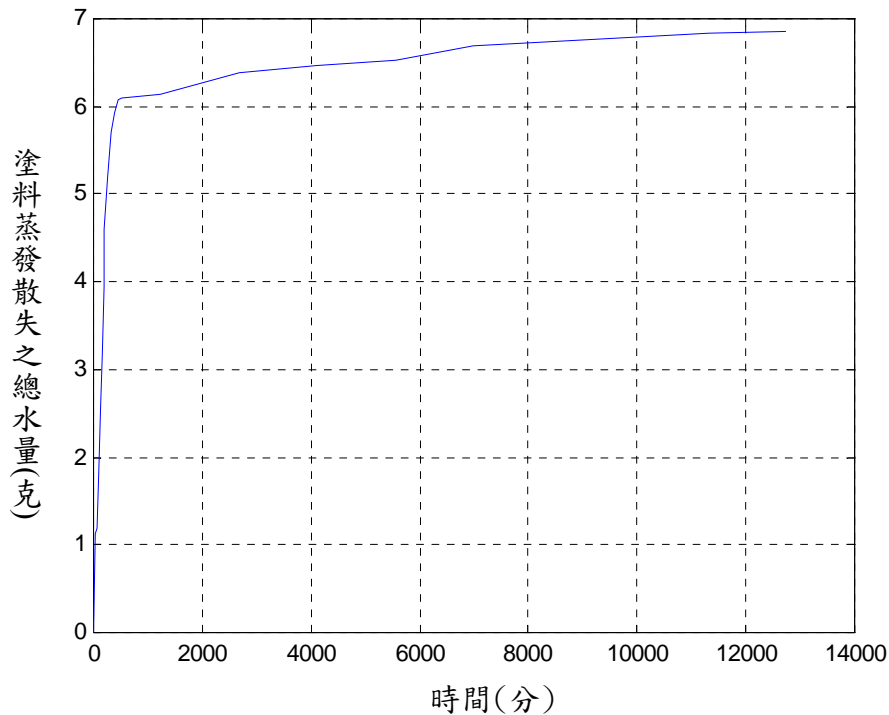


圖 3-9 塗料中溶劑解析與時間之關係圖

將所調配之水性奈米塗料塗佈在基材上(混凝土或鋼材)，當塗料中水蒸發解析及紫外線照射下，奈米顆粒表面之自我組裝分子層因光-氧作用下，分子鏈會彼此產生交聯(crosslinking)共價鍵結在一起。如是，可使奈米顆粒藉由先前自我組裝分子層與有機塗料分子鏈產生糾結後，進一步彼此糾合在一起，因此會使奈米顆粒與有機塗膜之分子鏈緊密結合在一起，在塗膜表面形成一緻密低表面能奈米塗膜且奈米顆粒係均勻分散在此奈米塗膜上，而大大改善塗膜特性。

本研究塗料組成物可包括：乳膠液、懸浮液、乳化液等等親水基底塗料。本研究塗料之物理狀態視聚合物為水溶性或具親水性，使用時可調配成水溶液或水懸浮液等等。可依已知方法摻配適當溶劑、顏料，以多重施工方法塗刷、塗覆之。

3-1-2 奈米塗料施工程序

方法：

可以採用刷塗、滾塗、噴塗等施工方法。

環境：

建議施工氣溫不低於 5°C，不高於 38°C，相對濕度不高於 85%，下雨或惡劣天候前後均應避免施工。

塗料消耗量：

採取薄層多道方式施工，須等前一道塗膜表面乾燥後方可進行下一道塗膜施工，視防水層所需之厚度，施以三次以上塗刷，欲形成 1mm 乾塗膜厚度時塗料用量約為 1m²/kg。

基材表面處理：

施工前清除基材表面之垃圾、油污、浮灰、殘漿，處理已風化的混凝土基材。凡基材有起殼、缺稜角、裂縫及凹凸不平等均應使用水性修補材進行修補及平整，且按規定養護。新的水泥砂漿或混凝土表面需養護一段時間，使基材的含水率低於 10%，且 PH 值小於 10 以後才作塗裝施工。

乾燥時間：

表面乾燥時間約 1 天，但乾燥時間隨溫度和濕度而異。

施工作業：

奈米塗料不需使用底劑，施工前需將塗料攪拌均勻，視施工的難易程度和不同溫度，可適量用清水稀釋以達良好之工作性，但稀釋度不超過 10%。

貯存：

塗料應存放在 5°C 以上陰涼乾燥處，施工後若有殘留塗料需即時密封。

安全事項：

1. 塗料應置於孩童接觸不到之地方。
2. 施工時人員應配戴防護用具。

3. 塗料使用及等待乾燥過程中，需在良好的通風環境。

3-2 奈米塗料與基材界面附著能量模式

本研究考慮蒐集資料應用性，並配合本案規劃試驗及管控進度，將以 Hsueh (2000^a, 2002^b, 2003) 所提供之破壞力學模式為主，評估塗料和混凝土基材附著界面隨溫度變化所可能產生的破壞能量行為。根據其系列研究所示：當膠膜應變能釋放率 (strain energy release rate, G) 等於或超過其破壞能量 (debond energy, Γ) 時，膠材即產生附著性破壞。根據 Hsueh (2002) 所建議之薄膜/基材系統推導公式，膠膜材料之應變能量釋放率 (G) 可由公式(3-1) 表示：

$$G = \frac{t}{4\ell} \int_{-\ell}^{\ell} (\varepsilon_y \sigma_y + \varepsilon_z \sigma_z) dy \quad (3-1)$$

其中， σ_y 及 σ_z 分別表示薄膜沿寬度及長度方向之應力分佈情況， ε_y 及 ε_z 分別為薄膜中與應力相關之彈性應變， ℓ 為薄膜寬度之一半， t 為薄膜厚度，圖 3-10 顯示膠膜與基材之附著情形， z 維度大於 x 及 y 維度。上式中，

$$\sigma_y = \left[\frac{\sigma_b}{1 + \frac{t(1-\nu_f\nu_s)E_f}{s(1-\nu_f^2)E_s}} \right] \cdot \left[1 - \frac{\cosh(\beta y)}{\cosh(\beta \ell)} \right] \quad (3-2)$$

$$\sigma_z = \frac{(1-\nu_f)(1+\nu_s)\sigma_b + (\nu_f - \nu_s)\sigma_y}{1-\nu_f\nu_s + \frac{t(1-\nu_s^2)E_f}{sE_s}} \quad (3-3)$$

$$\varepsilon_y = (\sigma_y - \nu_f \sigma_z) / E_f \quad (3-4)$$

$$\varepsilon_z = (\sigma_z - \nu_f \sigma_y) / E_f \quad (3-5)$$

其中， E_f 及 E_s 分別為薄膜及基材之楊氏模數， ν_f 及 ν_s 分別為其對應之柏松比， ℓ 、 t 及 s 為試材之尺寸維度，可藉量測而得， E_f 、 E_s 、 ν_f 及 ν_s 可藉由材料基本物性試驗求得，或是給定合理的假設值。

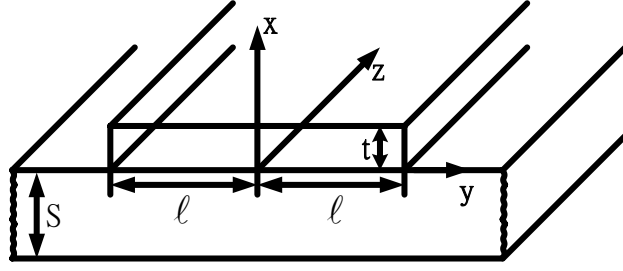


圖 3-10 薄膜/基材之幾何配置圖

此外 β 為參數， σ_b 為薄膜中雙軸向之殘留應力 (biaxial residual stress)，對應之公式分別表示如下：

$$\beta = \left\{ \frac{3}{2st(1+\nu_s)} [(1-\nu_f^2)E_s / (1-\nu_f\nu_s)E_f + t/s] \right\}^{1/2} \quad (3-6)$$

$$\sigma_b = -E_f \Delta\varepsilon / (1-\nu_f) \quad (3-7)$$

根據 Hsueh (2002)，雙軸向殘留應力 σ_b 主要導因於差應變 (mismatch strain, $\Delta\varepsilon$)，而 $\Delta\varepsilon$ 可由 Hsueh (2002) 所建議之公式表示，如下示

$$\Delta\varepsilon = \frac{s^2(sE_s + 4tE_f)}{6rt(s+t)E_f} \quad (3-8)$$

公式(3-8)中之 r 為曲率半徑，根據 Hsueh (2002) 建議，曲率半徑 r 可藉由複合版變形之推導而得，寫為：

$$\frac{1}{r} = \sum_{i=1}^n \frac{6E_f t_f (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T}{E_s t_s^2} \quad (3-9)$$

上式中， α_f 及 α_s 分別為薄膜及基材之膨脹係數 (coefficients of thermal expansion, CTE)， ΔT 為溫度改變量。由於上式適用於多層薄膜系統，而吾人所使用之系統僅含基材及一層薄膜，故可將公式(3-9)簡化如下：

$$\frac{1}{r} = \frac{6E_f t (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T}{E_s s} \quad (3-10)$$

經由以上計算，即可求得膠膜材料在溫度變化狀況下所產生的應變能量釋放率 (G)，若假設 $\nu_f \cong \nu_s$ 且 t 遠大於 s ，則 G 之簡化公式可寫為：

$$G = \frac{t\sigma_b^2}{E_f} \left\{ (1-\nu_f) \times \left(1 - \frac{\tanh(\beta\ell)}{\beta\ell} \right) + \frac{\exp(2\beta\ell) - \exp(-2\beta\ell) + 4\beta\ell}{4\beta\ell[\exp(2\beta\ell) + \exp(-2\beta\ell) + 2]} \right\} \quad (3-11)$$

此外，Hsueh(2003^b)亦建議使用薄膜破裂能量準則(energy criterion for film cracking)計算薄膜破裂能量 Γ ，考慮含塗料之基材試片，其破裂能量 Γ 公式如下：

$$\Gamma = \frac{E_f}{2\beta(1-\nu_f)(1-\nu_f^2)^2} \times \left[-\frac{\Delta\varepsilon}{1 + \frac{tE_f}{sE_s}} \right]^2 \times \left[P_1 R_1 + P_2 R_2 \left(1 + \frac{tE_f}{sE_s} \right) \right] \quad (3-12)$$

$$\text{其中 } P_1 = (1+\nu_f)(1+\nu_f^2) \quad (3-13)$$

$$P_2 = -2\nu_f(1+\nu_f)(1-\nu_f^2) \quad (3-14)$$

$$R_1 = 4 \tanh(\beta\ell/2) - \frac{\exp(\beta\ell) - \exp(-\beta\ell) + 2\beta\ell}{\exp(\beta\ell) + \exp(-\beta\ell) + 2} - 2 \tanh(\beta\ell) + \frac{1}{2} \frac{\exp(2\beta\ell) - \exp(-2\beta\ell) + 4\beta\ell}{\exp(2\beta\ell) + \exp(-2\beta\ell) + 2} \quad (3-15)$$

$$R_2 = 2 \tanh(\beta\ell/2) - \tanh(\beta\ell) \quad (3-16)$$

綜合以上所述，吾人可藉公式(3-11)及公式(3-12)分別計算出應變能量釋放率(G)以及破裂能量(Γ)，檢驗其附著破壞程度。

3-3 模式參數分析

本節謹就研究所規劃之塗料與試片附著性進行數值模擬，並以前節之能量模式討論各項參數影響。相關之參數基值選取如下：

溫度改變量：降低攝氏 10 度

塗膜厚度(t)：1 mm ； 塗膜寬度(2 ℓ)：10 mm ； 基材厚度(s)：40 mm

塗膜楊氏模數(E_f)：2524kg/cm²

基材楊氏模數(E_s)：30000kg/cm²

塗膜柏松比(ν_f)：0.25 ； 基材柏松比(ν_s)：0.15

塗膜膨脹係數(α_f) : 0.00008 mm/°C

基材膨脹係數(α_s) : 0.000012 mm/°C

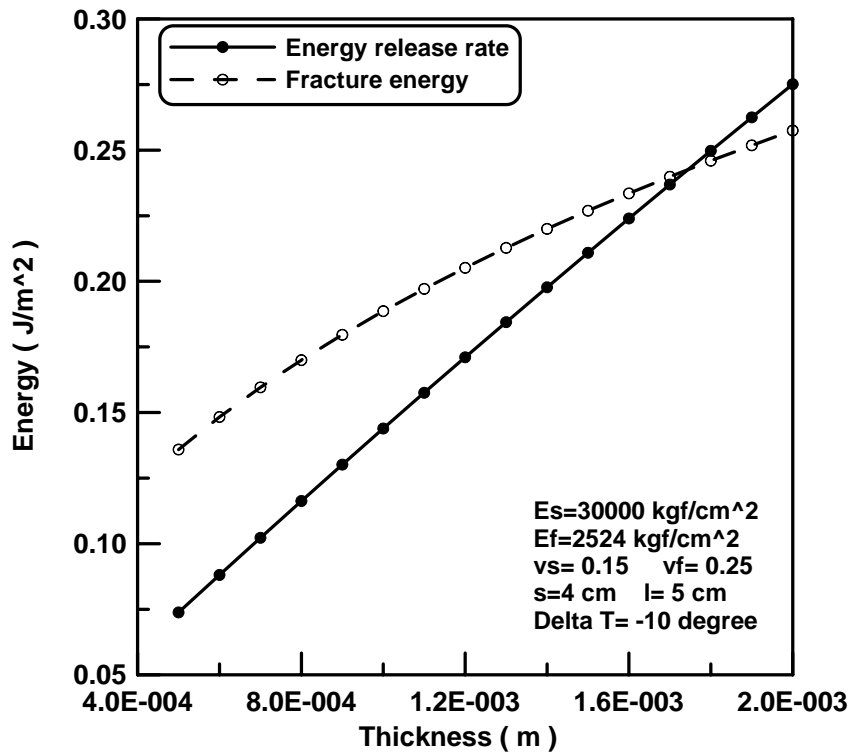


圖 3-11 奈米矽氧顆粒塗料之塗膜厚度對附著性之影響

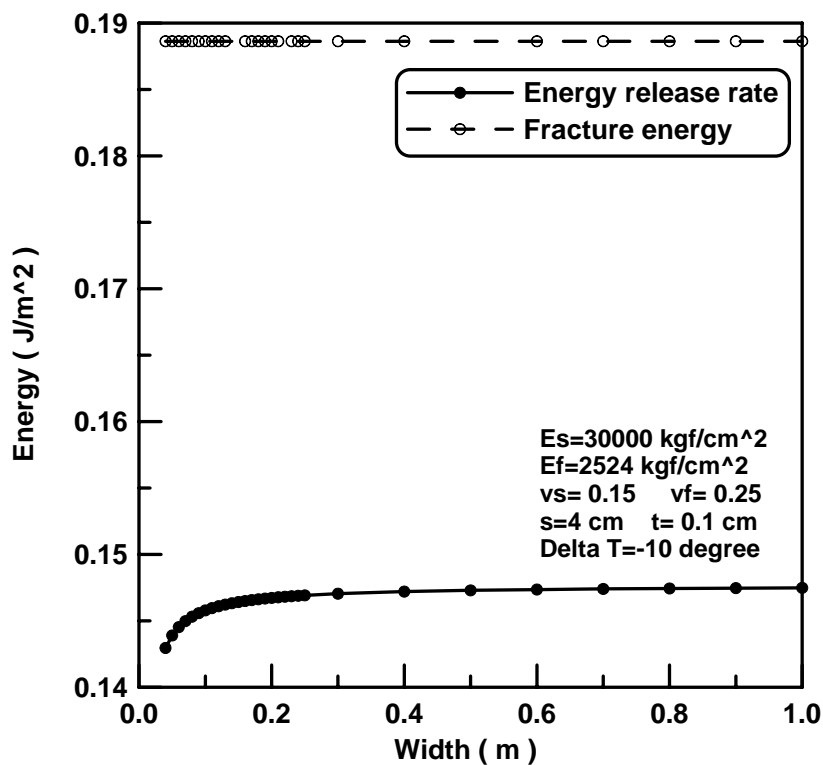


圖 3-12 奈米矽氧顆粒塗料之塗膜寬度(2l)對附著性之影響

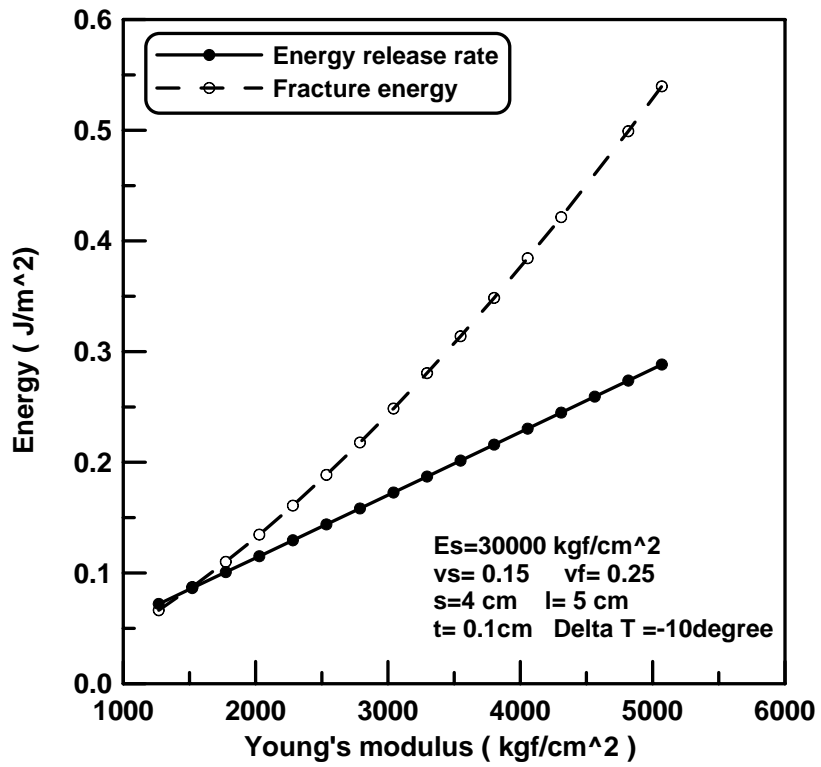


圖 3-13 奈米矽氧顆粒塗料之楊氏模數(E_f)對附著性之影響

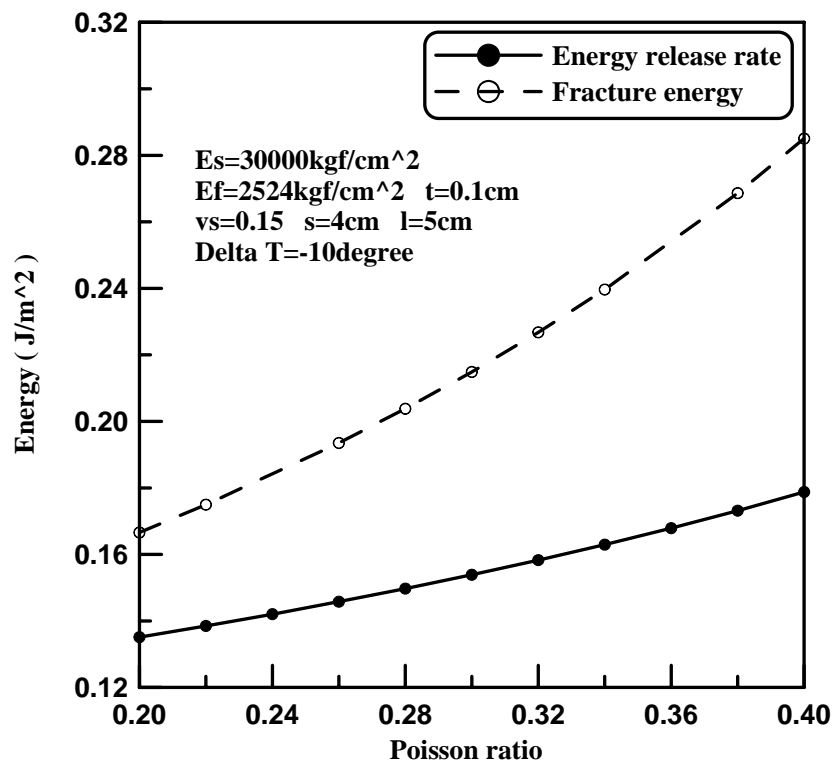


圖 3-14 奈米矽氧顆粒塗料之柏松比(ν_f)對附著性之影響

如圖 3-11 所示，當薄膜的厚度增加，G 值將呈穩定增加，而 Γ 值增加趨緩，當到達一定厚度時，薄膜即可能發生附著性破壞，研究發現在本研究相關參數條件之下，塗膜厚度接近於 1.8 mm 時，其附著破壞開始發生。圖 3-12 所示，薄膜寬度之影響甚微， Γ 值皆大於 G 值，表示在相關厚度狀態下，塗膜之附著破壞將不致發生。圖 3-13 所示，塗膜的楊氏模數愈大，破壞則愈不易產生。圖 3-14 所示，柏松比影響塗膜之附著性不大。綜觀以上四圖可知，塗膜厚度和其起始楊氏模數對附著破壞之影響最為明顯，當塗膜厚度增加時，其應變能釋放速率將逐漸接近破壞能量，進而發生破壞。同時，楊氏模數值愈大表示材料愈堅硬，在此狀況下，薄膜材料不易發生附著破壞。

以上觀察，係僅針對其中一項參數之變化而討論，但由於塗料材料具粘滯性，故溫度變化對於楊氏模數，柏松比、膨脹係數等參數均將造成影響，進而改變觀察結果。

第四章 材料測試計畫

4-1 國內外相關試驗規範

市售之建築物屋頂及外牆防水塗膜材料種類繁多，各有其宣稱之功能性質，國內外廠商產品出廠檢驗報告內容亦琳琅滿目，檢驗方法不盡相同。本研究針對水溶性之高分子防水塗料，回顧國內外材料試驗規範，歸納建築物屋頂及外牆防水塗料主要功能性質及相關試驗規範編號如下：

■ 水氣滲透性：

ASTM D1653-93

Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films.

ASTM E96-95

Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

■ 透水性：

ASTM E96-95

Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.

■ 吸水率：

ASTM D570

Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.

■ 耐鹼性、耐酸性：

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

■ 耐洗刷性：

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

■ 耐光性、耐候性與加速耐候性：

ASTM G53-96

Standard Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus
(Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials.

CNS 11607

塗料一般檢驗法（有關塗膜之長期耐久性之試驗法）

■ 粉化度：

ASTM G53-96

Standard Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus
(Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials.

CNS 11607

塗料一般檢驗法（有關塗膜之長期耐久性之試驗法）

■ 黃化度：

ASTM E313-73

Standard Test Method for Indexes of Whiteness and Yellowness of
Near-White, Opaque Materials.

ASTM G53-96

Standard Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus
(Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials.

CNS 11607

塗料一般檢驗法（有關塗膜之長期耐久性之試驗法）

■ 耐沾污性：

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

■ 耐冷熱循環性（五次循環）：

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

■ 機械性質（60⁰C）：

ASTM D412

Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers-Tension.

ASTM D1004

Standard Test Method for Initial Tear Resistance of Plastic Film and Sheeting.

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

CNS 8645

建築防水用塗膜材料檢驗法

■ 硬度：

ASTM D2240

Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness.

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

■ 附著性與附著強度：

ASTM D3359

Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

ASTM D4541

Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

CNS 9007

塗料一般檢驗法（取樣及檢驗一般條件）

■ 耐磨耗性：

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

CNS 10785

建築材料及建築組件磨耗試驗法（研磨紙法）

■ 擠壓值（Erichsen）

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

■ 阻抗：

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

CNS 11607

塗料一般檢驗法（有關塗膜之長期耐久性之試驗法）

■ 耐鹽水性：

ASTM B117

Standard Practice for Operating Salt (Fog) Apparatus.

CNS 11607

塗料一般檢驗法（有關塗膜之長期耐久性之試驗法）

■ 耐濕性：

ASTM D2247

Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity.

CNS 11607

塗料一般檢驗法（有關塗膜之長期耐久性之試驗法）

■ 柔軟性：

ASTM D146

Standard Test Methods for Sampling and Testing Bitumen-Saturated Felts and Woven Fabrics for Roofing and Waterproofing.

■ 抗貫穿力：

ASTM E154

Standard Test Methods for Water Vapor Retarders Used in Contact with Earth Under Concrete Slabs, on Walls, or as Ground Cover.

■ 耐屈曲性：

CNS 10757

塗料一般檢驗法（有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法）

CNS 9007

塗料一般檢驗法（取樣及檢驗一般條件）

4-2 塗料基本性質與耐候性測試

建築物屋頂及外牆防水塗膜材料所需具備之品質機能隨基材種類、塗裝方法、環境條件而有所不同，上小節歸納防水塗料檢測之功能性質繁多，主要如：水氣滲透性、透水性、耐濕性、吸水率、耐酸、鹼性、耐洗刷性、耐光性、耐候性、粉化度、黃化度、耐沾污性、耐冷熱循環性（五次冷熱循環）、機械性質（抗拉強度、伸長率、撕裂強度、加熱伸縮、抗張積）、硬度、耐衝擊性、附著性與附著強度、耐磨耗性、擠壓值、阻抗、鹽水噴霧試驗、柔軟性、抗貫穿性、耐屈曲性等特性檢測項目。由於國內外檢驗方法繁多且不盡相同，在有限人力、物力及時間限制條件下，本研究擬針對水溶性之高分子防水塗料，選擇主要功能性質試驗項目執行，以測試比較本研究研發之環保型水性奈米塗料與市售防水塗料在各項功能性質及耐候性之差異，以下分述擬執行之主要功能性質試驗項目：

1. 力學性質：

塗膜材料之機械性質通常一般乃指塗料材料的抗拉強度、撕裂強度、伸長率等之基本性質，本研究根據 CNS 8645（建築防水塗膜材料檢驗法）進行相關之試驗，此規範主要規定建築物防水用塗膜材料之基本物性檢驗方法，但是因本研究所開發之塗膜材料為一種複合材料，在現行之規範中並無適合之合格標準可供比較，故本研究乃至市售之防水材料選擇一種材料作為比較基準以資證明本研究所開發之塗膜材料性質優於現有市售材料。由於塗膜材料乃是施作於建築物之屋頂，考量到屋頂溫度於正午時分時可能高達攝氏 60 度，雖然在中國國家標準（CNS）中有規定需要模擬高溫之狀態，故本研究將高溫狀態設定為攝氏 60 度進行相關之基本物性測試。

2. 耐光性、耐候性：

由於本研究之塗膜材料主要是要施作於屋外，所以會受到氣候因素所影響，然而在所有氣候因素中以紫外線照射與水氣兩因子交互作用對於塗膜材料影響最為重要。若單指耐光性而言，其主要在敘述陽光照射對於塗膜材料老化之間關係，然而在現實狀況下塗膜材料絕非只受到陽光所作用，所以進行塗膜材料耐候性測試時一般來說要進行室外曝曬試驗，將塗膜材料真實地置放於戶外中並觀察其變化，但是這需要長時間進行試驗才能得其結果，這對於一件商品而言不夠經濟，所以有加速曝曬試驗用以取代正規之室外曝曬試驗便於取得早期取得塗膜材料之耐候性。本研究因為執行時間短暫故不打算進行室外曝曬試驗，乃採行加速曝曬試驗便於取得塗膜材料之耐候性之特性，根據周明發(1998)於「塗料與塗裝技術」指出若加速曝曬試驗之試驗時間與塗膜材料之真正耐候性有一關係存在。本研究之耐候試驗主要依據美國材料試驗協會（ASTM）之規範 G53-96 進行材料試驗，利用美國製之 QUV 試驗儀設定時程模擬真實環境狀態。

3. 鹽水噴霧試驗：

因為台灣為一海島型的國家，四面環海，故本研究亦規劃進行鹽水噴霧試驗，其試驗性質與前項試驗同屬耐候性試驗，主要目的在於模擬經鹽水作用下塗膜材料與基材間的破壞情形。一般而言，試驗時需將試片施予切割痕跡，並將試體置入鹽水噴霧試驗儀中，將試驗儀設定適當溫度並設定噴霧循環時間以模擬真實狀況，經若干時間後，再取出試體檢查塗膜割痕與基材間之破壞情形，亦可稱為加速試驗。根據周明發於(1998)「塗料與塗裝技術(67期)」中提出鹽水噴霧試驗時間若為 240 小時，可真實模擬出海岸地區二至三年之抗腐蝕能力。本研究依據中國國家標準規範 CNS 11607 與美國材料試驗協會規範 ASTM B117 相關規定進行鹽水噴霧試驗。

4. 附著性與附著強度：

目前塗膜材料與基材之附著性試驗方法幾乎都採用破壞性試驗方法，諸如前面所提之屈曲試驗、耐衝擊性試驗、ERICHSEN 耐擠壓試驗及方格試驗，拉拔試驗等，以上所列之試驗方法大部分均為定性試驗值，其結果之判讀需經過人工之比較，無法將數值量化做進一步學術上之研究，但是還是可以進行塗膜材料間附著性之比較性試驗，在這次之研究中本團隊選擇 X 切割黏帶試驗作為附著性定性試驗之主要方法，並依據中國國家標準 CNS 10757 與美國材料試驗協會 ASTM D3359-95 等相關規定進行定性試驗。在於定量試驗方面，因為沒有一種試驗是萬能的，就算是同一種材料用於不同的地方應該有不同之試驗方式，本研究考慮既有試驗儀的施用性以及試片耐候性質檢驗的可行性，遂選擇拉拔試驗作為附著強度之定量試驗主要方法，並依據中國國家標準 CNS 10757 與美國材料試驗協會 ASTM D4541-95 要求進行附著強度之測試。為瞭解塗膜材料與基材間之附著強度關係，並且配合曝曬試驗與鹽水噴霧試驗，於耐候性試驗後將試體進行拉拔試驗，藉以觀察塗膜材料老化因子與其附著強度的關係。

5. 色差值：

此為塗膜材料因為陽光之照射影響，促使塗膜材料分子間因為紫外線的影響形成鍵結型態的改變，或是因為陽光照射使得塗膜材料老化，進而在塗料表面形成顏色的變化。我們可經由顏色上之變化程度也就是色差的程度來判別塗膜材料抗老化的程度。通常測定色差值前必定是會經過耐候試驗。當進行色差測定時需要一個未經耐候試驗之樣本，此樣本應與欲進行耐候試驗之樣本同時製作，並將之善加保存，便於其後與經耐候試驗後之樣本進行色差分析，來瞭解塗膜材料老化程度。





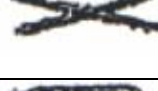

6. 透光度：

所謂透光度乃是指水份經過塗膜材料之一面將水份滲透過塗膜材料至另一面之特性，防水塗膜材料之水氣之滲透是一重要之性質。本試驗主要乃是依據中國國家標準 CNS 10757 之要求進行試驗，其試驗之主要內容為將製作一塗膜材料薄層後，在此塗膜上放置一內裝純水之器具，並將之密封使得水氣僅能從塗膜材料一側滲透至另一側，並於 24 小時後的去測量水分之減少量，此即為塗膜材料之透光度。

4-3 塗料與基材界面性質測試

本研究規劃以附著性試驗配合理論模式檢驗塗料之附著行為，本研究以 CNS 10757 之 X 切格黏帶法進行試驗，再觀察其破壞情形，依據表 4-1 判定給予破壞等級，點數愈高，表示其附著性質愈強。此外，本研究並進行拉拔試驗 (Pull Off Method) ，量測耐候試驗及鹽水噴霧試驗後塗料與基材界面之附著強度，以比較不同塗料之附著性優劣。

表 4-1 X 切格黏帶法評定點數

評定點數	X 切割部分之狀態	現 象
10	無任何剝落的現象	
8	交叉線無剝落，在X割部分有一點剝落	
6	由X切割部交叉點向任何方向有 1.5mm 以內之剝落	
4	由X切割部交叉點向任何方向有 3.0mm 以內之剝落	
2	膠帶所黏貼之X切割部之大部分有剝落者	
0	較X切割部較大之剝落者	

一、試驗方法：

1. 附著試驗

根據中國國家標準規範 CNS10757 第 6 小節所描述之附著性，計有方格法、X 切割黏帶法及割痕黏帶法。本研究採用 X 切割黏帶法，其主要方法、裝置及材料、試片之製作、操作方式及評定破壞程度皆依據規範 CNS10757，細節請參照附錄 A。

2. 拉拔 (Pull-Off Strength) 試驗

參考規範 CNS10757 第 8 小節所規定之附著強度試驗，本研究擬改裝既有之萬能油壓機，配合試體大小及選用夾具，設置拉拔 (Pull-Off Strength) 試驗量測儀器。試體大小請參照下文之試體製作部分，而拉拔區域選定為 40mm×40mm，示意圖如圖 4-1，圖 4-2 則為拉拔試驗測定塗膜附著強度試體夾具之尺寸。此法主要方法、裝置及材料、試片製作、操作方式及評定破壞程度皆依據規範 CNS10757，細節請參照附錄 B。

單位：mm

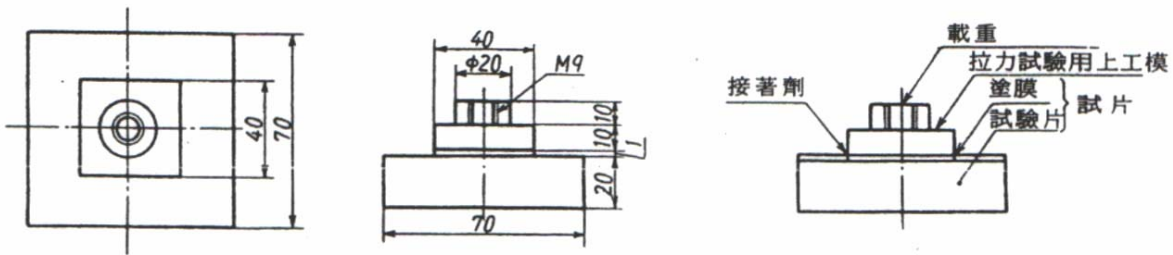


圖 4-1 拉力試驗工模示意圖

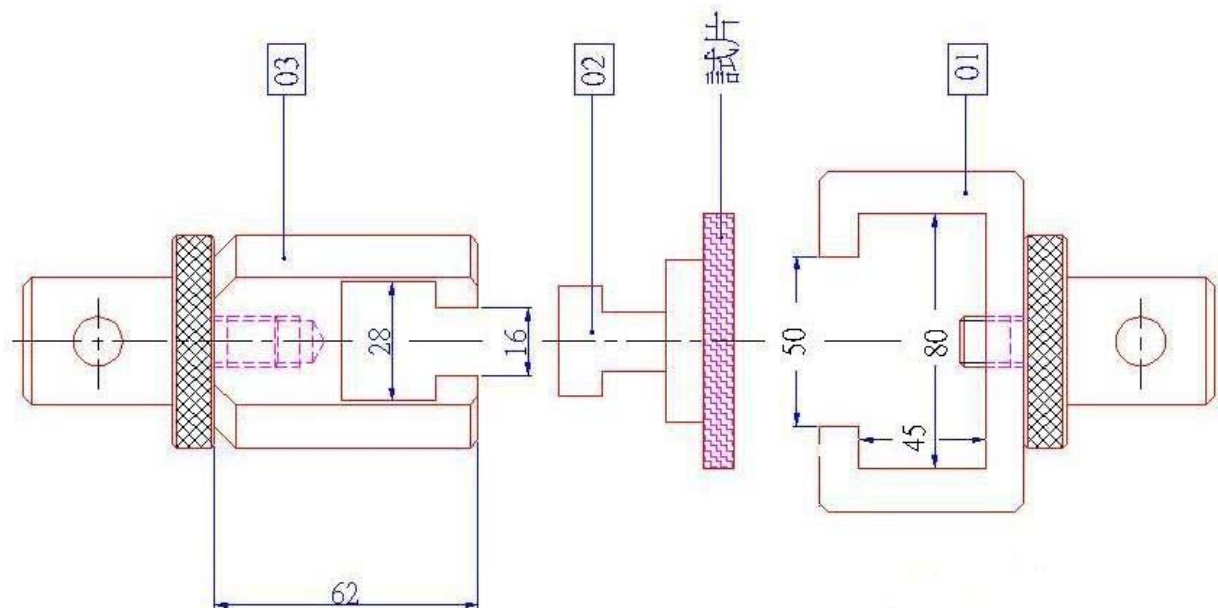


圖 4-2 拉拔試驗測定塗膜附著強度之夾具尺寸

3. QUV 耐候性試驗

考慮實驗所需時間以及計劃時效性，本研究擬將試材利用 QUV 耐候試驗儀器照射 168 小時（7 天）、336 小時（14 天）及 504 小時（21 天），在試驗過程中施做連續紫外線照射，並維持攝氏 60°C 高溫，重覆以七個試體進行 Pull-Off Strength 試驗，取其平均值，再比較附著強度之變化。同前，此法主要方法、裝置及材料、試片製作、操作方式及評定破壞程度皆參考規範 CNS11607，細節如附錄 C 所示。

4. 鹽水噴霧試驗

將試材置入鹽水噴霧試驗機中，經溶液噴灑、浸漬，烘乾反覆作用 168 小時(7 天)、336 小時(14 天)及 504 小時(21 天)，再取出試體施做 Pull-Off Strength 試驗及附著性試驗，比較其附著強度變化情形。此法主要方法、裝置及材料、試片之製作、操作方式及評定破壞程度皆依照規範 CNS11607，細節請參照附錄 D。

二、試體製作與試驗儀器

試體製作主要為配合 QUV 耐候性試驗機，基材試體大小擬以 110mm (長)×75mm (寬)×40mm (厚)為基準，基材以水泥砂漿拌合製成，其水泥與砂之配比參照魏璞強(1995)為 1:2，且定其水灰比為 0.6。試體灌製後 24 小時拆模，浸置於飽和石灰水中養護 7 天，再取出試體置於恆溫恆濕箱中 3 天，使其含水量低於 10%，塗佈防水塗料 2mm 於水泥砂漿試體上，放置 2 天等候乾燥，再進行拆卸鋼膜，如此便完成試體之製作。

試驗儀器主要採用由萬能試驗機修改之 Pull-Off Strength 試驗儀器、內政部建研所台南性能實驗室之 QUV 耐候性試驗機及鹽水噴霧試驗機。

第五章 材料測試結果與討論

5-1 奈米塗料基本性質測試結果

本研究研發之奈米矽氧顆粒塗料經塗刷於基材上後，依據下列

ASTM 與 CNS 相關規範進行性質測試：

1. ASTM D2240 Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness.
2. CNS10757 塗料一般檢驗法(有關塗膜物理、化學抗性之檢驗法)
3. ASTM D412 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers-Tension.
4. ASTM D1004 Standard Test Method for Initial Tear Resistance of Plastic Film and Sheeting .
5. ASTM D570 Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.
6. ASTM D1653 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.
7. ASTM G53-96 Standard Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials.
8. CNS 10607 塗料一般檢驗法(有關塗膜之長期耐久性之檢驗法)
9. ASTM E313-73 Standard Test Methods for Indexes of Whiteness and Yellowness of Near-White, Opaque Materials.
10. ASTM D3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

11. ASTM B117 Standard Practice for Operating Salt (Fog)
Apparatus.

測試結果歸納如下列總表內容所示：

特性	試驗結果(QUV-504h 照 射塗料老化前)	試驗結果(QUV-504h 照 射塗料老化後)
硬度(鉛筆硬度)	3H	6H
粉化級	0	0
抗沾污性%	6	6
冷熱循環(-20°C 至 80°C 反覆三次)	無膨潤，無龜裂，無剝離	無膨潤，無龜裂，無剝離
耐水性	經 120 小時耐水試驗，無 起泡、無剝離、無變色	經 120 小時耐水試驗，無 起泡、無剝離、無變色
耐酸性(3% H ₂ SO ₄)	浸泡 48 小時，塗膜表面 顯示損失破壞	浸泡 48 小時，塗膜表面 顯示損失破壞
耐鹼性(3% NaOH)	浸泡 48 小時，無膨潤， 無龜裂，無剝離	浸泡 48 小時，無膨潤， 無龜裂，無剝離
遮蓋力(m ² /l)	12	12
接觸角	142°	90°

測試結果顯示，本研究研發之奈米矽氧顆粒塗料提昇了塗膜之特性，較市售之奈米塗料具有下列特點：

1. 增加塗膜硬度 (Hardness) 及耐刷性：

由於分散均勻於塗膜之奈米顆粒與塗料有機分子鏈產生糾結及鍵結，因而可有效阻止塗膜之黏彈變形，另外，奈米顆粒係屬於高硬度之材料且在界面形成緻密的奈米塗膜，故可增加塗膜硬度與耐洗刷性。其塗膜硬度經老化後由於高分子在紫外線照射下會進行交聯作用，使塗膜的鍵結強度增加，因而可提升其強度達 6H，分別見圖 5-1 及圖 5-2。

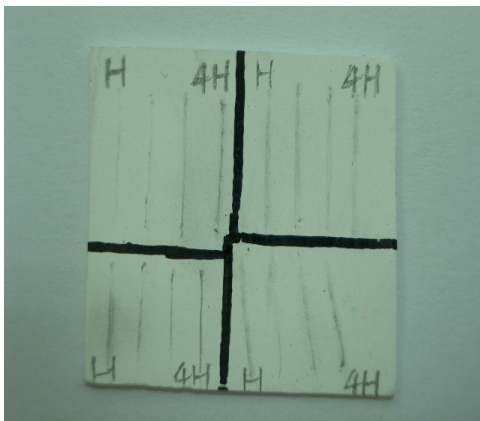


圖 5-1 老化前塗料硬度

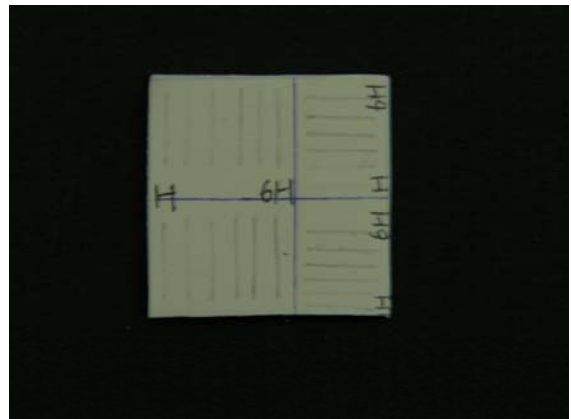


圖 5-2 老化後塗料硬度

2. 增大接觸角(contact angle)：

增大接觸角，提昇自潔性、抗污、防霉、防藻性、防水性及易清洗性：奈米顆粒在塗膜均勻分散及形成蓮花效應(Lotus effect)。奈米 SiO_x 經表面改性後均勻分散於表面緻密塗膜，使塗膜具 6.3mJ/m^2 之低表面能，見表 5-1。利用此低表面能之緻密塗膜與奈米 SiO_x 顆粒在表面塗膜乾燥收縮後形成之奈米表面粗糙

度，進而提高其接觸角達約 142° ，見圖 5-3，故本研究自淨性、防霉、防藻性及易清洗性均獲提高；而因接觸角大降低水與塗膜接觸進而降低水與塗膜之質傳機會，故增加本研究奈米塗膜之防水性，奈米塗膜在光氧化前與後之質傳與時間與工作溫度，分別見表 5-2 及表 5-3。塗膜之飽和吸水率在光氧化之前與之後分別見表 5-4，由於奈米 SiO_x 均勻分散於有機塗料的自由體積，且奈米顆粒表面已進行低表面能的改性(疏水基)，故可有效阻止水的質傳進行塗膜中。另外，塗膜在光氧化後可有效減少吸水量，其原因係由於 UV 紫外線照射下，會使有機塗料形成交聯，進而使水更不易質傳進入有機塗料中。

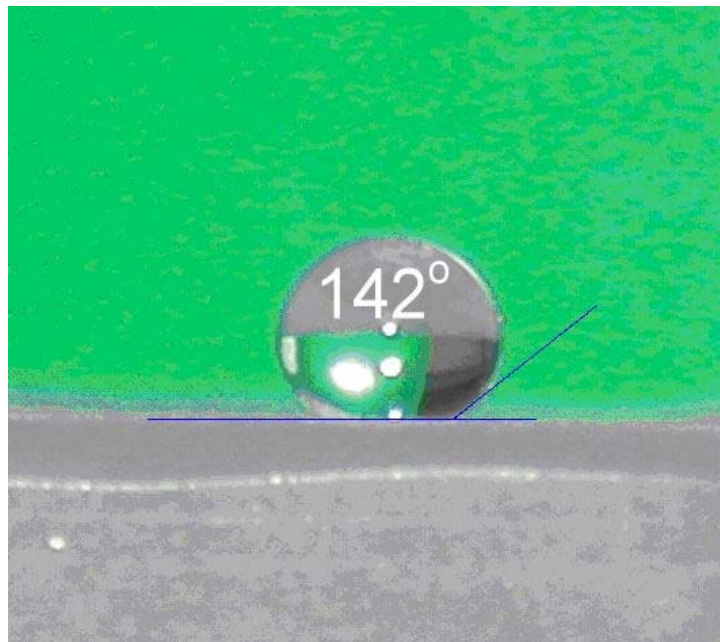


圖 5-3 本研究奈米塗膜之接觸角

表 5-1 塗膜之接觸角與表面能

接觸角	水		CH ₂ I ₂	表面能mJ/m ²
	Advancing	Receding		
	142	128		
	138	125	→	6.3

$$r_s \text{ 6.3 mJ/m}^2 = r_s^d \text{ 5.2 mJ/m}^2 + r_s^p \text{ 1.1 mJ/m}^2$$

[註]鐵氟龍 (Teflon ; PTFE) 之表面能為 **22 mJ/m²**

表 5-2 老化前奈米塗料之吸水率

	Begin	10 mins	20 mins	30 mins	40 mins	50 mins	60 mins	70 mins	80 mins	90 mins	100 mins	110 mins
30度 M_t/M_∞	0.1783	0.1802 21.28 %	0.1818 37.23%	0.1829 48.94 %	0.1840 60.64%	0.1851 72.34 %	0.1858 79.79 %	0.1867 89.36 %	0.1871 93.62 %	0.1876 98.94 %	0.1877 100%	0.1876 100%
40度 M_t/M_∞	0.1874	0.1902 25.23 %	0.1924 45.05%	0.1938 57.66 %	0.1948 66.67%	0.1965 81.98 %	0.1970 86.49 %	0.1978 93.69 %	0.1985 100%	0.1985 100%	0.1985 100%	0.1983 100%
50度 M_t/M_∞	0.2378	0.2420 29.58 %	0.2441 44.37%	0.2460 56.94 %	0.2477 67.81%	0.2490 78.87 %	0.2501 86.62 %	0.2507 90.85 %	0.2512 94.37 %	0.2515 96.48 %	0.2517 97.89 %	0.2520 100%
60度 M_t/M_∞	0.1759	0.1806 44.34 %	0.1836 72.64%	0.1854 89.62 %	0.1860 95.28%	0.1865 100%	0.1865 100%	0.1865 100%	0.1858 100%	0.1858 100%	0.1855 100%	0.1851 100%

表 5-3 老化後奈米塗料之吸水率

	Begin	10 mins	20 mins	30 mins	40 mins	50 mins	60 mins	70 mins	80 mins	90 mins	100 mins
30度 ΔM M_t/M_∞	0.2647	0.2660 0.0013 33.33	0.2665 0.0018 46.15	0.2669 0.0022 56.41	0.2674 0.0027 69.23	0.2677 0.0030 76.92	0.2680 0.0033 84.61	0.2683 0.0036 92.31	0.2686 0.0039 100	0.2686 0.0039 100	0.2686 0.0039 100
40度 ΔM M_t/M_∞	0.2779	0.2795 0.0016 36.36	0.2802 0.0023 52.27	0.2808 0.0029 65.91	0.2814 0.0035 79.55	0.2817 0.0038 86.36	0.2820 0.0041 93.18	0.2823 0.0044 100	0.2823 0.0044 100	0.2823 0.0044 100	0.2823 0.0044 100
50度 ΔM M_t/M_∞	0.2648	0.2666 0.0018 35.29	0.2676 0.0028 54.90	0.2682 0.0034 67.74	0.2687 0.0039 76.47	0.2689 0.0041 80.39	0.2691 0.0043 84.31	0.2693 0.0045 88.23	0.2696 0.0048 94.12	0.2699 0.0051 100	0.2699 0.0051 100
60度 ΔM M_t/M_∞	0.2208	0.2236 0.0028 52.83	0.2243 0.0035 66.04	0.2245 0.0037 69.81	0.2248 0.0040 75.47	0.2251 0.0043 81.13	0.2252 0.0044 83.02	0.2254 0.0046 86.79	0.2257 0.0049 92.45	0.2261 0.0053 100	0.2261 0.0053 100

表 5-4 奈米塗料之飽和吸水率

質傳溫度 處理方式	飽和吸水率 ESC(%)	
	老化前	老化前
30°C	2.66	1.47
40°C	2.24	1.58
50°C	3.13	1.93
60°C	3.24	2.40

3. 防止水氣滲透：

奈米顆粒均勻佔據塗膜之自由體積(free volume)使水氣難以下滲，且本研究奈米塗膜之溶解度參數(solubility parameter)和水之差異性大，故不易讓水質傳滲透，可有效防止水氣滲透。塗膜內 SiO_x 表面含有低分子量之自我組裝單分子層，屬於非極性，與具極性之水互不相容，故本研究根據 CNS 10757 中所規定之透水性試驗法進行試驗，其結果為市售塗料之透水性為 $568.02 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ ，而奈米矽氧顆粒塗料之透水性為 $454.42 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day}$ ，由此可知奈米矽氧顆粒塗料之防水氣滲透性優於市售塗料。

4. 耐酸鹼性：

奈米塗膜酸性(3% H_2SO_4 ，48h)處理後之顯微結構，見圖 5-4；及奈米塗膜鹼性(3% NaOH ，48h)處理後之顯微結構，見圖 5-5。由於有機塗料中含有鹼性成分，見 3-1-1 節實驗例 2 之成分表，故在酸性環境下易產生中和反應，而造成表面塗膜之損失或破壞。反之在鹼性環境下有機塗料處於安定狀態，故塗膜沒有任何破壞。

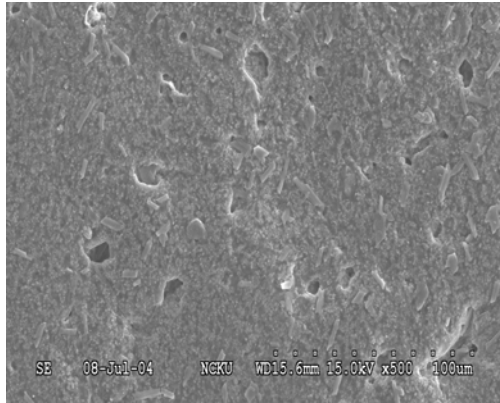


圖 5-4 奈米塗料酸處理之 SEM 照片

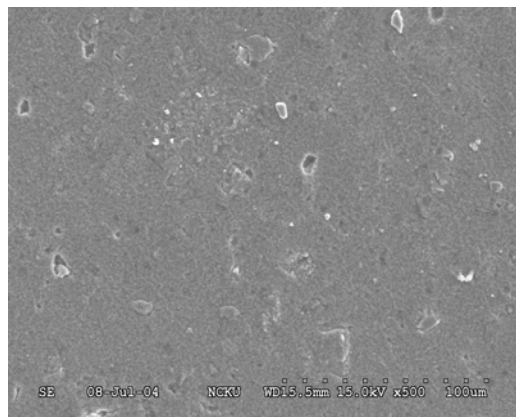


圖 5-5 奈米塗料鹼處理之 SEM 照片

5. 抗候性等特性佳：

利用分散均勻之奈米顆粒廣泛分佈於有機塗膜中，使塗膜每一區域均能有效吸收或反射紫外線，故進而降低其光-氧或熱-氧降解現象，提昇耐候性、抗老化性；且不易褪色，且富裝飾性。老化前及老化後奈米塗料冷熱反覆性試驗見表 5-5、表 5-6 及圖 5-6。由這些圖表知奈米塗料中的奈米矽氧顆粒，有效屏蔽紫外線，因而提高奈米塗料的抗老化效能，且經由紫外線作用後，有機塗料的分子鏈產生交聯，進而提高熱及 UV 的穩定性，故塗膜在老化前後經冷

熱反覆試驗，其重量損失率少，且老化後較老化前佳。

表 5-5 老化前奈米塗料冷熱循環反覆性試驗

Test conditions	W ₀ (g)	W _f (g)	T ₀ (mm)	T _f (mm)
Hot -Normal- Cold -Normal	0.1364	0.1363 -0.07%	0.75	0.75
Cold -Normal- Hot -Normal	0.0939	0.0936 -0.31%	0.5	0.5
Hot-Cold	0.0914	0.0908 -0.66%	0.5	0.5
Cold-Hot	0.0871	0.0867 -0.46%	0.5	0.5

表 5-6 QUV-504h 照射塗料(老化後)冷熱循環反覆性試驗

Test conditions	W ₀ (g)	W _f (g)	T ₀ (mm)	T _f (mm)
Hot -Normal- Cold- Normal	0.2526	0.2525 -0.03%	1.35	1.35
Cold -Normal- Hot -Normal	0.2556	0.2553 -0.12%	1.38	1.38
Hot-Cold	0.2587	0.2586 -0.04%	1.32	1.32
Cold-Hot	0.2704	0.2071 -0.11%	1.39	1.40 +0.72%

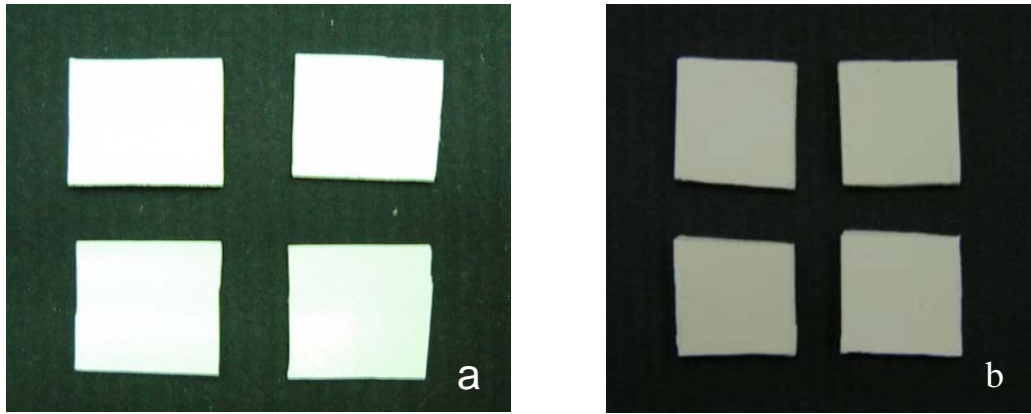


圖 5-6 (a)老化前;(b)老化後奈米塗料冷熱循環反覆試驗後之外觀照片

5. 遮蓋力強：

奈米顆粒均勻分散於塗料中，使其具極佳的對比率和遮蓋力，可減少塗刷次數，節省單位面積塗料之使用量，流變性好且觸變性佳、施工性良好。另外，由於塗膜更加緊密可防垂掛現象。

6. 懸浮穩定性佳：

由於奈米顆粒均勻分散於塗料且因顆粒間之靜電排斥力故不會因容易顆粒團聚而產生沉降現象。且奈米 SiO_x 特有的空間網狀結構，表面的不飽和懸鍵可與塗料產生良好的親和力，因而大大改善塗料之懸浮穩定性。

5-2 奈米塗料耐候性測試結果

本研究研發之奈米矽氧顆粒塗料經塗刷於基材上後，於內政部建研所台南性能實驗室進行 QUV 加速老化測試，於老化處理後再進行

色差試驗、拉伸試驗及撕裂試驗，並與市售之塗料進行比較，以了解塗料間之差異，試驗結果歸納如下。

5-2-1 色差試驗結果

本研究塗料經耐候試驗後，利用 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta A^2 + \Delta B^2)^{1/2}$ 色差公式計算色差值，且為了試驗結果有共同之比較基準，本研究選用「白色標準色版」作為基準色版，其顏色空間座標值為：

$$(L,A,B) = (90.52, -1.2, -1.2)$$

兩種塗膜材料均與此白色標準色版進行色差比較，試驗採用之色差儀其光源為 C 光源，45° 投射光源，0° 接收光源。測試結果數據如表 5-7 所示：

表 5-7 色差試驗結果

塗膜老化處理方式	市售塗料 色差值 ΔE	奈米矽氧顆粒塗料色 差值 ΔE
未處理	69.68	0.21
經 QUV 照射七天	68.25	--
經 QUV 照射十四天	65.36	--
經 QUV 照射二十一天	64.35	8.47
經 QUV 照射二十八天	62.00	--

本研究選用之市售塗料其顏色為深墨綠色，當市售塗料經過紫外光照射後，造成塗膜顏色褪色，故形成色差值遞減。而本研究研發之奈米矽氧顆粒塗料屬於白色系列，當經過紫外線作用後，其塗料顏色偏向黃色。根據表 5-7 色差值之比較，市售塗料與奈米矽氧顆粒塗料在 QUV 老化之後皆呈現明顯之色差變化，惟根據色差相關文獻之敘述，塗料本身顏色會影響其色差之變化。

5-2-2 拉伸強度試驗結果

本研究市售塗料與奈米矽氧顆粒塗料經 QUV 老化後，進行拉伸強度及伸長率試驗，結果如表 5-8 所示。由表中可發現經過紫外線照射之後，兩種塗料拉伸強度皆明顯增加，且奈米矽氧顆粒塗料之拉伸強度增加率較高。

表 5-8 拉伸強度及伸長率試驗結果

塗膜老化處理方式	市售塗料		奈米矽氧顆粒塗料	
	抗拉強度 (kgf/cm ²)	伸長率 (%)	抗拉強度 (kgf/cm ²)	伸長率 (%)
未處理	33.1	910.6	11.8	209.7
經 QUV 照射七天	40.1	664.2	--	--
經 QUV 照射十四天	41.4	591.2	--	--
經 QUV 照射二十一天	--	--	43.8	38.9
經 QUV 照射二十八天	50.5	720.2	--	--

5-2-3 撕裂強度試驗結果

本研究市售塗料與奈米矽氧顆粒塗料經 QUV 老化後，進行撕裂強度試驗，結果如表 5-9 所示。由表 3 中可發現經過紫外線照射之後，兩種塗料撕裂強度皆呈現增加趨勢，且奈米矽氧顆粒塗料之增加率較高。

表 5-9 撕裂強度試驗結果

塗膜老化處理方式	市售塗料	奈米矽氧顆粒塗料
未處理	15.113	8.475
經 QUV 照射七天	19.990	--
經 QUV 照射十四天	20.537	--
經 QUV 照射二十一天	--	18.361
經 QUV 照射二十八天	24.333	--

註：撕裂強度單位： kg/cm^2

5-3 塗料與基材界面性質測試結果

本研究對於基材界面性質測試規劃，係以×切格黏帶法及拉拔試驗 (pull off method) 判斷附著性質，並將試體預先承受 QUV 耐候試驗及鹽水噴霧試驗之作用，以了解塗料與基材界面之附著性，試驗結果歸納如下。

5-3-1 拉拔試驗結果

試體製作完成後，依據規範 CNS 10757 進行拉拔試驗，市售塗料及奈米矽氧顆粒塗料試驗結果，整理如表 5-10、表 5-11、圖 5-7 及圖 5-8 所示。

表 5-10 塗料經 QUV 老化試驗後之附著力

市售塗料	平均附著力 (Kg/cm ²)	奈米矽氧顆粒塗料	平均附著力 (Kg/cm ²)
QUV 老化作用 0 天	10.88	QUV 老化作用 0 天	14.23
QUV 老化作用 7 天	11.57	QUV 老化作用 7 天	---
QUV 老化作用 14 天	17.08	QUV 老化作用 14 天	---
QUV 老化作用 21 天	14.51	QUV 老化作用 21 天	28.03

表 5-11 塗料經鹽水噴霧試後之附著力

市售塗料	平均附著力 (Kg/cm ²)	奈米矽氧顆粒塗料	平均附著力 (Kg/cm ²)
鹽水噴霧浸漬 0 天	10.88	鹽水噴霧浸漬 0 天	14.23
鹽水噴霧浸漬 7 天	13.84	鹽水噴霧浸漬 7 天	21.41
鹽水噴霧浸漬 14 天	14.22	鹽水噴霧浸漬 14 天	21.08
鹽水噴霧浸漬 21 天	17.73	鹽水噴霧浸漬 21 天	24.55

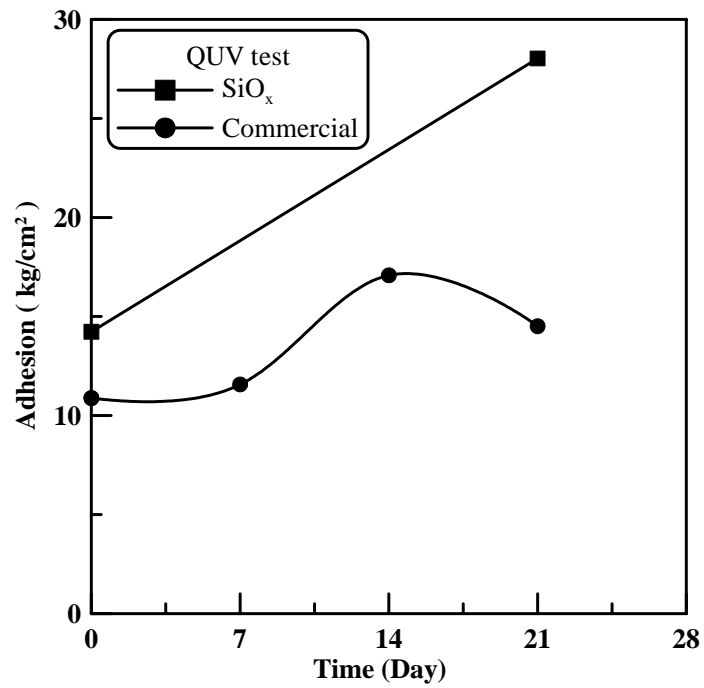


圖 5-7 塗料經不同 QUV 老化時間之附著力變化

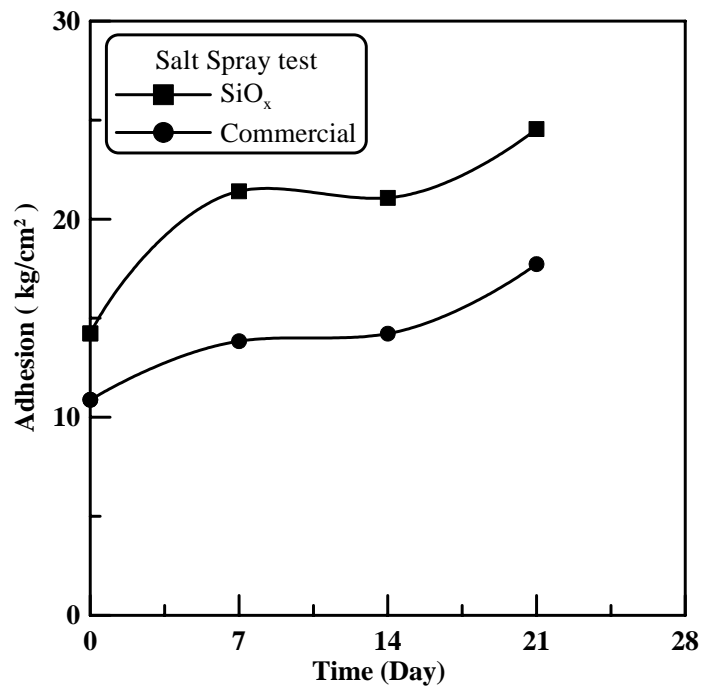


圖 5-8 塗料經不同鹽水噴霧時間之附著力變化

由圖 5-7 中發現本研究水性奈米級防水塗料經老化作用後，其附

著強度顯著提升，市售塗料經老化作用後其附著強度亦呈現提升之變化，惟且其提升程度低於奈米矽氧顆粒塗料塗料，研判係老化作用後，奈米矽氧顆粒塗料受到 UV-氧作用，引發其自我組裝分子(SAM)之交鏈反應，因此附著強度較市售塗料為高。由上述兩種塗料之老化後試驗結果破壞情形判斷，塗料與基材間之附著力在未經老化處理時，界面附著強度較低，經過紫外光老化處理之後，顯示附著強度有明顯提升。

由圖 5-8 中顯示，塗膜試樣經鹽水噴霧試驗後，兩者皆隨老化時間增加而有附著強度增加之趨勢，而奈米矽氧顆粒塗料之附著強度皆大於市售塗料。由上述試驗結果之觀察發現，本研究之水性奈米矽氧顆粒塗料之附著性能明顯優於市售塗料。

5-3-2 ×切格黏帶法試驗結果

本研究市售塗料老化前與老化後經膠帶撕起後，發現塗料無剝落之現象，依據規範 CNS10757 評定點數為十點，試體老化前與老化後試驗結果如圖 5-9 所示。

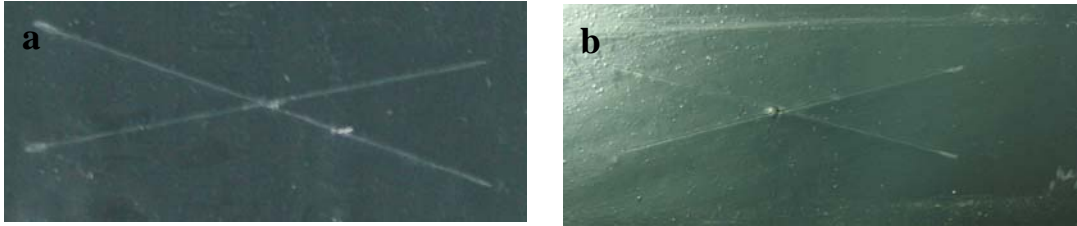


圖 5-9 市售塗料試驗後 a.老化前 b.老化後

本研究奈米矽氧顆粒塗料老化前與老化後經膠帶撕起後，發現塗膜亦無剝落之現象，依據規範 CNS10757 評定點數為十點，試體老化前與老化後試驗結果如圖 5-10 所示。

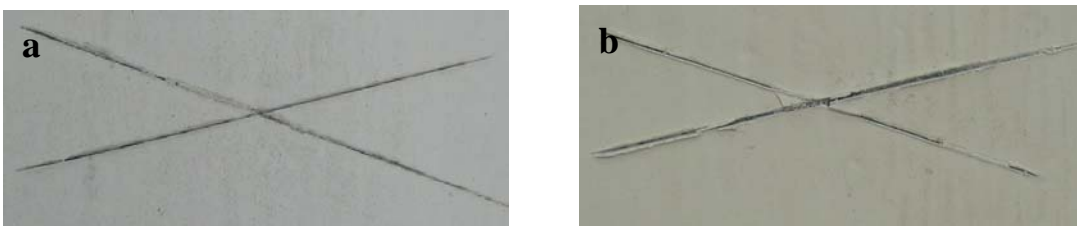


圖 5-10 奈米矽氧顆粒塗料試驗後 a.老化前 b.老化後

由試驗結果顯示，本研究之市售塗料及奈米矽氧顆粒塗料經×切格黏帶法後，兩者之附著界面均極佳，皆無塗膜被撕落。

第六章 結論與建議

6-1 結論

本研究完成之主要工作內容與結論歸納如下：

1. 完成國內、外建築物屋頂、外牆防水塗膜材料、奈米材料與施工方法之相關文獻蒐集與回顧。
2. 完成環保型水性奈米矽氧顆粒防水塗膜材料之研發，並進行製造方法之專利申請（中華民國及美國）。
3. 本研究研發之水性奈米級防水塗料經過相關規範測試，其測試結果顯示已達預期之主要特性，其中包括：斥水性、低表面能、耐鹼性、吸水率、附著強度、耐冷熱反覆性。尚須改善之性質則有：伸長率、抗拉強度、撕裂強度、耐酸性等方面。
4. 塗料與基材界面附著模式顯示塗料楊氏模數、塗膜厚度影響其附著性較大。楊氏模數愈小發生附著破壞之機會愈高，塗膜楊氏模數增加時附著強度亦提升。本研究拉拔試驗亦觀察到受紫外光老化後提升楊氏模數之塗膜表現出較高附著強度之試驗結果。塗膜厚度愈厚，則愈容易發生附著性破壞，因此施工時塗刷厚度應避免過厚。
5. 本研究研發之水性奈米級防水塗料具有可抗污及抗老化之特性，其材料製程與施工成本與一般市售塗料比較約相等或稍高，惟水性奈米級防水塗料之耐久性及抗污性，可節省維護費用及翻修費用，故其長期經濟效益應較市售塗料為佳。

6-2 建議

本研究後續工作主要建議如下：

1. 繼續進行環保型水性奈米級防水塗料關於耐酸性與原料配方之調整，以進一步改善塗料性能並降低成本。
2. 進行塗料耐久性質之檢驗，如 QUV 2000 小時之耐久性測試。
3. 本研究塗料配方中所使用之 PH 值調整劑-重鉻酸鉍於現今法令有所限制，未來應可使用其他種 PH 值調整劑取代之。
4. 本研究之奈米級防水塗料目前係以自行架設設備及現有設備製造，未來若考慮量產，可進行量產設備之研發製作，俾便生產技術轉移至國內廠商。
5. 本研究研發之屋頂、外牆奈米級防水塗料具有抗污效果（接觸角達 140° ），惟殺菌能力試驗未及於本年度規劃進行。後續研究可利用本研究相關技術，進一步研究開發室內型之可見光觸媒塗料，或有機殺菌之室內型塗料，以增加自潔性與殺菌能力等多重功能，以達技術轉移至產業界之目標。

參考文獻

1. Hsueh, C.H. (2002^a), “Devising a Method to Measure Film Adhesion Through Modeling,” *Applied Physics Letters*, Vol. 81, No. 9, pp. 1615-1617.
2. Hsueh, C.H. (2002^b), “Thermal Stresses in Elastic Multiplayer Systems,” *The Solid Films*, pp. 182-188.
3. Hsueh, C.H. and P. Miranda (2003^a), “Modeling of Contact-induced Radial Cracking in Ceramic Bi-layer Coating on Compliant Substrates,” *Material Research Society*, Vol. 18, No. 5, pp. 1675-1683.
4. Hsueh, C.H. and M. Yanaka (2003^b), “Multiple Film Cracking in Film/substrate Systems with Residual Stresses and Unidirectional Loading,” *Journal of Materials Science*, pp. 1809-1817.
5. Hsueh, C.H. (2000), “Modeling of Contact-induced Radial Cracking in Ceramic Bi-layer Coatings on Compliant Substrates,” *Journal of Materials Research*, Vol. 18, No.5, pp1275-1283.
6. Roes, G., R. Oltra and M.H. Nadal (2002), “Evaluation of the Coating-substrate Adhesion by Laser-ultrasonics: Modeling and Experiments,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, No. 10, pp. 6744-6753.
7. Kim, S.R. and J.A. Nairn (2000^a), “Fracture Mechanics Analysis of Coating/substrate Systems Part I: Analysis of Tensile and Bending Experiments,” *Engineering Fracture Mechanics*, pp. 1-24.
8. Kim, S.R. and J.A. Nairn (2000^b), “Fracture Mechanics Analysis of Coating/substrate Systems Part II: Experiment in Bending,” *Engineering Fracture Mechanics*, pp. 1-25.
9. Chen X., B. You, S. Zhou and L. Wu (2003), “Surface and Interface Characterization of Polyester-based Polyurethane/nano-silica Composites,” *Surface and Interface Analysis*, Vol. 35, pp. 369-374.

10. ASTM Designation G53-96, "Standard Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials," American Society for Testing of Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.01.
11. 賴泳次 (2002), 「考慮不同材質與交互作用力之奈米滑動模潤性質的分子靜力學」, 國立中正大學機械系, 碩士論文, 共 104 頁。
12. 魏璞強 (1995), 「建築物常用高分子防水材料耐久性之研究」, 國立成功大學建築研究所, 碩士論文, 共 150 頁。
13. 中國國家標準, CNS 11607, 「塗料一般檢驗法 (有關塗膜之長期耐久性之試驗法)」, 經濟部中央標準局。
14. 中國國家標準, CNS 10757, 「塗料一般檢驗法 (有關塗膜之物理、化學抗性之試驗法)」, 經濟部中央標準局。
15. 徐氏基金會, 「塗料概論」, 民國八十年, P234-238。
16. [http://www.azom.com/detail.asp?ArticleID=2089 - %20Introduction](http://www.azom.com/detail.asp?ArticleID=2089-%20Introduction)
17. [http://www.umaine.edu/adhesion/gardner/540lecture/adhesion lecture9.pdf](http://www.umaine.edu/adhesion/gardner/540lecture/adhesion%20lecture9.pdf)
18. <http://flux.aps.org/meetings/YR97/BAPSMAR97/abs/S4392001.html>
19. 周明發, 「塗料檢驗方法一二三」, 塗料與塗裝技術第 67、68 期。
20. 楊錦懷、賴宏仁、周士淳、謝佳如 (2003), 「奈米技術應用於建築物表面自淨功能」期末報告, 內政部建築研究所。
21. 謝宗義 (2001), 「建築物防水設計手冊」, 內政部建築研究所。
22. 廠商產品 (LB-21) 資料 (2004), 第一防水事業股份有限公司。
23. 廠商產品簡報資料 (2003), 常偉防水工程公司。
24. McKnight, M.E., J.F. Seiler, T. Nguyen and W.J. Rossiter (1995), "Measuring Peel Adhesion of Coatings," *Journal of Protective Coatings and Linings*, Vol.12 No.5, pp. 82-89.
25. 日本工業規格, JIS A6021-1989, 「屋根用塗膜防水材」。

26. 陳盈升（2003），「現今傳統建築木構彩畫的塗膜層耐久性之研究」，國立成功大學建築研究所，碩士論文，共 156 頁。

附 錄

附錄 A 附著性試驗 (X 切割黏帶法)

附錄 B 拉拔 (Pull-Off Strength) 試驗

附錄 C QUV 耐候性試驗

附錄 D 鹽水噴霧試驗

附錄 A 附著性試驗(X 切割黏帶法)

1. 方法概要：將試片上之塗膜以切割刀貫穿之，且使切割至基材層，並切割成×狀。再於其上黏貼膠帶，於撕開膠帶後，檢查試驗板基材或塗膜間附著性之優劣性質。

2. 裝置及材料：

(1) 切割刀：依 CNS 10756-1 第 3.(2)(e) 節圖 2 及圖 3 所規定者。

(2) 玻璃紙黏膠帶：依第 6.2.2(3) 節之規定者。

(3) 橡皮擦：CNS 7753 [橡皮擦] 所規定者。

(4) 基材：110×75×40mm 之水泥砂漿。

(5) 橡皮擦：CNS 7753 [橡皮擦] 所規定者。

3. 試片之製作：將塗料薄層多道方式鬆塗於一水泥砂漿之表面上，經過七天乾燥後；於標準狀態下放置 1 小時以上，即可供為試驗用之試體。

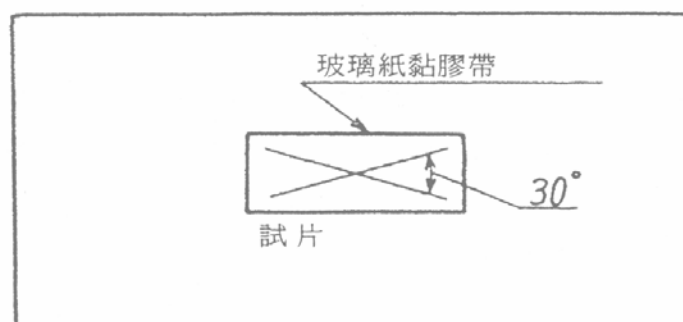
4. 操作：

(1) 將刀片在試片之中央，依附圖 A-1 示，互相以 30 度之角度交叉，切割一條至基材層，長度約 40mm 之×狀割痕，切割時應使用鋼尺，以保持直線性，並使刀片之利刃與塗面在 35~45 度範圍內保持某一角度以約 0.5 秒之等速予以切割之。

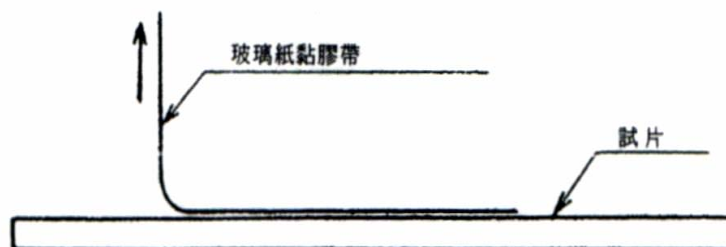
(2) 其次，如附圖 A-1 所示黏接玻璃膠帶於二條切割線上，使長約 50mm，並以橡皮擦輕輕擦拭使之完全黏著(1)。

註(1)：膠帶之接著部分以橡皮擦做均勻擦拭，若有氣泡時，應以橡皮擦輕輕擦拭至氣泡消失為止。

(3) 膠帶附著於塗膜 1~2 分鐘後，拉住膠帶之一端如附圖 A-2 所示於保持與塗面成直角之狀態下，瞬間撕除之。



附圖 A-1 膠帶黏貼方式



附圖 A-2 膠帶撕開方向

5. 評定：

(1) 撕開膠帶後，以目視觀察×割痕之剝脫狀態，再依附表 A-1

之評定點數與試樣之產品標準所規定之評定點數比較之。

(2) 如屬多層膜且有剝落現象發生時，並記錄其剝落層。

6. 產品標準之規定條件：







(1) 試驗板之種類

(2) 塗裝及乾燥條件

(3) 切割之間隙與方格之數目

(4) 評定剝落之指定塗膜層

附表 A-1 附著性試驗之評定點數表

評定點數	×切割部之狀態	現象
10	無任何剝落的現象	
8	交叉線無剝落，在×割部有一點剝落	
6	由×切割部交叉點向任何方向有 1.5mm 以內之剝落	
4	由×切割部交叉點向任何方向有 3.0mm 以內之剝落	
2	膠帶所黏貼之×切割部之大部分有剝落者	
0	較×切割部較大之剝落者	

附錄 B 拉拔(Pull-Off Strength)試驗

拉拔（附著強度）試驗：

1. 概要：使用拉力試驗機測定塗膜之附著強度。

2. 裝置及材料：

(1) 拉力試驗機(1)具備下列條件者：

a. 試驗機之結構：試驗機具備有最大載重之指示裝置。

b. 試驗機之容量：試驗機在試驗時之最大載重，為其容量之
15~85%之範圍內。

c. 載重速度：試驗機之載重速度為 1471.0~1961.3N/min
{150~200kgf/min}。

d. 試驗機載重刻度之許可差：試驗機之載重刻度許可差為±2%。

註(1)：拉力試驗機之夾具，使用自動調心型者。

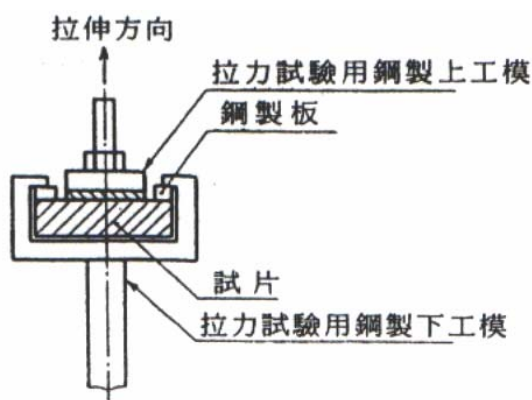
(2) 試驗板：尺寸為 110×75×40mm 之水泥砂漿試體。

(3) 接著劑：不損及塗膜且具有充分接著力者，使用高黏度之無溶劑
型之二液型環氧樹脂接著劑（24 小時硬化型）。

3. 試片之製作：將塗料薄層多道方式鬆塗於一水泥砂漿之表面上，經
過七天乾燥後；於標準狀態下放置 1 小時以上，即可供為試驗用之
試體。

4. 操作：

- (1) 在試片之塗膜面上施塗接著劑，然後將拉力試驗用之鋼製上工模靜靜地放上，並輕輕地予以接著，並在其上面加上質量約 1kg 之載重，周圍若有多餘之接著劑滲出時，應將其擦除。
- (2) 靜置 24 小時後，移除其上之載重，沿著鋼製工模周圍，切割成 40×40mm 大小深及試驗板。依附圖 B-1 所示，將試樣面沿鉛直方向拉伸(2)之，並測取最大拉力載重。



附圖 B-1 拉伸方向

註(2)：至試樣發生破裂為止之載重速度為 1471.0~1961.3N/min
{150~200kgf/min}。

5. 計算：以下式計算附著強度，並求取 7 片試片之平均值，並修整至整數。

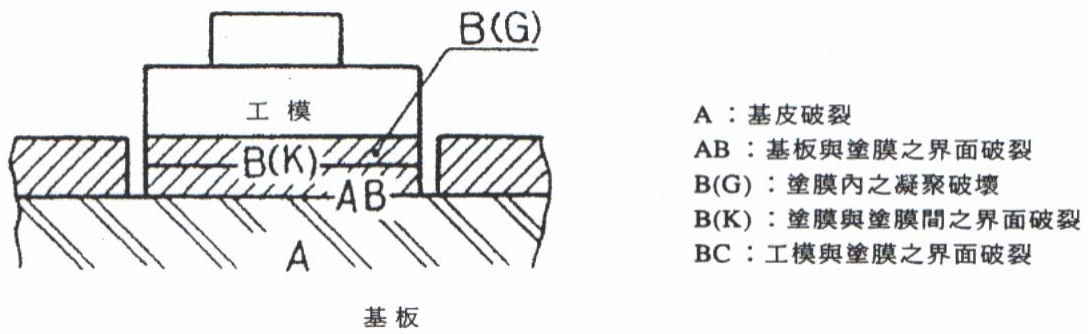
$$\text{式中， } S = \frac{T}{A}$$

S：附著強度(N/cm²){kgf/cm²}

T：最大拉伸載重(N) { kgf }

A：接著面積(cm^2)

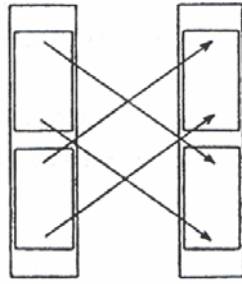
6. 記錄：破裂之狀態如附圖 B-2 所示，載重速度與破裂處之大約面積比應加記錄。



附圖 B-2 破裂處

附錄 C QUV 耐候性試驗

1. 概要：使用加速耐候性試驗機對室外用塗料之塗膜一面照射光源，並以一定間隔觀察塗膜變化，與同時同樣處理的參比樣品之塗膜變化作比對檢查。
2. 試片之製作：配合 QUV 耐候性試驗機，基材試體大小擬以 110mm（長）×75mm（寬）×40mm（厚）為基準，基材以水泥砂漿拌合製成，其水泥與砂之配比參照魏璞強(1995)為 1：2，且定其水灰比為 0.6。試體灌製後 24 小時拆模，浸置於飽和石灰水中養護 7 天，再取出試體置於恆溫恆濕箱中 3 天，使其含水量低於 10%，以薄層多道方式塗佈防水塗料於水泥砂漿試體上，放置 7 天等候乾燥，再進行拆卸鋼膜，如此便完成試體之製作。
3. 操作
 - (1) 將夾持試片的試樣夾安裝於機械上。
 - (2) 由試樣回轉框取下試樣夾，並將試片之試樣夾安裝位置之上下依下附圖 C-1 所示倒置。此時須留意試片之上下邊顛倒。



附圖 C-1 試片上移位法

- (3) 試片夾重新裝回試樣回轉框，按照試樣之產品標準所規定的照射時間之四分之一時間照射光。
- (4) 試片上下倒置於試片夾，反覆至試樣之產品標準所規定之時間照射光。
4. 評定：總計照射時間至試樣之產品標準所規定的時間，取出試體後放置標準狀態一天，對試樣施行規定之試驗(附著性試驗及拉拔試驗)。觀察由光照射的塗面經試驗後破壞情形及其附著強度之變化。



附圖 C-2 建研所台南實驗室 QUV 耐候性試驗機（外觀）



附圖 C-3 建研所台南實驗室 QUV 耐候性試驗機（內部）

附錄 D 鹽水噴霧試驗

1. 概要：將試片置於鹽水噴霧試驗裝置內，保持所規定時間，而以拉拔試驗及 X 切割黏帶法檢查塗膜受鹽水噴霧作用有無發生剝離及其附著強度變化等特性。

2. 試片之製作

(1) 基材試體大小擬以 110mm(長)×75mm(寬)×40mm(厚)為基準，基材以水泥砂漿拌合製成，其水泥與砂之配比參照魏璞強(1995)為 1:2，且定其水灰比為 0.6。試體灌製後 24 小時拆模，浸置於飽和石灰水中養護 7 天，再取出試體置於恆溫恆濕箱中 3 天，使其含水量低於 10%，以薄層多道方式塗佈防水塗料於水泥砂漿試體上，放置 7 天等候乾燥，再進行拆卸鋼膜，如此便完成試體之製作。

(2) 將試樣依產品標準所規定之個數，並依產品標準所規定之方法於基材之單面施予塗裝。

(3) 使用 CNS10757 第 5 節圖 2 所示之美工刀，以刀尖於塗膜上刻劃至試驗基材。

3. 試驗用鹽水之調製

將氯化鈉溶解於水，於 35°C 調整濃度為 5±0.5 W/V%。於 35°C 噴

霧試驗後之收集噴霧液之 pH 應在 6.5~7.2 之範圍。

- (1) 由鹽水全量中取 100mL 於 250mL 燒杯中，緩緩煮沸經 30 秒鐘後急冷回復常溫，加入鹽酸(0.1mol/L)或氫氧化鈉溶液(0.1mol/L)調整 pH 為 6.5~7.2。然後以調整鹽水 100mL 所用溶液量相同比率，將鹽酸(0.1mol/L)或氫氧化鈉溶液(0.1mol/L)添加於鹽水之全量後攪拌均勻後再測定 pH 值。
- (2) 使鹽水保持 35°C 放置 8 小時後，添加鹽酸(0.1mol/L)或氫氧化鈉(0.1mol/L)調整 pH 為 6.5~7.2。
- (3) 使用經加熱 35°C 除去二氧化碳之水，作成 5±0.5 W/V% 鹽水後調查 pH 值。

4. 操作

- (1) 將試片置入保持附表 D-1 條件之鹽水噴霧試驗槽內，並將塗面向上的試片，將霧流主方向成平行。
- (2) 於鹽水噴霧試驗槽中放置試樣，至所規定之時間後，取出試片經水洗於室內放置 2 小時後，施以拉拔試驗及附著性試驗。

附表 D-1 鹽水噴霧裝置之使用條件

試驗槽內之溫度	35±1°C
試驗槽內之相對濕度	99~98 %
加濕器之溫度	47±1°C
鹽水濃度(35°C)	5±0.5 W/V%
噴霧用空氣壓力	0.098±0.002MPa{ 1.0±0.025kgf/cm ² }
收集鹽水霧所得溶液量	於 80cm ² /1.0~2.0mL/h
收集鹽水霧所得溶液 pH	6.5~7.2(33~35°C)
收集鹽水霧所得溶液密度	1.022~1.036(35°C)
鹽水貯槽水位	須保持一定水位
加濕器水位	保持於水位計之 2 標線間