

國立勤益科技大學  
化工與材料工程系碩士班

碩士論文

微膠囊應用於聚胺酯材料之製備與特性研究

Study on preparation and characterization of microcapsules used in  
polyurethane material

研究生：何盈融 Ying-Rong He

指導教授：施文昌 博士 Wen-Chang Shih

中華民國一零二年一月

國立勤益科技大學  
研究所碩士班  
論文口試委員會審定書

本校 化工與材料工程系 碩士班 何盈融 君

所提論文：微膠囊應用於聚胺酯材料之製備與特性研究

合於碩士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員：

施文忠

錢云樹

蕭嘉豪

蕭嘉豪

指導教授：

施文忠

系主任：

蔡美慧

中華民國 一百零二 年 元 月

## 摘要

聚胺酯材料，是一種用途十分廣泛的高分子材料，該材料製備主要是由異氰酸酯化合物與多元醇化合物反應，藉由氫原子移轉之逐步加成聚合反應，生成主鏈上具有胺基甲酸酯之基團化學結構。因此在反應物中，選擇不同數目以及不同結構類型的官能基團化合物、以及不同的合成方式，即可製備出性能優異、各式各樣型態成品的聚胺酯材料。

本文以微膠囊技術應用於聚胺酯產品之催化劑包覆上，藉由微膠囊化可以提高催化劑的穩定性並延緩催化劑對聚胺酯材料之反應性，使催化劑免受環境的影響，並可依據需要溫度釋放催化劑進入聚胺酯原料中使其反應。

本研究藉由相分離法製備微膠囊觸媒，藉由將觸媒微膠囊化控制聚胺酯之反應時間與反應溫度，使聚胺酯之使用與製備上更具彈性與多樣性，並且使用原本無法於聚胺酯彈性體製備上所使用之觸媒灌注成功，以及使用不同觸媒之製備，可以達到相同材料有更佳之物性成品製備；微膠囊觸媒應用於薄膜發泡體上，亦能夠藉由延緩反應，使發泡體薄膜在製備上的操作性更為簡單，能夠連續性製備更薄之樣品，使應用於緩衝墊有更好的加工性。

## Abstract

The polyurethane material, is a very wide range of polymer materials, the preparation of the material is the reaction by the isocyanate group with the polyol mixture, by hydrogen atom transfer gradual addition polymerization reaction of the main chain has a urethane the group of chemical structure. Therefore, in the reaction mixture,select a different number and type of functional group of different structure,as well as the synthesis of different way, can be prepared showing excellent performance, a wide variety of polyurethane products.

In this paper, microcapsules technology applied to the catalyst encapsulated on the polyurethane products, by microencapsulation can improve the stability of the catalyst and to delay the reaction of the catalyst on the polyurethane material. Also, the encapsulated catalysts can be based on the need temperature release catalyst and into the mixture of polyurethane to conduct reaction.

In this study, we success to prepare the microcapsules containing catalyst by phase -separation technology and can control reaction time and reaction temperature of polyurethane in use as well as greater flexibility and diversity in the preparation of the elastomeric products.

The microcapsules catalyst can applied to the thinner PU foam by delaying the reaction and can continuity prepared thinner samples and applied this technology enter to the cushion pads.



## 致謝

首先相當感謝我的指導教授:施文昌老師，可以說沒有老師的指導，就沒有我的論文產生，這兩年半來，老師不僅僅是對於學術上的指導，就連做人處事也常常不遺餘力的教導我們這些駑鈍的學生們，就是怕我們以後事情做不好，非常感謝老師的教誨。

感謝口試其間陳嘉勳教授與錢玉樹教授賜與指導與意見，使學生受益良多，讓學生對於研究精神有更深刻的領悟與體會。

也很感謝實驗室的學長們:正宏學長、勁弛學長、俊銘學長、宗慶學長以及佺強學長，有了學長們做為實驗室強力後盾，讓我總是能夠在需要協助時，得到適時的幫忙。

另外感謝其他各間實驗室的學長姐們在各項技術上的協助與指導，並且感謝同實驗室的學弟們:仲勳、振遠、冠興以及廷緯幫忙分擔外務，讓我在論文的衝刺沒有後顧之憂，能夠專心的努力奮鬥。

感謝同學們以及學弟妹們的加油打氣，復勝、俊憲、永昌、炫蓉、文琦、珮芸與芳婷，謝謝你們給我的支持與精神上的鼓勵，能認識你們真的是我的福氣；還有，感謝棉花糖在每個跟論文孤獨奮鬥的夜晚，能夠給我更多的動力與勇氣，讓我一路走到這一步，沒有大家的幫忙，我的論文不會完成，僅此致上十二萬分的感謝。

最後感謝我的父母與家人們一路支持我在研讀化工的這條路給

予不少建議與支持，並且讓我沒有後顧之憂、能夠專心的完成學業，  
取得碩士學位，感謝家人的付出與支持。



# 目錄

摘要	I
目錄	II
表目錄	IV
圖目錄	V
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	2
2-1 微膠囊包埋技術之應用與特性及包覆材料介紹	2
2-2 聚胺酯的結構與性質	10
2-3 聚胺酯催化劑介紹與反應機構	17
2-4 工業上以微膠囊製備之技術介紹	21
第三章 研究方法	25
3-1 實驗藥品	25
3-2 實驗儀器	26
3-3 實驗流程圖	27
3-4 製備方法	27
3-5 微膠囊性質測試方法	29
3-6 聚胺酯物理性質測試方法	30



3-7	聚胺酯熱性質測試方法.....	31
第四章	結果與討論.....	32
4-1	微膠囊觸媒的製備與性質分析.....	32
4-2	微膠囊觸媒對聚胺酯彈性體性質影響與探討.....	58
4-3	微膠囊觸媒對聚胺酯發泡體性質影響與探討.....	70
第五章	結論.....	76
第六章	參考文獻.....	78



## 表目錄

表 2-1 微膠囊製備方法·····	8
表 4-1 微膠囊觸媒的編碼·····	33
表 4-2 不同微膠囊的粒徑分佈·····	35
表 4-3 各種微膠囊觸媒之實際催化劑含量·····	44
表 4-4 不同金屬觸媒對聚胺酯彈性體的加工參數比較·····	52
表 4-5 微膠囊觸媒對聚胺酯發泡體之加工參數比較·····	54
表 4-6 各種濃度 PS 微膠囊觸媒之保存期限比較·····	56
表 4-7 各種濃度 PMMA 微膠囊觸媒之保存期限比較·····	57
表 4-8 發泡體製備成品之編碼·····	70

## 圖目錄

圖 2-1 微膠囊釋放示意圖	7
圖 2-2 軟硬鏈段結構示意圖	11
圖 2-3 軟、硬鏈段物理交聯示意圖	12
圖 2-4 CPU 彈性體的分類	14
圖 3-1 相分離法製備微膠囊示意圖	28
圖 4-1 PMMA 製備不同濃度微膠囊錫觸媒的 SEM 圖	36
圖 4-2 PMMA 製備不同濃度微膠囊鈹觸媒的 SEM 圖	37
圖 4-3 PMMA 製備不同濃度微膠囊汞觸媒的 SEM 圖	38
圖 4-4 PS 製備不同濃度微膠囊錫觸媒的 SEM 圖	39
圖 4-5 PS 製備不同濃度微膠囊鈹觸媒的 SEM 圖	40
圖 4-6 PS 製備不同濃度微膠囊汞觸媒的 SEM 圖	41
圖 4-7 PS 製備不同濃度微膠囊胺觸媒的 SEM 圖	42
圖 4-8 TS 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試	47
圖 4-9 BS 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試	47
圖 4-10 MS 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試	48
圖 4-11 AS 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試	48
圖 4-12 TM 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試	49

圖 4-13	BM 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試	49
圖 4-14	MM 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試	50
圖 4-15	PS 系列微膠囊觸媒製備聚胺酯彈性體	59
圖 4-16	PMMA 系列微膠囊觸媒製備聚胺酯彈性體	59
圖 4-17	汞觸媒在不同反應溫度下儲存模數與阻尼比較	62
圖 4-18	鈹觸媒在不同反應溫度下儲存模數與阻尼比較	63
圖 4-19	錫觸媒在不同反應溫度下儲存模數與阻尼比較	64
圖 4-20	不同微膠囊觸媒在 80°C 製備聚胺酯 DMA 比較	66
圖 4-21	不同微膠囊觸媒在 120°C 製備聚胺酯 DMA 比較	67
圖 4-22	PS 系列微膠囊觸媒製備聚胺酯之熱裂解溫度比較	69
圖 4-23	PMMA 系列微膠囊觸媒製備聚胺酯之熱裂解溫度比較	69
圖 4-24	微膠囊製備與標準品發泡體之物性差異	71
圖 4-25	微膠囊觸媒製備與標準品發泡體之 DMA 比較	73
圖 4-26	微膠囊觸媒製備與標準品發泡體之熱裂解溫度差異	75

# 第一章 前言

聚胺酯材料擁有良好的加工性，並且可以藉著改變分子鏈長短以及軟硬鏈段的不同比例，靈活的應用於工業界上；而發泡體內部的發泡孔洞結構對於某些有特殊需求之產業有重要的影響，但因某些原料所需求溫度條件或者不同之反應條件，有可能因為觸媒受熱而失效，或者反應過快，導致混合均勻性不一，成品良率降低等問題；若改由減少觸媒量而降低其反應速率，會降低其反應效率及影響部分 NCO 與 OH 基之反應不完全，以及影響其物理性質與熱性質。而將觸媒以微膠囊法處理過後，可以增加操作時間及控制起始反應而不去影響其整體固化時間，並且能夠藉由不同的微膠囊殼材自由控制其反應溫度達到不同條件下方開始反應之需求；在聚胺酯彈性體的應用上又可以將原本因為反應過快而無法實際應用之觸媒利用微膠囊觸媒之反應延遲特性，將之實行於原本無法製備之材料上，使之能夠脫泡後於設定溫度下反應完成；另外在發泡體的使用上，可以應用緩衝墊或保護墊，使之在製備上能夠以簡單的產線製備完成；在設備清潔方面，因其保護使觸媒不與聚胺酯發生作用，在於設備使用與清潔方面，因為灌注噴頭上的殘料尚未反應，而更易於將之清除乾淨，是一項一舉多得的設計。

## 第二章 文獻回顧

現行之兩液型聚胺酯其成分主要分為A料以及B料，一般A料大多為異氰酸酯，而B料為多元醇、催化劑以及發泡劑與其他添加劑為主，而在現今使用的兩液型聚胺酯因需要大量混合，混合後反應熱加速其反應速率，於工廠線上會因反應過快而導致來不及進入模具即膠化或硬化，為解決這方面的問題使某些特殊製程之聚胺酯材料能夠成功製備，並且使聚胺酯使用上更加有彈性及增加其製備便利性，故藉由微膠囊技術應用於包覆催化劑延緩其反應速率，在特定條件下開始反應達到可以混合均勻、操作簡單、使因反應過快而無法製備之材料可以成功製備。

### 2-1 微膠囊包埋技術之應用與特性及包覆材料介紹

#### 2-1-1 微膠囊簡介

微膠囊技術的研究大約起源於1930年代，美國Wurster<sup>[1]</sup>在40年代末利用物理機械法中的空氣懸浮法製備微膠囊，並成功地運用到藥物包覆方面，至今仍常把空氣懸浮法稱為Wurster法。之後，美國NCR(National Cash Register)公司的Green<sup>[2]</sup>於50年代初利用物理化學原理發明了用相分離複合凝聚法製備含油明膠微膠囊，取得了專

利，並用於製備無碳複寫紙，由此開創了以相分離為基礎的物理化學製備微膠囊的新領域。50 年代末到60 年代，人們開始研究把合成高分子的聚合方法應用於微膠囊製備<sup>[3]</sup>，發表了許多以高分子聚合反應為基礎的化學方法製備微膠囊的專利，其中以界面聚合法最引人注目。到了近代微膠囊的製備技術日益成熟，應用範圍也逐漸擴大<sup>[4]</sup>。近年來，微膠囊技術的研究日漸完備，不斷有相關論文被發表，也發表了許多微膠囊合成技術新專利<sup>[5]</sup>，而且開發出粒徑在奈米範圍的奈米膠囊<sup>[6]</sup>。而微膠囊與奈米膠囊之區分方式，則是以所形成膠囊之粒徑大小來區分，微膠囊的粒徑一般分布在1~1000 $\mu\text{m}$  的範圍，粒徑小於1 $\mu\text{m}$ 者稱為奈米膠囊，粒徑大於1000 $\mu\text{m}$  者稱為微粒或大膠囊。

## 2-1-2微膠囊的功能

由於微膠囊之用途很廣泛，若應用在不同的地方，就會有不同的功能產生，因此可依照所需應用之場合，去製備出最適合之微膠囊。

### 1.改善物質的物理性質

#### (1)液態轉變成固態

當液態物質微膠囊化後，可得到細粉狀產物，稱之為擬固體(pseudo-solid)。雖然在使用上它具有固體特徵，但其內部相仍然是液態，因而可良好地保持相的反應性，該性質在某些場合中特別有用。

## (2)改變重量或體積

物質的重量可以經微膠囊化後增加或減少。

## 2.控制釋放

微膠囊所含的芯材可即刻釋放出來，亦可經過一段時間逐漸地釋放出來。即刻釋放可採用機械方法(如加壓、揉破、毀形、摩擦以及在加熱下燃燒或熔化等方法)，或化學方法(如溶劑或水的溶解、萃取等方法)。另外可在芯材中摻入膨脹劑，或應用放電或磁力的電磁方法、微波法、超聲波法等物理場的方法，也可使芯材即刻釋放。逐步釋放是當一種水溶性的芯材用一種非水溶性的壁材微膠囊化後，微膠囊中芯材向外部水相釋放時，會受到滲透和溶解速率的控制。其微膠囊壁膜的功能就如同一個半透膜，因此控制釋放通常是通過控制滲透的方法來實現。

## 3.提供穩定性，保護芯材免受環境影響

### (1)抗氧化性

### (2)保護具有吸水性的芯材

### (3)pH 值的影響

### (4)降低揮發性

## 4.降低對健康的危害，減少副作用

許多化學藥物對人體有明顯的副作用，尤其在濃度較高的情況



下，副作用更加明顯。形成微膠囊後，由於有緩釋功能，使藥物在體液中濃度得到控制，而使毒性減少，同時對某些器官的刺激也明顯減少。那些對胃壁黏膜有很強刺激性的藥物若做成腸溶性微膠囊後使其在胃中不溶，即可明顯減少藥物對胃的刺激，以達到控制芯材釋放的目的。

#### 5. 遮蔽味道和氣味

微膠囊化可以用於掩飾某些化合物(如藥物)令人不愉快的味道或氣味。

#### 6. 氣味控制釋放

很多香料或香精，例如：水楊酸甲酯和薄荷油，可通過微膠囊化來防止揮發。

#### 7. 用於特殊目的的不相容物質的分離

由於微膠囊化後隔離了各成分，故能阻止兩種活性成分之間的化學反應。兩種能發生反應的活性成分，若其中之一被微膠囊化，再與另一種成分相混合時，直到在要求它們發生反應之前，它們是不發生反應的。但是，當微膠囊被損毀時，會促使兩種活性成分相互接觸於是反應即可發生。

而本研究將利用這方式使聚胺酯原料於混合後，在特定條件下使微膠囊壁被破壞後觸媒釋出進行反應。

## 2-1-3 微膠囊製備

### 1. 微膠囊結構

微膠囊主要有兩個部分：核心物質(nucleus)及外殼(shell)，膠囊外殼的厚度與顆粒大小和相對密度有關，其表示方法最常見的是「核心量」和「核/殼比值」兩種表示方法。「核心量」：是指核心物質在整個微膠囊所佔的百分比；「核/殼比值」：是指核心與外殼的重量比值。核心量可做為商品的重量準則，但無法提供外殼厚度及釋放行為的資料。核/殼比值則是假設核心是一完美的球體，膠囊外殼厚度是均勻不變，其定量關係看出核心與外殼的重量比可得下式：

$$\frac{W_w}{W_n} = \frac{\frac{4}{3}(r_2^3 - r_1^3)dw}{\frac{4}{3}r_1^3 dn} \quad (2-1)$$

式中下標 w 是表示外殼，n 為核心；W 表示重量，d 是密度，r 為半徑。如果外殼及核心的密度視為相等，則(2-1)式簡化為下：

$$\frac{W_w}{W_n} = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_1^3} \quad (2-2)$$

經由進一步簡化及位移，將(2-2)式改為  $r_2$  與  $r_1$  的線性關係式：

$$(r_2 - r_1) = \{[(W_w/W_n) + 1]^{1/3} - 1\}r_1 \quad (2-3)$$

由上式推知，在一定  $W_w/W_n$  的比值下，外殼的厚度與核心的半徑  $r_1$  呈線性關係，因此在應用時，只要有殼/核比值即可得到微膠囊的大小和外殼厚度。但由(2-3)式所得到的外殼厚度與核心的半徑的比值不

為單一值，其儲存穩定性和釋放行為也不一樣<sup>[7]</sup>。所以除了要有核/殼比值外，還需要有核心大小及組成才能推論產品的成效。製作微膠囊必須要控制外殼厚度和核/殼比值，厚度對儲存穩定性和釋放行為有重要的影響<sup>[8]</sup>，一般微膠囊釋放條件如圖 2-1。

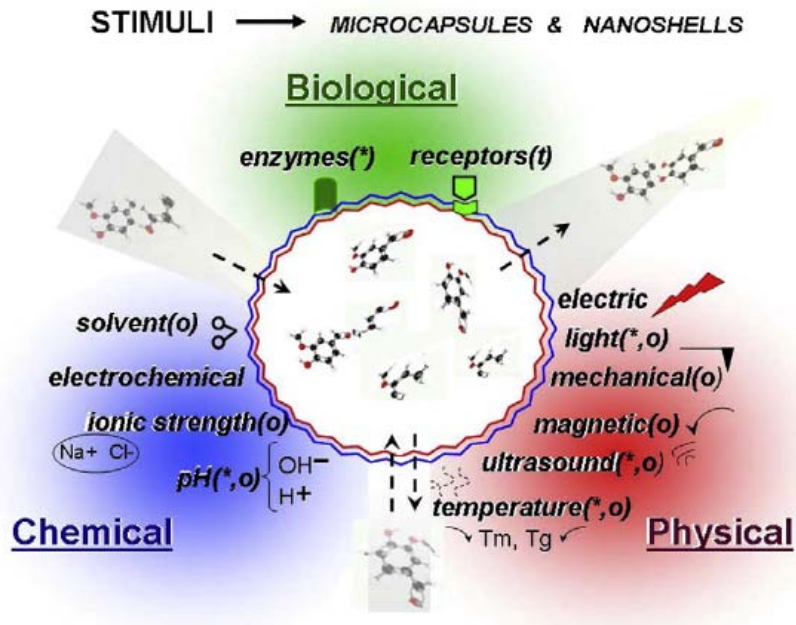


圖2-1 微膠囊釋放示意圖<sup>[9]</sup>

## 2. 微粒膠囊化法(Techniques of microencapsulation)

依據核心及外殼聚合物的溶解度<sup>[10]</sup>、顆粒大小<sup>[11]</sup>、外殼厚度<sup>[12]</sup>和滲透性<sup>[13]</sup>、核心內含物<sup>[14]</sup>的種類及釋放行為、物理性質和製作成本而有所不同，有化學、物理化學及機械方式等方法。如表 2-1 所示，而在工業上所使用大部分為物理法，在此簡單介紹一下物理法的幾種製備。

表2-1 微膠囊製備方法

物理化學方法
1.相分離法(Coacervation-phase separation)
2.液中乾燥法(Drying in liquid process)
3.蕊物質交換法(Exchagement of Core material)
4.粉體化床法(Powder-Bed Method)
化學方法
1.界面聚合法(Interfacial Polycondemsation)
2.原位聚合法(In situ polymerization)
3.銳孔法(Orifice method)
機械方法
1.噴霧乾燥法(Spray Drying)
2.氣體懸浮包覆法(Air Suspension)
3.真空蒸鍍法(Vacuum deposition)
4.靜電沉積法(Electrostatic method)

(1)相分離法(Coacervation-phase separation)<sup>[15]</sup>

於高分子聚合物(polymer)溶液中，添加某種物質，而使整個系統產生變化，亦即使原來的溶液分離成高稠度的濃溶液及極稀薄的溶液二相，此種相分離的現象稱凝聚。

(2)液中乾燥法(Drying in liquid process)

本法乃是將蕊物質分散或乳化於皮膜物質溶液中，然後再分散於水或油性(疏水性)溶媒中，一面攪拌，一面加溫減壓，溶劑完全揮發完了後，即可形成完整的微粒膠囊。

(3)蕊物質交換法(Exchagement of core material)

微粒膠囊化困難的液體如水溶液，極性強的溶劑或沸點很低的液

體，若想要得到此類液體的微粒膠囊時，首先以非極性溶媒當作蕊物質製造出非極性溶媒的微粒膠囊，趁皮膜的浸透性或膨潤性還很高的階段，加入適當的溶媒，如此非極性溶媒逐漸的被極性溶媒或沸點低的液體所取代、交換，交換後的皮膜再硬化成不浸透性的微粒膠囊即得。

#### (4)粉體化床法(Powder-Bed Method)

其原理很簡單即液體圓球由於粉末的附著濕潤而形成，本法製得的微粒膠囊粒徑較大，為數毫米。

#### 2-1-4 微膠囊材料分類<sup>[4]</sup>

很多種無機材料和有機材料均可用做包覆材，但高分子材料最為常用。目前，可以做為微膠囊包覆材的物質有許多，主要分為天然高分子材料、半合成高分子材料和全合成高分子材料。要根據蕊材的物理性質來選擇適合的包覆材，如果蕊材料是親油性的，則宜選用親水性的聚合物做為包覆材；選取水溶性蕊材料，則應用非親水性的合成高分子材料做為包覆載體。

##### (1)有機材料：

明膠、阿拉伯樹脂、脂肪類、脂肪酸類、奶酪、硬脂、臘、海藻酸鈉、海藻酸鈣、澱粉、蛋白質等...這類的材料具有無毒、成膜性

好的特點。另外還有生物降解與非生物降解材。

b.非生物降解：

聚氯乙炔、聚丁二烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚酯、聚醚等...。

c.可生物降解：聚碳酸酯、聚胺基酸、聚乳酸(PLA)、聚酸酐等...。

(2)無機材料：

硫酸鈣、石墨、鋁、礬土、銅、銀、玻璃及黏土類。

### 2-1-5 微膠囊核物質計算方法<sup>[16]</sup>

核心物質包封率(core encapsulation efficiency, %)為工業上微膠囊化材料所常用的方式。包封率一般可藉由 DSC 測試，從原始材料的結晶溫度以下開始升溫至高溫得到其熔融熱焓，並且比較包覆的核心材料在微膠囊中的熱焓量，經由計算後所得到其核心真實的含量的計算方式，及計算公式如下：

$$\text{核心物包封率}\% = \frac{\Delta H_{\text{Microcapsule}}}{\Delta H_{\text{Catalyst}}} \times 100\% \quad (2-4)$$

### 2-2 聚胺酯的結構與性質

在 PU 的結構中，我們將結構分成兩個部分，一為軟鏈段(Soft segment)，另一為硬鏈段(Hard segment)。軟鏈段所指的區域在於長鏈 Polyol 部分，而硬鏈段部分則是總括所有 Polyol 以外的部分<sup>[17]</sup>。

在整個長鏈結構中硬鏈段的形式分為以下兩種:其一為 Isocyanate 部分的型態，這部分主要是指只有和長鏈 Polyol 反應的 Isocyanate 結構，另一種則是由末端 NCO group 和 Chain extender 反應所得兩分子 Isocyanate 和一分子 Chain extender 的硬鏈段結構。軟硬鏈段結構示意圖如圖 2-2 所示。

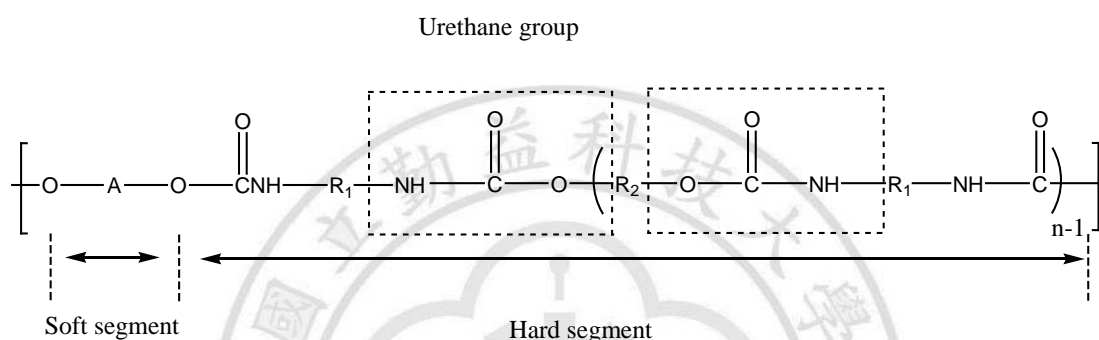


圖2-2 軟硬鏈段結構示意圖

在 PU 結構中，硬鏈段部分因分子內及分子間氫鍵作用力而形成物理性的交聯結構。此交聯結構對 PU 性質有著舉足輕重的影響，而其整體性質可隨著硬鏈段物理性交聯含量多寡來決定。以 PU 材料本身的剛性(Rigid)為例，影響剛性大小主要原因是硬鏈段的物理性交聯含量，硬鏈段含量越高則材料本身的剛性越大，反之則越小。硬鏈段物理性交聯示意圖如圖 2-3 所示。

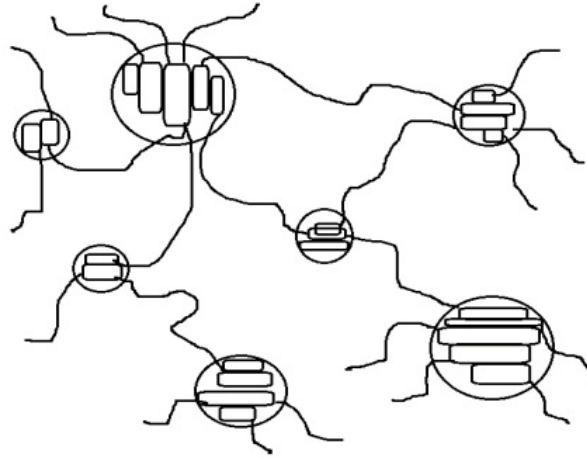


圖2-3 軟、硬鏈段物理交聯示意圖(圓圈內為硬鏈段)

### 2-2-1 聚胺酯彈性體介紹<sup>[18]</sup>

灌注型聚胺酯彈性體(CPUE 或稱 CPU 彈性體)俗稱液態橡膠，是在模具中灌注液體反應混合物生產成品的高分子體系。

CPU 彈性體最早出現於德國 Bayer 博士等人進行了大量的研究之後，於 1950 年發表了世界上第一個 CPU 彈性體產品-Vulkollan，並於 1952 年投入工業化生產。之後美國的許多公司開發了不同原料體系的 CPU 彈性體。如 Dupont 公司 1958 年發表了 Adiprenel-聚四氫呋喃醚二醇 CPU 彈性體。隨後又出現了二苯基甲烷二異氰酸酯的 CPU 彈性體-Multurethane。到了 60 年代，CPU 彈性體快速發展，各類 CPU 彈性體先後投入了工業化。70 年代聚胺酯彈性體進一步發展，從原有的灌注、熱塑、混煉三大加工工藝到 RIM 和水性聚胺酯新技術，已形成了一個完整的工業體系。之後人們所關注的課題是提



高性能、降低能耗、減少污染及開發新的應用領域，並不斷取得進步。

隨著聚胺酯工業整體水準的提升，聚胺酯彈性體的生產技術也日趨成熟，新技術、新產品、新工藝不斷湧現。在原料方面，人們致力於高性能聚醚(PTMEG 和低不飽和度的高分子量 PPG 聚醚)、特殊異氰酸酯(如 PPDI、CHDI)和新型鍊延長劑的合成及新型 CPU 彈性體的製備。在成型技術方面，先後發展出了常壓灌注成型、灌注模壓成型、真空灌注成型、離心灌注成型、旋轉灌注成型和無溶劑噴塗成型等。在產品部分，除了實心膠輪、膠棍、篩板、旋流分離器、膠板、船舷、吸震材料、油類容器、密封材、連軸器、傳動帶、承軸、齒輪、球閥等產品外，在地面鋪層、防水防漏、電氣灌封、塗佈黏合、生物醫學方面也有廣泛的應用。

#### (一)原料及添加劑

CPUE 是用聚酯或聚醚等低分子量多元醇與多異氰酸酯、鍊延長劑反應而成。常用的聚酯是由己二醇與低分子量多元醇縮合聚合而成。常用的低分子量多元醇有乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、二乙二醇、戊二醇、甘油和三羥甲基丙烷等。常用的聚醚有丙二醇(PPG)、聚四甲基二醇(PTMEG)。較特殊的原料則有聚己內酯、聚丁二烯、聚碳酸多元醇等。常用的二異氰酸酯是甲苯二異氰酸酯(TDI)和 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)。此外，還有 1,5-萘二異氰酸酯

(NDI)、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、異氰酮二異氰酸酯等在某些特殊產品中使用，常用的鏈延長劑是 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)、1,4-丁二醇(1,4-BD)、三羥甲基丙烷(TMP)和三異丙醇胺(TIPA)等。CPUE 所用的添加劑有催化劑、抗水解穩定劑、阻燃劑、抗靜電劑、抗菌劑、紫外線吸收劑、增塑劑、色料與填料等。

## (二)分類

CPU 彈性體是將液體反應混合物灌注於模具中而成型的化學方法。按照其使用原料與加工的方法不同有不同的分類。分類如圖 2-4 所示：

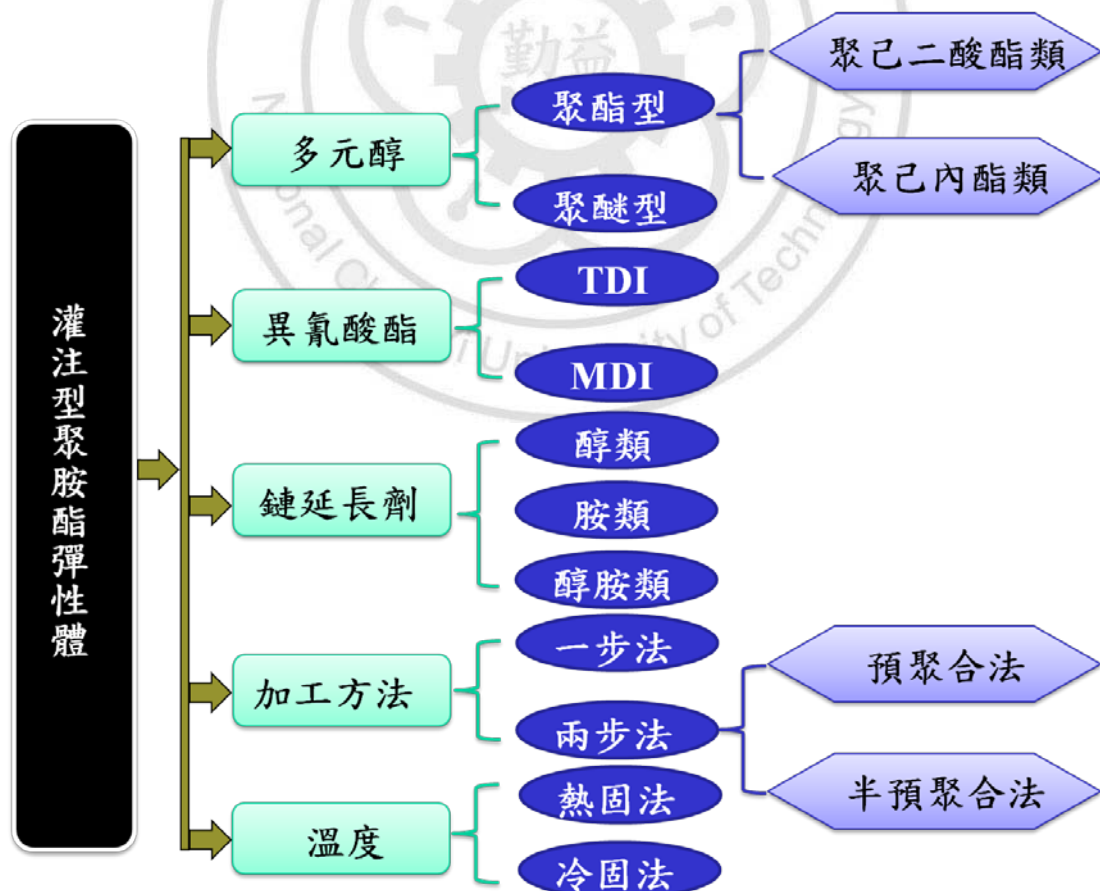


圖2-4 CPU 彈性體的分類

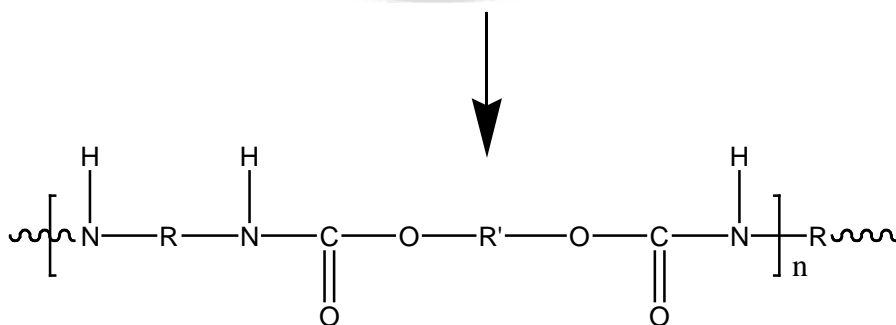
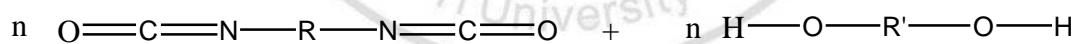
## 2-2-2 聚胺酯發泡體的特性與應用介紹<sup>[19]</sup>

聚胺酯(Polyurethanes)的化學結構特徵是指大分子主鏈含中有重複的胺基甲酸酯鏈段。其組成通常是藉由玻璃轉移溫度低於室溫的軟鏈段(如：聚醚、聚酯多元醇)，以及玻璃轉移溫度高於室溫(如：二異氰酸酯、二胺類鏈延長劑)的剛硬鏈段組成。由於硬鏈段的強極性彼此間相互吸引，並藉由熱力學上溶解度參數的差異，因而與軟鏈段間產生了微相分離的結構，這是聚胺酯一個特殊的物理結構特徵。

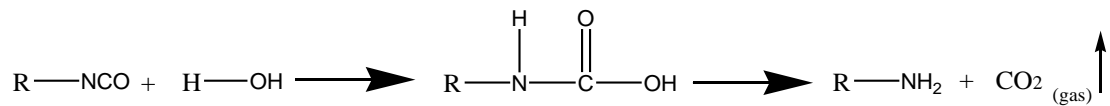


一般聚胺酯之發泡體系由二元或多元有機異氰酸酯與多元醇化合物(聚醚多元醇或聚酯多元醇)相互作用而得。基本合成化學反應如下所示：

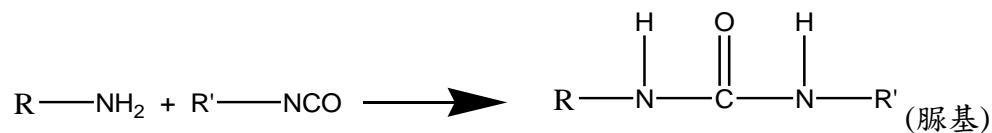
(1) 異氰酸酯和多元醇反應生成聚胺酯：



(2) 異氰酸酯與水反應：帶有異氰酸酯基團的化合物與水反應，先形成不穩定的胺基甲酸酯，然後再分解成胺和二氧化碳：



胺基進一步和異氰酸酯基團反應再生成含有脲基(Urea group)的聚合物：



上述兩項反應都屬於鏈增長的反應，後者進一步生成二氧化碳，因而又可視作化學發泡反應。此外，也可利用物理發泡劑的中空填充物或惰性氣體混入以製備微孔發泡體。

### 2-2-3 聚胺酯特性探討

#### (一) 玻璃轉移溫度(Tg)：

聚胺酯在低溫時呈現玻璃狀態(glassy)<sup>[20,21]</sup>，隨溫度增加，主鏈旋轉運動的振幅隨之增大，並發生大規模運動，聚胺酯逐漸由玻璃態轉變為橡膠態(rubber)，此溫度範圍即為聚胺酯的玻璃轉移溫度(glass transition temperature, Tg)。其硬鏈段之氫鍵鍵結程度和組成與其比例為影響Tg之主要因素。

1986年Turner et al.<sup>[22]</sup>使用DSC分析聚胺脂之熱性質，發現聚胺脂平均分子量約50000時，其軟鏈段之Tg約在-30~-50℃，當增加硬鏈段的長度使分子鏈不易運動，可有效提高Tg，並降低微相混合程度。

#### (二) 熱裂解溫度(Td)：

熱裂解溫度(Td)的定義為<sup>[23,24]</sup>，熱重損失達5%的溫度，高溫時樣品分子鏈開始斷裂，熱裂解所產生的化合物為易揮發性化合物或單體使樣品的重量急速下降。利用剛硬特性的分子基團，或添加堅硬的補強材料，可減緩分子鏈因高溫所產生裂解。聚胺酯其耐熱性較不佳，熱裂解溫度通常發生在250~320°C 之間，因此利用熱重損失分析儀(TGA)進行分析熱裂解溫度。

### (三)機械性質：

聚胺酯其硬鏈區是由氫鍵鍵結形成<sup>[25]</sup>，彼此間的物理性交聯可作為補強的角色。Cooper et al.<sup>[26]</sup>認為硬鏈段與硬鏈段之間的氫鍵鍵結強度會比硬節鏈與軟節鏈之間的氫鍵鍵結強度大，硬鏈段與硬鏈段之間的氫鍵數目增多時，聚胺酯整體氫鍵程度也跟著提高，其機械性質也隨之上升；但硬鏈段與軟鏈段之間的氫鍵增多時，聚胺酯整體氫鍵程度會降低，使其機械性質不佳。

## 2-3 聚胺酯催化劑的介紹與反應機構

催化劑是許多化學反應的促進劑。催化劑是合成樹脂的一種重要助劑，對於聚胺酯也不例外。它縮短反應時間，提高生產效率，選擇性促進正反應、抑制副反應。在許多聚胺酯製品生產中，催化劑是一種常用的助劑，用量雖少，作用很大。

### 2-3-1 聚胺酯催化劑簡介<sup>[27]</sup>

有機金屬化合物包羧酸鹽、金屬烷基化合物等，所含的金屬元素主要有錫、鉀、鉛、汞、鋅、鈦、鈹等，最常用的是有機錫化合物。

在聚胺酯發泡體中，一般使用叔胺及季胺鹽作催化劑。除此以外，辛酸丙錫是連續法塊狀聚胺酯軟質發泡的常用催化劑，羧酸鉀多用於聚異氰脲酸酯改質聚胺酯硬質發泡，二月桂酸二丁基錫等有機錫化合物可用於少數硬質發泡、半硬質發泡和高回彈發泡配方。

硬質聚胺酯發泡體常見的胺類三聚催化劑有 2,4,6-(二甲氨基)苯酚(代號 DMP-30)、TMR 系列(如三甲基-N-2 羥丙基己酸(代號 Dabco TMR)、1,3,5-三(二甲氨基丙基)-六氫化三嗪(代號 PC Cat NP40、polycat41)等。

在聚胺酯彈性體以及黏著劑、塗料、密封膠、防水塗料封裝材料等配方中，二月桂酸二丁基錫等有機金屬催化劑最為常用，他對促進異氰酸酯基與羥基反應很有效，但在有水分的配方中對水與異氰酸酯的反應也有一定的加速作用。三乙烯二胺等強凝膠性(促進異氰酸酯基與羥基反應為主)叔胺也可用於某些彈性聚胺酯配方。

羧酸鈹催化劑是近年來受到關注的一類催化劑，主要促進聚胺酯的形成反應，可替代有機錫，有機汞和有機鉛催化劑。

選擇適用於聚胺酯及其原料的催化劑，不僅要考慮催化劑的催化

活性(與使用最低濃度相關)、選擇性，還要考慮物理狀態、操作方便性、與其他原料成分的互溶能力、在混合原料體系中的穩定性、毒性、價格、催化劑殘留在產品中對聚物理性能是否有損害性影響等因素。

叔胺和有機金屬化合物種類相當多，考慮到各種因素，在聚胺酯生產中最常用的僅二十多種。

催化劑有一定的毒性，例如不少胺類化合物有刺激性氣味，對皮膚、眼睛也有刺激性，某些重金屬化合物毒性較大，所以使用時應注意個人防護，不小心濺到皮膚上要用肥皂清洗、清水沖洗，必要時請求醫生救護。

許多有機金屬化合物，如鉛、錫、鈦、銻、汞、鋅、鉍、鎳、鋁等的烷基化合物及羧酸鹽，對異氰酸酯-羥基之間的反應都具有催化活性。但是在聚胺酯發泡體生產中重要的是錫有機化合物，特別是辛酸亞錫和二月桂酸二丁基錫，可用於聚胺酯發泡體，黏著劑，彈性體等。

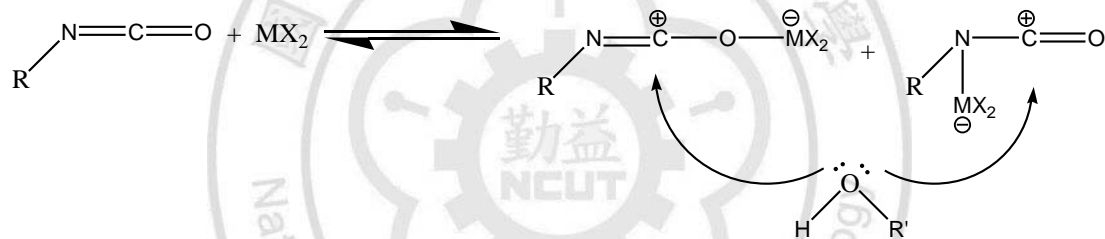
鹼金屬和鹼土金屬鹽類化合物，由於其鹼性較強，也能作為聚胺酯發泡體的催化劑。這類化合物有甲醇鈉、異辛酸鉀、油酸鉀等。例如：醋酸鉀、油酸鉀主要用做聚異氰尿酸酯(PIR)發泡體催化劑。

## 2-3-2 觸媒與聚胺酯之反應機制<sup>[28]</sup>

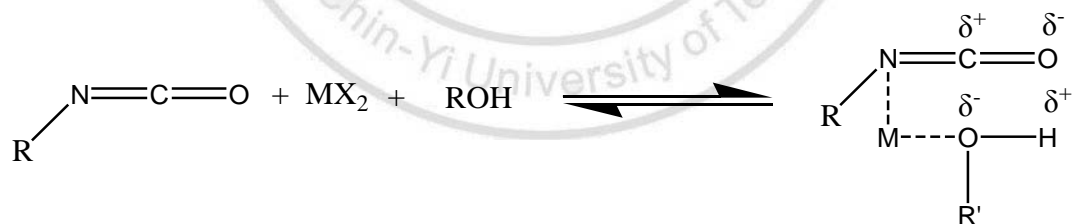
彈性體與發泡體的差異性在於，彈性體是不需要水參與反應，而發泡體需要由水或其他物質當作發泡劑，而一般金屬觸媒對於水的選擇性較低，而胺觸媒對於水與異氰酸酯的反應有加速的功能<sup>[29]</sup>，於是乎，發泡體需要藉由胺觸媒促進其發泡速度增快，並且由以下的反應機制可以一窺究竟。

### (一) 金屬觸媒之反應機制

1.



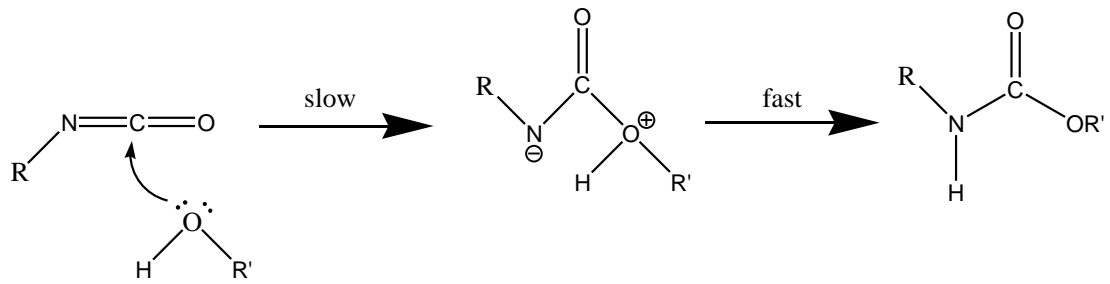
2.



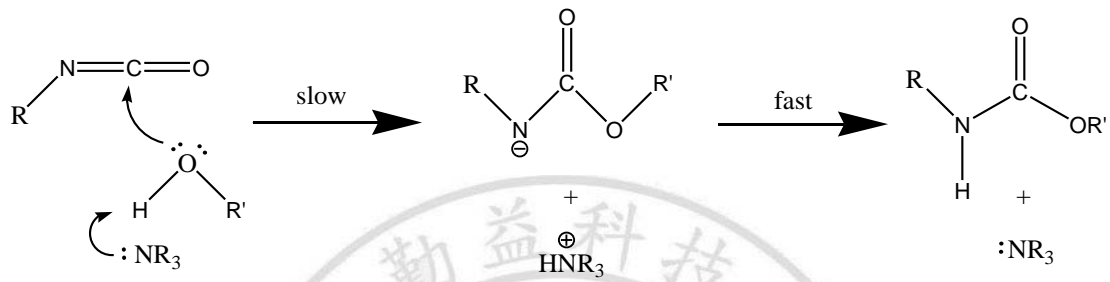
### (二) 胺觸媒反應機制

1. Uncatalyzed Mechanism:

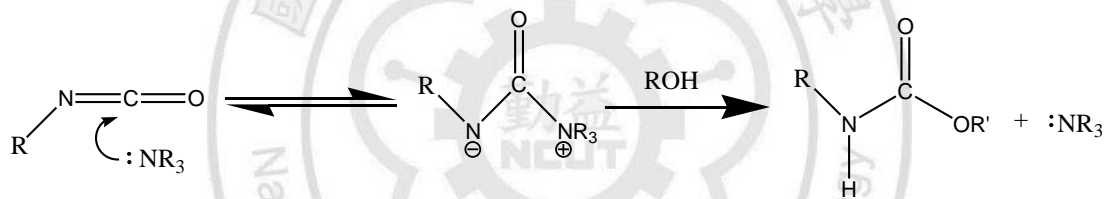




### 2. Activated Alcohol Mechanism:



### 3. Activated Isocyanate Mechanism:



## 2-4 工業上以微膠囊製備之技術介紹

在此處介紹工業上所使用的微膠囊技術，從工業上可以發現，微膠囊技術被廣泛的應用於各種不同的產品使用上，例如：醫學、藥品、相變化材料、金屬工業、紡織...等，藉由微膠囊技術，可以改善一些原本可行性不高的產品、保存不易的產品或者針對某些產品所需要的特殊需求，利用微膠囊的方式進行，在此我們可以了解到工業上各種不同微膠囊技術，所應用的地方與特點。

### **(一) Poly(methyl methacrylate) 製備微膠囊技術**

由於 PMMA 具有良好的機械強度及優異的隔離效果<sup>[30]</sup>，此種微膠囊已經廣泛的被應用於各種商業產品上。其中微膠囊具備彈性，可以利用其優良的機械性質防止微膠囊變形或被破壞<sup>[31]</sup>，而造成暫存物質外露的問題。並且其具備有優良的加工性，可以相分離法製備成微膠囊。

### **(二) Polystyrene 製備微膠囊技術**

聚苯乙烯微膠囊粒其包覆成功的關鍵為被包覆物與聚苯乙烯在分散相中的比例，而製備出來的微膠囊有足夠的耐酸性，並有足夠的化學穩定性，可應用於金屬分離劑之包覆<sup>[32]</sup>、相變化包覆<sup>[33]</sup>材料等各種不同的用途上。

### **(三) 微膠囊技術應用於環氧樹脂硬化劑<sup>[34]</sup>**

藉由熱塑性聚胺酯製備微膠囊硬化劑，可以使低溫反應型環氧樹脂硬化劑不在其原始的硬化條件下與環氧樹脂反應，當環境條件達到設定之微膠囊釋放條件，也就是熱塑性聚胺酯的 Tg 點 150°C，方可反應，此為應用於異方性導電膜 (Anisotropic Conductive Film, ACF)，並且可以藉由選擇不同的殼材做不同的釋放條件設定。

#### (四)生物可分解材製備微膠囊技術<sup>[35,36]</sup>

生物可分解材常應用於醫學用微膠囊上，例如 PLA、PLGA、PCL<sup>[37]</sup>...等，並且藉由其為生物可分解材的特性，可以自行在人體內部釋放藥物，而其中也常製備成多孔型，使其內部藥物可以緩慢的釋放，並且最後在微膠囊囊壁慢慢溶解中將藥物釋放完畢，可以藉此技術延長治療的時間與延續藥效時間。

#### (五)石蠟微膠囊技術

在工業界上所使用的微膠囊，有一部份是以石蠟做為包覆材，並且其中有以石蠟做為相轉移材料(PCM)的微膠囊蕊材，藉由石蠟的高潛熱特性可以在 PCM 中有好的發揮效果<sup>[38,39,40]</sup>，另外在包覆材方面，因為石蠟擁有低的熔解溫度，可以在稍微高於室溫的條件釋放，在工業上也有當作發泡劑與催化劑的包覆應用。

#### (六)聚脲微膠囊技術

另外在工業界上有使用到以熱塑性聚胺(脲)酯，以原位聚合法製備微膠囊利用熱塑性的聚胺(脲)酯使核心材料在達其熔解溫度後釋出，可以做為硬化劑<sup>[34]</sup>、催化劑、茶葉鹼<sup>[41]</sup>等物質的包覆，可以廣泛應用於醫學、藥學、及工業用品製備上。

#### (七)其他微膠囊技術

在微膠囊的應用上，尚有其他許多應用與製備方法，如 SiO<sub>2</sub><sup>[37]</sup>

以溶膠凝膠法的製備微膠囊，或者將無機材與有機材混合作為微膠囊壁的 PMMA-SiO<sub>2</sub><sup>[42]</sup> 的微膠囊製備，另外還有以聚矽製備香料微膠囊<sup>[43]</sup>、聚乙烯亞胺-聚胺酯交聯製備人工紅血球的微膠囊<sup>[44]</sup>、UV 反應型的交聯高分子製備幹細胞儲存微膠囊<sup>[45]</sup>、雜環氧化物製備的微膠囊<sup>[46,47]</sup> 以及熱塑性聚胺酯包覆染料微膠囊<sup>[48]</sup> 等…各種不同的微膠囊技術廣泛的應用於各式各樣的產業上。



## 第三章 研究方法

### 3-1 實驗藥品

#### (1) Isocyanate

a. Isocyanate 預聚合物 (NCO%=19%)。

b. Isocyanate 預聚合物 (NCO%=7%)。

#### (2) Polyol

a. Polyol 混合物(OH 當量=730)。

b. Polyol 混合物(OH 當量=600)。

#### (3) Catalyst

a. 錫觸媒(T-12)，Air Products。

b. 汞觸媒(CCDD)，Thor Especialidades, S.A.。

c. 鈹觸媒(8118)，Shepherd Chemical Company。

d. 胺觸媒(33LV)，Air Products。

#### (4) Microcapsules material

a. Poly(methyl methacrylate)(Mw=25000)，Mitsubishi Rayon。

b. Polystyrene (Mw=200000)，英全化學工業股份有限公司。

#### (5) other

a. PVA(BP-7)，長春石油化學股份有限公司。

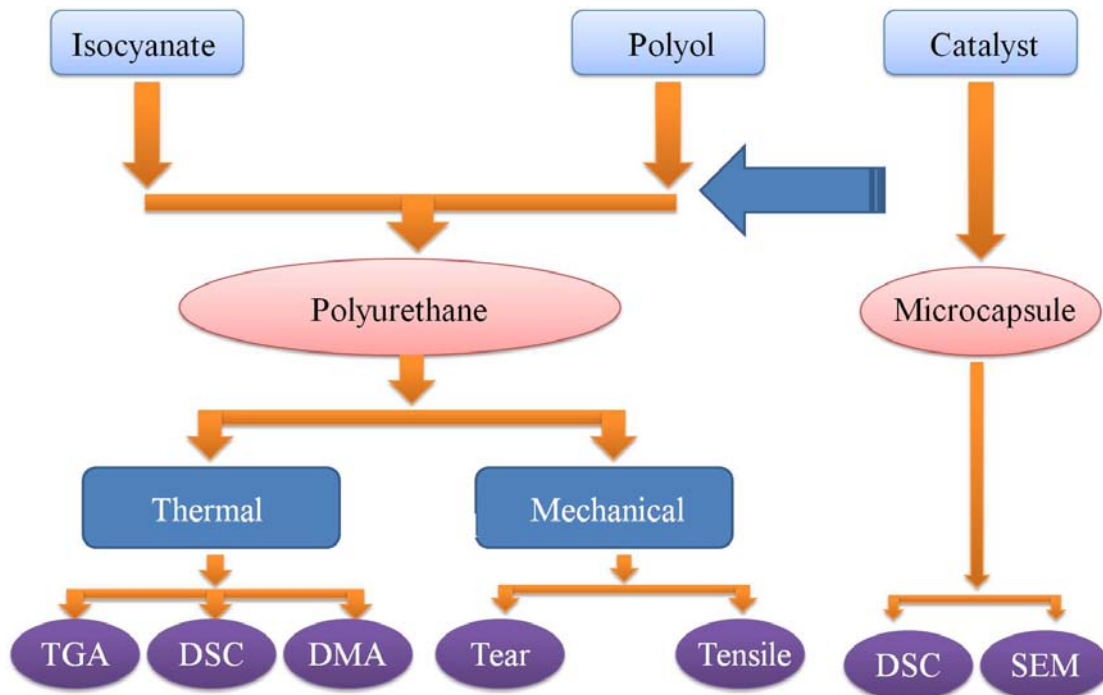
b. 二氯甲烷，sigma-aldrich。

### 3-2 實驗儀器

- (1) 硬度計：GS-702N(Shore D)，TECLOCK。
- (2) 厚度量測試儀：GT313-A1，高鐵科技股份有限公司。
- (3) 電子式比重計：SD-120L，研精工業株式會社。
- (4) 萬能拉力試驗儀：CY-6040A8，駿諺精機。
- (5) 熱重分析儀：TGA-Q500，TA Instrument。
- (6) 動態機械分析儀：DMA-Q2980，TA Instrument。
- (7) 掃描式電子顯微鏡：TM-1000，HITACHI。
- (8) 熱示差掃描卡量計：DSC-2010，TA Instrument。



### 3-3 實驗流程圖



### 3-4 試樣之製備

#### 1. 微膠囊觸媒之製備

相分離法有兩種準備溶液，分別為 a. 分散相與 b. 連續相，並且以分散相加入連續相使用攪拌棒將分散相中的溶劑緩慢趕掉製備成微膠囊，如圖 3-1。

#### a. 分散相之製備:

分散相分為溶劑(solven)、核心物質(nucleus)、殼材(shell)三個部分，將核心物質與殼材分別以不同的比例秤重並且加入溶劑(二氯甲烷)混合 30min。

#### b. 連續相之製備:

連續相為 PVA 水溶液，將 PVA 0.5wt% 與水混合製備成連續相。

c. 將分散相緩慢加入連續相中以  $950 \pm 50 \text{rpm}$  的轉速混合之，並且持續攪拌至將溶劑趕掉。

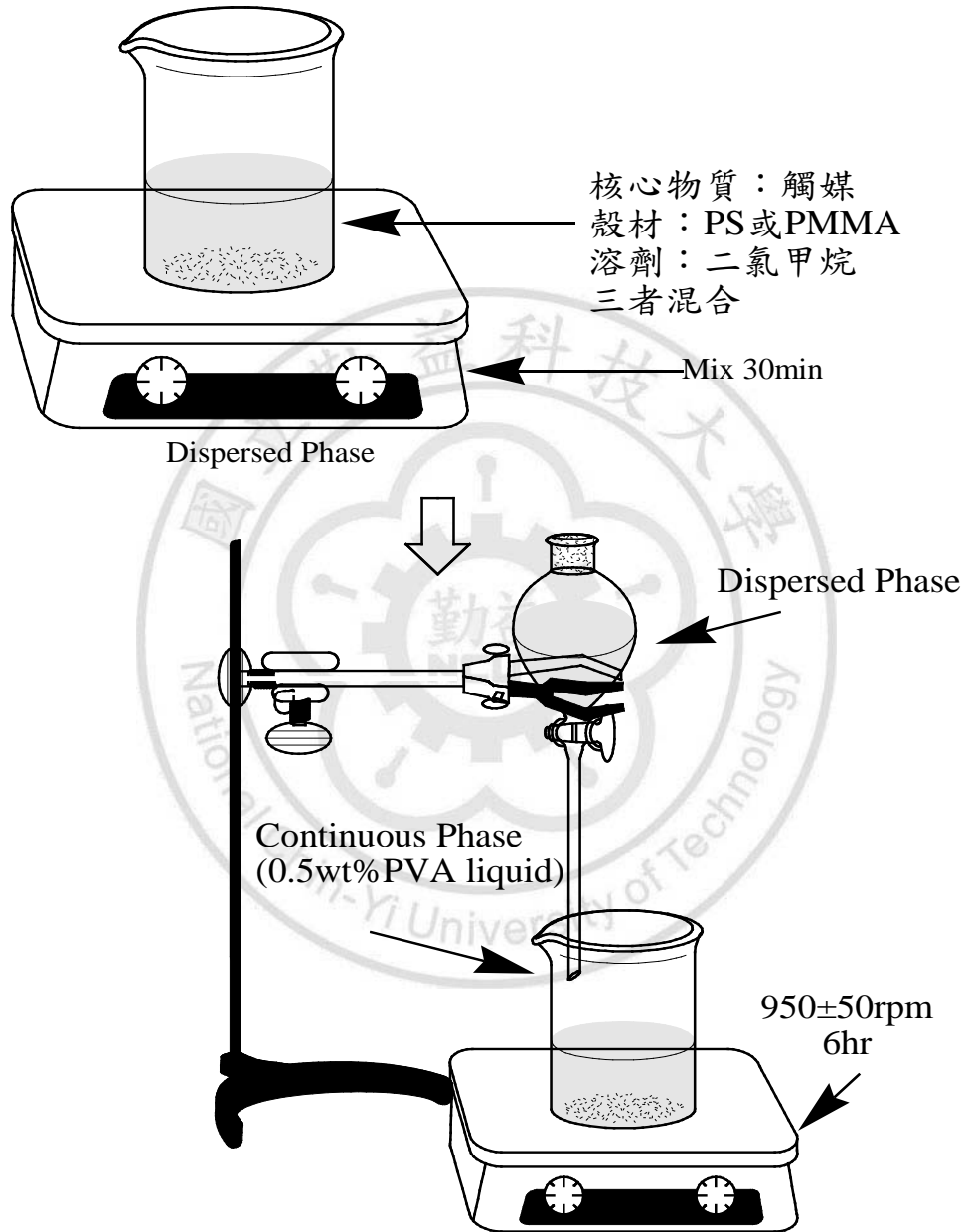


圖3-1 相分離法製備微膠囊示意圖



## 2. 聚胺酯彈性體試片之製備

先將模具預熱至指定溫度(PMMA 系列:120°C、PS 系列:80°C、一般催化劑:60°C),計算密度後將計量的 A 料(異氰酸酯)及 B 料(多元醇)以高速攪拌機混合(600~650rpm)後,倒入固定尺寸之模具內,以不同的溫度條件使催化劑之包覆體解開,待 15~20min 後脫模並將所灌注之試片放入 100°C 烘箱後硬化 24 小時。

## 3. 聚胺酯發泡體試片之製備

使用計算好當量的聚胺酯發泡體原料,以高速攪拌機將 A 料與 B 料充分均勻混合(4000~4500rpm),分別以不同刮刀厚度製備聚胺酯發泡體薄膜,將不同厚度的發泡體再以不同觸媒,進入 80°C 烘箱製備的發泡體薄膜,在進入烘箱後 5min 脫模,並且將試片放入 100°C 烘箱後硬化 24 小時。

## 3-5 微膠囊性質測試方法

### 1. 微膠囊殼釋放測試(DSC)

將製備好的微膠囊取 4~6mg 之重量,對試樣做升溫速率 10°C/min、溫度範圍 30°C~200°C,觀察其熱焓量變化,確定其 T<sub>g</sub> 點作為釋放溫度之參考標準。

## 2. 微膠囊反應性測試(DSC)

將製備好的微膠囊與 PU 之 A 劑及 B 劑混合於 DSC 專用液態鋁盤，對試樣做快速加熱至指定溫度(PMMA 系列 110°C、PS 系列 80°C)，並恆溫 10min 觀察其熱焓是否有放熱反應峰出現，以確定其包覆成功。

## 3.微膠囊表面特徵(SEM)

將製備好之微膠囊以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其 300X 與 2000X 的顆粒大小與粒徑分佈，並了解其表徵與是否包覆完整。

## 3-6 聚胺酯物理性質測試方法

### 1.拉伸強度測試(Tensile strength)

依據 ASTM D412-Die C 測試標準，以啞鈴形裁刀裁切成標準試樣，以 500 mm/min 定速度進行測試，進行三次試驗取其平均值。

### 2.撕裂強度(Tear strength)

依據 ASTM D3574 test F 測試標準，以裁刀裁切成標準試樣，以 500 mm/min 定速度進行測試，進行三次試驗取其平均值。

### 3.密度測試(Density)

將樣品放入烘箱 60°C，乾燥 12 小時後使用電子式比重計，進行三次試驗取其平均值。

#### 4. 硬度測試(Hardness)

採用 Shore(A/C) 硬度計於室溫下將硬度計與試樣表面接觸，個別取三個不同點測得之平均硬度值。

### 3-7 聚胺酯熱性質測試方法

#### 1. 動態機械分析(DMA)

##### a. 彈性體測試:

將分析試片裁切成 35mm 長\*13mm 寬\*3.6mm 厚，以雙懸臂夾具設定參數振幅 20 $\mu$ m、頻率 1.6Hz 進行-60 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C 溫度，每分鐘升溫 2 $^{\circ}$ C 掃描。

##### b. 發泡體測試:

將分析試片裁切成 10mm 長\*10mm 寬\*試片厚度，以三明治夾具設定參數振幅 5 $\mu$ m、頻率 1.6Hz 進行-60 $^{\circ}$ C~100 $^{\circ}$ C 溫度，每分鐘升溫 2 $^{\circ}$ C 掃描。

#### 2. 熱重損失分析(TGA)

將成品取 8~10mg 之重量，對試樣做升溫速率 10 $^{\circ}$ C/min、溫度範圍 30 $^{\circ}$ C~600 $^{\circ}$ C，觀察其熱重損失差異性。

## 第四章 結果與討論

### 4-1 微膠囊觸媒的製備與性質分析

微膠囊的外殼材料關乎其釋放條件，殼材厚度影響了催化劑的釋放速率與濃度。不同的殼材有不同的反應溫度，因此殼材是否能成球形並完整包覆也是一個重點。當能夠完整包覆住觸媒，才能讓觸媒在設定條件下反應，因此本章節將對於所製備的微膠囊對於聚胺酯的反應性、殼材熱性質、及表徵與製備出的聚胺酯材料之各項物理性質與熱性質進行探討。

#### 4-1-1 微膠囊觸媒製備

本研究之微膠囊製備方式為物理法中的相分離法，以觸媒與不同的殼材(PS、PMMA)做不同釋放溫度與不同觸媒做為比較；藉由相分離法製備之微膠囊觸媒，其編碼方式以微膠囊所包覆觸媒的比例，從低濃度到高濃度(ex:10%~30%)，編碼從 01~03，分別編碼如表 4-1。

表4-1 微膠囊觸媒的編碼

Core \ Shell		PS	PMMA
汞觸媒	10%	MS-01	MM-01
	20%	MS-02	MM-02
	30%	MS-03	MM-03
鈹觸媒	10%	BS-01	BM-01
	20%	BS-02	BM-02
	30%	BS-03	BM-03
錫觸媒	10%	TS-01	TM-01
	20%	TS-02	TM-02
	30%	TS-03	TM-03
胺觸媒*	10%	AS-01	--
	20%	AS-02	--
	30%	AS-03	--

\*發泡體所需之反應溫度不宜過高，所以沒有製備 PMMA 胺觸媒。

#### 4-1-2 微膠囊觸媒的表面特徵分析

藉由 SEM 觀測可以了解微膠囊觸媒其表面特徵分別各種不同微膠囊觸媒其各自不同的樣貌，其分別為圖 4-2~圖 4-8。

從 SEM 可以觀察到，三種金屬觸媒(錫、鈹、汞)與一種胺觸媒，都完整的呈現球型包覆，而汞觸媒系列與胺觸媒系列的表面相對其他兩種金屬觸媒而言是較為平整的，而鈹觸媒與錫觸媒部分，不論是在以 PMMA 或者 PS 為包覆載體的微膠囊上，表面都會有微孔洞，造成在使用上因為微孔洞而使觸媒會有微釋放<sup>[35,36]</sup>，使反應會在混合後就持續而緩慢的進行，並且 PMMA 系列置於 120°C 烘箱、PS 系列置於 80°C 烘箱中迅速釋放觸媒並且馬上反應。並且從表 4-2 可以觀察到，雖然是以固定轉速對於微膠囊觸媒製備，但因為在微膠囊製備中，溫度會對於其顆粒大小有所影響，而製備期間因為沒有對於溫度做控制，因此研判顆粒大小不均是溫度所致。

表4-2 不同微膠囊的粒徑分佈

PS	粒徑( $\mu\text{m}$ )	PMMA	粒徑( $\mu\text{m}$ )
MS-01	38~63	MM-01	47~78
MS-02	63~171	MM-02	47~78
MS-03	47~88	MM-03	78~109
BS-01	38~78	BM-01	48~79
BS-02	47~63	BM-02	44~94
BS-03	47~94	BM-03	45~101
TS-01	63~94	TM-01	76~126
TS-02	63~78	TM-02	79~138
TS-03	44~94	TM-03	36~39
AS-01	75~119		
AS-02	78~181		
AS-03	109~218		

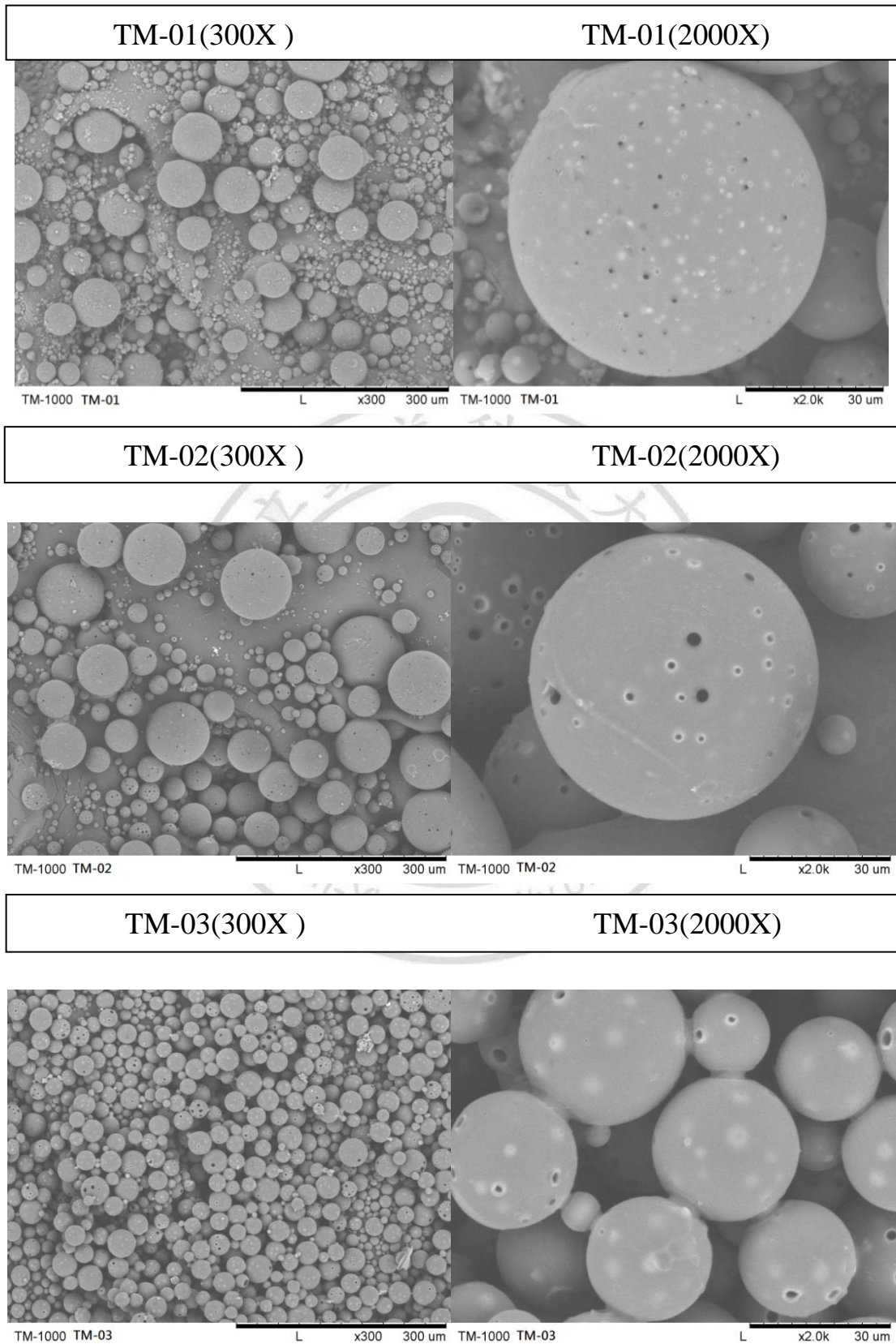


圖4-1 PMMA 製備不同濃度微膠囊錫觸媒的 SEM 圖



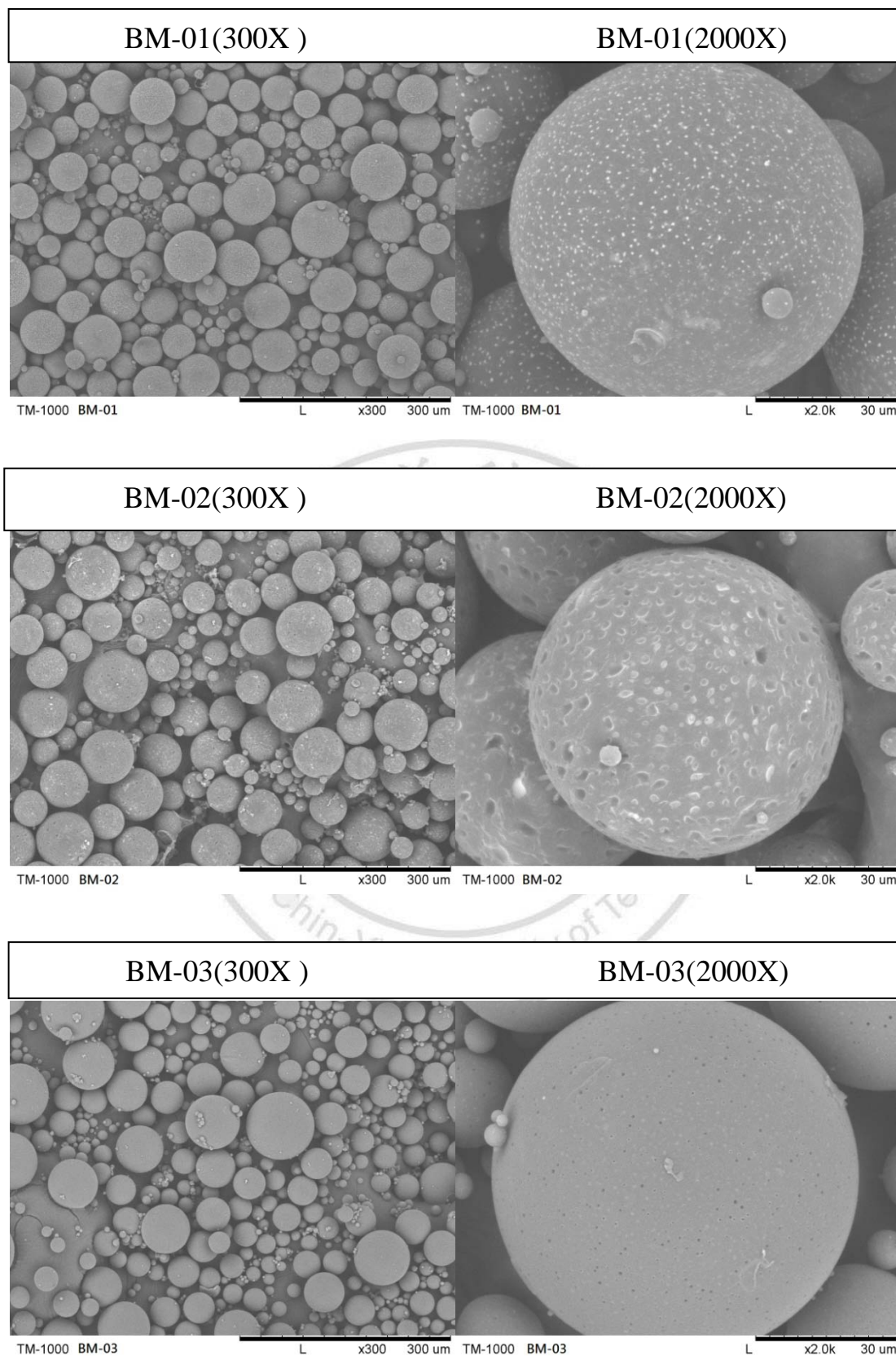


圖4-2 PMMA 製備不同濃度微膠囊鈹觸媒的 SEM 圖

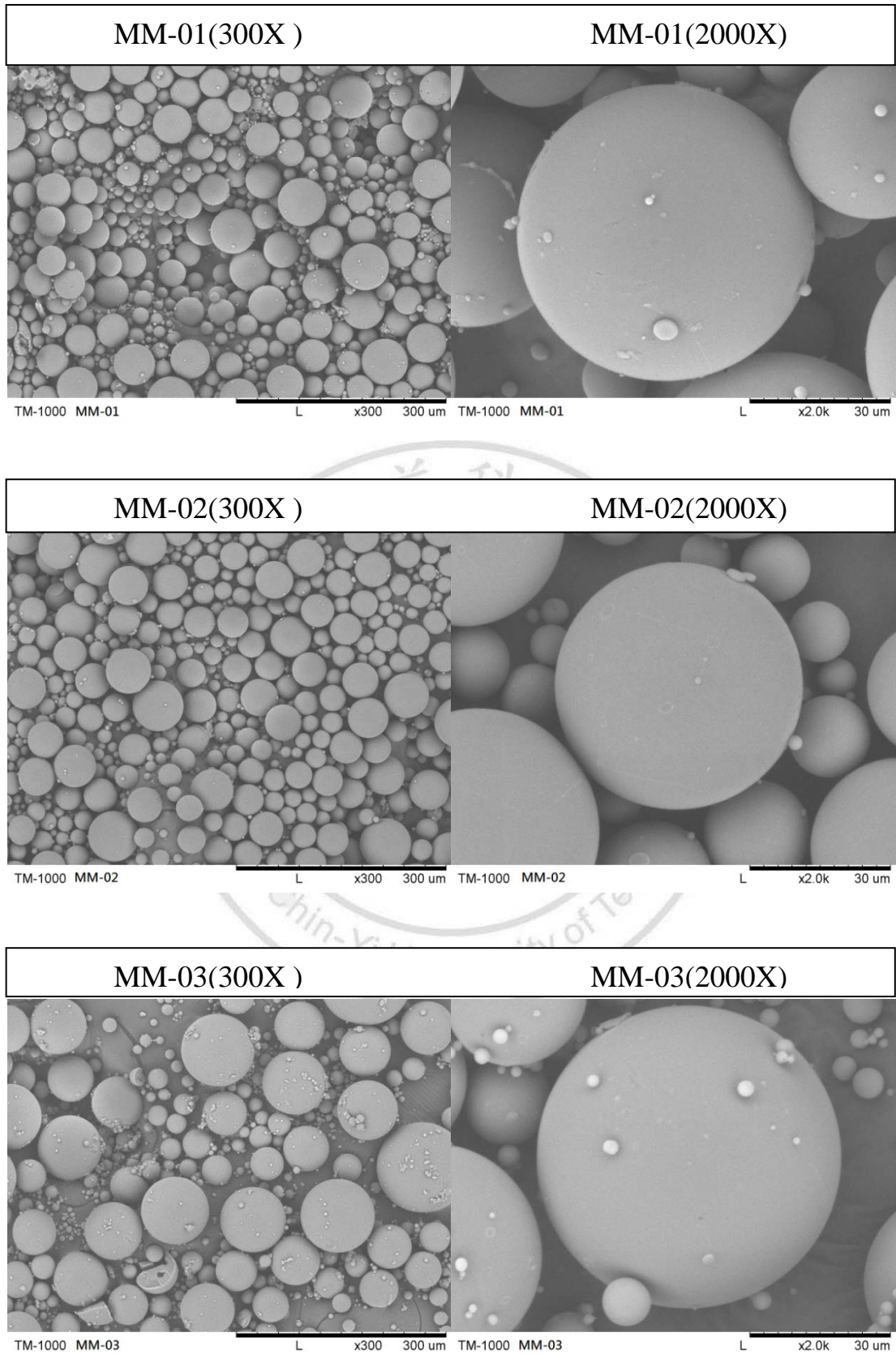


圖4-3 PMMA 製備不同濃度微膠囊汞觸媒的 SEM 圖

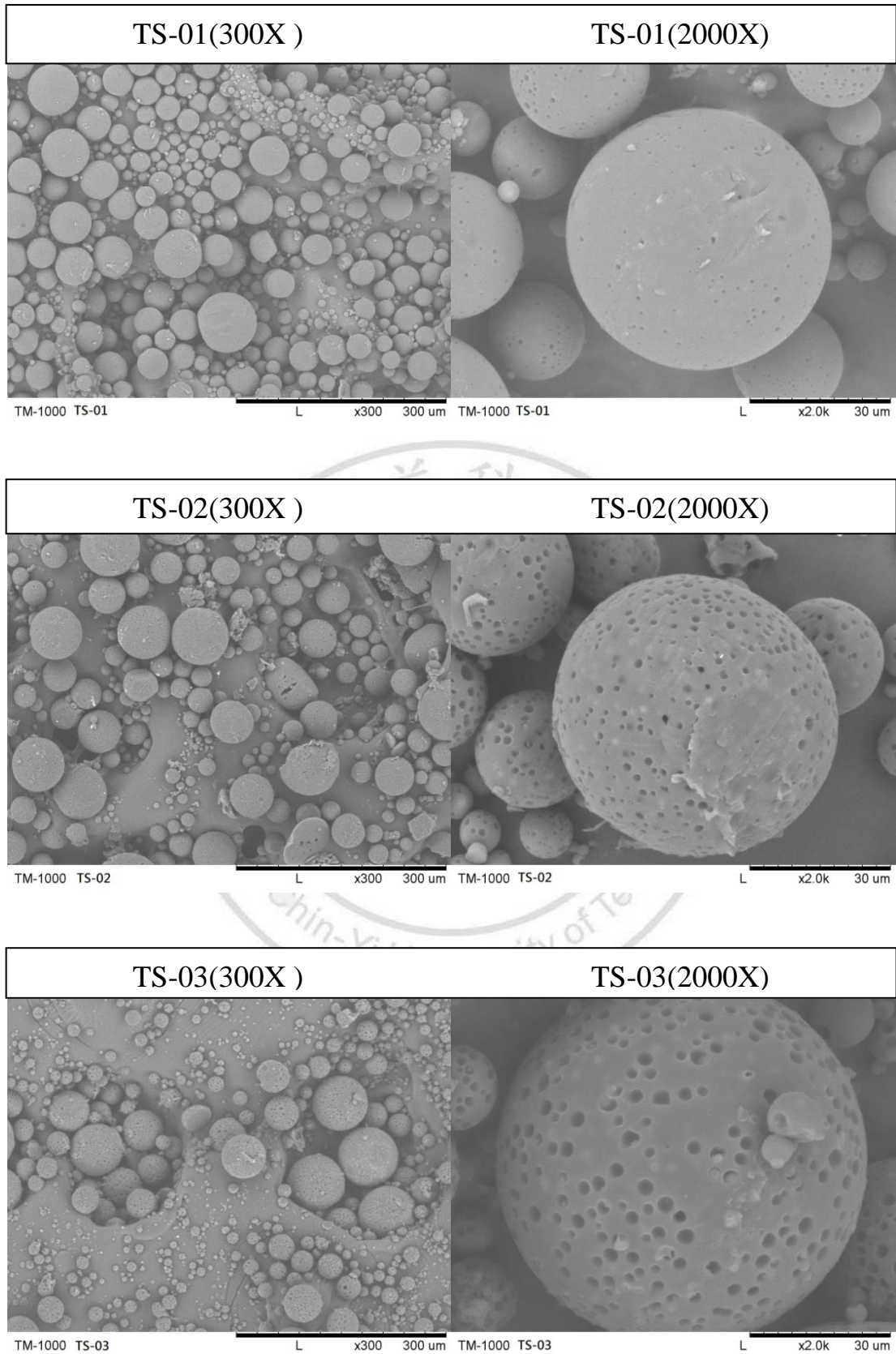


圖4-4 PS 製備不同濃度微膠囊錫觸媒的 SEM 圖



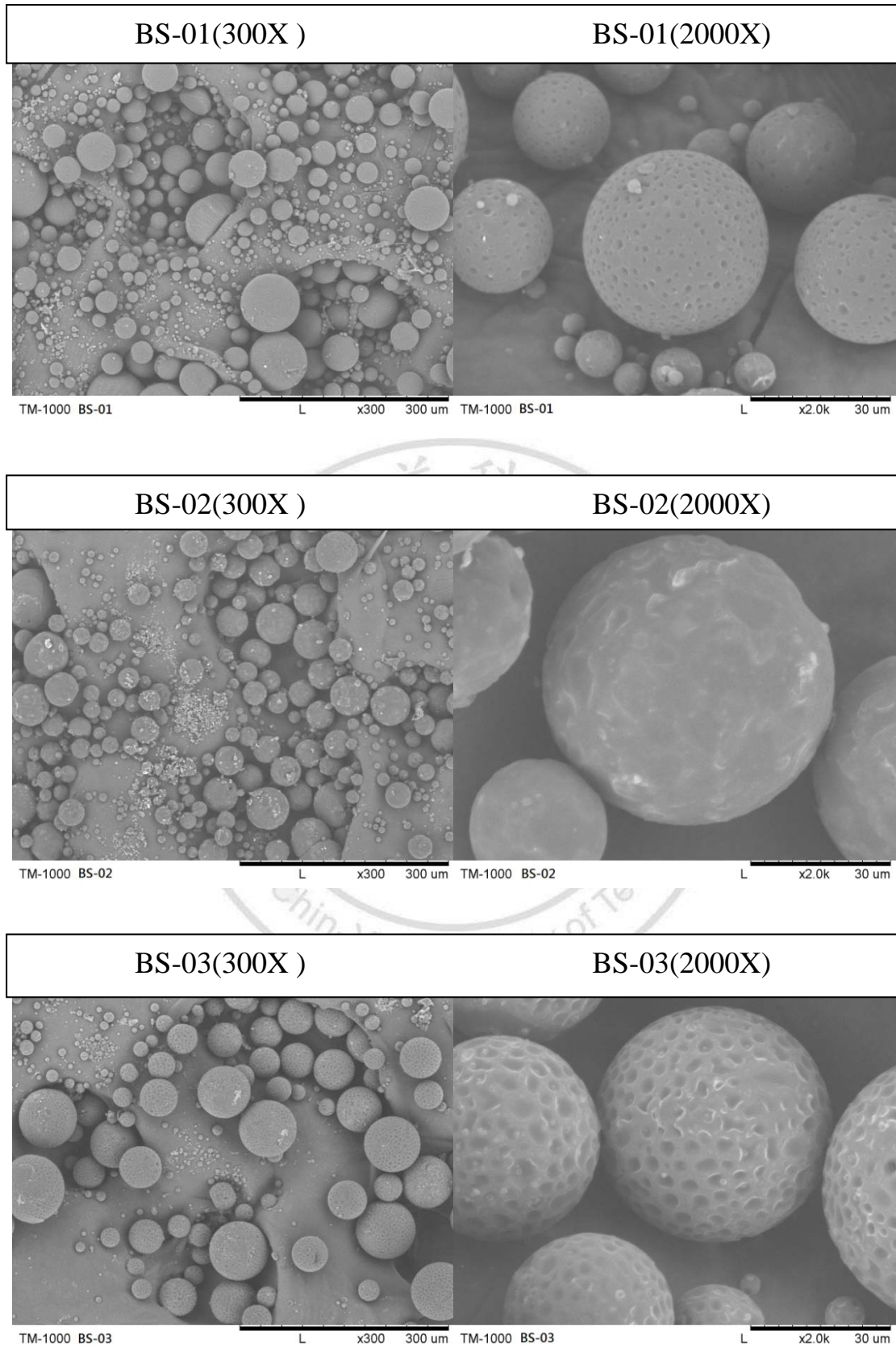


圖4-5 PS 製備不同濃度微膠囊鈹觸媒的 SEM 圖

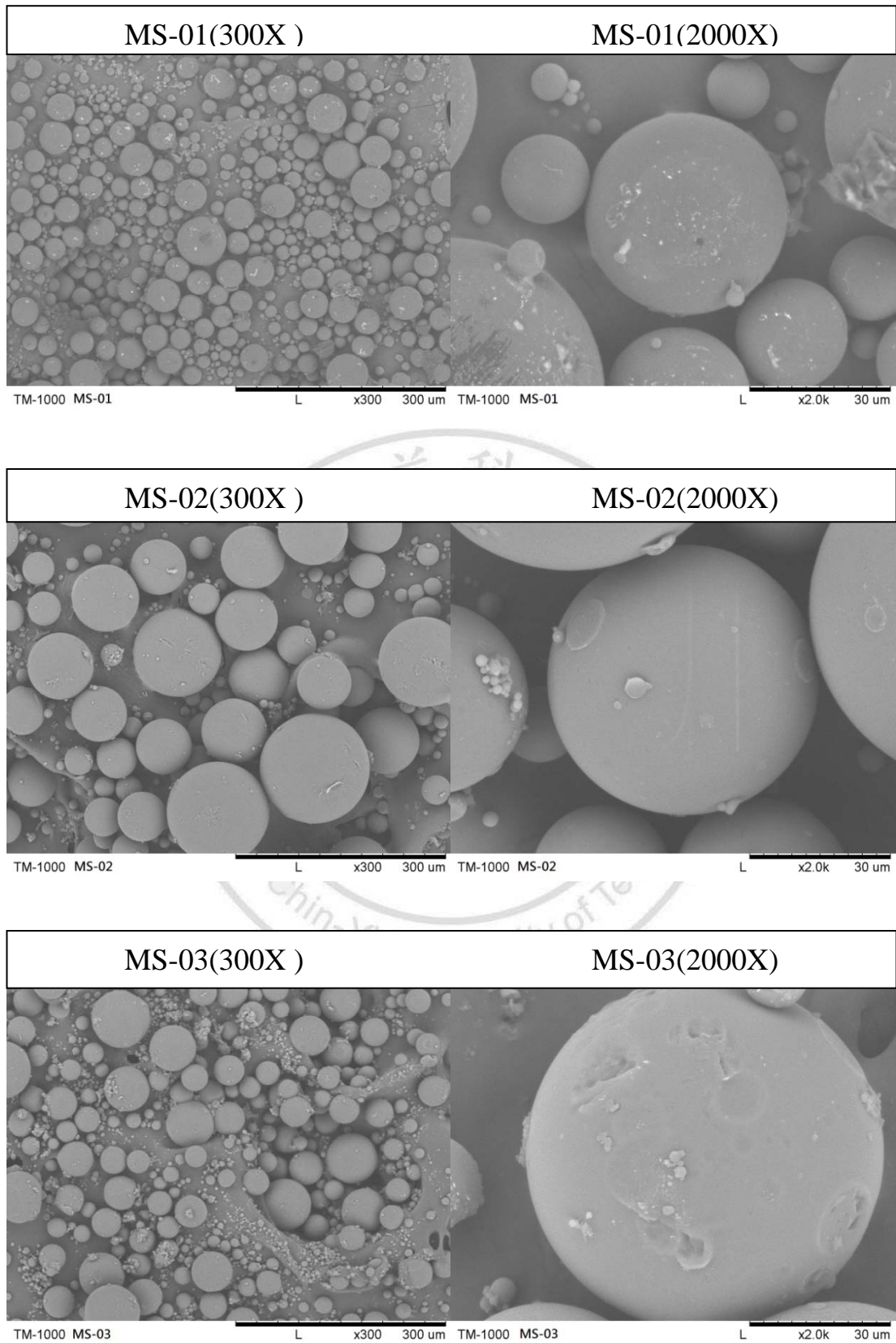


圖4-6 PS 製備不同濃度微膠囊汞觸媒的 SEM 圖

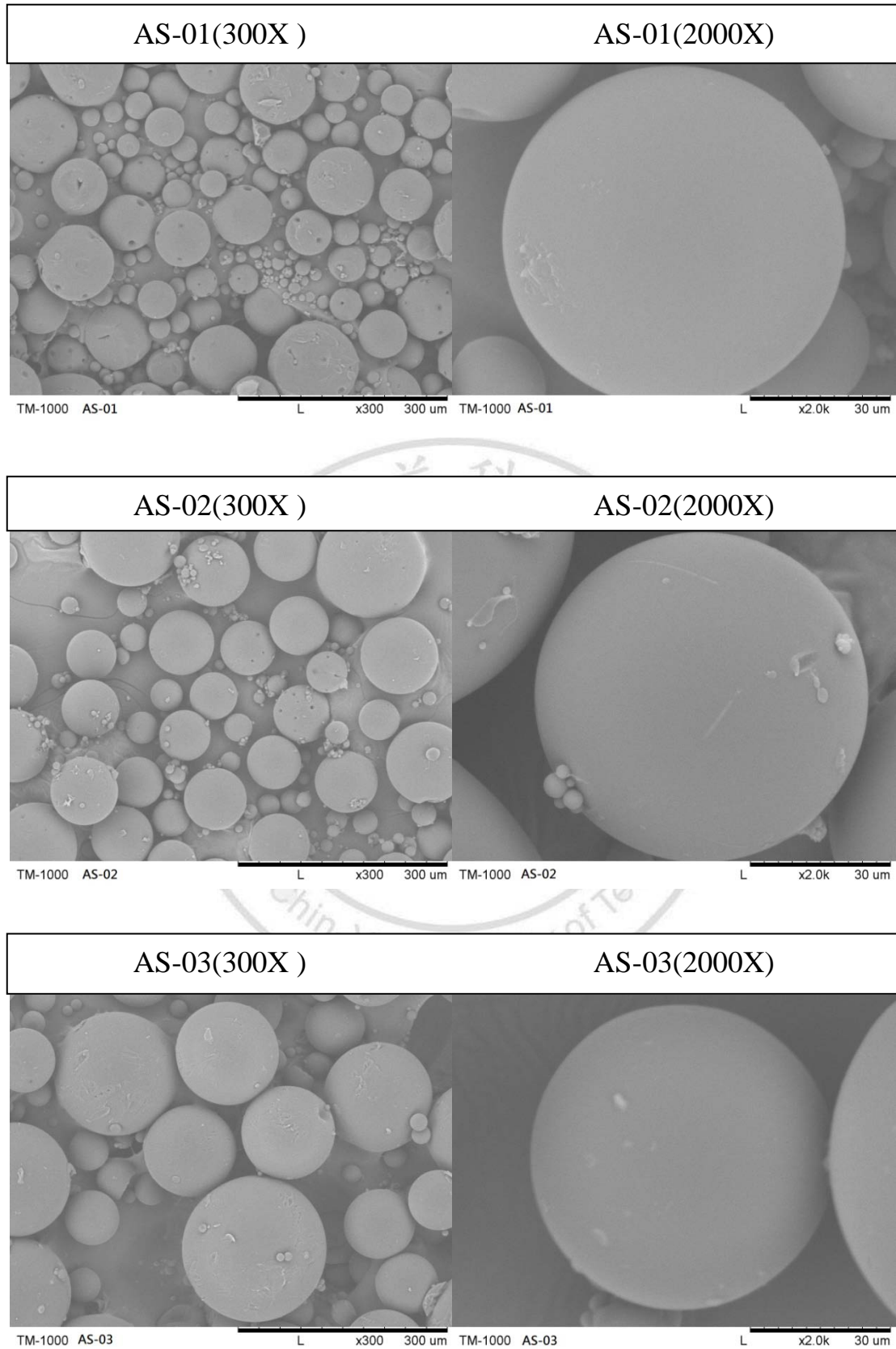


圖4-7 PS 製備不同濃度微膠囊胺觸媒的 SEM 圖

### 4-1-3 微膠囊觸媒之熱性質探討

在本研究所使用之觸媒常溫下皆為液態，而包覆材在常溫下皆為固態；於是可以將觸媒降至低溫凝結，由 DSC 測試觸媒從 $-60^{\circ}\text{C}$ ~ $0^{\circ}\text{C}$ 之固體轉化為液體的熱焓變化，並再以原始觸媒的熱焓做為基準，求得各組微膠囊觸媒其內部真正的觸媒含量<sup>[37]</sup>，用以後續實驗可以做為微膠囊觸媒添加量的參考數據，如表 4-3 所示。計算方法如下：

$$\text{核心物包封率}\% = \frac{\Delta H_{\text{Microcapsule}}}{\Delta H_{\text{Catalyst}}} \times 100\% \quad (2-4)$$

另外，將微膠囊觸媒持續加熱，可以觀察到微膠囊外殼的 Tg 點，從表 4-1 可以看到，其 PS 與 PMMA 系列的微膠囊觸媒 Tg 點分別為：PS  $\cong 65^{\circ}\text{C}$ 、PMMA  $\cong 110^{\circ}\text{C}$ ，可以得知個別微膠囊的釋放溫度。並且從表 4-2 可以發現觸媒濃度較高的微膠囊觸(02 及 03)媒其釋放溫度相對於低濃度的微膠囊觸媒(01)會有稍微較低的現象，研判是因為微膠囊壁的厚度相對較薄所照成的情形。

表4-3 各種微膠囊觸媒之實際催化劑含量

Cat.	釋放溫度(°C)	熱焓(W/g)	催化劑含量(%)
錫觸媒	--	-1.66	100
TS-01	63	-0.45	27
TS-02	64	-0.56	33
TS-03	64	-0.64	38
TM-01	108	-0.48	29
TM-02	109	-0.58	35
TM-03	108	-0.65	39
鈹觸媒	--	-1.02	100
BS-01	65	-0.39	39
BS-02	67	-0.46	45
BS-03	66	-0.50	49
BM-01	110	-0.36	35
BM-02	108	-0.47	46
BM-03	108	-0.51	50
汞觸媒	--	-1.53	100
MS-01	64	-0.28	18
MS-02	67	-0.34	22
MS-03	63	-0.72	47
MM-01	111	-0.31	20
MM-02	107	-0.43	28
MM-02	108	-0.69	45
胺觸媒	--	-2.43	100
AS-01	65	-0.56	23
AS-02	63	-0.95	39
AS-03	63	-1.14	47



#### 4-1-4 不同微膠囊觸媒之反應性測試

使用 DSC，我們可以看到藉由微膠囊觸媒與一般催化劑對於聚胺酯的反應性，從圖 4-9~圖 4-15 的反應熱中可以看到以微膠囊觸媒與聚胺酯做反應皆比一般催化劑的反應放熱波峰出現時間還晚，由此可以確定微膠囊觸媒在工業使用上，確實有延遲觸媒與聚胺酯材料進行反應之功能，進而達到將原本無法製備的觸媒應用於聚胺酯上，或者將原本加工不易的製備方式變成可行。

從圖 4-9~圖 4-15 可以觀察到，三種金屬觸媒在與聚胺酯反應時，錫觸媒之反應熱最大約(0.2W/g)、鈹觸媒次之(約 0.13W/g)而汞觸媒之反應熱最小(約 0.09W/g)，反應熱較高者，因為其放熱量會與反應互相影響，持續的加速反應的進行；從圖 4-9、圖 4-13 及可以很明顯的發現錫觸媒在使用上就有反應過快的問題，當我們在將聚胺酯原料與錫觸媒在混合的同時，錫觸媒已開始進入反應，並且放出大量熱量，所以在 DSC 的測試圖發現其反應波峰快速的到達了頂點，證實錫觸媒是一種較難加工的觸媒，另外在鈹觸媒方面也因為反應過快，由圖 4-10、4-14 可以看到在約 40s 就已經反應，而對於需要脫泡的聚胺酯彈性體而言，錫觸媒與鈹觸媒皆為難以加工的觸媒，反觀汞觸媒因為其反應時間為 50s，易於脫泡，成為工業常用的聚胺酯彈性體觸媒；另外安觸媒部分，從圖 4-12 觀察可以發現，因為其反應也是十分快

速劇烈，從中可以得知其反應時間便為其發泡時間，而在發泡終止前不能讓聚胺酯發泡體硬化，便會有塌泡的可能性，因此需要慎選搭配的。也並且從圖 4-9~圖 4-15 可以看到，微膠囊化之後的各種觸媒皆有將反應時間延後，使錫觸媒及鈹觸媒藉由微膠囊化成為容易加工的觸媒。



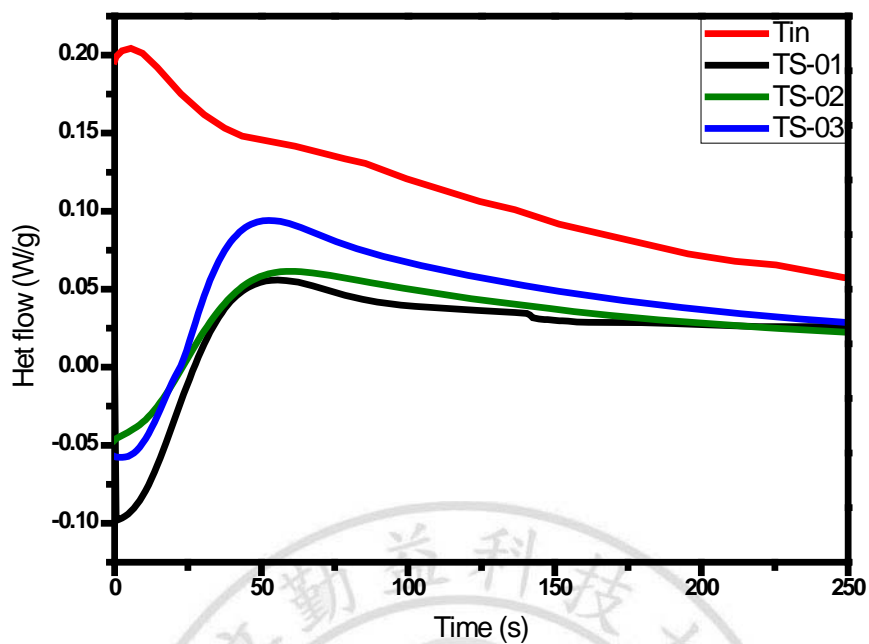


圖4-8 TS 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試(Isothermal=80°C)

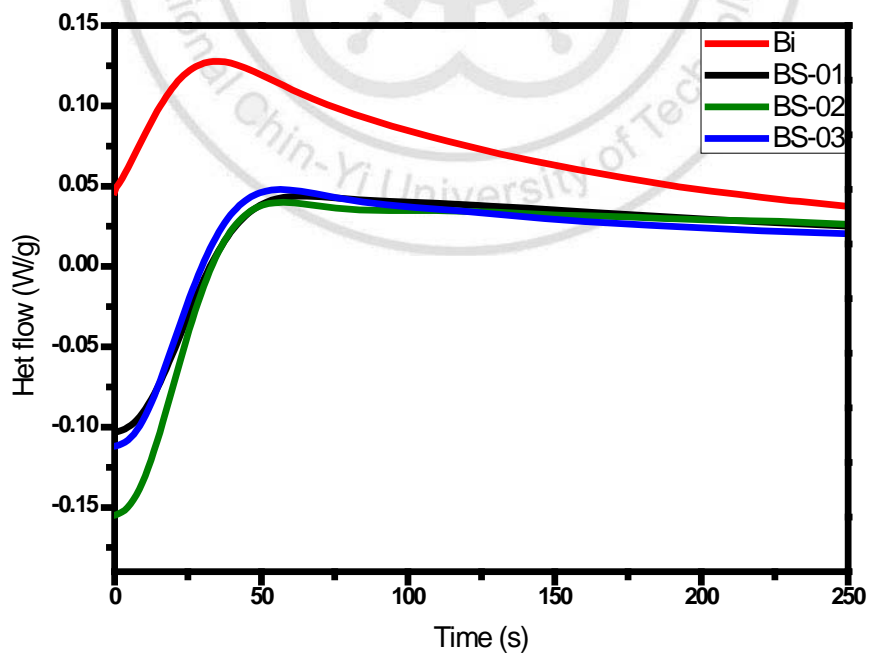


圖4-9 BS 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試(Isothermal=80°C)

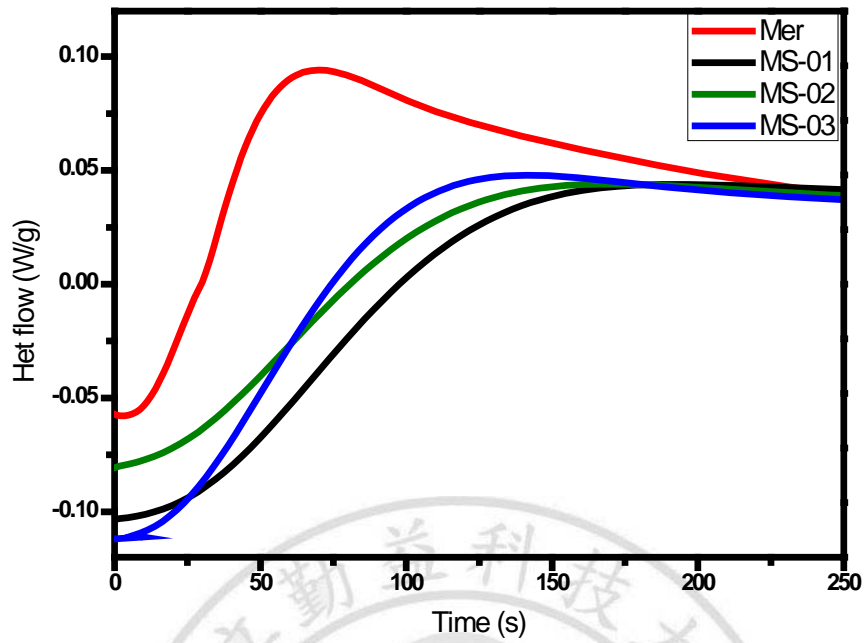


圖4-10 MS 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試(Isothermal=80°C)

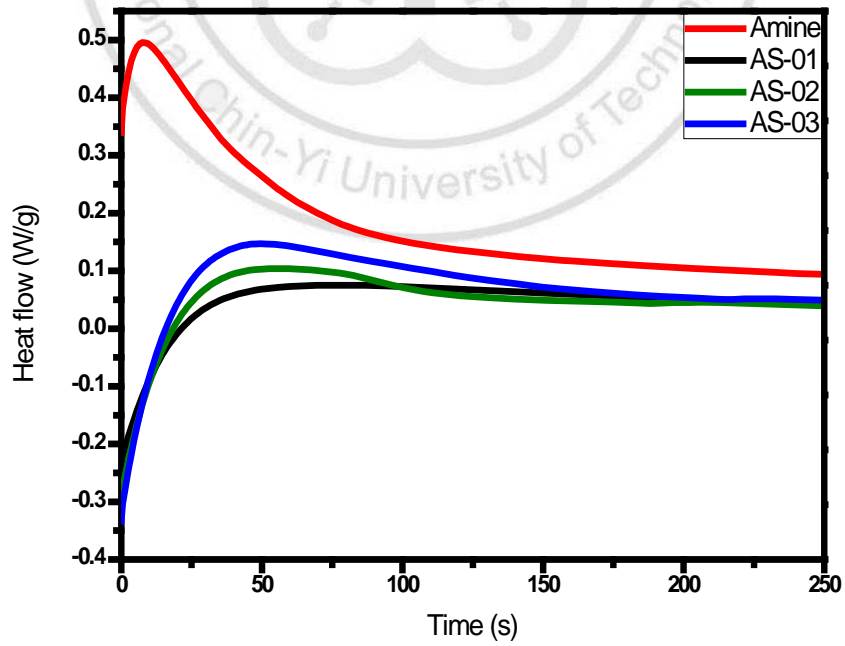


圖4-11 AS 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試(Isothermal=80°C)

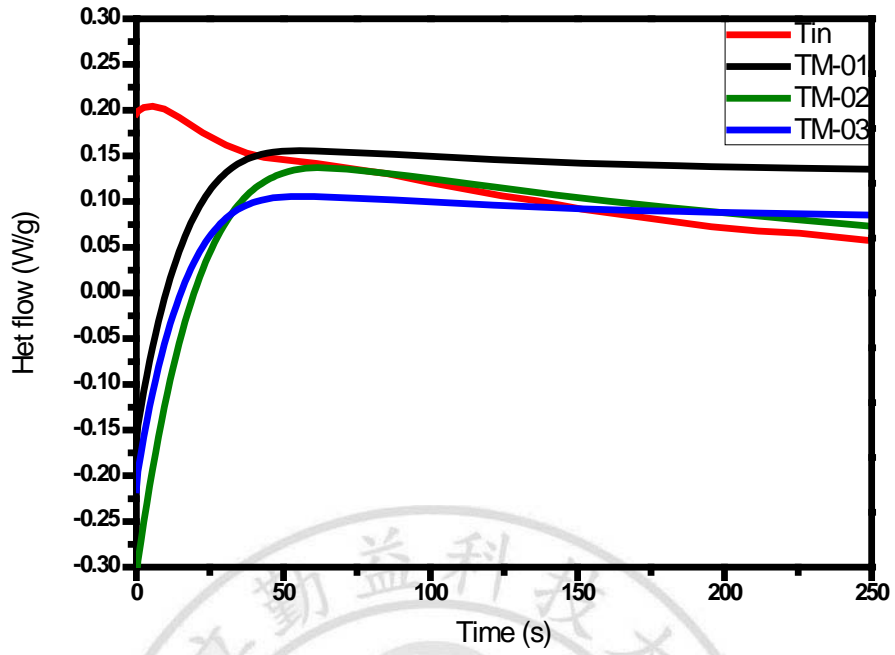


圖4-12 TM 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試(Isothermal=120°C)

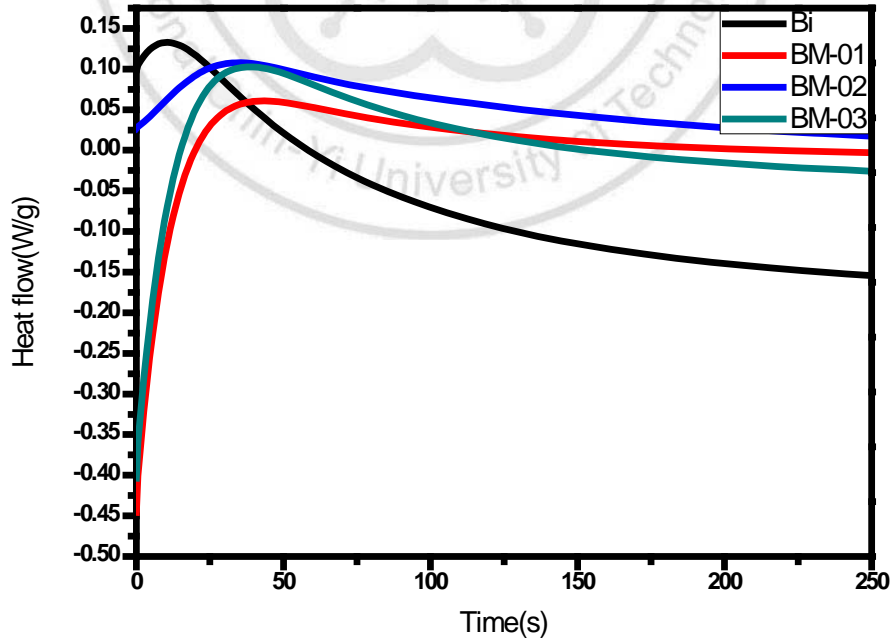


圖4-13 BM 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試(Isothermal=120°C)

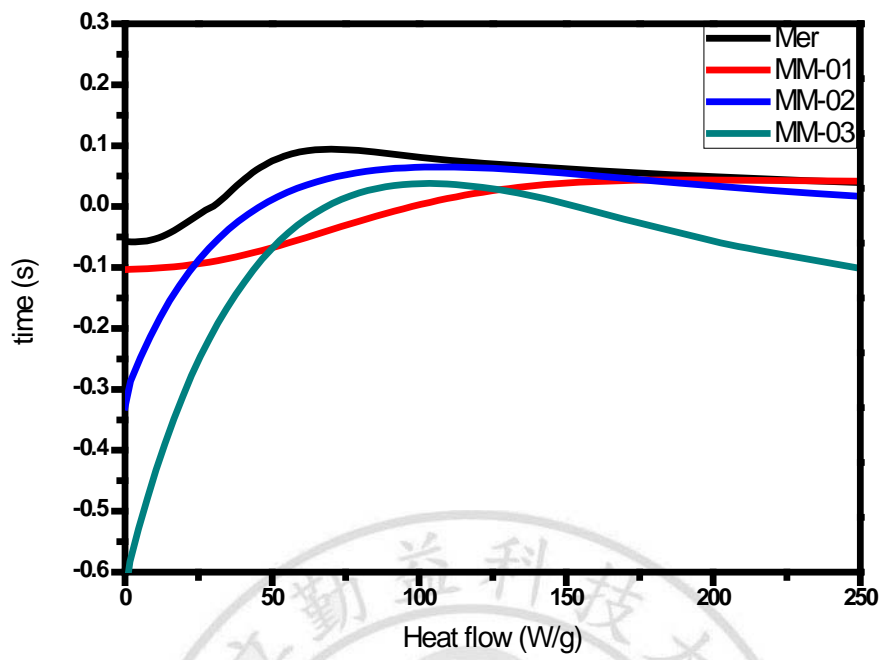
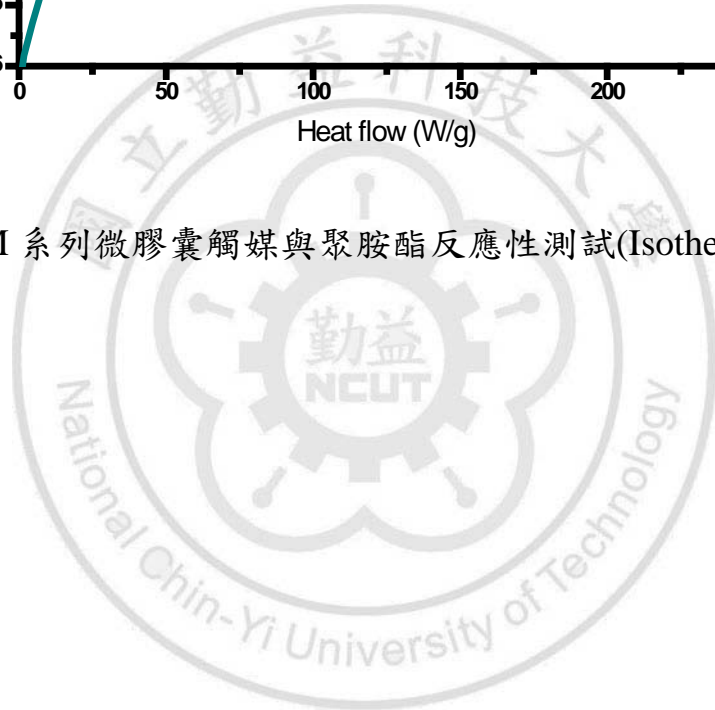


圖4-14 MM 系列微膠囊觸媒與聚胺酯反應性測試(Isothermal=120°C)



#### 4-1-4 微膠囊觸媒加工參數探討

本文將觸媒微膠囊化旨在對於聚胺酯材料進行反應性的延遲，而藉由 DSC 已經可以看到確實有延遲其觸媒對於聚胺酯的反應性，但進入實際加工後，因實際操作使用量放大與其因熱傳之影響，會有不同的反應表現，此處將實際加工所觀察得到的加工參數做比較，並且探討其差異性與原因。

##### (一)微膠囊觸媒對於聚胺酯彈性體加工參數影響探討

從表 4-4 可以觀察到，在因為熱傳關係，反應的速率確實不如 DSC 上所測得的在數秒內便反應完成，但確實有延遲反應的效果，並且微膠囊觸媒在進入烘箱中與聚胺酯反應後，因為微膠囊的殼材厚度關係，其後續的硬化也因此延遲了，也因為延遲的關係，使得原本無法加工成功的錫觸媒與鈹觸媒，經由微膠囊化而可以應用於聚胺酯彈性體的加工上。

表4-3 不同金屬觸媒對聚胺酯彈性體的加工參數比較

	Addition (phr)	Pot life (min)	模溫		Addition (phr)	Pot life (min)	模溫
錫觸媒	0.05*	--	--	TM-01	0.05	4	120 °C
鉍觸媒	0.10*	--	--	TM-02	0.03	3	
汞觸媒	0.15	5	60°C	TM-03	0.01	1	
TS-01	0.05	5		BM-01	0.09	10	
TS-02	0.03	3		BM-02	0.07	8	
TS-03	0.01	1		BM-03	0.05	5	
BS-01	0.09	12	80°C	MM-01	1.0	30	
BS-02	0.07	8		MM-02	0.8	23	
BS-03	0.05	5		MM-03	0.5	20	
MS-01	1.0	30					
MS-02	0.8	25					
MS-03	0.5	20					

\*因反應過快而無法灌注成功



## (二)微膠囊觸媒對於聚胺酯發泡體加工參數影響探討

由表4-5可以觀察到在使用胺觸媒搭配對聚胺酯發泡體的加工參數表，因為胺觸媒是做為發泡體對水與異氰酸酯的反應有較高的選擇率，是做為前段發泡的強發泡觸媒，而後段對於硬化部分，需要金屬觸媒的輔助，使其物性能夠保持並且不至於塌泡，經過測試不同金屬觸媒與發泡體反應後，發現使發泡體與胺觸媒搭配上最佳的觸媒只有錫觸媒，並且比較標準品與微膠囊觸媒的加工參數，做為未來工廠上產線的加工依據；而從表中也可觀察到，使用微膠囊其殼材較厚者，對於發泡體是不易成型的，容易造成發泡體達發泡終點而尚未硬化並且泡孔坍塌，導致製備失敗。

表4-5 微膠囊觸媒對聚胺酯發泡體之加工參數比較

	標準品	TS-01+AS-01	TS-02+AS-02	TS-03+AS-03
Isocyanate(g)	11.5	19.5	19.5	19.5
Polyol(g)	38	30.5	30.5	30.5
H <sub>2</sub> O	0.6%	1.1%	1.1%	1.1%
錫觸媒	0.1%	1.8%	1.2%	0.6%
胺觸媒	1%	21%	14%	7%
乳化時間(s)	25	30	30	30
上升時間(s)	150	200	200	150
不沾手時間(s)	300	--*	--*	200
脫模時間(s)	360	--	--	300
模溫	RT	80°C	80°C	80°C
自由發泡密度	0.24	--	--	0.29

\*因殼厚度過厚，無法硬化而塌泡

### (三)微膠囊觸媒失效測試探討

從前面的 SEM 圖可以了解到，微膠囊觸媒其表面多少有微孔洞，不論孔洞大小，皆會有微量釋放出觸媒，而微膠囊觸媒的保存期限更是在工業上使用前所需要了解的，為避免產品過期，對於微膠囊觸媒在 polyol 中的失效期限探討是必要的，於是將所有微膠囊觸媒皆比較其在乾燥狀態下與在 polyol 中的保存狀態。

從表 4-6 及表 4-7 可以觀察到在表面較平整的 MS-03、MM-03 與 AS-03 可以在 polyol 中存活較久，維持到一週尚未失效，而其餘表面有孔洞的如 BS-03、TS-03、BM-03 及 TM-03 觸媒，因為其微孔洞會持續在 polyol 中釋放觸媒，雖然在肉眼觀察上微膠囊的顆粒依然存在，但其僅僅能維持一天不失效，並且在進入釋放溫度的烘箱中，一個小時後，所有微膠囊的包覆殼材也已經融化不見，證明其已經完全釋放了，並且從此實驗得知全部微膠囊觸媒在經由完整包覆觸媒後可以保存至少一個月不至於失效。

表4-5 各種濃度 PS 微膠囊觸媒之保存期限比較

	1 小時	1 天	3 天	1 週	1 個月
TS-03					
乾燥保存	O	O	O	O	O
polyol(RT)	O	O	X	X	X
polyol(80°C)	X	X	X	X	X
BS-03					
乾燥保存	O	O	O	O	O
polyol(RT)	O	O	X	X	X
polyol(80°C)	X	X	X	X	X
MS-03					
乾燥保存	O	O	O	O	O
polyol(RT)	O	O	O	O	X
polyol(80°C)	X	X	X	X	X
AS-03					
乾燥保存	O	O	O	O	O
polyol(RT)	O	O	O	O	X
polyol(80°C)	X	X	X	X	X

\*O:有效 X:失效

表4-6 各種濃度 PMMA 微膠囊觸媒之保存期限比較

	1 小時	1 天	3 天	1 週	1 個月
TM-03					
乾燥保存	O	O	O	O	O
polyol(RT)	O	O	X	X	X
polyol(120°C)	X	X	X	X	X
BM-03					
乾燥保存	O	O	O	O	O
polyol(RT)	O	O	X	X	X
polyol(120°C)	X	X	X	X	X
MM-03					
乾燥保存	O	O	O	O	O
polyol(RT)	O	O	O	O	X
polyol(120°C)	X	X	X	X	X

\*O:有效 X:失效

## 4-2 微膠囊觸媒對聚胺彈性體的物理性質影響與探討

聚胺酯材料使用不同的微膠囊觸媒會有不同的物性表現，探討以不同微膠囊觸媒製備相同聚胺酯材料且在相同硬度下物性的差異性。

### 4-2-1 微膠囊觸媒製備聚胺酯彈性體之物性探討

從圖 4-16 與圖 4-17 可以觀察到，三種觸媒中以汞觸媒製備的聚胺酯材料的抗張強度為最好的( $550 \pm 31 \text{Kgf/cm}^2$ )，而鈹觸媒次之( $480 \pm 17 \text{Kgf/cm}^2$ )，以錫觸媒最差( $345 \pm 21 \text{Kgf/cm}^2$ )；另外觀察其撕裂強度，其撕裂強度也是與抗張強度相反<sup>[48]</sup>，以錫觸媒製備的最佳( $275 \pm 20 \text{Kgf/cm}$ )，鈹觸媒次之( $200 \pm 12 \text{Kgf/cm}$ )，汞觸媒最差( $165 \pm 15 \text{Kgf/cm}$ )，其原因可能是因為反應速率較慢，因此其分子排列較為整齊，而分子排列整齊使得分子間氫鍵較多，進而使得抗張強度增強，於是乎汞觸媒的彈性體抗張強度是三者間最高；而反應速度快，交聯度較高，鏈糾纏程度高，因此對於抗撕裂的能力有增加的趨勢，所以錫觸媒製備的彈性體撕裂強度為三者中最佳。

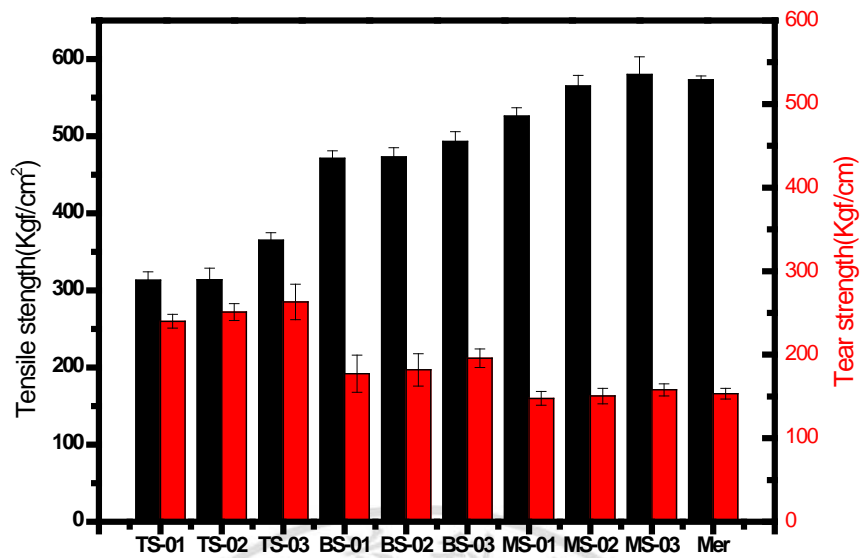


圖4-15 PS 系列微膠囊觸媒製備聚胺酯彈性體  
之抗張強度與撕裂強度比較

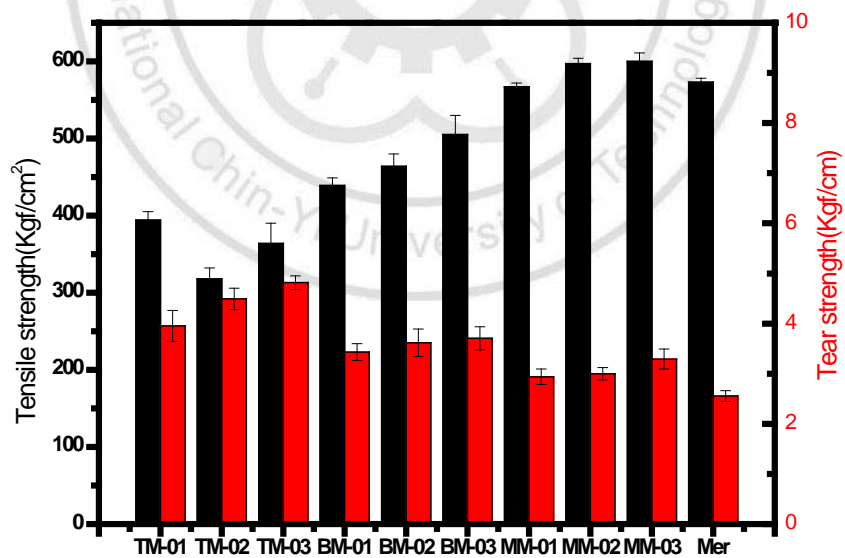


圖4-16 PMMA 系列微膠囊觸媒製備聚胺酯彈性體  
之抗張強度與撕裂強度比較

## 4-2-2 不同觸媒對聚胺酯熱性質影響探討

在藉由不同微膠囊觸媒所製備的聚胺酯材料可以發現經由不同微膠囊觸媒其物性皆有差異，接下來藉由 DMA 與 TGA 觀察在不同的溫度下製備(RT、80°C、120°C)與不同觸媒之製備的聚胺酯材料其熱性質(Tg 點、熱裂解溫度)之差異性並且探討之。

### (一)聚胺酯材料之動態機械模擬分析

動態機械分析是模擬材料在線性黏彈區域下受到週期性振幅作用力後，材料依其特性會有不同形變回應表現而產生相位差( $\delta$ )，我們可由此相位差中得到材料的儲存模數(E')、損失模數(E'')並藉由二者的比值觀察到其分子內部的摩擦及材料阻尼特性(Damping)並研究不同微膠囊觸媒及不同反應溫度下的差異性。

#### (1)不同反應溫度之聚胺酯材料熱性質比較性

本研究以一般汞觸媒製備之聚胺酯材料做為標準品(反應溫度=30°C)，並且比較在不同的反應溫度下(反應溫度:PMMA=120°C、PS=80°C)，微膠囊觸媒應用於聚胺酯材料對於熱性質的影響性。

從圖 4-18~圖 4-20 可以觀察到相同系列的催化劑不同反應溫度(80°C、120°C)與聚胺酯反應，由阻尼圖(B、D、F)比較可以發現，在相同的催化劑，Tg 點沒有明顯的差異，落在約-45°C，但與標準品在



30°C下製備的-40°C有 5°C的差異，由此可知道在常溫下製備，與高溫(80°C、120°C)製備對 Tg 點是有影響的，會降低其 Tg 點。

另外從(A)、(C)、(E)圖可以觀察到，儲存模數以不同微膠囊觸媒製備上，在常溫使用下的熱性質都是相當穩定的。



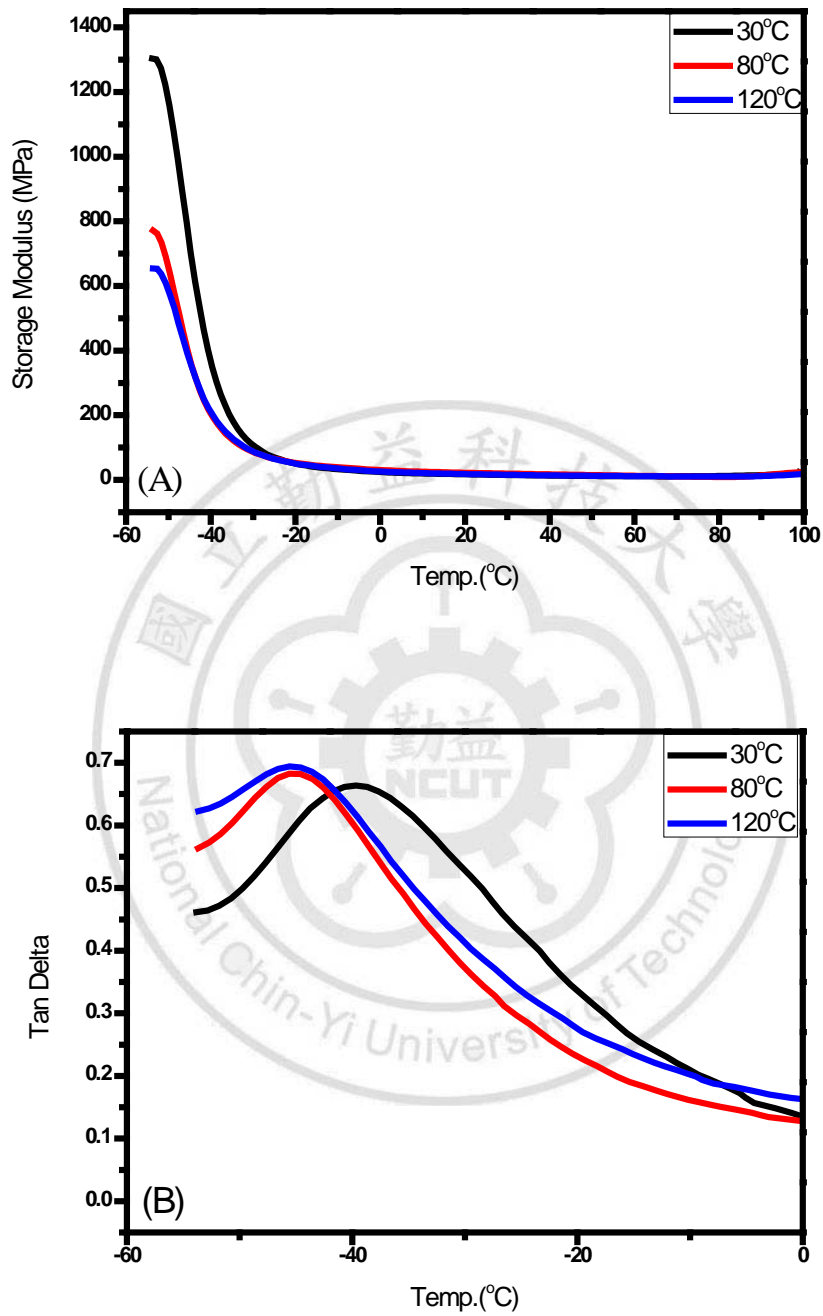


圖4-17 汞觸媒在 30°C、80°C、120°C 不同反應溫度下

(A):儲存模數( $E'$ )與(B):阻尼係數( $\tan \theta$ )比較

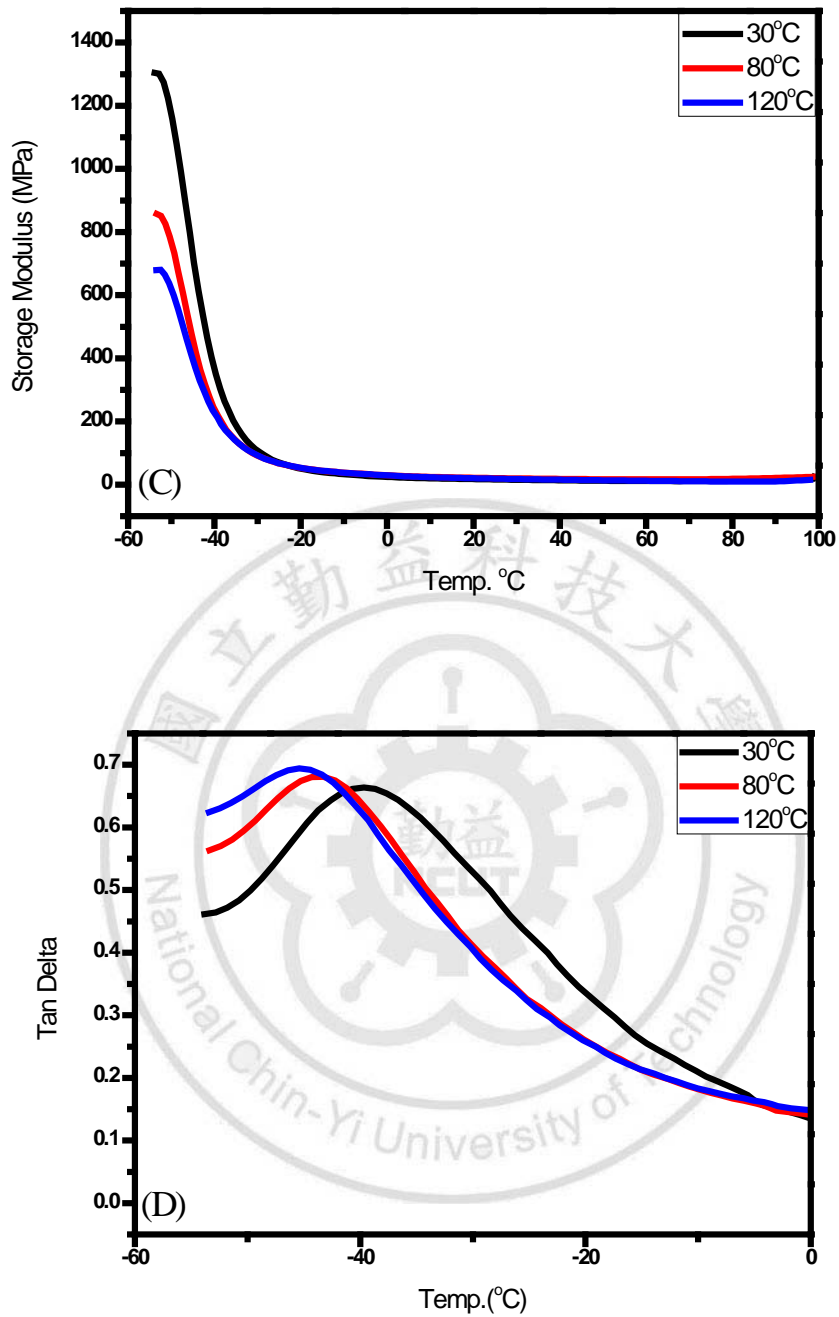


圖4-18 鈹觸媒在 30°C、80°C、120°C 不同反應溫度下

(A):儲存模數( $E'$ )與(B):阻尼係數( $\tan \theta$ )比較

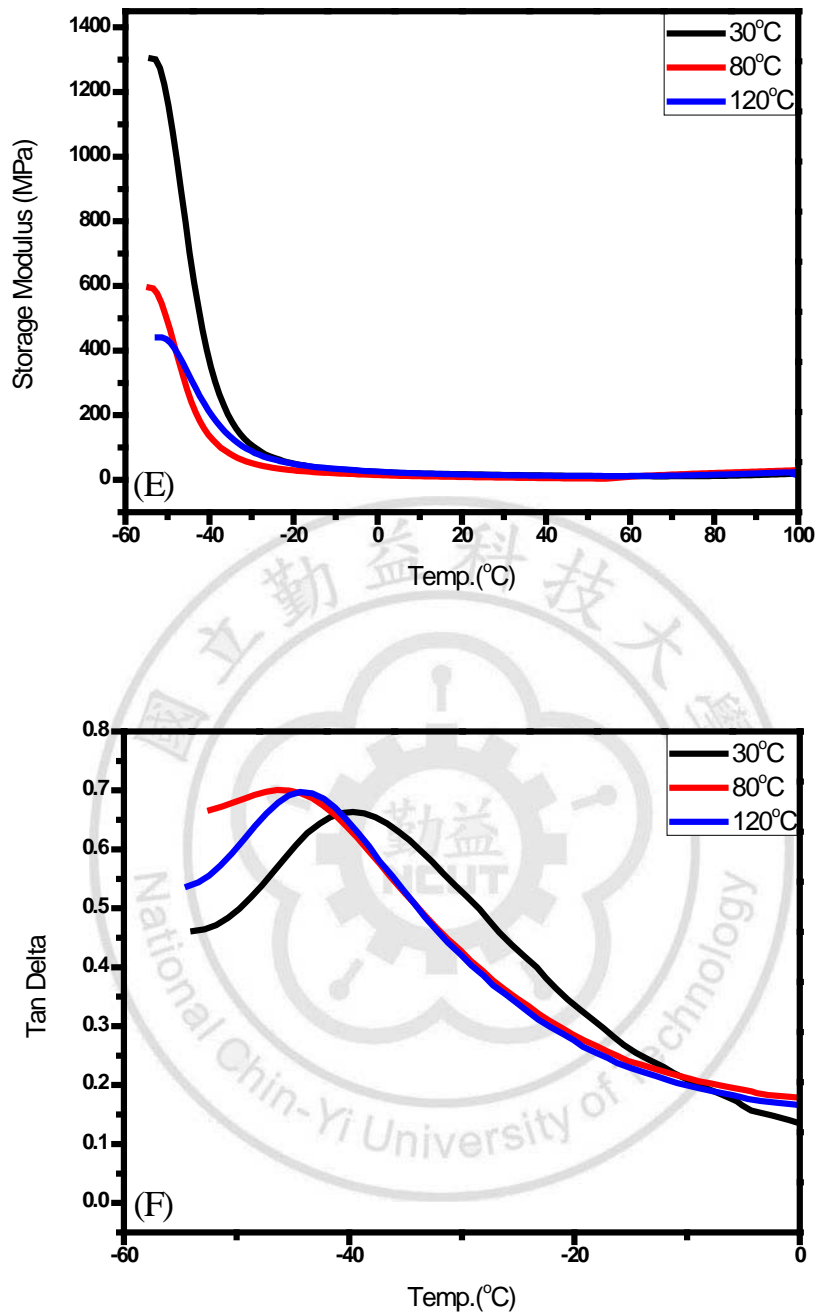


圖4-19 錫觸媒在 30°C、80°C、120°C 不同反應溫度下

(A):儲存模數(E')與(B):阻尼係數( $\tan \theta$ )比較

## (2)不同微膠囊觸媒製備之聚胺酯材料熱性質比較性

現在由圖 4-21 與圖 4-22，在相同殼材下，因為反應溫度相同，所以從阻尼比較上(H、J)，確實 Tg 點差異性不大，俱落在-45 度左右，唯有標準品的 Tg 在-40°C，然而從儲存模數圖(G、I)上的比較，可以得到與前面一樣的結果，在常溫下聚胺酯彈性體的熱性質是相當穩定的。



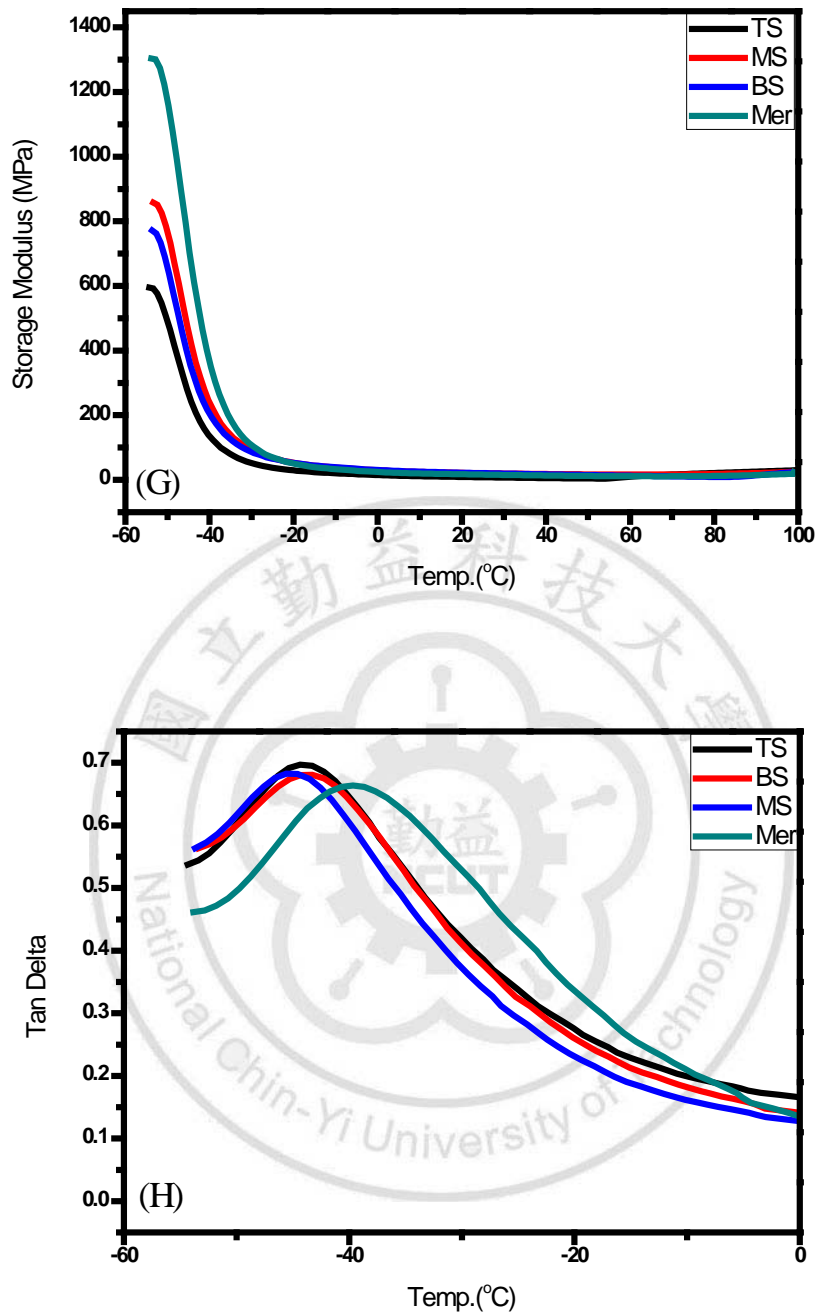


圖4-20 不同微膠囊觸媒在 80°C 下製備聚胺酯彈性體

(G):儲存模數(E')與(H):阻尼係數(tan  $\theta$ )比較

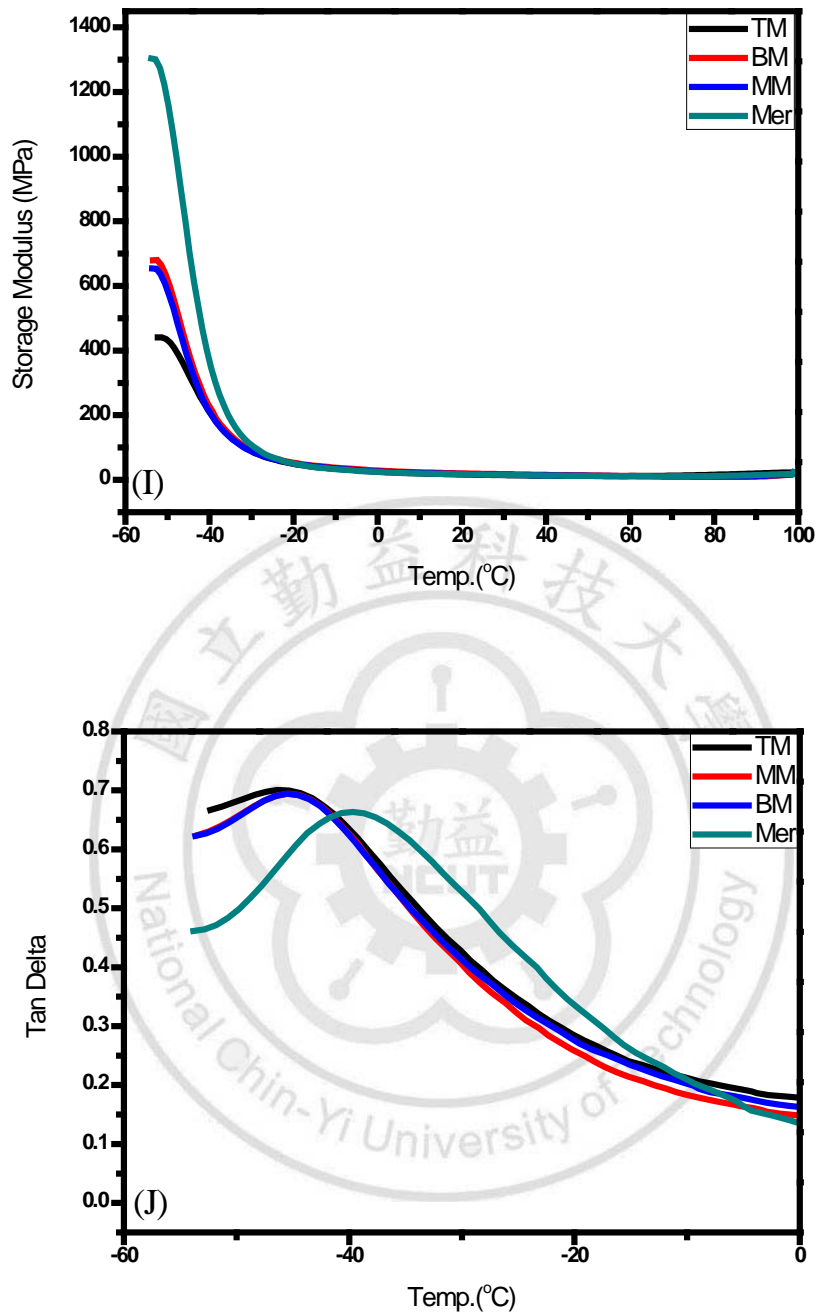


圖4-21 不同微膠囊觸媒在 120°C 製備聚胺酯彈性體

(I):儲存模數(E')與(J):阻尼係數(tan  $\theta$ )比較

## (二)不同微膠囊觸媒製備聚胺酯彈性體之熱裂解溫度分析

從圖 4-23 與圖 4-24 觀察到，不同微膠囊製備之聚胺酯彈性體，對於其熱裂解溫度是沒有太大的差異性的，其可能原因是因為是相同材料，而對於熱裂解的差異性不大，因其中並無所謂添加劑，而材料配比因為沒有特別調整軟硬鏈段與硬度等等的設計修改，於是熱裂解溫度是沒有太大差異性的。





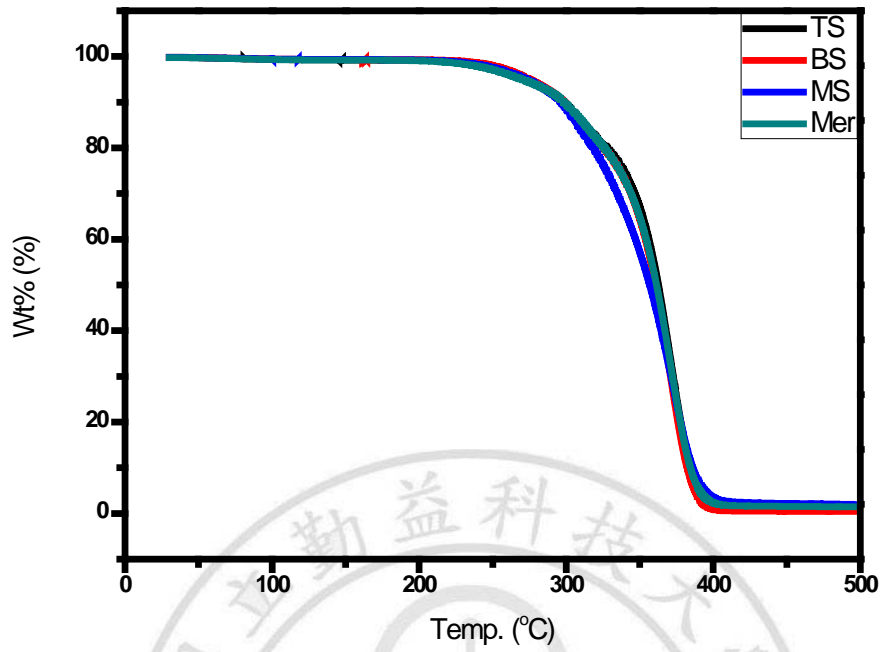


圖4-22 PS 系列微膠囊觸媒製備聚胺酯之熱裂解溫度比較

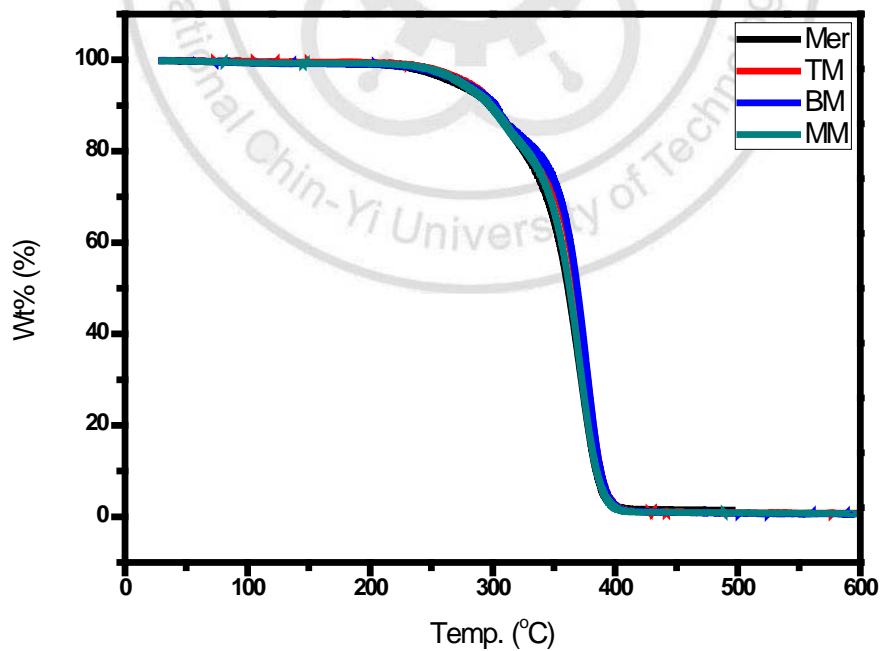


圖4-23 PMMA 系列微膠囊觸媒製備聚胺酯之熱裂解溫度比較

### 4-3 微膠囊觸媒製備聚胺酯發泡體之性質探討

聚胺酯發泡體在應用上可以做為 3C 產品的緩衝墊，以及一些隔音材等等的使用，在發泡體的使用上，對於需要製備較薄試片的發泡緩衝墊相對比較困難，而本章節希望藉由微膠囊觸媒製備出薄膜發泡體，並且從其物理性質與熱性質以及表面特徵去探討，原本所使用之標準品與微膠囊觸媒製備的相同配比聚胺酯彈性體差異性。

表4-8 發泡體製備成品之編碼

	標準品(密度)	微膠囊製備(密度)	厚度
平板	B0(0.4)	BC(0.4)	4mm
薄膜	C0(0.3)	CC(0.3)	2mm

#### 4-3-1 微膠囊觸媒製備聚胺酯發泡體之物理性質影響與分析

從圖 4-25 可以觀察到標準品與微膠囊觸媒製備的平板與薄膜發泡體的抗張強度與撕裂強度的差異性，由圖中可以發現，藉由微膠囊觸媒製備的發泡體，其抗張強度與撕裂強度皆有稍微提升，研判是因為以微膠囊觸媒製備的發泡體，反應較原始的緩慢，而在延遲反應後，在反應較慢的狀況下，分子間的排列變得較為整齊，因此提升了其物理性質。

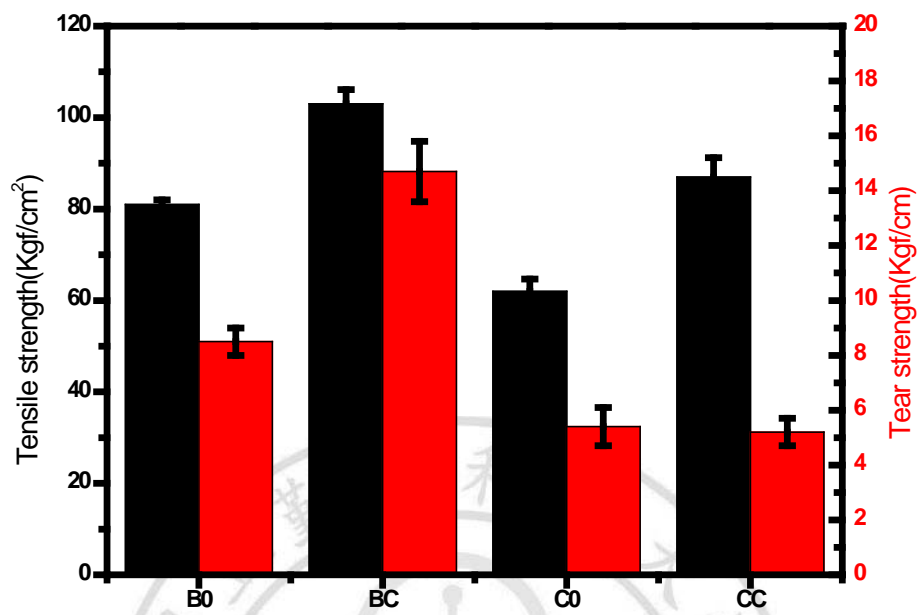


圖4-25 微膠囊製備與標準品發泡體之物性差異

#### 4-3-2 微膠囊觸媒製備聚胺酯發泡體之熱性質影響與分析

聚胺酯發泡體的熱性質測試，分別以薄膜的標準品與使用微膠囊觸媒所製備的薄膜聚胺酯發泡體做熱性質的比較，探討在微膠囊包覆的製備發泡體，對於其熱性質的影響。

##### (一)聚胺酯發泡體之動態機械模擬分析

由圖 4-26 可以看到由 DMA 測得的儲存模數與阻尼，從中可以了解在藉由微膠囊觸媒製備的發泡體與標準品的熱性質差異；首先看到藉由圖(K)所得到的儲存模數看得出來，不論是微膠囊觸媒製備的發泡體還是標準品，其在常溫下的熱穩定性都是相當好的；另外看到圖(L)的阻尼圖，從圖中可以看到標準品的  $T_g$  點約在 $-45^{\circ}\text{C}$ ，而藉由微膠囊觸媒製備的發泡體，其  $T_g$  點約在 $-40^{\circ}\text{C}$ 左右，研判是反應經過延遲而較為緩慢，同時使得分子間排列整齊，氫鍵增加，導致其  $T_g$  點上升。

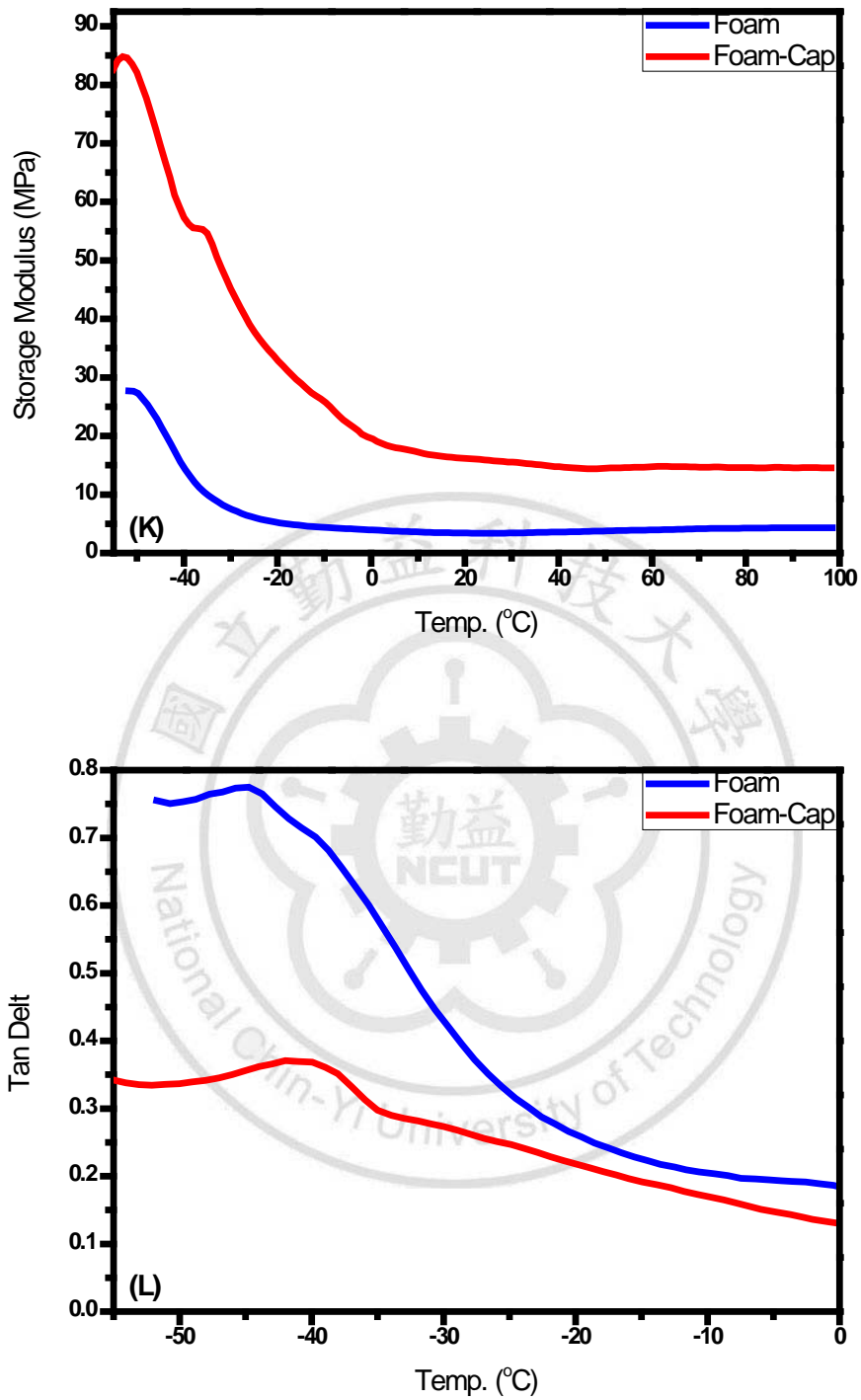


圖4-26 微膠囊觸媒製備與標準品發泡體之

(K):儲存模數(E')與(L):阻尼係數(tan  $\theta$ )比較

## (二) 聚胺酯發泡體之熱裂解溫度分析

從圖 4-27 可以觀察到標準品與微膠囊觸媒所製備的發泡體比較圖，從中發現熱裂解溫度有些微差異，標準品的熱裂解溫度在 378°C，而微膠囊觸媒製備的發泡體熱裂解溫度在 391°C，研判是因為微膠囊觸媒製備發泡體，反應延遲後，分子排列整齊，增加了分子間的氫鍵，進而提升了其熱裂解溫度。



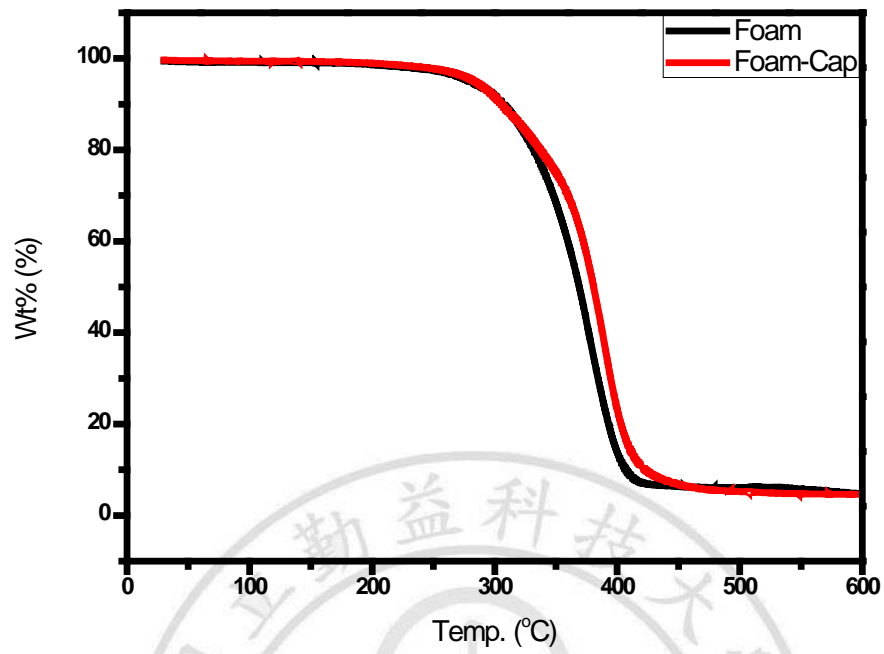


圖4-27 微膠囊觸媒製備與標準品發泡體之熱裂解溫度差異

## 第五章 結論

本研究使用相分離法製備以不同殼材(PS、PMMA)包覆的微膠囊觸媒，在其中包覆不同的聚胺酯觸媒(汞、鈹、錫)，並且應用於聚胺酯材料上，觀察其在加工上的不同變化，物理性質與熱性質上的差異，由實驗結果及分析歸納出以下結論：

- 1.使用相分離法可以製備出包覆完整的微膠囊觸媒，並且其不需要特殊機器製備，所需成本低，製備快速方便，很適合於工業用聚胺酯材料上的觸媒所用；表面平整的微膠囊觸媒可以在 polyol 中存活長達一週而不失效，而有系微孔洞的微膠囊觸媒僅可保存 3 天，並且在製備成觸媒後，可以儲存一個月而不失效。
- 2.藉由微膠囊製備相同硬度聚胺酯彈性體，可以觀察到反應速率上，錫觸媒>鈹觸媒>汞觸媒，並且在抗張強度方面汞觸媒>鈹觸媒>錫觸媒，主因為汞觸媒反應慢使得分子排列整齊並且氫鍵較多，使得抗張強度為三者之最；而撕裂強度反之，錫觸媒>鈹觸媒>汞觸媒，是因為錫觸媒在反應速度上快、交聯度高、產生較多的鏈糾纏，對於抗撕裂的能力也因此提升。而在熱性質方面，藉由微膠囊觸媒製備的聚胺酯，與標準品的聚胺酯材料，兩者並無差別，並且從儲存模數方面可以觀察到都是在常溫下有好的熱穩定性，T<sub>g</sub> 點部分在高溫(80°C、120°C)製備的差異不大，T<sub>g</sub> 約在-45°C，但比之標準品的-40



°C 低，因為標準品以汞觸媒製備其溫度較低、反應時間較長，並且因此摻合性較佳，提高聚胺酯的  $T_g$ 。

3.在發泡體部分，因為聚苯乙烯在發泡體的製備上量較多，會均勻分散於發泡體中，不論是平板還是薄膜發泡體，都有增加其抗張強度與撕裂強度的現象發生，而也因為如此影響了其熱性質，包含讓  $T_g$  下降、以及熱裂解溫度提升的現象，主要是因為以微膠囊製備的發泡體反應時間較長，分子排列整齊，而使得各項性質都有增加的趨勢。

未來展望：

在微膠囊技術應用於聚胺酯材料方面，未來可以朝包覆不同的觸媒、以及用不同的殼材做為包覆發展，亦或者可以包覆其他添加劑如：發泡劑、整泡劑、抗菌劑...等等不同的功能，可以說是一種相當具備潛力的應用。

## 第六章 參考文獻

1. 陳碧君，微膠囊包覆及其應用技術，紡織速報，第四卷第12期，1995。
2. 梁治齊，微膠囊技術及其應用，中國輕工業出版社，1999。
3. 沈宗禮，制放技術與微粒包覆，高立圖書有限公司，1980。
4. 宋健、陳磊、李效軍，微膠囊化技術及應用，化學工業出版社，2001。
5. Martin Kleban, Günter Klug, Jürgen Weisser, Microcapsules having polyurea walls, 2001。
6. S. Watnasirichaikul, T. Rades, I. G. Tucker, N. M. Davies, Effects of formulation variables on characteristics of poly(ethylcyanoacrylate) microcapsules prepared from W/O microemulsions, International Journal of Pharmaceutics, Vol. 235, P237~246, 2002。
7. 張鴻奇，微膠囊技術之發展及應用回顧，化工資訊，8月 P31~P35，2001。
8. 近藤朝士，マイクロカプセル，日刊工業新聞社，1970。
9. Mihaela Delcea, Helmuth Möhwald, André G. Skirtach, Stimuli-responsive LbL capsules and nanoshells for drug delivery, Advanced Drug Delivery, Reviews 63, P 730–747, 2011。

10. J. A. Bakan and J. L. Anderson, The Theory and Practice of Industrial Pharmacy, Edited by Leon Lachman and J. L. Kanic, Lea & Febrieger, P384, 1970。
11. 近藤保、小石真純, マイクロカプセルの製法、性質、應用, 三共出版株式會社, 1977。
12. M. Gutcho, Capsule Technology and Microencapsulation, Noys Data Co., 1972。
13. H. Takenaka, Y. Kawashima and R. Ishibashi, Drug Develop. Ind. Pharmacy, Vol.3, P459, 1977。
14. L. A. Luzzi, Microencapsulation, P1367, 1970。
15. Fumiyoishi Ishii, Akira Takamura, Yutaka Ishigami, Procedure for Preparation of Lipid Vesicles (Liposomes) Using the Coacervation (Phase Separation) Technique, P483–486, Langmuir, 1995。
16. Nihal Sarier, Emel Onder, Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials, Thermochimica Acta 454, P90–98, 2007。
17. 馬振基, 水性聚胺酯樹酯/無機奈米及複合料之製備與性質研究, 國科會結案報告, 國立清華大學, 化學工程系, 2004。
18. 山西省化工研究所, 聚胺酯彈性體手冊, 化學工業出版社, 2000。

19. 朱呂民、劉益軍，聚胺脂發泡手冊，化學工業出版社，2002。
20. R. W. Seymour, G. M. Estes, and S. L. Cooper, Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers. I. Hydrogen Bonding, Polyurethane Enla Stome, Vol.3, No.5, 1970。
21. R. W. Seymour, S. L. Cooper, Thermal analysis of polyurethane block polymers, Macromolecules 6, 48, 1973。
22. 林建中著，高分子材料性質與應用，二版修訂，台北，高立圖書，P88-91, 2003。
23. J. P. Silbilia, A guide to materials characterization and chemical analysis, 2nd. Ed., Wiley-VCH, New York, p261-266, 1996。
24. C.B.Wang, CooperMorphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas, Macromolecules 16, 775, 1983。
25. J. A. Miller, S. B. Lin, K. S. Hwang, K. K. S. Wu, P. E. Gibson, S. L. Cooper, Properties of polyether-polyurethane block copolymers : effects of hard segment length distribution, Macromolecules, P18-P32, 1985。
26. K. P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis: A PracticalIntroduction, CRC, 1999。
27. 劉益軍，聚胺酯原料及助劑手冊，化學工業出版社，2005。

28. Janis Robins , Structural effects in metal ion catalysis of isocyanate-hydroxyl reactions , Journal of Applied Polymer Science , Vol 9. P821-838 , March , 1965 。
29. 吳舜英 , 塑膠發泡成型技術 , 台灣復文興業股份有限公司 , P17-18 , 2003 。
30. Yoshinari Taguchi, Hiroshi Yokoyama, Hideo Kado, Masato Tanaka , Preparation of PCM microcapsules by using oil absorbable polymer particles , Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 301 , P41-47 , 2007 。
31. Luz Sa´nchez-Silva , John Tsavalas , Donald Sundberg , P. Sa´nchez , and Juan F. Rodriguez , Synthesis and Characterization of Paraffin Wax Microcapsules with Acrylic-Based Polymer Shells , Ind. Eng. Chem. Res. , P12204-12211 , 2010 。
32. Md Fazlul Bari , Md Sohrab Hossain , Iqbal M. Mujtaba, Shamsul Baharin Jamaluddin , Kamaruddin Hussin , Simultaneous extraction and separation of Cu(II) , Zn(II) , Fe(III) and Ni(II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272 , Hydrometallurgy 95 , P 308-315 , 2009 。
33. W.W.Yang , G.S.Luo , X.C.Gong , Polystyrene microcapsules

- containing Aliquat 336 as a novel packing material for separation of metal ions , Hydrometallurgy 80 , P179-185 , 2005 。
34. 陳芝婷，潛在型硬化劑之微膠囊包覆技術開發，台灣科技大學，材料科學與工程學系，碩士論文，2011。
35. Ki-Seok Kim , Soo-Jin Park , Characterization and release behaviors of porous PCL/Eudragit RS microcapsules containing tulobuterol , Colloids and Surfaces B:Biointerfaces 76 , P404-409 , 2010 。
36. Xi Yu , Ziliang Zhao , Wei Nie , Renhua Deng , Shanqin Liu , Ruijing Liang , Jintao Zhu , and Xiangling Ji , Biodegradable Polymer Microcapsules Fabrication through a Template-Free Approach , Langmuir , 27 , P10265–10273 , 2011 。
37. Ki-Seok Kim , Soo-Jin Park , Characterization and release behaviors of porous PCL/Eudragit RS microcapsules containing tulobuterol , Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 76 , P404–409 , 2010 。
38. 魏宏森，溶膠-凝膠法製備像轉移材料微膠囊，中央大學，化學工程與材料科學研究所，碩士論文，2002。
39. Jun-Feng Su , Xin-Yu Wang , Sheng-Bao Wang , Yun-Hui Zhao , Fabrication and properties of microencapsulated–paraffin /gypsum-matrix building materials for thermal energy storage , Energy

Conversion and Management , Volume 55 , P101–107 , 2012 。

40. Jun-Feng Su , Xin-Yu , Wang , Hua Dong , Influence of temperature on the deformation behaviors of melamine-formaldehyde microcapsules containing phase change material , Materials Letters 84 , P158–161 , 2012 。
41. 伍慶勳 , 聚氨基甲酸酯-聚脲微膠囊製備及其控制釋放之研究 , 逢甲大學 , 紡織工程研究所 , 碩士論文 , 2005 。
42. Xiaolin Wu , Yihai Wang , Pengli Zhu , Rong Sun , Shuhui Yu , Ruxu Du Using UV–vis spectrum to investigate the phase transition process of PMMA–SiO<sub>2</sub>@paraffin microcapsules with copper-chelating as the ion probe , Materials Letters , Volume 65 , Issue 4 , P705-707 , 2011 。
43. Brisa Pena , Cinta Panisello , Gemma Areste , Ricard Garcia-Valls , Tania Gumi , Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release , Chemical Engineering Journal 179 , P394– 403 , 2012 。
44. I. El-Gibaly , M. Anwar , Hemolysate-filled polyethyleneimine and polyurea microcapsules as potential red blood cell substitutes: effect of aqueous monomer type on properties of the prepared

- microcapsules , International Journal of Pharmaceutics 278 , P25-40 ,  
2004 。
45. Chai-Hoon Queka , Jun Lia , Tao Suna , Melinda Ling Hou Chanc ,  
Hai-Quan Maod , Leong Ming Gana , Kam W. Leonga , Hanry Yua ,  
Photo-crosslinkable microcapsules formed by polyelectrolyte  
copolymer and modified collagen for rat hepatocyte encapsulation ,  
Biomaterials 25 , P3531-3540 , 2004 。
46. Naohiro Yamazaki , Yong-Zhong Du , Masatoshi Nagai , Shinzo Omi ,  
Preparation of polyepoxide microcapsule via interfacial polyaddition  
reaction in W/O and O/W emulsion systems , Colloids and Surfaces B:  
Biointerfaces 29 , P159-169 , 2003 。
47. Chih Pong Changa , Jer Chen Changb , Kimio Ichikawa , Toshiaki  
Dobashi , Permeability of dye through poly(urea-urethane)  
microcapsule membrane prepared from mixtures of di-isocyanate and  
tri-isocyanate , Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 44 ,  
P187-190 , 2005 。
48. James E.Mark , physical properties of polymers Handbook 2nd  
Edition , P.395-406 , Springer , 2007 。