



## 聚多元醇組成對無溶劑型高固含量(60 wt.%) 水性 PU 成品物性之影響

駱勇慎<sup>1</sup> 曾文旭<sup>1</sup> 李大剛<sup>2\*</sup> 廖睿宏<sup>3</sup>

1. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系(所)研究生
2. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系(所)副教授
3. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系(所)專題生

### 摘要

本研究致力於開發環保型無溶劑高固含量聚氨酯分散液 (polyurethane dispersion, PUD)，本系列 PUD 成品以(HDI:IPDI=3:7)/不同組成 polyol/DMBA/TEA/MA=3:1:1:1:0.5，預聚物當量設定在 3,900 g/ eq.mol。研究利用不同官能基之聚醚、聚酯、聚碳酸酯等聚多元醇，進行摻混，經雷射粒徑儀、薄膜拉力機、黏度儀，探討其組成對成品物性之影響。實驗結果顯示，以聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯 PCDL 4671 為 4:6 之當量數比，摻混型二元醇為基材之 PUD，其成品為無溶劑且固含量 60 wt.%、粒徑 149 nm、黏度 1,016cps，且拉力高達 56.6 MPa 之 PUD 成品。

**關鍵詞：**無溶劑、高固含量、聚氨酯分散液、聚多元醇

\*通訊作者 E-mail：dklee@niu.edu.tw



## The Effects of the Polyol Compositions on Solvent Free High Solid Content (60 wt.%) Polyurethane Dispersions

Yung-Shen Luo<sup>1</sup>, Wun-Syu Zeng<sup>1</sup>, Da-Kong Lee<sup>2\*</sup>, Ruei-Hong Liao<sup>3</sup>

1. Graduate Student, Department of Chemical and Materials Engineering, National Ilan University.
2. Associate Professor, Department of Chemical and Materials Engineering, National Ilan University.
3. Undergraduate Students, Department of Chemical and Materials Engineering, National Ilan University.

### ABSTRACT

In this study, high solid content polyurethane dispersions (PUDs) were synthesized by a solvent free process. This series PUDs were based on (HDI : IPDI=3 : 7)/various polyol/DMBA/TEA/MA with the molar ratio of 3 : 1 : 1 : 1 : 0.5 and prepolymer equivalent were controlled at 3,900 g/ eq. mol. Various polyol functional groups such as polyether, polyester and polycarbonate, were blend with different molar ratio, respectively. The properties of these PUDs were characterized by particle size, viscosity tests and tensile property. From the experiments results, 60 wt.% solid content solvent free PUDs by incorporating of PBA 2000 to blend with PCDL 4671 with the equivalent ratio of 4 : 6, with a particle size of 149 nm and viscosity of 1,016cps were obtained. The final product displayed distinguished tensile strength of 56.6 MPa.

**Keywords:** Solvent free, High solid content, Polyurethane dispersion, Polyol.

**\*Corresponding author E-mail :** [dklee@niu.edu.tw](mailto:dklee@niu.edu.tw)

## 一、前言

聚氨酯分散液(Lee et al., 2005 ; Lee et al., 2005 ; Lee et al., 2006 ; Lee et al., 2006 ; Lee et al., 2007 ; Lee et al., 2008 ; Lee et al., 2009 ; 李與劉, 2008 ; 閔福安, 2010)(polyurethane dispersion, PUD), 主要的結構為為氨基酯基(-NHCOO-)的高分子材料, 由於 PU 的單體從異氰酸鹽、多元醇與鏈延伸劑選擇性眾多, 並且可以調配各種單體的比例與成分, 使得 PU 的產品用途廣泛。常見的 PU 產品有水性 PU、彈性纖維、塗料、接著劑、軟質發泡、硬質發泡、合成皮等。

一般常用之 PUD 離子劑為 DMPA(侯薇等, 2007)。DMPA 由於熔點高難以加熱溶解, 因此在反應初期就需要添加有機溶劑如: 丙酮、丁酮或是 NMP 等溶解 DMPA, 反應完畢需要減壓蒸餾除去有機溶劑(Leo, 2007), 產能消耗高且產品仍會有殘餘之有機溶劑(殘餘量最低可降低至約 200 ppm)。本計畫使用 DMBA 為離子化劑, 在預聚合過程中加熱至 90 °C 即可完全溶解, 故全製程均未添加任何溶劑, 縮短反應時間並製得更具環保性的無溶劑型(Lee, 2012 ; 葉家燦等, 2011)高固含量水性 PU 成品, 同時省抽出溶劑的成本, 並大幅增加每單位反應器的產能。

水性聚氨酯則是利用水為溶劑, 讓聚氨酯分散在水中之成品, 本身具有無污染、安全、配方多樣化等特性, 但目前水性聚氨酯其固含量(葉家燦等, 2011 ; Garcia, 2011 ; 王武生等, 2005 ; 王國有等, 2010)皆不高(約 30 至 40 wt.%)因此本研究以提升固含量進行研究。

本研究計畫預期同時達到五項目標

1. 無溶劑型水性 PU 之製程開發
2. 水性 PU 固含量 60 wt. %
3. 水性 PU 黏度 < 1500 cps

4. 水性 PU 粒徑 < 150 nm

5. 水性 PU 機械性質 > 30 MPa

利用不同官能基之聚醚( $-O-$ )、聚酯( $-C(=O)-O-$ )、聚碳酸酯( $-O-C(=O)-O-$ )等聚多元醇(Lee, 2012; 葉家燦等, 2011; 王國有等, 2010; 旭化成化學株式會社機能材料研究中心 PCDL 技術組, 2005; 旭化成化學株式會社, 2005), 進行摻混, 探討其組成對成品物性之影響。

## 二、實驗與方法

### 2-1 環保型無溶劑高固含量水性 PU 之製備

製備環保型無溶劑高固含量水性 PU, 製程以 PBA 2000 與聚碳酸酯 PCDL 4671 為 4:6 之當量數比為例: 取一 1L 四頸反應瓶, 先後置入 57.34 g (0.029 mol) 聚己二酸丁二醇酯 PBA-2000, 43.00 g (0.043 mol) 聚碳酸酯二元醇 PCDL4671, 4.20 g (0.028 mol) 離子化基; 2,2-二羥甲基丁酸(DMBA)在 90°C 及轉速 100 rpm 下充氮氣反應 1 hr, 緊接著加入 7.57 g (0.045 mol) 六甲撐二異氰酸鹽(HDI), 15.87 g (0.071 mol) 異佛爾酮二異氰酸鹽(IPDI), 以轉速 100 rpm 下 10 min 產得 NCO-terminated 預聚物, 緊接著加入 2.87 g TEA 在 65°C 以轉速 30 rpm 下反應其 free NCO 值(ASTM D2572-97)達到 1.08% (3900 g / eq. mol)時, 將反應溫度保持在 65°C, 再將剩餘之 7.47 g (0.034 mol) IPDI 加入反應約 15min, 接著再加入去離子水, 水浴降溫至 50°C、250 rpm、1h, 進行相轉移步驟, 再加入鏈終止劑 1.60 g (0.050 mol) 甲醇(MA), 以轉速 250 rpm 攪拌 30 min, 即製得環保型無溶劑高固含量水性 PU。

### 2-2 環保型無溶劑高固含量水性 PU 之配方設計

(HDI : IPDI = 3 : 7)(李大剛, 2011; 李與張, 1995; Rahman, 2011; 黎慶安, 2007) / 不同組成 polyol / DMBA / TEA / MA = 3 : 1 : 1 : 1 : 0.5, 預聚合物之當量設定在 3,900 g /

eq.mol。研究利用不同官能基之聚醚、聚酯、聚碳酸酯等聚多元醇，進行摻混，探討其組成對成品物性影響。固定相同的二異氰酸酯與相同鏈終止劑的使用比例下，研究方向為：

(1)使用 PBA、PCDL 及 PTMEG 聚二元醇為基材，摻混當量數比例為 8：2 製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品

- a. U-B28T12 (PBA 2000：PTMEG 1000=8：2)
- b. U-B28C412 (PBA 2000：PC 4671=8：2)
- c. U-C428C412 (PCDL 4672：PCDL 4671=8：2)

(2)使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品

- a. U-PBA (PBA 2000：PCDL 4671 = 10：0)
- b. U-B25C415 (PBA 2000：PCDL 4671 =5：5)
- c. U-B24C416 (PBA 2000：PCDL 4671 = 4：6)
- d. U-B23C417 (PBA 2000：PCDL 4671 = 3：7)
- e. U-PC4671 (PBA 2000：PCDL 4671 = 0：10)

### 2-3 環保型無溶劑高固含量水性 PU 之測試條件

環保型無溶劑高固含量水性 PU 的粒徑在 25°C 下以 ZETA Sizer Nano-S90 測試之。黏度分析測試以製備完成之水性 PU 成品裝在 20mL 之圓形樣品瓶中，並將黏度計之測試轉針緩慢插入水性 PU 樣品避免產生氣泡並進行測試。PU 材料薄膜之製備是將分散液以 50°C 置於真空烘箱中，24 小時所製得。機械性質測試(ASTM D638)是以 GS-1550 SERIAS Film Testing Machine 在 25°C 以 100 mm/min 測試速率，使用啞鈴型樣品(ISO-37 Type III) 測試。

### 三、結果與討論

#### 3-1 環保型無溶劑高固含量水性 PU

一般 PUD 之預聚物合成過程中，需添加溶劑以降低整體之系統黏度，使合成之狀態保持在一個均相(homogeneous)狀態進行反應。而大部分合成 PUD 所使用之陰離子基，最普遍選擇 2,2-二羥甲基丙酸; dimethylol propionic acid (DMPA)，但其熔點較高，且預聚合時整體之系統黏度大，因此需要添加溶劑，使其溶解且降低預聚合黏度。而本實驗在陰離子基的選擇上，有所不同，選用 2,2-二羥甲基丁酸 dimethylol butanoic acid (DMBA)，DMBA 與 DMPA 其化學結構相似，DMBA 比 DMPA 多了一個甲撐基  $-\text{CH}_2-$ ，在丙酮溶解度方面 DMBA 為 DMPA 的 15 倍之多，相比之下 DMBA 其熔點低、反應性好，且其物性較佳，更適合製作水性 PU，值得一提的是，本實驗經由原料的選擇，可製得無溶劑型 PUD。

而有鑒於一般水性 PU 之固含量約為 30 至 40 wt.%，本實驗針對開發高固含量之成品做一系列研究。本實驗藉由改良的製程，使用預聚物法且將前段 NCO-terminated 預聚物當量值控制在 3,900 g / eq.mol，控制 PUD 聚合度，可以獲得高固含量 PUD。

#### 3-2-1 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材，摻混當量數比例為 8:2 製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品對粒徑的影響

不同聚多元醇組成為基材之成品，粒徑測試結果出示在圖 1 與表 1。由圖 1 中可以發現本系列水性 PU 皆為單分佈，在相同親水基含量在 3.0 wt.% 下利用聚酯型 PBA 2000 與聚醚型 PTMEG 1000 之 U-B28T12 成品粒徑為 168 nm；而利用聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯型 PCDL 4671 之 U-B28C412 成品粒徑為 165 nm，其粒徑有些微下降，但是改變並不明顯。而利用 PCDL-4672 與 PCDL-4671 之 U-C424C411，其粒徑則是上升至 195 nm，超出預期目標。

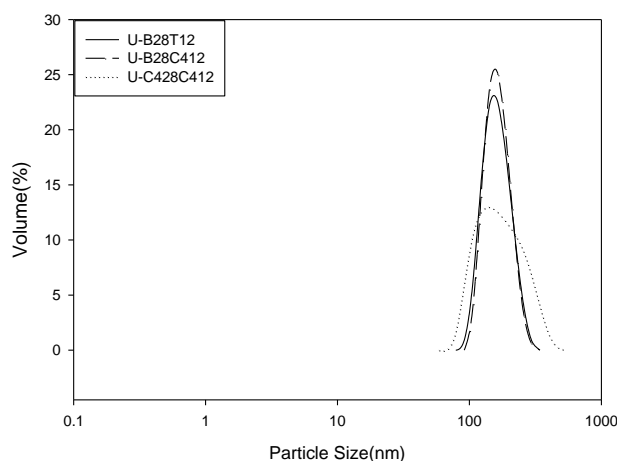


圖 1. 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材之成品，摻混當量數比例為 8：2 之水性 PU 粒徑測試圖

表 1. 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材之成品，摻混當量數比例為 8：2 之水性 PU 粒徑測試表

Code	Z-Average (nm)
U-B28T12	168
U-B28C412	165
U-C428C412	195

### 3-2-2 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材，摻混當量數比例為 8：2 製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品對黏度的影響

不同聚多元醇組成為基材之成品，黏度測試結果出示在圖 2 與表 2。在相同親水基含量在 3.0 wt.% 下利用聚酯型 PBA 2000 與聚醚型 PTMEG 1000 之 U-B28T12 粒徑為 168 nm、黏度為 840 cps；將聚醚型 PTMEG 1000 改用聚碳酸酯型 PCDL 4671 之 U-B28C412 粒徑為 165 nm、黏度為 1,000 cps，兩者皆有達到預期目標；改用聚碳酸酯型 PCDL 4672 之 U-C424C411 黏度則是 2,500 cps，超過預期 1,500 cps。

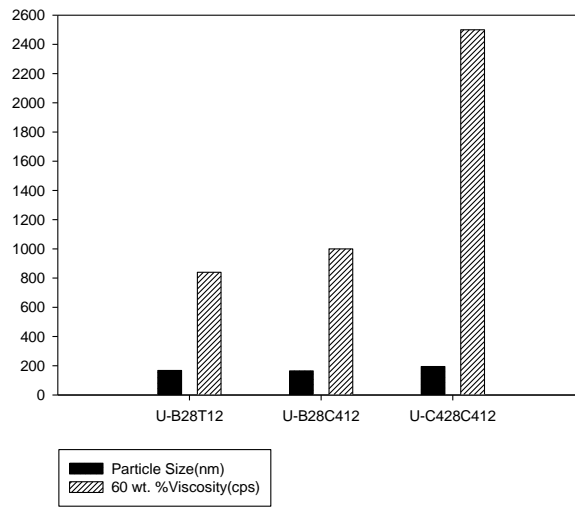


圖 2. 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材之成品，摻混當量數比例為 8：2 之水性 PU 粒徑及黏度測試圖

表 2. 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材之成品，摻混當量數比例為 8：2 之水性 PU 粒徑及黏度測試表

Code	Z-Average (nm)	60wt.%黏度(cps)
U-B28T12	168	840
U-B28C412	165	1,000
U-C428C412	195	2,500

### 3-2-3 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材，摻混當量數比例為 8：2 製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品對拉力性質的影響

不同聚多元醇組成為基材之成品，黏度測試結果出示在圖 3 與表 3。由圖表可以得知在相同 HGC 在 3.0 wt.% 下利用聚酯型 PBA 2000 與聚醚型 PTMEG 1000 之 U-B28T12 拉力為 11.0 MPa；延伸率為 857 %；將聚醚型 PTMEG 1000 改用聚碳酸酯型 PCDL 4671 之 U-B28C412 拉力為 12.7 MPa；延伸率為 847 %，拉力強度上升 15 %。



聚碳酸酯型 PCDL 4672 之 U-C428C412 拉力為 16.7 MPa；延伸率為 955 %，相較 U-B28T12 拉力的 11.0 MPa 與 857 % 來的佳，可以歸因於其聚碳酸酯結構相較於聚酯結構來的強，故在相同配方下利用聚碳酸酯型水性 PU 成品其物性皆比聚酯型機械性質要來的優。

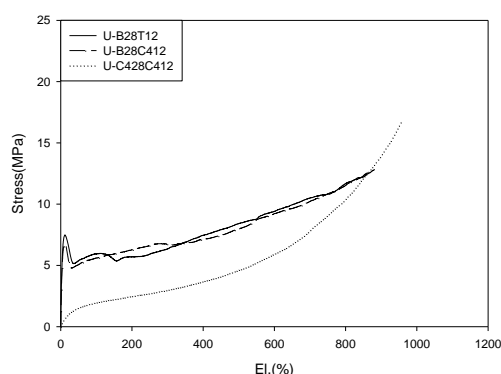


圖 3. 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材之成品，摻混當量數比例為 8：2 之水性 PU 應力-應變測試圖

表 3. 使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材之成品，摻混當量數比例為 8：2 之水性 PU 應力-應變測試表

Code	100% Modulus (MPa)	300% Modulus (MPa)	T.S. (MPa)	El. (%)	Toughness (MJ/m <sup>3</sup> )
U-B28T12	5.9	6.4	11.0	857	71.8
U-B28C412	5.6	6.7	12.7	847	70.3
U-C428C412	2.0	3.0	16.7	955	55.5

綜合以上物性測試結果得知，使用 PTMEG、PBA 及 PCDL 聚二元醇為基材，摻混當量數比例為 8:2 製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品中，以利用聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯型 PCDL 4671 之 U-B28C412 製得之成品效果最佳，其成品粒徑為 165 nm、黏度為 1,000 cps、拉力為 12.7 MPa；延伸率為 847 %，且其貯存安定性佳，因此接

續研究將以聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯 PCDL 4671 以不同當量比進行摻混，以期製得機械性質更佳之 PUD 成品。

### 3-3-1 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品對粒徑的影響

不同聚多元醇組成為基材之成品，粒徑測試結果出示在圖 4 與表 4。本系列水性 PU，在相同親水基含量在 3.0 wt.% 下利用聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯型 PCDL 4671 製作一系列不同當量數摻混比例下所製成之成品探討，當使用聚酯型 PBA 2000 之 U-PBA 成品粒徑為 135 nm；而利用聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯型 PCDL 4671 當量數摻混比例為 5：5 之 U-B25C415 成品粒徑為 140 nm，其加入 PCDL 4671 後粒徑有些微上升，但是改變並不明顯。而摻混比例為 4：6 之 U-B24C416 成品粒徑為 149 nm，粒徑上升，仍符合產品目標內。當摻混比例為 3：7 之 U-B23C417 成品粒徑為 183 nm，粒徑大幅度上升。隨著 PCDL 4671 之當量數摻混比例上升，製成之成品粒徑逐漸偏向於以 PCDL 4671 為基材之成品其粒徑 215 nm。前三者在粒徑方面，仍符合產品目標內。

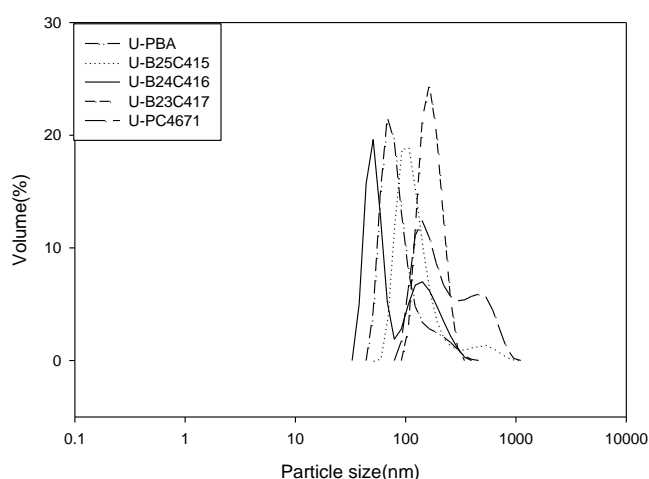


圖 4. 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例之水性 PU 粒徑測試圖

表 4. 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例之水性 PU 粒徑測試表

Code	Z-Average (nm)
U-PBA	135
U-B25C415	140
U-B24C416	149
U-B23C417	183
U-PC4671	215

### 3-3-2 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品對黏度的影響

不同聚多元醇組成為基材之成品，黏度測試結果出示在圖 5 與表 5。本系列水性 PU，在相同親水基含量在 3.0 wt.% 下利用聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯型 PCDL 4671 製作一系列不同當量數摻混比例下所製成之成品探討，當使用聚酯型 PBA 2000 之 U-PBA 成品黏度為 82,000 cps；而利用聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯型 PCDL 4671 當量數摻混比例為 5：5 之 U-B25C415 成品黏度為 2,184 cps，其加入 PCDL 4671 後黏度大幅下降，摻混後，明顯降低其黏度。而摻混比例為 4：6 之 U-B24C416 成品黏度為 1,016 cps，黏度再下降，符合產品目標內。當摻混比例為 3：7 之 U-B23C417 成品黏度為 592 cps，下降，但其粒徑上升至 183 nm。隨著 PCDL 4671 之當量數摻混比例上升，製成之成品黏度逐漸下降。當量數摻混比例為 4：6 時，其成品粒徑小於 150 nm 與黏度小於 1,500 cps 符合產品目標內。

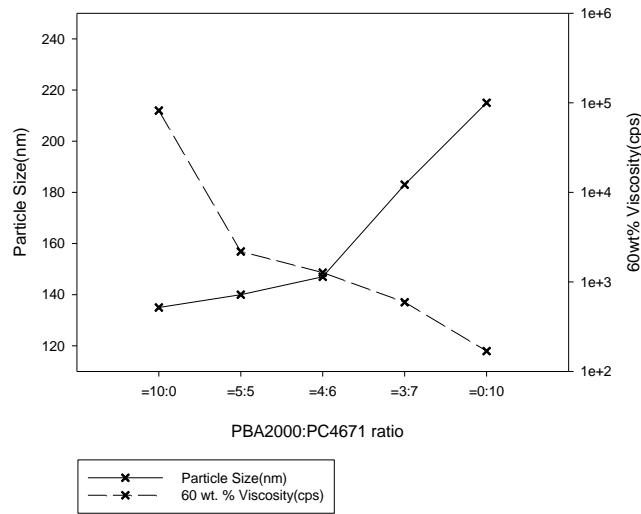


圖 5. 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例之水性 PU 粒徑及黏度測試圖

表 5. 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例之水性 PU 粒徑及黏度測試表

Code	Z-Average (nm)	60wt.% 黏度(cps)
U-PBA	135	82,000
U-B25C415	140	2,184
U-B24C416	149	1,016
U-B23C417	183	592
U-PC4671	215	169

### 3-3-3 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品對拉力性質的影響

不同聚多元醇組成為基材之成品，拉力性質測試結果出示在圖 6 與表 6。本系列水性 PU，在相同親水基含量在 3.0 wt.% 下利用聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯型 PCDL 4671 製作一系列不同當量數摻混比例下所製成之成品探討，當使用聚酯型 PBA 2000 之 U-PBA 成品拉力為 41.2 MPa；延伸率為 1,213 %；而利用聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯型 PCDL

4671 當量數摻混比例為 5:5 之 U-B25C415 成品拉力為 36.6 MPa；延伸率為 1,090%，其加入 PCDL 4671 後拉力性質些微下降。而摻混比例為 4:6 之 U-B24C416 成品拉力為 56.6 MPa；延伸率為 1,028%，拉力性質佳。當摻混比例為 3:7 之 U-B23C417 成品拉力為 28.8 MPa；延伸率為 1,116%。而使用聚碳酸酯型 PCDL 4671 之 U-PC4671 成品拉力為 32.0 MPa；延伸率為 681%。由此可知，在適當的當量數摻混比例下，PBA 2000:PCDL 4671=4:6 可得最佳之拉力性質。

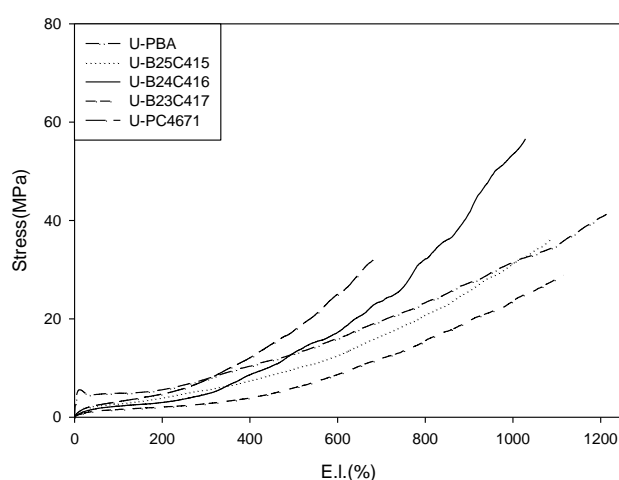


圖 6. 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例之水性 PU 應力-應變測試圖

表 6. 使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例之水性 PU 應力-應變測試表

Code	100% Modulus (MPa)	300% Modulus (MPa)	T.S. (MPa)	EI. (%)	Toughness (MJ/m <sup>3</sup> )
U-PBA	4.9	7.8	41.2	1,213	222
U-B25C415	2.8	5.6	36.6	1,090	153
U-B24C416	2.2	4.7	56.6	1,028	188
U-B23C417	1.6	2.7	28.8	1,116	114
U-PC4671	3.1	7.6	32.0	681	81

綜合以上物性測試結果得知，使用 PBA 2000 及 PCDL 4671 聚二元醇為基材，不同當量數摻混比例製成環保型無溶劑高固含量水性 PU 之成品中，以當量數摻混比例 PBA 2000：PCDL4671=4：6 之 U-B24C416 製得之成品效果最佳，其成品粒徑為 149 nm、黏度為 1,016 cps、拉力為 56.6 MPa；延伸率為 1,028 %，且其貯存安定性佳，符合本研究水性 PU 之計畫目標 a).無溶劑製程開發 b).固含量 60 wt.% c). 粒徑 < 150 nm d). 黏度 < 1500 cps e). 機械性質 > 30 MPa。

#### 四、結論

本實驗使用 DMBA 為陰離子劑，在預聚合過程中預聚合物黏度低及加熱至 90°C 即可完全溶解，可製備環保型無溶劑水性 PU。

本實驗藉由改良製程，使用預聚物法且將前段 NCO-terminated 預聚物當量值控制在 3,900 g / eq.mol，控制聚合度，可獲得高固含量水性 PU。

二元醇種類以聚酯型 PBA 2000 與聚碳酸酯 PCDL 4671 摻混效果最佳，進行摻混當量數比例為 4：6，摻混型二元醇為基材之 PUD，其無溶劑且固含量 60 wt.%、粒徑 149 nm、黏度 1,016 cps、拉力 56.6 MPa、延伸率 1,028 %，且其貯存安定性佳，符合本研究水性 PU 之計畫目標。

本實驗的環保型無溶劑高固含量水性 PU---聚多元醇組成之成品物性影響，已達“無溶劑製程”、“產品高固含量具有高產率且低成本”，省去抽出溶劑的成本，並大幅增加每單位反應器的產能、減少包裝以利增加貯存空間、減少運輸成本提高利潤。

## 參考文獻

- 王武生、王宇、曾俊，2005，超高固含量水基聚氨酯分散體的合成理論與實踐，*聚氨酯工業*，第 20 卷 6 期，第 1~5 頁。
- 王國有、夏正斌、寧蕾、彭文奇、陳煥欽，2010，高固含量雙組分混合聚酯型水性聚氨酯的合成，*中國膠黏劑*，第 19 卷 3 期，第 21~23 頁。
- 李紹雄、劉益軍，2008，*聚氨酯樹脂及其應用*，化學工程出版社。
- 李大剛，2011，High Performance Polyurethane Dispersions Derived from Different Diisocyanates，第三十四屆高分子學術研討會論文集，第 CP-017 頁。
- 李大剛、張芝慧，1995，二異氰酸鹽結構對聚氨基甲酸酯之結構-物性之影響，*宜蘭農工學報*，12，第 109~127 頁。
- 旭化成化學株式會社機能材料研究中心 PCDL 技術組，2005，聚碳酸酯二醇的特性以及應用共聚合聚碳酸酯二醇，旭化成化學株式會社。
- 旭化成化學株式會社，2005，聚碳酸酯二醇的特性以及應用，旭化成化學株式會社。
- 閔福安，2010，*水性樹脂與水性塗料*，北京化學工業出版社。
- 侯薇、凌有道、陳龍、蘭延勳、呂滿庚，2007，DMBA 的合成及在水性聚氨酯中的應用研究，*聚氨酯工業*，第 2 期，第 12~16 頁。
- 葉家燦、周海鋒、徐文烈、梁暉、賴少媚、盧江，2011，無溶劑法合成高固含量水性聚氨酯，*中國膠黏劑*，第 20 卷 11 期，第 661-663 頁。
- Lee, D.K., Tsai, H.B., Wang, H.H., Tsai, R.S., 2005, "Aqueous Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, pp. 1723-1729.
- Lee, D.K., Tsai, H.B., Yu, W.J., Tsai, R.S., 2005, "Aqueous Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols and a Carboxylic Polycaprolactonediol," *Journal of Macromolecular Science, Part A. Pure and Applied Chemistry*, Vol. A42, pp. 85-94.
- Lee, D.K., Tsai, H.B., Tsai, R.S., 2006, "Aqueous Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols and Di(4-isocyanatocyclohexyl)methane", *Journal of Polymer Science Part A*, Vol. 46, pp. 588-593.
- Lee, D.K.; Tsai, H.B.; Tsai, R.S., 2006, "Effect of Composition on the Aqueous Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediol", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, pp. 4419-4424.

- Lee, D.K., Tsai, H.B., Tsai, R.S., Chen, P.H., 2007, "Preparation and Properties of Transparent Thermoplastic Segmented Polyurethanes Derived from Different Polyols," *Polymer Engineering And Science*, Vol. 47, pp. 695-701.
- Lee, D.K., Tsai, H.B., Tsai, R.S., 2008, "Clear Polyurethane Dispersions of Nanometer Size Derived from Carboxylic Polycaprolactonediol," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, pp. 1573-1577.
- Lee, D.K., Yang, Z.D., Tsai, H.B., Tsai, R.S., 2009, "Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols and m-Di(2-isocyanatopropyl)benzene," *Polymer Engineering And Science*, Vol. 49, pp. 2264-2268.
- Leo J. Procopio, Gary R. Larson, and William J. Rosano, 2007, "Low-VOC waterborne coatings for use in industrial maintenance painting," *Rohm and Haas Company*, pp. 50-59
- Lee, D.K., Yang, Z.D., Tsai, H.B., Tsai, R.S., 2012(Apr.), "Polyurethane Dispersions Derived from Polycarbonatediols by a Solvent Free Process", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, pp. E275-E283.
- Garcia-Pacios, V., Iwata, Y., Colera, M., Martín-Martínez, J.M., 2011, "Influence of the solids content on the properties of waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 31, pp. 787-794.
- Rahman, M.M., Hasneen, A., Jo, N.J., Kim, H.I., Lee, W.K., 2011, "Properties of waterborne polyurethane adhesives with aliphatic and aromatic diisocyanates," *Journal of Adhesion Science and Technology*. Vol. 25, pp. 2051-2062.
- ASTM D2572-97, Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers.
- ASTM D638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.