

簡述包接聚合技術的應用概況

洪長春 ()

包接聚合(Inclusion polymerization)或包接化合技術，是利用主客分子化合物的特性，如熱電性質、蒸氣壓或熱穩定性等發生改變，已經廣泛應用在各領域中，包括能源、熱電及半導體材料、食品加工或醫療保健等方面，是目前高分子科學所發展出的最新領域及技術，過去對聚合反應大都只考慮分子的反應活性，包接聚合方法不同的是在分子水平上突出了空間的作用。由包接聚合所生成的物質稱為籠形化合物(Clathrates compound)，此化合物是由物質(稱為主分子,host molecule)形成一孔穴，或結晶體，其晶格空間為一長隧道形狀，這些孔穴或晶格空間可被另一分子(稱為客分子,guest molecule)所佔據，主客分子間並無共價鍵結，通常僅是因凡得瓦爾力相互吸引，由於主分子晶格所有邊之空間均被覆蓋，致使客分子宛如陷在鳥籠中，因此也稱做cage molecule。

一、包接聚合技術應用於芳香療法(Aromatherapy)(Wang et.al.,2005)

存在於民間的芳香療法(或香薰治療法)中，通常會小心選擇香水化合物及香薰精油等做材料，不過發生燒傷的情形也時有所聞，主要原因是這些材料是液體且揮發性高，不容易控制。將香水化合物(當客分子)與環糊精(β -cyclodextrin, 當主分子)作用製成固態的包接化合物後，香水分子的化物性也隨之改變，不僅蒸氣壓下降，延長香水緩釋性能(Fragrance-release property)，同時對光線及空氣的穩定性也相對提高，其它像薰衣草油(Lavender oil)、迷迭香或檀香等香精油，也可和環糊精作用聚合製成香精微膠囊，更具安全性，加上環糊精是澱粉作用的環狀低聚醣體，對環境不會造成污染。

以下列舉2件有關的專利：(Thomson Delphion patent database)

專利號碼	公告日期	專利摘要
JP01025868A2	1989/01 /27	延滯釋放芳香組成物。為提高香氣持久性質及香水穩定性，一種由香水(客分子)及多酚類化合物(主分子)製成的包接化合物，為一種可逐漸釋放芳香劑的粉末狀固體，容易改變顆粒大小及形狀，因此易於調整香氣逐步釋放的程度。液態的香水可為桉油醇(Cineol)、檜木醇、桂花(Fragrant olive)等。
JP03232861A2	1991/10 /16	由主分子咪唑(Imidazole)衍生物所製成的包接化合物，可組合香精、殺菌劑、殺蟲劑及其它有機溶劑之客分子。香精之包接化合物可用於客廳、醫院房間，無容器掉落及液體溢流問題；殺菌劑之包接化合物具有極佳穩定性及持用效果，活性成份的釋放終點也可用目視辨認。

二、包接聚合技術應用於燃料電池(<http://www.antig.com>)

直接甲醇燃料電池(Direct methanol fuel cell, DMFC)是可攜式產品如筆記型電腦、數位相機、手機等增長續航力的新一代能源技術，它屬於質

子交換膜燃料電池中的一類，直接使用液態甲醇作為燃料供給來源，不需透過重組器重組甲醇、汽油及天然氣等再取出氫氣以供發電，不過甲醇在攜帶型燃料電池的安全性國際標準規格中，被指定為危險物或有害物質，因此限制攜帶登機。根據日經BP社報導(2005)，日本栗田工業開發出固體狀甲醇燃料為手機充電的外置型DMFC系統，並在大阪的2005年地球環境技術展中展出，解決攜帶安全問題，同時還能防止液體滲漏。該公司將甲醇變成固體盒式片狀，就是使用包接聚合的結晶體，將有孔的主分子中嵌入甲醇(客分子)，變成固態物質，就可排除在危險物或有害物質名單範圍中，登機時攜帶物品也不再限制。以下列舉2件該公司之專利如下：(Thomson Delphion patent database)

專利號碼	公告日期	專利摘要
JP2006225423A2	2006/08 /31	用分子化合物穩定保存燃料之燃料電池。此分子為包接化合物，由燃料的客分子(guest molecule)及一種主分子(host molecule)所形成，特別適合於直接甲醇的高分子電解質燃料電池，燃料可從酒精、乙醚、碳氫化物及甲醛中選擇一至多種，所形成的分子化合物可填充於卡匣內。
JP2005327626A2	2005/11 /24	用於手機的燃料電池之電力生成系統，解決燃料電池中燃料之腐蝕及逆流(crossover)問題。電池中的燃料是由固態包接化合物製成，可藉由加熱將燃料從包接化合物中排出，由另一控制單元控制加熱及燃料流動孔細，以調節燃料之濃度。

三、包接聚合技術應用於有害物處理或檢測(網址：<http://www.kurita.com.br/>)

一般用水無論是工業用水或民生醫療用水，水中微量有害物質的處理問題，一直是民眾所關心的課題，尤其是含鹵素的有機污染物，仿間處理水質淨化的技術是用薄膜及吸附分離等化學方法，包接聚合技術提供土壤及地下水污染物檢測及復育再生，針對含氯乙烯化合物或苯等有害物質，可進行檢測或分離工作。包接聚合所用的主分子化合物，可參考以下所列舉的相關專利：(Thomson Delphion patent database)

專利號碼	公告日期	專利摘要
JP11209740A2	1999/08 /03	含鹵素乙烯化合物之分離劑。用特定包接主分子做為分離劑，可選擇及有效性從混合液中收集到含鹵素乙烯化合物，此主分子為2,2'-bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,2'-imidazole、diphenic acid bis(dicyclohexylamide)或4-t-butylcalizarenes，可分離含鹵素乙烯化合物為四氯乙烯、三氯乙烯等相似物質。

JP11209739A2	1999/08 /03	用於減少廢棄物中含鹵素乙烯化合物之分離劑。用特定包接主分子做為分離劑，可選擇及有效性從混合液中收集到含鹵素乙烯化合物(客分子)，因加熱可分離主客分子，因此含鹵素乙烯化合物可回收而包接主分子可再使用。
JP11194095A2	1999/07 /21	方便及快速現場分析有機氯及苯等有害物質之分析試劑。用4,5-bis(4-1- methoxyphenyl)-2-(2-nitrophenyl)imidazole做主分子分析有害物質如二氯甲烷及氯仿，此包接反應可在無溶劑或溶劑下進行，無溶劑下反應溫度在10-50 °C及反應時間0.1-24小時。
JP03143598A2	1991/06 /19	過氧化氫的廢水處理。利用包接固著方法將具有過氧化氫酶活性(catalase activity)的細菌進入高分子凝膠如天然藻酸(Alginic Acid)中固定，以凝膠為載體做成生物處理槽，此槽可容易處理廢水得到高品質水，其它如球狀活性碳、離子交換樹脂等也可當載體，吸收過氧化氫並減弱其毒性。這種處理方式不必用化學方法，且成本較低

四、包接聚合技術應用於抗菌防污材料

殺(抗)菌、防污及除霉是各行業所面臨的頭痛問題，像作業船底、魚網部份會長出有害的有機體、地下道水管及結構會生成許多污垢、農作物遭受各種微生物之病蟲害等，這些問題雖然都已有解決方法，但對外在環境及施工操作等方面，產生不利的影響。應用包接聚合技術，將天然殺菌、防污、除霉及抗氧化等主要成份製成塗料或微膠囊，不但具有延長緩釋功能，對人體及外部環境也相當友善，是一項值得研究及推廣之技術應用。以下列舉7件相關專利：(Thomson Delphion patent database)

專利號碼	公告日期	專利摘要
JP07082109A2	1995/03 /28	工業用途的微嵌入型抗菌及防霉劑(mildew-proofing agent)。此微膠囊抗菌劑是嵌入包接化合物，由籠形化合物異噻唑啉酮(isothiazolone)和三聚氰胺(melamine)或urea-glutaraldehyde反應而得，具有長時間長效性，從外部環境對人體皮膚刺激性降低。
JP07003191A2	1995/01 /06	具有長效性防污劑之塗料，特別是對控制有害的海洋有機體。此防污劑含一種包接化合物，由異噻唑啉酮(isothiazolone)和5,5'-dichloro-2,2'-dihydroxydiphenylmethane反應而成，緩慢釋放異噻唑啉酮(客分子)可長時間維持防污活性，在船底塗裝、魚網的防污劑上非常有用。

JP05320002A2	1995/01 /06	微膠囊抗微生物製劑(Antifungal agent)，具有極佳的穩定性及持久殺菌活性，對環境友善。此製劑是一種包接化合物，由isothiazolin-3-one為主體的殺菌劑嵌入於氨基塑料(aminoplast)做為薄層材料而成，此殺菌劑可穩定且維持長效性的殺菌活性。
JP02142709A2	1990/05 /31	殺蟲及抗病原微生物(pathogens)農業用途上的緩釋性及長效性控制劑。控制劑是一種包接化合物，由天然提煉油如檜木油(Hinoki Oil)、桉葉油(1,8-cineole)、L-香芹酮(1-carvone)、左旋薄荷酮(1-menthone)、香茅醛(citronellal)、薄荷油(Peppermint oil)等為客分子化合物，並以丙烯醇、酚等為主體之主分子化合物，此種控制劑對人體非常安全、且處理方便，因為它是固體型態。
JP02040304A2	1990/02 /09	延滯性釋放抗菌劑。此製劑是一種包接化合物，由活性成份檜木醇(Hinokitiol)在特定高分子主分子化合物中而成，此主分子化合物可為1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane，檜木醇對主分子化合物的包接比例範圍最好是在6:4到1:9。
JP01292093A2	1989/11 /24	有抗氧化劑的合成樹脂材料。具有長時間抗氧化、極佳處理效果，用於河流的水管處理，此材料是由水性抗氧化的N,N-二乙基羥胺(diethylhydroxylamine)包裹於大分子的主分子化合物1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane，其延滯釋放特性則控制於兩者包接比例而定。
JP62115072A2	1987/05 /26	地下水結構防污塗料。此塗料可維持長效性防污效果，同時提升安全處理進而改善工作環境，由異噻唑啉酮與1,1,6,6-tetraphenyl-2,4-hexadiene-1,6-diol包接化合物做為地下水防污塗料。

五、結論

包接聚合技術的應用相當廣泛，舉凡食品、香料、醫療(材)、半導體材料等，本文只針對芳香療法、抗菌除霉、廢水處理等方面做應用介紹。考慮到對環境的影響，以環糊精為例，所形成的籠形化合物之專利(截至2007年2月)粗估就有496件左右(Scopus database, 2007)，其中日本專利247件，美國專利131件，歐洲專利66件，WIPO專利37件及其它專利；其它以形成籠形化合物，具有抗菌性的專利(截至2007年2月)粗估也有58件左右，其中日本專利32件，美國專利15件，歐洲專利件及其它專利，從專利取得件數來看(日本約美國之2倍)，日本在包接聚合技術應用領域上已取得領先地位。國內在此技術領域中也有多個學術單位進行基礎研究(GRB系統)，如中研院生物化學研究所、交通大學應用化學研究所、中山大學化學研究

所等單位，而技術應用研究方面卻付之闕如，值得國內業界及研究單位開發的處女地。

參考文獻

C.X.Wang et.al. (2005) °Fragrance-release Property of β -Cyclodextrin Inclusion Compounds and their Application in Aromatherapy ° *J. Industrial Textile*, 34(3), 157-166 °

Elsevier Scopus database(2007) ° Retrieved Feb., 2007, from

<http://www.scopus.com/scopus/home.url>

Thomson Delphion Patent Database ° Retrieved March, 2007, from <http://www.delphion.com>

日經BP社報導(2005) ° 栗田工業開發出燃料電池用固體狀甲醇 ° 上網日期：2007年

2月 ° 取自：<http://china5.nikkeibp.co.jp/china/news/news/200510/mech200510260114.html>

勝光科技股份有限公司 (2007) ° 直接甲醇燃料電池(DMFC)解決方案-認識燃料電池 °

上網日期：2007年3月 ° 取自：http://www.antig.com/t_chinese/tech.html

政府研究資訊系統 (2007) ° 上網日期：2007年2月 ° 取自：<http://www.grb.gov.tw/index.htm>

栗田工業株式會社 (2007) ° 上網日期：2007年2月 ° 取自：<http://www.kurita.com.br/>

材料儀器