

淺談PU材料與其在運動器材的應用

蘇榮基¹ 施文昌² 洪彰鴻¹

台灣 台中市411國立勤益科技大學體育室¹

台灣 台中市411國立勤益科技大學化材系²

摘要

簡稱PU的聚氨酯材料是介於橡膠與塑膠之間的材料，可以有橡膠的彈性，也可以有塑膠的高強度。它具有非常廣泛的物理性質，產品非常多樣化、應用層面廣泛，也因為聚氨酯材料的性質及應用是多元化的，不但已廣泛應用於運動器材，且新的應用不斷的被開發出來。因此本文針對PU的組成原料，加工方法及在運動器材方面的應用加以介紹。

關鍵字：聚氨酯、PU的組成、PU的加工方法

通訊作者：蘇榮基 台中市太平區中山路二段57號

E – MAIL : suj@ncut.edu.tw

TEL : (04)23924505轉5635 FAX : (04)8885477

壹、前言

PU(Polyurethane)是聚氨酯材料的簡稱，擁有非常廣泛的物理性質，應用在許多層面，產品非常的多樣化、含蓋了從輕且軟之軟質泡棉，到相當堅硬之塑膠的範圍，由於PU擁有良好的物理及化學性質、耐磨性佳、高可撓性、高抗張強度、高延伸度、耐化性佳、易加工性以及優異的彈性等優點，可以製成性能和用途各異的製品，故廣泛用於塑料、橡膠、纖維、塗料、粘合劑等領域(林宗慶，2009；黃茂松，2006；蘇榮基等，2012ab)。

PU是由多元醇和多異氰酸酯等主要原料，和輔助原料如擴鏈劑、架橋劑、改性劑或催化劑等輔助原料所合成，並搭配不同的加工方法，可製得非常多樣的產品，只要藉由調整主要原料或輔助原料的種類、分子量或比例，以及加工方法即可合成出性能和用途廣泛的PU材料。由於主要原料、輔助原料以及加工方法的發展，促進了PU新材料的開發與進展。PU材料同時含有軟段和硬段的結構，硬質鏈段與軟質鏈段相容性不佳，因此會形成微相分離(Microphase separation)的結構，而影響PU材料物性的最主要因素是架橋密度及形態學(Morphology)。其中架橋密度愈高，則得到趨於硬質之產品如硬質泡綿，架橋密度低則得到軟而具彈性之產品如軟質泡綿及軟質彈性體。硬質鏈段起增強作用，提供多官能度物理交聯(形成氫鍵而起交聯作用)，軟質鏈段則具有相當的可移動性而表現出柔軟和曲撓的性質，且硬質部分類似於交聯點與填充物的特徵，可以將具有可動性的軟質鏈段予以束縛與固定，如此在軟質和硬質部分的交互作用下使得PU材料具有非常寬廣的物性(李紹雄、劉益軍，1997；李蕙惜，2004；林宗慶，2009；郭家閔，2003；山西省化工研究所，2001；邊祥成等，2006)。

本文在PU材料的結構與物性部分不做進一步探討，而是針對PU的組成原料，加工方法以及在運動器材的應用加以介紹及探討。

貳、PU的組成原料

PU是由多元醇和多異氰酸酯等主要原料，和輔助原料如擴鏈劑、架橋劑、改性劑或催化劑等輔助原料所合成，以下即針對一、PU的主要原料；二、PU的輔助原料加以介紹。(孫剛等，2006；張群，2010；張立新、張淑琴，2012；劉益軍，2008ab)

一、PU的主要原料

PU的主要原料是多元醇和多異氰酸酯。

(一) 多元醇：

一般有聚醚多元醇和聚酯多元醇兩種，分子量從約500~6000。聚酯型PU之耐熱性質較佳但耐水性較差，而聚醚型PU則相反。聚醚多元醇為多元醇、多元胺或其他含有活

性氫的有機化合物與氧化烯烴開環聚合而成，它具有粘度低、彈性大等優點，常用於軟質 PU 中。聚酯多元醇由有機多元酸與多元醇經縮聚反應而成，二元酸與二元醇合成的線型聚酯多元醇主要用於軟質 PU，二元酸與三元醇合成支鏈型聚酯多元醇主要用於硬質 PU。

(二) 多異氰酸酯：

主要可分為芳香族與脂肪族兩類，常用之異氰酸酯大部份為二官能基或多官能基之芳香族異氰酸酯，芳香族異氰酸酯常見的是 1. 甲苯異氰酸酯(TDI)，分 2,4 和 2,6 兩種異構體，混合比例為 80/20(TDI80)和 65/35(TDI65)兩種，可用於軟質到硬質泡沫製品；2. 二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，MDI 主要用在硬質聚氨酯泡沫領域。

二、PU 的輔助原料

輔助原料的用量雖小，卻是多數 PU 材料的關鍵性材料，從合成到加工應用都不能缺少，依其作用可分為合成體系、改性及操作體系與防護體系等助劑。

(一) 合成助劑

1. 催化劑：

PU 彈性體的合成中，為了加快主反應的速度，往往需要加入催化劑，常用的催化劑有叔胺和有機錫兩類。

2. 擴鏈劑和擴鏈交聯劑：

PU 彈性體的合成中，擴鏈劑是指鏈增長反應所不可少的二元醇類和二元胺類化合物；擴鏈交聯劑指的是既參與鏈增長反應，又能在鏈節間形成交聯點的化合物。一般低分子的脂肪族二元醇和芳香族二元醇都可以作為擴鏈劑，脂肪族二元醇有乙二醇、丁二醇和己二醇等，其中最重要的是 1,4-丁二醇(BDO)，在製備熱塑性 PU 時用得最多，它不僅起擴鏈作用，還可調整製品硬度。在芳香族二元醇中，較重要的是對苯二酚二羥乙基醚(HQEE)，它能提高 PU 彈性體的剛性和熱穩定性；另一種芳香族二元醇是間苯二酚二羥乙基醚(HER)，它能最大限度地維持彈性體的持久性、彈性和可塑性，同時又可將收縮率限制到最小。HER 與 HQEE 都具有芳香族擴鏈劑的優點且不污染環境，但當使用溫度稍微下降時，HQEE 有迅速結晶的趨勢，因而限制了它的應用，可以將 HER 與 HQEE 混合使用，既可解決結晶問題，還能改善製品的機械性能。一般使用的二元胺類擴鏈劑都是芳香族的，最常用的是 3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺(MOCA)，其作用為苯環上的氯原子取代基降低了氨基與異氰酸酯的反應速率，從而延長了操作時間，這對於手工澆注 PU 彈性體製品是極其重要的。

(二) 改性及操作助劑：

此類助劑中有的能改進製品性能和外觀，有的可改善操作工藝，如增塑劑、耐磨劑、潤滑劑、填充劑、著色劑和脫模劑。增塑劑主要用於 PU 混煉膠中，使用目的是增加混煉

膠的可塑性，改善加工性能及其低溫性能。增塑劑的用量不宜過大，否則會降低彈性體的耐磨性能。PU具有強極性，所以一般選用極性增塑劑。在某些特殊的情形下，為了降低PU彈性體的摩擦係數，進一步提高耐磨性，需在PU彈性體中加入耐磨劑，如矽油、二硫化鉬、二硫化鈦、石墨和四氟乙烯等，這種改性材料具有自潤滑性能，用作軸承、軸套等部件，有很大經濟意義。

脫模劑是生產PU彈性體製品時都離不開的操作助劑。PU是極性很強的高分子材料，它與金屬和極性高分子材料的粘結力很強，不用脫模劑，製品很難從模具中脫離。填充劑是為了降低製品成本和改善耐熱性，減少收縮率和熱膨脹係數等某些性能而加入的。PU彈性體製品五顏六色，美觀大方的外觀靠的是著色劑。著色劑有兩種，有機染料和無機顏料。

(三)穩定體系助劑

為防止PU彈性體的老化，延長製品使用壽命，可採用添加熱穩定劑、光穩定劑、水解穩定劑、防毒劑和阻燃劑等配合劑。各類化學助劑在精細化學品領域中佔有重要的地位，雖然其用量並不大，但種類極多，用途很廣，而且附加價值高，許多公司都在致力開發新的助劑種類，特別是功能型助劑。

參、PU的合成與加工

PU彈性體由於合成工藝的靈活性和加工方式的多樣性，透過選擇不同原料和調整配方，即可製得結構和性能上各具特色的製品。(張群，2010；山西省化工研究所，2001；邊祥成等，2006)

一、PU的合成

(一)預聚體法：

也稱二步法，首先由異氰酸酯與多元醇生成末端帶有異氰酸酯的低分子預聚體，然後加入其他添加劑，進一步反應成最終製品。此法常用於聚醚型泡沫塑料製品。

(二)半預聚體法：

將異氰酸酯與部分多元醇反應生成末端帶有異氰酸酯的低分子預聚體，然後加入另一部分多元醇及其他添加劑，進一步反應成最終製品。此法常用於硬質和半硬質泡沫塑料製品。

(三)一步法：

將參加反應的所有單體和添加劑等一起加入，在一定溫度下固化成型從而制得產品的方法。因工藝簡單、投資少而普遍採用。

二、PU的加工

(一)澆鑄型 PU彈性體 (CPU)：

CPU 的成型極為方便，將液體反應物注入模具中，經加熱固化反應成型，特別適合大型 PU製品的製造。CPU 的加工可用一步法、預聚體法和反應注塑成型法(RIM)。一步法為將聚酯二元醇、二異氰酸酯和擴鏈劑等一起充分混合後澆入模具中，待尺寸穩定後進行後交聯，條件為 100°C、3~24h。一步法 CPU 製品的性能一般，只有在聚酯多元醇的控基數和多異氰酸酯的-NCO 數大於 2 時，用一步法才最合適。預聚體法適合於聚酯多元醇的羥基數和多異氰酸酯的-NCO 等於 2 時使用，具體方法為預聚物的合成、預聚物和交聯劑充分混合、澆入模具中升溫交聯，交聯劑為多胺類和多醇類，兩者搭配使用效果好。而反應注塑成型法也叫液體注塑成型或高壓衝擊混合成型，其實際上是一步法或半預聚體法反應的變形，不同點在於其反應是在高壓和充分混合下進行的，使製品的強度和粘接性能大幅提高。CPU 的應用很廣，可用于合成革、塗裝材料、體育跑道、建築防水材料等。

(二)熱塑型 PU彈性體 (TPU)：

TPU 與 CPU 大不相同，熱塑型PU彈性體是由低聚合物多元醇軟段與二異氰酸酯擴鏈劑硬段構成的線性嵌段共聚物，有聚酯型和聚醚型之分，市售為顆粒狀，約占PU彈性體總量的25%左右。此聚合物具有熱塑性，可用熱塑性方法加工，如注塑、擠出、吹塑和壓延等，也可將其溶劑化後塗覆加工成製品。TPU 為線型分子，而部分交聯型在其中加入多醇類如甘油等，使其具有耐油、耐磨性和永久變形小的優點。TPU 在加工前需要乾燥處理，使其水分在0.1%以下。在具體加工中，TPU 受強剪切作用時，內部易發熱而發生降解，因此螺桿轉速不能太快。TPU 的流動特性，其粘度對溫度敏感;較小的溫度變化即可引起粘度的急劇變化，因而加工溫度範圍比較窄。TPU 對金屬的粘合傾向較大，需加入潤滑劑或與其他材料共混加以改善。TPU 在注塑成型時可選用通用注塑機，由於熔體粘度較低，流道可長，加工前需要乾燥，乾燥條件為 93~110°C、1~2h;加工的料筒溫度為 170~220°C，模具溫度為 10~50°C，注塑壓力較低，一般為 14~18MPa。TPU 可擠出生產異型材、管材、電纜護套、吹塑薄膜及片材等。

(三)混煉型PU彈性體 (MPU)：

混煉型PU彈性體是先合成貯存穩定的固體生膠，再經過混煉機加工，製成熱固性網狀分子結構的PU彈性體，占PU彈性體總量的10%左右。

肆、PU在運動器材的應用

PU在運動器材的應用非常廣泛，圖一便是應用於運動器材的實例，以下按PU產品的類型加以介紹。(翁漢元等，2012；張群，2010；黃茂松，2006；蘇榮基等，2012b)

一、硬質PU發泡:

在製程中藉由改變原料的成分或比例，可以獲得具有不同孔隙度的硬質或軟質的發泡體。一般硬質發泡體的密度大約是在每立方米50到800公斤之間，密度較低的硬質發泡體多用來做為絕緣材料，密度較高的硬質發泡體則是用做結構用木材複合材料。硬質PU發泡在運動器材的應用如：滑雪板、衝浪板、自行車鞍座、健身運動器材鞍座、網球拍握把、軟式壘球球心及高爾夫球球心等。

二、軟質PU發泡:

軟質發泡體的密度，大約在每立方米20到100公斤之間，軟質發泡體的泡孔結構較多。軟質PU發泡在運動器材的應用如：自行車座墊、羽球拍/網球拍內腔吸振材料、運動防撞墊、跳高墊、運動鞋的鞋墊與鞋底等。

三、彈性體PU:

彈性體PU大多以板材、薄膜、線材或凝膠的型式使用，彈性體PU在運動器材的應用如：運動鞋/登山鞋/雪鞋/高爾夫球鞋/野戰鞋及溜冰鞋等鞋子的鞋底、自行車剎車片、直排輪輪子、滑板輪子及滑板避振墊、高回彈球棒等。

四、PU膠體(gel):

PU膠體係一種具有流體特性，低硬度、高吸震能力的固態材料，PU膠體在運動器材的應用如：自行車座墊、運動鞋的鞋墊、網球拍握把、防撞墊等。

五、PU彈性纖維：

PU纖維是聚氨酯甲酸鏈段的線性高分子物質占形成化學結構85%以上的合成纖維，屬於高彈性纖維。國際上統稱為「斯潘德克斯」(Spandex)。主要商標名稱有Lycra(英威達)、Dorlastan(德國拜耳公司)、ESPA(日本東洋公司)、Opelon(日本東麗-杜邦公司)等。由於英威達的「萊卡」(Lycra)品牌的產品具有極高的知名度，所以PU彈性纖維泛稱為“萊卡”。PU彈性纖維已被廣泛應用於紡織品中，是一種高附加值的新型紡織材料，其使用形式主要有四種：裸絲、包芯紗、包覆紗、合攏線。在傳統紡織品中，只需加入不到5%數量的PU彈性纖維，就可以使傳統織物的檔次大為提高，顯示出柔軟、舒適、美觀、高雅的風格。PU彈性纖維在運動器材的應用如：泳衣、舞蹈緊身衣、自行車車手服裝、防水透濕衣、球拍線等。

六、PU塗料：

PU塗料是指以PU樹脂為主要成膜物質的塗料，其中水性PU塗料以水為主要介質，具有低VOC含量、低或無環境污染、施工方便等特點，是溶劑型塗料的主要替代品之一。PU塗料在運動器材的應用如：室內運動場地板塗層、羽球拍/網球拍/高爾夫球竿之表面塗料等。

七、PU粘著劑：

PU粘著劑是指在分子鏈中含有氨基甲酸酯基團(-NHCOO-)或異氰酸酯基(-NCO)的粘著劑。PU粘著劑分為多異氰酸酯和聚氨酯兩大類。多異氰酸酯分子鏈中含有異氰基(-NCO)和氨基甲酸酯基(-NH-COO-)，故PU粘著劑表現出高度的活性與極性，與含有活性氫的基材，如泡沫、塑膠、木材、皮革、織物、紙張、陶瓷等多孔材料，以及金屬、玻璃、橡膠、塑膠等表面光潔的材料都有優良的化學粘著力。PU粘著劑是目前迅速發展的材料，具有優異的性能，在許多方面都得到了廣泛的應用。PU粘著劑在運動器材的應用如：，PU粘著橡膠粒運動跑道、滑板板子之粘著、羽毛球/棒球/壘球心之粘著、各類球桿之粘著及運動鞋鞋底及鞋面粘著等。

八、PU合成皮：

PU合成皮類似天然皮革的組成和結構並可作為其代用材料的塑膠製品。通常以經浸漬的無紡布為網狀層，微孔聚氨酯層作為表面層制得並具有一定的透氣性。PU合成皮在運動器材的應用如：運動鞋面上的皮料、商標裝飾、氣囊、氣墊、油包，各球類及高爾夫手套，運動用安全帽內裏，打擊握把布，接球套，腳踏車座墊表皮，球類運動配件如網、羽球拍套、網球運動避震裝置、夾具球拍框保護皮等。

伍、未來研究方向

PU材料以其組成原料的多樣性，原料比例的可調整性及合成與加工方法的高選擇性，造就非常多樣的PU產品，因其性能優異且用途廣泛，所以應用在眾多領域，已經是現代生活中非常重要的材料之一。在相關業者和學者專家不斷努力的研發，PU材料持續地以不同的面貌及型態，出現在人們的生活當中，近年來，PU無機物的奈米複合材料、混成物或共聚物、微發泡TPU片材、高耐熱、抗靜電、高阻尼、形狀記憶PU彈性體、PU聚丙烯酸系共聚物及星狀PU樹脂等新材料相繼被開發出來，甚至PU產業也逐漸朝綠色環保的方向發展，相信會有更多材料應用於運動器材。

參考文獻

- 李紹雄、劉益軍(1997)。聚氨酯膠黏劑，中國，化學工程出版社。
- 李蕙惜(2004)。水性聚氨酯添加界面活性劑之研究。未出版的碩士論文，台中市，東海大學化學工程與材料工程系。
- 林宗慶(2009)。聚氨酯與分解性材料聚摻合之可分解特性研究。未出版的碩士論文，台中市，國立勤益科技大學化工與材料工程研究所。
- 孫剛、劉預、馮芳、孫洪廣、邊開勝、胡克鰲(2006)。聚氨酯泡沫材料的研究進展。材料導報，中國，20卷3期，29~32頁。
- 翁漢元、朱長春、呂國會(2012)。中國聚氨酯工業現況和“十二五”發展規劃建議。化學推進劑與高分子材料，中國，10卷1期，1~10頁。
- 郭家閔(2003)。發泡材料應用於封堵雙重殼體油輪洩油之研究。未出版的碩士論文，台南市，國立成功大學造船暨船舶機械工程研究所。
- 張群(2010)。聚氨酯入門大學堂。環球聚氨酯網，中國，101期，26~34頁。
- 張立新、張淑琴(2012)。淺談聚氨酯產業現狀與發展趨勢。高分子通報，中國，第1期，103~107頁。
- 黃茂松(2006)。聚氨酯彈性體國內市場與技術進展淺析。化工新型材料，中國，34卷，1~4頁。
- 山西省化工研究所 (2001)。聚氨酯彈性體手冊。中國山西省，化學工業出版社。
- 劉益軍(2008a)。聚氨酯的助劑(一)。環球聚氨酯網，中國，73期，90~94頁。
- 劉益軍(2008b)。聚氨酯的助劑(二)。環球聚氨酯網，中國，74期，86~89頁。
- 邊祥成、李忠明、楊序平、盧忠遠(2006)。聚氨酯彈性體力學性能的研究進展。塑料工業，中國，34卷，40~43頁。
- 蘇榮基、施文昌、賴素玲、陳聖方(2012a)。不同異氰酸酯PU製作滑板避震墊的探討。雲科大休閒運動期刊，11期，41-50頁。
- 蘇榮基、施文昌、賴素玲(2012b)。聚氨酯材料的介紹及應用。明道大學休閒保健期刊，8期，281-290頁。