

單層與雙層聚氨酯直排輪輪子的製備及探討

蘇榮基¹、施文昌²

¹ 國立勤益科技大學體育室

² 國立勤益科技大學化材系

摘要

本研究主要是以聚氨酯材料製備直排輪輪子並進行探討。研究結果如下：一、TDI 系統有較高的抗拉強度及韌性，MDI 系統有較高的密度，相同材質情形下，硬度高的材料有較高抗拉強度、密度及韌性。二、相同材質情形下，硬度高的輪子有較低的摩擦係數、較高的彈跳及較低的磨耗。三、TDI 系統有較高的摩擦係數及較低的磨耗，抗疲勞測試輪子有脫膠；MDI 系統有較高的的彈跳，抗疲勞測試輪子沒有脫膠。四、雙層輪子的彈跳優於單層輪子。

關鍵詞：彈性體、異氰酸酯、多元醇

壹、緒論

直排輪運動除了休閒運動的功能外，更可細分為花式、競速、特技、曲棍球等專項競技。其中競速直排輪在台灣發展雖然只有短短的十幾年，但近年來在多次的國際性賽事，皆有非常好的成績。探究其原因競速直排輪項目講求技巧與全身協調、平衡性，適合東方人運動這個原因外，另外一個主要原因就是國內的直排輪教練和選手在器材上不斷的研發和嘗試新的東西來克服場地所造成的阻礙，利用新研發的底座、輪子和軸承，使得運動員在比賽時能夠達到最輕鬆且最高效率的滑行速度(陳樹屏等，2010；蔡建宏，2005)。過去關於直排輪的研究中，對於直排輪鞋材質的研究並不多見，而近年來許多 PU 材料不斷推陳出新，如果將之應用於直排輪鞋上，應當對運動成績的提昇有所助益。此即為本研究的動機。

聚氨酯甲酸酯(簡稱聚氨酯)一般是以 PU (Polyurethane) 稱之，是一種重要的嵌段共聚物，由於大量極性基團的存在，PU 分子內與分子間可形成氫鍵，軟硬鏈段可形成微相區並產生微相分離，即使是線性 PU 也可透過氫鍵形成物理交聯，這些結構特點使得 PU 具有優異的強度、極佳的彈性、耐磨耗性、抗撕裂、繞曲性及振動吸收性，因此在過去數十年間，聚氨酯彈性體憑藉其性能優異且使用範圍寬廣的特點，已獲得日益廣泛的應用(李明俊等，2010；陳曉東等，2008；聚氨酯彈性體手冊，2001；蘇榮基等，2012ab)。蘇榮基等(2012ab)研究指出，部分二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、甲苯二異氰酸酯(TDI)、氫化苯基甲烷二異氰酸乙酯(H12MDI)等不同異氰酸酯結構的材料所製成的 PU 成品，具有高彈跳及低磨耗的物性，適合應用在部分需要具彈性、避震效果佳及耐磨的運動器材，如直排輪輪子、滑板輪子等。

過去關於直排輪的研究中，對於直排輪鞋材質的研究並不多見，李建勳(2003)指出直排輪鞋的主要材質有 PU(即 CPU)與塑膠(即 TPU)兩種，常見的以 PU 為主，因為 PU 有較佳的吸震能力而且有很好的耐磨耗性(陳曉東等，2008)。直排輪輪子的硬度通常由 74A 到 84A，隨著數字越大，硬度也越大，同時對於地面的摩擦力與吸震能力也會下降，但耐用度與速度表現則可獲得提升。蘇榮基等(2012)的研究，採用 PU 材料的 MDI 系統及 TDI 系統分別製備不同硬度的直排輪輪子，結果指出 MDI 系統有較佳的彈跳，較低的摩擦係數但磨耗較大。

聚胺酯是由異氰酸酯(diisocyanate)、多元醇(polyol)、鏈延長劑(chain extender)(或架橋劑)三種基本原料所合成。陳曉東等(2008)指出不同軟段(多元醇)體系聚氨酯彈性體的力學性能，在拉伸-壓縮應力後的彈性保存率方面，PTMG 體系與 PCL 體系一樣優良，PEA 體系則較差，回彈性能，PTMEG 體系>PCL 體系>PEA 體系。劉涼冰(2004)也指出多元醇類型的彈性模量，PTMEG>PEG>PPG，PTMEG 的高彈性模量歸因於兩相

分離完善，易於形成硬段結晶，使 PTMEG-PU 彈性模量提高。

直排輪運動的滑行及跳躍會給下肢帶來相當大的負荷，因此避震及回彈是直排輪輪子重要的性能，上述文獻指出 PTMEG 多元醇體系有優異的回彈性能，因此本研究的目的是以 MDI 及 TDI 兩種異氰酸酯，多元醇採用 PTMEG 體系分別製備 84A、81A 兩種不同硬度的 PU 直排輪輪子，接著進行物性測試、摩擦力測試、彈跳測試、磨耗測試及抗疲勞測試，並加以探討。

貳、研究方法

一、實驗藥品

(一) 異氰酸酯：TDI 單體、MDI 單體，Bayer 公司。(二) 多元醇：PTMEG-1000、PTMEG-2000、PTMEG-3000，Mitsubishi Chemicals 公司。(三) 擴鏈劑：1.4BD，Mitsubishi Chemicals 公司；MOCA，崇舜實業；HQEE，Arch 公司。

二、實驗儀器

(一) 高速攪拌器：DC-1S，新光精機。(二) 萬能材料試驗儀：CY-6040A8，駿諺精機。(三) 硬度計 (shore A)：型號：Model-411，PTC。(四) 厚度計：型號：GT-313A1，高鐵科技股份有限公司。(五) 拉力試驗儀：CY-6040A8，駿諺精機。(六) 彈跳測試機：自製。(七) 摩擦係數測試機：GT-7012-HG，高鐵科技股份有限公司。(八) 磨耗測試機：自製。

三、聚胺酯預聚物與直排輪輪子製備

(一) 預聚合物法 (Prepolymer process)：

將 TDI (甲苯二異氰酸酯) 或 MDI (二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯) 分別與醚型多元醇依照計算之重量，置入分離式圓底反應器內，開啟加熱器使其升溫，待溫度升高後將溫度維持 75~85°C 進行預聚合反應，並於溫度範圍內反應時間二至三小時，製得異氰酸酯含量 (NCO%) 為 10%~15% 之預聚合物。

(二) PU 直排輪輪子製備：

1. 單層 PU 直排輪輪子製備：

將預聚合物加熱至 95°C 秤取計量並進行真空脫泡，進入烘箱以 95°C 加熱 30 分鐘再進行第二次真空脫泡，脫泡次數因不同 NCO% 亦有不同；擴鏈劑 (Chain Extender) 部分在確定預聚合物除泡完成後，於抽氣櫃中加熱至 110°C 熔融，並控制溫度於 95~110°C 內備用。將計量之預聚合物與擴鏈劑加入，依不同黏度之

情形與攪拌位置控制轉速於 200~400rpm 間進行混合致完全均勻，並紀錄可操作之時間，並緩慢小心的將混合液倒入模具中，成型後放入烘箱以 85°C 進行後硬化。

2. 雙層 PU 直排輪輪子製備：

雙層 PU 直排輪輪子製備與單層 PU 直排輪輪子製備方式類似，惟模具使用雙層模具，內層灌注低硬度 PU 彈性體（硬度約為 60~65A），接著再進行外層的灌注、成型，兩層的材質皆為聚醚形之 PU 彈性體。

四、測試方法與規範

- (一) 硬度測試 (Hardness)：依據 ASTM D2240，於室溫下將硬度計與試樣表面接觸，個別取三個不同點之硬度取其平均值。
- (二) 抗拉測試 (Tensile strength)：依據 ASTM D412 藉由灌注成型製程 2mm 厚平板樣品裁切得 Type C 啞鈴形標準試片，以 200mm/min 之定速度進行測試。
- (三) 密度測試 (Density)：將平板樣品裁切適當後使用電子式比重計進行三次試驗，取其平均值。
- (四) 韌性測試 (Toughness)：材料在破裂前所能吸收的能量與體積的比值；韌性可從在應力-應變曲線之下的面積（用積分）求得。
- (五) 摩擦係數測試：摩擦係數測量儀主要用於測量不同材料摩擦係數，其原理是使用一定荷重下 PU 材質以 90°位置向下擺接觸測試面，沿著預先量測的接觸面距離，這個擺動會帶動的另一個指針，指針會擺動到最高點的位置上，藉由正向力求得輪子的乾式與溼式的摩擦力。
- (六) 彈跳測試：測試直排輪輪子在一定高度下碰撞硬質物體後反彈回來的高度比率，每種材質測試三個取其平均值。
- (七) 高速磨耗測試：將不同材料樣品置於測試儀測試其高速情況下的磨耗，砂輪直徑 100 mm（圓周長 314 mm），轉速 1750 rpm / min，時間五分鐘，比較每種材質的損耗百分比，每種材質測試三個取其平均值。
- (八) 抗疲勞測試：將不同材料樣品置於測試儀測試其長時間使用時的磨耗，測試鐵輪直徑 700mm（圓周長 2198mm），轉速 40rpm/min，測試障礙點 1.5sec 跳動一次，測試時間 1.5 小時，每種材質測試三個，觀察輪子有無脫膠。

參、結果與討論

一、物性測試探討

本研究 TDI 系統及 MDI 系統兩種 PU 直排輪輪子的基本物性測試結果，詳如表 1。

表 1

TDI 及 MDI 兩種 PU 的基本物性測試

Sample	硬度 (shore A)	拉伸強度 (kgf/cm ²)	密度 (g/cm ³)	韌性 (kgf*mm)
TDI	84±2	6.87	1.086	13025
TDI	81±2	6.55	1.085	13001
MDI	84±2	5.95	1.133	12088
MDI	81±2	5.68	1.130	12005

表 1 的結果顯示，相同材質情形下，硬度高有較高的拉伸強度與韌性。密度部份差異不大。相同硬度情形下，TDI 系統與 MDI 系統相比有較高的拉伸強度與韌性，密度則 MDI 系統大於 TDI 系統。

相同材質情形下，硬度愈高，其拉伸強度及韌性等數值也愈大，這與預聚合物中 NCO 含量的多寡有關，因為預聚合物中 NCO 含量的多寡直接影響聚氨酯彈性體結構中交聯點的數量，且會增加氨基甲酸酯基和脲基濃度。交聯點增加，硬鏈段含量增加，有利於硬鏈段和軟鏈段產生微相分離，使聚氨酯彈性體的性能得以提高。NCO 含量提高硬度也會提高，所以硬度愈高，拉伸強度及韌性等數值也愈大。

研究結果也顯示 TDI 系統的拉伸強度與韌性大於 MDI 系統，這與劉涼冰等 (2007) 的研究結果一致，硬度相同，軟段體系相同，TDI 系統拉伸強度和永久變形較好，這與兩種系統結構有關，TDI-MOCA 體系為胺類擴鏈劑，NH₂ 與預聚體 NCO 反應生成脲硬段，而 MDI-BDO 體系為醇類擴鏈劑，OH 與預聚體 NCO 反應成氨基甲酸酯硬段，脲基內聚能比氨基大，所以 TDI 系統有較高的拉伸強度與韌性。

二、摩擦係數、彈跳、磨耗及抗疲勞測試

本研究製備的直排輪輪子如圖 1 所示，TDI 系統、MDI 系統及單、雙層直排輪輪子，外觀看起來一樣。雙層直排輪輪子的剖面圖如圖 2 所示。



圖 1 本研究製備的直排輪輪子

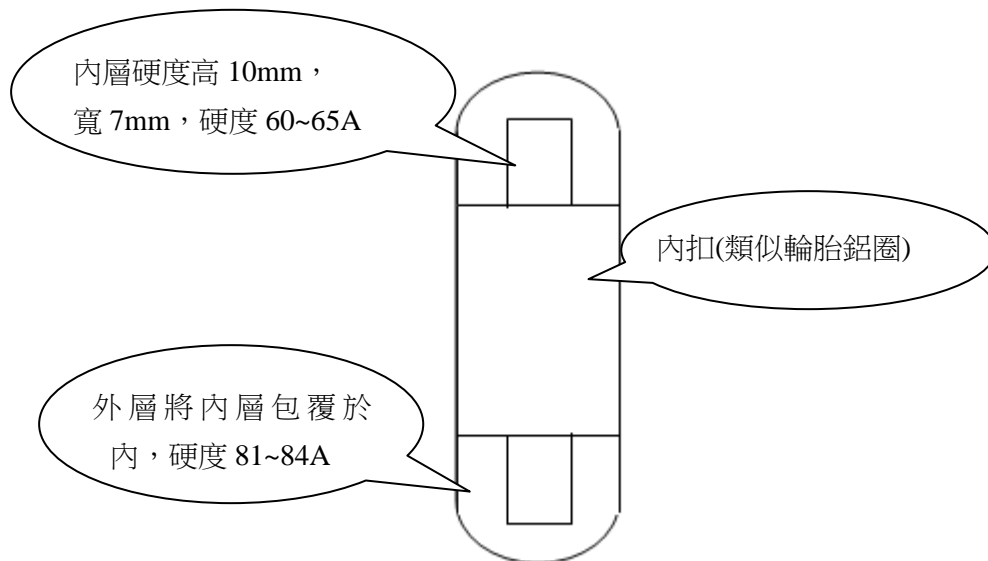


圖 2 雙層結構直排輪輪子剖面圖

本研究 TDI 系統、MDI 系統兩種 PU 及單、雙層直排輪輪子的摩擦係數、彈跳、磨耗及抗疲勞測試的測試結果，詳如表 2。

表 2

TDI、MDI 兩種 PU 及單、雙層的摩擦係數、彈跳與磨耗測試

Sample	TDI				MDI			
	單層	雙層	單層	雙層	單層	雙層	單層	雙層
尺寸(mm)	110x24		110x24		110x24		110x24	
硬度(A)	84		81		84		81	
摩擦係數(μk)	0.41	0.40	0.45	0.45	0.29	0.29	0.31	0.32
彈跳測試	64.1%	74.8%	63.3%	73.2%	65.9%	76.6%	65.3%	75.9%
磨耗前(g)	138.06	148.66	138.13	148.38	139.51	148.27	139.15	148.17
磨耗後(g)	136.85	147.1	136.71	146.59	135.31	142.66	134.11	141.91
磨耗量(g)	1.21	1.56	1.42	1.79	4.2	5.61	5.04	6.26
磨耗(%)	0.88%	1.05%	1.03%	1.21%	3.01%	3.78%	3.62%	4.22%
抗疲勞測試	輪子內有明顯脫膠				輪子沒有脫膠			

(一) 摩擦係數測試

表 2 的結果顯示，相同材質情形下，硬度低的輪子有較高的摩擦係數，TDI 系統的輪子與 MDI 系統的輪子相比有較高的摩擦係數，單層雙層結構不影響材質表面的摩擦係數測試。

相同材質情形下，硬度高的輪子有較低的摩擦係數，這是因為硬度愈高聚氨酯彈性體結構中交聯點的數量增加，使硬鏈段含量增加，材質的剛性增加，因此摩擦係數較低。MDI 系統的輪子與 TDI 系統的輪子相比有較低的摩擦係數，其原因可能是 MDI 系統，有高度對稱的二異氰酸酯結構使分子鏈結構的規整性增強，提高硬段間的結晶度，材質的剛性增加，使其有較低的摩擦係數。

(二) 彈跳測試

表 2 的結果顯示，相同材質情形下，硬度高的輪子有較高的彈跳，MDI 系統的輪子與 TDI 系統的輪子相比有較高的彈跳，雙層結構比單層結構有較高的彈跳，其中硬度 84 shore A 雙層結構的 MDI 系統輪子有 76.6% 的最高彈跳成績。

相同材質情形下，硬度高的輪子有較高的彈跳，這是因為預聚合物中 NCO 含量的多寡直接影響聚氨酯彈性體結構中交聯點的數量，交聯點增加，硬鏈段含量

增加，有利於硬鏈段和軟鏈段產生微相分離，使聚氨酯彈性體的性能得以提高。硬度愈高 NCO 含量相對也較高，所以硬度高的輪子有較高的彈跳。雙層結構的輪子與單層結構的輪子相比有較高的彈跳，尚無文獻討論不同硬度聚氨酯彈性體堆疊的製備與性能研究，所以本研究的雙層結構是新的嘗試，研究結果也令人驚喜，雙層結構的輪子有較高的彈跳，這可能是因為雙層的雙硬度聚氨酯彈性體堆疊有助提升回彈性能。MDI 系統的輪子與 TDI 系統的輪子相比有較高的彈跳，這是因為 MDI 系統高度對稱的二異氰酸酯結構使分子鏈結構的規整性增強，提高硬段間的結晶度，改善了軟段與硬段的微相分離，從而提高了彈性體的扯斷伸長率和衝擊彈性（劉涼冰等，2007）。

(三) 磨耗測試

表 2 的結果顯示，相同材質情形下，硬度高的輪子有較低的磨耗，MDI 系統的輪子與 TDI 系統的輪子相比有較高的磨耗，雙層結構與單層結構相比有較高的磨耗。其中硬度 84 shore A 的 TDI 系統有 0.88% 的最低磨耗。

相同材質情形下，硬度高的輪子有較低的磨耗，這是因為硬度愈高聚氨酯彈性體結構中氨基基團的數量增加，使硬鏈段含量增加，剛性增加，使得磨耗較低。MDI 系統的輪子與 TDI 系統的輪子相比有較高的磨耗，是比較令人意外的結果，因為 MDI 系統為對稱的雙苯環結構，規整性較好，而 TDI 系統為非對稱的單苯環結構，規整性相對較差，雖然 MDI 系統的剛性優於 TDI 系統，但 MDI 系統所形成大分子鏈的三維網路立體相間的結構聯結較少，且 TDI 系統為胺類擴鏈劑，NH₂ 與預聚體 NCO 反應生成脲硬段，而 MDI 系統為醇類擴鏈劑，OH 與預聚體 NCO 反應成氨基甲酸酯硬段，脲基內聚能比氨基大（劉涼冰等，2007），造成 MDI 系統有較高的磨耗。王曉鳴等（2007）也指出 MDI 系統製備的 PU 彈性體材料在動態負荷下磨損嚴重，本研究結果也發現 MDI 的磨耗較大。

(四) 抗疲勞測試

表 2 的結果顯示，TDI 系統的輪子有明顯脫膠的現象，MDI 系統的輪子則沒有脫膠，硬度或單、雙層結構的因素則不影響抗疲勞測試結果。

聚氨酯彈性體在高速下滑行並承受連續的高負載，內部會產生熱導致氨基甲酸酯部分熔融、撕裂或降解（陳曉東等，2008），經抗疲勞測試結果，TDI 系統的輪子有明顯脫膠的現象，MDI 系統的輪子則無。這可能因為 MDI 系統結構中有二個苯環，為結構對稱的異氰酸酯；TDI 系統結構只有一個苯環，為結構不對稱的異氰酸酯，苯環為剛性基團，它使聚氨酯彈性體的硬度和強度都增加，且苯環難以旋轉或扭轉或拉伸（謝富春等，2005；邊祥成等，2006），所以在抗疲勞測試方面，

MDI 系統優於 TDI 系統。另一個因素是軟硬段微相分離程度越大，材料的耐疲勞性越好 (文慶珍等，2002)。

肆、結論

- 一、相同材質硬度高的輪子，有較高的拉伸強度、韌性及彈跳，較低的摩擦係數及磨耗。
- 二、相同硬度下，MDI 系統有較高的彈跳，較佳的抗疲勞能力，較低的摩擦係數；TDI 系統有較高的拉伸強度與韌性，較低的磨耗表現。
- 三、雙層結構的輪子有較高的彈跳。
- 四、建議雙層結構的輪子，可再嘗試材料改變、內層形狀、軟硬度調整等，持續再精進輪子性能。
- 五、建議多與教練或選手討論或測試，以更貼進實際的需求。

參考文獻

- 山西省化工研究所 (2001)。聚胺酯彈性體手冊。中國山西省：化學工業出版社。
- 文慶珍、朱金華、姚樹人 (2002)。硬段結構對聚氨酯彈性體相容性及阻尼性能的影響。中國，*高分子材料科學與工程*，18(4)，117-120。
- 王曉鳴、劉鴻池、徐強 (2007)。基于 MDI/NDI 的聚氨酯彈性體的結構與性能。中國，*合成橡膠工業*，30(2)，107-110。
- 李明俊、王雲英、徐泳文、武化民 (2010)。聚氨酯材料阻尼改性方法與影響因素。中國，*實驗技術與管理*，27(7)，29-32。
- 李建勳 (2003)。優秀競速溜冰選手起跑動作之三度空間運動學分析 (未出版碩士論文)。國立屏東師院系體育學碩士班立體體育學院，屏東縣。
- 陳樹屏、林尚武、余紹文 (2010)。直排輪運動訓練對學童平衡能力及下肢肌耐力之影響。*體育學報*，43(1)，13-22。
- 陳曉東、周南僑、張海 (2008)。TDI 與 DMTDA 為硬鏈段的澆注型 PU 彈性體的合成與性能研究。中國，*塑料工業*，36(6)，8-11。
- 蔡建宏 (2005)。新興運動傳播模式之研究—以直排輪運動為例 (未出版碩士論文)。國立體育學院體育研究所，桃園縣。
- 劉涼冰 (2004)。聚氨酯彈性體的動態力學性能的影響因素。中國，*聚氨酯工業*，19(5)，1-5。
- 劉涼冰、劉紅梅、賈林才 (2007)。聚酯軟段對聚氨酯彈性體力學性能影響的研究。中

- 國，*聚氨酯工業*，22(4)，20-23。
- 劉錦春、段有順 (2006)。影響 MDI 體系聚氨酯彈性體性能的因素。中國，*塑膠工業*，34(7)，4-7。
- 謝富春、朱長春、張玉清 (2005)。聚醚型聚氨酯彈性體力學性能的研究。中國，*塑膠工業*，33(9)，44-46。
- 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。中國，*塑料工業*，34，40-43。
- 蘇榮基、施文昌、鍾正宏 (2012a)。不同結構聚胺酯彈性體製備及應用在直排輪輪子的研究。論文發表於 2012 綠色科技工程與應用研討會，台中市，國立勤益科技大學。
- 蘇榮基、施文昌、賴素玲、陳聖方 (2012b)。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*，11，41-50。

The Preparation and Discussion of Solo and Stack Layer Polyurethane In-Line Skates Wheels

Jung-Chi Su^{1*} (Corresponding author) and Wen-Chang Shih²

¹Sports Office, National Chin-Yi University of Technology

²Department of Chemical and Materials Engineering, National Chin-Yi University of Technology

Abstract

This study explores how Polyurethane was used as the raw material to manufacture the skate wheels. The results were as follows: 1. TDI system had a higher tensile strength and toughness; MDI system had a higher density; in the case of the same material, the high hardness of the material had higher tensile strength, density and toughness. 2. In the case of the same material, high hardness of wheels had a lower coefficient of friction, higher rebound and lower abrasive. 3. TDI system had a high coefficient, lower abrasive and anti-fatigue tested wheels that had glue off; MDI system had a high rebound, anti-fatigue tested wheels that had no glue off. 4. The rebound of stack layer wheels was better than that of solo layer wheels.

Keywords: elastomer, isocyanate, polyol