

水性 PU 發泡體研究

Water-Based Polyurethane Foam

篠原勝治, 謝建正

Katsuji Shinohara, Chien-Cheng Hsieh

財團法人紡織產業綜合研究所

Taiwan Textile Research Institute

篠原勝治 Skatsuji.1256@ttri.org.tw, 謝建正 cchsieh.1044@ttri.org.tw

摘要

聚氨基甲酸酯(以下稱為 PU)發泡是很重要的用途。發泡方法大致分為 2 種方法，物理發泡和化學發泡。物理發泡是活用發泡劑的發泡、機械發泡等。化學發泡是由與 Isocyanate 化合物和水反應發生二氧化碳氣體的發泡。研究化學發泡體。簡單只加水、發泡體的泡沫會粗，且手感有偏硬的傾向。此研究為了活用水性樹脂中的水、以添加預聚物且分散在水性樹脂中。為了改良對水性樹脂分散性、活用自身乳化型預聚物(親水基:COOH 基)。研究針對黏度、分散性、發泡性、穩定性與預聚物的相關性進行探討，其中預聚物的 COOH%控制在 0.5%~1.0%；預聚物的 NCO%是 3%~7%時，該發泡體氣泡細、柔軟、且 Pot-life 比較長。預聚物添加量要 40%~80%。另外本樹脂除了作為發泡體亦可當接著劑用。

關鍵字：自身乳化型水性聚氨基甲酸酯，發泡體

Abstract

Polyurethane foaming is a very important. Foaming method can be divided into two kinds of methods, physical foaming and chemical foaming. The physical foaming is the foaming of the foaming agent, the mechanical foaming. Chemical foaming is caused by the reaction of the isocyanate compound with water to produce a carbon dioxide gas. This study is the chemical foam. If simply add water, then the foam will be thick and rigid. In order to utilize the water of aqueous resin, it is decided to add the pre-polymer and disperse it in the aqueous resin. In order to improve the dispersibility of the aqueous resin, we used emulsified pre-polymer (hydrophilic group: COOH group). The COOH% of the pre-polymer was controlled at 0.5% to 1.0%; the NCO% of the pre-polymer was 3% to 7%, and the COOH% of the pre-polymer was controlled at 0.5% to 1.0%, the foam bubbles are thin, soft, and Pot-life is long. The amount of pre-polymer added is 40% to 80%. In addition, the resin may be used as adhesive agent.

Keywords : Self-Emulsifying Water-Based Polyurethane, Foam

前言

過去開發了水性 PU 的發泡塗佈膜，是用發泡劑及發泡助劑進行物理發泡。這種發泡方式有幾個缺點。例如成本高、發泡倍率低、乾燥性慢等。此研究為了改良這些缺點研究了化學發泡。對化學發泡已經有很多專利[1,2,3]。化學發泡方法如下：

- (1) 把 COOH 基導入分子內的自身乳化型預聚物。用中和劑中和 COOH。
- (2) 將水性樹脂 (Acryl 樹脂或著 PU 樹脂)、預聚物和其他的添加劑一起攪拌。
- (3) 將其倒入模具後加熱。
- (4) 水性樹脂中的水和 NCO 反應。產生 CO₂ 開始發泡。

理論

預聚物是自身乳化型的。圖 1 所示為本實驗預聚物的合成步驟。這個合成步驟是一般預聚法。親水基使用 COOH 基 (DMPA)。中和劑使用 N-Methylmorpholine。但是該預聚物不分散水中。不分散該預聚物的是為了保持 NCO。關於水性 PU 等合成方法請參考[4]。

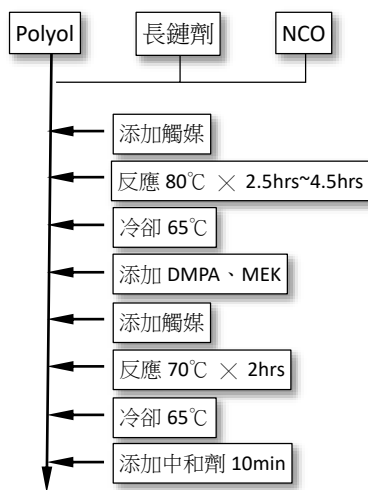


圖 1. 預聚物的合成步驟

改變預聚物的 Polyol 種類、NCO 種類、COOH% 及 NCO% 來合成預聚物後，確認那些影響。COOH%、Polyol%、及 NCO% 如以下的計算式算出。

$$\text{COOH\%} = \frac{45 \times \text{DMPA mol 數} \times 100}{\text{全使用原料重量}}$$

$$\text{Polyol\%} = \frac{\text{使用 Polyol 重量} \times 100}{\text{全理論不揮發分重量}}$$

$$\text{NCO\%} = \frac{42 \times \text{反應後的殘留 NCO mol 數} \times 100}{\text{全使用原料重量}}$$

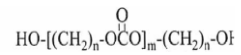
實驗

合成預聚物

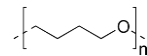
首先改變 COOH% (DMPA 量) 來實行預聚物。圖 2 所示為本實驗所使用的原料名和其結構式，圖 3 所示合成裝置。表 1 所示為 Polyether 系預聚配方配方量及合成結果，表 2 所示為改變 Pc 系且改變 NCO 原料的預聚物的配方、配方量、及合成結果。

OH成分

N-965 Polycarbonate diol
分子量 1000



PTG-1000 Polytetramethyleneglycol



PPG-1000 Polypropyleneglycol



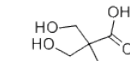
1,3BG 1,3Butyleneglycol



1,4BG 1,4Butyleneglycol

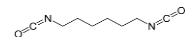


DMPA Dimethylolpropionic acid

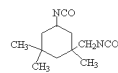


NCO成分

HDI Hexamethylene diisocyanate



IPDI Isophorone diisocyanate



中和劑

N-mmp N-methylmorpholine



觸媒

CAT-100E；金屬系（詳細不明）

溶劑

MEK Methyl ethyl ketone

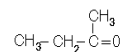


圖 2. 預聚物原料名和其結構式

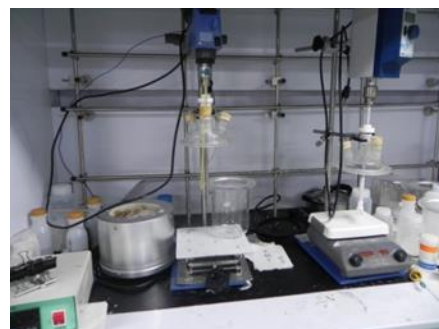


圖 3. 合成 PU Prepolymer 裝置

表 1. Polyether 系預聚物的配方、配方量、及合成結果

其他	1	2	3	4	5	6	7	8
PPG-1000	195.00	186.00	264.00	252.00	240.00	294.00	252.00	272.00
1,4BG	2.70	2.79	3.96	3.78	3.60	5.67	3.24	3.06
HDI	75.6	78.12	110.88	105.84	100.80	105.84	90.72	85.68
DMPA	0.00	2.08	5.90	8.56	10.73	8.45	4.83	6.84
COOH%	0.00	0.26	0.51	0.75	0.99	0.75	0.46	0.62
MEK (對個成分%)	7.30%	11.10%	7.70%	8.00%	11.00%	7.20%	7.00%	8.10%
N-Methyl morpholine	0.00	1.41	4.01	5.74	7.29	5.74	4.92	4.65
Prepolymer 黏度(cps/°C)	900/74°C	600/71°C	820/72°C	1040/74°C	1060/69°C	2100/70°C	1300/76°C	8000/76°C
初期黏度 (cps/25°C)	固體	~30 萬 cps~	40000 paste like	7800	8700	固狀體	25000	GEL like
NCO%	6.34	6.73	6.62	5.51	5.43	3.76	3.82	3.04
1 st step 反應時間	85°C×2.5hrs	85°C×2.5hrs	85°C×2.5hrs	85°C×2.5hrs	85°C×2.5hrs	85°C×2.5hrs	85°C×2.5hrs	85°C×2.5hrs

表 2. Pc 系/MDI、或著 IPDI 系預聚物的配方、配方量、及合成結果

其他	15	16	17
N-965	216.00	216.00	238.00
1,3BG	3.24	3.24	
MDI	135.00	135.00	
IPDI			113.32
DMPA	7.24	9.66	6.84
COOH%	0.66	0.88	0.63
MEK(對個成分%)	8.20%	8.10%	8.30%
N-Methyl morpholine	4.92	6.56	4.65
Prepolymer 黏度(cps/°C)	20000/70°C	38400/75°C	6300/69°C
初期黏度(cps/25°C)	固體狀	固體狀	21400
NCO%	4.46	4.12	4.5
1 st step 反應時間	85°C × 1.5hrs	85°C × 1.5hrs	85°C × 4.0hrs

發泡及接著測試

1.發泡測試

用上記預聚物實行發泡測試。表 3 及表 4 所示為本發泡的基本配方及比較配方。表 5 所示為本發泡測試所使用的原料名和其結構式。圖 4 所示為本發泡測試方法。圖 5 為一般攪拌設備圖，圖 6 所示為注型及脫型模型圖。

表 3. 發泡體及接著劑用 Compound 基本配方

項目	使用量
發泡的基本配方	100
消泡劑	2 滴
2145	0.3 (Leveling Agent)
8020	0.4 (整泡劑)
Color red	1 滴
NCO Prepolymer	20~100

水性 Acry 樹脂發泡的比較配方。圖 6 所示為本發泡測試所使用的原料名和其結構式。圖 7 所示為本發泡測試方法。圖 8 為一般攪拌設備圖。

表 4.發泡體及接著劑用 Compound 比較例

項目	使用量
NCO Prepolymer	20~100
消泡劑	2 滴
2145	0.3 (Leveling Agent)
8020	0.4 (整泡劑)
Color red	1 滴
水	5

表 5.發泡 TEST 用原料

水性 Acry 樹脂 R-235	立大化工股份有限公司
消泡劑	台灣日華化學工業股份有限公司
分散劑	奇佳股份有限公司
BYK-8020：整泡劑	BYK Additive & Instruments
Color Red：水性顏料 WUB REDC060	大恭化學股份有限公司

表 6. 水性 Acry 樹脂 R-235

不揮發份(%)	黏度 (mPa·s)	pH	粒子電荷	MFI(°C)	特徵及用途
45±1	850±150	4.0-6.0	Anionic	<0	軟質。植毛牢度佳，氨水增黏性及黏度安定性

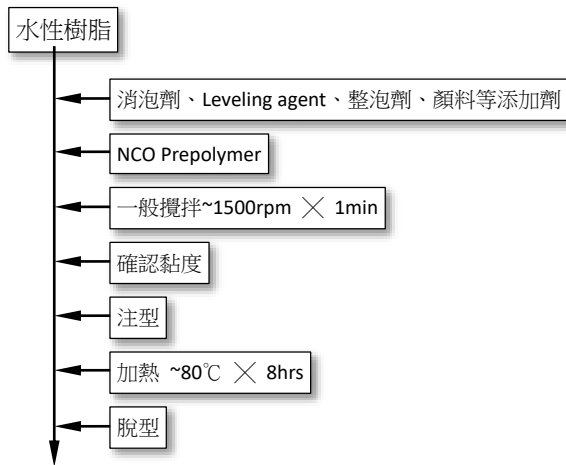


圖 4.發泡體 TEST 方法



圖 5.一般攪拌機(~1500rpm~)

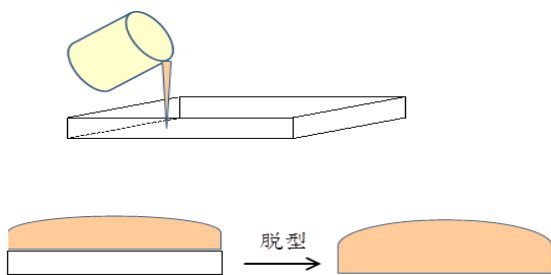


圖 6. 發泡體注型及脫型模型圖

2.接著測試

圖 7 所示為 Drylamination 接著測試方法，接著用樹脂是和第 1 項的發泡測試用樹脂相同。

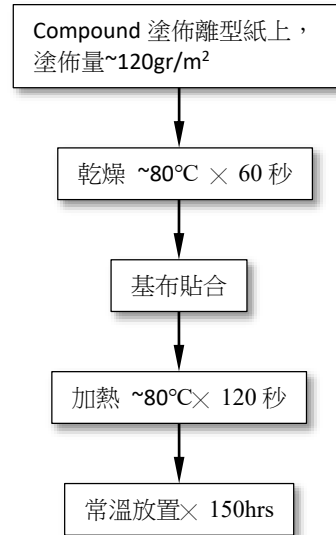


圖 7. Drylamination 接著測試方法

表 7 及表 8 所示為用合成了的水性 PU 來實行發泡測試配方及結果。表中記號及詞句的意義以下：發泡性如以下判斷

○：發泡均一、且發泡倍率高。

△：發泡均一性及發泡倍率都沒○好。

×：發泡不均一、或著發泡倍率很低。

△~○：△和○的中間狀態

發泡性結果用語的意思	備註
巢	發泡體內有大空隙的狀態
膨脹	特別發泡體中間部分膨脹的狀態
凹	膨脹後凹下的狀態
凸	帶巢膨脹大地的狀態

表格中 PPG-1000 到 NCO% 是預聚物的配方量及合成結果。“使用水性樹脂”是指發泡用樹脂調整時用那種水性樹脂（參照表 3）。R-235 是水性壓克力樹脂。20 PHR~100PHR 為加添的預聚物量。表 8 中水性 Acryl 樹脂是使用 TCE-60330MP（台昌樹脂企業股份有限公司）及 Firstchemical。表 8 Pc 系預聚物發泡結果(NCO 原料的影響)

表 7. Polyether 系預聚物發泡結果(COOH%的影響)

其他	1	2	3	4	5	6	7	8																
PPG-1000	195.00	186.00	264.00	252.00	240.00	294.00	252.00	272.00																
Polyol%	71.4	68.8	67.9	67.0	66.2	70.1	67.0	66.2																
1,3BG	-	-	-	-	-	-	-	-																
1,4BG	2.70	2.79	3.96	3.78	3.60	5.67	3.24	3.06																
MDI	-	-	-	-	-	-	-	-																
HDI	75.60	78.12	110.88	105.84	100.80	105.84	90.72	85.68																
IPDI	-	-	-	-	-	-	-	-																
DMPA	0.00	2.08	5.9	8.65	10.73	8.45	8.56	10.73																
COOH%	0.00	0.26	0.51	0.75	0.99	0.75	0.46	0.62																
N-Methyl morpholine	0.00	1.41	4.01	5.74	7.29	5.74	4.92	4.65																
Prepolymer 黏度(cps/°C)	900/74°C	600/71°C	820/72°C	1040/74°C	1060/69°C	2100/70°C	1300/76°C	8000/76°C																
初期黏度(cps/25°C)	固體	~30 萬 cps~	40000 paste like	7800	8700	固體	25000	GEL like																
NCO%	6.34	6.73	6.62	5.51	5.43	3.76	3.82	3.04																
水性樹脂	R-235	R-235	R-235	R-235	R-235	R-235	R-235	R-235																
TEST item	黏度(cps/RT)	發泡性	接著性	黏度(cps/RT)	發泡性	接著性	黏度(cps/RT)	發泡性	接著性	黏度(cps/RT)	發泡性	接著性	黏度(cps/RT)	發泡性	接著性	黏度(cps/RT)	發泡性	接著性	黏度(cps/RT)	發泡性	接著性	黏度(cps/RT)	發泡性	接著性
20PHR	-	-	-	3000	△少巢	△強度低	1260	△少巢	△強度低	3540	△	△~強度低	4160	△少巢	~○	3400	△	×	3540	△少巢	×	-	-	-
40PHR	1400	~○巢	○	4500	△~巢	△~	2500	△~少巢凹下	△~強度低一點	7740	△少凹	×	8900	△少巢凹	△~	6820	△~	△~強度低	4440	△少巢	○	-	-	-
60PHR	2240	~○少巢	○	16700	△~巢	○	4500	△~巢凹下	○	9300	~○	○	16700	△~凹	~○	10540	~○	△強度低	10400	△~凹	~○	-	-	-
80PHR	-	-	-	9300	~○巢	○	15100	○巢膨脹	~△剝離 like	74400	○膨脹	×	無法測定	~○膨脹	○	29000	~○少巢少凹	○	32400	~○凹	×	-	-	-
100PHR	-	-	-	15400	~○巢	○	400000	○巢膨脹	~△剝離 like	74400以上	~○膨脹大	~○	-	-	-	82000	~○膨脹	△強度低	20000以上	~○膨脹	△~	-	-	-
無水性樹脂	-	-	-	1300	○	△~浸透	2820	○	×	Paste 狀	○	×	4040	○	×	7500	○	×	8300	○	×	-	-	-

表 8. Polyether 系預聚物發泡結果(COOH%及 NCO 原料的影響)

其他	9			10			11			12			13			14			15			16			16-2			17		
N-965	264.00			252.00			266.00			272.00			247.00			240.00			216.00			216.00			240.00			238.00		
Polyol%	-			-			-			73.0			69.0			66.0			730			58.3								
1,3BG	-			-			-			-			3.42			-			3.24			3.24								
1,4BG	3.96			3.78			3.42			3.06			-			-			-			-			-			-		
MDI	-			-			-			-			-			-			135.00			135.00			100.80			-		
HDI	110.88			105.84			95.76			85.68			95.76			100.8			-			-			-			-		
IPDI	-			-			-			-			-			-			-			-			-			113.32		
DMPA	2.95			8.45			7.65			6.84			7.65			13.41			7.24			9.66			8.05			6.84		
COOH%	0.26			0.75			0.68			0.62			0.72			1.24			0.66			0.88			0.75			0.63		
N-Methyl morpholine	2.01			5.74			5.2			4.65			5.2			9.12			4.92			6.56			5.47			4.65		
Prepolymer 黏度 (cps/°C)	2100/68°C			5100/74°C			13500/73°C			2400/75°C			9300/71°C			19200/70°C			20000/70°C			38400/75°C			11000/73°C			6300/69°C		
初期黏度(cps/25°C)	固體			27000			134000			142000			10400			60000			固體狀						12000			21400		
NCO%	6.54			5.39			4.1			2.97			4.47			4.27			4.46						5.23			4.6		
水性樹脂	R-235			R-235			R-235			R-235			R-235			firstchemica Acryl			TCE-60330MP			TCE-60330MP			TCE-60330MP			firstchemica Acryl		
TEST item	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性	16/16-2 比率	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性	黏度 (cps/RT)	發泡性	接著性		
20PHR	3560	△膨脹	○	3560	△膨脹	○	3400	△巢	~○	3300	△少巢黏著	○	3000	△巢凹 tack	△少浸透	4100	×~巢膨脹回復慢	~△一部分分離	334	~○	△有點浸透	60/0	2200	△~	×	-	-	-		
40PHR	6200	△凹巢	△~	6200	△凹巢	△~	5100	△膨脹	△~	5100	△巢黏著	×	4700	△巢膨脹 tack	△	12000	△~少巢回復慢	~△	530	○	△不均	40/20	2600	△~凹巢	×	650	~△裂上部泡	△		
60PHR	8300	~○少巢	○	8300	~○少巢	○	8300	△~巢凹	○	7400	△~巢	△	5800	△~凹巢	△~○	45000	~△少巢	~△	1600	○	○	20/40	4600	△~凹巢	△~	1100	~△少巢	~○		
80PHR	13200	○	○	13200	○	○	14200	~○巢凹	○	14300	△~巢凹	×	9900	~○巢凹	○	180000	○少巢回復慢	~△	36000	○	×	0/60	10000	~○巢凹	○	1800	~△	○		
100PHR	85200	○	○	85200	○	○	37600	○少巢	△~	37000	~○凹	×	13600	○膨脹	~○	-	-	~○	無固定	○	無法塗佈	添加劑都是 60PHR	-	-	-	3600	~△少彈性	○		
無水性樹脂	3300	○	×浸透	3300	○	×浸透	135000	○巢	△粗	314000	○巢	○粗	15000	○	×浸泡	36000	○粗	△一部分浸透	無法測定	○太快	無法塗佈	-	-	-	13500	~△倍率低	×浸泡			

結果與討論

合成水性 PU

表 1 及 2 已經所示預聚物合成結果。於表中預聚物黏度是合成結束當天的黏度。初期黏度是合成後第二天的黏度。

發泡性及接著性測試結果

表 7、8 所示樹脂狀態、發泡性、及接著性結果。

各因子的影響

由於水性 PU 合成結果及發泡性及接著性測試判明以下的結果：

1. 預聚物 COOH% 的影響

(1) 預聚物液安定性

COOH%：0% 的場合（沒有添加 DMPA）得到的預聚物是固體。

COOH%：0~0.2% 的場合，預聚物液是高黏度或著膏狀。

COOH%：0.2% 以上的場合，預聚物液是液狀。

(2) 樹脂黏度

NCO 預聚物的 COOH% 越高樹脂黏度越高。NCO 預聚物添加量越多樹脂黏度越高。表 9、及圖 8 所示為 NCO 預聚物 COOH% 和樹脂黏度的關係。表 9 所示關於 COOH% 樹脂配方及 Suede 感和彩度結果。表 9 樹脂配合及 Suede 感和彩度結果(COOH% 的影響)

表 9 NCO 預聚物 COOH% 和樹脂黏度的關係

Prepolymer 添加量	20	40	60	80	100
COOH% 0.26%(Polyol 68.8%)	3000	4500	6700	9300	15400
COOH% 0.51%(Polyol 67.9%)	1260	2500	4500	15100	400000
COOH% 0.75%(Polyol 67.1%)	3540	7740	9300	74400	500000
COOH% 0.99%(Polyol 66.7%)	4160	8900	16700	40000	1000000

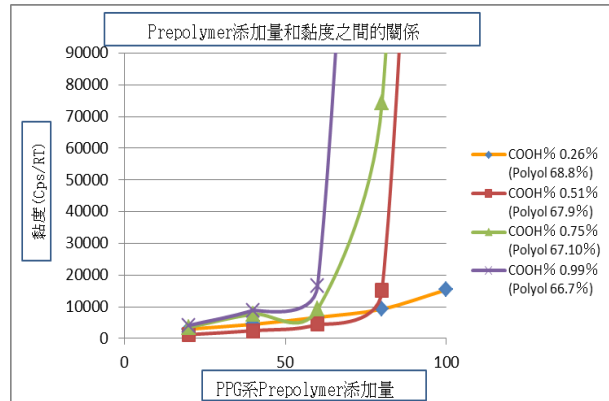


圖 8. NCO 預聚物 COOH%, 添加量和樹脂黏度的關係

(3) NCO 預聚物 Polyol%

基本上 NCO 預聚物 Polyol% 和樹脂黏度沒有關係。表 10 及圖 9 所示為 NCO 預聚物 COOH%、Polyol% 和樹脂黏度的關係。

表 10 NCO 預聚物 COOH%、Polyol% 和樹脂黏度的關係

Prepolymer 添加量	20	40	60	80	100
COOH% 0.75%(Polyol 67.1%)	3560	6200	8300	13200	85200
COOH% 0.68%(Polyol 70.4%)	3400	5100	8300	14200	37600
COOH% 0.62%(Polyol 73.1%)	3300	5100	7400	14300	37000

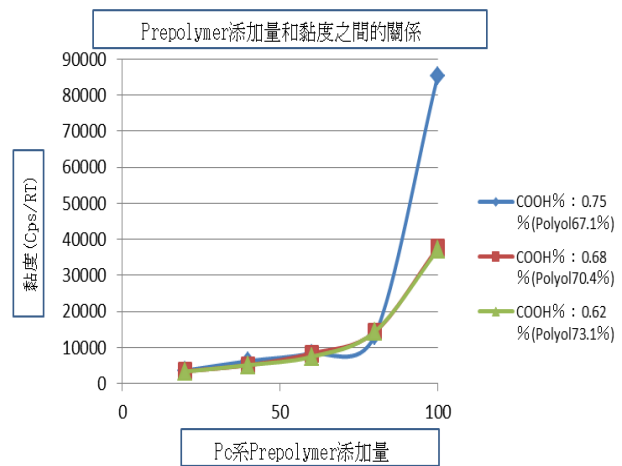


圖 9. NCO Prepolymer COOH%、Polyol%、Prepolymer 添加量和 Compound 年度之間的關係

(4) 水性樹脂中的 NCO 預聚物分散性

NCO 預聚物的 COOH% 越高分散性越好。

表 11. 水性樹脂中的 NCO 預聚物分散性

NCO Prepolymer1 7 COOH% : 0.99%	20	40	60	80	100	沒有水 性樹脂
R-235	100	100	100	100	100	
消泡劑	2 滴	2 滴	2 滴	2 滴	2 滴	2 滴
2145	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BYK-8020	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Color Red	1 滴	1 滴	1 滴	1 滴	1 滴	1 滴
NPO-Prepolymer1	20	40	60	80	100	100
水						5
分散性	○	○	○	○	○	○
分散直後						
發泡後						

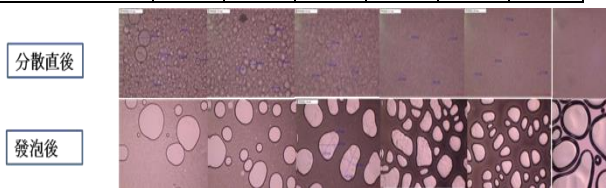


圖 10. 為 NCO 預聚物 COOH% (0.99) 和分散性

(5)樹脂的發泡性

NCO 預聚物的 COOH% 越低樹脂的發泡性越佳。

表 12. 樹脂的發泡性

NCO Prepolymer1 COOH%:0.00%	20	40	60	80	100	沒有水 性樹脂
R-235	100	100	100	100	100	
消泡劑	2 滴	2 滴	2 滴	2 滴	2 滴	2 滴
2145	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BYK-8020	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Color Red	1 滴	1 滴	1 滴	1 滴	1 滴	1 滴
NPO-Prepolymer1	20	40	60	80	100	100
水						5
分散性	△~○	△~○	△~○	~○	~○	△~○
分散直後						
發泡後						

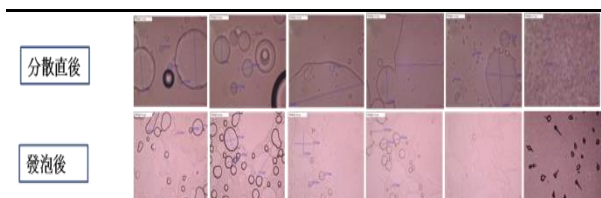


圖 11. 為 NCO 預聚物 COOH% (0.00) 和分散性

2. 發泡體的硬度

- (1) 水性樹脂硬度的影響 (影響大)。水性樹脂硬度越硬發泡體硬度越硬。

- (2) 預聚物 NCO% 的影響 (影響小)。預聚物的 NCO% 越高發泡體硬度越硬。

3. 發泡體的孔洞大小

- (1) 預聚物 NCO% 的影響，預聚物的 NCO% 越高孔洞越大。
- (2) 預聚物添加量的影響，預聚物添加量越多孔洞越大。

4. 樹脂的 Pot-Life

- (1) 預聚物添加量的影響，預聚物添加量越多 Pot-Life 越短。
- (2) 預聚物的 NCO 原料的影響，IPDI>HDI>MDI

結論

發泡用樹脂受預聚物的 COOH% 影響：

- (1) COOH% 越高樹脂黏度越高。
- (2) COOH% 越高分散性越好。
- (3) COOH% 越低發泡性越好。
- (4) COOH% 越高安定性越好。

由以上的結果要把預聚物的 COOH% 控制在 0.3~0.8，預聚物的添加量 60~80PHR 最佳，合成預聚物的 NCO 原料中以 HDI 最合適。

參考文獻

1. 專利案號：JP2007-154148 / 微細氣孔が形成された無溶剤型ポリウレタン發泡体及びこれを活用した人造皮革製造方法，パイクン カパニー、リミテッド
2. 專利案號：JP 平 6-313106/樹脂，三井東圧化學株式会社
3. 專利案號：JP2001-348476 / 熱膨張性防火用組成物及びその製造方法，シー・アール・ケイ株式会社他
4. 松永勝冶監修，ポリウレタンの基礎と応用 (Fundamentals an Applications in Polyurethanes)，シーエムシー出版，(2008)