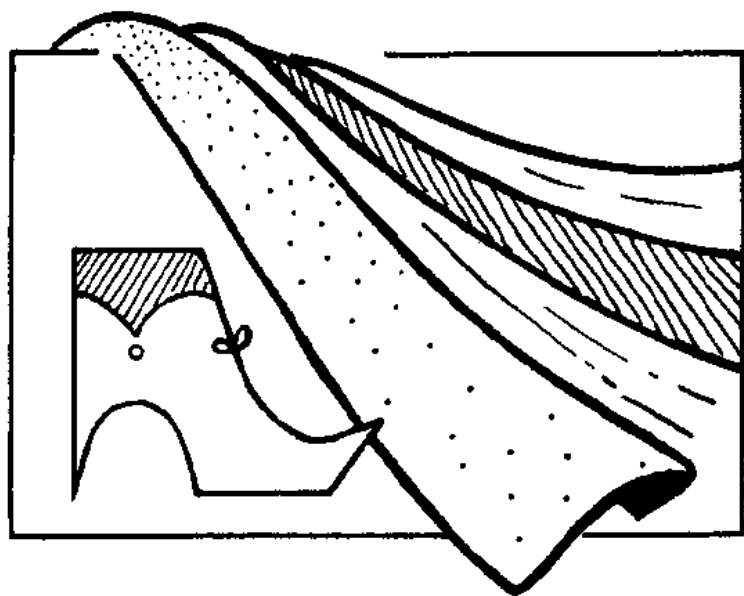




P U 合 成 皮



公會叢書第14集

台灣區製鞋工業同業公會編印

序

高級鞋靴最主要的面皮，由於天然資源——「天然皮」價格昂貴來源有限，人類開始嘗試如何以人工製造的材料來代替。經研究開發以紡織品為襯底塗上乙烯（Vinyl）系統合成樹脂的人造皮——「PU合成皮」，接近天然皮的特性。惟其彈性、柔軟性、可塑性等尚不能與皮革相比。最近更開發濕式PU合成皮改善透氣的功能，經大量生產，已廣泛採用於製鞋，由於合成皮革價廉物美，而國內努力發展已成為世界主要供應國，促進了我國製鞋工業之快速成長，並躍登「塑膠鞋王國」之美譽。

為增進同業從業員工對PU皮之認識裨益經營與管理，經蒐集相關資料彙編成冊，併入本會製鞋叢書發行。謹述淺識尤望能助益同業進修，倉促付梓疏漏難免，尚祈讀者先進不吝指正。

陳進生 謹識

中華民國七十三年十月

目 錄

一、PU合成皮的基本認識.....	1
二、合成皮的構造.....	7
三、合成皮主要原料性質.....	9
四、合成皮的製作方法.....	21
五、合成皮的種類.....	27
六、合成皮的特性.....	33
七、鞋用PU皮之物性規格.....	37
八、合成皮在製鞋方面的注意事項.....	47
九、仿真皮.....	53
十、國外製作PU仿製皮的新科技——氈面人造麂皮.....	58
十一、合成皮革的過去與未來.....	77

PU合成皮

壹、PU合成皮的基本認識

在未進一步探討以前，首先簡單介紹PU合成皮及其相關起碼的認識，俾利讀者爾後對各章節的瞭解。

一、產品之定義：

PU合成皮是一種人工仿製皮，其PU之由來係取自英文“polyurethane”（樹脂）上之P與U。PU合成皮的組成結構一般分為三部分，即為表面層、接著層及裏布層。若表面要求特殊顏色或亮度，則將成品再經一次亮度處理或印刷處理，在表面層塗上一層原料與樹脂混合之薄膜（即印刷層）或為特殊需要，亦可在裏布層與接著層之間加塗一層發泡樹脂或海綿層（Sponage Layer），如圖1—1。

其主要原料是底布、PU樹脂、溶劑、顏料及架橋劑、離型紙等。如依其生產方法可分為三種，即乾式PU皮、濕式PU皮、PVC塗佈貼合皮。

1 乾式PU皮與PVC塗佈貼合皮之生產方法為乾式法，又可分為兩種。

(1)轉移方法

這種方式生產時必須用離型紙、皮膜塗佈於離型紙上，而將接著劑塗佈於底布上，二者再予貼合之分離式轉移方法進行，而將皮膜塗佈於離型膜上，再塗上糊料並與底布貼合的連續式轉移方法進行，並於完全貼合之後，再經後處理加工而製成成品。

(2)直接塗佈法

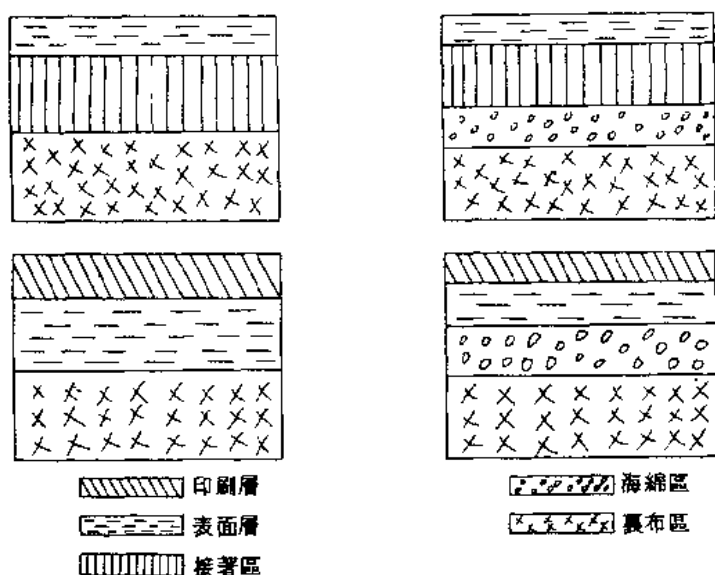


圖 1—1 PU合成皮的一般組成結構

將調製完成樹脂均勻塗佈於底布上，經過烘箱烘乾，使樹脂層乾燥並完全貼合，再經過處理加工而製成製品，一般用於PVC皮的製作。

2 濕式PU皮的生產方法為濕式法，又分為直接塗佈凝結和浸漬凝結法。

(1)直接塗佈凝結法

將PV樹脂糊塗佈於底布上，經媒體凝集作用和水洗處理，製成具有氣泡微孔的濕式合成皮。

(2)浸漬凝結法

將底布經PU樹脂液浸漬後，再浸入水中將PU樹脂中的溶劑萃取出來，同時使製品凝結固化，使成透氣微孔製品。

無論是以直接塗佈凝結法或漬凝法來製作濕式合成皮，都產生透

氣微孔層，使製品有透氣性、透水性、皮膚柔軟豐滿感、彈性和良好觸感，更擬似天然皮革，此為濕式合成皮的一大特色。因此，透氣微孔的製作，對成品影響很大。

泛言之，PU合成皮之製造過程中最重要者，為「塗佈」方法。其厚度，因應用途及性能之要求而各有不同，但塗佈機之塗佈精確度對成品品質影響甚大，而塗佈方法，單以「刮刀塗佈機」而言，有下列兩種：

- 1 浮刀塗佈機 (Floating Knife Coater)。
- 2 輥上下塗佈機 (Knife Over Roll Coater)。

以滾輪塗佈機而言，包括下列三種：

- 1 接觸塗佈機 (Kiss Coater)。
- 2 握持塗佈機 (Nip Coater)。
- 3 逆進塗佈機 (Reverse Roll Coater)。

此外，尚有輪壓塗布機 (Calender Coater) 和噴灑塗布機 (Spray Coater) 等，依所需條件不同而慎重選用之。

目前，各廠使用之主要設備，除塗佈機外，尚有揉紋機、壓花機、印刷機等，此等重要機器設備，對於製造過程中各重要數據，如速度、溫度、厚度等，均能適宜自動調節控制，製造技術，無求於他國。

二、PU合成皮的規格

1 厚度：

PU皮為適於各種用途，故厚度也有應不同用途而變化。PV皮的厚度，主要決定在底布，而表層的PU塗層 (Coating) 並沒有很大的差別。一般衣用皮多在0.3～0.6 mm，太厚會過重，手感亦欠佳，不適合用於成衣。成色、袋物用的是0.8 mm左右的皮。鞋類則多用1.0～1.2 mm。

一般業務上，如非特殊要求，通常只限厚度及其標準上下限；底布方面則可不提，廠方會有一定的作業規格，買方可以不需詳細明訂。

2 寬度：

P U合成皮係大量連續生產，故產品亦如布匹一樣，而非真皮般的一張張不規則狀。它的寬度依離型紙的規格而有二種寬度。40吋寬的離型紙作36吋寬的P U皮；60吋（58吋）寬的離型紙作54吋寬的P U皮。

一般作業上除了厚度與寬度外，其紋路、深暗及顏色尚可依離型紙的紋面變化與顏料之搭配而成多種變化的皮料來符合多方面的需求。

三、P U合成皮的用途

P U合成皮可做為下列產品的主原料。

1. 皮包類：如皮包、皮箱、皮夾等。
2. 皮衣類：如風衣、夾克、大衣、皮襖、皮褲、皮裙及其他男女衣裝。
3. 鞋類：如馬鞍、皮鞋、涼鞋等。
4. 裝潢類：如沙發之皮層、各種椅子之坐墊、室內裝潢用品等。
5. 運動用品類：如運動用夾克、運動鞋、足球、拳擊手套及棒球手套等。
6. 其他：如汽車用帳篷、汽機車用座墊、皮帶等。

P U合成皮的用途幾乎全部可以取代天然皮革，成為消費者所信任喜愛的產品。

四、產品

1 原料：

合成皮使用之原、物料，主要為底布，P U樹脂、溶劑、顏料及

離型紙，茲將每千碼（36寸為準）合成皮所需之各種原、物料使用比例及全年需要量概數列如下表：

原物料名稱	每千碼平均用量（含損耗）	成本百分比（%）	估計年需要量
底布	1,050 yd	55.22	4,500 萬碼
一液型PU樹脂	110 kg	10.11	4,700 M/T
二液型PU樹脂	140 kg	14.86	600 M/T
顏料	8 kg	2.55	350 M/T
溶劑	103 kg	3.99	4,400 M/T
架橋劑	11 kg	2.01	450 M/T
促進劑	7 kg	0.94	300 M/T
油墨	12 kg	1.05	500 M/T
表面處理劑	11 kg	1.88	470 M/T
離型紙	367 kg	7.39	1,650 萬碼

2. 產品與數量：

PU合成皮，各廠出品，其規格、性質、製造方法各異，各廠亦特別將其產品予以商業命名，如「綺麗人造皮」、「柔麗合成皮」、「舒麗皮」、「柔麗新皮」、「優良皮」、「美麗皮」等，歷年生產狀況及七十二年產銷情形統計各如下表：

單位：千碼

年 度	生 產 數 量	年 度	生 產 數 量
67	38,650	70	57,410
68	45,890	71	66,550
69	45,770	72	101,457

七十二年產銷統計表

(單位：仟碼)

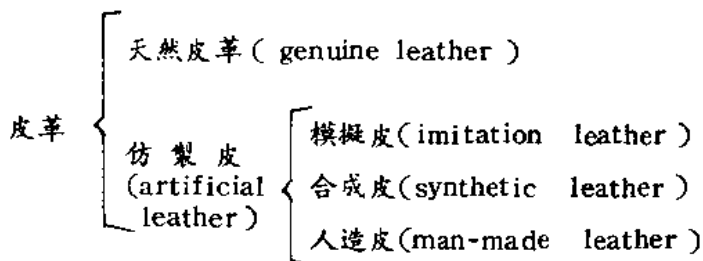
區分	數量 (仟碼)	季別		第一季	第二季	第三季	第四季	合計	百分比 (%)
		生	產						
生	鞋	W		3,094	2,828	3,959	3,157	W 13,038	90.2
		D		7,389	10,292	10,149	10,388	D 38,218	43.9
	皮	W		0	117	99	31	W 247	1.7
	包	D		6,909	10,665	12,367	10,737	D 40,678	46.8
	衣	W		0				W	0.0
產		D		617	1,143	1,976	2,263	D 6,299	7.2
	其	W		0	105	36	1,028	W 1,169	8.1
	他	D		276	473	638	421	D 1,808	2.1
	小	W		3,094	3,050	4,094	4,216	W 14,454	100.0
	計	D		15,191	22,873	25,130	23,809	D 87,003	100.0
銷	合	W		1,681	2,160	3,570	3,024	W 10,435	69.5
	作	D		11,107	16,256	16,851	15,034	D 59,248	72.5
	直	W		928	817	1,564	887	W 4,196	27.9
	接	D		2,616	2,413	4,421	3,666	D 14,116	17.3
	內	W		64	59	94	173	W 390	2.6
售		D		1,283	1,808	1,920	3,327	D 8,338	10.2
	小	W		2,673	3,036	5,228	4,084	W 15,021	100.0
	計	D		15,006	21,477	23,192	22,027	D 81,702	100.0

附註：(一)表中“W”表濕式，“D”表乾式。

(二)濕式與乾式合併計算，則生產：101,457碼，銷售：96,723仟碼。

貳、合成皮的構造

一般而言，皮革種類主要可以歸納分類如下：



天然皮革是一種骨膠原纖維 (collagen fiber) 絡合體，為皮革中之佼佼者。模擬皮以各種PVC皮為主，除較早開發者外，近數十年中，尚有各種乾、濕式合成皮。乾式合成皮是以梭織布、針織布或經樹脂固定非織布 (nonwoven) 為底布，在其上塗佈一層聚醯胺樹脂 (polyamide) 或聚氨基甲酸酯 (PU) 樹脂，使成二層、三層，甚或四層結構的製品。濕式合成皮是以非織布為主要之底布，或採用其他梭織布和針織布亦可，在其上直接塗佈，能製作氣孔樹脂或浸漬至樹脂液中，再經凝結處理而製成具透氣、透水性製品，而人造皮依JIS的規定，定義鞋類硬皮革是使高分子物質浸透至纖維層，以天然皮革的構造組織為準據而製成者，又高分子物質的部份呈連續微細多孔構造，而纖維層部份呈無序度 (random) 三次元立體構造。

茲將皮革的構造、特性和製法歸列如表3.1所示。

表 3.1 皮革的分類、特性和製作法

分類	天然皮革	模 擬 皮	合 成 皮	人 造 皮
特 性	是一種骨膠原纖維絡合的動物皮，經加工而製成，具優良物性。	僅表面外觀近似天然皮革。	表面外觀及其他二、三性質擬似天然皮革。	表面外觀、構造性能及加工性都擬似天然皮革（有氣孔）。
構 造 模 型				
組 成	骨膠原纖維絡合體。	表面層：硝化棉真漆、PVC 支持體：交織布	表面層：PVC-聚醯胺、聚氨基甲酸酯 支持體：交織布、經樹脂固定非織布	表面層：聚氨基甲酸酯主體的聚合體（多孔質構造） 基體層：含有聚氨基甲酸酯絡合非織布。
製 法	動物生皮經鞣皮加工而製成。	棉布或其他織布經PVC或其他樹脂塗佈而成。	模擬皮的改良，在各種交織布上，經聚氨基甲酸酯、聚醯胺塗佈而成。	以非織布經PU浸漬成多孔質構造者。

參、合成皮主要原料性質

製造PU合成皮所需原料為底布、一液型和二液型聚氨基甲酸酯樹脂（one component and two component polyurethane resin）、色料（pigment）、溶劑、架橋劑（curing agent）、促進劑（accelerator）、油墨、處理劑和其他添加劑等，而底布主要使用的纖維包括棉纖維、耐隆纖維、多元酯纖維和螺紫纖維等，茲將主要原料的性質分述於后：

一、各種纖維性質

1 棉纖維：

棉的栽培受土質、種子、溫度、日光和雨量等之影響，以生長在亞熱帶的棉花最佳，即北緯 41° 與南緯 30° 間，平均溫度為 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的地方。其品級主要是依棉纖維的長度、均齊度、強度、色澤、雜質的多寡及撓性而定其品位。

(1)物理性質：

在顯微鏡下觀察成熟良好棉纖維，具有下列特點：

(a)纖維是由一長細胞形成，一端呈開裂狀，他端呈尖而閉鎖；

(b)纖維兩緣稍厚且平，約略呈盤旋狀的天然撓；

(c)纖維橫斷面呈中空內腔，形狀不一。

一般而言，棉纖維的長度、細胞壁的厚度會因土壤狀態、含水分的變化、溫濕度的關係和蟲害等而產生很大變化，不良狀態若發生於朔果發育的前半期，則會阻礙纖維長度，若發生於後半期，則會妨礙纖維腔膜壁的增厚。纖維未成熟，致使壁膜無厚度，稱為死棉，為棉紡上的一大問題，一般，纖細棉的死棉含量比粗硬棉多，但是，纖維愈纖細則天然撓數愈多，又纖維橫斷面形狀、大小與細胞壁的厚薄有關，由於內腔的中空存在，在加工時可增強液體吸收力，是鹽類、染

料等加工藥劑的儲存處所，增加纖維本身質量，使可撓性良好，增加保溫性。

(2)化學性質：

棉纖維主要是纖維素的化學組成，纖維表面由臘及油質薄層保護，內部含有少量色素，以精練及漂白處理，可以適度移除這些物質，棉纖維的化學組成大體如表3 - 2 所示。

棉纖維易受酸類損傷，若以濃硫酸處理棉纖維，會將其溶解成黏稠液，若以水稀釋則有不定形纖維素膠體（amyloid $C_{12}H_{22}O_{11}$ ）沉澱。

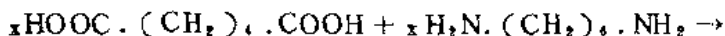
在一般情況下，鹼對棉無大傷害，碳酸或苛性鹼的稀溶液即使達到沸騰溫度，只要不接觸空氣就不會損傷纖維。但是，若含有鹼液的棉纖維長期接觸，能使纖維素起加水分解而成氧化纖維素（oxycellulose）。一般葡萄糖分子有三個作用位置，易為氧化劑氧化成各種氧化纖維素產物，兩種為羧酸物（acidic carboxyl groups），另一種為雙醛物（two aldehyde groups），此種氧化纖維素於鹼液中極脆弱，這在各種含鹼液之棉製品濕處理時，必須注意。

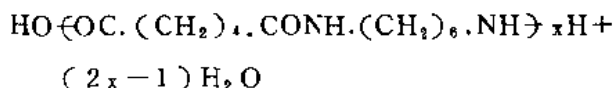
2 耐隆纖維：

耐隆纖維就是聚醯胺（polyamide）纖維，聚合物中的主要分子呈鏈鎖狀排列，一般可分為兩類；其一為Nylon m.n. 的結構，m.n 分別為兩種不同單體的碳數，以Nylon 6.6 為典型例子，另一為Nylon m 的結構，m 為一種單體的碳數，以Nylon 6 為典型例子。

(1)Nylon 6.6 纖維：

Nylon 6.6 是由m 為6 的己二羧酸物與n 為6 的己二胺物兩種單體，經縮合聚合作用（polycondensation），除去水分子而成的產物，其反應式如下示：

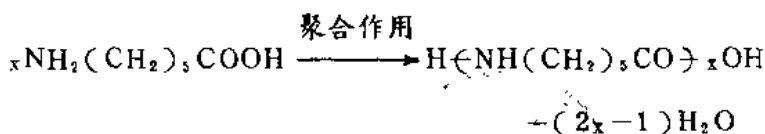
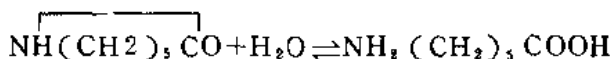




然後，經熔融紡絲、延伸、熱處理和加撚繞取成耐隆絲，或鬚曲、切織成棉狀耐隆 6.6 纖維。

(2) Nylon 6 纖維：

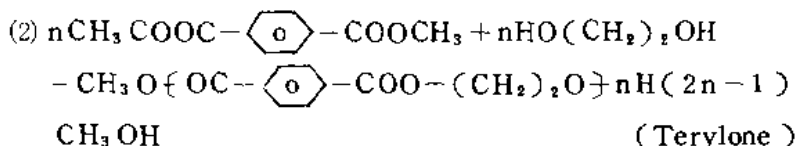
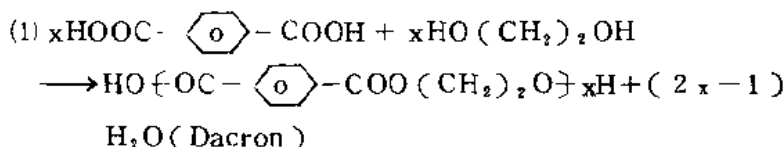
Nylon 6 纖維是由 m 為 6 的環己內醯胺 (caprolactam ring) 水解成氨基己酸 (aminocaproic acid)，再經聚合作用，除去水分子而成的產物，其反應式如下式：



然後，經熔融紡絲、延伸、熱處理和加撚繞取成耐隆絲，或鬚曲、切織成棉狀耐隆 6 纖維。

3. 多元酯纖維：

多元酯纖維的兩種典型化學反應式如下所示：



然後，製成多元酯纖維粒，經熔融紡絲、延伸和加撚繞取成多元酯絲，或經鬚曲、切織成棉狀多元酯纖維。

4. 嫻紫纖維：

表 3—2 棉纖維之構成物質

研究者	Dabney (1896)	Church & Miller (1922)	Wanamaker & Cleveland A.C.S. Cellulose Div. (1923)	Nickerson (1940)	Trotman & Pentecost (1910)	Mathews 5 th Ed (1947)	USDA
材料			原纖維		釜煮		
纖維素	83.71	91.0	89.3—90.5	80 85	99.1—99.5	94	94
水	6.74	8.0	乾 燥	6—8	乾 燥	乾 燥	乾 燥
棉臘	0.61	0.35	4.0—4.1	0.4—1.0	0.01—0.15	0.6	0.6
N(蛋白質)	1.50	0.53	—	1.2—2.5	0.63—3.2	1.3	1.3
膠質	—	—	—	0.4—1.1	—	1.2	1.2
灰分	1.6	12.0	1.0—1.1	0.8—1.8	0.05—0.75	1.2	1.2
N(過剩存在 游離N素)	5.7	—	—	—	—	—	—
外皮物質	—	—	0.69—0.72	—	—	—	—
糖	—	—	—	—	—	—	0.3
其他	—	—	—	—	—	1.4	1.4

(錄自 American Cotton Hand Book)

螺螄纖維是以木漿 ($C_6H_{10}O_5$) $_n$ 為主要原料，經苛性鈉浸漬處理成鹼化纖維素 (alkali cellulose, $(C_6H_9O_4 \cdot ONa)_n$)，再經老成 (ageing) 和硫化作用 (xanthation) 成黃酸鈉纖維素 (Cellulose Xanthate, $(C_6H_9O_4 \cdot OC S_2Na)_n$) 後，以苛性鈉溶解成黏液，經成熟 (ripening)、濕式紡絲紡成螺螄絲，或經切纖維處理成螺螄棉。

以上是關於合成皮，底布可能運用到纖維特性的簡要說明，為使製程順利進行，對於所用纖維的物理化學性質必須充分了解，使盡量減少工程上可能發生的困擾。

二、底布(基布)

底布不僅佔PU合成皮原料成本中的大部份，且製品的強度等諸性質也是受使用底布物性的影響很大，因此，若能選用適度規格且品質良好的底布，是製得優良製品的先決條件，所以對於底布的品質管制、規格要求和瑕疵的檢驗，應該嚴格執行。

底布是以前述的纖維為主要原料，經各種加工方式製成，以適用於製作不同用途製品所需，包括梭織布、針織布和非織布，常用梭織布的織物構造有平紋組織、斜紋組織、朱子組織和其他等，在要求特殊性質時，亦有將這些織物組織再予改變者，或為了改良底布物性，由單一纖維製織，改為多種纖維混合製織。

又，以梭織布為底布製成鞋用硬皮時，曾發生擠皺的問題，是擴展用途上的一大障礙，可由針織布或非織布解決之，但是，這種織物強度不如梭織布者。

乾式合成皮是使用起毛布為底布，以增加底布層與樹脂層間的可移動性，使製品具有彈性和柔軟性。但是，底布起毛破壞布本身的織物組織而影響品質甚巨，一般是依織物組織的不同起毛後的經紗和緯紗受破壞的情況就不一樣。起毛程度愈大，布強度受到損害的程度也愈嚴重，於是影響合成皮的強度亦愈大。

若起毛長度太短，雖然較不會破壞製品強度，但是，會使樹脂皮膜不易牢固接著，且製品外觀不良，甚或缺乏彈性和柔軟性。若起毛長度太長，使製品強度降低外，也會造成接著不良和皺紋程度增大的現象。因此，最重要就是起毛長度必須適度且均勻，才能使製品品質穩定良好。

基布由於其物性、用途、觸感…… etc 之不同而有迥然大異之價格。以基布材質之分類，較常用者有棉 (Cotton)、人造棉 (Rayon)、聚酯棉 (Polyest Tetron)、TR (Tetron Rayon)、TC (Tetron Cotton)、ERC (Polyest Rayon Cotton) Nylon, Benberg Benberg Nylon……。若依織法可分平織布、斜紋布、綾織布、針織布、Tricot 織布、不織布。若依表面狀態可分為單面起毛布、雙面起毛布、無起毛布。

P U 合皮最常用之基布例舉如下：

$\frac{43 \times 96}{30/2 \times 10/1}$	$\times 39''$	ERC	1.0 $\frac{m}{m}$	鞋用
$\frac{50 \times 58}{20/1 \times 10/1}$	$\times 39''$ or $58''$		0.8 $\frac{m}{m}$	鞋用、皮包用
$\frac{44 \times 46}{20/1 \times 10/1}$	$\times 39''$ or $58''$		0.6 $\frac{m}{m}$	鞋、皮包、衣用

三、聚氨基甲酸酯化學

聚氨基甲酸酯可用來製作 spandex 纖維，也可用於布上塗布以製作合成皮，近來更成為製作單層絨面 P U 人造皮不可或缺的原料。

這種樹脂是使二元醇聚合體與二異氰酸鹽反應，再與鏈伸長劑反應製成。二元醇聚合體有多元酯型和多元醚型，二異氰酸鹽分為芳族系和脂肪族系，而鏈伸長劑有二元醇和二元胺，茲例舉如下：

多元醇聚合體：多元酯型有聚乙炔己二酸乙醇