Change of Dyeing Behaviors Depending on Soft Segment Component in Segmented Polyurethane

ENOMOTO Masao^{a,*}, TOKINO Seiji^b, MASUDA Hisayo^a, YOSHIHARA Nori^c, ISHIHARA Hideaki^d

^a College of Nagoya Women's University, 3-40 Shioji-cho, Mizuho-ku, Nagoya 467-8610, Japan

^b Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture, 60, Ogura, Wakayama 649-6261, Japan

^c Toyobo Research Center, Toyobo Co., Ltd., 2-1, Katata, Otsu, Shiga 520-0292, Japan

^d Ryukoku University REC, 1-5, Yokotani, Setaoe-cho, Otsu, Shiga 520-2194, Japan

Received 4 December 2008; accepted for publication 19 June 2009

Abstract

The aim of this study is to clarify the dyeing behavior with acid dyes in the segmented polyurethanes with soft segments composed of various ratios of PTMG and PEG components by measuring the dye uptake. Experiments revealed that the higher ratio of PEG component resulted in increasing the hydrophilic property and decreasing the aggregate structure in the segmented polyurethanes. Aqueous dyeing solution, consequently, seemed to adsorb positively into the intra-molecules of polyurethanes.

Considering the stress-strain relations and water-swelling characteristics of polyurethane films, the dye affinities of the films before and after dyeing were evaluated. After dyeing, the segmented polyurethane films seemed to losing hydrogen-bonding ability resulting in making the aggregate structure small. It was suggested that the dyestuff molecules were adsorbed in the hard segments of the polymers with some form of bonding.

Furthermore, it was observed that the dye adsorption for CI Acid Red 114 was higher than that for CI Acid Red 37 among two kinds of acid dyes applied in this study. It was suggested as follows: (1) CI Acid Red 114 having bulky molecular structure against CI Acid Red 37, ca. 1.6 times in molecular weight, contributed to adsorb into the segmented polyurethanes with van der Waals forces. (2) CI Acid Red 114 molecule modified with formic acid in dyeing bath changing to insoluble form for water adsorbed easily onto the hydrophobic group of the segmented polyurethanes.

Key Words: Acid dye, Dye affinity, Polyurethane, Aggregate structure

セグメントポリウレタンにおけるソフトセグメント成分の変化に伴う染色性の変化

榎本雅穂^{a,*}, 解野誠司^b, 舩田久依^a, 葭原 法^c, 石原英昭^d

^a 名古屋女子大学 短期大学部, ^b 和歌山県工業技術センター,

^c 東洋紡績株式会社総合研究所, ^d 龍谷大学 REC

1. 緒 言

セグメントポリウレタンにおける染色性は、染料による着色が、顔料による着色に比べて色の種類も豊富で色相も鮮明であり、透明性にも優れ深みのある色調が得られることから、繊維分野、合成・人工皮革分野において重要な性能の一つと

なっている。また、染色可能な合成・人工皮革においては、原反での染色以外に製品化した後での染色も可能となり、ファッション性に富んだ衣料、靴、鞆などの用途に用いられてきた。一方、セグメントポリウレタンの染色は、セグメントポリウレタン自体が一般的には疎水性を有するため、ポリウレタン弾性繊維をはじめ、分散染料で行われてきたが、そ

* 連絡先：名古屋女子大学短期大学部生活学科 467-8610 名古屋市瑞穂区汐路町3-40
E-mail: enomoto@nagoya-wu.ac.jp, Tel: +81-52-852-1218, Fax: +81-52-852-1218

の染色堅ろう性や発色性は十分ではなかった。そのため、合成・人工皮革分野においては、この問題を改善する目的から、ソフトセグメントにポリエチレングリコール (PEG) を共重合することで親水化したセグメントポリウレタン[1, 2]、あるいは、3級アミノ基含有ポリオール、3級窒素を含有した鎖延長剤としての低分子化合物を共重合することによって染着座席を導入したセグメントポリウレタンを用い[3]、酸性染料による染色加工が工業的に行われてきた。

過去、第3級窒素化合物を染着座席として、共重合あるいはこれを含有するポリマーをブレンドし、セグメントウレタンに導入した場合の染色性についての報告[4]、ポリエーテルであるポリテトラメチレングリコール (PTMG) と PEG の組成比を変化させたソフトセグメントからなるセグメントポリウレタンの構造と透湿性機能についての報告[5, 6]はあるが、セグメントポリウレタンに PEG を共重合することで親水化したセグメントポリウレタンを用いた酸性染料による染色を定量的に取り扱った報告は無く、そのメカニズムは十分明らかになっていない。

本研究では、セグメントポリウレタンの酸性染料における染色機構の解明を行うべく、その第1報として、セグメントポリウレタンにおけるソフトセグメント成分の変化に伴う染色性の変化について、ソフトセグメントにポリエーテルである PTMG と PEG の組成比を変化させたセグメントポリウレタンフィルムを用いて、酸性染料による染色性を測定し、その関係について検討を行った。また、フィルムの水に対する膨潤性を測定することにより、フィルムと染色性との関係を考察した。さらに、応力-ひずみ関係から得られるパラメータと構造との比較を行い、構造および染色機構との関係を考察した。

2. 実験方法

2.1 セグメントポリウレタン溶液の調製

セグメントポリウレタンのソフトセグメントには、分子量がそれぞれ MW = 2000 である PTMG と PEG を用い、これらを共重合することでソフトセグメントに親水基を導入したセグメントポリウレタン溶液を合成した。まず、PTMG と PEG の配合比を変化させたものと 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を所定量計量し、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) を加え、窒素気流下において 60°C で 30 分間反応させ、両末端イソシアネートのプレポリマーを得た。その後、鎖延長剤として 1, 4-ブタンジオールを加え、75°C で 30 分間反応した。反応と共に両末端のイソシアネート基の減少を確認しながら、目標増粘値に達した時点で DMF を投入し、モルフォリンを用いイソシアネート残基の反応を停止して、各セグメントポリウレタン溶液の固形分濃度を 30 重量%、粘度を 50 Pa·s (30°C) になるように調整した。Fig. 1 に PTMG, PEG 由来のソフトセグメントとハードセグメントの化学構造式を示す。ソフトセグメントの PTMG と PEG の割合は Table 1 に示した。これ以降、PTMG/PEG 割合は PEG 比率として表

Soft Segment

Hard Segment

Fig. 1 Chemical structures of soft and hard segments of segmented polyurethane.

Table 1 Molar ratios of soft segment in segmented polyurethanes.

Sample name	1	2	3	4	5	6
Polytetramethyleneglycol (PTMG)	100	80	60	40	20	0
Polyethyleneglycol (PEG)	0	20	40	60	80	100

わす。PEG 比率 0% は PTMG 100% を示し、PEG 比率 80% は PTMG が 20% であることを示す。

2.2 キャストフィルムの調製

合成した各セグメントポリウレタン溶液を離型紙上に流延し、ベーカー式アプリーケーターを用いて液切りすることで、一定の厚さの溶液層とした。その後、乾燥機 (120°C) で 20 分間乾燥させ、厚さ 50 μm のフィルム状試料 (キャストフィルム) を得た。

2.3 キャストフィルムの染色性

2.3.1 染色方法

染色性評価用サンプルとして、各キャストフィルムを使用した。各キャストフィルムは、それぞれサンプル 100 重量部に対して染料 2 重量部 (2%owf)、ギ酸濃度 0.3 重量部の割合で、浴比が 1 : 200 に調製した染色液に浸漬し、90°C にて 1 時間処理した。その後、洗浄工程として、マルセル石けんを固形分濃度で 5 重量%に溶解した 30°C の石けん水浴中に 5 分間染色フィルムを浸漬し、染色フィルム表面を洗浄後、水洗、乾燥し、染色性評価用サンプルとした。染料として、酸性染料 CI Acid Red 114 (Color Index 23635, Acid Milling Red RS)、及び親水性の高い酸性染料の CI Acid Red 37 (Color Index 17045, Inorlar Fast Rubinol 3GS) の 2 種類を選定し評価した。構造式

Fig. 2 Chemical structures of CI Acid Red 114 and CI Acid Red 37.

をFig. 2に示す。なお実験した染色浴の酸性度は、それぞれ pH4.5, pH4.0であった。

2.3.2 染色フィルムの着色性評価

各染色フィルムの反射率の測定は、測定機として分光光度計 (GretagMacbeth社製CE-3100) を用い、染色フィルムの裏面に標準白板を置き測定した。得られた反射率測定値から、見かけのK/S値を計算し、着色性の指標とした。

2.3.3 染着量の測定

各染色フィルムの染着量評価は、DMF溶解法による測定により行った。

DMF溶解法は、染色フィルムを約39 mm × 25 mm に切り取り、赤外線電子水分計で絶乾質量を測定後、試験管に染色フィルムと約3 mlのDMFを入れ、室温で染色フィルムを溶解した後、試験管を洗いこみながら溶解液を10 mlに調製し、DMFを対照として吸光度測定を行った。得られた吸光度を用い、あらかじめ作成した各染料のDMF溶液での検量線より、各DMF溶解液の染料濃度を算出し、フィルムの絶乾質量測定値を用い、各染色フィルムの染着量を計算した。

2.4 キャストフィルムの物性測定

2.4.1 キャストフィルムの水膨潤率測定

作製した厚さ50 μm の各キャストフィルムを縦横25 mm角の正方形に切り出し、イオン交換水を入れたガラスシャーレに10分間浸漬後、縦横方向の面積膨潤率を算出した。

2.4.2 キャストフィルムの強伸度測定

それぞれ作製した厚さ50 μm のキャストフィルム、およびこれを染色した染色フィルムを幅10 mm × 長さ100 mmの短冊状に切り出し、卓上型精密万能試験機 (島津製作所社製AGS-100A) を用いて引張試験を行った。チャック間距離は30 mm、試験速度を200 mm/minとし、室温下 (25°C) にて測定した。

3. 結果及び考察

3.1 キャストフィルムの染色性

染色フィルムの反射率から、見かけのK/S値を算出しグラフ化した結果をFig. 3に示した。ソフトセグメントにPEGを含まないセグメントポリウレタンは、酸性染料によってほとんど着色されない。PEG比率の上昇に伴い、染色フィルムの見かけの表面色濃度が増加する結果を得た。特に、高PEG比率のフィルムを、CI Acid Red 114で染色した場合、濃色の染色物を得ることも可能である。

酸性染料で染色したキャストフィルムの光学計測から、セグメントポリウレタンの配合におけるPEG比率の上昇に伴い着色性が向上することは明らかであるので、酸性染料の各キャストフィルムにおける染着量の評価を行った。

各染色フィルムの染着量をFig. 4に示した。各キャストフィルムを構成するセグメントポリウレタンの配合におい

Fig. 3 Relationship between wavenumber and K/S value in a various dyed PU films.

Fig. 4 Relationship between PEG ratio and adsorbed dyestuff concentration in the DMF dissolution from a various dyed PU films.

て、ソフトセグメントにおけるPEG比率の上昇に伴い、収着染料濃度が比例的に上昇している事を確認できた。また、CI Acid Red 114の収着量は、CI Acid Red 37の収着量よりも著しく大きいことも確認できる。本実験に使用した両染料のスルホン酸基数が同じであるので、ソフトセグメントにPEGを含むセグメントポリウレタンへの酸性染料の収着においては、静電的相互作用の寄与は大きくないと考えられる。

酸性染料によるナイロンや羊毛の染色において、ラングミュアー型収着による収着が支配的ではあるが、分子量の大きいミーリング型酸性染料については、分子鎖とそれに接近した染料疎水部との間に働くファン・デル・ワールス力による収着への寄与が大きくなるため、分配型の収着機構による収着も同時に生じることが指摘されている[7]。今回の収着量評価において、CI Acid Red 114がCI Acid Red 37よりも収着量が多い結果を示したことを、この報告をもとにして、使用した2種類の染料自体の分子量を比較した。その結果、分子量830.8のCI Acid Red 114が、分子量524.4のCI Acid Red 37よりも、フェニル基で構成される疎水基を中心に約1.6倍大きいことから考えると、セグメントポリウレタンに対するファン・デル・ワールス力による収着への寄与が、分子量の大きなCI Acid Red 114において、より大きくなった可能性が示唆され、CI Acid Red 114の収着量がCI Acid Red 37よりも多くなったと考える事ができる。

また、CI Acid Red 114は、CI Acid Red 37とは異なり、その染色浴残液に一部沈殿した染料が確認できた。このことから、CI Acid Red 114は、染色時に配合したギ酸によるpH低下のため、水溶性が低下し、会合体を形成するものと考えられる。そのため、染色時には水溶性の低下したCI Acid Red 114分子が、セグメントポリウレタンの疎水基に近づき、溶解しているCI Acid Red 37よりも多く収着した可能性も考えられる。なお、CI Acid Red 114のギ酸を添加した水溶液での溶解度の低下は、ギ酸無添加の水溶液と比較することで確認した。

3.2 キャストフィルムの水膨潤率

キャストフィルムを構成するセグメントポリウレタンのソフトセグメントにおけるPEG比率と水に対する膨潤性との関係をFig. 5に示す。キャストフィルムの水に対する膨潤性は、ソフトセグメントにおけるPEG比率が増加するにしたがって大きくなった。この事は、本研究と同組成を有するセグメントポリウレタンを用いた研究において、ソフトセグメントにおけるPEG比率を高くすることで、ハードセグメントの水素結合濃度が低くなり、その結果、結晶構造が小さくなり、分子鎖拘束性が低くなるため透湿度が増加するとの報告[5, 6]や、キャストフィルムが水を吸水した際、PEG比率が低く疎水性の強いセグメントポリウレタンにおいては、水分子が水蒸気に近い状態(H_2O_1)で存在しており、PEG比率が高く親水性の強いセグメントポリウレタンにおいては、吸着させた水分子が高分子の極性で引きつけられ、水クラスター($\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-6$)を形成していることを、水を吸着させたセグメントポリウレタンの赤外分光吸収スペクトルと液体水($\text{H}_2\text{O})_\infty$ の赤外分光吸収スペクトルと比較することによって確認した報告[5, 6]に符合していると考えられる。これらを報

Fig. 5 Relationship between PEG ratio and water swelling in a various PU films.

Fig. 6 Schematic models of (a) low content of PEG and (b) content of PEG in soft segment [5].

告した際、PEG比率に応じたセグメントポリウレタンの凝集構造として推察されたモデル図をFig. 6に示す。

3.3 キャストフィルムの強伸度曲線

引張試験によって得られた応力-ひずみ曲線をFig. 7に示した。横軸は伸長比とした。ソフトセグメントにおけるPEG比率が増加するに伴って応力が小さくなり、伸長比は増加の傾向にあった。また、染色前後のキャストフィルムにおける強度変化については、100%伸長時の応力で5~15%程度、フィルム破断時の応力で15~40%程度、フィルム伸度で5~20%程度の低下を染色後のキャストフィルムに確認した。Fig. 8に、サンプル1、サンプル3、サンプル6のキャストフィルムについての結果を示す。グラフから、サンプル1に比して、PEG比率が高く染着量が増加したサンプル3、サンプル6のキャストフィルムについては、フィルム破断時における強度低下が著しいことを読み取れる。また、染色と同時にを行った浴比が1:200で調製された水浴におけるブランクとしての加熱試験では、キャストフィルムの強度低下はほとんど確認できなかった。このことから、酸性染料がセグメントポリウレタンに染着することで、セグメントポリウレタンのハードセグメントにおける水素結合濃度が低下し、その結果、未染色キャストフィルムに対比し、セグメントポリウレタン自体のハードセグメントにおける凝集性と、ソフトセグメントの拘束性が低下し、キャストフィルム自体の強度が低下した可能性を示唆していると考えることができる。

なお、CI Acid Red 37およびCI Acid Red 114の両染料の染着量が著しく異なるにもかかわらず、物性の変化にほとんど差が認められなかった。CI Acid Red 114においては、セグメントポリウレタン自体の凝集構造に影響を与える染着に加え、それ以外の機構での染着が生じており、その寄与が大きい可能性が示唆される。

Fig. 7 Stress-strain curves of sample 1 to 6.

Fig. 8 Stress-strain curves of before and after dyed PU films of sample 1, 3, 6.

4. 結 言

これらのことから、PTMGとPEGの組成比を変化させたソフトセグメントから作られたセグメントポリウレタンの染色では、ソフトセグメントにおけるPEG比率が増加するにしたがって、ハードセグメントの水素結合濃度が低くなり、その結果、セグメントポリウレタン自体のハードセグメントにおける凝集性が低下することから、同時にソフトセグメントの拘束性も低下し、また、PEGによる親水性が増すことから、染料水溶液がより積極的に多く分子内に入り込み、いずれの染料の吸収もPEG比率の増加とともに増大したと考える事ができた。

また、染色前後のキャストフィルムの比較において確認できたフィルム強度差からは、染色することにより、セグメントポリウレタンのハードセグメントにおける水素結合濃度が低下し、セグメントポリウレタン自体のハードセグメントにおける凝集性と、ソフトセグメントの拘束性が低下したと考えることができ、酸性染料がセグメントポリウレタンに吸着した際には、セグメントポリウレタンのハードセグメントと何らかの結合を持って染着している可能性を示唆していると考えることができた。

さらに、今回使用した2種の酸性染料において、一方の染料がよく染着し、他方は染着できないというセグメントポリウレタンフィルムへの染着量に差異が発生したことについて、セグメントポリウレタンの親水性は染料の内部浸透には寄与しているが、染着には寄与しないことを意味していると考えられる。この差異には疎水性相互作用の寄与が大きく、フェニル基で構成される疎水基を中心に、CI Acid Red 114が、CI Acid Red 37よりも染料自体の分子量で1.6倍程度大きいことから、疎水性相互作用が強く働き、セグメントポリウレタンに対するファン・デル・ワールス力での染着への寄与が大

きくなった。あるいは、CI Acid Red 114で確認した染浴中に添加したギ酸により水溶性が低下した染料分子が、セグメントポリウレタンの疎水基により多く染着したと考える事もでき、その結果、CI Acid Red 37に比して、CI Acid Red 114の染着量がより多くなったと考える事ができた。

5. 謝 辞

本研究の一部は、名古屋女子大学特別研究助成費による研究として成された。

References

- [1] Kuraray Co., Ltd (1989) Leather-mode Sheetlike Material Having High Durability, Jpn. Tokkyo Koho, Japanese patent 153234
- [2] Kuraray Co., Ltd (1989) Leather-mode Sheetlike Material Having Durability, Jpn. Tokkyo Koho, Japanese patent 153235
- [3] Kuraray Co., Ltd (2000) Polyurethane and Leather-like, Jpn. Tokkyo Koho, Japanese patent 3128373
- [4] Yoshihara N, Ishihara H, Yamada T (2002) J Text Mach Soc Japan (predecessor journal of J Text Eng), **55**, T27–T32
- [5] Shibaya M, Dobashi H, Suzuki Y, Ishihara H, Enomoto M, Yoshihara N, Kotani T (2005) J Text Mach Soc Japan (predecessor journal of J Text Eng), **58**, T115–T122
- [6] Shibaya M, Suzuki Y, Doro M, Ishihara H, Yoshihara N, Enomoto M (2006) J Polym Sci Part B: Polym Phy, **44**, 573–583
- [7] Seni・Koubunshikinoukakou dai120iinkai (2004) “Sensyokukinoukakouyouron”, p88, Shikisensya, Osaka