

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

懸掛染料水性高分子之架橋反應探討

計畫編號：NSC 89-2216-E-032-011

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：陳幹男

執行機構：淡江大學

一、中文摘要

染料在水相中的溶解性或者是分散性，會影響到染料在織品染整過程中的展色性，但是溶解性良好的染料雖然有不錯的展色性，卻會產生耐洗性不佳的現象，造成魚與熊掌無法兼得。所以本論文以水性高分子材料與染料分子結合為出發點，因為水性高分子材料的反應官能基，例如異氰酸酯或是環氧基與染料中的胺基進行加成反應，使得染料分子成為水性高分子中的一部份。

此種含有染料之水性高分子，除了具有良好的水分散性或溶解性之外，相對的也會增加這種懸掛染料型的水性高分子之安定性及展色性。故無論是應用在染整或是墨水書寫上，均相當簡易及方便。可是原來之高分子材料其高親水性之性質，將會使得此懸掛染料型高分子材料之堅牢度與耐洗性受到挑戰。

故將常溫架橋劑應用在此懸掛染料高分子之架橋反應，此懸掛染料之親水性樹脂再乾燥後形成架橋之耐水性樹脂。使得此分散性良好之含染料的水性高分子材料變成具有高堅牢度和高耐洗性的懸掛染料型之高分子。

Abstract

The color extension of dye on textile finishing depends on its dispersion and solubility. In contrast, the durability and wash resistance decreases as its hydrophilic character increases.

The stabilization of dye by polymer anchoring is the main theme of this proposal. The reaction between amino group of dye and the NCO-terminated PU epoxy-terminated anionomer. Those resulted in a dye chemical bonded on polymeric material, which is water soluble or water dispersible. This dye bonded oligomer will be cured by an aziridiny curing agent on it dyeing finishing and drying process. We would like to extend the previous results to the curing of this dye bonded polymer, in order to apply its solubility on dye finishing and change its solubility after drying. This hydrophilic dye is easy to process for dye finishing or ink application, and hydrophobic character increased after this special curing reaction on drying at ambient temperature. Those dye bonded polymers have the potential applications on dye finishing and ink. The physical properties (such as Gel Content, water uptake, alcohol swollen and etc.). The tensile strength and thermal properties (thermogravimetric analysis and dynamic mechanical analysis) of these Dye-Anchored PU Resin.

二、緣由與目的

通常在織品染整的過程，根據織品纖維材質之需求，選擇染料，溶媒和界面活性劑等相互配合組成，以適當的染整程序，將此染料溶液從染浴中移轉擴散至織品纖維中；

再依照染料之化學官能基與纖維化學結構和性質，會影響此染料在水中的溶解度或分散性，進而決定染料在織品中的展色性，大部分溶解性好的染料，其展色性相對的也會很好。可是具有展色性佳的染料，在染整過後，都會產生水洗色堅牢度降低的困擾。染料與纖維之間的結合，由離子作用力，凡得瓦力，氫鍵或共價鍵等力量之結合，在過去曾有論文發表，將染料與高分子材料反應，分別會產生水性和油性高分子材料，形成含染料的高分子材料，這是染料與高分子材料結合的例子，有利於染整之應用。因為如此，含有高分子鏈之染料，其分散性會隨著高分子的性質及與其他物質的相容性來決定，尤其高分子之親油性或親水性質會影響到此種含高分子之染料，因為高分子大分子量之加入和高分子的官能基或其極性之增加，在染整應用的時後，並不須要界面活性劑的協助，即能達到分散性良好的目的，使得此染料的展色性更佳。又因為染料化學結構的關係，使得此種染料分子與纖維之間的氫鍵，甚至於分子間凡得瓦力均會相對的提昇，因此它的耐洗度也會增加。可是高分子之親水性存在的事實，使得原來高分子親水的特性並沒有因為接上染料分子而消失不見。所以本論文之構想，是想將此具有高分子之染料透過架橋反應能進一步改良耐水性質，如此，將會使其的應用更為寬廣。

三、實驗

本論文分成二個部分，第一部分探討的是染料和 PU 預聚物在水性化下添加架橋劑之架橋反應，而且架橋劑之添加分成(1)單獨添加 CX-100 之架橋劑；(2)同時加入 CX-100 以及 Glutaric dialdehyde；第二部分是將染料和 GMA 單體反應並與光硬化型 PU 樹脂進行紫外光架橋反應。

(一) 含染料水性 PU 樹脂之薄膜製備

1. 單獨添加 CX-100 之架橋劑

取 30g Polyurethane prepolymer 置於 250ml 燒杯中，並加入 30ml 的丙酮，攪拌均勻後，倒入 250ml 的三頸瓶中。再取 0.024g 的 Dye 溶於 20ml 的丙酮中，倒入 addition funnel 中，並將 addition funnel 的開關閥打開，使染料溶液緩慢的滴入 polyurethan prepolymer 中，並利用機械攪拌約一小時後，加 T-12 當作催化劑，再繼續攪拌 30 分鐘後，加入 1ml 的 TEA，進行水性化，此步驟須再攪拌 30 分鐘，接著緩慢加入 50ml 的去離子水後，再加入 1% 的 CX-100 當作架橋劑，繼續攪拌 30 分鐘，直至均勻後，適量倒在玻璃板上，在常溫下靜置陰乾成膜，形成各種所需大小厚度的薄膜，置於 50 的烘箱中，烘乾直到恆重為止，則可以取出做各種物理及機械的測試。

2. 同時加入 CX-100 以及 Glutaric Dialdehyde 之架橋劑

原先只加入 CX-100 是因為其帶有的次乙亞胺官能基，可以和水性 PU 上的羧酸基反應，形成架橋。但是怕其架橋密度不夠，故又再添加 Glutaric Dialdehyde，因為其具有雙醛的官能基，可以和染料上面或水性 PU 上面未反應完全的—NH₂ 官能基進行反應，形成更緊密的架橋結構。

此薄膜的製備和上述 1. 一樣，不同的只是在最後添加架橋劑時，同時加入 CX-100 以及 Glutaric Dialdehyde。

(二) 懸掛染料水性環氧樹脂之製備

取環氧樹脂 904，50 克，琥珀酸酐 12 克，甲基異丁基酮 (methyl isobutyl ketone) 50 毫升一併放入 500 毫升之三頸瓶，並添加 T-12(二丁錫二辛酸鹽) 2 滴為催化劑，以加熱包加熱至迴流 (~ 120)，持續加熱

攪拌 18 小時，即得環氧樹脂半酯化的產物。將冷卻的產物加水攪拌 20 分鐘，並加入少量 THF(Tetrahydrofuran)，洗去未反應之琥珀酸酐，所得之有機層以真空乾燥將溶劑除去，再以少量的丙酮溶解後加入三乙胺中和，緩慢滴入裝有 45 毫升去離子水的燒杯並攪拌分散；取水性染料(C.I.Acid blue 62) 0.03 克(水性環氧樹脂與染料莫耳數比 200 : 1 的情況下)以去離子水溶解並用等壓漏斗滴入水性環氧樹脂分散液中，持續攪拌一個小時即形成藍色半透明固含量約 23%之懸掛染料水性環氧樹脂。

四、結果與討論

含染料之水性 PU 樹脂系列

本論文是想針對含染料之高分子進行一些探討。先是利用具有 -NH₂ 官能基的染料，讓其和 PU 預聚物上之 -NCO 官能基進行反應，接著將其水性化後，加入架橋劑，使其產生含染料之水性 PU 樹脂。原先架橋劑只添加 CX-100，希望其三元次乙亞胺可以跟水性 PU 上的羧酸基形成架橋反應，可是從其膠含量下降以及一些物理性質並不如預期的好，而且因為架橋密度不夠，所以未反應的染料分子容易被溶劑給洗出來，如此會造成色牢度不佳；於是在添加 CX-100 架橋劑的同時又再加入 Glutaric Dialdehyde 架橋劑進行改良，希望 Glutaric Dialdehyde 架橋劑上的雙醛官能基除了可以跟水性 PU 上的 -NH₂ 官能基作用，藉此形成更長的高分子鏈，進而增加高分子薄膜的密度之外，更可以和未反應的染料上的 -NH₂ 官能基相互作用，使染料更可以緊緊的繫在 PU 樹脂的網狀結構之中。

物理性質方面

只添加 CX100 架橋劑方面，其膠含量減少，是因為架橋密度不夠，所以一些未反應

的小分子染料被萃取出，而且其吸水性以及吸溶劑性都是增加，可是當同時添加 CX-100 及 Glutaric Dialdehyde 架橋劑後，膠含量明顯提升，證明架橋密度提升。還有其吸水性 / 損失率，吸溶劑性 / 損失率都比只添加 CX-100 架橋劑時的物理性質為佳。

機械及熱性質

隨著同時添加 CX-100 及 Glutaric Dialdehyde 架橋劑，抗張強度會增加；而在熱安定性方面，也有助於提升薄膜的熱穩定性及抗氧化裂解的能力。就整體而言，同時添加 CX-100 及 Glutaric Dialdehyde 架橋劑有助於含染料之水性 PU 樹脂的物理、機械及熱性質。

含染料之環氧樹脂樹脂系列

本論文的另一部份，是想將染料懸掛在不同高分子結構之中，於是出現染料的 -NH₂ 官能基和環氧樹脂單體中的環氧基反應，進而討論其物理、機械及熱性質。

物理性質方面：

在膠含量方面，添加染料後的膠含量皆高於環氧樹脂未添加任何染料時的膠含量，因為染料的 -NH₂ 官能基會和環氧樹脂的環氧基進行開環的動作，然後再藉由加入架橋劑，彼此產生架橋，藉此以提高此高分子薄膜的分子量，所以膠含量隨之提升。而染料隨比例之增加對於膠含量並沒有明顯的幫助，是因為染料增加的量不多，所以造成的影響並不會很大。至於吸水性 / 損失率及吸溶劑性 / 損失率皆比未添加染料的環氧樹脂還要好。

機械及熱性質

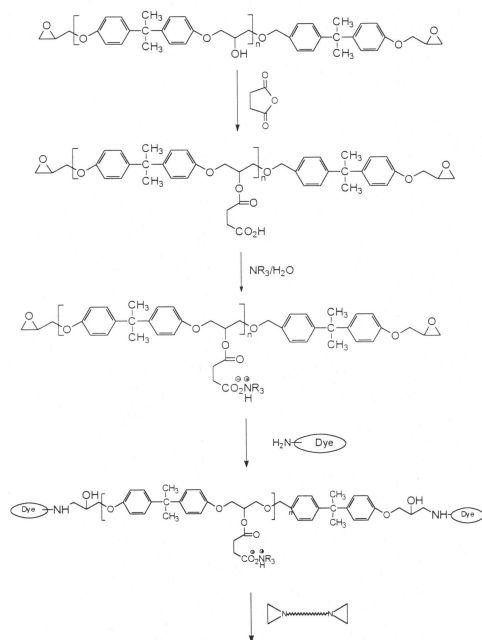
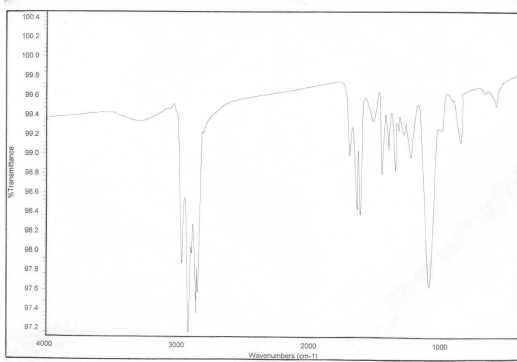
含染料之環氧樹脂的抗張強度和未添加染料的環氧樹脂相比較，是稍微提高，不過幅度不大。至於熱性質也是小幅度的提升。整體而言，含染料之環氧樹脂生成的高分子

膜其物理性質及機械和熱性質皆有小改善。

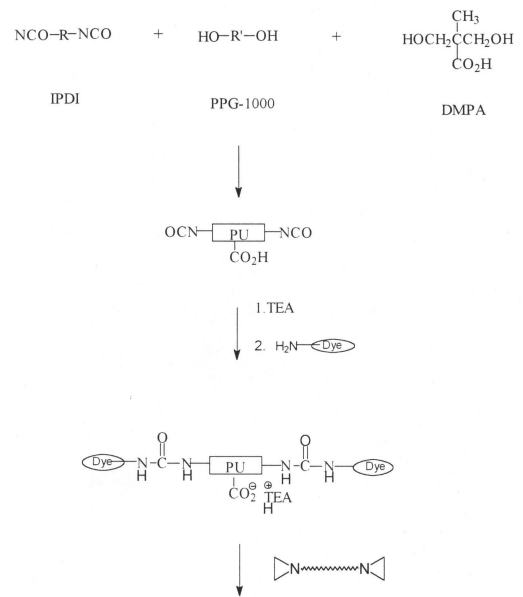
伍、參考文獻

1. J.W. Rosthauser and K. Nachtakamp, J. Coatings Fabrics, 16, 39 (1986)
2. D. Dieterich, Prog. Org. Coatings, 9, 281 (1981)
3. D. Carpenter, U. S. Pat. 4, 278, 578 (1981)
4. A. A. Wolfrey, U.S. Pat. 4, 301, 053 (1981)
5. G. R. Wat chko, U. S. Pat. 4, 380, 596 (1983)
6. C. D. Dudgeon and M. R. Winstead, U. S. Pat. 4, 493, 912 (1985)
7. E. G. Shur, Americal Paint Journal, Sep. 4 (1972)

六、圖表



Cross-linked Dye-Bonded Aqueous-based Epoxy Resin



Cross-linked Dye-Bonded Aqueous-based PU Resin

