

可架橋式高分子型染料之應用開發研究

計劃編號:NSC90-2216-E-32-4

作者: 黃清澤 陳幹男*

淡江大學化學研究所

Abstract

Color strength and color fastness on fabric dyeing are not compatible each other by using the conventional dyes. This proposal is aiming at the improvement of this dyeing deficiency. The amino-containing water- or solvent-soluble dyes in red, blue and yellow colors will be selected, respectively. These amino dyes react with isocyanate and epoxy group of aqueous-based polymers (PU and epoxy resin) and formed water-soluble or dispersible polymeric dyes, respectively. The excellent appearance of this color strength on dyeing by these polymeric dyes is expected. However, their color fastness only can be improved by a cross-linking reaction. We would like to extend our last year research project on "Cross-linking reaction of dye-bonded aqueous-based polymers" and apply our experience on ambient temperature curing reaction and polymer hybridization on this proposal. We are going to evaluate the performance properties of these polymeric dyes, such as the spectroscopic data of dyes before and after the reaction. And try to evaluate the color strength and color fastness on dyeing cotton or polyester/cotton (T/C) blend fabrics by computer color matching. Also we would like to try print ink as a possible potential applications.

一、中文摘要

傳統染料在布匹之展色性和色牢度兩者無法兼顧。本計畫擬以水性高分子中之反應官能基如異氰酸酯或環氧基等分別與油溶性或水溶性之紅、黃、藍等三原色且具有胺基之染料進行加成反應，成為水性高分子型染料，具有良好之水分散性或溶解性，提高展色性，將以常溫架橋劑進行水性高分子型染料之架橋反應，改善它的色牢度。本實驗室曾有水性混成樹脂之經驗，本計畫擬延伸"懸掛染料水性高分子之架橋反應探討"，將常溫架橋劑應用在此水性高分子型染料之架橋反應，分別形成可架橋式混成水性高分子型染料；此水性高分子型染料可依三原色之不同比例調配顏色，經乾燥後形成各種架橋之水性高分子型染料，使得此展色性良好之高分子型染料變成具高色牢度，擬將在計畫中探討高分子型染料反應前後和混成高分子型染料之光譜變化(顏色變化)及各種混成水性高分子型染料性質，並將應用在棉布或聚酯/棉(T/C)混紡布之染色等探討，以電腦比色儀探討此水性高分子型染料之展色性和色牢度；並嘗試印刷油墨等可能應用潛力之方向。

二、簡介

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，再以適當的染整程序，將此染料溶液從染浴中移轉擴散至織品纖維中；依染料之化學官能基與纖維化學結構適當搭配，可能產生物理或化學之結合。又因染料之結構和性質，所引伸在水中此染料之溶解度或分散性，決定染料在織品之展色性，溶解性佳之染料其展色性相對的很好。可是此種展色性佳之染料所，卻造成此種染整不乏水洗色牢度降低的困擾。染料與纖維間之結合，由離子作用力，凡得瓦力，氫鍵，或其價鍵等力量之結合。學術和技術文獻在染料之研究非常的多，可是染料經高分子的改質，在過去卻只有相當稀少，目前只有我國趙鼎揚和汪輝雄兩位教授曾發表有關將染料與高分子以化學鍵結的論文，它們分別以染料與高分子材料進行化學反應，也分別產生含染料之油性和水性高分子材料，這是少數染料與高分子材料結合的例子，染料高分子化確實有利於染整之應用，因為如此含有高分子鏈之染料，其分散性隨著高分子性質及與其他物質之相容性而改變，同時因高分子之引入使染料的分子量增加亦可增加染料與纖維之凡得瓦力，氫鍵等力量，因此染料之色牢度也隨之增加，尤其高分子部份之親油性或親水性質影響到此種含高分子之染料之應

用，並決定到它的用途和範圍。目前這兩篇文獻中所提之此種含高分子之染料，因高分子大分子量之加入和高分子官能基或極性之增加，在染整之應用時，無須界面活性劑之協助，其分散性良好，使得此染料之展色性更好，又因染料化學結構和分子量之關係，使得此種染料分子與纖維之氫鍵，甚至於分子間凡得瓦力均相對的增加，可是高分子之親水基的存在，使得原來高分子親水之特性並未因接染料而消失，它的和展色性和色牢度雖然有所改善，卻未完全發揮，尤其是在棉織品或天然纖維或棉/聚酯等混紡織品的染色的改進。本研究室在過去曾投入水性樹脂之架橋研究並有多篇論文發表和多項專利申請。最近本研究室也有若干研究結果可延伸此項染料之改質和應用，如染整，新型水性油墨等用途。

本研究室在近幾年從事水性樹脂和混成樹脂等製備和架橋反應研究並已有多篇論文和專利發表。最近所合成之polyaziridine 架橋劑在水性PU和水性環氧樹脂之架橋應用，尤其在水性混成樹脂的架橋，使得水性樹脂之應用性質更加多元化，因為水性樹脂之親水性改善，物理和機械性質，以及熱性質也可隨架橋密度的調整而改良。過去幾年本研究室以分子設計角度將水性樹脂功能化，具有反應性之官能基分別以化學鍵結方式反應在安定之水性樹脂上，使水性樹脂分別具有阻燃，防蝕，抗菌，金屬離子萃取，高分子型染料等特殊功能之應用，這些是最近本研究室著力於研究提昇水性樹脂應用之附加價值，也有若干研究結果提出專利申請，本計畫係延伸懸掛染料水性高分子之架橋反應改質，不僅嘗試將本計畫之高分子型染料應用到棉織品和聚酯/棉混紡織品之染色，並將探討新型水性油墨等潛在用途。

三、實驗

(一)架橋型含染料水性PU樹脂製備

取30g PU 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，並將染料溶液緩慢的滴入 pu 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°C 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。

(二)架橋型含染料水性環氧樹脂製備

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°C)，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。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°C 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。

(三)架橋型含染料混成樹脂之製備

承前面兩部分實驗，取未添加架橋劑前之等量含染料水性PU及水性環氧樹脂，一並放入圓底瓶中，加入1% 的CX-100 當作架橋劑，繼續攪拌30分鐘，即得架橋型含染料混成樹脂。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°C 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。

四、結果與討論

架橋型含染料水性 PU 樹脂系列

物理性質方面

由於水性 pu 樹脂主鏈上含有羧酸官能基，因此利用 CX-100 上含有雙次乙亞胺，可個別與不同主練反應形成架橋。經測試後證明，添加 CX-100 架橋劑後，膠含量明顯提升，表示架橋密度提升。還有其吸水性／損失率，吸溶劑性／損失率都比未添加 CX-100 架橋劑時的物理性質為佳。

機械及熱性質

隨著添加 CX-100 架橋劑比例，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，添加 CX-100 架橋劑有助於含染料之水性 PU 樹脂的物理、機械及熱性質。

架橋型含染料水性環氧樹脂系列

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，因為染料的一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。但添加架橋劑後，機械及熱性質直接大幅上升，顯示架橋明顯。

架橋型含染料混成樹脂系列

混成樹脂的各項性質如同所預測，界於兩種單獨樹脂之間，但由於環氧樹脂之剛硬性強，乾燥後形成脆裂的情形，因此在加入水性 pu 做成混成樹脂後，借由 pu 的柔軟性，可改善這項缺點，可謂是截長補短。

伍、參考文獻

1. J. J. Lee, R. M. Shieh, H. H. Chang and D. Y. Chao
On the Study of a PV Fast Maroon HFM Pigment Based Polyurethane Ionomer
J. Appl. Polym. Sci., 60, 2265(1996)
2. G. -N. Chen and K. -N. Chen
Hybridization from Aqueous-based Polyurethane and Glycidyl Methacrylate Copolymer
J. Appl. Polym. Sci. 71, 903(1999)
3. C. -H. Shao, T. -Z. Wang, G. -N. Chen, and K. -N. Chen
Curing Behavior of Aqueous-Based Polyurethane with Dual-Functional Curing Agent
J. Polym. Res. 7, 41(2000)
4. W. -K. Huang, J. -T. Yeh, K. -N. Chen
Curing of Flame Restarded PU Coating with UV-Reactive Phosphazene System
J. Appl. Polym. Sci., in press(2001)
5. H. -Z. Ling, K. -N. Chen, J. Z. Lai, Y. -S. Lin,
Uretdione Derivative, Curable Resin Composition Comprising the Same, and Process for Producing the Same
U. S. Patent 6,077,960(2000)

六、圖表

