

## 反應型染料於聚胺酯之特性研究

### Study on characterization of reactive dyes used in polyurethane

施文昌<sup>1</sup>、羅仲勛<sup>1a</sup>、蘇榮基<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 國立勤益科技大學化工與材料工程系

<sup>1a</sup>E-mail: karl12201829@hotmail.com

<sup>2</sup> 國立勤益科技大學 體育室

#### 摘要

本研究利用脂肪族異氰酸酯單體(H<sub>12</sub>MDI)及聚多元醇參與反應以製備末端含有 NCO 官能基之預聚合物(A)，然後再與(B-組成物)及反應型染料進行反應。本研究的(B-組成物)將包括 a. 鏈延長劑 b. 有機金屬觸媒等來製備熱固型聚胺酯試樣進行測試及作一系列的物性、色彩探討與比較。本研究分為兩階段，第一階段，前段導入反應型染料、異氰酸酸酯、聚多元醇合成為預聚合物(A)，再與(B-組成物)反應製備成聚胺酯試樣。第二階段，後段導入反應型染料、預聚合物(A)、(B-組成物)反應製備聚胺酯試樣。

研究結果顯示，後段導入製備可提高聚胺酯彈性體機械性質；色差部分，反應型染料與聚胺酯彈性體合成製備，因染料分子結構不同都會造成褪色的差異，製備有色聚胺酯彈性體，偶氮類染料比蒽醌類染料較不易褪色；色牢度部分，酯類與醚類彈性體，色移行級數皆可達到 4~5 級，表示異氰酸酯基團與反應型染料產生很好的鍵結與反應。

**關鍵字詞：**聚胺酯、反應型染料、總色差值

#### Abstract

In this study, the aliphatic isocyanate monomer (H<sub>12</sub>MDI) and polyol react to prepare a terminal containing NCO functional groups of the pre-polymer (A), and then reacted with B-component as well as reactive dyes. This study is divided into two stages, the first stage, and the reactive dye with the H<sub>12</sub>MDI and polyol synthesis to prepolymer (we call front-end processing). The second stage, the chain extender、polyol and catalyst with the reactive dye mix to B-component (we call back-end processing).

The research result indicated that the back-end processing can be improved the mechanical properties of the PU elastomer. Regarding with the yellowing resistance test, whether the reaction type is front-end or back-end processing, these reactive dye will cause PU elastomeric discoloration, which may be attributed to the azo dye is less liable to fade than the anthraquinone dyes. As for color fastness test that these PU elastomer can reach level 4-5 in color migration tested, which show NCO group and reactive dye have a good bonding and reaction.

**Key word:** polyurethane、reactive dye、 $\Delta E$

## 1. 前言

反應型染料色譜齊全、色澤鮮豔、操作方便等優點，然而反應型染料的固色率不高、使用及儲藏時產生色變、褪色、色移等現象。聚胺酯材料則擁有多樣化與優異之物理特性，廣泛應用於日常生活範圍與工業領域等。聚胺酯材料通常需加入不同的色料或色膏以滿足產品或客戶的需求。色料或色膏一般為無機金屬氧化物，摻入可塑劑或溶劑以形成適當黏性的流體或固體，因此容易導入不符合環保法規的有毒物質，為此本研究希望將反應型染料以不同的形式導入及參與聚胺酯材料的反應，以取代現行的色料/色膏並改善色膏在加工使用上的缺點或限制。<sup>[1]</sup>

本研究利用兩種不同的反應型染料加入以探討並比較不同顏色、不同含量下的染料對產品的反應性、物性、色牢度與老化性等造成的影響並做詳細的分析與比較。反應型染料應用在聚胺酯材料製備的方式包括有二種，第一種為前段導入製備聚酯型與聚醚型 CPU 材料；第二種為後段導入製備聚酯型與聚醚型 CPU 材料，在合成過程中以不同方式導入反應型染料並製備帶有顏色的聚胺酯材料，期望藉此找出反應型染料在 PU 成品上具有高持久性、高穩定特性的最適化加工方法。

## 2. 實驗

### 2.1 實驗藥品

1. 4,4-Disyclohexylmethane diisocyanat (H<sub>12</sub>MDI)，Bayer company。
2. PTMEG-1000，三菱化學。
3. Polyester-1000，長興化工。
4. Tri-700(A1071)，Bayer company。
5. 汞觸媒，Thor Especialidades, S.A.。
6. Reaction dye(紅、藍)，永光化學。
7. Reaction dye(紅、藍)，Milliken。

### 2.2 實驗儀器

1. 熱風循環烘箱，CDV-542，正興儀器。
2. 比重測試儀，MIRAGE SD-120L，研精工業株

式會社。

3. 硬度計(Shore A)，HD-103N，上島製造所。
4. 拉力試驗機，CY-6040A8，駿諺精機。
5. 電腦測色儀，Color-Eye 7000A，X-rite。
6. 紫外光耐候試驗機(QUV)，高鐵檢測儀器公司。
7. 耐汗試驗器，GT-7023-AATCC，高鐵科技股份有限公司。

### 2.3 實驗步驟

(一)PU 彈性體之製備：

1. 預聚體之合成(前段導入)：

先將聚多元醇加熱除水後再加入異氰酸酯單體及反應型染料秤取固定比例置入反應器內，並將溫度升高至 75-80°C 之間維持 2 小時，加熱攪拌並且轉速維持在 20-30rpm，最後量測預聚合物之 NCO 含量，約為 NCO%=21%

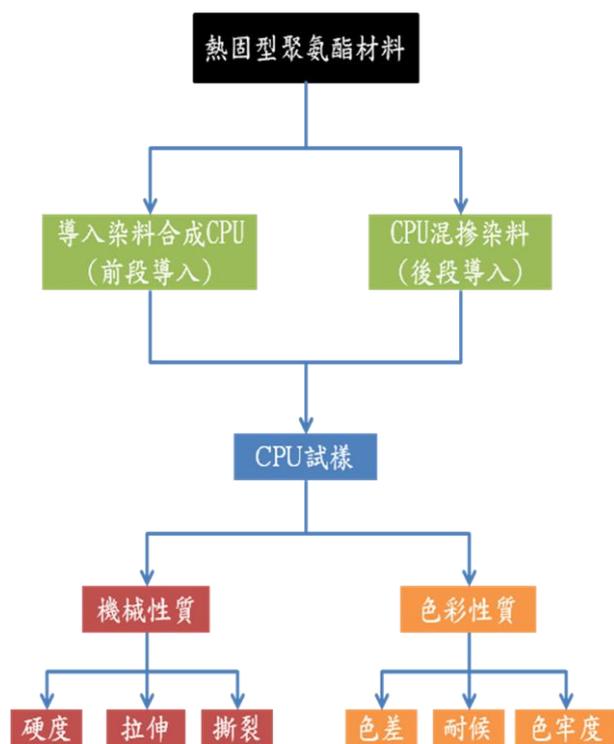
2. 預聚體之合成(後段導入)：

後段導入製備預聚體，步驟中未添加反應型染料，其餘步驟與前段導入製備相同。

(二) 聚胺酯材料試樣製備：

試樣的製備分為兩部分，第一部分，由前段導入製備出來的預聚合物與擴鏈劑計算當量比後秤取所需的用量，放入一 PP 杯內，加入 0.2wt% 汞觸媒後，並以攪拌機慢速攪拌均勻混合後，以真空抽氣脫泡，迅速倒入模具內並放入 100°C 烘箱使其後硬化。第二部分，將先前以後段導入製備出來的預聚合物與擴鏈劑計算當量比後秤取所需的用量，倒入一 PP 杯中，再加入固定比例的反應型染料，並滴入 0.2wt% 汞觸媒後，並以攪拌機慢速攪拌均勻混合後，以真空抽氣脫泡，迅速倒入模具內並放入 100°C 烘箱使其後硬化。

### (三) 實驗流程：



實驗流程圖

### (四) 測試方法：

#### 1. 機械性質-拉伸模式測試(Tensile strength)：

根據 ASTM D3574-test E 之測試方法，將試樣截取標準拉伸測試試樣後，以 500mm/min 的速率進行測試，可得到抗張強度、模數以及伸長率。

#### 2. 硬度測試(Hardness)：

根據 ASTM D2240 之測試方法，在恆定 25°C 環境下，將試片置於大理石板上，緩慢的將硬度計與樣品接觸，立刻讀取硬度值，分別讀取 3 個不同點之硬度值再取其平均值。

#### 3. 紫外光耐候試驗(QUV)：

測試的條件在 50°C 下，連續照射 24 小時，使用的燈管為 UVA340(波長範圍:295~365nm)，總照射時間為 192 小時，模擬聚胺酯試樣在外在條件下，試樣的色差程度。

#### 4. 色差試驗：

根據 ASTM D 7133-2005 之測試方法，用電腦測色儀進行測定，由 D65 光源照射試樣，光源透過積分球的反射至接收器經由電腦分析，得出

結果。本研究的色差公式選擇 CMC 色差公式，可得到總色差值( $\Delta E$ )、明度差( $\Delta L$ )、色度差( $\Delta C$ )、色相差( $\Delta H$ )，根據( $\Delta E$ )換算成色差級數，分為 1~5 級，5 表示無變色，1 表示嚴重變色。

#### 5. 色移行試驗：

根據 ASTM D 2322 之測試方法，將試片貼合白色軟質 PVC 膜，用耐汗測試儀將試樣以荷重 4.5kg 重壓，放置於 50°C 烘箱 16 小時，觀察白色 PVC 膜移行的現象，分為 1~5 級，5 表示不移色，1 表示嚴重移色。

## 3. 結果與討論

### 3.1 不同加工方法製備彈性體試樣之機械性質

為瞭解反應型染料以不同方式添加於聚胺酯彈性體的物性影響，本研究利用拉力試驗機來探討彈性體的性能。從表一得知，前段導入藍色(E-Ba)、(M-Ba)、紅色(E-Ra)、(M-Ra)染料製備酯類彈性體，抗張強度明顯下降，由於聚酯多元醇鍵結強度大，反應型染料分子基團鍵結強度小而且較多側鏈，導致前段導入製備的彈性體拉伸強度及伸長率下降。而表二顯示，醃類彈性體在前段及後段導入反應型染料，因為聚醃多元醇鍵結強度較小，故反應型染料導入製備彈性體，抗張強度差異較小。

### 3.2 $\Delta E$ 色差分析

藉由電腦測色儀測試未曝曬紫外光及已曝曬紫外光的彈性體作一系列色差分析比較。<sup>[2-3]</sup>由表三、表四得知，前段及後段導入製備聚胺酯彈性體中，紅色(R)比藍色(B)有較低的  $\Delta E$  值，表示色差較小，因為反應型染料與預聚合物反應，不同結構的染料分子鍵結於預聚合物中，影響染料的光褪色。藍色(B)與紅色(R)比較，可以看出無論是 E-type 或 M-type，因為紅色與藍色反應型染料的分子結構不同<sup>[4-5]</sup>，發現得知，反應型染料與聚胺酯彈性體合成後，偶氮類染料比醃類染料較不易褪色。

### 3.3 色移行分析

色牢度測試結果，由表五表示反應型染料與彈性體材料的前段導入及後段導入反應後，色移行級數皆可達 4.5 級以上，結果表示反應型染料與聚胺酯彈性體製備出有色彈性體不會使反應型染料因滲出而沾染物質或材質表面。

### 4. 結論

前段與後段添加反應型染料，因為前段導入的製備，聚酯多元醇鍵結強度大，反應型染料分子基團鍵結強度弱且多側鏈，導致拉伸強度下降；聚醚多元醇因鍵結強度較小，添加反應型染料製備彈性體，拉伸強度差異小。色差部分，反應型染料與聚胺酯彈性體合成後，不同分子結構的染料造成不同色差程度，偶氮類染料比蒽醌類染料較不易褪色。色牢度部分，酯類與醚類彈性體，前段和後段導入染料，色移行級數皆可達到 4~5 級。

### 5. 參考文獻

- 1.趙雅琴，魏玉娟，"染料化學基礎"，中國紡織出版社，2006.6。
- 2.何瑾馨，"染料化學"，中國紡織出版社，2009。
- 3.童鼎鈞，"觀測參數對色差知覺之影響—以 ABS 塑膠材料為例"，國立成功大學，工業設計研究所，碩士論文，2001。
- 4.Thongchai Panswad、Worrawit Luangdilok，"Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions"，Wat. Res. Vol. 34, No. 17, pp 4177- 4184, 2000。
- 5.A. V1'g, P. Bako, A. Rockenbauer" Light-induced free radicals in crown ether-reactive dyeing systems"，Elsever Vol 85, Issues 3, pp 1059-1064, 2004。

表一、酯類彈性體機械性質

CPU	抗拉強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸長率 (%)	撕裂強度 (kgf/cm)
BG	92	117	28.1
E-Ba	42	80	24.2
M-Ba	65	99	28.1
E-Ra	73	100	27.6
M-Ra	48	85	24.1
E-Bb	98	124	26.5
M-Bb	102	139	25.7
E-Rb	98	125	26.5
M-Rb	98	114	28.7

Ba=前段加入 Bb=後段加入

表二、醚類彈性體機械性質

CPU	抗拉強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	伸長率 (%)	撕裂強度 (kgf/cm)
BG	64	85	20.2
E-Ba	69	105	24.4
M-Ba	82	110	26.8
E-Ra	51	81	33.1
M-Ra	50	63	31.9
E-Bb	63	93	15.6
M-Bb	57	84	19.9
E-Rb	60	91	13.8
M-Rb	64	95	22.7

表三、醚類彈性體 ΔE 色差級數表

CPU-醚	ΔE	級數
BG	1.06	4.5
E-Ba	17.8	1
M-Ba	12.6	1.5
E-Ra	0.47	4.5
M-Ra	0.5	4.5
E-Bb	13.3	1
M-Bb	16.3	1
E-Rb	5.9	2
M-Rb	2.6	3

表四、酯類彈性體  $\Delta E$  色差級數表

CPU-酯	$\Delta E$	級數
BG	0.6	4.5
E-Ba	19.2	1
M-Ba	13.9	1
E-Ra	6.7	1.5
M-Ra	2.4	3.5
E-Bb	11	1
M-Bb	6.3	2
E-Rb	7.8	1.5
M-Rb	2.9	3

表五、彈性體色移行級數表

CPU-醚	級數	CPU-酯	級數
BG	5	BG	5
E-Ba	4.5	E-Ba	4.5
M-Ba	4.5	M-Ba	5
E-Ra	4.5	E-Ra	5
M-Ra	4.5	M-Ra	5
E-Bb	5	E-Bb	4.5
M-Bb	5	M-Bb	4.5
E-Rb	5	E-Rb	5
M-Rb	5	M-Rb	4.5