

Structure and Properties of Segmented Poly (urethane-urea) Elastic Fibers

Part 4: Improvement of Dye-Affinity Using Tertiary Nitrogen Compounds

YOSHIHARA Nori*, ISHIHARA Hideaki*, YAMADA Toshiro**

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

** Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kodatsuno 2-40-20, Kanazawa, Ishikawa, 920-8667 Japan

Received 12 March 2001; accepted for publication 28 January 2002

Abstract

In order to improve dye-affinity, four methods to introduce tertiary nitrogen groups into segmented poly (urethane-urea) elastic fibers were tested.

Introducing tertiary nitrogen group into terminal end groups did not provide a degree of dye adsorption that was sufficient to improve dye-affinity. The tertiary nitrogen group copolymerized in soft segments had the greatest effect on dye-affinity. In particular, copolymerization of polyester-diols synthesized from adipic acid and 2-methyl-2-(N, N'-dimethylaminomethyl)-1,3-propanediol (Abbreviated as NPM), with polytetramethyleneglycol (PTMG) provided the greatest increase in the the degree of dye adsorption. With an increase of the content of tertiary nitrogen, the degree of dye adsorption proportionally increased. Dye-affinity of SPUU was improved by copolymerization of as little as 10 parts of polyester-diol in the soft segments. Furthermore copolymerization of PTMG and polyester-diol in the soft segments improved elastic recovery at low temperatures.

Dye-affinity was also improved by copolymerization of NPM and propylenediamine in the hard segments. However the improvement was inferior to that obtained by copolymerization of the soft segments.

It is probable that dye molecules can be diffused more easily into regions containing soft segments than into those containing hard segments because of the crystalline structure of hard segments. Copolymerization of hard segments had a negative influence on instantaneous elastic recovery due to disordering of the physical cross-linking.

Key Words : Segmented Poly (urethane-urea); Dye-affinity; Tertiary nitrogen compound; Dye adsorption; Elastic recovery

セグメント化ポリウレタン-ウレア弾性繊維の構造と物性

(第4報) 第3級窒素化合物を用いた染色性の改良

葭原 法*, 石原英昭*, 山田敏郎**

1. 緒言

セグメント化ポリウレタン-ウレア (以下 SPUU と略す) 弾性繊維にとって染色性は重要な商品性能のひとつ

連絡先: *会員, 東洋紡績(株)総合研究所, 大津市堅田 2-1,

TEL: 077-571-0083, FAX: 077-571-0084

**非会員, 金沢大学工学部, 石川県金沢市小立野 2-40-20,

TEL: 076-234-4802, FAX: 076-234-4829

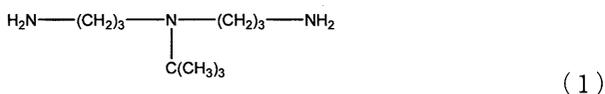
である。SPUU に第3級窒素化合物を導入すると酸性染料の染着が可能になり染色性は向上することは知られているが[1,2], 導入された染着座席の位置と染色性の関係やこの導入による物性への影響は十分明らかになっていない。染料が、SPUU 中に拡散して第3級窒素化合物に固定される過程は構造と密接に関係すると推察される。第3級窒素化合物は、ハードセグメント成分やソフトセグメントの成分として、また末端成分として共重合することによりSPUUの主鎖に導入される。ただし、第3級窒素化合物は、その触媒作用によりイソシアネートと活性水素の反応速度を著しく促進しSPUUの3次元化を伴うことがあるので、重合上の問題点から第3級窒素化合物の導入は制限を受ける。また第3級窒素は、これを含むポリマーをブレンドすることによっても導入される。これらの染色性の評価は、SPUUの構造を知る上でも興味のある課題である。

ここでは、第3級窒素化合物をハードセグメントやソフトセグメント或いは末端に共重合体として、またこれを含むポリマーをブレンドしてSPUUに導入した場合、この第3級窒素化合物の染色性や基本物性への影響について研究した結果を報告する。

2. 実験方法

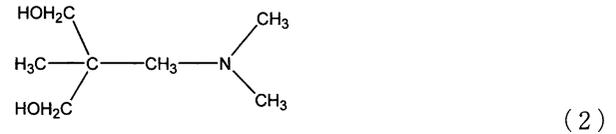
2.1 ハードセグメント共重合サンプル

分子量（以下 Mn と略す）2000のポリテトラメチレングリコール（以下 PTMG と略す）と4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下 MDI と略す）をモル比で1:2に混合後、80℃にて50分間反応してプレポリマーを得た。これをジメチルホルムアミド（以下 DMF と略す）を加えて20%溶液を得た。これを5~7℃に冷却した。次に、このプレポリマーのイソシアネート残基に対して30モル%を1, 2-プロピレンジアミン（以下 PDA と略す）による鎖延長反応後、7~40モル%のN,N-ビス(γ-アミノプロピル) t-ブチルアミン（以下 APBA と略す。化学式(1)）による鎖延長反応を行なった。残存するイソシアネート基をさらにPDAにより鎖延長した。この溶液粘度が約100Pa・sに達したところでモノエタノールアミンと無水酢酸にて末端停止をした。なお粘度変化から重合性や重合後の溶液の安定性を評価した。



また、PDAと2メチル, 2N,N'-ジメチルアミノメチル1, 3プロパンジオール（以下 NPM と略す。化学式(2)）の鎖延長剤の共重合の場合と、NPMとPDAを混合せずに、NPMによる鎖延長反応後PDAで鎖延長

したり、PDAによる鎖延長反応の中間にNPMを反応し、共重合プロセスによるゲル発生の差異を紡糸性から評価した。



2.2 ソフトセグメント共重合サンプル

NPMとアジピン酸を縮合反応して得られたMn1100のポリエステルジオール（以下 NPM-AA と略す）とPTMGを重量比で1.5/98.5, 3/97, 5/95, 7.5/92.5に混合して、それぞれにこれらの2倍モルのMDIを加えて、80℃50分反応してプレポリマーを得た。20%のDMF溶液とし5~7℃に冷却後、攪拌しながらPDAの20%DMF溶液を滴下して鎖延長反応を行いSPUUを得た。

また、酸成分のアジピン酸とグリコール成分としてNPMとヘキサジオールがモル比にてそれぞれ85/15, 50/50, 15/85からなる共重合ポリエステルジオール（Mn約1300）を得た。これらとPTMG（Mn1300）を、それぞれ重量比で10/90にて同様に共重合してSPUUを得た。

2.3 ブレンドサンプル

PTMG（Mn1300）0.3モルとMDI2モルを80℃にて30分間反応後、10℃まで冷却した。NPMとアジピン酸からなるポリエステルジオール（ANPと略す）（Mn1600）0.7モルを追加混合し、30分間反応してプレポリマーを得た。これにDMFを加えて30%DMF溶液とした。これを攪拌しながらPDAの30%DMF溶液を滴下して鎖延長反応を行い、溶液粘度が約100Pa・sになったところでモノエタノールアミンと無水酢酸にて末端を停止した。得られたSPUU（以下 ED2 と表す）のソフトセグメント中に、第3級窒素は共重合されており、ウレタン結合とウレア結合を含んでいる。

同様にPTMG（Mn1300）1モルとMDI2モルからなるプレポリマーをPDAで鎖延長しSPUUの30%DMF溶液を得た。得られたSPUU（以下 NE と表す）の融点は213℃で極限粘度は0.68であった。NEの30%DMF溶液に、第3級窒素を含有するED2の30%DMF溶液を5~20%それぞれブレンドし、ブレンドサンプルを得た。

2.4 キャストフィルム

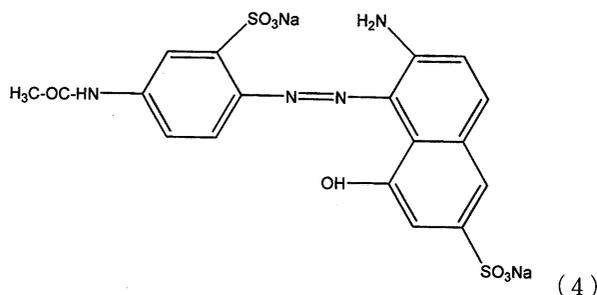
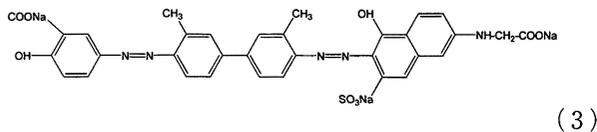
各種SPUUの30%DMF溶液を10%に希釈し脱泡後、ガラス板上に注ぎ、60℃にて17時間乾燥した。得られたフィルムを30分沸水処理後風乾して厚さ約0.1mmの試験用フィルム（以下キャストフィルムと表す）を得た。

また各種SPUUのDMF溶液を押し出機に供給し、ノズ

ルから230℃の空気筒に吐出量1.25g/minにて押し出し、450m/minで巻き取り弾性繊維を得た。

2.5 染色性

染色性評価用サンプルとして、キャストフィルムまたは弾性繊維を使用した。サンプル100重量部に対して染料2重量部(2wof)、ギ酸濃度0.3重量部の割合で、浴比が1:200となる染色液に浸漬し90℃にて1時間処理した。なお染料としては、酸性染料C.I. Acid Red114 (Color Index23635, Suminol Milling Red RS) (化学式(3))、および親水性の高い酸性染料のC.I. Acid Red37 (Color Index17045, Suminol Levelling Rubinol 3 GS) (化学式(4))[3]の2種類について評価した。なお実験したカラーインデックス番号23635および17045の染色浴の酸性度は、それぞれPH4.5, PH4.0であった。



染色量は、それぞれ処理後の残液について、比色分析をして検量線から染料濃度を求め、染色に消費された染料濃度の割合(DY%値)から、(5)式により求めた。

$$\text{染色量 (mg/g)} = 0.2 \times \text{DY} \quad (5)$$

日光堅牢度は、紫外線フェードメーター中で40時間照射後の着色度を比較した。

2.6 物性

厚さ約0.1mmのキャストフィルムからJIS K6301に規定されたダンベル状3号試験片を打ち抜き、20℃65%RHの雰囲気下で評価した。また変形速度1000%/minにて50から300%それぞれ伸長—弛緩を繰り返し、自動記録計のチャートに応力—歪曲線を記録した。ある伸長比における伸長・弛緩・再伸長曲線の歪エネルギー(それぞ

れWa, Wr, Wbと表す)から、各予備伸長比におけるエネルギー保持率Wr/Wa, Wb/Waを求め[4]、ヒステリシス性を比較評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 SPUUへの第3級窒素導入の可能性

SPUUへの第3級窒素導入には次のような方法が考えられる。①分子末端への導入。②ハードセグメントへの導入。③ソフトセグメントへの導入。④ポリマーブレンドによる導入。これらの方法について、それぞれ実験した。末端停止剤として第3級窒素化合物を使用する方法は、製造工程や物性に影響が小さく好ましいと考えられるが、導入される染着座席は少なく染色性改善には不十分であった。

ハードセグメントへの第3級窒素の導入を目的として、第3級窒素を含む各種のジアミンやジオールとPDAの共重合性や溶液の粘度安定性や染色性を試験した。第3級窒素を含むジアミン化合物を鎖延長剤として共重合した場合、重合時ゲル化を起こしやすく、重合条件幅が狭かった。これは、第3級窒素がイソシアネートと活性水素の反応に対して触媒効果があるためと考察される。十分精製したAPBAを部分的に酢酸などで第4級塩化し鎖延長した場合、PDA10モル%共重合してもゲル化せず曳糸性のあるポリマー溶液が得られ、目的の染色性は向上した。第3級窒素を含むジオールを鎖延長剤として共重合した場合、SPUUは安定した粘度を示し紡糸が可能でポリマー溶液が得られた。特に側鎖に第3級窒素を有するNPMは、PDAに20モル%共重合してもゲル化や急激な粘度上昇を示さず溶液の粘度安定性が良かった。しかし、表1に示したようにPDAとNPMはランダム共重合でなければ良い紡糸性が得られないことが解った。紡糸性にはゲル分率が小さく、均一な分子量分布を有することが必要であると考えている。紡糸性の要求を満たすにはランダム共重合体による分子量分布の均一化が必要であることを示唆している。

また第3級窒素のソフトセグメントへの導入として、表2に示したように、NPMとアジピン酸からなるポリエステルジオールと、酸成分のアジピン酸とグリコール成分としてNPMとヘキサジジオールからなる分子量約1000の共重合ポリエステルジオールを試験した。これら

Table 1 Effect of adding ways of chain extenders on the spinnability

Method of polymerization	NPM mol% / PDA	Adding ways of chain extenders	Spinnability
random copolymerization	5	mixing	good
	10	mixing	good
block copolymerization	10	NPM→PDA	poor
	10	PDA→NPM→PDA	poor
	5	PDA→NPM→PDA	poor

Table 2 Relationship between content of tertiary nitrogen and dye adsorption for SPUU

sample	t-N in soft segments			t-N in hard segments	t-N in blended polymer	Content of t-N m eq./kg	dyeability		
	PTMG	NPM/HD-AA		PDA/NPM	NE/ED2		degree of dye adsorption, mg/g		
	parts	parts	composition	composition	composition	C.I.23635	C.I.17045		
fiber	90	10	85/15-100			136	13.4	-	
	90	10	50/50-100			109	11.1	-	
	90	10	15/85-100			51	3.7	-	
film	98.5	1.5	100/0-100			10.5	5.7	1.00	
	97.0	3.0	100/0-100			21	8.6	1.38	
	95.0	5.0	100/0-100			34.7	12.9	2.18	
	92.5	7.5	100/0-100			51.5	19.8	3.36	
					92/8		33	5.5	0.40
					85/15		59	8.8	1.00
						95/5	90	6.9	2.18
						90/10	180	13.4	4.36

のポリエステルジオールと PTMG を共重合して表 2 に示したような SPUU を得た。試験した共重合 SPUU に関しては、溶液の粘度安定性及び紡糸性は良好であった。

また NPM を鎖延長剤として使用した場合のように、ハードセグメントの側鎖中に第 3 級窒素を有するセグメント化ポリウレタンや、NPM からなるポリエステルジオールをソフトセグメントの 1 成分とした共重合 SPUU を、第 3 級窒素を含まない SPUU に溶液状態でポリマーブレンドして SPUU を得た。試験した範囲のブレンド比においては、すべて紡糸性がよく均一なキャストフィルムが得られた。

NPM を使用すると、主鎖のハードセグメントおよびソフトセグメント中に、またブレンド体のハードセグメントおよびソフトセグメントのいずれにも第 3 級窒素の導入が可能であることが分かった。

3.2 染着性

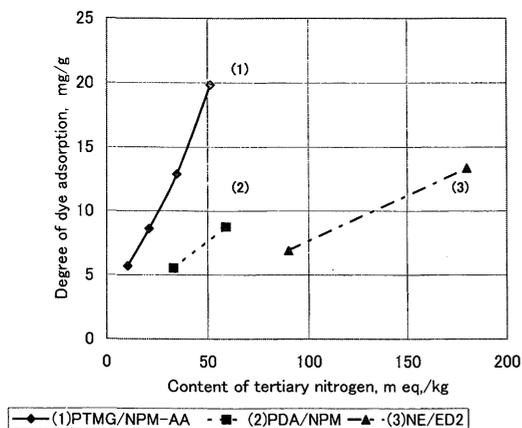


Fig. 1 Relationship between content of tertiary nitrogen and degree of dye adsorption for C.I. 23635 for SPUU film containing NPM

- (1)PTMG/NPM-AA: in soft segments
 (2)PDA/NPM: in hard segments
 (3)NE/ED2: in blend polymer

表 2 は、NPM をいろいろな方法で導入した SPUU サンプルと染着量の関係を示している。第 3 級窒素をソフトセグメントに導入した弾性繊維とキャストフィルムにおいて、共に第 3 級窒素濃度の増加により染着量が増大

している。図 1 は、カラーインデックス番号 23635 の酸性染料についての染着量を、SPUU 中の第 3 級窒素濃度に対して示している。表 2 に示したように、第 3 級窒素が主鎖のソフトセグメントやハードセグメントおよびブレンドで導入されたフィルム状 SPUU において、染着量は共に第 3 級窒素濃度に比例して高くなっている。この染着量の増大は、第 3 級窒素化合物による染着座席の増大と、共重合によるハードセグメントやソフトセグメントの相分離構造の変化やハードセグメントの結晶構造の乱れによる効果が複合すると考察される。ここでは先ず染着座席を尺度として比較した。染着量は、第 3 級窒素量が 60mg 当量/kg において比較すると、主鎖のソフトセグメント中に共重合で導入した系が最も高い染着量を示した。次に主鎖のハードセグメントに共重合により導入した系であり、ブレンドサンプルの染着量は最も低かった。見方を変えて染着量を 10mg/g にするには、ソフトセグメント共重合、ハードセグメント共重合、ブレンドの場合、それぞれ 1 kg 当たり 26, 67, 131mg 当量の第 3 級窒素化合物が必要であることを示している。具体的には、ソフトセグメントに第 3 級窒素を含有する SPUU を 5% ブレンドした SPUU と染着量を同程度にする場合、主鎖のソフトセグメントとして PTMG にポリエステルジオールを僅か 2% 共重合すればよいことを示唆している。またハードセグメントの場合は PDA に第 3 級窒素を含む NPM を 10 モル% 程度共重合すればよいことを示している。

また、図 2 は、NPM を含む SPUU について、酸性染料の中では比較的親水性で均染性の高いカラーインデックス番号 17045 染料に関して図 1 と同様に示している。やはり第 3 級窒素濃度に対する染着量は、主鎖のソフトセグメント、ハードセグメント、ブレンドによりそれぞれ導入した場合、第 3 級窒素濃度 50mg 当量/kg において比較すると、染着量は、それぞれ 3.25, 0.79, 1.23mg/g を示している。見方を変えると同じ染着量にするには、主鎖のソフトセグメントに導入する場合、染着座席は少なくてもよく、第 3 級窒素量が最も少量でよいことを示している。図 1 に示したカラーインデックス番号 23635 染料と図 2 に示したカラーインデックス番号 17045 染料

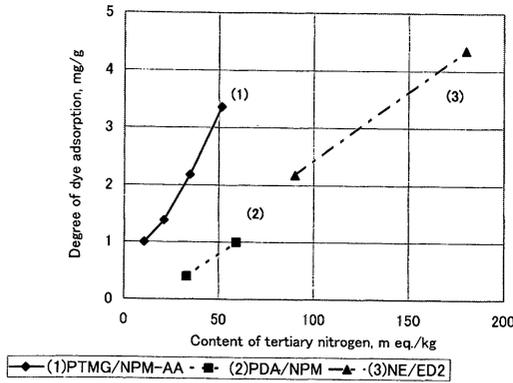


Fig. 2 Relationship between content of tertiary nitrogen and degree of dye adsorption for C.I. 17045 for SPUU film containing NPM
 (1)PTMG/NPM-AA: in soft segments
 (2)PDA/NPM: in hard segments
 (3)NE/ED 2: in blend polymer

と比較した場合、染着量の染着座席濃度依存性は同様の傾向があり、前者の染着量は、後者より数倍高い。前者の染料は、(3)式と(4)式に示したように、後者の染料に比べて1.59倍の分子量である。染着量の比率は分子量の比率より大きく、官能基の影響が大きいことを示唆している。第3級窒素をハードセグメントに導入した場合、その差が特に顕著である。

ブレンドにより第3級窒素をSPUUに導入した場合、染着量の第3級窒素濃度依存性は、ソフトセグメントに導入したSPUUよりハードセグメントに導入したSPUUに近い挙動を示した。NEにブレンドされた第3級窒素を含むED2の多くは、ブレンド物中のハードセグメント領域に分散していることを示唆している。ブレンドの場合、第3級窒素を含むSPUUの分散性により均染性や発色性を考慮しなければならない。

前述したように、第3級窒素化合物を主鎖のソフトセグメントに導入することが染色上最も有効であることが分かった。これはハードセグメントは、分子間水素結合や微細な結晶を形成しており[5,6]、大きな染料分子はハードセグメント相中に拡散しにくいのに比べて、ガラス転移点が -20°C 以下のゴム状のソフトセグメント相に拡散し易いことと、共重合による染着座席の主鎖へ導入は、ブレンドで導入した場合より染着座席が均一に分布しており有効性が高いためと考察される。

第3級窒素を共重合により導入した系は、ブレンドで導入した系に比較して退色性が著しく小さいという試験結果が得られた。このことは、共重合とブレンドでは固体内部における染料の配位の仕方や凝集性が大きく異なっている為と考察している。なお未染色のサンプル間で日光堅牢度を比較すると、第3級窒素化合物のソフトセグメント共重合体>第3級窒素含有SPUUのブレンド系≒第3級窒素化合物のハードセグメント共重合系の順

位であった。SPUUについて、第3級窒素の導入の有無で日光堅牢度を比較した場合、第3級窒素をソフトセグメント中に導入したことにより日光堅牢度は改善されていることは興味深い。

3.3 共重合系の物性

図3は、それぞれNPMのようなかさ高な分子をソフトセグメントやハードセグメントに含むSPUUの応力-歪曲線を示している。ソフトセグメント中にNPMを7.5モル%共重合しても伸度300%以下では、共重合されていないNEに対して応力低下は、5%以下と小さいことを示している。より高伸長領域では逆にNEより応力は高くなっている。共重合により、ソフトセグメントの応力誘起結晶化の度合いは増大しないと考えられるので、鎖の伸び切り効果を表す有限伸長性[7]による応力上昇と考察される。一方、ハードセグメントにNPMを15モル%導入した場合、どの歪においても応力は低下し破壊伸びは増大している。ハードセグメントにNPMを共重合した場合、物理架橋点として作用する分子間結合[5,6]が乱されることを示唆している。図4は、第3級窒素がハードセグメントに導入されたSPUUについて、鎖延長剤であるPDA/APBAの共重合比と弾性未回復歪の関係を示している。これは、共重合によりハードセグメントの結晶成長が抑制され、その高次構造である球晶や異方性の棒状集合体構造[8,9]の成長が防止され、高次構造が微細化するプラス効果と、分子間水素結合が乱れ物理架橋点の減少や切断が起り、緩和が増大するマイナス効果が複合し、14モル%共重合点で最適点を示したものと考察される。一方遅延未回復歪は、試験した範囲ではAPBAの共重合比と共に緩やかに減少している。遅延回復の場合、伸長時に起った緩和が回復時間により回復するため、上記のマイナス効果の寄与が小さくなる結果と

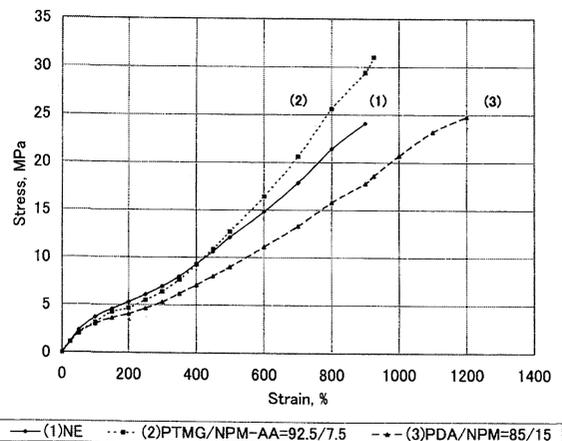


Fig. 3 Change of stress-strain curves with NPM copolymerization for SPUU
 (1)NE: without NPM
 (2)PTMG/NPM-AA = 92.5/7.5
 (3)PDA/NPM = 85/15

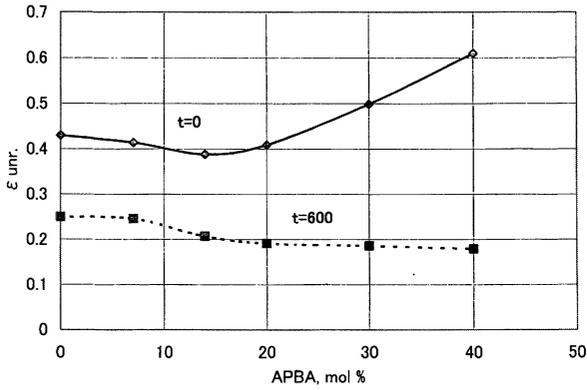


Fig. 4 Effect of copolymerization ratio on unrecovered elastic strain after elongation fixed at 300% for 10 minutes for SPUU containing APBA in hard segments

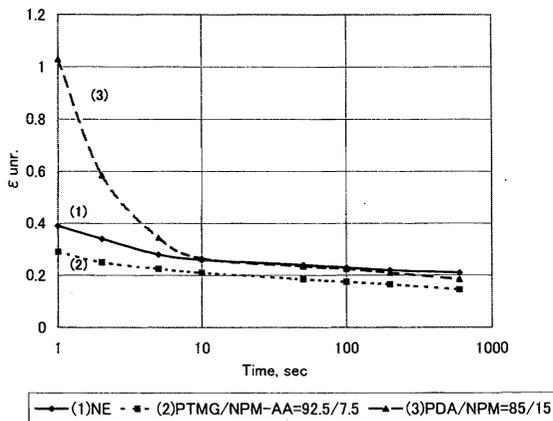


Fig. 5 Effect of copolymerization on unrecovered elastic strain after elongation fixed at 300% for 10 minutes

- (1) NE: without NPM
 (2) PTMG/NPM-AA = 92.5/7.5
 (3) PDA/NPM = 85/15

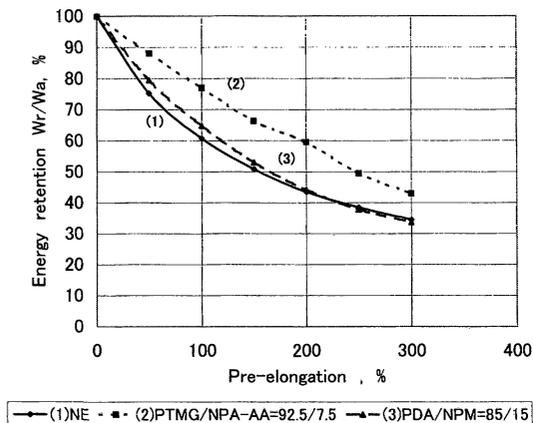


Fig. 6 Effect of copolymerization on hysteresis of W_r/W_a

- (1) NE: without NPM
 (2) PTMG/NPM-AA = 92.5/7.5
 (3) PDA/NPM = 85/15

考えられる。また、図5は、NPMをソフトセグメントに共重合した場合の弾性回復性を示している。NPMをソフトセグメントに共重合した場合、先に報告したように[10]、弾性回復性は改善されるが、ハードセグメントに共重合した場合、瞬間回復性はかなり低下することを示している。これらの結果は、ハードセグメントの共重合により、ハードセグメントの結晶構造が形成する網目が乱れて、伸長時の緩和が増大するためと考察される。図6は、SPUUに第3級窒素化合物をソフトセグメントまたはハードセグメントに共重合した場合、ヒステリシスによるエネルギー保持率がどのように変化するかを示している。第3級窒素化合物をソフトセグメントに導入したSPUUのエネルギー保持率は、予備伸長比が300%以下の範囲で向上している。物性面からも第3級窒素化合物のソフトセグメントへの導入が、ハードセグメントへの導入より好ましいことが分かった。

4. 結 言

SPUUの物性を保持して染色性を改良するには、ソフトセグメントに第3級窒素を含むポリオールを共重合するのが最もよいことが分かった。ハードセグメントに第3級窒素化合物を共重合した場合、ソフトセグメントの場合と比較して染着量が低いことや瞬間弾性回復性が低下し好ましくない。これはハードセグメントに導入した場合、染料が染着座席まで拡散しにくいことや網目構造の形成が阻害されるためと考察される。またブレンドや分子末端への第3級窒素の導入では染着性改善は不十分であった。

References

- [1] Japanese examined patent publication No. 39-23097
- [2] Japanese examined patent publication No. 41-11651
- [3] Society of Dyes and Colorists, Color Index Third Edition 44102, 4193
- [4] Yoshihara, N., Ishihara, H.; J. Text. Mach. Soc. Japan, **54**, T43 (2001)
- [5] Kimura, I., Ishihara, H., Ono, H., Yoshihara, N., Nomura, S., Kawai, H.; Macromolecules, **7**, 355 (1974)
- [6] Bonart, R.; J. Macromol. Sci. Phys., B3 (2) 337 (1969)
- [7] Treloar, L.R.G.; "The Physics of Rubber Elasticity", chapt. VI, Oxford Univ. Press, (London)
- [8] Moritani, M., Hayashi, N., Utsuo, A., Kawai, H.; Polm. J., Japan, **2**, 74 (1971)
- [9] Hayashi, N., Murakami, Y., Moritani, M., Hashimoto, T., Kawai, H.; Polym. J., Japan, **4**, 560 (1973)
- [10] Yoshihara, N., Ishihara, H.; J. Text. Mach. Soc., Japan, **54**, T29 (2001)