

## セグメント化ポリウレタン材料の染色加工

(京都女子大) ○榎本 雅穂

## 【緒 言】

人工・合成皮革に用いられる樹脂には、要求特性に応じた樹脂自体の変性自由度が大きく柔軟性と弾性に優れ、天然皮革に近似した風合いが得やすいことから様々なポリウレタン (PU) が用いられる。本発表では、家具・車両用途に使用可能な高耐久性 PU として、新規な植物由来原料としてイソソルバイド (ISB) を基本骨格に取り込んだポリカーボネートジオール (PCD) を使用したガラス転移温度 ( $T_g$ ) の異なる PU を取り上げ、合成皮革の表皮層用樹脂とした際のシボ付け加工適性と表面処理剤とした際の汚染防止性能、 $T_g$  の異なる PU フィルムの染色挙動について検討した結果について紹介する。

## 【実験方法】

本検討では、ポリオールとして平均分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール (PTMG)、1,6 ヘキサジオール (HD) を単独使用した 1,6HD-PCD、1,4 ブタンジオール (BD) とネオペンチルグリコール (NPG) を mol 比で 95 : 5、あるいは 70 : 30 に併用した 1,4BD/NPG-PCD、平均分子量 1000 の 1,6HD-PCD、1,6HD と ISB を mol 比で 60 : 40 に併用した平均分子量 800 の 1,6HD/ISB-PCD を使用した。合成した PU 溶液を使用してフィルムを作製した後、引張試験と動的粘弾性曲線の測定を行った。

第 1 に、合成皮革の表皮層用樹脂とした際のシボ付け加工適性の検討として、これらの PU を単独或いは混合使用した 10 種を表皮層用樹脂とし、更に接着剤層の厚みを 3 段階に変更した合成皮革を調製した。評価はアクセラロータ形摩耗試験機を使用して行い、生成したシボの数値化は、試験片表面のフラクタル解析を行い数値化した。また同時に、フレキシメーターを使用した  $-10^{\circ}\text{C}$  で 1000 回を上限とした耐屈曲性試験を行い、その実用性について考察した。

第 2 に、合成皮革の表面処理剤とした際における汚染防止性能の検討として、これら PU 溶液を希釈し調整した表面処理剤を、黄色に着色された銀面付き湿式合成皮革の最表面に塗工後乾燥して試験片レザーを調整し、インジゴと分散染料染色布を汚染用染色布として摩擦試験を行った。試験は異なった温度で行い、各温度別の汚染防止性能を評価すると共に、耐屈曲性試験と耐ブロッキング性試験を行った。

第 3 に、 $T_g$  の異なる PU フィルムの染色挙動に関する検討として、PTMG、1,6HD-PCD、1,6HD/ISB-PCD から 4 種の PU を合成しフィルム化した。次に、これらフィルムを分散染料で温度と時間を変更して染色した際の染色挙動と石油系溶剤を用いた洗浄試験、人工汗液に対する染色堅ろう性を確認した。また、染色済人工皮革表面に各 PU を表面処理剤として薄膜加工した試作レザーについて、摩擦による綿添付白布への汚染性評価を行うと共に、銀面層フィルムとして用いた合成皮革も作製し、PU の染色加工品としての各種堅ろう性と実用性について検討した。

## 【結果及び考察】

第 1 に、シボ付け加工適性の検討として行った 5 種の PU フィルムで得られた  $\tan\delta$  からは、室温域でゴム状態からガラス状態となる範囲の  $T_g$  を有することが確認できた。この中で 2 種の PU 混合系においては、組成によって相溶するものと、2 点の  $T_g$  を有して相分離している可能性が示唆されたものが確認でき、S-S 曲線からは、各  $T_g$  に応じたヤング率とフィルム伸度の変化が確認できた。これらを表皮層用樹脂とした合成皮革の揉み加工試験を行った結果を図 1 に示す。画像から確認できる揉みしぼの谷の線は  $D_b$  を用いて数値化し、得られたしぼの谷の線は自己相似性を有していることが確認できた。その結果、1,6HD/ISB-PCD を使用し室温域ではガラス状態にある PU を一定比率以上配合することで、高温での揉み加工によって付けられたシワが室温域で消滅することなく、しぼとして合成皮革表面に形成されることが確認できた。また、耐屈曲性試験では高い  $T_g$  と共に耐屈曲性能は劣ることが予想できたが、2 種の PU 混合系において使用比率を調整することで、使用可能な範囲を見いだすことができた。

第 2 に、汚染防止性能の検討として行った表面処理剤では、使用した PU の  $T_g$  がそれぞれ  $-55$ 、 $-6$ 、 $-2$ 、 $+12$ 、 $+46$ 、 $+78^{\circ}\text{C}$  で有り、摩擦試験を  $5^{\circ}\text{C}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $50^{\circ}\text{C}$ 、 $70^{\circ}\text{C}$  に設定して行った結果、汚染用染色布として使

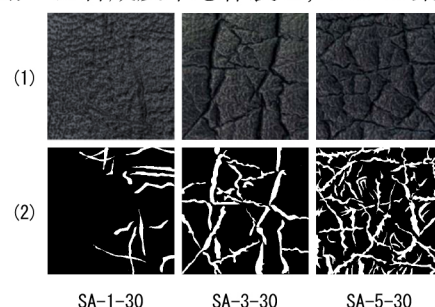


Fig.1 (1) Surface photographs of the synthetic leather and (2) local region examples of fractal-structured surface of the same part after binarization and square cutting using image analyzer.

Dyeing and Finishing of Segmented Polyurethane Materials, Masao ENOMOTO:

Kyoto Women's University, 35 Kitahiyoshi-cho, Imakumano, Higashiyama-ku, Kyoto 605-8501 Japan, Tel: 075-531-7175, E-mail: enomotom@kyoto-wu.ac.jp

用したインジゴと分散染料染色布からの汚染は、図 2, 3 に示したように PU の  $T_g$  に応じた結果が得られた。  $T_g$  が摩擦試験温度よりも低い PU では、非晶領域がミクロブラウン運動を活発化したゴム状態となり汚染が進み、全ての試験温度で  $\Delta K/S$  値は高い値を示し、  $T_g$  が摩擦試験温度の範囲内に存在する PU では、それぞれの

$T_g$  を越えた試験温度において  $\Delta K/S$  値が増加傾向を示すことを確認できた。さらに  $T_g$  が高い PU では、試験温度でガラス

状態となることから、いずれも  $\Delta K/S$  値は低値を示した。一方、  $T_g$  が  $-55^\circ\text{C}$  と他と比してとりわけ低い PTMG を使用した PU では低温域においても高値を示しているが、これはゴム状態となった PU 非晶部の自由度が試験温度全域で大きく、染色布から摩擦により脱離した染料が容易に入り込める状態にあったためと考えられ、この現象には PU の化学的構造も関係していると考えられる。 PU 非晶部に PTMG を使用し、その骨格はエーテル結合でできている PU は、PCD を構成するカーボネート結合とは異なる。 PTMG と PCD は、共に疎水性を有した非晶部分を作るが、PCD を構成するカーボネート結合には極性があり、PTMG と異なり、PU 結合の-NH 基とカーボネート結合の=CO 基との間に水素結合性を有するなど、他の高分子ジオールに比して分子間相互作用が強いことで知られている。この違いが、  $T_g$  を境としてガラス状態からゴム状態に変化していく過程で、試験片レザーにおける  $\Delta K/S$  値変化に影響を与えた可能性があると考えられる。さらに分散染料染色布で汚染した際には、経時で  $\Delta K/S$  値に変化が見られ、  $20^\circ\text{C}$  環境下でゴム状態にある PU 内部に、経時で表面を汚染した分散染料が拡散したためと推測できた。また耐屈曲性試験では、塗膜がレザー表面の凸部で最大  $3\mu\text{m}$  程度、凹部にはさらに薄く皮膜化して合成皮革表面に一体化していることが考えられ、  $T_g$  が高い PU でも亀裂は生じず良好であった。耐ブロッッキング性試験でも、PU の  $T_g$  に応じた傾向を示し、  $T_g$  が高い PU は良好であることが確認できた。

第 3 に、フィルムの染色挙動に関する検討として、図 4, 5 に  $40^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  での染色速度曲線を示した。使用した PU の化学組成から考えると、使用ポリオールは全て疎水性であり、その平均分子量もほぼ同様で他の構成成分比率を含めて同一であることから、非晶/結晶成分比率は同一であり、  $T_g$  の違いを除き、差はほぼ無いと考えられた。次に、染色温度  $40^\circ\text{C}$  では、低い  $T_g$  を有する PU 樹脂の方が僅かではあるが染着速度は速く、染着量も高いことを確認した。これは、染料の染浴への溶解度が極度に低いこと、また染色温度以上の  $T_g$  を有する PU においては、PU がガラス状態にあり非晶領域の自由度が制限された状態にあり、染料の吸着がフィルム表面にとどまった結果と考えられた。染色温度  $100^\circ\text{C}$  では、約 30 分で全ての PU が染着平衡に達していたと考えられた。なお、得られた平衡染着量は、  $T_g$  の低い PU の方が小さくなる傾向を示した。この平衡染着量に関して、まず、低い染色温度では、  $T_g$  の高い PU は、ミクロブラウン運動により生じる細孔が、染着可能なサイズよりも小さいものが多くなり、染着平衡に達する時間も長くなると考えられる。さらに、染色温度  $100^\circ\text{C}$  で各 PU を比較した際は、全てがゴム状態であり、自由体積モデルを基にした染色可能な非晶領域への染着は容易になり染色平衡を確認できた。このとき、  $T_g$  の低い PU の方がむしろミクロブラウン運動量は大きくなる。また、染色温度の上昇によって染料の水への溶解度も増大する。この結果、  $T_g$  の低い PU において、染料の染浴側への脱着が吸着よりも大きくなったと考えられ、染着量に逆転が生じているものと考えられた。また、高い  $T_g$  の PU を染色済みレザー表面にオーバーコートした検討では、レザー内部からの染料分子の移行は抑制されることが確認され、高い  $T_g$  の PU 樹脂を使用することで染色堅ろう性を改善することが可能であり、また耐屈曲性も薄膜加工である表面処理剤であれば実用性を有することが確認できた。

文献【既報】

- [1] Enomoto M, Tokino S, Maekawa M, Shirai K, and Kobayashi M ; J Jpn.Res. Assn. Text. End-Uses, 63, 185-192 (2022)
- [2] Yoshikura N, Shirai K, Kobayashi M, and Enomoto M; J Jpn.Res. Assn. Text. End-Uses, 64, 314-319 (2023)
- [3] Yoshikura N, Mochiduki Y, Enomoto M, Shirai K, and Tokino S; J Jpn.Res. Assn. Text. End-Uses, in press

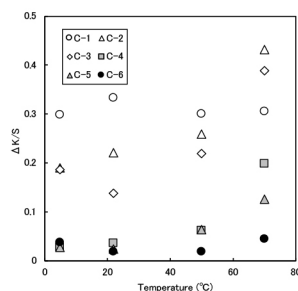


Fig. 2. Relationship between the rubbing test temperature and the average value of  $\Delta K/S$  on the synthetic leather surface after the rubbing test using indigo-dyed fabric.

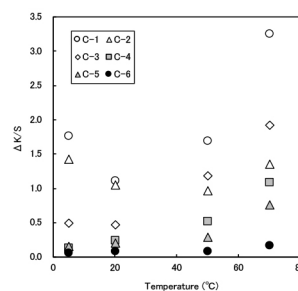


Fig. 3. Relationship between the rubbing test temperature and the average value of  $\Delta K/S$  on the synthetic leather surface immediately after the rubbing test using disperse dye-dyed fabric.

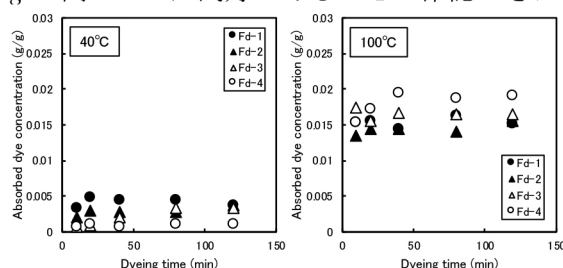


Fig. 4 Relationship between dyeing time and amount of disperse dyes on Fd-1 to Fd-4 dyed at four different temperatures.