

丙纶染色用色母粒原材料选择与工艺技术

24-217, 169

孙玉声

(兰化石油化工厂)

TS
193.806

本文主要介绍国内外丙纶着色用色母粒的技术发展与现状,并对原材料,包括着色剂、载体和各种助剂的选择进行了讨论,对不同制造工艺的适用性作了比较,对存的问题提出了建议。

关键词: 丙纶 色母粒 颜料 抗氧化剂 分散剂 制造工艺技术

聚丙烯纤维

染色原料

目前我国丙纶生产厂有150多家,年生产能力104.6万吨(1991年),产量57.5万吨。

的金相组织及硬度与原管相差不多,故不必再进行后处理。但对于合金钢管用水急冷后,弯管部的硬度比原管上升很多,而韧性下降。故必须进行后处理。其后处理规范应结合实践另行制定,以确保弯管质量。

3 质量及经济效益

中频加热弯管是热塑性加工,其圆度偏差和壁厚的变化能控制在规定范围内。经实

但使用的丙纶色母粒主要靠进口。国内在母粒国产化方面作了许多工作,已能部分替代

测,弯曲半径误差 $< \pm 3/1000$,角度误差 $< \pm 1/4$ 度,椭圆度 $< 5\%$,壁厚减薄率 $< 10\%$ 。

采用中频加热弯管法在经济效益上有明显的提高(见表2)。

采用中频加热弯管不但提高弯管质量,而且可省工、省时,提高工效约11倍,降低成本一倍以上。解决了奥氏体不锈钢管加热弯管和大口径钢管加热弯管的加工难度。是目前加工弯管较为理想的新工艺。

表2 弯制一个 $\phi 273$ (碳钢)弯管经济比较

方法	加工工序	人工消耗	焦炭	木材	电力	成本	工时	质量
地炉加热弯管法	砂子烘干→管内装砂→点燃地炉加焦炭→管子加热→平台上煨(要反复加热三次)	5.6 (工日)	35 (公斤)	12 (公斤)	25 (公斤)	125 (元)	8 (小时)	一般
中频加热弯管法	调整半径→装管固定→开中频机煨制(20min完)	0.5 (工日)	0	0	44 (度)	62 (元)	11.7 (小时)	好

4 结束语

采用中频加热弯管工艺,解决了加工大半径弯管的难题,但目前还存在一些问题,仍

需不断改进完善。准备开发试制用中频加热弯制更大口径($D > 350\text{mm}$)、小弯曲半径,能弯制 180° 的大型中频加热弯管推制机。以满足不断发展的石油化工装置的需要。

进口产品,但由于其品种少、质量差,在一定程度上限制了国产化工作的进展,因此,随着色母粒的需求日益增多,加速开发丙纶色母粒,实现国产化就显得更为重要了。

目前着色丙纶主要用途(见表1)。

表1 国内外丙纶的应用领域

国别	项 目	地毯	装饰布	工业用	衣着用
国外	应用比例, %	70	20	7	3
	总用量百分比	27	8.5	3	<1
中国	70年代以衣着为主,80年代转向装饰材料				

1 丙纶色母粒原材料的选择

原材料主要包括着色剂、载体、分散剂和有关的助剂等。

1.1 着色剂的筛选

1.1.1 适用颜料的种类

丙纶着色是以颜料为主,颜料分为有机颜料和无机颜料。有机颜料的特点是多溶于普通溶剂,透明性好、着色力强、比重小、用量少、彩色鲜艳,但耐热性差,易出现升华和高温分解现象,因而使用受到限制。无机颜料是丙纶纺前染色的主要着色剂,因其对光热稳定性好,耐候和耐迁移性好而被大量使用。缺点是,一些颜料色泽暗淡,不鲜艳,且在纺丝过程中易堵塞喷丝头组件等,这些不利因素可通过不断提高染料质量问题予以解决。

1.1.2 颜料质量问题讨论

市售颜料多为未经处理的凝聚体或团聚体,不可直接使用,否则用于丙纶着色就必然出现断丝、毛丝,色彩“发花”和严重堵网等问题,故对丙纶着色剂有如下要求:

(1) 丙纶对着色剂的特性要求

颜料应具有与聚丙烯树脂相容性好,与所添加助剂协同性好;着色力强,分散性好;耐热、耐候和耐化学药品性能好等优点,且在纺丝加工中着色牢固,对制品性能无明显不良影响等。

(2) 着色剂的热稳定性要求

丙纶的纺丝一般在270~300℃下进行,对于耐热性差的颜料易分解变色,因此着色剂的最佳耐温性应是在300℃下持续30min不变色,使用降温母粒可放宽到240℃下持续10min后着色剂不分解便可使用。

(3) 颜料的微细化利于均匀分散

丙纶色母粒中的有机颜料颗粒度以1~0.02μm为宜,无机颜料则要求99%不得大于1μm,一般以0.3~0.6μm的所占比例越高,分散性越好。但也要视不同颜料有所不同,如钛白粉1~0.2μm,炭黑0.1~0.01μm为宜。如果某些颜料过细,如低于0.2μm的颗粒所占比例较大时就会出现:第一、重新絮凝为大颗粒,难保持微粒化状态;第二、由于可见光的衍射作用使光绕过颜料粒子穿射过去,增加着色物的透明性使颜色难以稳定,例如:红色可能变得偏黄,蓝色变得偏绿等。

1.1.3 颜料品种

适宜丙纶着色的颜料很多,要视染色丙纶的品种和用途而定有所不同(见表2)。

表2 丙纶着色适用颜料品种

颜色	名 称	染料索引号 (CI)
红 色	镉 红	Pigments Red 77202
	硫 靛 红	Pigments Red 77360
黄 色	硫 化 镉	Pigments Yellow 77199
橙 色	钼 酸 铅	Pigments Red 77605
绿 色	氯化铜酞菁	Pigments Green 74260
紫 色	猛 紫	Pigments Violet 77742
	二 恶 嗪 紫	Pigments Violet 51319
蓝 色	阴丹士林蓝	Pigments Blue 69800
	酞 菁 蓝	Pigments Blue 74160
棕 色	氧 化 铁	Pigments Yellow 77491
黑 色	炭 黑	Pigments Black 77266
	苯 胺 黑	Pigments Black 50440
白 色	二 氧 化 钛	Pigments White 77891
	锌 白	Pigments White 77947

通常使用的颜料主要为有机颜料中的酞菁系、喹吡啶酮系,异吲哚啉系,偶氮系,和葱醌系等;无机颜料中的氧化铁、炭黑、镉系等,如一些常用颜料品种。美国和瑞士染色丙纶多用镉系颜料,其优点是可在320℃不分解,且耐晒性和耐迁移性好。

1.2 载体与分散剂的选择

载体是色母粒的重要组成部分,载体必须具有浸润颜料的能力,即载体与颜料的亲和力高和相容性好,为此在载体中还添加了低分子量聚乙烯和低分子量聚丙烯以提高或改善这种性能。

1.2.1 以聚丙烯为载体的丙纶色母粒,适合对高性能、高强度的丙纶细旦丝着色,利于保持其机械性能不受影响,如德国 Hoechst 公司的 REMAFIN AP/BP 系列和 CP 系列色母粒产品都专用于对丙纶细旦长丝或短纤维染色。经测试证明,国外用作丙纶色母粒的聚丙烯载体多为高熔体指数(10~30)料,甚至有的 MI 高达100以上。

1.2.2 以 LDPE 或 LLDPE 为载体的母粒适用于粗旦丝的染色,如地毯和人造草坪等。以 PE 为载体的色母粒较易制造和加工,在纺粗旦丝时因其 PE 树脂含量低于3%,故对产品质量无不良影响。

1.2.3 为使颜料能均匀分散和利于降低螺杆转动阻力,提高挤出速度,改善加工性能,都需加入 PE 蜡或 PP 蜡,如美国 Allied Chemical 公司的 AC 617A PE 蜡(熔点 99.4℃,分子量1100)和德国 Hoechst 公司的 PP230蜡(熔点158℃,分子量3000)等,另外高熔体指数 PP、PE 载体也是良好的分散剂。

1.2.4 一种超分散剂用于丙纶色母粒中,这是一种具有啞系基团的聚合物强湿润剂,它对颜料颗粒表面和对聚合物链有较强亲和力,可促进颜料在聚烯烃中均匀分散,使颜料的着色力提高三分之一。一般用量每平方米的颜料表面加入1~2mg 超分散剂,就能获得显著效果。

1.3 防老化助剂的选用

染色丙纶在热加工和使用中存在着光热老化和化学介质劣化等问题,在添加某些颜料后会加速其老化,因此适量添加某些助剂是必要的。

1.3.1 防热氧老化添加抗氧剂

主抗氧剂采用通用的品种,如1010、1076和264等便可,利于降低产品成本。瑞士 Ciba Geigy 公司开发的 Irganox 1425 WL,是高分子量受阻酚和聚乙烯蜡的复合抗氧剂,加入丙纶色母粒中除有抗氧化效能外还可提高丙纶的可纺性和着色性。辅助抗氧剂也采用 DLTD、TNP 和168等通用品种便可。

1.3.2 光稳定剂

除采用一般的紫外线吸收剂,如水杨酸酯类、二苯甲酮类和苯并三唑类等外,当前最引人瞩目的是 HALS(受阻胺类)光稳定剂,其特点是具有捕获自由基和猝灭激发态分子等多种功能,分为低分子量型和低聚物型两种。瑞士 Ciba Geigy 公司的 TINUVIN 622 和 CHIMASSORB 944 LD/FL 可用于丙纶,特别是新开发的 Chimassorb 119(单体型高分子量受阻胺)更能有效地防止丙纶的光老化。

2 色母粒制造工艺技术

目前各国制造丙纶色母粒的工艺各有所长,但主要有两种。

2.1 湿法工艺

2.1.1 瑞士 Ciba Geigy 公司的工艺,是典型的湿法,其简要工艺流程示意图(见图1)。

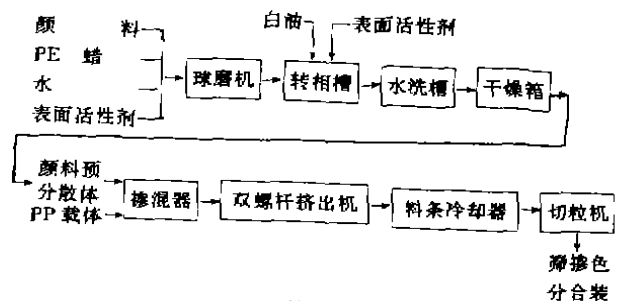


图1 湿法工艺流程

2.1.2 本工艺特点

(1)操作温度较低(40~42℃),产品质量易控制(99.9%的颜料颗粒度在1μm以下),工艺过程缓和;(2)转相槽使颜料从水相转为油相,易于进行后处理;(3)适合于处理硬度高,颗粒较大,高温易分解的颜料。

2.2 干法密炼工艺

此法是将载体、颜料和其它助剂同时加入密炼机进行密炼、润湿和挤出造粒生产丙纶色母粒,其工艺示意图(见图2)。

2.2.1 德国 Hoechst 工艺

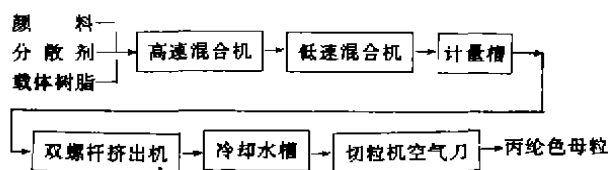


图2 干法密炼工艺流程

2.2.2 一般综合工艺技术(见图3)

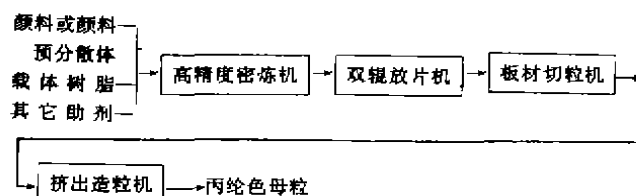


图3 丙纶色母粒综合流程

此法工艺简单,易操作,是目前通用的工艺方法,但对着色剂技术规格要求十分苛刻,必须进行预分散处理以确保色母粒质量。

2.3 国外纺粗旦丝用丙纶色母粒组成配方

(1)粉状聚丙烯(MI35,密度0.900)43.8%;(2)低分子量的LDPE或PP 10%;(3)颜料25%;(4)PE蜡或PP蜡15.5%;(5)润滑剂1.9%;(6)分散剂1.9%;(7)硬脂酸盐类1.9%。

2.4 丙纶色母粒的技术规格

北京燕山石化公司应用树脂所参照从瑞

士引进年产1000t色母粒生产线的有关技术合同附件中提供的考核保证值,制定了丙纶色母粒暂行标准,(见表3)。

表3 燕山石化公司制订的丙纶母粒暂行标准

测定项目	单位	纤维级	
外观	<5mm或>2mm	个/kg色母粒	5
	异色粒子		0
着色力允许偏差	%	±5.0	
压力指数	P 60	≤0.23 bar/min	
	P end	≤0.23 bar/min	

表3中的压力指数是模拟纺制丙纶色丝工艺测定机头压力随时间变化的数据,是评定纺丝用色母粒质量,如物料质量、颜料细度和机械杂质含量等的方法之一。

德国 Hoechst 公司测试丙纶色母粒颜色深度是按 DIN 53235标准规定进行。

3 丙纶染色方法的选取

3.1 丙纶染色的机理

丙纶是难以染色的合成纤维,因为在丙纶的大分子中没有任何可与颜料或染料相结合的染色官能团,如-OH、-NH₂-和-COOR等,而且结晶度高,非晶区少,结构紧密,疏水性强,缺乏容纳颜料分子的空隙,故纺后染色时,其颜料分子是靠扩散或渗入到无定形晶区进行染色的,致使色泽浅淡,颜料分散不均匀,因此除改性PP专用树脂外,丙纶多以纺前熔融着色为主,着色效果也良好。

3.2 丙纶纺前染色主要方法比较

(1)全色粒子法:将颜料预分散制备物与PP粉料按比例共混和挤出得全色粒子再纺丝。此法着色均匀,纺丝较易操作,但过程较复杂,能耗高,耗时费力,运输和贮存困难。

(2)传统着色法:把颜料制备物、PP树脂与粘着剂,如硬脂酸丁酯或矿物油等一起送

(下转169页)

缓辐射管结焦的技术改进措施,使炉子的操作周期得到延长(见表 4)。B 炉因 36"、37" 炉管作国产化试验,因此投油天数控制较短。

我们又对各裂解炉在运行初期、末期的

管壁金属温度和裂解产物分布等数据进行对比,初步拟定石脑油炉投油天数控制为 30 天,轻柴油炉控制为 25 天较好(指油品规格在靠近设计值的条件下)。

(上接 217 页)

入纺线机纺丝,此法简便,成本较低,但颜料分散不均匀,易污染环境。

(3)色母粒着色法:(a)颜料分散均匀,颜色预期性效果好;(b)易于配色,减少颜料浪费,不污染环境,减轻劳动强度;(c)无需增添新设备,易于操作;(d)贮存和运输方便。

4 存在问题与建议

(1)在颜料预处理过程中需要控制好颗粒度。研磨过细易于重新形成絮凝体,因颗粒越小,表面积越大,表面活化能越高,凝聚能力越大,越难分散。故有效控制研磨时间和保证质量规格是重要环节。

(2)国内已引进几条塑料着色用色母粒生产线,但主要颜料预分散体仍需进口,因国内适用于丙纶着色的颜料存在着色标不齐全,色种少,颜色单调和颜料粒子硬度高等问题。适时组织攻关开发塑料及纤维着色专用颜料,才能解决色母粒国产化的问题。

(3)不同批号的丙纶色母粒会因原材料或加工条件的微细变化而造成色差,这是最

易出现而又最难解决的问题,应避免频繁换色,坚持少批多量生产为宜,同时注意防止着色剂因过饱和所引起的着色制品起霜和褪色等颜料迁移现象。

(4)颜料对丝质量的影响也易被忽视。应注意有些有机颜料如酞菁蓝、酞菁绿和喹吡啶酮类等具有成核能力,进而引起拉伸丝发生纵裂或起毛现象,并能引起聚合物过度收缩等。故颜料的选用和预处理是保证着色丙纶质量的重要步骤。

总之,随着丙纶应用领域的扩展,丙纶染色专用色母粒制造技术也相应不断取得进步,但与塑料着色母粒相比国外也存在着适用品种少,特别是耐高温有机颜料更少。大量的无机颜料难以符合高质量丙纶丝着色要求,而我国的相应技术水平相差较大,我们应在现有的基础上不断开拓创新,瞄准国际先进水平竞争。

参 考 文 献 (略)