

(6) 聚丙烯纤维, 色母粒, 工艺, 原料

专题论述

丙纶色母粒生产工艺

邓元

(仪征化纤工业联合公司研究院)

2-2

72342.62

综述了近年来丙纶色母粒生产的颜料选择、原料组成、研磨原理、添加助剂以及检测方法, 着重介绍了水相研磨——转相生产工艺。

我国聚丙烯纤维工业近几年发展极为迅速,“七五”期间丙纶的生产能力已超过 10 万吨,是我国继涤纶、维纶、锦纶之后的第四大化纤品种。1980~1989 年间平均年增长率达 36.7%, 高于国内合纤年平均增长率(16%), 也高于世界丙纶平均年增长率(12%)。预计 2000 年我国丙纶产量将达 15 万吨, 占我国合纤产量 6.5%, 占世界丙纶产量 10.7%。90 年代平均年增长率 9.5%, 仍高于我国与世界合纤平均增长率(见表 1)。

表 1 1980~2000 年我国与世界丙纶及合纤发展状况^[1-4] 万吨

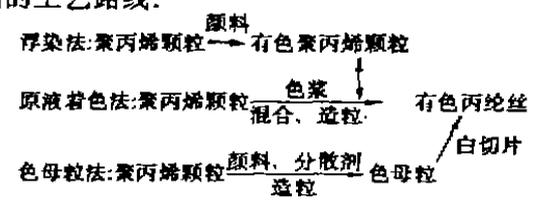
年份	我国产量		世界产量	
	丙纶	合纤	丙纶	合纤
1980	0.33	31.4	34	1077
1986	3.2	83.1	70	1311
1988	4.5	112.5	90	1529
1989	5.3	128.2	95	1600
2000(预测)	15	230	140	2000
1980~1989(增长率%)	36.7	16.0	12.0	4.5
1989~2000(增长率%)	9.5	6.1	3.6	2.0

在丙纶纤维问世之初, 染色困难和不耐老化是其最突出的问题。就其染色而言, 丙纶没有任何与染料分子相结合的极性基因, 没有诸如—OH, —NH₂, CONH—, —COOR 等染色席位, 而且丙纶的结晶度比较高, 结构紧密, 疏水性大, 染料分子仅能在无定形区扩散, 即使勉强能够染色, 但色泽浅淡且水洗和日晒的牢度都很差。经过几

十年的技术进步对丙纶的染色已开发出几种成功的方法, 主要有:

- 丙纶改性
- 加入染色配位体有机金属络合物
- 母体着色

其中母体着色是工业化应用最广泛的方法, 国外母体着色占整个丙纶的 80%, 美国聚丙烯单、复丝采用母体着色高达 95% 左右, 而我国丙纶有色丝几乎全部采用母体着色的方法染色。母体着色中又分为 3 种不同的工艺路线:



这其中又以色母粒法为主, 随着丙纶产量的增加, 色母粒需求量日益增多, 促进了丙纶色母粒的生产, 工艺技术也日趋完善。

1 基本原理

丙纶色母粒的制备过程是将颜料分散到聚丙烯中去的过程, 其关键是颜料自身的研磨分散和将颜料均匀地分散在聚合物中, 就颜料的分散而言, 颜料的结晶颗粒一般具有三种形式^[5]: 初态的一次粒子, 是单晶体, 平均粒径约 0.01 μ m; 二次粒子, 是由一次粒子以晶面相聚而形成的, 又称凝聚体(aggregates)平均粒径约 0.2~0.4 μ m; 三次粒子

是由一次或二次粒子在棱面和棱角处堆聚在一起形成的，又称为附聚体或团聚体 (agglomerates)，平均粒径约 100~300 μm 。一般市售颜料其中 80~90% 是团聚体，10~20% 是凝聚体。

团聚体的颜料颗粒过大，不能用于丙纶母粒着色，同时着色材料的一系列性质取决于颜料粉末的粒度大小。着色性能最好的颜料颗粒直径应为可见光波长的一半，所以颗粒直径在 0.2~0.4 μm 之间为宜^[6]。此外为了保持色泽鲜艳，必须使颜料具有良好的分散状态。因此，用于色母粒的颜料首先必须进行粉碎，使团聚体分散成凝聚体。

颜料的分散包括三个过程^[7,8]

a、润湿过程：即将颜料与空气的界面转变为颜料与介质的界面。

b、微粒化过程：将颜料的团聚体分裂、分散成微小的颗粒，使之达到凝聚体的粒径尺寸。

c、分散状态稳定化过程：防止已分散的颜料粒子再发生絮凝而沉降。

颜料粒子的润湿性能由颜料粒子的表面性能所决定，对于润湿性差的颜料可以添加表面活性剂，提高分散介质对颜料粒子的覆盖。

颜料粒子的微粒化，需要对团聚粒子施加机械能以克服颗粒之间的聚集能。但随着颜料粒径的减小，颗粒的面积增加，表面自由能也随之增加。一旦机械能消除即会发生絮凝，因此在微粒化的过程中必须加入分散剂，吸附在颗粒的新的表面上，以降低表面能，达到微粒化的目的。

颜料粒子分散状态的稳定性，是颜料分散过程中的关键。有关的问题可由胶粒稳定性的 DLVO 理论处理。据此，分散体系的稳定性是以粒子间范德华引力和双电层重叠时的静电斥力或吸附层的熵斥力相互平衡为基础的。即粒子间相互作用的总势能 V 可以表示： $V = V_R + V_A$

式中 V_R 是静电排斥势能， V_A 是范德华引力势能，又可分别表示为：

$$V_R = \epsilon r \phi_0^2 \cdot \frac{\exp[-k(R-2r)]}{R}$$

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{(R/r)^6} + \frac{2}{(R/r)^3} + \ln \frac{(R/r)^3 - 4}{(R/r)^3} \right]$$

对于常见的颜料颗粒，其 V_R 和 V_A 的变化曲线如图 1 所示。

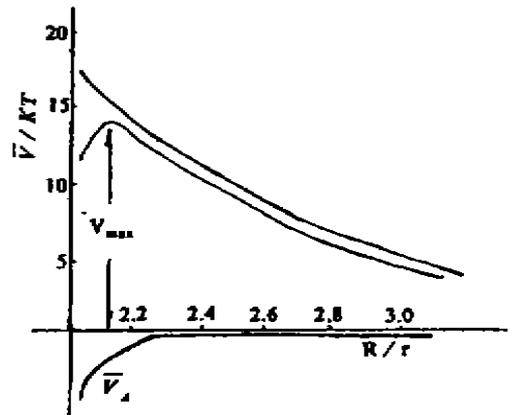


图 1 粒子间势能图

总势能曲线上的极大值 V_{\max} ，表明粒子聚集时所必须的活化能。显然 V_{\max} 值小，颗粒易絮凝，反之 V_{\max} 值大，粒子聚集时的势垒较高，絮凝的几率就较小。颗粒因热布朗运动的平均能量以 KT 表示，故粒子克服能垒发生絮凝的几率 W 可近似地表示为^[9]：

$$W = \frac{1}{2kr} \exp(-U_{\max}/KT)$$

Verwey—Overbeek 将 $V_{\max} > 15KT$ 定为胶体稳定分散的条件。由此可以找出稳性体系中粒径与表面电位 ζ 之间的关系，为颜料颗粒分散体系的稳定找出理论依据。

颜料颗粒在聚合物中的分散主要借助于混炼设备和双螺杆挤出设备。常见的积木式排气双螺杆，两根螺杆为同向啮合，螺杆每旋转一周物料则能分割混合 $2n$ 次。另外，在螺杆中部设捏合盘，这样的配置可对熔融物料产生强烈的传递交换，分流掺混以及剪

捏合作用。

2 丙纶色母粒的原料组成

丙纶色母粒主要由颜料、分散剂、高聚物载体三部分组成。

2.1 颜料

色母粒生产和丙纶纺丝对颜料的要求必须是粒度在 $1\mu\text{m}$ 以下,粗絮纤维和一般塑料制品粒径可在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。能够经受纤维成形加工过程中的各种物理、化学影响。选用的颜料必须在纺丝温度条件下稳定不分解。同时颜料本身对聚丙烯没有不利影响。这主要体现在两个方面:一是颜料或颜料中间体分解生成自由基,使聚合物中的 $\alpha\text{-H}$ 脱落,发生自由基引发的聚合反应;二是颜料中所含的金属或金属盐导致聚丙烯的热氧化降解。另外颜料还必须具有耐气候和各项湿处理牢度(碱处理、水处理),容易分散等基本性质。

根据上述要求可供选择的颜料有无机颜料与有机颜料两大类。一般无机颜料是天然的或合成金属氧化物、硫化物及其它的盐类。在耐光性、耐气候性、耐热性及耐迁移性均优于有机颜料,但多数无机颜料着色力较低、颗粒粗、色泽不够鲜艳、抗化学药品性差。适合丙纶的常用的颜料有:

R型二氧化钛(TiO_2)、锌白(ZnO)、镉黄、铬黄、氧化铁、锌、钴、及镍的钛酸盐和碳黑(槽法和乳法)等。

和无机颜料相比,有机颜料比重小、表面积大、透明性高、着色力强、鲜艳度高、颗粒粒径小,但耐热性、耐光性及耐化学试剂性较差,近年来,发展了一些大分子尺寸的颜料在一定程度上克服了上述缺点,广泛使用的有机颜料有:

酞菁系颜料——酞菁蓝、酞菁绿等,具有色调鲜明、着色力强、耐光、耐热、耐试剂等优良性质。

偶氮颜料——包括单偶氮或双偶氮的不

溶性颜料、应用广泛、色谱齐全、色泽鲜艳、牢度较高、但耐热性较差。

聚偶氮系颜料——颜料分子量大,结构较复杂,主要特性是改进了不溶性偶氮颜料的耐热性。

还原颜料——特点是色谱较全、色牢度高。它包括环系、蒽醌系、萘醌系、苝醌系等颜料。

不同的颜料对色母粒的配制工艺有不同的要求,如采用无机颜料,需配置颜料的研磨系统,若在溶剂相中研磨还要考虑转相的问题。有机颜料,特别是油溶性颜料则能较好地溶解在分散剂中,可省去研磨系统。

颜料对分散剂配比的要求也不同,一般说来无机颜料的表面积小,分散剂用量也小,配比为 60:40;而有机颜料的表面积大,分散剂用量也大,配比为 40:60。

颜料对丙纶的成纤也有影响,主要体现在对熔体流变性能、过滤性能、结晶性能和成纤加工性能方面。碳黑、钛白、酞菁蓝、酞菁绿与聚丙烯的亲合性差,使熔体流动粘度增加,结晶度增加,成纤性能变差。偶氮型颜料使熔体粘度下降,成纤性能有所改善。文献^[10]曾对颜料对聚丙烯熔体流变性能的影响作了研究,认为添加碳黑、酞菁蓝及钛白将使聚丙烯流动性能下降;而添加 GL 橙和 BR 红却有助于聚丙烯流动性能的改善。同时指出颜料和聚丙烯的混合是一个非均相体系。混合时的粘性阻力较大,在加工时必须保证足够的混合时间和剪切力。

2.2 分散剂

M.B.Казаков^[11]等认为在热塑性聚合物的色母粒中加入一般的分散剂由于和聚合物的相容性不好会影响聚合物的纺丝性能,因此最好采用聚合物本身作为分散剂,可选用低分子量聚合物或齐聚物。作为丙纶色母粒用的分散剂,国外通常采用低分子量聚乙烯(聚乙烯蜡),它不仅可以增加颜料粒子间的排斥力,防止颜料在聚合物中的絮凝,同

时可以提高聚合物熔体的流动性能,提高可纺性^[12,13]。

聚醚($\overline{PEGMn} = 6000 \sim 7000$, 聚丙烯 MP·60~70℃)也是一种良好的聚烯烃系的颜料分散剂,也具有流动性、抗静电性能好的优点。

此外,用作分散剂的还有许多阴离子表面活性剂,如热稳定性好的胺类,包括伯胺、仲胺和叔胺(杂环叔胺、烷基咪唑啉等);也可采用阴离子表面活性剂,常用的是脂肪酸及其盐类,如硬脂酸锌、十二烷基磺酸钠、液体石蜡、向日葵油等。

为了充分发挥各种分散剂的特点,文献^[14]认为混合使用效果更为理想。

如果仅仅为了提供排斥力起分散作用,分散剂只要添加很少量,为了和聚丙烯很好的混合分散剂必须在一定量以上,在色母粒中一般加入量为聚丙烯的 1/3。

2.3 高聚物载体

载体应选用一些和聚丙烯有良好相容性的高聚物,熔点要比纺丝树脂低 20~30℃,它不但不影响产品的质量而且对颜料具有抗絮凝性;同时,具有良好的分散性(即浓缩颜料树脂向稀释树脂扩散的性能)。丙纶色母粒的载体常采用聚烯烃,可选用的有:分子量 1.5~2.0 万的高压聚乙烯,低压聚乙烯或熔融指数为 20 的聚丙烯。

3 丙纶色母粒的生产工艺

丙纶色母粒的生产工艺主要分为颜料的研磨、物料(颜料、分散剂、载体)的混合和挤出造粒三个步骤。

颜料的研磨有下列数种方法:

a、高聚物保护法:将高聚物溶解在溶剂中,和颜料一起研磨,使大约 75% 的颜料颗粒被高聚物包胶,以防絮凝^[15]。

b、脂肪酸及其金属盐母体颜料制法:先使 12~16 个碳原子脂肪酸金属盐及 12~26 个碳原子脂肪酸和不溶性颜料分散成细

微颗粒,然后将混合物进行压结造粒^[16]。

c、干法研磨,如辽化引进的 Hoechst 公司专利的生产方法。

d、湿法研磨(转相法),如北京燕山石化公司引进的 Ciba Geigy 公司专利的生产方法,该法是将颜料、聚乙烯蜡、醋酸溶液和水一同加入砾石碾磨机中研磨 20 小时,研磨好的物料由泵送入转相槽,在转相槽中加入 NaOH 调节 PH 到 8 并加入白节油,加热后高速搅拌,使颜料从水相转移到油相,形成尺寸为 0.1~3mm 的颗粒,用水冲洗颜料颗粒并进行干燥。

物体的混合是将物料(颜料、分散剂、载体、抗氧剂、紫外线吸收剂等)在捏合机中加热挤压,常用的捏合机有密闭式混炼机、滚筒式混炼机等。也可采用气力输送的方法进行固相混合。

挤出造粒,常采用螺杆挤出机,随着排气双螺杆挤出机的大量应用,这类机器通常附带有真空排气系统和快速换网装置,提高了颜料与聚丙烯的分散混合效果。

综上所述,对于以湿法研磨进行颜料微粒化的丙纶色母粒生产工艺,其工艺流程框图如图 2 所示:

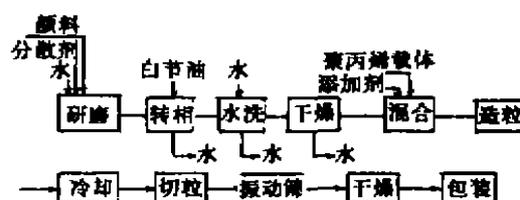
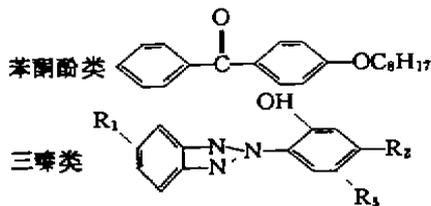


图 2 丙纶色母粒生产工艺框图

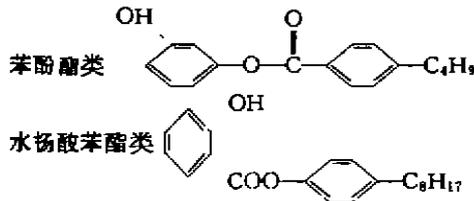
4 丙纶色母粒中的添加剂

聚丙烯分子链中存在着许多叔碳原子,叔碳原子和氢原子之间的键能小,极易受热,氧和氧化剂残留物引发,使氢原子脱落而生成活泼自由基,由此开始连锁反应,引起链的断裂。其反应机理如下^[17]:

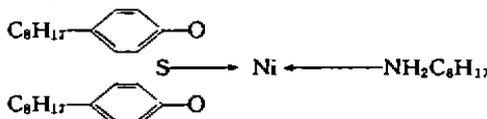
常用的紫外光吸收剂有:



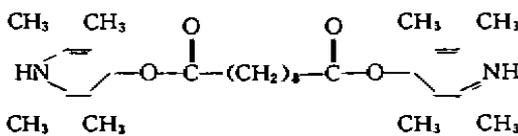
②先驱形紫外线吸收剂, 受光照后分子内部重排产生二苯甲酮结构, 达到吸收紫外线的目的, 常用的有:



③紫外线淬灭剂, 也称能量转移剂, 这类稳定剂是靠降低聚丙烯因紫外线辐射而升高的羰基受激状态的能量, 通过“共振能量”转移到稳定剂本身来, 然后稳定剂本身又以无害的方式使能量消散。这类化合物多数是镍的络合物。如:



④自由基捕捉剂, 此类稳定剂不吸收紫外线, 而是在氧化后产生无害的自由基, 以捕捉聚丙烯中生成的引发光氧老化的自由基, 如瑞士 Ciba Geigy 公司的 Tinuvin770^[18]:



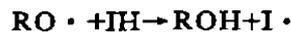
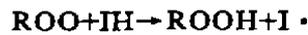
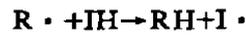
⑤紫外线屏蔽剂

此类稳定剂的作用是使聚丙烯不透光, 从而阻止紫外线进入聚丙烯内部。如无机颜料炭黑、锌白, 有机颜料酞菁兰、酞菁绿均有此类作用。

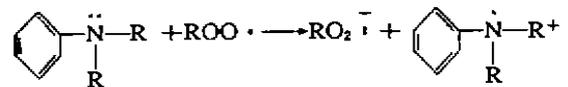
2) 抗氧剂, 又分为主抗氧剂和辅助抗

氧剂, 在主抗氧剂中根据不同的作用机理又分为:

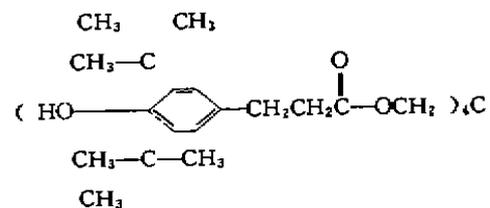
①自由基捕捉剂与自由基发生反应, 生成易于二聚、歧化的, 自由基从而转化为稳定的化合物。机理如下:



②电子给予体, 叔胺类化合物, 与自由基相碰时, 电子转移给活性自由基, 使链反应终止。如:

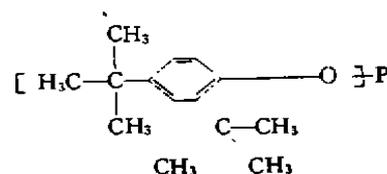


③氢原子给予体, 这类抗氧剂含有 N-H 和 O-H 官能团, 如仲芳胺和受阻酚类。它由于氢原子的转移, 使活性自由基终止。同时生成一个稳定的酚氧自由基或胺氮自由基 Ciba Geigy 公司的抗氧剂 Irganox 1010, Irganox1076, Irganox1222 都是受阻酚类抗氧剂^[19], 丙纶中最常用的为 Irganox1010 结构为:

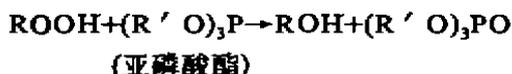
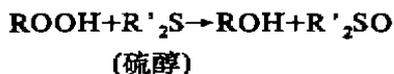


在丙纶中的加入量为 0.1~0.3%

辅助抗氧剂又称增效剂或过氧化氢分解剂, 主要作用是分解 ROOH, 产品有硫醇, 硫代二丙酸酯类, 亚磷酸酯类和酚基的含硫化合物, 如 Ciba Geigy 公司的 Irgafos 168(亚磷酸酯类)



它们的作用是机理为:



另外还有一种金属钝化剂也可起到辅助作用。当金属离子和 ROOH 相遇时, 可以生成一个不稳定的配价络合物, 接着由于电子的转移, 可以得到 RO· 或 ROO· 自由基



由于微量的变价金属可以生成大量的自由基, 因而大大加快了氧化反应的速度, 金属离子钝化剂是利用它和络合剂生成大配价数的向心配位体, 阻止金属离子再和 ROOH 形成络合物。Ciba Geigy 公司的 Irganox MD-1024 就是此类金属钝化剂。

5 丙纶色母粒的检测方法

表征丙纶色母粒质量主要检测方法有:

5.1 色差

将色母粒按工艺配方在小试机上纺成纤维后, 同标准纤维样品在色差仪上测试 L、

a、b 值, 且有: $L_s - L_x = \Delta L$

$$a_s - a_x = \Delta a$$

$$b_s - b_x = \Delta b$$

下标 S 为标准样, X 为试样, 则色差 ΔE 为:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

一般要求 $\Delta E > 1$

5.2 挥发物

称取样品 10g, 在 105℃ 下烘燥 2 小时按下式计算挥发物含量

$$\text{挥发物含量}(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100\%$$

5.3 分散性试验

在显微镜下观测颜料粒子的分散程度。

5.4 压力过滤值(DF)

用含颜料 4% 的切片进行挤压, 当压力升至 120bar 或 90 分钟后, 按下式计算 DF 值:

$$DF = \frac{(P_{\max} - P_0) \cdot F \cdot 100}{t \cdot k \cdot G} \text{ bar} \cdot \text{cm}^2 / \text{g}$$

式中 P_{\max} 最后压力, bar.

P_0 本色树脂的压力 bar

F 过滤面积, cm^2 , K 色浓度

G 挤出速度, g/min

丙纶长丝级母粒的 DF 值要求 < 2.0 $\text{bar} \cdot \text{cm}^2 / \text{g}$

致谢: 丙纶厂装月宇工程师提供部分参考资料, 在此致谢。

6 参考文献

- 1 Chemiefasern / Textilindustrie, 1989, (9): 890.
- 2 Chemiefasern / Textilindustrie, 1989, (10): 1038.
- 3 Textile Month, 1989, (6).
- 4 蔡攻中. 合成纤维工业. 1990, (1): 1~7.
- 5 瑞士山道士公司技术座谈资料(1980, 12).
- 6 李培仁, 吴立峰, 北京化工学院学报. 1983(1).
- 7 V. T. Crowl, J. O. C. C. A, Vol. 55, 1972.
- 8 青木田郎, 色材. Vol. 115, NO. 11, 1978.
- 9 北原文雄, 色材. Vol. 143, 1970.
- 10 李培仁, 吴立峰, 北京化工学院学报. 1983(3).
- 11 M. B. KAZAHKOB; Ж. Б. X. O, NO. 19(1) 61~70, 1974.
- 12 特开昭 49—63737.
- 13 特开昭 51—27696.
- 14 日本大日精化工业公司技术座谈资料. 1981. 3.
- 15 B. P, 1087055.
- 16 孙友德, 丙纶. 广东科技出版社. 1987. 8.
- 17 J. E. Spruiell, J. L. White, Polym, Eng, Sci, 15, 660 (1975).
- 18 Textile, progress, Vol. 8, NO. 1 (1976).
- 19 内部资料. 化工部聚丙烯纤维谈判组, 1978. 9.