

283—286, 302

丙纶着色浓色母粒的研制

杨秀平 齐娟

(兰化石油化工厂)

TW 342.62

丙纶着色母粒是生产丙纶的一种着色剂。经颜料预处理、载体的选择,采用密炼工艺研制出着色母粒新品种。通过对母粒中颜料的分析,耐热、耐迁移性及工业应用试验,证明该母粒对纺丝工艺及成品丝物理性能影响不大,并且有一定的推广应用前景。

关键词:丙纶 色母粒 颜料 耐热性

聚丙烯纤维

1 前言

色母粒着色是化学纤维原液着色中比较先进的一种方法,是将颜料制成带色的母粒,然后和无色的树脂按一定的比例相混合纺制有色纤维。此方法具有色调均匀,色泽鲜艳,色牢度好,加工成本低,染后均匀无工业废液等优点,因此原液着色技术发展很快。我厂丙纶车间所用色母粒大多是国外进口的。虽然近年来国内也有色母粒生产,但供需矛盾依然很突出。经过试验完成了颜料的筛选及预处理,红、绿两种颜料的复合配色,色母粒工艺路线的确定,试制与可纺性工业应用试验等。

2 试验部分

2.1 颜料的选择

颜料可分为无机和有机两类,经实验,最适用于丙纶染色的有机颜料是以酞菁系、喹吡啶酮系和蒽醌系为基础的蓝、紫、绿以及1~2种以苝系,茶酞系为基础的红色和橙色。

2.1.1 颜料的热稳定性与其承受的温度及时间有关,由于加工温度高,所以丙纶着色的颜料具有良好的热稳定性。

委托甘谷油墨厂,专门研制了丙纶着色用颜料,并与国内同类厂家的颜料分别作了TG-DTA分析,其结果见表1、表2。

表1 丙纶着色用颜料

试样名称	TG-% (°C)						DTA	(°C)	
	Ti	-5	-10	-20	-50	Σ/TG		end	exd
红色 A	60	155~158	182~184	224	378~376	$\frac{-78 \rightarrow -79}{490}$	/	345	420
红色 B	120	185	215	250	410	-85/530	56	320~353	405
红色 C	100	175~178	198~200	226~228	342~344	$\frac{-92.5 \rightarrow -93}{550}$	/	298	322
红色 A	95	218~220	255	298~300	530	-95/670	/	242	338, 468
绿色 B ₁	85	190~195	220~226	272	450~452	-91/452	/	380	456, 520
绿色 B ₂	110	210	240	282	520	-87/650	/	460	530, 640

注:数天以后,油剂轻组分挥发,结果偏高。

TG-DTA 差热分析 exd~氧化分解温度

表2 国内同类厂家常用颜料

试样名称	DTA(C)		TG-% (C)				灰分%
	T _{m1}	T _{m2}	Ti	-5%	-10%	-20%	
透明绿	205	215	98	294	335	379	0.8233
萤光湖绿	206		114	338	382	462	31.94
萤光红	215	335~362	355~362	199	280	320	17.04
透明桔红	180		100	226	278	306	6.7133
透明紫	185		100	174	245	285	
萤光黄	211		112	332	359	377	
透明黄	183		95	260	278	300	0.4166
透明桔黄	180		94	268	290	311	2.6132

绿色A的氧化分解温度为242℃,红色C为298℃,其余都在300℃以上。国内同类厂家八种颜料的杂质都比较高,颜料的细度也得不到保证,会严重堵塞过滤网;因此不能满足生产丙纶的要求。

2.1.2 预分散颜料

在颜料的生产过程中,由于各种原因,颜料的原生粒子会不同程度的发生凝聚或团聚,除了会影响颜料的着色能力和色相外,还明显地影响熔体的过滤性能,这使纤维力学性能下降,且不均匀。研制红、绿两种色相预分散颜料的简要生产过程见图1。

经过这样处理的颜料,其粒子的细度明显得到改善,杂质减少,成品为油膏状,避免了粉尘污染。

预分散颜料与同类厂家的颜料用树脂与颜料按一定的配比,用双辊开炼,经板材切粒后成母料,再用基料和母料按一定的比例混合均匀,挤出吹膜,目测颜料的分散情况,预分散颜料做成的母料,透明黄、透明绿和萤光黄吹制的薄膜比较好,其余均不行。又将预分散颜料作电镜分析。(见表3。)

表3 五种颜料的电子显微镜分析结果

着色剂	分析结果
	500Å~5000Å,平均约1500Å的球形颗粒聚集而成,聚集颗粒分散性好,颗粒大小分布较均匀,平均约为1.1μm。见照片1、2。
	由200Å~500Å×500Å~100Å棒状原生粒子聚集而成。其聚集颗粒多呈单分散状态,且粒径大小分布较均匀,平均粒径在1.5μm,2.5μm以上颗粒红占1%。见照片3、4。



照片1、着色剂红



照片3、着色剂绿



照片2、着色剂红、聚集形态



照片4、着色剂绿、聚集形态

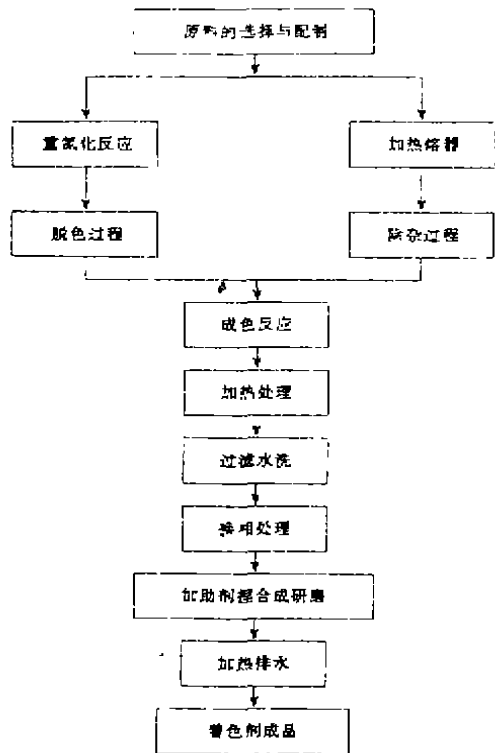


图 1 颜料预处理过程框图

2.2 载体树脂

丙纶色母粒的载体,应满足下列要求:

- (1) 与被着色的纺丝级聚丙烯树脂有很好的相溶性,不会发生相分离现象。
- (2) 能容纳大量着色剂,载体树脂的流动性能优于纺丝基料树脂。
- (3) 着色剂应能均匀分散到载体及基料树脂中去。
- (4) 加工性能良好,对加工后聚丙烯纤维的各种性能无明显影响。
- (5) 所选用载体树脂的熔点要比被着色树脂低,还要对颜料有抗絮凝性。经试验选择了载体 A、B。

2.3 色母粒配方

试验采用载体 A、B 及加有一定量的分散剂 C。用相同的颜料,相同的工艺制备母粒再进行试验,结果见表 4。

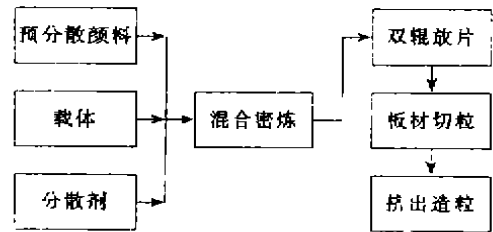
颜料在母粒中的含量,对于色泽不同的母粒含量是不一样的。一般颜料在母粒中的含量为 15~35%,这要根据颜料的着色力而定。经过处理得到的预分散颜料,其细度在 2.5mm 以下。通过试验,颜料在母粒中含量应为 20~30%。

表 4 不同载体和分散剂对纺丝的影响

颜色	基料与母粒配比	载体+分散剂	结果
白色	基料		好牵伸,稍有断头,强力高。
深红	100:4	A+C	好牵伸,稍有断头,强力下降很少。
浅红	100:2	A+C	好牵伸,稍有断头,强力下降很少。
红色	100:2	A	好牵伸,断头略有增加,强力高
红色	100:2	B	成线性差,经常断头。

2.4 丙纶色母粒的制造工艺流程图

颜料经预处理后加入载体、分散剂等,在密炼机中混合密炼,然后经双辊放片、板材切粒,再挤出造粒即可。



3 结果与讨论

3.1 色母粒的形态分析

将兰化、国内和国外的红色、绿色、黑色三种母粒作电子显微镜分析,结果如下。

3.1.1 绿色母粒形态观察

照片 1、2、3 分别是兰化的绿色母粒、国产绿色母粒以及国外绿色母粒的显微照片。照片显示这三种母粒所分散的颜料颗粒大小相近(700 Å~800 Å),粒径大小分布较均匀,但分散性不同,从而造成不同的分散相颗粒。其中以兰化绿色母粒分散相的分散性为更好。另外,国产绿色母粒中有数量可观的电子密度更大,更黑的大颗粒(5000 Å~8000 Å)存在。

3.1.2 红色母粒的形态观察

如显微照片 4 所示,国外红色母粒中的分散相颗粒主要以 1500 Å~3000 Å 分散,着色剂本身在灰白相中的界面是模糊的,说明该两相有较好的相溶性。

兰化红色母粒,见照片2。分散颗粒呈短纤维状(800 Å~300 Å×240 Å~600 Å),颗粒在基料中的分散状态较好。

照片6、7分别是兰化黑色母粒与国外黑色母粒。这些母散的分散程度较密集。从分散相颗粒大小看,兰化黑色母粒最大粒径为900 Å,国外母粒相对更小些为600 Å。

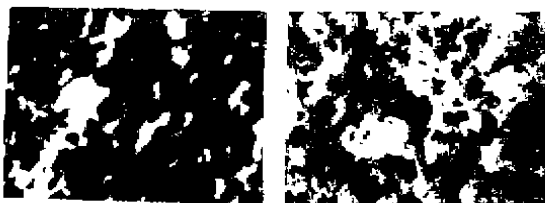


照片1、兰化绿色母粒

照片2、国产绿色母粒

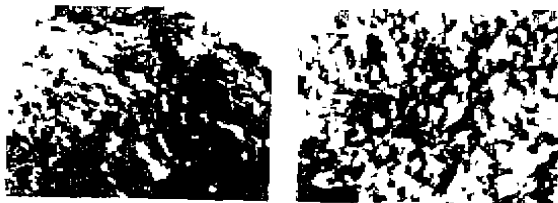


照片3、国外绿色母粒



照片4、国外红色母粒

照片5、兰化红色母粒



照片6、兰化黑色母粒

照片7、国外黑色母粒

3.2 色母粒的耐热试验

将色母粒和基料以100:2的比例混合,经挤出机混合造粒后,通过注射机在一定温度下注射成片,以注射成片的最低温度为标准样片,测出其它温度下注射的样片和标准样片之间的色差,根据色差再来判断颜料的耐热情况,基料为聚丙烯,色差计是北京化学仪器厂TC-PIG型全自动测色色差计。

表5 *色母粒耐热试验

颜色	ΔE 色差				
	170℃	190℃	230℃	260℃	290℃
红(日本45002T)	0	3.17	3.39	3.98	4.21
绿(兰化)	0	3.68	4.25	4.42	4.68
绿(上海)	0	1.21	1.93	2.03	2.36
红(兰化)	0	4.64	4.69	4.78	4.97

注:由于设备条件限制,最高温度只能做到290℃

从以上结果看,色母粒在290℃时色差没有明显变化,色差值为 $\Delta E < 5$,符合我们参照的DIN53772标准。

3.3 色母粒的迁移性试验:

将混合均匀,含有2%钛白粉的白片和含有5%颜料的有色片,压在一起,在70℃下恒温72小时,然后测其白片试验前后之间的色差值。再参照DIN54004标准定出其迁移性等级。结果见表6。

表6 色母粒的迁移性等级试验

色母粒		迁移性等级
红色	兰化	4
	日本	4
绿色	兰化	4.5
	上海	4
黑色	兰化	4
	日本	4.5

4 应用试验

定西丙-纺厂试纺红、绿、黑三种色母粒。
(下转302页)

* 由于设备条件限制,最高温度只能做到290℃。

表7 兰化合成橡胶厂SAN共聚物产品质量的典型值

项目	单位	ASTM	品 种					
			标准流动性	高流动性	高耐热性	高耐热高流性	高耐热高强度	高耐化学品
拉伸强度	kg/cm ²	D638	740	720	780	760	790	780
Izod冲击强度 (槽深6.4mm)	kg·cm/cm	D-256	2.4	2.4	2.5	2.5	2.6	2.6
熔融指数 (200℃, 5kg)	g/10min	D-1238	1.4	2.2	1.4	3.3	1.0	3.3
	g/10min	D-1013	15	24	15	35	11	35
结合丙烯腈	重量%	D-1013	23.5~25.5	23.5~25.5	27.0~29.0	27.0~29.0	27.0~29.0	29.0~32.5
残留丙烯腈	ppm	Gc	150	140	160	160	170	180
总残留单体	ppm	Gc	1400	1300	1500	1500	1500	1600

【致谢】 作者在此感谢包季欣和张传贤两位同志的帮助和指导。

参考文献

- [1] Japan Plastics(日), 1991, 42(6), 48
- [2] Plastic Age(日), 1991, 37(446)
- [3] Hydrocarbon Processing, 1990, 69(3), 28
- [4] 井上正一, 化学工学(日), 1984, 48(6), 418
- [5] 聚合工艺的闭合系统(日), 1985, 日本三井东亚化学株式会社
- [6] 连续本体法SAN分离工艺的事例研究及经济分析(日), 日本反应工程研究会研究报告, 1985.
- [7] Yamamoto, J. Appl. Polym. Sci. 1982, 27, 2501
- [8] PEP20B-ABS, 1980
- [9] J. A. Brdson, Plastics, 4ed, Butterworths, London 1982
- [10] PingL. Ku, Advance in Polymer Technology 1988, 8(2), 194

(上接 286 页)

聚丙烯: 母粒 = 100 : 3

纺丝结果见表7、表8。

表7 纺丝工艺参数

颜色	熔体温度℃			熔体压力 (kg/cm ²)	螺杆 转速	计量泵 转速	纺丝速度 (米/分)
	法 兰区	奇 管区	熔体				
红色	266	260	276	56	50	30	450
绿色	276	277	285	56	50	28	450
黑色	292	290	298	56	50	29	450

表8 成品丝的物理指标

色别	支数	强力	延伸	支不匀	伸不匀
红色	120.6D	5.4g/D	30.17%	3.14%	19.36%
绿色	118.6D	4.9g/D	32.93%	1.85%	24.19%
黑色	117.9D	5.4g/D	24.95%	1.99%	9.59%

从应用试验的结果可看出, 色母粒对成品丝的物理性能影响较小, 复丝的外观上未发现有明显的色差。并且对纺丝工艺影响较小。

5 结束语

通过研究, 筛选出了适合生产聚丙烯纤维色母粒的载体树脂, 并确定了配方, 工艺路线, 同时进行工业试验, 红、绿两种色母粒在工业应用条件下, 经耐热试验, 证明具有良好的迁移性, 对成品丝的物理性能影响较小, 为以后的推广应用奠定了基础。