

阳离子染料可染丙纶所用可染剂的干燥工艺研究

闵丽华 蔡佩华 蒋纪国 陈国康 (上海石化股份有限公司, 上海 200540)

摘要: 通过DSC测定, 分析了用于阳离子染料可染丙纶的自制可染剂的热性能和结晶性能, 提出了适当提高可染剂的干燥温度和延长干燥时间 (与常规阳离子改性聚酯树脂相比), 并严格控制升温速率, 有利于可染剂的软化点提高, 使干燥和纺丝加工顺利进行。

关键词: 阳离子染料; 可染剂; 干燥

中图分类号: TQ340.474 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-7054(2003)02-0042-02

丙纶有对染料缺乏直接上染的缺点, 阻碍了其在服用、装饰等领域发展。为此, 许多丙纶工作者从不同角度着手研究, 获得了丙纶的分散染料、酸性染料和阳离子染料可染的技术成果^[1-3]。本文通过对自制可染剂的热性能和结晶性能研究, 获得这种用于阳离子染料可染丙纶的可染剂的最佳干燥工艺条件。该可染剂与聚酯工业上为改善涤纶染色而用的常规阳离子改性聚酯树脂的最大的不同之处在于其特有的高“第三单体”含量。

1 实验部分

1.1 试样

A₁-1[#]配方可染剂 (聚酯类高聚物); A₂-2[#]配方可染剂 (聚酯类高聚物); A₃-常规阳离子改性聚酯。

1.2 设备与仪器

干燥机: VC352倾斜式真空转鼓干燥机, 江苏机械厂制; 差示扫描量热仪: 美国TA公司2910 Modulated型。

1.3 数据处理

在氮气保护下, 以10℃/min升温至250℃, 恒温1分钟, 然后以相同的速率降温至室温, 分别测得试样的DSC曲线。

等速升温过程中试样的结晶度 H_m (%) = $\Delta H_m / \Delta H_m^\circ$ (其中 ΔH_m 、 ΔH_m° 分别为试样和完全结晶的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 熔融热焓); 等速降温过程中试样的结晶度 H_c (%) = $\Delta H_c / \Delta H_c^\circ$ (其中 ΔH_c 、 ΔH_c° 分别为试样的结晶热焓和PET的完全结晶热焓)。 $\Delta H_m^\circ = \Delta H_c^\circ = 105.3 \text{ J/g}^{[4]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 可染剂的干燥原理和目的

利用适当的干燥温度和较高的真空度来降低干燥介质的含湿量, 使可染剂在干燥中传热与传质过程同时顺利进行, 尽快达到接近可染剂的平衡含湿量, 从而除去可染剂中大于平衡含湿量的水分, 提高其结晶度和软化点, 使它在共混纺丝中不影响熔体的可纺性。

2.2 可染剂的结晶性能对其干燥工艺的影响

众所周知, DSC反映的是结晶过程的总速率, 它包括稳定晶核的形成速度和球晶的生长速度, 其中形成稳定晶核所需的活化自由能 ΔF^* 与过冷程度 ΔT ($\Delta T = (T_m - T_c)$)成反比, 而链段扩散进入球晶表面所需的活化自由能 ΔF_b 与 $\Delta T'$ ($\Delta T' = (T_c - T_g)$)成反比^[5]。所以由表1可知, 三种试样的分子链段进入球晶表面的难度 $A_1 > A_2 > A_3$, 显然, 在以链段扩散为主控制球晶生长速度的较低温度下, 提高温度有利于结晶总速率的上升, 故在同样条件下进行干燥时, 三种试样升温速率应是 A_1 和 A_2 大于 A_3 ; 在高温下, 当以成核速度决定结晶总速率时, 三种试样形成稳定晶核的能力 $A_1 > A_2 > A_3$ 。从上述分析可知, 可染剂干燥时的干燥温度应高于常规阳离子改性聚酯树脂。

然而, 从分子结构来说, 因为可染剂中含有的酸性基团比常规阳离子改性聚酯树脂要高, 这种在大分子链上引入大量对称性较差的间位结

收稿日期: 2002-05-12

作者简介: 闵丽华, 女, 工程师, 已发表论文数篇, 上海石化塑料部研究所工作, 现从事丙纶新产品开发工作。

构,使其化学结构规整性进一步下降,结晶速率大大降低,故试样A₁和A₂的H_m和H_c明显小于A₃,而T_g则大于A₃(见表1)。此外,从图1可看出,三种试样的熔融峰宽度A₂>A₁>A₃,说明试样A₂和A₁的晶体的完善程度与晶格的紧密状况较A₃差,从而导致干燥过程可染剂极易发生粘连,又由于-SO₃Na是吸湿基团,所以要使干燥后的可染剂达到需要的结晶度和含湿率以及不发生粘连,则必须严格控制它的干燥升温速率,并在一定干燥温度下适当延长干燥时间(尤其是可染剂的预结晶时间)。

表1 可染剂的热性能参数(来自图1)

试样	T _g /°C	T _h /°C	T _m /°C	H _m %	H _c %	ΔH _m /J·g ⁻¹	H _d /J·g ⁻¹	T _g ·(T _h -T _g)	T _g ·(T _m -T _g)
A ₁	67.78	77.28	221.79	2	23	2.97	24.73	9.50	144.51
A ₂	69.29	80.38	215.01	3	29	4.01	31.53	11.09	134.63
A ₃	66.52	180.61	246.31	13	42	14.50	44.92	114.11	65.7

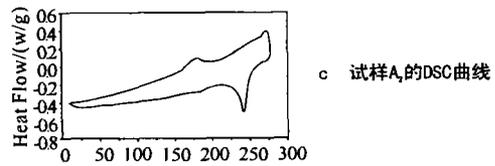
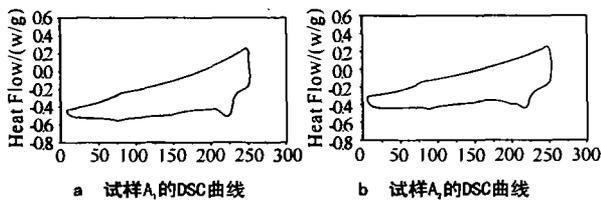


图1 三种试样的DSC曲线

2.3 可染剂干燥条件的选择

表2 A₁、A₂、A₃干燥工艺

工艺	A ₁		A ₂		A ₃	
	温度/°C	时间/h	温度/°C	时间/h	温度/°C	时间/h
预结晶	室温~75	2	室温~80	2	室温~80	2
	75~115	14	80~115	12	80~125	6
干燥	115	6	115	6	125	6

3 结论

适当提高可染剂的干燥温度和延长干燥时间(与常规阳离子改性聚酯树脂相比),并严格控制升温速率有利于其稳定晶核的形成和链段扩散进入球晶表面,提高结晶度,由此在可染剂结构中增加建立的网络点,使它的软化点提高,以利于纺丝加工顺利进行。在高温下,1[#]配方可染剂比2[#]配方可染剂更能形成稳定晶核,故后者的干燥升温速率要求更严。(下转第46页)

南京普纶达化纤机械设备有限公司

南京普纶达化纤机械设备有限公司是国内一家新兴化纤机械设计制造企业,已为国内外客户设计制造了几十条各类化纤生产线,受到国内外客户的一致好评。本公司有一套完备的设计班子,免费为用户提供新建生产线和旧线的厂房设备布局设计。本公司为用户设计制造各种化纤、短纤生产线,可生产1.1D~1.5D 高强低伸棉型及各种规格的中长、毛型短纤维以及1.5D~6D 中空三维卷曲螺旋丝。本公司自备有15000吨高强低伸短纤生产线、5000吨中空三维卷曲螺旋丝联合生产线,采用国外最新变频、PLC技术,实行全线同步控制。欢迎参观考察。

本公司为客户提供技术培训,实行交钥匙工程一条龙服务。

本公司主要产品:

1. 年产2500吨-5000吨VD404-406涤纶、丙纶短纤维成套生产线
2. 年产7500吨-15000吨高强低伸涤纶短纤维联合生产线
3. 年产3000吨-5000吨中空三维卷曲螺旋丝联合生产线
4. 年产3500吨-7000吨一步纺烟用丝束成套生产线
5. 年产3000吨-7000吨一步纺丙纶短纤维成套生产线

各类短纤前后纺单机元设备:

VC系列转鼓干燥机、螺杆挤出机、七辊牵伸机、紧张热定型机组、热油加热机组、烘干热定型机、罗姆斯切断机、棉纤单双箱液压打包机、各种规格长短纤用不停机切换过滤器等。

地址:南京市建邺区上新河豪威工业园内 邮编:210036 销售部电话:025-6531311 联系人:张桂琴
总机:6501844 传真:025-6614830 Web:http://www.njpld.com E-mail:njpld@public1.ptt.js.cn

我国周边的韩国、日本、新加坡、台湾省等国家地区的竞争，这些地区的产能目前大量过剩，都在瞄准中国大陆的市场。而且值得注意的是，国内氨纶市场的竞争已不仅仅体现在常规产品上，而是全方位的。目前，我国氨纶的差别化水平还较低，因此从世界范围来说，差别化氨纶的竞争会更加激烈。竞争的加剧有可能会引起低价竞争等恶性竞争行为，也可能诱发产品倾销行为。氨纶的暴利时代将不复存在，投资风险开始显现。对此，新的投资行为要慎之又慎，特别是一些常规产品或规模较小的项目投资要格外慎重，以免重蹈近年大量涤纶小企业的覆辙。

4.2 谨慎选择纺丝工艺路线

目前国内采用干法纺丝工艺路线的氨纶企业，占到总数的88%。干法技术纺速高（一般为200~600m/min），工艺较为成熟，但设备费用偏高，且有污染环境的问题，在氨纶生产进入微利时代的情况下选用该法投资仍显偏高（采用全套引进的干法设备技术，500吨的规模就需投资2亿元），风险较大。而熔法纺丝工艺设备投资

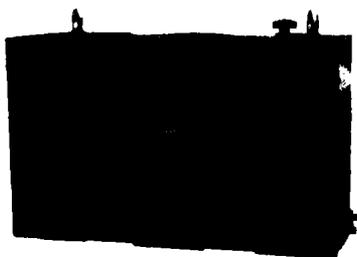
低（国产的100吨规模投资只需100万元人民币）、无污染、纺丝速度高、工艺灵活性大，但所生产的氨纶熔点较低、耐热性较差，高温变形后弹性恢复率差。目前国内的熔法氨纶产能在4000吨/年左右，如河北的保定天鹅集团，现有熔法氨纶产能500吨，计划在2003年再新增2000吨熔法氨纶产能，除了关键设备，如卷绕头用日本村田外，其余皆用国产设备。从全球氨纶工厂情况来看，采用干法纺丝技术的产能仍占主导地位，但近年建成和扩建项目中熔法纺丝比重不小，所以当前在干法与熔法纺丝工艺之间作出选择已成为企业决策者迫切需要解决的课题。

（上接第43页）

参考文献

- [1] 林福海, 徐德增等. 大连轻工业学院学报, 1997, 16 (3): 8.
- [2] 杨胜林, 梁伯润等. 中国纺织大学学报, 1998, 24 (4): 95.
- [3] 马敬红, 梁伯润等. 合成纤维, 2001, 30 (4): 29.
- [4] A Miyagi, B Wunderlich. J Polym Sci Phys Ed, 01972, 1: 2085.
- [5] Williams M L, Landel R F, et al. J Amer Chem Soc, 1955, 77: 3701.

化纤橡胶
单螺杆挤出机
专用硬齿面减速机



ZLYJ、JY系列挤出机专用硬齿面齿轮箱，是专为化纤塑胶挤出机配套设计的高精度、硬齿面带推力轴承的传动配件。产品按ZBJ19009-88标准设计和制造。性能已达到国际先进水平，可替代同类进口产品使用。

1.体积小、噪音低、承载能力高、机械传动效率高（大于93%）、运转平稳、使用寿命长、整机易于拆检、易于安装。

本公司此系列产品具有如下特点：

2.齿轮和轴类零件采用高强度合金钢材料，齿轮（轴）经渗碳、淬火、磨齿等工艺加工，齿轮精度为

GB10095-88.6级，齿面硬度为HRC56-62。

3.在空心输出轴前端配置有高安全系数的9类推力轴承，承受螺杆的挤压推力。

4.独创设计卧式机型，不需采用油泵强制润滑。

5.油封等密封件全部采用进口产品，安全，耐用。

6.箱体采用六面加工，除可卧式安装外，也可作立式安装使用。

7.可以与各种标准、非标准螺杆、料筒相配使用。

南昌赣南机械制造有限公司

地址：南昌市青山湖大道424号 邮编：330039

电话：0791-8102823 8110823 传真：0791-8110823

联系人：高小铭（013907918042）