

色母粒应用于丙纶加工中流变行为的研究

18-22

曹淑荣

(北京燕化公司树脂应用研究所, 102500)

TQ342.62

A 摘要 以三种聚丙烯树脂为载体, 研究了色母粒在丙纶纺丝中的流变行为。结果表明, 在相同的温度下, 色母粒和纺丝基料熔体的流变性能的差异是影响产品质量的关键因素。

关键词 聚丙烯 色母粒 丙纶 流变行为 纺丝

母料, 聚丙烯纤维, 色母料

聚丙烯纺丝级用色母料要求条件苛刻, 稍微疏忽就会影响产品质量。丙纶加工中会出现断头、毛丝、花色丝和色差丝、影响可纺性, 降低产品质量。为解决纺丝过程中出现的问题, 稳定质量, 对色母粒应用于丙纶加工中流变规律进行试验研究。

试验分析表明, 色母料应用效果的好坏, 不单单是某一组份起作用; 与颜料及其色母料的载体、用户使用的纺丝料、设备都有着密切关系。不管是混合加料, 还是注射法加

料都要经过熔融挤出过程; 都与热、剪切力、剪切速率等有关流变行为有着密切联系。

1 试验步骤

1.1 色母料载体及颜料的选择

材料选自本单位的产品。选用了具有代表性的聚丙烯三种牌号作为色母粒载体:

- I G MFR=3.11 [克/10分钟]
- II G MFR=12.88 [克/10分钟]
- III G MFR=34.39 [克/10分钟]

表1 3种载体树脂及10种色母粒的熔点, 结晶温度, 熔融热焓的比较

序号	样品	MFR g/10min	熔点 (°C)	结晶温度 (°C)	熔融热焓 (j/g)	变化幅度		
						熔点(°C)	结晶温度(°C)	热焓(j/g)
1	I G	2.93	162.27	115.28	113.3			
2	II G	12.88	162.79	117.88	94.76			
2	III G	34.39	163.18	119.72	30.82			
4	I G+Ho54-12-N	30.5	161.74	124.72	42.06	↓0.53	↑9.44	↓71.24
5	II G+Ho54-12-N	70.1	161.93	125.00	56.56	↓0.86	↑7.50	↓38.2
6	I G+He12-01-N	4.88	163.17	121.18	24.08	↑0.90	↑5.90	↓89.22
7	II G+He12-01-N	18.0	163.18	121.02	20.50	↑0.39	↑3.52	↓74.26
8	I G+Ho54-12	40.1	162.04	127.68	18.6	↓1.46	↑9.80	↓76.16
9	II G+Lao61-02	3.29	161.49	135.12	16.9	↓2.01	↑17.04	↓77.86
10	I G+Hu62-02	52.8	162.16	127.68	4.09	↓1.34	↑10.18	↓90.6
11	I G+Ba01-01-N	23.6	161.58	123.51	12.78	↓1.92	↑5.63	↓81.98
12	III G+Ho54-12-N	72.0	162.66	125.83	16.27	↓0.52	↑6.11	↓14.55
13	III G+Lu61-01-N	55.8	162.95	128.89	17.59	↓0.23	↑9.17	↓13.23

随后,又对所选择的3种载体树脂及10种颜料的色母料进行热性能测试分析。测试条如下:仪器——杜邦TA——990 DSC;步骤——20℃/分钟的升温速率升到200℃保持2分钟。以5℃/分钟降温50℃,再以10℃/分钟二次升温。结果如表1。

从表1可以看出,3种载体树脂,无论加入哪一种颜料,其结晶温度都是上升的,热焓值都是下降的,只不过变化大小有别。尤其是有机颜料Ho54-12-N热焓的变化明显。由于热焓(OH)可以看作是使全部物质熔化的总吸收热量,当环境温度以一定速度升高时,熔化的吸热速度为 $\alpha\Delta H/\alpha t$ 。升温速率一定时,而Ho54-12-N颜料与哪一种载体结合后,热焓变化幅度都不一样,且变化很大。

I G+Ho54-12-N 热焓下降 71.24

I G+Ho54-12-N 热焓下降 38.2

II G+Ho54-12-N 热焓下降 14.55

这也就是纺丝厂在使用我所生产的红色母料时,必须要降低加工温度5℃的原因所在。

我们考虑这一性能对色母料的应用工艺有影响,故选择此颜料作为试验样品。

1.2 确定试验工艺条件

根据有关数据知道,丙纶纺丝熔体温度为260℃~280℃,为尽可能接近用户使用的温度,选择试验熔体温度为260℃。

1.3 确定纺丝料

据了解,用户常用的纺丝料有3种:2G、2G-1、3G。所以,我们把这3种作为试验纺丝料。

1.4 试验条件

采用 Brabender PDL-651 型扭矩流变仪,长径比:25:1

螺杆直径:30mm

狭缝口模尺寸:0.8×8×40 (mm)

2 结果与讨论

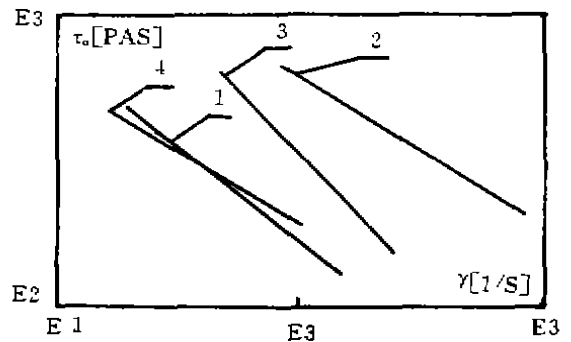


图1 同种颜料不同载体在已确定的2G纺丝料中的 γ 对 τ_0 曲线图

- 1—2G
- 2—1GH+2G
- 3—3GH+2G
- 4—2GH+2G

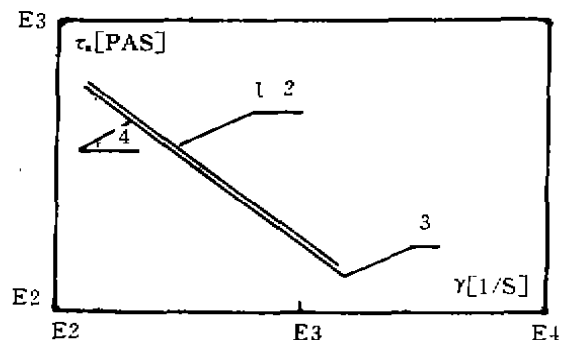


图2 同种颜料不同载体在已确定的2G-1纺丝料中 γ 对 τ_0 曲线图

- 1—2G-1
 - 2—1GH+2G-1
 - 3—2GH+2G-1
 - 4—3GH+2G-1
- } 两线重合

从图1可以看出,用2G这种纺丝料,使用这3种色母料中的哪一种都是不理想的,2GH+2G较好一点,但要掌握好它的剪切速

国外塑料 1995年第1期

率范围或选择合适的设备。

图2表明了,用2G-1这种纺丝料与上种情况不同,除1GH+2G-1线图与纺丝料线图重合外,用其余的两种母料曲线变化不同,3GH+2G-1线图的变化在低剪切速率,而2GH+2G-1线图变化在较高的剪切速率。就是说,3GH母料与2G-1纺丝料混合加工时,稳定点是较大的剪切速率,2GH母料与2G-1纺丝料混合加工时,稳定点在较小的剪切速率范围,这要根据设备情况,剪切速率大小选择。从图得知1GH+2G-1最合适。这就是东风地毯厂用现用的设备使用我所2401载体红色母料纺丝较好的原因。

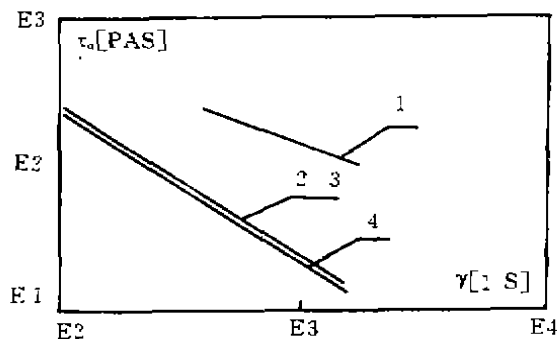


图3 同种颜料不同载体在已确定的3G纺丝料中的 γ 对 η 曲线图

- 1—3G
 - 2—1GH+3G
 - 3—3GH+3G
 - 4—2GH+3G
- } 两线重合

图3看出,用3G这种纺丝料,无论使用哪一种色母料都对它的工艺影响很大,这说明这三种色母料还不完全适合此纺丝料加工,最好找一种对它影响小的母料,还需进一步探索。

图4明显看出,同一种颜料相同母料载体的色母料,无论与哪一种纺丝料混合,反映出的剪切速率与表观粘度下降的幅度都不一样,这就给我们加工厂及应用厂提供了一个信息,在使用色母料时,一定要弄清楚所

World Plastics 13(1995)1

使用的色母料载体,若纺丝料已确定,要选择表观粘度(η)范围,或变化剪切速率范围。若加工应用厂的设备一定,剪切速率变化不大或不变,那么就要选择合适表观粘度的载体母料。不管哪一项合适都能减少浪费,或降低能耗。

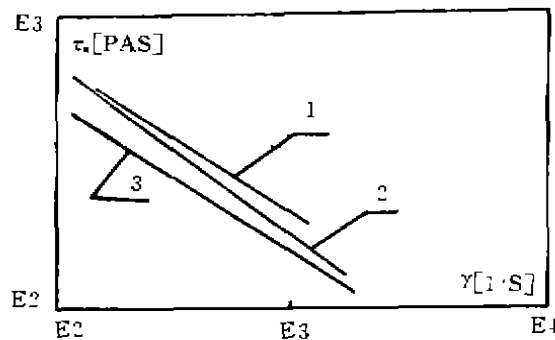


图4 同种颜料相同载体色母料不同纺丝料在应用中的 γ 对 η 曲线图

- 1—3GL+2G-1
- 2—3GL+2G
- 3—3GL+3G

3 熔体流动状态表征规律

因为大多数聚丙烯树脂在加工应用中都呈假塑性,表观粘度随剪切速率增大而降低(切力变稀),而从以上试验看出已给的聚丙烯纺丝级专用树脂在着色加工中也呈现这一特征。符合幂律方程 $\tau = k\dot{\gamma}^n$

式中: τ —剪切应力

k —稠度

$\dot{\gamma}$ —剪切速率

n —流动行为指数

因此,为进一步表征熔体流动状态,我们求出了相应的幂律方程,如表2。

从表2可看出,同种色母料,使用不同的纺丝料呈现的幂律方程各异, n 值是流动行为指数。 n 值越接近于1,那么流体越接近牛顿型流体; n 值越小,流体非牛顿型越强。 k 值呈现的是熔体流动时的稠度。纺丝厂可

表 2 色母料与纺丝料加工应用中幂律方程

	样品	幂律方程	样品	幂律方程	样品	幂律方程	样品	幂律方程
色母料	1GH		2GH		3GH		3GL	
色母料 与纺丝 料混合	+2G	$\tau=10968.7\gamma^{0.4124}$	+2G	$\tau=15156.4\gamma^{0.8648}$	+2G	$\tau=28760.2\gamma^{0.2629}$	+2G	$\tau=21552.9\gamma^{0.3006}$
	+3G	$\tau=25059.0\gamma^{0.2817}$	+3G	$\tau=20867.1\gamma^{0.2879}$	+3G	$\tau=20628.0\gamma^{0.2879}$	+3G	$\tau=30811.5\gamma^{0.2345}$
	2G-1	$\tau=35474.5\gamma^{0.2334}$	2G-1	$\tau=28659.8\gamma^{0.2449}$	2G-1	$\tau=12541.8\gamma^{0.3816}$	2G-1	$\tau=16872.9\gamma^{0.3553}$
纺丝料	1G	$\tau=69111.8\gamma^{0.1785}$	2G	$\tau=20476.5\gamma^{0.3045}$	3G	$\tau=13016.1\gamma^{0.3451}$	2G-1	$\tau=59643.9\gamma^{0.1871}$

表 3 3 种载体 2 种颜料的色母料分别与 3 种纺丝料混合后测定的零切粘度 η_0 值比较

加入的色母料	纺丝料			变化幅度		
	2G	2G-1	3G	2G	2G-1	3G
	633.86	638.57	379.01			
1GH	665.38	640.18	359.74	↑ 31.52	↑ 1.61	↓ 19.27
2GH	180.02	676.39	399.11	↓ 453.84	↑ 37.82	↓ 20.1
3GH	682.28	633.54	314.53	↑ 48.42	↓ 5.03	↓ 64.48
3GL	622.98	501.22	340.59	↓ 10.88	↓ 137.35	↓ 38.42

根据 n 值、k 值判定加入色母料后的温度降低还是提高。或增减剪切速率（加工设备选择）。表上还可得知，色母料载体要与所用纺丝料 k 值相近才能得到较好的流变性能。或者根据 k 值选择应用设备，以使得色母料更好的应用。同时给色母料生产厂提供了系列化的依据。

4 应用试验

4.1 零切粘度 (η_0) 的测定

由于 η_0 是纺丝加工一重要物理参数，所以我们将三种载体 2 种颜料的色母料分别加入到三种纺丝料中测定其值结果如表 3。

从表 3 可以看出，4 种色母料在与 3 种纺丝料混合后 η_0 值的变化各异，有的使纺丝料的 η_0 上升，而有的则相反。这里 1GH+2G-1 η_0 变化最小。这表明，纺丝时变化工艺条件较好控制，较好操作，而 2GH+2G 的 η_0 变化最大，工艺条件难以控制，这都与试验吻

合，从而得到了验证。

4.2 对比试验

为验证小试验数据的可用性，我们委托销售科从使用我所生产的 PP3702 载体的色母料较好的中型纺丝厂带来些辽化生产的纺丝料 PP5004 进行对比试验，结果见表 4。

表 4 对比试验结果

样品	幂律方程
PP 5004	$\tau=4186.13\gamma^{0.5185}$
PP 5044+1GH	$\tau=28692.76\gamma^{0.2389}$
PP 5004+2GH	$\tau=992.97\gamma^{0.8947}$
PP 5004+3GH	$\tau=21698.58\gamma^{0.2832}$

从试验结果看出，PP5004+2GH 的 k 值与 n 值均与 PP 5004 纺丝料相近，这正好与小试结论吻合，从而得到了验证。

国外塑料 1995 年第 1 期

5 结论

(1) 色母料和纺丝基料熔体在相同纺丝温度下的流变性能的差异是影响纺丝工艺和降低产品质量的关键因素。

(2) 色母料在一定温度下的流变性能除了与颜料(染料)性能有关外,要特别控制载体的 MFR 和 k 值的稳定点。

(3) 不同纺丝工艺,不同的纺丝基料要求有相应的载体的色母料,常规纺及高速纺……应形成系列产品使用指导书。

综上所述,可以得出这样的结果,即色

母料应用于丙纶加工中的流变规律可以用来表征聚丙烯纺丝料及所用色母料。它们的可用性,除用熔体流动速率(MFR)外,k值及n值更用来作为表征参数。

致谢:本工作得到了所领导,科研科及室领导的支持,才得以克服试验中的困难顺利完成。特此感谢。

还要感谢对我们工作有所帮助的地毯厂的吴彬怡厂长、中科院化学所测试组李玉景老师,北京化工大学的苑林老师和吴立峰老师及我所物测室等。

A Study on the Rheological Behaviours of the Colour Masterbatch in polypropylene fibre Propessing

Cao Shu-rong

(Resin Application Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co.)

Abstract

In this paper the rheological behaviours of the colour masterbatch in polypropylene fibre propessing was studied by type testing of carrier resins with three polypropylene. The results proclaimed that difference in rheological behaviour of the melt of masterbatch and spinning matrix are the key factor influencing product quality, when the process temperature are identical.

Keywords: polypropylene; masterbatch; polypropylene fibre; rheological behaviour; spinning

资料邮购

《色母料的连续混料》技术资料(译文),论及“颜料加工需求、颜料特性、混料过程配置、质量检查、颜色变换”等技术处理及工艺要求,全文共8图6000余字。需要者可邮购(20元连邮资在内),汇款单注明即可,款项请寄本刊编辑部。