

湿法工艺丙纶用色母粒生产 中有关技术问题的探讨

张宏炎

摘 要

本文从丙纶着色和颜料分散原理入手,分析了采用CIBA-GEIGY湿法工艺生产丙纶用色母粒,适合我国颜料目前普遍较难分散和耐热性差的国情;从发挥湿法工艺对颜料粒子打碎和润湿充分这一优势出发,重点对球磨、转相、水洗、干燥和造粒等工艺过程中影响产品质量的关键工艺条件以及如何根据用户的需要修订产品质量标准进行了探讨。同时介绍了原材料国产化方面的工作。

一、色母粒工艺

1. 丙纶着色原理

染料是其分子对纤维进行染色的着色剂,一般溶于水或有机溶剂。颜料是其晶粒或更大团粒均匀分布在纤维或塑料中的着色剂,一般不溶于水或被染物质。

由于丙纶没有任何与染料分子相结合的极性基团,如 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CONH-$ 、 $-COOR$ 等,且丙纶结晶度比较高,结构紧密,疏水性强,因而染料分子只能扩散或渗入到无定形晶区。一般常用染料,甚至分散性染料也很难使丙纶染色,即使勉强染色,也是色泽浅淡,而且皂洗和日晒牢度很差。因此丙纶主要是采用在纺丝前用颜料对熔体染色的方法进行染色。

颜料的原生粒子多聚集成几十至几百微米的絮凝体。低“旦”和高“旦”地毯用丙纶丝的直径一般为十几至几十微米,用颜料絮凝体直接对丙纶着色,会发生断丝或影响成品丝的机械强度。过大的颜料粒子还会堵塞纺丝机头的滤网,缩短换板周期,降低产量,增加消耗。因此必须把颜料絮凝体分散成比较小的粒子,

前 言

燕山石化公司引进瑞士CIBA-GEIGY公司技术的色母粒装置,从技术上可分为两个部分。一部分是湿法工艺:物料经水相研磨、转相、水洗、干燥、造粒等,制成丙纶着色用色母粒或聚烯烃塑料用色母粒。一部分是物料经密炼操作、造粒等主要生产聚苯乙烯(包括高抗冲聚苯乙烯)注塑用色母粒的干法工艺。

该装置于1988年10月31日建成投料试车。经一周考核,生产25%酞菁兰4GNP色母粒,考核产品质量和生产能力均达到合同规定的指标。1989年上半年共生产ZBP红、BRN红、氧化铁红、酞菁兰、酞菁绿和碳黑各种丙纶用色母粒180多吨。

经全国七家丙纶厂常规纺和高速纺试纺,认为产品完全符合丙纶纺丝工艺,达到国际上同类产品水平。

本文仅就湿法工艺丙纶用色母粒生产中的有关技术问题探讨如下。

此过程称为打碎过程。

在范德华引力、静电力和氢键等作用下，一旦外力消失，分散成的小粒子还会再絮凝成大粒子，因此还必须使分散成的小粒子稳定化，用高聚物把颜料粒子包覆成囊状物是常采用的方法，这一过程称润湿过程。

稳定地分散到一定粒径的颜料粒子，在纺丝过程中还必须及时地均匀地分布到纤维中，否则成品丝会产生色差，这一过程称为均匀分布过程。

色母粒是颜料粒子稳定地分散成一定粒径并以一定浓度（一般25—50%）均匀分布到载体树脂中的颜料制备物。

通常颜料是以色母粒形式对丙纶进行纺丝前着色的。

2. 颜料粒径与性能关系

(1) 颜料粒径与着色力关系

颜料粒子越细，分散性越好，着色力越强。这是因为颜料粒子越小，比表面积越大。例如，1 cm³ 立方体总体积，如果边长1 cm，则总表面积为6 cm²；如果作成10¹²个边长1 μm的小立方体，则总表面积为6 m²；如果作成10¹⁵个边长0.1 μm的小立方体，则总表面积为60 m²。

分散性越好，则达到同样着色效果所用的颜料越少，着色越经济。

但比表面积增加，接受光和热的面积也增加，稳定性下降。

(2) 颜料粒径与不透明性、色调之间的关系

颜料粒子直径相当于可见光波长0.4—0.7 μm时，可以获得最大不透明性，如果过小，则由于衍射作用，光可绕过粒子穿射过去，变得透明。

颜色的色调也与粒径有关。例如，粒径变小时，黄色变得偏绿，红色变得偏黄，兰色变得偏绿等。

颜料粒径与性能的关系可作成图1。最佳颜料粒径在10—0.01 μm之间。无机颜料粒径一般小于1 μm，如钛白约为1—0.2 μm，碳

黑约为0.3—0.01 μm，而有机颜料从几个 μm 至0.01 μm之间，因此，颜料絮凝体的打碎不

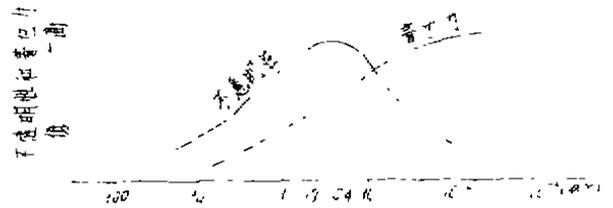


图1 颜料粒径和性能关系

仅是防止堵塞滤网的需要，也是显示颜料最佳性能的需要。

3. 湿法工艺特点

色母粒的生产工艺就是通过适当的工艺过程，既可以把颜料粒子打碎到适当粒径，又可以通过高聚物的润湿作用，包覆在粒子周围，防止再形成大粒子，同时使分散好的颜料粒子均匀地分布到高聚物之中。

(1) 干法工艺

为了更好地理解湿法工艺，首先介绍一下干法工艺。

干法工艺通常是把高聚物与颜料等物料直接放到密炼机等分散设备中进行打碎和润湿，然后在双螺杆挤出机中进行均匀分布。也有把打碎、润湿和均匀分布同时在双螺杆挤出机中

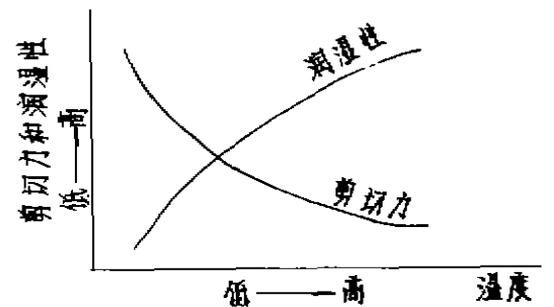


图2 温度与润湿性及剪切力关系

一次完成的工艺。

随着温度的升高，润湿性升高。这是因为温度升高，粘度下降，包覆性好。但打碎所需

要的剪切力却随温度的升高呈下降趋势，他们之间的关系如图2所示。需要指出的是，同时获得高润湿性和良好的打碎是不可能的，因而使用双螺杆挤出机，一次挤出生产适合丙纶着色用高分散性色母粒是困难的。

使用密炼机进行打碎和润湿时，温度(T)不变情况下，粘度(η)与剪切速率(D)变化关系如图3所示。

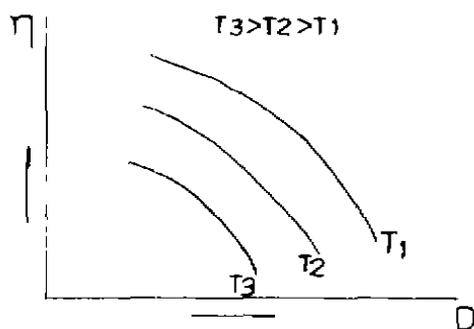


图3 粘度 η 与剪切速率D的关系

牛顿型流体：剪切力(τ)与粘度(η)和剪切速率(D)的关系：

$$\tau = \eta \cdot D \quad (1)$$

从图3和式(1)可看出，如果温度(T)不变，当剪切速率(D)变大时，粘度(η)变小，二者乘积剪切力(τ)不一定变大，打碎效果不一定变好。

如果剪切速率(D)不变，降低温度(T)，则粘度(η)上升，剪切力(τ)增大，打碎效果好。

所以，使用密炼机对颜料进行分散时，采用先高温润湿，再低温打碎。但操作周期长，对耐温性差的有机颜料可能产生降解。此办法一般用于制作注塑级色母粒，某些分散性好的无机颜料也可用此方法作纤维级色母粒。

西德Hoechst公司采用第一台混合设备先高温润湿，再进入第二台设备低温打碎的方法，国内一些厂家多采用类似方法，虽然也能

生产丙纶用色母粒，但要求使用预先分散好的颜料，尤其要求有机颜料耐温性好，这对于原材料立足于国内是有困难的。

(2) 湿法工艺

图4是CIBA-GEIGY公司湿法工艺流程图。

颜料、聚乙烯蜡、水和表面活性剂等，按一定比例及加料顺序，加入到特殊设计的球磨机1中。在10℃水夹套冷却情况下，物料在45℃以下，按颜料分散难易研磨20—65小时使颜料粒径分散到1 μ m左右。

研磨好的浆液放入转相槽2中，按一定比例加入白油、表面活性剂等，按一定程序调节转速、温度和pH值，使分散好的颜料粒子从水相进入油相，并被聚乙烯蜡包覆形成0.1—3mm的颗粒——颜料分散体。

在水洗槽3中，洗去调节pH值生成的盐和颜料分散体表面的白油。在干燥箱4中，颜料分散体被干燥至水份<0.7%，以利于挤出造粒。

颜料分散体和聚丙烯粉等按一定比例在混合器5中混合，到特殊设计的双螺杆挤出机6中混炼挤出料条，经皮带水浴冷却，气刀干燥和切粒机8切粒，振动筛9筛分，成品色母粒经真空上料器10，再经混合器11掺合均化，至计量包装。

CIBA-GEIGY公司湿法工艺的特点如下：

① 打碎充分

由于表面活性剂在适当的温度下起作用，使颜料被水充分润湿，使打碎变得容易。依靠石子的磨擦和撞击，可以保证打碎到所需要的粒径。在较低的温度下，可以根据需要延长研磨时间，保证有充足的打碎时间。

② 润湿充分

第一步在球磨机中颜料被水充分润湿，第二步在转相槽油相中，在低于95℃的情况下，由于白油的汽化，使溶解在白油中的聚乙烯蜡充分包覆在颜料粒子周围，从而保证了分散的

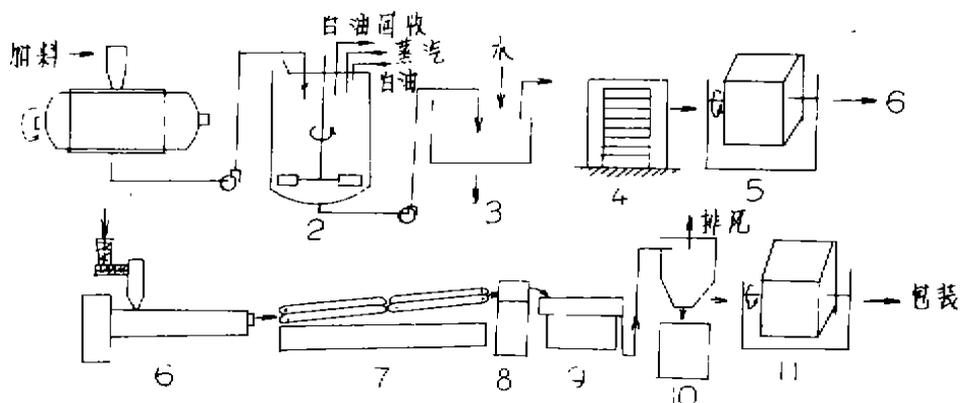


图4 CIBA-GEIGY湿法工艺示意图

- 1. 球磨机; 2. 转相槽; 3. 水洗槽; 4. 烘箱; 5. 掺混;
- 6. 双螺杆挤出机; 7. 料条运输冷却器; 8. 气刀和切粒机; 9. 振动筛; 10. 真空上料器; 11. 掺合。

稳定性。显然比熔融高聚物直接润湿要充分。

③利于颜料国产化

国产颜料常有粒子硬不易分散的缺点，湿法工艺有助于硬粒子的分散，同时还由于湿法工艺分散颜料时温度较低，也适于处理热稳定性差的颜料。

二、湿法主要工艺条件探讨

通过试车实践，对球磨、转相和挤出造粒等工艺过程中的技术条件，有了进一步认识。

卵石在球磨内运动有三种方式。第一种是卵石与转鼓同步旋转，此时没有研磨效果；第二种是呈抛射运动状态，研磨效果也不佳；第三种方式，当卵石在球磨机中作梯流动（如图5）时，可获得最佳研磨效果。其转速由式（2）决定。

$$n = (29 - 4.2D) \sqrt{D} \quad (2)$$

n: 球磨机转速，转数/分钟

D: 球磨机直径，米

对于特定球磨机，D是固定的，根据式（2），转速是固定的，只要转速符合式（2）的要求，研磨效果就可以保证。设计时已考虑好，生产操作没有可调性。在试验室中，由于

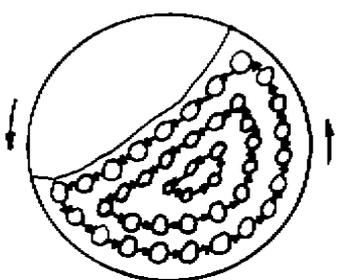


图5 梯流动

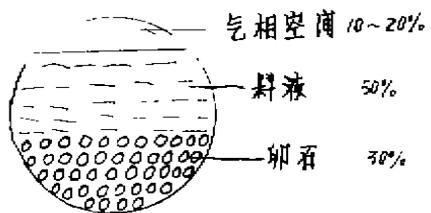


图6 装填率

1. 球磨

(1) 卵石的运动方式

研磨过程中卵石绕轴运动，卵石间的磨擦和撞击，把较大的颜料粒子磨细。

常更换不同容积的球磨机转鼓，要特别注意及时调整转速。

(2) 装填率

合理的装填率如图6，卵石占30%体积，料液占50%体积，气相空间占10—20%体积。

装填过高，气相空间变小，磨擦撞击生成的热使机内压力升高，操作很危险。曾发生过试验室球磨卸料时，由于机内压力高，发生浆液喷出现象。

装填过少，则转动所需功率增加很大。见图7。

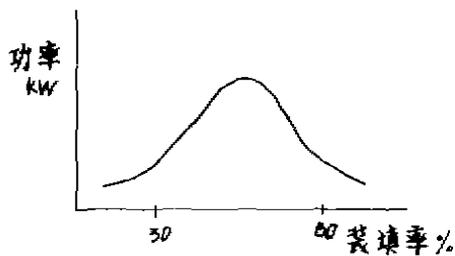


图7 装填率与功率关系

从图7看出装填率在30%至80%之间所需功率最大。按外商提供的操作法要求，球磨卸料后，要用每次1.5吨的水进行三次水洗。但实践证明球磨机主电机由于装填率较小，起功率过大而起动不起来。后来改为每次3吨水，洗三次，由于装填率比较合适，起功率就正常了。

(3) 研磨时间

颜料粒径与研磨时间的关系如图8所示。

一般达到所需粒径时间为20—60小时，超过60小时，延长研磨时间对粒径影响不大。例

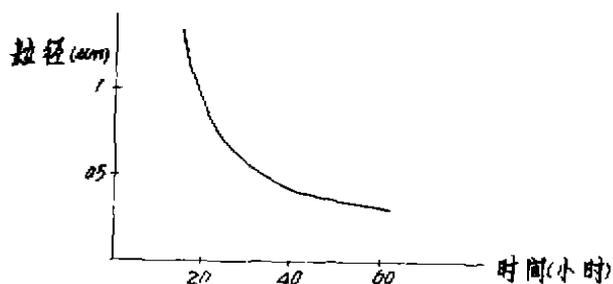


图8 粒径与研磨时间关系

如，酞菁绿一般研磨30小时，而2BP红一般研磨20小时。某一颜料投入生产前，应先在试验室确定研磨时间。

(4) 冷却

球磨机内正常操作温度为40—42℃，如果温度过低，对颜料的润湿不利，如果温度过高则使加入的聚乙烯蜡发生粘结现象，影响卵石的研磨和撞击，颜料打碎效果不好，甚至根本打碎不了，影响分散质量。

在试产过程中，曾发生多起酞菁绿、酞菁兰等颜料研磨超温造成分散质量不好的现象。

为了保证球磨机不超温，加入球磨机的水温应严格按工艺规定，用10℃水。夹套冷却水按工艺要求也用10℃水，由于不同颜料配方不同，不同厂家不同批号颜料也有差异，研磨时间各有差异，因此影响球磨机内温度因素较多。

原设计流程中，没有控制球磨机内温度的措施。如果按图9对球磨机冷却系统进行改造，在夹套冷却水管进出口处，加温度计(1,2)和流量计(3)。通过监测进出口温度，了解球磨机内温度升高情况。调节加入冷却水量达到调节球磨机内温度的目的。

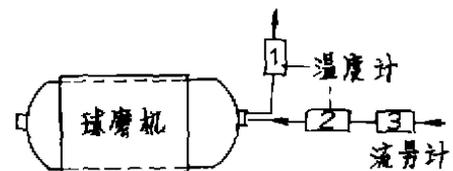


图9 球磨机冷却系统改造示意图

(5) 卸料

卸料的关键是卸净。卸料不净，使得转相过程加入白油量难于掌握，因而分散体粒化过程受到影响，可能发生颜料粒子絮凝，进而影响水洗、干燥和造粒过程，影响产品质量。

试产中，由于发生球磨超温，虽然卸料体积变化不大，但由于浆液中有小的块状物，排

放不出来，浆液中物料浓度降低，使得转相遇到困难。

上批卸料不净，同时又使下一批装填量难于控制，影响研磨效果，进而影响转相等后工序，影响产品质量，所以一批超温，卸料不净，至少影响两批产品的质量。

由于球磨机内温度无法测量，所以也可以通过观察卸料过程中，浆液中是否有块状物和浆液浓度是否降低来判断。

2. 转相

Flushing process有人译为“冲水”或“挤水”工艺，其本质是，水相中表面活性剂由于工艺条件变化，从亲水转变为亲油，因此颜料粒子从被水包裹转变为油包裹，所以也称为转相。

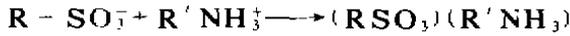
(1) 正确的pH值是获得充分转相的关键

对于无机颜料，在球磨过程中加了阴离子表面活性剂R-SO₃Na，



形成：颜料-RSO₃⁻，这是一个亲水物，使颜料得到充分润湿。

在转相槽中加入阳离子表面活性剂RNH₃⁺，



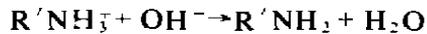
形成：颜料-(RSO₃)(R'NH₃)，这是一个疏水亲油物，因此使颜料粒子从水相进入油相中。

但上述过程必须在一定的pH范围内完成。pH值是用醋酸和NaOH调节的。

当pH=7时，



当pH=8时，



R'NH₂不能与RSO₃⁻反应，生不成颜料(RSO₃)(R'NH₃)疏水亲油物，于转相不利。

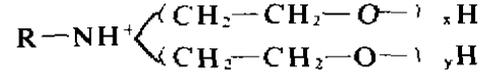
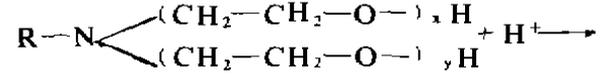
当pH=4时，



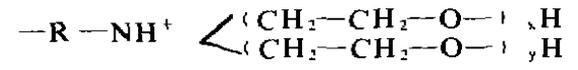
而RSO₃H不与R'NH₃⁺反应生成疏水亲油

物颜料-(RSO₃)(R'NH₃)，也于转相不利。故无机颜料转相要求：4 < pH < 6。

对于有机颜料，在球磨时加入一种非离子表面活性剂的醋酸溶液。

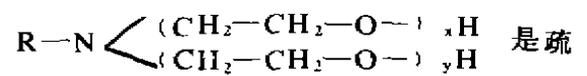
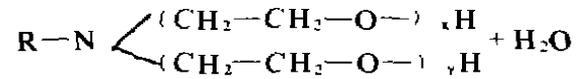
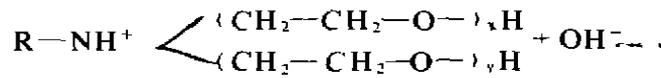


从而生成：颜料



这一亲水物质，使有机颜料在球磨机中得到很好的润湿。

在pH=8-9的碱性条件下



水亲油物，从而把颜料粒子从水相转入油相中。

有机颜料转相一般pH=8-9。

对于某些色淀颜料，pH太高会生成可溶性物质，使水相带色，转相不充分。因此要降低pH值。所以对于某种颜料在投入生产前要在试验室中作好条件试验，再投入生产。

总之，如果pH值选择不当，则转相不充分，既浪费颜料，污染下水环境，又增加了成本。同时由于调节pH值时间过长，在加热条件下颜料可能絮凝成较大粒子，也影响了产品质量。

在试产过程中，对pH值的影响有了一定认识，实际操作也积累了一定的经验。

(2) 颜料分散体粒子大小主要由白油量决定

由于白油中溶有聚乙烯蜡，当白油汽化后，油相中颜料粒子就被聚乙烯蜡所包覆，成为囊状物，可以有效地防止在以后的加工和使用过

程中颜料粒子再絮凝成大粒子。

聚乙烯蜡是过量的，白油量越大则溶解的聚乙烯蜡越多，因此白油蒸发后，包覆在颜料粒子的聚乙烯蜡越多，粒径越大。

表1是白油量和分散体粒径的两个例子。粒径一般要求在0.1—3 mm之间。我们可以看出随白油量加大而粒径变大的规律。对于氧化铁红来讲，320升白油生成粒径4 mm显然超过指标。曾发生过2 BP红白油过量，生成粒子过大，最大有1—2 cm。干燥时颗粒很硬，使双螺杆造粒根本无法进行，造成损失很大。

颗粒尺寸超标，想通过补加白油重新成粒是不可能的。因为补加白油溶解过量的分散很好的聚乙烯蜡，其结果不但不能使大颗粒变小，

反而会使颗粒变得更大。

(3) 升温速度

转相槽内温度约在80℃以前，主要是完成颜料粒子从水相到油相的转移，同时聚乙烯蜡溶于白油之中。此阶段升温速度控制在约1.5分钟1℃。

从80℃至95℃左右是聚乙烯蜡包覆颜料粒子阶段，加热速率一般要慢，控制在每5分钟1℃。加热速度过快，可能发生白油蒸发迅速，有些颜料粒子来不及被聚乙烯蜡包覆而发生絮凝成大粒子，影响分散效果。加热过慢，可能包覆致密，生成粒子过硬，于挤出造粒的分布过程不利。一般到95℃左右恒温1小时，使粒化完全，并达到一定硬度，以利于排料。同时使白油回收。

从实践经验看，加热速率对生成粒子的直径影响不大。

表2是不同加热速率对颜料分散体粒径的影响。尽管没有严格按上述加热速率升温，但可以看出不同加热速率对粒径影响不大，都在允许范围(0.1—3 mm)以内。

在实际操作中，由于电机功率问题，增加了球磨机水洗用水量，从而增加了转相槽液相

表1

氧化铁红		酞菁绿	
白油量 (l)	粒径 (mm)	白油量 (l)	粒径 (mm)
200	0.02	120	0.05
250	0.08	150	0.20
300	0.15		
320	4.0		

表2 转相加热速率与粒径关系

品种 时间(分) 温度(℃)	2 BP红			炭黑		
	1	2	3	1	2	3
25	0	0	0	0	0	0
50	50	12	25	8	15	13
55	55	14	28	10	25	17
60	60	18	31	13	35	22
65	65	20	35	15	45	26
70	67	22	39	17	51	31
75	70	25	45	19	60	35
80	90	28	50	21	68	41
85	95	31	56	36	75	45
90	97	35	61	41	80	51
粒径 (mm)	0.1—1	0.1—1	0.1—1	0.1—1	0.1—1	0.1—1

体积。同时由于蒸汽带凝水，也增加了转相槽液相体积，转相操作很容易冒料，污染环境和白油回收系统，增加消耗和成本。

当前采取的主要措施是增加蒸汽汽液分离器，使进入转相槽蒸汽不带水。截短转相槽中排气管在气相中的插入深度，加大排气口与液面距离。

(4) 排料温度

工艺规定转相槽排料温度要控制在60℃以下，这点非常重要。如果排料温度高，则颜料分散体变粘，容易堵排料泵和排料管，无法操作，即使勉强排下，也会由于冷却不及时而结块，烘干后不利于出盘，也不利于挤出造粒。试产过程中常有此情况，增加了劳动强度，影响了产品质量。

因此，必须用10℃水或者更低温度的水把转相后的料液降至60℃以下。如果时间允许也可在搅拌情况下自然降温。水洗时先开冷却水再放料，效果也可以。

(5) 水洗和干燥

水洗的目的是洗去颜料分散体表面的盐类和白油。为了达到最佳效果，各个过滤槽中的料层厚度要一致均匀，并严格按程序进行洗涤。干燥的目的主要是把颜料分散体的水含量干燥到<0.7%，以利于挤出和造粒。

为了保证干燥安全操作，转相后期应尽量使白油蒸发干净，水洗时尽量洗净表面残余白油，并经常检查烘箱中易于撞击打火部位。试产中曾发生由于白油超量和撞击打火而燃烧爆

炸事故。

由于聚乙烯蜡变粘会使粒子间发生粘结、结块，影响挤出造粒，所以干燥温度要严格控制70℃以下。

3. 挤出造粒

颜料分散体在熔融聚合物中达到均匀分布的时间长短，取决于二者的粘度比。当二者粘度比在0.01—1之间时，达到均匀分布时间最少，见图10。

颜料分散体的粘度与纺丝级聚丙烯的粘度比约为0.01。因此用颜料分散体直接为丙纶着色，可能由于均匀分布时间不够而产生色差。因此要把颜料分散体先稀释成色母粒，用色母粒进行丙纶纺丝着色，二者粘度比可达最佳值，纺丝就不易出现色差。

在试产中发生过滤网目数符合工艺要求，但机头压力低，料条毛糙，粗细不稳现象。

表3是4GNP酞菁兰不同挤出工艺的两典型情况。

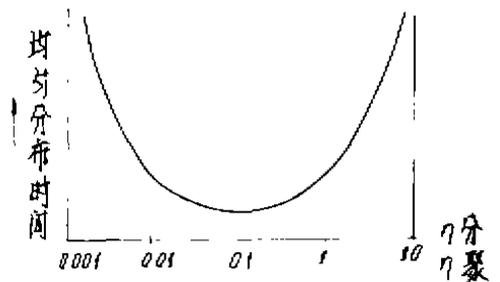


图10

表3

段数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	滤网 (目)	转速 (转/分)	压力 (Kg/cm ²)
A (240	250	260	210	200	230	220	220	210	205	210	60 100 100	40	80
B (210	210	215	220	250	250	25.5	25.5	250	250	250	60 100 100	30	60

表3中B工艺采取一般挤出工艺规律，加料段温度低，以后各段温度呈上升趋势，这样

机头物料必然粘度低，再加上转速低，造成料条毛糙不稳。而A工艺，加料段附近温度高，

以后逐步降低，靠近机头低而平稳。这样机头物料粘度相对高，再加上转速快，必然机头压力高，因此料条又光滑又稳定，切出粒子均匀美观。

结论是前三段主要基本完成熔融，通过排气口可取样判断。后几段主要是使熔体在较低温度下有充分的时间均化。回访的外国专家也认为这一规律对于指导今后的生产是很有益的。

三、产品标准探讨

产品的暂行标准是根据引进合同技术附件中的考核保证值制定的，见表4。

表4

序号	测试项目	单位	纤维级
1	外观	个/公斤母粒	大于5mm或 小于2mm
	异色粒子		0
2	着色力允许偏差	%	±5.0
3	压力指数	$P_{0.0}$	≤0.23bar/min
		$P_{0.1}$	≤0.34bar/min

1. 外观

色母粒外形尺寸在2mm至5mm之间，与聚丙烯粒子大小相近，二者易于掺均，有利于挤出过程的均匀分布。如果色母粒本身粒子不均匀，尺寸相差太大，利用体积式加料器进行纺丝时，加入的体积虽然相同，由于堆比重不一样，加入的重量不同，会引起成品丝有色差。用户反映，由于粒子大小不均，甚至有粉状，纺丝时出现过色差。在质量控制和成品检验时，决不能忽视这一指标。

2. 着色力允许偏差

色母粒着色力允许偏差的测定，是通过用被检测色母粒制备颜料浓度0.15%，含二氧化钛颜料1.0%的样片，与用标准色母粒采用同样

方法制备的标准样片进行对比，用肉眼进行判断是否在允许偏差范围之内而完成的。

如果被测色母粒制的样片与用标准色母粒制的样片着色力用肉眼判定完全一样，则说着色力无偏差。

如果不一致，可将样片中标准色母粒用量增加或减少5.0%制备样片，再与被测样片比较，观察其着色力偏差是否在±5.0%以内。

从试纺实践看，当着色力超出允许偏差值时，对用户的纺丝工艺和成品丝质量影响不大，只是色母粒的添加量要适当调整。当然着色力过低，添加量过大会影响成品丝机械性能。

着色力偏差超过允许范围，一方面可能是色母粒生产工艺造成的，另一方面也可能是颜料本身质量造成的。

有些外国色母粒厂家出售的产品，根本没有着色力这一出厂标准。因此我们可以考虑作为内控指标，用以指导生产，也可以考虑着色力指标分档。如何分档应以能够满足用户实际需要为准则。

3. 压力指数

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，它是色母粒中颜料微细化程度的反映，但也受其他物料的质量和系统中机械杂质的影响。这是评定纺丝用色母粒的重要数据。CIBA—GEIGY公司提供的最佳保证值，适于纺2.5“旦”以上任何丙纶色丝，对于纺粗“旦”丝用户来说，不一定非要满足这一标准。如用压力指数超过标准的色母粒到某厂试纺BCF粗“旦”地毯丝，用户反映工艺正常质量良好。因此建议压力指数可以根据用途分档。当然分散程度不仅是纺丝工艺的要求，同时也是显示颜料本身光学特性的要求。但根据用途还是可以划分出档次的。

4. 其他

纺丝中发现三项指标都合格的产品，在纺丝时出现问题，如C批酞菁绿纺丝时出现黑色斑点，无法纺丝，但压力指数合格。制成透明

窄带后，斑点呈墨绿色，很明显。因此需要进一步研究是否应增加新的产品标准项目。

四、原材料国产化

原材料除了要满足要求的理化指标以外，更重要的是能按工艺条件作出合格的色母粒。所以在试验室中有与大生产一样的球磨、转相、水洗、干燥和造粒设备，只是规模小而已，用于考核各种原材料的适用性。

在试产的同时，原材料国产化工作已经开始。燕山公司的聚丙烯3702粉料和I40*抽余油，以及天津产酞菁兰、上海产氧化铁红、武汉产碳黑，经过试验室考核并应用于试生产，产品完全合格，并受到用户好评，证明CIBA—GEIGY湿法工艺对国产原材料有着良好的适应性。酞菁绿和聚乙烯蜡在试验室中已获得成功的使用，在生产装置上还不够稳定，有待于进一步摸索。

1. 低分子聚乙烯蜡

低分子聚乙烯蜡有两种生产方式。一种是用乙烯聚合成的，其特点是分子量易于控制得较低，熔点低，分子量分布较窄，粒度细而均，易于溶于白油。国内没有聚合型产品。

另一种是用聚乙烯裂解成的，其特点是分子量难于控制较低，熔点较高，分子量分布宽，粒度粗糙，较难溶在白油中。

CIBA—GEIGY公司评价低分子聚乙烯蜡是否适于本工艺的方法是：用白油比蜡值作横坐标，以蜡在白油中完全溶解后降温至刚刚出现浑浊的温度为纵坐标，作图II。如果曲线落在给定标准曲线1和2内则可用，否则不能用。

为此CIBA—GEIGY公司推荐用美国Allied Chemical公司AC617A聚乙烯蜡。我们在国内选了几家与AC617A性能相近的聚乙烯蜡，表5中给出了性能比较数据。作溶解度曲线，可以看出，产品(3)落在两个标准曲线之间，只是靠近上线，可用，而产品(1)和(2)则不能用。

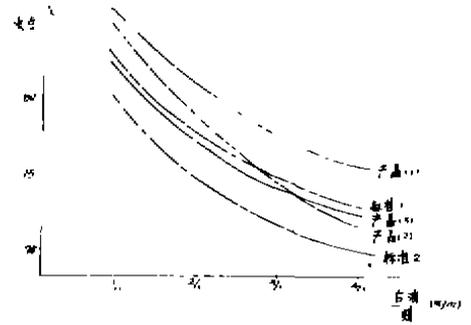


图11 聚乙烯蜡溶解度曲线

表5

项目	产品(1)	产品(2)	产品(3)	AC617A
熔点(°C)	104	—	102	99.4
分子量Mn	3500	2600	1500	1100
分子量分布	2.49	2.59	2.55	1.47
密度g·cm ⁻³		0.9183	0.9130	0.91
粒度 ²	63.2	88.4	93.8	98
灰分(%)	0.09	0.019	0.003	0.007
粘度ml/g	0.233	0.107	0.228	—

表6

主要参数和色母粒质量	产品(3)	AC617A
球磨容积(l)	15	15
4GNP酞菁兰(g)	1100	1100
蜡(g)	855	855
M助剂(g)	5	5
C助剂(g)	40	40
研磨时间(h)	40	40
白油量(g)	300	200
转相温度(°C)	>80	>75
压力升(bar/min)	P _{0.5} = 0.1686 P _{1.0} = 0.1124	P _{0.5} = 0.1873 P _{1.0} = 0.281
着色力 %	±5 以内	±5 以内

用产品(3)聚乙烯蜡作工艺试验与进口AC617A作比较，结果见表6。

从表6看出,使用产品(3)聚乙烯蜡比AC617A多用白油50%,转相温度略高于进口AC617A 5度。而色母粒质量完全合格。由于产品(3)质量不稳定,在大生产装置上还没大规模使用,有待于进一步稳定质量,尽快实现聚乙烯蜡立足于国内。

2. 颜料

表7是安徽池州酞菁兰和北京酞菁绿试验室数据的两组例子。

表7

主要参数和色母粒质量	颜料 酞菁兰(池州)	酞菁绿(北京)
球磨容积(L)	5	5
颜料(g)	39.4	35.0
聚乙烯蜡(g)	30.0	34.4
C助剂(g)	56	56
M助剂(g)	2	2
研磨时间(h)	40	30
压力升(bar·min)	$P_{0.5} = 0.281$	$P_{0.5} = 0$
着色力(%)	$P_{0.5} = 0.355$ $\pm 5\%$ 以内	$P_{0.5} = 0.0187$ -10%

池州酞菁兰压力升略高于标准,北京酞菁绿着色力略低,纺低“旦”丙纶丝可能有问题,但经丙纶地毯试纺,可纺性良好,产品丝质量合格。这也说明如果针对有关用途把压力升分档制定标准,而把着色力作为内控指标在颜料国产化方面是有益处的。

偶氮类红色和黄色颜料,铬黄和钛白颜料也正在开展工作。

五、结论

通过试产、消化引进技术,既采用进口原料也采用国产原料,并广泛听取用户意见,可以得出如下初步结论:

1. CIBA-GEIGY湿法工艺由于有球磨和转相等颜料分散技术,适合我国颜料普遍

分散性不好和耐温差的国情,使用国产颜料可以生产出达到国际上同类产品水平的丙纶着色用色母粒。

2. 球磨工艺的关键是要控制好研磨温度,超温不但有利于颜料打碎,反而会使颜料絮凝,失去湿法工艺优势。

转相操作要在充分理解机理的前提下进行。随时准确调好pH值;严格控制白油加入量;聚乙烯蜡溶解升温要适当快,白油挥发聚乙烯蜡包覆颜料粒子升温要适当慢;放料温度要低。

双螺杆挤出造粒工艺主要是掌握前三段温度较高,完成熔融,后几段温度低,在较高转速下,获得较高机头压力,从而使料条光滑平稳的规律。

3. 应根据用户的实际需要,修订按合同的技术附件保证值而制定的产品质量标准。因为合同保证值反映了此技术可达到的最高水平,而用户的需要则有高有低。

4. CIBA-GEIGY工艺对国产原材料有广泛的适应性。所需原材料从品种上看国内都有,从质量上看大多基本适用,应与生产厂家密切配合,提高质量。一方面解决色母粒原材料立足于国内,同时也推动我国有关原材料生产的发展。

5. CIBA-GEIGY湿法工艺不足之处在于流程较长,因此水电气消耗较高。由于白油易燃易爆,所以转相、水洗和干燥岗位尤其要注意安全生产。为了满足用户对客户色母粒的需要,应尽快配备计算机配色系统。

参考文献

- [1] Fred W. Billmeyer, Jr. Max Saltzman. Principles of Color Technology 2nd Edition. 113-114. (1981)
- [2] 孙友德, 吴立峰, 《丙纶》, P. 206 (1987)
- [3] 色母粒装置工艺说明书