

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.026

分散剂对 PPS 原液着色纤维母粒性能的影响

负鹏¹, 丁筠², 盛平厚³, 陈磊康¹, 武艳杰², 杜啸¹, 乔辉²

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;

3. 中国纺织科学研究院有限公司生物源纤维制造技术国家重点实验室, 北京 100025)

摘要: 选用离聚体型、聚酯型、聚醚型三种不同分散剂分别与酞菁蓝颜料以及聚苯硫醚 (PPS) 共混, 通过双螺杆熔融挤出造粒, 得到 PPS 蓝色纤维母粒, 然后将 PPS 蓝色纤维母粒与 PPS 树脂混合熔融纺丝制得 PPS 色丝。探究了不同种类分散剂及含量对颜料在 PPS 中的分散性能、母粒流变性能、制品着色性能, 以及 PPS 有色长丝表面形貌与力学性能的影响。结果表明, 聚醚型分散剂对纤维母粒性能的影响效果优于离聚体型和聚酯型。当色母中聚醚型分散剂的质量分数为 5% 时, PPS 制品着色力最高, b^* 值最小, PPS 色丝表面光滑无凹陷, 可纺性好且断裂强度提高。

关键词: 聚苯硫醚; 分散剂; 原液着色母粒; 熔融纺丝

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0148-05

Effect of Dispersant on Properties of Masterbatches of Dope Dyeing PPS Fiber

Yun Peng¹, Ding Yun², Sheng Pinghou³, Chen Leikang¹, Wu Yanjie², Du Xiao¹, Qiao Hui²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy, Beijing 100025, China)

Abstract: Three different dispersants, ionomer type, polyester type and polyether type, were chosen to be blended with phthalocyanine blue pigment and polyphenylene sulfide (PPS) to obtain PPS blue fiber masterbatches by twin-screw melt extrusion and granulation. Then the PPS blue fiber masterbatch was mixed with PPS pellets and melt spun to make PPS fiber. The effects of different types and contents of dispersants on the dispersion of pigments in PPS, the rheological properties of masterbatches, the coloring properties of products, and the surface morphology and mechanical properties of PPS colored filaments were investigated. The results show that the effect of polyether type dispersant on the performance of fiber masterbatches is better than that of ionomer type and polyester type. When the addition of polyether type dispersant is 5%, PPS products have the highest coloring power, the smallest b^* value, smooth surface of PPS color filament without depression, good spinnability and increased breaking strength.

Keywords: polyphenylene sulfide; dispersant; dope dyeing masterbatch; melt spinning

聚苯硫醚 (PPS) 是一种优异的特种工程塑料, 其分子主链由苯环和硫原子交替连接构成, 大量的苯环赋予 PPS 刚性, 硫醚键又提供柔顺性, 其分子结构对称, 易于结晶, 无极性, 不吸水^[1]。PPS 自身的分子结构特点使其也成为一种高性能特种纤维原料, PPS 纤维具有优良的力学性能、阻燃性能、尺寸稳定性及耐高温性等诸多优点, 使其能在极端工况条件下长效稳定使用, 近年来在纺织、国防军工领域需求和发展持续增加, 是目前受学术界与产业界高

度关注的有机高性能纤维之一^[2]。然而 PPS 纤维是由密集大分子链形成的疏水性纤维, 缺乏与染料结合的活性基团, 因此不易染色, 从而一定程度上限制了其在迷彩服、特种防护服等方面的应用^[3-5]。

针对以上问题, 笔者选用高温热稳定性好的蓝颜料与 PPS 树脂挤出熔融共混制备 PPS 蓝色色丝专用色母粒, 并与纺丝级 PPS 树脂混合, 采用熔融纺丝方法制得 PPS 色丝^[6-10]。颜料在色母粒中的分散性对色丝纤维的结构、力学性能和纺丝工艺稳定

通信作者: 丁筠, 副教授, 主要研究方向为聚合物改性材料和色母粒

收稿日期: 2021-03-16

引用格式: 负鹏, 丁筠, 盛平厚, 等. 分散剂对 PPS 原液着色纤维母粒性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 148-152.

Yun Peng, Ding Yun, Sheng Pinghou, et al. Effect of dispersant on properties of masterbatches of dope dyeing PPS fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 148-152.

性等都有重要的影响。因此选用合适的分散剂改善颜料在 PPS 基体中的分散性至关重要。不同种类的分散剂因结构特点与作用机理差异,对颜料在基体中各项性能的影响亦不同^[11-14]。笔者选用极性基团不同的三种差异化分散剂,研究其对颜料在基体中的分散性及对纤维母粒的着色、流变性能、可纺性和色丝力学性能等的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PPS 粉料:纤维级,浙江新和成股份有限公司;
 颜料:酞菁蓝,深圳市大兴颜料化工有限公司;
 分散剂 I:离聚体分散剂,市售;
 分散剂 II:聚酯型超分散剂,市售;
 分散剂 III:聚醚型超分散剂,市售。

1.2 主要仪器及设备

实验用双螺杆造粒机:MHS 型,昆山科信有限公司;

测色仪:Datacolor 850 型,德塔颜色公司;

注塑机:JPH-120 型,海天机械集团股份有限公司;

单螺杆纺丝机:SJ-120 型,大连华伦化纤设备有限公司;

流变仪:LB 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

光学电子显微镜:BX-51 型,奥林巴斯株式会社;

扫描电子显微镜(SEM):S4700 型,日本日立公司;

电子单纱强力仪:LLY-06E 型,南通宏大机电制造有限公司。

1.3 实验流程

(1) 酞菁蓝母粒及试样的制备。

将 PPS 粉料在真空干燥箱中 120℃ 环境下干燥 4 h 预结晶,再升温至 140℃ 干燥 2 h,然后冷却至室温。将 PPS 粉料、酞菁蓝颜料和分散剂按比例充分混合,挤出造粒后得到颜料质量分数为 20%,分散剂质量分数为 0%~7% 的 PPS 蓝母粒。双螺杆各段温度依次为 232,292,292,295℃,机头温度设为 295℃。将 PPS 蓝母粒分别与干燥后的 PPS 粒料注塑成型色板。

(2) PPS 纤维的制备。

将 PPS 蓝母粒与干燥后的 PPS 粒料以 5:95 的比例混合,进行熔融纺丝。单螺杆纺丝机各段温度分别设为 272,316,322,325℃。

1.4 性能测试

色彩性能测试:采用测色仪依据 GB/T 11186.2-1989 对不同注塑样品的着色力及 L^* , a^* , b^* 进行测试。

分散性能测试:将色板熔融压成薄片,通过光学显微镜观察颜料在 PPS 树脂中分散性。

SEM 测试:将 PPS 蓝母粒在液氮中淬断,喷金后用 SEM 观察断面。

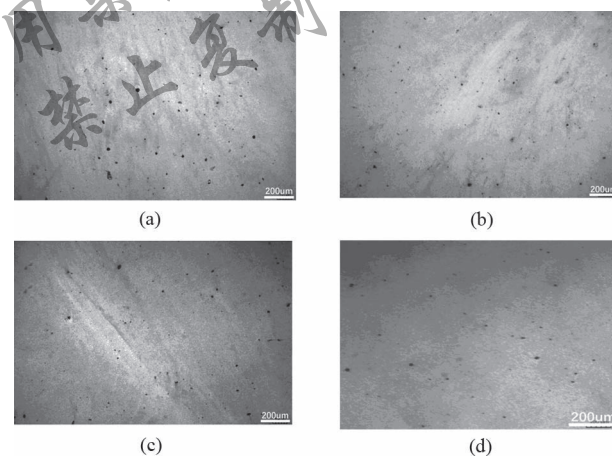
流变性能测试:温度 320℃,转速 15 r/min。

拉伸性能按 GB/T 14344-2008 用电子单纱强力仪测试,拉伸速率 500 mm/min。至少测五次取平均值。

2 结果与讨论

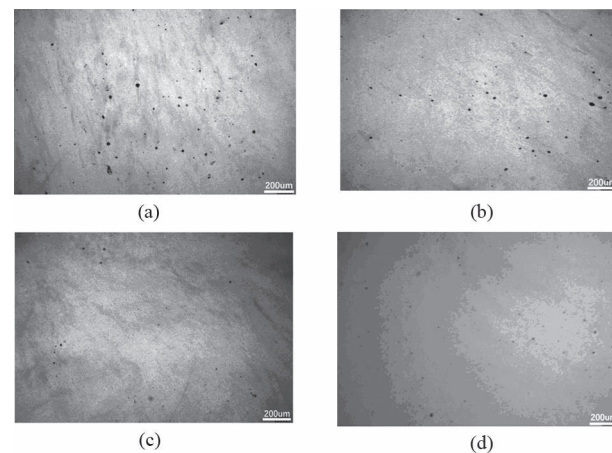
2.1 分散剂对酞菁蓝在 PPS 中的分散性能的影响

图 1~图 3 为不同分散剂含量 PPS 薄片的光学显微镜照片。从图 1~图 3 可以看出,不添加分散



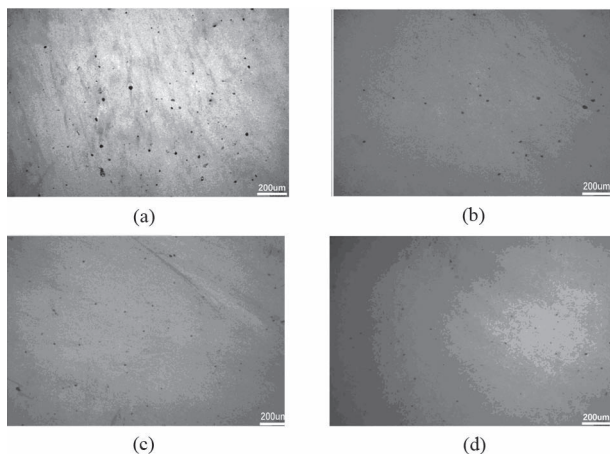
分散剂 I 含量: a—0%; b—3%; c—5%; d—7%

图 1 不同分散剂 I 含量的 PPS 薄片的光学显微镜照片



分散剂 II 含量: a—0%; b—3%; c—5%; d—7%

图 2 不同分散剂 II 含量的 PPS 薄片的光学显微镜照片



分散剂 III 含量: a—0%; b—3%; c—5%; d—7%

图3 不同分散剂 III 含量的 PPS 薄片的光学显微镜照片

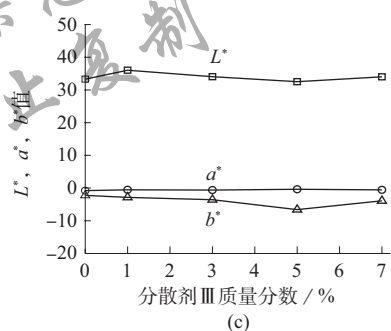
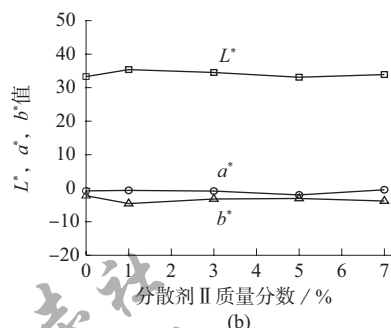
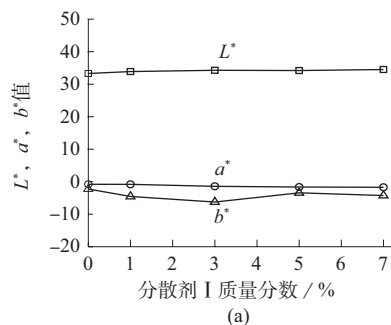
剂时,颜料团聚体较大;当添加 5% 的分散剂 I 时,分散性能得到一定改善;当添加 5% 的分散剂 II 时,团聚体数量明显减少;当添加 5% 的分散剂 III 时,团聚体尺寸降低且粒径分布较窄,颜料分散更好。原因可能是:分散剂 III 的锚固基团可吸附于颜料表面,其较伸展的溶剂化链结构对固态颗粒形成阻隔作用,从而改善了固态颗粒的团聚,形成稳定的分散效果^[15-16],此外,聚醚衍生物中的端氨基在颜料中会起到增容效应,这与聚醚的对称性结构也有关^[17]。说明聚醚型超分散剂 III 对颜料在含有醚键的强极性基体中的分散具有较好效果。

2.2 分散剂对 PPS 色板色彩性能的影响

图4为不同分散剂对 PPS 制品 L^* , a^* , b^* 值的影响曲线。由图可知,随分散剂含量的增加,含三种不同分散剂的 PPS 制品的 b^* 值均有不同程度降低,其中,当分散剂 III 质量分数为 5% 时,PPS 制品的 b^* 达到最小值,为 -7.0。 b^* 为负值时,越大表明色板越蓝。所以,分散剂 III 对颜料在 PPS 制品中的助分散效果最好。

2.3 分散剂对 PPS 色板着色力的影响

不同分散剂对 PPS 色板着色力的影响见图5。由图知,在母粒中添加不同含量的分散剂 I,制品的着色力略有下降。当添加不同含量的分散剂 II 和 III 时,着色力呈现先降低后增大的趋势,添加量均为 5% 时,制品着色力分别达到 103.5% 和 106.8%,均达到极值。说明超分散剂与离聚体分散剂相比,润湿和分散颜料效果更好。可能是因为超分散剂多个锚固基团在颜料之间形成微弱作用力,而且溶剂化链在极性基体中有较为良好的相容性。



a—分散剂 I ; b—分散剂 II ; c—分散剂 III

图4 不同分散剂时 PPS 色板的 L^* , a^* , b^* 值

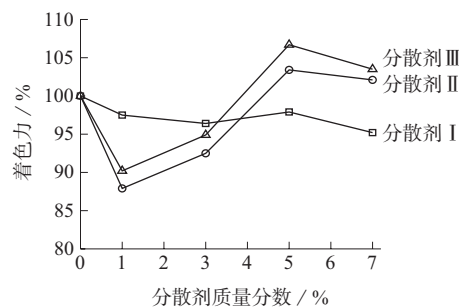


图5 不同分散剂时 PPS 色板的着色力

2.4 分散剂对 PPS 母粒加工流变性能的影响

对于 PPS 蓝色母粒的加工性能,利用转矩流变仪进行测试,结果见图6。平衡扭矩反映了体系的最终黏度,加入颜料体系黏度增加,添加分散剂可改善体系的加工性能。由图6可知,随分散剂用量的增加,物料熔体的平衡扭矩整体呈先增大后降低的趋势,说明颜料增加了体系的黏度,而分散剂的润滑

作用降低了黏度,改善了加工流动性。当分散剂 I 质量分数为 5% 时,平衡扭矩最小,为 $0.8 \text{ N} \cdot \text{m}$;当分散剂 II 质量分数为 7% 时,平衡扭矩最小,为 $0.9 \text{ N} \cdot \text{m}$;当分散剂 III 质量分数为 5% 时,平衡扭矩最小,为 $0.6 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。说明分散剂 III 在基体中具有更好的润滑效果,对颜料在 PPS 树脂中的均匀分散以及塑化性能的提高有较大影响。

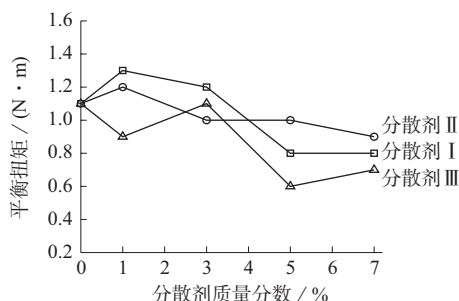


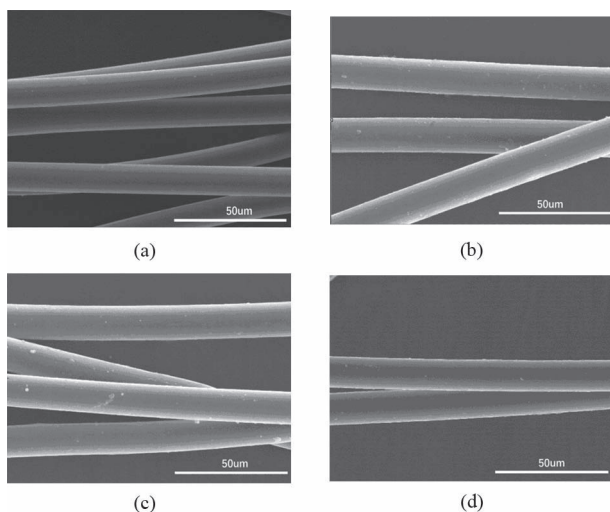
图 6 不同分散剂对平衡扭矩的影响

2.5 分散剂对 PPS 有色长丝性能的影响

根据前述实验结果,以 5% 的 I 型和 III 型分散剂,7% 的 II 型分散剂含量制备的 PPS 蓝母粒与 PPS 粒料按 5 : 95 质量比进行熔融纺丝测试。

(1) 分散剂对 PPS 有色长丝表面形貌影响。

图 7 为含不同分散剂的色母粒制备的 PPS 有色长丝表面 SEM 照片。由图 7 可知,纯 PPS 长丝表面光滑,直径均匀;添加分散剂 I 后,纤维表面局部有少量颜料附着;加入分散剂 II 后,长丝表面不光滑;加入分散剂 III,颜料表面团聚明显减少,说明颜料在分散剂 III 的作用下在纤维中分散性能更佳。这与分散剂 III 中多种锚固基团在极性环境下对颜料有效的润湿和稳定作用有关。



a—纯 PPS ; b—添加分散剂 I ; c—添加分散剂 II ; d—添加分散剂 III

图 7 添加不同分散剂 PPS 有色长丝的 SEM 照片

(2) 分散剂对 PPS 有色长丝拉伸性能的影响。

表 1 为含不同类型分散剂的 PPS 有色长丝的拉伸性能。由表可知,添加分散剂 III,PPS 有色长丝的断裂强度提高较显著;而添加了分散剂 II 后,PPS 断裂伸长率升高明显,但断裂强度较纯 PPS 略微下降。这说明在同样成型工艺条件下,分散剂 II 对促进颜料的分散以及纤维牵伸定型等过程聚合物的结晶和取向效果综合影响与分散剂 I 和 III 不同,色丝强度相对较低。

表 1 PPS 有色长丝的拉伸性能

材料	断裂强度 / $(\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1})$	断裂伸长率 / %
纯 PPS	1.730	21.8
添加分散剂 I	1.732	27.9
添加分散剂 II	1.722	29.5
添加分散剂 III	1.776	19.5

3 结论

(1) 三种分散剂对 PPS 色板的色彩性能都具有一定的影响。随着分散剂含量增加,添加分散剂 I 的 PPS 色板着色力略有下降;分散剂 II 和 III 的着色力先下降后上升。当分散剂 III 的质量分数为 5% 时,其着色力达至最高值 106.8%,色板最蓝,颜料分散均匀,色彩性能最好。

(2) 三种分散剂均可改善 PPS 蓝母粒的加工流动性性能。分散剂 I 在低含量情况下对加工流动性改善作用有限,分散剂 III 的平衡扭矩降低最显著,添加量为 5% 时,平衡扭矩相比未添加分散剂时下降了 45%。

(3) 加入含 5% 分散剂 III 的蓝母粒对 PPS 有色长丝断裂强度提高作用较显著,且综合性能较好。电镜照片表明,添加分散剂 III 的纤维表面更平滑,可纺性较好。

参考文献

- [1] 李小东,陈智,巨婷婷. 聚苯硫醚的合成及其应用研究进展 [J]. 广州化工,2019,47(19):17–18,21.
Li Xiaodong, Chen Zhi, Ju Tingting. Synthesis and application of polyphenylene sulfide[J]. Guangzhou Chemical Industry,2019, 47(19):17–18,21.
- [2] 俞森龙,相恒学,周家良,等. 典型高分子纤维发展回顾与未来展望 [J]. 高分子学报,2020,51(1):39–54.
Yu Senlong, Xiang Hengxue, Zhou Jialiang, et al. Review of the development of typical polymer fibers and future prospects[J]. Polymer Journal,2020,51(1):39–54.
- [3] 任靖屹,韩汶欣,卢建军,等. 聚苯硫醚纤维服用性能的改进 [J]. 纺织导报,2018(4):51–53.
Ren Jingyi, Han Wenxin, Lu Jianjun, et al. Improvement of the performance of polyphenylene sulfide fibers[J]. China Textile

- Leader, 2018(4):51-53.
- [4] 唐楷, 邓肖, 蒋欢欢. 聚苯硫醚的应用研究进展 [J]. 广东化工, 2013, 40(22):71-72.
- Tang Kai, Deng Xiao, Jiang Huanhuan. Advances in the application of polyphenylene sulfide [J]. Guangdong Chemical, 2013, 40(22):71-72.
- [5] Liu Shuai, Liu Zheng, Bai Xiue. Comparative analysis of fibers for thermal protective clothing [J]. Advanced Materials Research, 2013, 2176:29-32.
- [6] 武艳杰, 乔辉, 丁筠, 等. 酞菁蓝母粒对 PPS 原液着色纤维性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12):129-133.
- Wu Yanjie, Qiao Hui, Ding Yun, et al. Effect of phthalocyanine blue masterbatch on the properties of dyed PPS fiber [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):129-133.
- [7] 邱志成, 李鑫, 金剑. 应用前景广阔的原液着色纤维 [J]. 纺织科学研究, 2020(1):70-71.
- Qiu Zhicheng, Li Xin, Jin Jian. Raw liquid colored fiber with broad application prospect [J]. Textile Science Research, 2020(1):70-71.
- [8] Sakamoto K, Koyama Y, Shibamiya F, et al. Studies on phthalocyanine type compounds (Part XI): Solvent treatment of cobalt phthalocyanine and its effect on the crystal transformation [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2013, 24(11):1 864-1 870.
- [9] 赵晓婷, 金剑, 王利平. 聚酯纤维原液着色技术的研究现状 [J]. 合成纤维工业, 2018, 41(2):51-55.
- Zhao Xiaoting, Jin Jian, Wang Liping. Research status of pigment coloring technology of polyester fiber [J]. Synthetic Fibre Industry, 2018, 41(2):51-55.
- [10] 相鹏伟, 姜春阳, 戚晓兵, 等. 聚苯硫醚长丝的研究现状及其应用进展 [J]. 合成纤维工业, 2018, 41(6):54-58.
- Xiang Pengwei, Jiang Chunyang, Qi Xiaobing, et al. Research status and application progress of polyphenylene sulfide filament [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2018, 41(6):54-58.
- [11] 高旭倩, 乔辉, 丁筠, 等. 不同分散剂对 PET 纤维蓝色母粒的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10):112-116.
- Gao Xuqian, Qiao Hui, Ding Yun, et al. Effect of different dispersants on PET fiber blue masterbatch [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):112-116.
- [12] 章杰. 高性能颜料的技术现状和创新动向 [J]. 染料与染色, 2012, 40(5):2-20.
- Zhang Jie. Technical status quo and innovational direction of HPP [J]. Dyestuffs and Coloration, 2012, 40(5):2-20.
- [13] 张杏静. 聚酯型超分散剂的合成及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- Zhang Xingjing. Synthesis and properties of polyester super dispersant [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.
- [14] 洗彩虹, 杨婉琼, 刘婉培, 等. 多功能分散剂对色母粒性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(7):128-132.
- Xian Caihong, Yang Wanqiong, Liu Wanpei, et al. Effect of multifunctional dispersant on masterbatch properties [J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(7):128-132.
- [15] 孙淑珍, 刘建英. 聚乙基亚胺-聚羧酸酯超分散剂的合成 [J]. 中国涂料, 2009, 24(3):49-51.
- Sun Shuzhen, Liu Jianying. Synthesis of polyethyleneimine-polyhydroxy ester super dispersant [J]. China coating, 2009, 24(3):49-51.
- [16] 刘佳, 卢秀萍, 吴蒙, 等. 超分散剂及其在颜料分散中的应用 [J]. 上海涂料, 2009(1):29-31.
- Liu Jia, Lu Xiuping, Wu Meng, et al. Super dispersant and its application in pigment dispersion [J]. Shanghai Coatings, 2009(1):29-31.
- [17] 董霞. 染料聚醚衍生物类超分散剂的合成、性能及理论研究 [D]. 上海: 东华大学, 2010.
- Dong Xia. Synthesis, properties and theoretical study of dye polyether derivatives as superdispersants [D]. Shanghai: Donghua University, 2010.

(上接第 143 页)

- [13] 郝洪波. HDPE 及其纳米 CaCO_3 复合材料冲击韧性的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2010.
- Hao Hongbo. Study on impact toughness of HDPE and its nano- CaCO_3 composites [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010.
- [14] Nielsen L E. Mechanical properties of polymers and composites [M]. Dekker, 1974.
- [15] 谭能超, 杨坡, 梁琦, 等. 碳酸钙填充改性聚苯乙烯 [J]. 辽宁化工, 2005, 34(1):9-13.
- Tan Nengchao, Yang Po, Liang Qi, et al. Modified polystyrene filled with calcium carbonate [J]. Liaoning Chemical Industry, 2005, 34(1):9-13.
- [16] 马旭辉, 邱能兴, 韩静. 矿物填充聚丙烯复合材料收缩率影响因素的研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(12):69-71.
- Ma Xuhui, Qiu Nengxing, Han Jing. Study on factors influencing shrinkage of mineral filled polypropylene composites [J]. China Plastics Industry, 2013, 41(12):69-71.
- [17] Liu Y, Li J, Wang Q. The investigation of melamine polyphosphate flame retardant polyamide-6 / inorganic siliciferous filler with different geometrical form [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(3):2 046-2 051.