

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.024

不同红颜料对原液着色 PA6 纤维母粒性能的影响

陈磊康, 丁筠, 高旭倩, 负鹏, 乔辉, 闫文强

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 选用茚系、偶氮、吡咯三种类型红颜料分别与聚酰胺 6 (PA6) 进行熔融共混挤出制备 PA6 红母粒。通过粒径分析仪、光学显微镜、毛细管流变仪分别研究三种颜料的粒径分布、颜料在 PA6 树脂中的分散性能以及母粒流变性能。结果表明, 加入茚系和偶氮颜料制备的母粒熔体黏度更接近纯 PA6, 茚系颜料粒径较小且在 PA6 树脂中的分散性较好。在此基础上, 研究了不同含量的茚系颜料在 PA6 树脂中的着色、结晶等性能以及对 PA6 色丝可纺性和力学性能的影响。结果表明, 茚系颜料质量分数为 0.4% 时, 所制 PA6 色板的着色力相对较高; 着色纤维表面光滑, 可纺性好; 断裂强度基本不变, 断裂伸长率略有增加。

关键词: 颜料; 色母粒; 聚酰胺 6 纤维; 原液着色

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0125-05

Effect of Red Pigments on Properties of Dope Dyeing PA6 Fibers

Chen Leikang, Ding Yun, Gao Xuqian, Yun Peng, Qiao Hui, Yan Wenqiang

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Polyamide 6 (PA6) red masterbatches were prepared by melt-blending extrusion of three types of red pigments, perylene, azo and pyrrole with PA6. The particle size distribution of the three pigments, pigment dispersion performance in PA6 resin and masterbatch rheological property of three pigments were studied by particle size analyzer, optical microscope and capillary rheometer. The results showed that the melt viscosity of the masterbatch prepared by adding perylene and azo pigments was similar to pure PA6, and the particle size of perylene pigments was smaller and the dispersion in PA6 resin was better. On this basis, the coloring and crystallization properties of masterbatches were prepared with different content of perylene pigments in PA6 resins, as well as the effects on the spinnability and mechanical properties of PA6 colored yarns were studied. The results showed that when the mass fraction of perylene pigments was 0.4%, the tinting strength reached the highest. The colored fiber had a smooth surface and good spinnability. Furthermore, the breaking strength remained unchanged while the breaking elongation increased slightly.

Keywords : pigment ; masterbatch ; polyamide 6 fiber ; dope dyeing

聚酰胺 (PA) 材料的发展距今已有将近百年的历史, 作为一种传统的材料在我国国民经济发展的各个领域都有着重要的作用^[1-2]。由于其具有力学强度高、耐热、耐摩擦、化学性质稳定等特点, 被广泛应用在装饰布料、运输带、国防军工等领域^[3-4]。PA 最初被制造的用途是纺制纤维, 现阶段 PA 材料在纺织品行业仍具有非常广泛的应用^[5-7]。我国对 PA 纤维产业的研究起步较晚, 20 世纪 50 年代后期, 从

德国引进了 PA 纺丝设备与技术, 在北京建成合成纤维实验室, 在太原成立化纤厂^[8-9]。目前, 工业化生产及应用量最广的是 PA6 纤维和 PA66 纤维, 约占 PA 纤维总量的 90% 以上^[10]。而 PA6 已成为纺织领域仅次于涤纶的第二大化学纤维, 占世界化纤总产量的 7.36%。我国 2019 年总产量达到 350 万 t, 未来五年年均复合增长率预计可达到 5.03%, 2022 年产量将达到 440 万 t。

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0302801)

通信作者: 丁筠, 副教授, 主要从事聚合物改性材料和色母粒研究 E-mail: dingyun@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2020-10-16

引用格式: 陈磊康, 丁筠, 高旭倩, 等. 不同红颜料对原液着色 PA6 纤维母粒性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1): 125-129.

Chen Leikang, Ding Yun, Gao Xuqian, et al. Effect of red pigments on properties of dope dyeing PA6 fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 125-129.

PA6 纤维着色有两种方式,一种是纺制成丝后进行上色,称之为“后染整”;另一种为纺前原液着色,即纺丝前进行着色然后纺制成有色纤维。色母法是一种纺前原液着色技术,该方法不仅操作简便、对设备污染较小、易清洗,且节能环保、节约成本^[11-14]。多功能、高品质、清洁化将是未来化纤领域发展的方向,原液着色纤维技术由于其一系列的优点在未来有着广阔的发展前景,也是纤维着色领域发展的重要方向^[15]。由于 PA6 耐温性高,并且在高温熔融下具有很强的还原性,而用于 PA6 的红色有机颜料大多为偶氮类颜料,高温下偶氮颜料双键会被破坏,从而导致褪色。因此在现阶段用于 PA6 的母粒研究较少,尤其是红色母粒。笔者在对三种有机红颜料基础性能分析的基础上,考察颜料对原液着色 PA6 纤维母粒的色彩性能、纺丝性能、结晶性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

PA6 : M2400H, 广东新会美达锦纶股份有限公司;

花系颜料: 花四羧酸-双(3,5-二甲基苯基)酰亚胺, 深圳市大兴颜料化工有限公司;

偶氮颜料: 1-(4-氯邻磺酸-5-甲基苯基偶氮)-2-萘酚钡盐, 深圳市大兴颜料化工有限公司;

吡咯颜料: 双(对氯苯基)-1,4-二酮吡咯并吡咯, 深圳市大兴颜料化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

粒径分析仪: ZeTaPALS 型, 美国布鲁克海文仪器公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 北京陆希科技有限公司;

双螺杆挤出机: MHS-20 型, 昆山美弧橡塑机械有限公司;

注塑机: JPH-120 型, 海天机械有限公司;

分光测色仪: Datacolor 550 型, 德塔颜色商贸(上海)有限公司;

光学电子显微镜: BX51 型, 奥林巴斯株式会社;

流变仪: XLY-2 型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: UItima IV 型, 日本理学电机株式会社;

扫描电子显微镜 (SEM): S4700 型, 日立(中国

) 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;

电子单砂强力仪: LLY-06E 型, 南通宏大机电制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) PA6 红母粒及样条的制备。

将 PA6 在真空干燥箱中 100 °C 环境下干燥 12 h。分别称取 20 份的花系、偶氮、吡咯颜料和 80 份的 PA6 树脂, 通过双螺杆挤出机熔融挤出(双螺杆挤出段温度分别为 205, 237, 240, 240 °C, 机头温度为 235 °C), 经水冷、造粒后得到 PA6 红母粒。将 PA6 红母粒与干燥后的 PA6 粒料通过注塑机制成颜料含量为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% 的标准 PA6 样条进行测试。

(2) PA6 有色纤维的制备。

根据 PA6 样条的测试结果, 选择适当的 PA6 红母粒含量, 将其与 PA6 混合后通过纺丝机熔融纺丝得到 PA6 有色纤维。单螺杆纺丝机挤出段温度分别为 250, 265, 273, 273 °C, 管道温度为 273 °C, 计量泵温度为 273 °C。

1.4 测试与表征

粒径分布: 取少量颜料溶于无水乙醇中, 配制浓度为 1% 的悬浮液, 超声震荡 20 min, 用胶头滴管吸取少量悬浮液置于比色皿中, 放置于粒径分析仪中进行测试;

分散性能: 取颜料质量分数为 1.0% 的 PA6 色板, 在高温下熔融压制成薄膜, 用光学显微镜观察颜料在 PA6 树脂中的分散情况;

色彩性能: 采用分光测色仪, 依据 GB/T 11186.2-1989 进行测试;

流变性能: 将母粒放入料筒中恒温 10 min, 由毛细管直径为 1 mm 的流变仪挤出, 温度 270 °C;

SEM 测试: 将纤维平铺于样台, 喷金处理, 观察 PA6 表面形貌;

XRD 测试: 采用 Cu K α 靶, 扫描范围为 3°~60°, 扫描速率为 5°/min;

拉伸性能: 根据 GB/T 14344-2008, 采用五点测试法, 预加张力 0.05 cN, 长丝长度为 100 mm, 拉伸速度为 500 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 颜料粒径分析

图 1 为三种颜料的粒径分布曲线。由图 1 可知,

花系颜料粒径分布在 160 ~ 400 nm, 整体区间分布较窄, 平均粒径为 266.7 nm; 偶氮颜料粒径分布在 600 ~ 1800 nm, 区间分布较宽, 平均粒径最大, 为 917 nm; 吡咯颜料为双峰分布, 小颗粒分布在 190 ~ 600 nm, 大颗粒位于 600 ~ 1300 nm, 平均粒径为 602 nm。

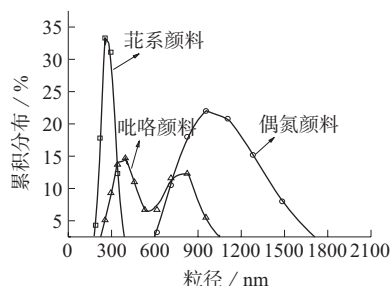
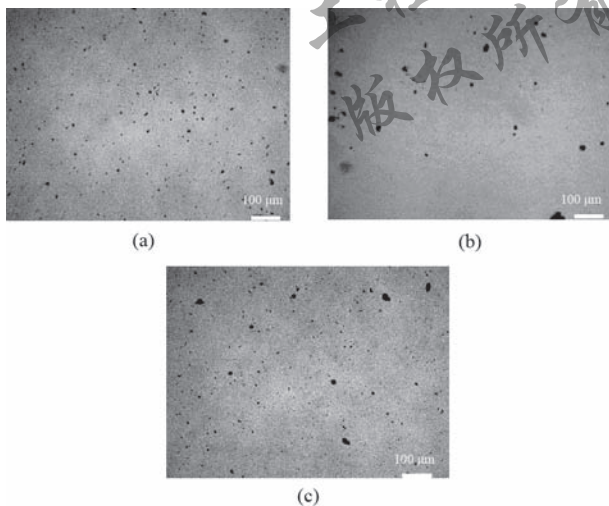


图1 三种颜料的粒径分布

2.2 颜料在 PA6 树脂中的分散性

图2为颜料在 PA6 薄膜中的光学显微镜照片。由图2可知, 相对偶氮颜料和吡咯颜料, 花系颜料在 PA6 树脂中整体分布均匀, 颜料团聚体更小。偶氮颜料团聚体较大, 且分布不均匀, 这是因为颜料粒子初始粒径较大, 且缠结严重, 加工过程中不易被破碎。杂环颜料团聚体最大, 团聚严重。



a—PA6 / 花系颜料; b—PA6 / 偶氮颜料; c—PA6 / 吡咯颜料

图2 颜料在 PA6 薄膜中的光学显微镜照片

2.3 PA6 母粒的流变性能

图3为含有三种颜料母粒的流变曲线。由图3可知, 加入三种颜料后, 体系黏度随剪切速率的升高呈下降的总趋势未改变。但体系黏度比纯 PA6 均有所增大, 说明颜料的加入使熔体的加工流动性变差。同一剪切速率下, 加入花系颜料和偶氮颜料的熔体黏度接近纯 PA6, 含吡咯颜料的母粒黏度更高。

这是由于吡咯颜料粒子形成的团聚体尺寸较大, 团聚体分布于熔体中使链段移动消耗的能量增加, 熔体流动困难, 熔体黏度增加。

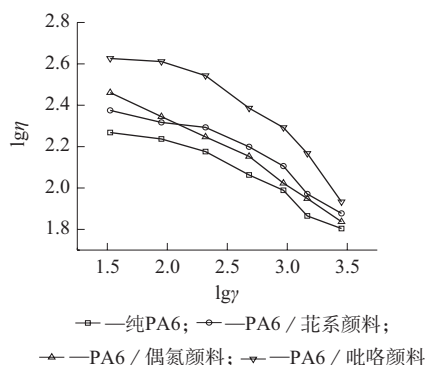


图3 含三种颜料母粒的流变曲线

2.4 花系颜料含量对 PA6 树脂色彩和结晶性能的影响

综合上述分析, 选择花系颜料, 进一步考察其含量对 PA6 色板性能的影响。

(1) L^* , a^* , b^* 值。

图4为不同质量分数花系颜料 PA6 色板的黑白 (L^*)、红绿 (a^*)、黄蓝 (b^*) 值。由图4可知, 含花系颜料的 PA6 色板 L^* 和 a^* 值呈先增后降的趋势, 而 b^* 值基本不变。当花系颜料的质量分数为 0.4% 时, L^* 和 a^* 值分别为 36 和 22.5, 均到达最大值。 L^* 由低到高表示色板由暗到亮的变化, a^* 为正值时, 越大表示色板越红。

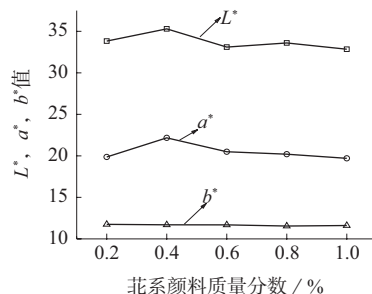


图4 不同质量分数花系颜料 PA6 色板 L^* , a^* , b^* 值

(2) 着色力。

图5为不同质量分数花系颜料 PA6 色板的着色力。由图5可以看出, 着色力随颜料含量的增加呈现先增后减的趋势。当颜料质量分数为 0.4% 时, PA6 色板着色力最大, 为 102%。当质量分数为 0.4% ~ 0.8%, 色板的着色力略有下降, 这是由于颜料较少时, 可以均匀分散于树脂中, 颜料过量时将导致颜料在基体中产生附聚现象, 不易分散, 从而使着色力下降。

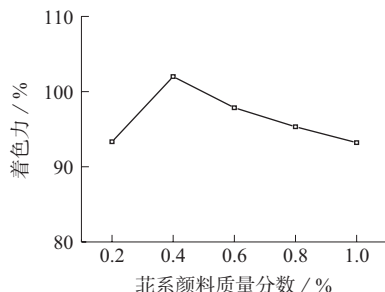


图5 不同质量分数花系颜料 PA6 色板的着色力

(3) 结晶性能。

图6为纯PA6及加入不同质量分数花系颜料制备的PA6色板XRD曲线。由图6可知,纯PA6在 $2\theta = 21.5^\circ$ 存在 γ 型晶体衍射峰。随着颜料含量的增加,曲线在 $2\theta = 20.4^\circ$ 和 $2\theta = 22.8^\circ$ 左右出现两个特征峰,且衍射峰强度逐渐增大,表明色板内同时存在着 α 型晶体,颜料促进了PA6基体 α 晶型的生成^[16]。并且随着颜料的含量增加在 $2\theta = 14^\circ$ 处出现花系颜料的衍射峰,说明花系颜料以晶体形式分散在PA6基体中,熔融过程颜料本身结构未被破坏。

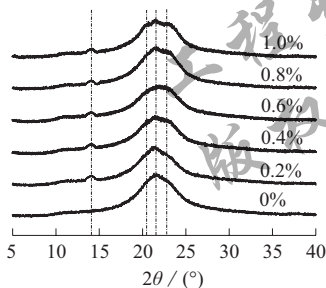


图6 不同质量分数花系颜料 PA6 色板的 XRD 曲线

2.4 花系颜料对原液着色 PA6 有色纤维性能的影响

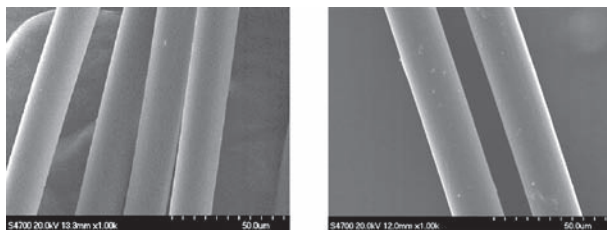
根据前述分析,选择花系颜料原液着色纤维母粒与PA6树脂混合后熔融纺丝,制备颜料含量为0.4%的PA6有色纤维,研究所制备的色母粒对PA6有色纤维形貌和力学性能的影响。

(1) 微观形貌。

图7为纯PA6纤维和花系颜料质量分数为0.4%的PA6有色纤维的SEM照片。由图7可以看出,添加花系颜料纺制的纤维与纯PA6纺制的纤维相比,纤维表面无明显变化,表面光滑,无明显缺陷,局部仅有少量颜料团聚体,可纺性较好。

(2) 力学性能。

表1列出PA6纤维的力学性能。由表1可以看出,加入质量分数为0.4%的花系颜料后纤维的



(a) 纯 PA6 纤维; (b) PA6 有色纤维

图7 纯 PA6 纤维及 PA6 有色纤维的 SEM 照片

表1 PA6 纤维的力学性能

材料	断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	断裂伸长率 / %
纯 PA6	4.015	3.83
PA6 / 花系颜料	3.95	3.92

断裂强度基本不变,断裂伸长率增加了2.34%,这是因为花系颜料在聚酰胺中均匀分散,小颗粒充当成核剂,使PA6纤维的韧性提高。

3 结论

(1) 三种颜料的粒径不同,在PA6树脂中的分散状况不同,花系颜料粒子粒径最小,分散性能最好,而杂环颜料分散性最差。颜料的加入会使体系剪切黏度增大,含花系颜料和偶氮颜料母粒的加工流变曲线较接近纯PA6树脂。

(2) 当色板中花系颜料质量分数为0.4%时,PA6色板的着色力达到最大。且 L , a^* 值分别为36和22.5,均达最大,色板更红;随着花系颜料含量的增加,色板中出现了 α 晶型结晶峰,促进了PA6基体中 α 晶型的生成,且颜料以晶体形式存在于PA6树脂中。

(3) 花系颜料母粒用于PA6纤维着色,色丝表面光滑,颜料团聚体较小,纤维可纺性较好,且断裂强度保持较好,断裂伸长率增加了2.34%。

参考文献

- [1] 李俊,张弘,张家晖,等. 聚酰胺改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2019,47(11):29-32.
Li Jun, Zhang Hong, Zhang Jiahui, et al. Research progress of polyamide modification[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(11):29-32.
- [2] 何建辉,宋新,冯美平,等. 世界聚酰胺纤维的产业链现状及发展趋势[J]. 合成纤维工业, 2013,36(3):38-43.
He Jianhui, Song Xin, Feng Meiping, et al. The current status and development trend of the world polyamide fiber industry chain[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2013, 36(3):38-43.
- [3] 黄映珊. 不同晶型 PA6 的可控制备及染色性能的研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2016.

- Huang Yingshan. Study on the controllable preparation and dyeing properties of different crystal forms of PA6[D]. Changsha:Hunan Normal University,2016.
- [4] Kumar K C, Wang W, Zhou S. A green approach to constructing multilayered nanocoating for flame retardant treatment of polyamide 66 fabric from chitosan and sodium alginate[J]. Carbohydrate Polymers,2017,166:131–138.
- [5] Wang C X, Lva J C, Ren Y, et al. Surface modification of polyester fabric with plasma pretreatment and carbon nanotube coating for antistatic property improvement[J]. Applied Surface Science,2015.doi:10.1016/j.apsusc.2015.10.060.
- [6] 汤朔,薛超,杨超,等.我国聚酰胺标准体系发展现状及研究[J].标准实践,2019(s1):137–143.
- Tang Shuo, Xue Chao, Yang Chao, et al. Development status and research on standards system of polyamides in China[J]. China Standardization,2019(s1):137–143.
- [7] Chapman W,王增效.聚酯和聚酰胺纤维最新进展[J].国际纺织导报,2018(8):4–12.
- Chapman W, Wang Zengxiao. Recent developments in polyester and polyamide fibers[J]. Melliand China,2018(8):4–12.
- [8] 金离尘.我国聚酰胺纤维产业链的发展[J].合成纤维产业链的发展,2009,32(1):36–39.
- Jin Lichen. Development of my country's polyamide fiber industry chain[J]. China Synthetic Fiber Industry,2009,32(1):36–39.
- [9] 赖志峰.锦纶6纤维的生产技术及其发展趋势[J].广东化纤,2001(1):29–31.
- Lai Zhifeng. The production technology and its development of PA6[J]. Guangdong Chemical Fiber,2001(1):29–31.
- [10] 冯梦倩.抗紫外/高流动聚酰胺6母粒及纤维的制备研究[D].上海:东华大学,2015.
- Feng Mengqian. Study on preparation of anti-UV / high flow polyamide 6 masterbatch and fiber[D]. Shanghai:Donghua University,2015.
- [11] 乔辉,包宽亮,丁筠,等.中国色母粒行业述评[J].塑料,2013,42(1):38–43.
- Qiao Hui, Bao Kuanliang, Ding Yun, et al. Comments on China masterbatch industry[J]. Plastics,2013,42(1):38–43.
- [12] 王文强,钱知勉.中国色母粒行业的发展[J].上海塑料,2004(4):41–42.
- Wang Wenqiang, Qian Zhimian. The development of Chinese color masterbatch industry[J]. Shanghai Plastics,2004(4):41–42.
- [13] 吴立峰,乔辉,周晓.色母粒生产及应用百问[M].北京:化学工业出版社,2013.
- Wu Lifeng, Qiao Hui, Zhou Xiao. One hundred problems inroduction and application of color master batch for[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2013.
- [14] Anon. Americhem introduces new colour & additive masterbatch technologies expands UK production capacity[J]. Additives for Polymers,2011(9):1–2.
- [15] 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.
- [16] Maryam F, Seyed H, Abdellah A. Rheological crystal structure barrier and mechanical properties of PA6 and MXD6 nanocomposite films[J]. Polymer Engineering and Science,2014,54(11):2617–2631.