

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.024

酞菁蓝母粒对 PPS 原液着色纤维性能影响

武艳杰, 乔辉, 丁筠, 李建平, 高旭倩, 高可正

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 以纺丝级聚苯硫醚 (PPS) 为载体树脂, 选用三种不同环保耐高温颜料酞菁蓝 (CuPc) 颜料 CuPc I, CuPc II, CuPc III, 熔融挤出制备 CuPc 母粒, 用粒径分析仪和光学显微镜分别研究了三种颜料的粒径分布及在 PPS 树脂中分散性, 结果表明, CuPc I 粒径最小且在 PPS 树脂中分散较好。用 CuPc I 母粒进一步研究, 采用原液着色方法将不同含量的 CuPc I 母粒用于 PPS 纤维着色。用测色仪和偏光显微镜研究了不同含量的 CuPc I 在 PPS 树脂中的着色性能和结晶形态, 并通过熔融纺丝制备了 PPS/CuPc I 有色纤维, 研究了 CuPc I 母粒加入 PPS 后的可纺性。结果表明, 当颜料 CuPc I 质量分数为 1% 时, 其对 PPS 着色力最高为 119.87%, 且能够充当成核剂促进结晶; 颜料以晶体结构存在 PPS 纤维中, 着色后的 PPS 纤维本身晶体结构和力学性能总体上没有发生显著变化。

关键词: 聚苯硫醚; 酞菁蓝母粒; 纤维; 原液着色; 熔融纺丝

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0129-05

Effect of Phthalocyanine Blue Masterbatch on Properties of Dope Dyeing PPS Fiber

Wu Yanjie, Qiao Hui, Ding Yun, Li Jianping, Gao Xuqian, Gao Kezheng

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

Abstract : Phthalocyanine blue (CuPc) masterbatch were prepared by melt extrusion with using spinning grade polyphenylene sulfide (PPS) as carrier resin and three different environmentally friendly high temperature resistant pigments, CuPc I, CuPc II, CuPc III. The particle size distribution of the three pigments and their dispersibility in PPS resin were studied by particle size analyzer and optical microscope. The results show that the particle of CuPc I is the smallest and it is well dispersed in the PPS resin. Further studies were carried out with CuPc I masterbatch, and different amounts of CuPc I masterbatch were used for PPS fiber coloration by dope dyeing method. The coloring properties and crystal morphology of CuPc I with different contents in PPS resin were studied by colorimeter and polarized light microscope. The PPS/CuPc I color fiber was prepared by melt spinning and the spinnability of PPS fiber added by CuPc I masterbatch was studied. The results show that when the content of CuPc I is 1wt%, the tinting strength reaches 119.87%, and CuPc I can act as a nucleating agent to promote crystallization. The CuPc I exists in PPS fiber with the crystal structure, on the whole, the crystal structure and mechanical properties of the pigmented PPS fiber do not change significantly.

Keywords : polyphenylene sulfide ; phthalocyanine blue masterbatch ; fiber ; dope dyeing ; melt spinning

聚苯硫醚 (PPS) 是一种重要的工程塑料, 具有高耐化学性及良好的热稳定性、尺寸稳定性和力学性能等特点, 因此, 其被广泛应用于军事伪装材料和耐高温织物等领域^[1-2]。然而, 人们对耐高温织物的色彩有着越来越多的追求。PPS 纤维是一种疏水性纤维, 高分子链排列紧密, 不包含任何活性基团与染料分子结合, 这些特性使得 PPS 织物染色非常

困难^[3]。为解决这一问题, 笔者采用 PPS 纺前原液着色技术, 将颜料与载体树脂共混熔融挤出制备色母粒用于 PPS 纤维着色^[4-7]。由于 PPS 纺丝温度在 320℃ 左右, 需选择粒径在被着色纤维直径的 1/10 以下^[8] 且在高温下色差变化小的颜料, 针对以上问题选择耐高温且分散性较好的颜料尤为重要。

酞菁蓝 (CuPc) (C. I. 颜料蓝 15:3) 是一种耐高

基金项目: 国家重点研发计划课题项目 (2016YFB0302801)

通讯作者: 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: 2019-10-20

引用格式: 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 properties of dope dyeing PPS fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 129-133.

温有机颜料,与无机颜料相比,优势在于着色性能稳定,且能够满足纺丝粒径要求^[9-11]。笔者通过向PPS中添加一定比例的CuPc母粒实现纺前着色,采用熔融纺丝制备了PPS纤维,考察了不同CuPc母粒在PPS树脂中的分散性能、着色性能和纺丝性能^[12-16],以期为PPS耐高温织物着色提供广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纤维级PPS树脂:浙江新和成股份有限公司;

CuPc I:巴斯夫(中国)有限公司;

CuPc II:大日精化(上海)化工有限公司;

CuPc III:日本DIC株式会社。

1.2 主要仪器及设备

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,昆山美弧螺杆机械有限公司;

注塑机:JPH-120型,海天机械集团有限公司;

单螺杆纺丝机:SJ-120型,大连华伦化纤设备有限公司;

粒径分析仪:ZeTaPALS型,美国布鲁克海文仪器公司;

台式分光光度测色仪:Datacolor 850型,德塔颜色商贸(上海)有限公司;

偏光显微镜(POM):BA310型,北京汗盟紫星仪器仪表有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:Ultima 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;

电子单纱强力仪:LLY-06E型,南通宏大机电制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) CuPc母粒的制备。

将PPS在140℃真空干燥箱中真空干燥8~10 h,分别取每种颜料20份与PPS树脂80份通过双螺杆共混挤出造粒制备颜料质量分数为20%的CuPc母粒,双螺杆挤出四段温度分别设置为230,290,295,295℃,机头温度设为295℃。

(2) PPS/CuPc色板及PPS有色纤维的制备。

通过添加不同含量的CuPc母粒,用注塑机制备CuPc质量分数为0%,0.4%,0.8%,1%,1.2%,

1.4%的PPS色板进行测试,根据测试结果选择适当的CuPc母粒含量,并将其添加到PPS中通过单螺杆纺丝机制备PPS有色纤维。单螺杆纺丝机的四段温度分别设为270,315,320,320℃,管道温度为320℃,组件温度为320℃。

1.4 测试与表征

粒径及其分布测试:取少量不同颜料溶解在四氢呋喃(DMF)中,将溶解的悬浮液超声震荡15 min,用胶头滴管取少量悬浮液置于比色皿中,放置粒径分析仪中进行测试。

颜料分散性测试:取CuPc质量分数为1%的PPS色板,在高温下将其熔融压制成薄片,用显微镜观察CuPc在PPS中的分散情况。

*L, a, b*测试:利用分光光度计,采用国际照明协会规定的颜色测试标准——CIE LAB色空间(它是三维的颜色坐标轴体系,颜色和三维坐标系中的点一一对应)测试色板的*L, a, b*。其中*L*代表明暗度,*L*值往数轴正方向表明越亮,往负方向表明越暗;*a*代表红绿色,*a*值往数轴正方向表明越红,往负方向表明越绿;*b*代表黄蓝色,*b*值往数轴正方向表明越黄,往负方向表明越蓝。

着色力测试:采用分光光度测色仪测试CuPc对PPS的着色力,其是一个相对值,单位为%,颜料在基体中分散得越均匀,着色力越高。

POM测试:将不同CuPc含量的色板在320℃熔融10 min后压成薄片,冷却至室温后采用POM观察其结晶形态。

XRD测试:利用XRD测试CuPc和PPS纤维的晶体结构,采用Cu K_{α} ,扫描范围为5°~90°,扫描速率为5°/min。

SEM测试:将纤维平铺在样台上,向表面喷金,用SEM观察纤维的表面形貌并拍照。

力学性能测试:根据GB/T 14344-2008,采用电子单纱强力仪测试PPS有色长丝的力学性能,采用五点测试法取平均值,其中预加张力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 不同CuPc颜料的粒径及其分布

图1为三种CuPc的粒径分布曲线。从图1可以看出,CuPc I平均粒径为225 nm,CuPc II平均粒径为285 nm,CuPc III平均粒径为287 nm,CuPc I的平均粒径最小。另外,CuPc II粒径分布最窄,CuPc III粒径分布最宽,且有效粒径较大。

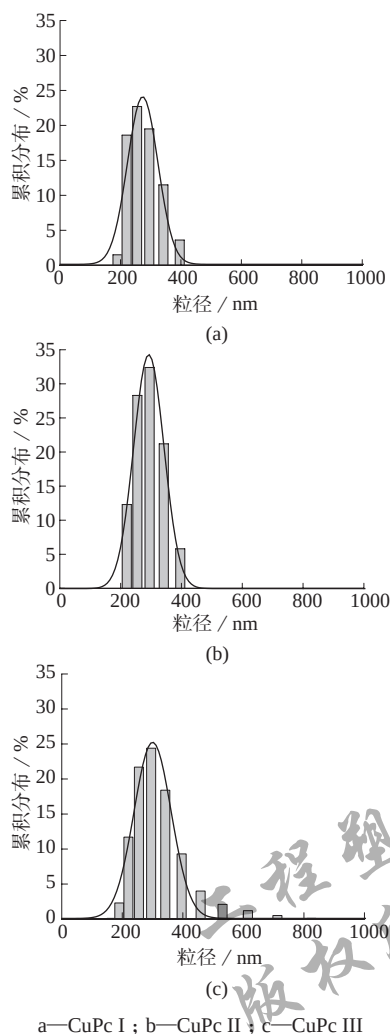


图1 不同 CuPc 的粒径分布曲线

2.2 不同 CuPc 颜料在 PPS 中的分散性

图2为含不同 CuPc 的 PPS 薄片放大 50 倍的光学显微镜照片。由图2可知, CuPc I 在 PPS 树脂中分散均匀, 颜料团聚小; CuPc II 和 CuPc III 在 PPS 树脂中分散不均匀, 颜料团聚较大。由此可见, 在三种不同牌号颜料中, CuPc I 在 PPS 树脂中分散较为均匀。

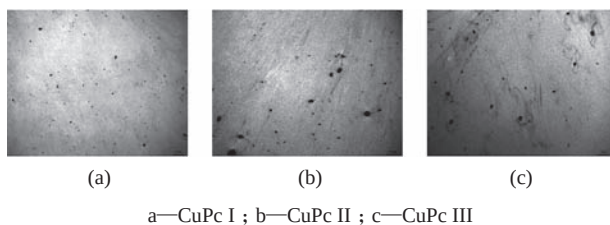
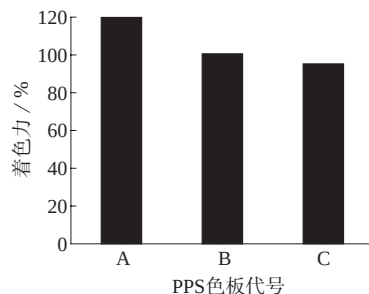


图2 含不同 CuPc 的 PPS 薄片的光学显微镜照片

2.3 不同 CuPc 颜料在 PPS 色板中的着色力

图3为不同 CuPc 在 PPS 色板中的着色力。从图3可以看出, CuPc I 在 PPS 色板中着色力最高为 119.87%; CuPc III 在 PPS 色板中着色力最低为

95.27%, CuPc 在 PPS 色板中分散越均匀, 着色力越高。后续实验选用 CuPc I 进一步研究。



A—PPS / CuPc I ; B—PPS / CuPc II ; C—PPS / CuPc III

图3 不同 CuPc 在 PPS 色板中的着色力

2.4 不同含量 CuPc I 对 PPS 色板的着色力

图4为不同含量 CuPc I 对 PPS 色板的着色力。从图4可以看出, 随着 CuPc 含量的增加, 其对 PPS 色板的着色力先升高后趋于平稳。当 CuPc I 质量分数为 0%~1.2% 时, CuPc 对色板着色力先升高后趋于稳定, 当 CuPc I 质量分数为 1.2%~1.4% 时, 着色力略有下降。这是由于添加的颜料过量, 颜料在树脂中的分散性不好, 导致着色力下降。当 CuPc I 质量分数为 1% 时, 其对 PPS 色板的着色力达到最高, 为 119.87%。

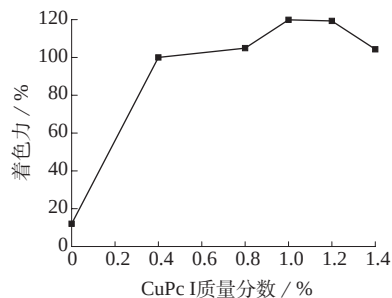


图4 不同含量 CuPc I 对 PPS 色板的着色力

2.5 不同含量 CuPc I 对 PPS 色板 L, a, b 值的影响

图5为不同 CuPc I 含量的 PPS 色板的 L, a, b 值。由图5可以看出, 当 CuPc I 质量分数为 0%~1% 时, L 值降低表示 PPS 色板颜色变暗, CuPc I 质量分数为 1%~1.4% 时, L 值上下波动不大, PPS 色板明暗

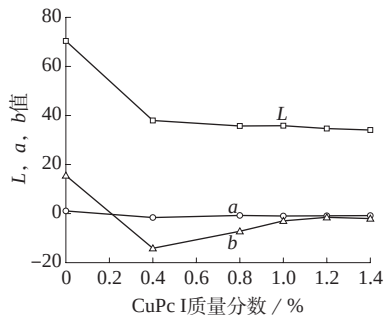


图5 不同 CuPc I 含量的 PPS 色板的 L, a, b 值

程度趋于稳定。随着 CuPc I 含量的增加, PPS 色板的 b 值先减小后增加, 最终趋于稳定在 -1.4 左右, 色板的蓝色加深。PPS 色板的 a 值随着 CuPc I 含量的增加基本不变, 在红色方向偏离较小。因此, 当 CuPc I 质量分数为 $1\% \sim 1.4\%$ 时, PPS 制品的色彩性能趋于稳定。

2.6 不同含量 CuPc I 对 PPS 结晶形态的影响

图 6 为纯 PPS 和不同 CuPc I 含量的 PPS 薄片放大 200 倍的 POM 照片。从图 6a 可以看出, PPS 结晶形态特征为黑十字消光的球晶, 单个 PPS 晶粒尺寸较大, 且分布均匀。随着颜料含量的增加, PPS 的晶粒尺寸变小, 多个球晶结构开始重叠, 导致无法明显分辨出球晶的黑十字消光特征, 晶粒分布较为均匀。

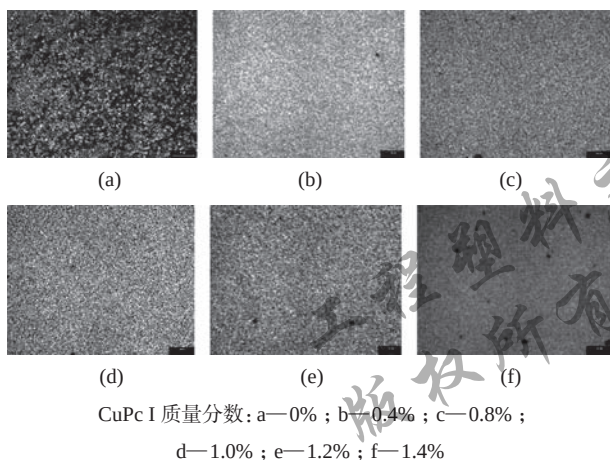


图 6 纯 PPS 和不同 CuPc I 含量的 PPS 薄片 POM 照片

2.7 PPS 有色纤维的 XRD 分析

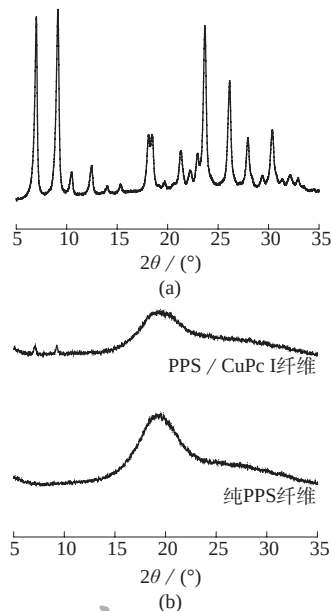
图 7 为颜料 CuPc I、纯 PPS 纤维和 CuPc I 质量分数为 1% 的 PPS 有色纤维的 XRD 图谱。从图 7 可知, 向 PPS 纤维添加 CuPc I 母粒后在 7.12° 和 9.3° 处显示出着色颜料的衍射峰, 说明着色后的 PPS 纤维中 CuPc I 颜料还是以晶体结构存在, CuPc I 颜料未与 PPS 发生化学反应, 使得着色后 PPS 纤维本身的晶体结构没有发生显著变化。

2.8 PPS 有色纤维的微观形貌

图 8 为纯 PPS 纤维与 CuPc I 质量分数为 1% 的 PPS 有色纤维的 SEM 照片。从图 8 可以看出, CuPc I 的加入未明显改变 PPS 纤维的表面形貌, 有色纤维表面光滑, 无明显缺陷, 局部纤维有少量颜料颗粒, 具有较好的可纺性。

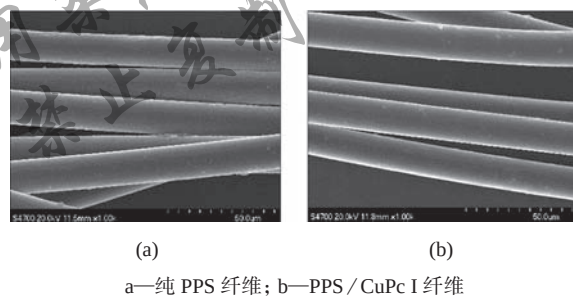
2.9 PPS 有色纤维的力学性能

图 9 为纯 PPS 纤维与 CuPc I 质量分数为 1% 的 PPS 有色纤维的断裂强度与断裂伸长率。



a—CuPc I; b—纯 PPS 纤维与 PPS/CuPc I 纤维

图 7 CuPc I、纯 PPS 纤维和 PPS/CuPc I 纤维的 XRD 图谱



a—纯 PPS 纤维; b—PPS/CuPc I 纤维

图 8 纯 PPS 纤维和 PPS/CuPc I 纤维的 SEM 照片

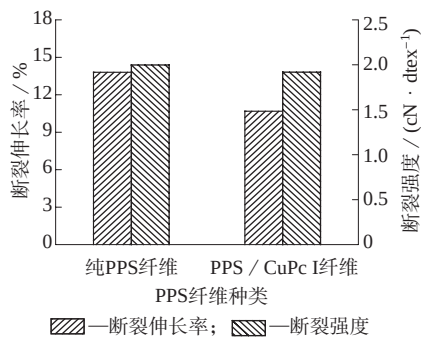


图 9 纯 PPS 纤维和 PPS/CuPc I 纤维的力学性能

从图 9 可以看出, 与纯 PPS 纤维相比, PPS 有色纤维的断裂强度变化不大, 断裂伸长率下降幅度不超过 25% , 总体来看, 加入质量分数为 1% 的 CuPc I 后, PPS 纤维的力学性能保持良好。

3 结论

(1) 不同牌号的 CuPc 颜料在 PPS 树脂中的分散性不同, CuPc I 在 PPS 树脂中的分散较为均匀, 着色力较高且颜料团聚小, 更适用于制备 PPS 纤维用蓝色母粒。

(2) 当 CuPc I 质量分数为 1% 时,其对 PPS 色板的着色力最高达到 119.87%。在颜料质量分数为 1%~1.4% 时,PPS 色板的色彩性能趋于稳定,颜料不仅能够着色且能够促进结晶,随着含量的增加,晶粒细化。

(3) CuPc I 母粒可用于 PPS 纤维着色,颜料在 PPS 纤维中以晶体结构存在,着色后的 PPS 纤维本身晶体结构没有显著变化,且着色纤维力学性能总体变化不大,说明颜料的加入未明显改变 PPS 纤维的微观结构。

参考文献

- [1] 李方舟,张翀,尹立,等.聚苯硫醚基复合材料研究进展[J].塑料科技,2015,43(5):90-94.
Li Fangzhou, Zhang Chong, Yin Li, et al. Research progress on PPS matrix composites[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(5):90-94.
- [2] Xu X F, Zheng Q K, Zheng J Q. Effect of carrier on the structure and performance of polyphenylene sulfide fiber[J]. Advanced Materials Research, 2012, 554-556:147-152.
- [3] Mao Y H, Guan Y, Zheng Q K, et al. Carrier dyeing of polyphenylene sulphide fabric with disperse dye[J]. Coloration Technology, 2013, 129(1):39-48.
- [4] 焉瑞安,朱新军,张玉梅,等.原液着色对聚丙烯腈纤维结构和性能的影响[J].纺织学报,2010,31(6):7-10.
Yan Ruian, Zhu Xinjun, Zhang Yumei, et al. Influence of dope dyeing on structure and properties of PAN fiber[J]. Journal of Textile Research, 2010, 31(6):7-10.
- [5] 李建平,乔辉,丁筠,等.分散剂对 PA6 纤维蓝色母粒着色性能的影响[J].工程塑料应用,2018,46(2):116-119, 127.
Li Jianping, Qiao Hui, Ding Yun, et al. Effect of dispersant on coloring properties of PA6 fiber blue masterbatch[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):116-119, 127.
- [6] 周授,齐宇虹.聚酰胺纤维用色母粒的研制[J].石化技术,2006,13(3):1-4.
Zhou Tao, Qi Yuhong. Preparation of color masterbatch for nylon fiber[J]. Petrochemical Industry Technology, 2006, 13(3):1-4.
- [7] 穆振义.酞菁蓝颜料的改性技术及其应用(三)[J].上海染料,2017,45(5):21-30.
Mu Zhenyi. Modifying technology of phthalocyanine blue pigment and its application(III)[J]. Shanghai Dyestuffs, 2017, 45(5):21-30.
- [8] 王利平.应用于服装领域的新型超细聚酯纤维[J].国际纺织导报,2017(8):6.
Wang Liping. New ultra-fine polyester fiber applied in the field of clothing[J]. Melliand China, 2017(8):6.
- [9] 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):1864-1870.
- [10] 林光强.无机环保颜料钴蓝在色母粒及塑料中的应用[D].北京:北京化工大学,2012.
Lin Guangqiang. Application of environmental friendly inorganic pigment cobalt blue in plastics and color masterbatch[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [11] 郭晓勇,石红翠,张博,等.聚氨酯树脂中羧基对酞菁蓝颜料分散稳定性的影响[J].合成树脂及塑料,2012,29(5):18-20.
Guo Xiaoyong, Shi Hongcui, Zhang Bo, et al. Effect of carboxyl in polyurethane resin on dispersion stability of phthalocyanine blue pigment[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(5):18-20.
- [12] 张东江,张合杰.铜酞菁蓝颜料的加工技术简析[J].上海染料,2011,39(3):9-13.
Zhang Dongjiang, Zhang Hejie. Copper phthalocyanine blue pigments[J]. Shanghai Dyestuffs, 2011, 39(3):9-13.
- [13] Kubo K, Masamoto J. Microdispersion of polyphenylene ether in polyphenylene sulfide / polyphenylene ether alloy compatibilized by styrene-co-glycidyl methacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(12):3030-3034.
- [14] 冯秋玲.聚苯硫醚纤维性能分析[J].上海纺织科技,2012,40(10):53-56.
Feng Qiuling. Analysis of characters of PPS fiber[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2012, 40(10):53-56.
- [15] 马海燕,张浩,刘兆峰.聚苯硫醚纤维的纺丝与改性[J].纺织导报,2006(4):77-80.
Ma Haiyan, Zhang Hao, Liu Zhaofeng. The spinning and modification of polyphenylene sulfide fiber[J]. China Textile Leader, 2006(4):77-80.
- [16] Hu Z X, Li L L, Sun B, et al. Effect of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles on the mechanical and UV-resistance properties of polyphenylene sulfide fibers[J]. Progress in Natural Science Materials International, 2015, 25(4):310-315.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.net,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账户汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)