

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.021

不同分散剂对 PET 纤维蓝色母粒的影响

高旭倩¹, 乔辉¹, 丁筠¹, 盛平厚², 金剑², 李珊珊¹

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 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: 采用熔融挤出法将聚乙烯蜡 (PEW)、改性蜡 (EAA)、烯烃弹性体 (PBE) 3 种分散剂分别与聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和酞菁蓝共混制备聚酯纤维母粒, 探讨了不同分散剂及其含量对聚酯纤维蓝色母粒性能的影响, 对聚酯制品的色彩性能、分散性能、加工及力学性能进行了表征。结果表明, 当添加含极性基团的 EAA 时, 母粒的着色性能明显优于添加非极性分散剂 PEW 和 PBE。添加非极性分散剂 PEW 没有明显改善颜料的分散。当 EAA 的添加量为 3% 时, 色板的着色力最高, 为 106.5; 此时 PET 色丝表面光滑, 断裂强度不变, 断裂伸长率相对提高 9.97%。当 PBE 的添加量为 3% 时, 色板的着色力高于 105; PET 色丝的断裂强度基本不变, 断裂伸长率相对提高 15.38%。EAA 和 PBE 相对更适用于 PET 纤维的原液着色。

关键词: 原液着色; 色母粒; 分散剂; 聚对苯二甲酸乙二酯; 烯烃弹性体

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0112-05

Effect of Different Dispersants on PET Fiber Blue Masterbatch

Gao Xuqian¹, Qiao Hui¹, Ding Yun¹, Sheng Pinghou², Jin Jian², Li Shanshan¹

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

2. State Key Laboratory of Biological Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy Co. Ltd., Beijing 100025, China)

Abstract: Polyester fiber masterbatch is prepared by blending polyethylene wax (PEW), modified wax (EAA), and olefin elastomer (PBE) with polyethylene terephthalate (PET) and phthalocyanine blue, respectively, by melt extrusion. The effects of PEW, EAA, PBE and their contents on the properties of polyester blue masterbatch were analyzed. The color properties, dispersion properties, processing and mechanical properties of polyester products were characterized. The results show that when EAA containing polar group is added, the coloring performance of the masterbatch is significantly better than that of the non-polar dispersant PEW and PBE. The addition of the non-polar dispersant PEW did not significantly improve the dispersion of the pigment. When the addition amount of EAA wax is 3%, the tinting strength of the color plate is the highest, which is 106.5; at this time, the surface of the PET color yarn is smooth, the breaking strength is constant, and the elongation at break is relatively increased by 9.97%. When the addition amount of PBE is 3%, the tinting strength of the color plate is higher than 105; the breaking strength of the PET color yarn is basically unchanged, and the elongation at break is relatively increased by 15.38%. Therefore, EAA and PBE are relatively more suitable for the coloring of polyester fibers.

Keywords: dope dyeing; masterbatch; dispersant; polyethylene terephthalate; olefin elastomer

聚酯纤维具有抗热、抗蠕变、耐磨、强度高、物理性能优良等优点^[1-3], 在纺织工业等领域有广泛的应用。聚酯纤维着色方法主要包括: 常规成纤着色、纺前原液着色法、原液全量着色法、母体着色法、溶剂载体型纺前原液着色技术^[4]。在这几种着色方法

中, 纺前原液着色法省略了后染整步骤, 极大降低了水和能源的消耗, 有利于节能减排、环境保护, 制备的产品具有优异的色牢度^[5-7]。化纤领域将朝着高品质、多功能、低能、低排的目标努力, 原液着色纤维有非常广阔的应用与发展前景, 也将是色纺业未来

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0302801)

通讯作者: 丁筠, 副教授, 主要研究方向为聚合物改性材料和功能母粒 E-mail: dingyun@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2019-07-18

引用格式: 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.

的主要技术方向^[8-9]。在母粒制备中,颜料在基体中的分散对纺丝十分关键^[10-11],加入分散剂可以有效提高着色剂在载体树脂中的分散,使团聚体分散成纤细、稳定和均匀的小粒子,从而有利于优化色母粒的色彩、加工性能。在母粒制备中,加入不同分散剂的种类与结构各不相同,对颜料在基体中的各项性能影响亦不同^[12-14]。

改性蜡 (EAA) 是在常用的聚乙烯蜡 (PEW) 分子上引入极性基团羧基。烯烃弹性体 (PBE) 由丙烯和乙烯的聚烯烃共聚形成,不仅可以对共混体系的黏度进行调节,还可以利用丙烯基弹性体改变聚酯纤维发生形变的能力。实验研究了添加不同含量的 PEW, EAA, PBE 分散剂时色板和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 纤维性能的变化,通过对制品分散、色彩、纤维纺丝和力学性能的测试,选择出最适合 PET 原液着色的分散剂及其含量。

1 实验部分

1.1 原材料

酞菁蓝:巴斯夫(中国)有限公司;

PEW:霍尼韦尔公司;

EAA:霍尼韦尔公司;

PBE:埃克森美孚化工公司;

PET:江苏恒力化纤股份有限公司。

1.2 仪器及设备

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,海天机械有限公司;

测色仪:DataColor850型,德塔颜色商贸有限公司;

偏光显微镜 (PLM):BA310POL型,北京汗盟紫星仪器仪表有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):S4700型,日本日立公司;

毛细管流变仪:XLY-2型,长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 实验步骤

在 110℃ 下将 PET 料置于烘箱中干燥 12 h,将干燥后的 PET 和酞菁蓝颜料、分别与不同含量的 PEW, EAA, PBE 充分混合,后经双螺杆挤出得到酞菁蓝含量 20%,分散剂含量为 0%~7% 的蓝色母粒。

分别将制备的色母粒与 PET 粒料按比例均匀混合后注塑成型色板。通过对色板及母粒性能的测试,选取部分母粒经熔融纺丝制备 PET 色丝,再测

定色丝的性能。

1.4 性能检测与表征

反射率及 $L^*a^*b^*$ 等数值通过测色仪测定;

不同分散剂下酞菁蓝在 PET 中的分散性用 PLM 观察; PET 制品的表面形貌用 SEM 观察;

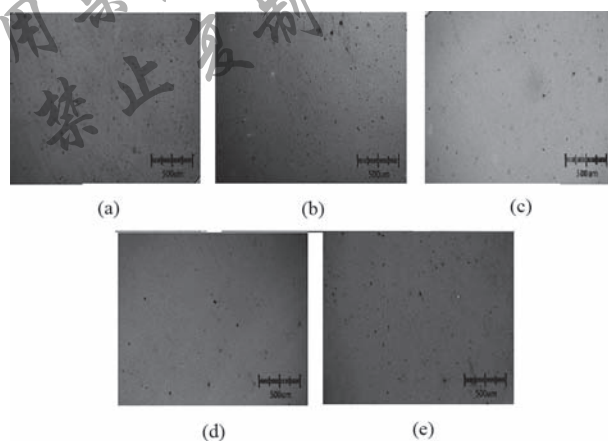
流变性能采用毛细管流变仪检测;

拉伸性能按 GB/T 14344-2008 测试。

2 结果与讨论

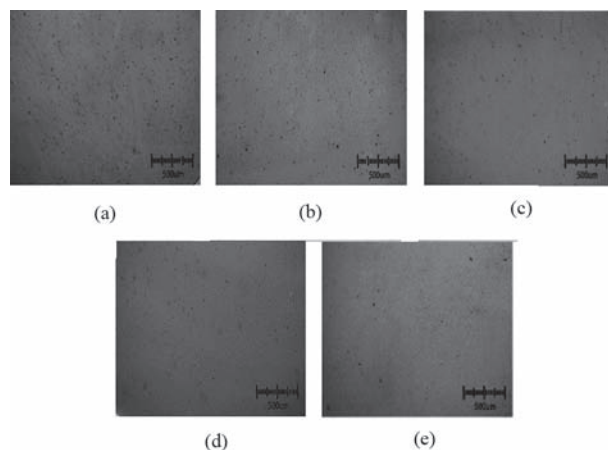
2.1 酞菁蓝颜料在 PET 树脂中的分散性

图 1~图 3 为 PET 纤维制品的薄膜照片。由图可知,仅将酞菁蓝和 PET 共混制备色板时,出现很多黑点即颜料的团聚体。这是由于未加分散剂时酞菁蓝表面能大。由图 1 可以看出,PEW 含量为 1% 和 7% 时,部分颗粒凝聚为更大颗粒,薄膜中出现很多尺寸差异较大的团聚体。由图 2、图 3 可知,当 EAA, PBE 添加量为 3% 和 5% 时,团聚体较少,颜料分散均匀。因此, EAA, PBE 含量为 3% 和 5%



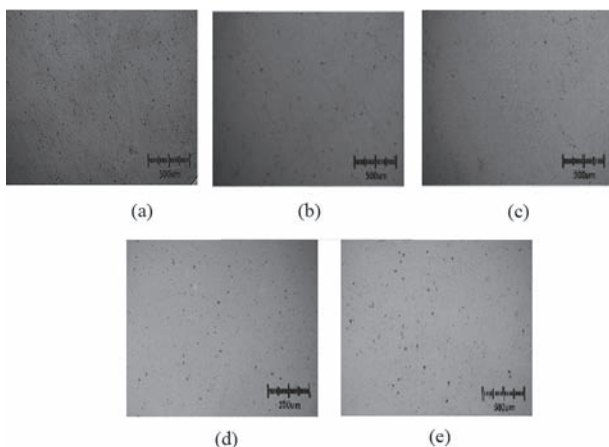
PEW 含量: a—0%; b—1%; c—3%; d—5%; e—7%

图 1 不同 PEW 含量制品的 PLM 照片



EAA 含量: a—0%; b—1%; c—3%; d—5%; e—7%

图 2 不同 EAA 含量制品的 PLM 照片



PBE 含量: a—0%; b—1%; c—3%; d—5%; e—7%

图3 不同PBE含量制品的PLM照片

时酞菁蓝颜料在PET基体中分散性更佳。

2.2 PET制品的色彩性能

$L^*a^*b^*$ 中的 b^* 表示制品由蓝变黄的变化,对酞菁蓝色板色彩性能的研究具有重要意义。图4示出添加不同分散剂时制品的 b^* 值。由图4可知,当添加 PEW 分散剂后, PET 制品的 b^* 值变化较小。而添加 EAA 和 PBE 后,色板的 b^* 值先降低后增加,两者均在添加量为 3% 时 b^* 值最小,此时色板外观表现最蓝。

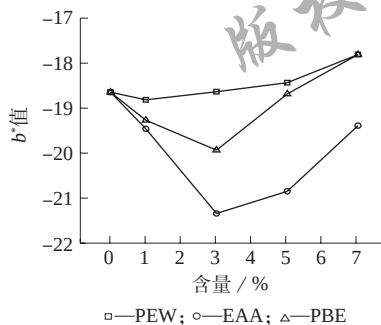


图4 添加不同分散剂时制品的 b^* 值

2.3 PET制品的着色力

塑料着色需要符合以下条件:一是在母粒挤出过程中,颜料颗粒及团聚体在外力下受到挤压破碎进而充分细化,粒径变小;二是将颜料均匀分布在基体中^[15]。颜料着色力是评价其着色效果的重要参数,着色力同时取决于本身的属性和在基体中的分散性,颜料在基体中分散越好,着色力越高。分散剂作为色母粒组成中的重要部分,对颜料在基体中的分散有重要影响。

图5为添加不同分散剂时色板的着色力。由图

5可知,当添加 PEW 时,色板的着色力变化较小,这是因为 PEW 和 PET 相容性差,没有对颜料起到良好的润湿作用,酞菁蓝的分散较差。而在色母粒中添加 EAA 和 PBE 含量为 3% 时着色力均大于 105,此时颜料在基体的分散较好,与 PLM 照片相对应。当 EAA 含量为 3% 时,着色力最高为 106.5。

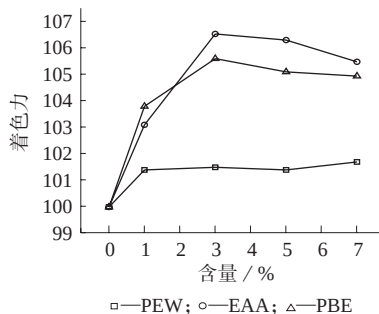
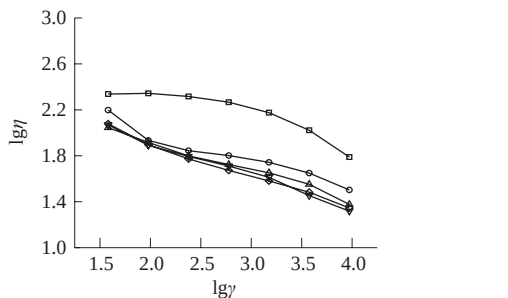


图5 添加不同分散剂时制品的着色力

2.4 PET母粒的流变性能

通过上述对 PET 色板色彩、分散性能的测试,最终选取分散剂含量为 3% 时的蓝母粒,测试其流变性能并进行后续的纺丝实验及相关测试。

图6为 PET 母粒的流变曲线。由图6可知,当剪切速率升高时,母粒黏度降低,加入分散剂并没有改变复合材料的流动类型,依然呈现剪切变稀现象。在低剪切速率下,母粒黏度降低缓慢;在高剪切速率下,母粒黏度随剪切速率增大而降低的趋势更明显。添加分散剂后,母粒黏度在较宽的剪切速率下均低于纯 PET 和未添加分散剂时的黏度,这是由于分散剂的加入使颜料更易分散,颜料团聚物在较小的剪切力作用下就可破碎,此时共混物具有更好的流动性,熔融纺丝性能相对更好。



□—纯PET; ○—不加分散剂; △—3% PEW; ▽—3% EAA; ◇—3% PBE

图6 PET母粒的流变性

2.5 PET色丝的力学性能

图7为色丝的断裂强度和断裂伸长率。由图7可知,与纯 PET 比较,未加分散剂时色丝的断裂强度下降,但断裂伸长率增大。这是由于颜料的加入

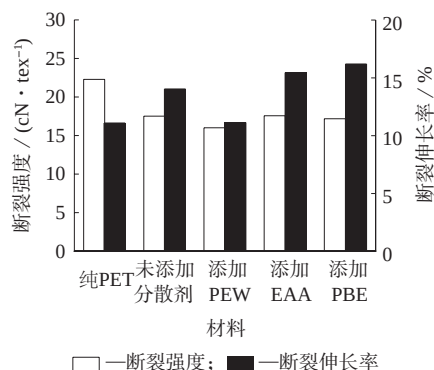
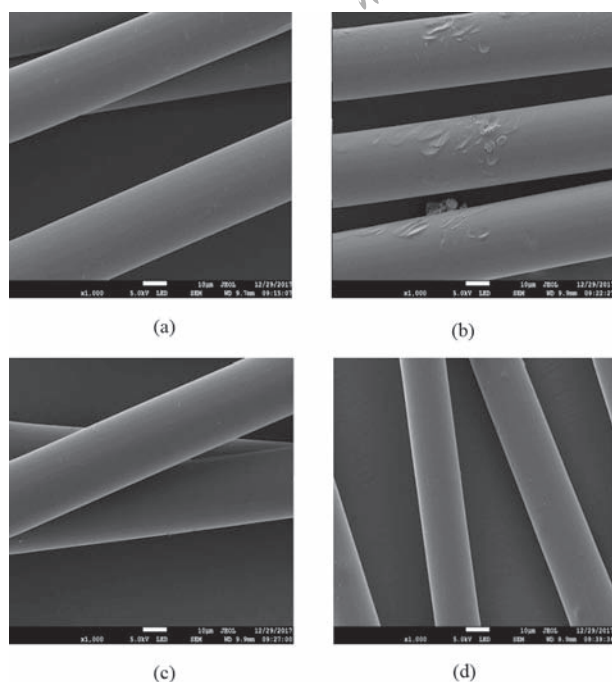


图7 PET 色丝的力学性能

有异相成核作用。与无分散剂的色丝相比,非极性分散剂 PEW 没有对颜料起到良好的润湿作用,颜料团聚体使 PET 纤维内部存在缺陷,因此加入非极性的 PEW 后,色丝的断裂强度和断裂伸长率均变小。当加入 3% 的极性分散剂 EAA 时,纤维断裂强度不变,但断裂伸长率相对提高 9.97%。当加入非极性分散剂 PBE 时,由于丙烯基弹性体的引入可以提高材料发生形变的能力,材料的断裂伸长率相对提高 15.38%。

2.6 PET 色丝的表面形貌

图 8 为 PET 色丝的 SEM 照片。由图 8 可知,添加非极性的 PEW 会使纤维表面粗糙,凹凸不平,这是由于颜料颗粒析出后在 PET 表面团聚,纺丝



a—未添加分散剂; b—添加 PEW; c—添加 EAA; d—添加 PBE

图8 PEW、EAA、PBE 对色丝表面形貌的影响

时出现断丝、毛丝现象。添加极性分散剂 EAA 时, PET 纤维表面光滑,纤维可纺性好。添加非极性分散剂 PBE 时,纤维表面基本光滑,有少量凸起产生,这是由于 PET 和 PBE 相容性问题使纤维表面部分受损。

3 结论

(1) 分散剂 EAA、PEW 和 PBE 对颜料在 PET 中的分散性影响不同。这是由于 EAA 中引入了极性基团羧基,而 PET 中含有极性基团酯基,故添加 EAA 时两者相容性更好,得到的聚酯制品分散性更好,色彩性能更佳,色丝表面光滑。

(2) 当添加 3% EAA 时,制品的综合性能最好,着色力达 106.5, b^* 值最小,色板最蓝;有良好的熔融纺丝性能;断裂伸长率相对提高 9.97% 且纤维表面光滑。当添加 3% PBE 时,制品的综合性能较好,色板的着色力高于 105,断裂伸长率相对提高 15.38%。

参考文献

- [1] 李杰. 抗菌聚酯纤维的制备及研究[J]. 现代化工, 2018, 38(7):116-119.
Li Jie. Preparation and research of antibacterial polyester fiber[J]. Modernization, 2018, 38(7):116-119.
- [2] Jiang Wei, Shen Yifeng, Huang Qing. Study on dyeing properties of new modified polyester[J]. Dyeing and Dyeing, 2012, 49(2):11-14.
- [3] Wang C X, Lv 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, 359(10):196-203.
- [4] 郭群, 李佳轩, 吴鹏. PET 纤维着色技术的探讨[J]. 聚酯工业, 2013, 26(3):13-15.
Guo Qun, Li Jiaxuan, Wu Peng. Discussion on PET fiber coloring technology[J]. Polyester Industry, 2013, 26(3):13-15.
- [5] 杨蕴敏, 余晓华. 聚酯纤维纺前着色技术的进展[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(6):53-54.
Yang Yunmin, Yu Xiaohua. Progress in pre-spinning technology of polyester fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008, 31(6):53-54.
- [6] 朱松. 原液着色涤纶纤维的生产技术现状及市场前景[J]. 现代纺织技术, 2013(6):32-33.
Zhu Song. Production technology status and market prospect of raw liquid colored polyester fiber[J]. Modern Textile Technology, 2013(6):32-33.

- [7] None. Americhem introduces new colour & additive masterbatch technologies, expands UK production capacity[J]. Additives for Polymers, 2011(9):1-2.
- [8] 余晓华,杨蕴敏. 国内外纺前着色技术及产品的新进展[J]. 纺织导报, 2012(11):57-60.
- Yu Xiaohua, Yang Yunmin. New developments in pre-spinning coloring technology and products at home and abroad[J]. Textile Review, 2012(11):57-60
- [9] 陆育明,刘萍,冯忠耀,等. 原液着色环保聚酯纤维的开发[J]. 合成纤维, 2018, 47(2):8-10.
- Lu Yuming, Liu Ping, Feng Zhongyao, et al. Development of pigmented environmentally friendly polyester fiber[J]. Synthetic fiber, 2018, 47(2):8-10.
- [10] 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 the properties of masterbatch[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(7):128-132.
- [11] 王少会,吴细敏,牛利玲. 超分散剂改性硫酸钙粉体在聚乙烯复合材料中的应用研究[J]. 河南化工, 2010, 27(1):33-36.
- Wang Shaohui, Wu Ximin, Niu Liling. Application of hyperdispersant modified calcium sulfate powder in polyethylene composites[J]. Henan Chemical Industry, 2010, 27(1):33-36.
- [12] 黄山. 超分散剂的发展及前景[J]. 新材料与新科技, 2018, 44(5):65.
- Huang Shan. Development and prospects of hyperdispersants[J]. New Materials and New Technology, 2018, 44(5):65.
- [13] 袁勇,李洁,孙伟娜. 有机颜料分散剂及应用研究[J]. 化工管理, 2013(2):69-70.
- Yuan Yong, Li Jie, Sun Weina. Organic pigment dispersant and its application research[J]. Chemical Industry Management, 2013(2):69-70.
- [14] 李建平,乔辉,丁筠. 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):116-117.
- Li Jianping, Qiao Hui, Ding Yun. Effect of dispersant on the coloring properties of PA6 fiber blue masterbatch[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):116-117.
- [15] 姜伟,董平,赵辉,等. 用于色母分散剂的副产蜡性能研究[J]. 精细石油化工进展, 2018, 19(1):44-49.
- Jiang Wei, Dong Ping, Zhao Hui, et al. Study on the properties of by-product wax used in masterbatch dispersant[J]. Progress in Fine Petrochemicals, 2018, 19(1):44-49.
- (上接第 111 页)
- [14] 贺建芸,张建文,刘亚康,等. 短纤维-TPU 复合材料力学性能理论与实验研究 (I) 拉伸强度理论与实验[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 1999, 27(4):47-50.
- He Jianyun, Zhang Jianwen, Liu Yakang, et al. Theoretical prediction and experimental research on the mechanical properties of short fiber-thermoplastic polyurethane composite (I) Longitudinal strength prediction and experimental research[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 1999, 27(4):47-50.
- [15] 贺建芸,张连凯,刘亚康,等. 短纤维-TPU 复合材料力学性能理论与实验研究 (II) 弹性模量理论预测及实验[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2000, 27(1):49-52, 55.
- He Jianyun, Zhang Liankai, Liu Yakang, et al. Theoretical and experimental studies on the mechanical properties of short fiber-TPU (II) Theoretical predication and experimental study on modulus of elasticity[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2000, 27(1):49-52, 55.
- [16] 陆佳俊,白绘宇,王玮,等. 动态流变学对 PVDF / PTW 共混物流体相容性研究[J]. 高分子学报, 2016(3):315-323.
- Lu Jiajun, Bai Huiyu, Wang Wei, et al. Dynamic rheology studies on the miscibility of PVDF / PTW blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(3):315-323.
- [17] Han C D, Jhon M S. Correlations of the first normal stress difference with shear stress and of the storage modulus with loss modulus for homopolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(3):3 809-3 840.
- [18] 王莉莉,董侠,刘祥贵,等. 热塑性聚氨酯及其复合材料的界面形态与流变特性[J]. 高分子学报, 2013(3):367-376.
- Wang Lili, Dong Xia, Liu Xianggui, et al. Microstructure and rheological properties of thermoplastic polyurethane and its composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(3):367-376.
- [19] Zheng Q, Du M, Yang B, et al. Relationship between dynamic rheological behavior and phase separation of poly(methyl methacrylate) / poly(styrene-co-acrylonitrile) blends[J]. Polymer, 2001, 42(13):5 743-5 747.
- [20] 宋义虎,郑强. 粒子填充高分子熔体的动态流变行为[J]. 高分子通报, 2013(9):22-34.
- Song Yihu, Zheng Qiang. Dynamic rheologies of particle filled polymer melts[J]. Polymer Bulletin, 2013(9):22-34.