

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.025

酞菁蓝对 PET 纤维母粒着色性能的影响

李建平¹, 乔辉¹, 李珊珊¹, 丁筠¹, 武艳杰¹, 盛平厚², 金剑²

(1. 北京化工大学, 北京 100029; 2. 中国纺织科学研究院, 北京 100025)

摘要:以纺丝级聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为载体树脂,加入 β 晶型的酞菁蓝(15:3) I, II, III三种颜料,制备颜料含量为20%的纤维用蓝色母粒,并将制得的色母粒应用于PET色板及PET色丝的制备,测试PET色板的色彩性能及观察颜料的分散性能,并且观察PET色丝的表面微观形貌,测试色丝的力学性能。结果表明,酞菁蓝15:3的耐热性能较好,适用于制备颜料浓度为20%的PET纤维色母粒;酞菁蓝II和III的分散性能较好,分别制备得到的PET纤维色母粒均拥有较好的着色效果,所制备的色丝表面形貌均较好,且能提高纤维的断裂伸长率。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯;酞菁蓝;色母粒;色彩性能

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0130-05

Effects of Phthalocyanine Blue on Coloring Properties of PET Fiber Masterbatch

Li Jianping¹, Qiao Hui¹, Li Shanshan¹, Ding Yun¹, Wu Yanjie¹, Sheng Pinghou², Jin Jian²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. China Textile Academy, Beijing 100025, China)

Abstract: Spinning grade polyethylene terephthalate (PET) was used as carrier resin, and β -crystal phthalocyanine blue (15:3) I, II and III pigments were added to prepare blue masterbatch for fiber with pigment content of 20%. The prepared masterbatch was used for preparation of PET color plate and PET color yarn. The color properties of the PET color plate was tested and the dispersing properties of the pigment were observed. The surface of the PET yarn was observed, and the mechanical properties of the yarn were tested. The results show that: phthalocyanine blue (15:3) has good heat resistance and is suitable for the preparation of PET fiber masterbatch with pigment concentration of 20%; the dispersibility of phthalocyanine blue III and III is good. The PET fiber masterbatch prepared separately has good coloring effect, and the surface morphology of the prepared silk yarn is better, and the elongation at break of the fiber can be improved.

Keywords: polyethylene terephthalate; phthalocyanine blue; color masterbatch; color property

聚酯纤维是一种性能优异的合成纤维,是目前世界上应用最普遍的合成纤维之一^[1-2]。英国科学家于1941年首先合成获得聚酯纤维^[3]。当下中国是全球聚酯纤维产量最大的国家。聚酯纤维最早应用于纺织领域,随着科技的发展,越来越多地应用于工业领域^[4-5],而在实际生产中着色成为一个越来越不可缺少的步骤。聚酯纤维的着色有两种方式,一种是在纺丝之后进行染色,即通常所谓的“后染整”;另一种为在纺丝之前加入颜料进行着色^[6-8]。色母粒着色技术就是一种纺前原液着色技术,具有节能环保、节约成本等特点^[9-12],非常适合应用于聚酯纤维的着色。

笔者研究三种不同酞菁蓝颜料制备的PET纤维蓝色母粒的性能差异,并研究了应用三种色母粒进行着色的PET色丝的表面形貌及力学性能,筛选出适于制备PET纤维蓝色母粒的酞菁蓝颜料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET: 江苏恒力化纤有限公司;

β 晶型酞菁蓝15:3: 酞菁蓝I, 国内某公司, 颗粒状, 粒径小、分布窄, 经同类衍生物表面处理; 酞菁蓝II, 国内某公司, 短棒状, 粒径大、分布宽; 酞菁蓝III, 国内某公司, 短棒状, 粒径大、分布宽。

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFB0302801)

通讯作者: 丁筠, 副教授, 主要从事聚合物改性材料和功能母粒研究 E-mail: echody@sohu.com

收稿日期: 2018-09-15

引用格式: 李建平, 乔辉, 李珊珊, 等. 酞菁蓝对PET纤维母粒着色性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):130-134.

Li Jianping, Qiao Hui, Li Shanshan, et al. Effects of phthalocyanine blue on coloring properties of PET fiber masterbatch[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):130-134.

菁蓝Ⅲ,国外某公司,短棒状,粒径小,分布窄。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机:MHS-20 型,昆山美弧橡塑机械有限公司;

测色仪:Color i7 型,X-Rite 公司;

注塑机:JPH-120 型,海天机械有限公司;

恒温箱:SPX-150B 型,上海仪器实验总厂;

透射电子显微镜(TEM):BX51 型,奥林巴斯株式会社;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7800F 型,日本 Jeol 公司。

1.3 试样制备

(1) 三种不同颜料的色母粒及试样制备。

将 PET 粉料在烘箱中 100℃ 环境下真空干燥 10 h。分别取每种酞菁蓝颜料 20 份与 PET 80 份混合并挤出造粒,挤出温度控制在 270~280℃。用制备的色母粒分别对 PET 进行着色,制成颜料含量 0.4% 的制品,用注塑机注射成型为标准试样。

(2) PET 色丝制备。

将制备的三种色母粒分别与 PET 粒料以 2:98 的比例混合进行纺丝。

1.4 性能测试

颜料分散性采用 TEM 观察;

着色力及反射率采用测色仪依据 GB/T 11186.2-1989 测量;

纤维表面形貌采用 SEM 观察;

PET 色丝的拉伸性能根据 GB/T 14344-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 颜料的测试表征

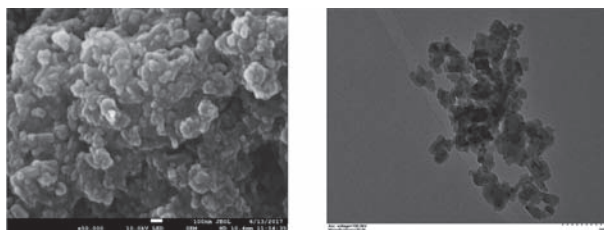
酞菁蓝颜料用于着色时是以聚集颗粒状态分散在基体树脂中的,通过颗粒表面和光线的一系列复杂反应而达到着色目的。故颜料的性能不只与化学结构有关,还与其表面、粒径有关。因此研究颜料的表面结构与粒径对研究颜料的着色性能是十分重要的。除此之外颜料的着色性能与被着色物质密切相关,基体不同颜料会表现出不同的性能。

(1) 颜料的表面微观形貌。

颜料的粒径影响着颜料的着色力及分散性等,其中分散是指颜料润湿之后由聚集的状态“破碎”到理想尺寸大小的能力。

图 1 为酞菁蓝 I 的 SEM 和 TEM 照片。从 TEM 照片可以看出颜料为颗粒状,粒径基本在

100 nm 左右,而且尺寸分布较窄。根据 SEM 照片可以看出颜料的聚集程度相当大,该颜料的团聚现象明显。

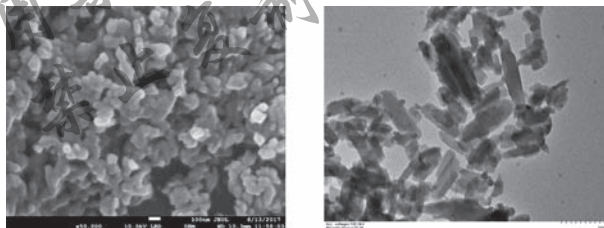


(a) (b)

a—SEM 照片; b—TEM 照片

图 1 酞菁蓝 I 的 SEM 和 TEM 照片

图 2 为酞菁蓝 II 的 SEM 和 TEM 照片。从 TEM 照片中可以看出颜料为短棒状,粒径分布较宽,最小粒径在 100 nm 以下,最大粒径达到 400~500 nm。根据 SEM 照片可以看出颜料的聚集程度比酞菁蓝 I 松散许多,团聚较轻。

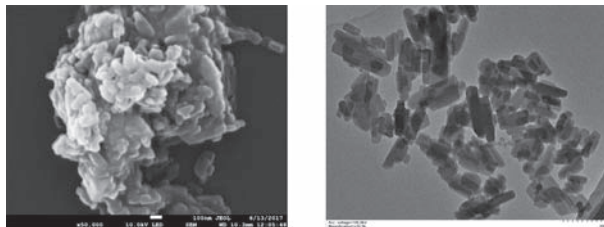


(a) (b)

a—SEM 照片; b—TEM 照片

图 2 酞菁蓝 II 的 SEM 和 TEM 照片

图 3 为酞菁蓝 III 的 SEM 和 TEM 照片。从 TEM 照片中可以看出颜料为短棒状,粒径分布较窄,粒径大小介于酞菁蓝 I 和 II 之间。根据 SEM 照片可以看出颜料的聚集程度与酞菁蓝 I 相近。



(a) (b)

a—SEM 照片; b—TEM 照片

图 3 酞菁蓝 III 的 SEM 和 TEM 照片

(2) 颜料的 FTIR 分析。

图 4 为三种颜料的 FTIR 谱图。对比 1650~650 cm^{-1} 区域内的吸收峰可以看出三者的基本化学结构相同。酞菁蓝 I 在 1710, 2919, 2853 cm^{-1} 三

处还有明显的特征吸收峰,这是由于其经过了同类酞菁酮衍生物的表面处理。

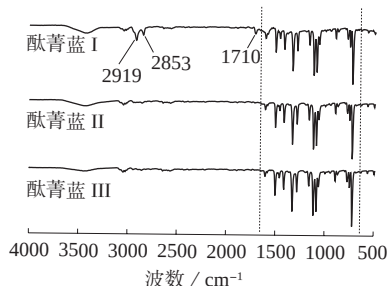


图4 酞菁蓝的 FTIR 谱图

2.2 酞菁蓝在 PET 中的分散性

相对于无机颜料而言有机颜料的粒径更小,更容易发生团聚,不利于颜料的分散。尤其是纺丝制品对颜料的分散性能要求更高。因此分别取少量三种 PET 色板制品制成薄膜,在 TEM 下观察颜料的团聚现象,见图 5。

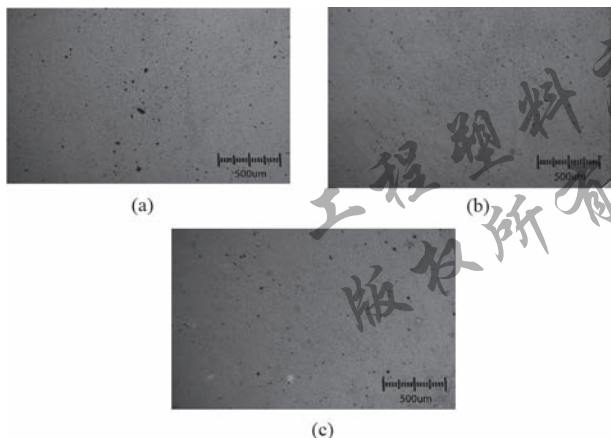


图5 三种酞菁蓝分散在 PET 中的 TEM 照片

由图 5 可以看出,三种颜料的分散性存在显著的差异。图中黑点为颜料团聚体,黑点越大团聚越严重。可以看出酞菁蓝 I 的颜料团聚现象十分严重,最大的团聚体在 100 μm 左右;酞菁蓝 III 的团聚体颗粒最大在 50 μm 左右;酞菁蓝 II 的团聚尺寸最大在 20 μm 左右,且颜料整体分布比较均匀,故酞菁蓝 II 在 PET 中的分散性较好。

一般来说颜料的粒径越大,颗粒之间的间隙越大,基体树脂润湿颜料越容易,之后的细化过程等占有优势,故酞菁蓝 II 的分散程度最好。酞菁蓝 I 和 II 粒径大小相近,不过酞菁蓝 I 经过了表面处理,其表面能增大,故其团聚倾向更严重,分散较差。

2.3 酞菁蓝对 PET 的着色性能影响

酞菁蓝颜料是一种着色力比较高的有机蓝颜

料,在制品中含量只需要 0.4% 就能有很好的着色效果^[13]。由于颜料的微观形貌、分散性能的差异,其着色制品的色彩性能会存在明显的差异。因此可以通过对制品进行色彩测试筛选颜料。

(1) 酞菁蓝对着色力的影响。

着色力也称为着色强度,是用来度量被着色物质颜色深度的一个重要指标。着色力越高说明着色能力越好,也意味着用该颜料的着色成本越低^[14]。

图 6 为三种酞菁蓝 PET 色板的着色力。由图 6 可以看出,当以酞菁蓝 III 的 PET 色板为标准样时其着色力为 100,而其他两种酞菁蓝色板的着色力均高于标准色板,酞菁蓝 I 色板的着色力达到了 115.09,酞菁蓝 II 的着色力达到了 105.92。一般来说颜料在基体中颗粒粒径越小,着色力越高。故酞菁蓝 II 色板的着色力高于酞菁蓝 III 色板;而酞菁蓝 I 经过了同类衍生物的处理使得其表面性质发生变化,所以虽然酞菁蓝 I 团聚较严重,但是其色板的着色力依然为三者中最高。

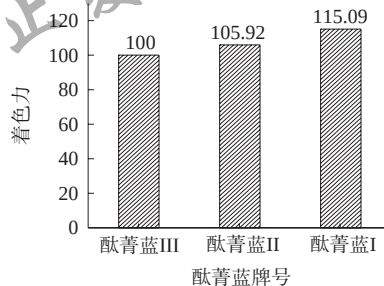


图6 三种酞菁蓝 PET 色板的着色力

(2) 酞菁蓝对反射能力的影响。

在可见光波长范围内,435 ~ 475 nm 的光波显蓝色。图 7 为三种酞菁蓝 PET 色板的反射率曲线。图 7 中虚线范围内的波长范围是蓝紫光范围。由图 7 可以看出三种酞菁蓝 PET 色板的反射率峰值均出现在蓝紫光范围内,说明三种色板在肉眼观察都呈现为蓝紫效果。且在此区域内酞菁蓝 II 和 III 的色板

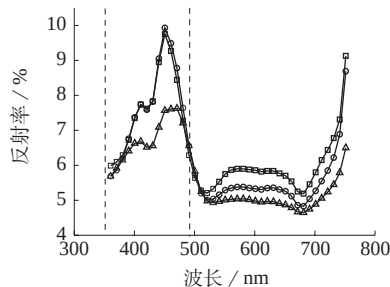


图7 三种酞菁蓝 PET 色板的反射率曲线

的反射率曲线相近,比酞菁蓝 I 色板的曲线“峰窄而高”。“峰值高”说明色板的色泽较为明亮,“峰窄”说明色彩更加纯正。相比较而言,酞菁蓝 I 的 PET 色板在蓝紫光区域内反射能力比较差,外观色泽比较暗淡。这是因为酞菁蓝 I 在 PET 中分散差,团聚比较严重,在此区域内的反射率降低。

(3) 酞菁蓝对 $L^*a^*b^*$ 值的影响。

表 1 为 PET 色板的 $L^*a^*b^*$ 值, L^* 值可以表征色板亮度, a^* 代表红相, b^* 值代表蓝相,其中 b^* 值是考察酞菁蓝颜料着色效果的最重要指标。 b^* 值越小代表着色越蓝。由表 1 可以看出酞菁蓝 II 色板的 b^* 值最小,达到 -22.91,说明其色板外观最蓝;酞菁蓝 I 色板的 b^* 值为 -18.01,在三种颜料中为最大,相对来说其色板外观蓝色较浅。

表 1 PET 色板的 $L^*a^*b^*$ 值

名称	L^*	a^*	b^*
PET/酞菁蓝 III	29.19	4.9	-20.08
PET/酞菁蓝 II	28.35	4.6	-22.91
PET/酞菁蓝 I	27.55	1.57	-18.01

2.4 酞菁蓝的耐热性

酞菁蓝是一种有机蓝颜料,耐热性对于有机颜料来说是一项重要指标。在加工中颜料应该能够耐得住长时间高温而不影响其着色效果。PET 的加工纺丝温度较高,在 280~285℃,一般的有机颜料耐热性达不到如此高的要求。因此对三种酞菁蓝颜料进行耐热性测试是十分必要的,主要测试制品的不同加工温度下的色差 ΔE 。将三种酞菁蓝颜料在不同温度下进行加工,测试不同温度下 PET 色板的色差 ΔE ,色差 $\Delta E < 3$ 是肉眼观察不到颜色差异,故认为 $\Delta E = 3$ 时的温度为颜料的最高耐热温度。

图 8 示出 PET 色板的色差与温度的关系。由图 8 可以看出酞菁蓝 I, II, III 的最大耐热温度分别约为 289,292,294℃。三种酞菁蓝颜料的最高耐温均高于 PET 的纺丝温度,所以三种酞菁蓝颜料均不会因为 PET 纺丝温度过高而导致色丝变色。

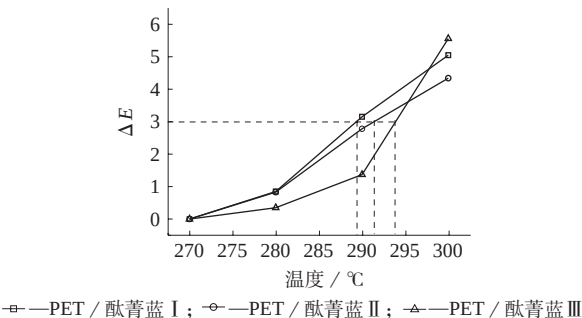
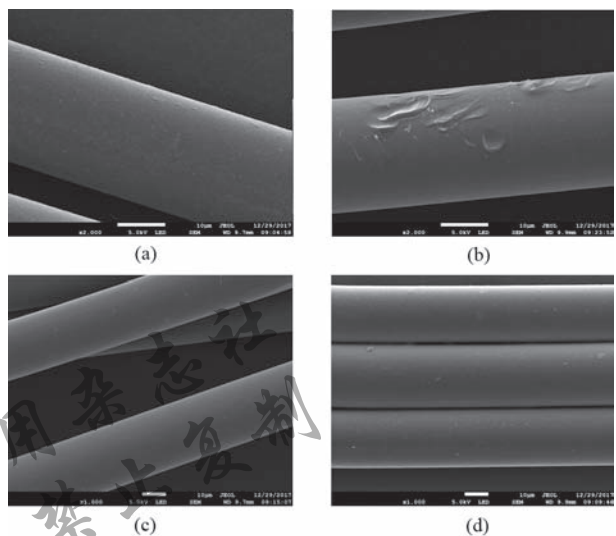


图 8 PET 色板的色差与温度的关系

2.5 酞菁蓝对 PET 纺丝的影响

(1) PET 色丝的表面形貌。

酞菁蓝是分散在 PET 基体中的,由于酞菁蓝颗粒太小,表面能大,容易发生团聚,所以会对 PET 纺丝产生影响。团聚程度不同,色丝的表面形貌就不同,团聚严重时会出现断丝现象。图 9 为 PET 色丝的表面形貌。



a—纯 PET ; b—PET/ 酞菁蓝 I ;
c—PET/ 酞菁蓝 II ; d—PET/ 酞菁蓝 III

图 9 PET 色丝的表面形貌

由图 9 可以看出,纯 PET 丝的表面光滑,加入酞菁蓝 II 后色丝的表面依然光滑没有凸起,说明酞菁蓝 II 在 PET 中的分散较好;加入酞菁蓝 III 后,色丝的表面出现一些颗粒状凸起,但是并没有受损;加入酞菁蓝 I 后,色丝表面出现颗粒状凸起并表面受损,存在凹陷现象。

这是由于三种颜料的分散程度不同,因此造成 PET 的可纺性大不相同。PET 色丝表面的颗粒状凸起,是由酞菁蓝团聚颗粒较大造成的。加入酞菁蓝 II 和 III 的 PET 纺丝过程顺利,色丝表面形貌较好,说明这两种颜料的分散程度较好。而加入酞菁蓝 I 的 PET 纺丝过程中经常出现断丝现象,无法正常生产,这是由于酞菁蓝 I 的分散较差,而导致 PET 的可纺性极差。且加入酞菁蓝 I 的色丝表面粗糙,有缺陷,无法进行后续牵伸,也无法进行力学性能测试。

(2) PET 色丝的力学性能。

将得到的 PET 色丝经过后续牵伸后进行拉伸性能测试,结果见表 2。加入酞菁蓝 I 的色丝表面粗糙,有缺陷,无法进行后续牵伸,故无法进行力学

表2 PET色丝的拉伸性能

样品	强度/(cN·tex ⁻¹)	伸长率/%
PET	22.31	11.1
PET/酞菁蓝Ⅲ	20.24	12.9
PET/酞菁蓝Ⅱ	17.55	14.04

性能测试。从表2可以看出加入酞菁蓝Ⅱ和Ⅲ两种颜料后,两种PET色丝断裂强度均降低,加入酞菁蓝Ⅱ后色丝的强度最低,为17.55 cN/tex,但仍能满足织造的要求^[15];断裂伸长率均增大,这说明两种PET色丝韧性均有所提高。其中加入酞菁蓝Ⅱ的色丝断裂伸长率提高最大,由11.1%增大到14.04%。

3 结论

(1) β 晶型酞菁蓝15:3的耐热温度在285℃以上,高于PET纺丝温度。且在PET纤维中的分散较好,能够顺利进行纺丝。所以 β 晶型酞菁蓝15:3适合于生产PET纤维用蓝色母粒。

(2) 加入酞菁蓝Ⅰ的PET制品着色力在三种制品中最高,但酞菁蓝Ⅰ的分散性较差,使得纺丝过程中经常出现断丝现象,且色丝的表面存在缺陷。故酞菁蓝Ⅰ不适用于制备PET纤维用蓝色母粒。酞菁蓝Ⅱ和Ⅲ的分散性能较好,所制备的色丝表面形貌均较好。但加入酞菁蓝Ⅱ的PET制品比加入酞菁蓝Ⅲ制品的着色力高5.92%;并且加入酞菁蓝Ⅱ后PET色丝的韧性更好,色丝断裂伸长率由11.1%增大到14.04%,且强度满足织造要求,性价比较高。因此酞菁蓝Ⅱ适合于制备PET纤维用蓝色母粒。

参考文献

- [1] 董垠红,彭蜀晋. 纺织纤维发展历程概观[J]. 化学教育,2017,38(8):76-81.
Dong Yinong, Peng Shujin. Overview of development of textile fiber[J]. Chemical Education, 2017,38(8):76-81.
- [2] 武荣瑞. 聚酯纤维技术发展及前景探讨[J]. 合成技术及应用,2004,19(3):1-4.
Wu Rongrui. Technology development and prospect of polyester fiber[J]. Synthesis Technology and Applications,2004,19(3):1-4.
- [3] 王殿军. 涤纶长丝现状及发展浅析[J]. 黑龙江纺织,2007,179(4):11-12.
Wang Dianjun. Taking about production status and development of polyester fiber[J]. Heilongjiang Textile,2007(4):11-12.
- [4] 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 ultrafine polyester fiber used in the field of clothing[J]. International Textile Herald,2017(8):6.
- [5] 姚军义,王玉合,吴旭华,等. 国内涤纶工业丝发展现状[J]. 合成技术及应用,2017,32(2):26-30.
Yao Junyi, Wang Yuhe, Wu Xuhua, et al. Development status of domestic polyester industrial silk[J]. Synthesis Technology and Application,2017,32(2):26-30.
- [6] 吴海霞,杨韬,周静宜,等. 聚酯纤维的染色改性[J]. 聚酯工业,2000,13(3):1-5.
Wu Haixia, Yang Tao, Zhou Jingyi, et al. Ways of dyeing modification for polyester fiber[J]. Polyester Industry,2000,13(3):1-5.
- [7] 汪津. 涤纶染色技术新进展[J]. 印染,2016(17):53-54.
Wang Jin. New progress in polyester dyeing technology[J]. Dyeing and Printing,2016(17):53-54.
- [8] 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):53-56.
Yang Yunmin, Yu Xiaohua. Progress in pre-spinning technology of polyester fiber[J]. Synthetic Fiber Industry,2008,31(6):53-56.
- [9] Anon. Americhem introduces new colour & additive masterbatch technologies, expands UK production capacity[J]. Additives for Polymers,2011(9):1-2.
- [10] 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]. Plastic,2013,42(1):38-43.
- [11] 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 in production and application of color masterbatch for[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2013.
- [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] 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 inorganic environmentally friendly pigment cobalt blue in masterbatch and plastics[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2012.
- [14] 沈苏江,黄逸东,吴志平. 由着色力变化评定着色颜料分散性[J]. 中国涂料,2007,22(11):46-48.
Shen Sujiang, Huang Yidong, Wu Zhiping. Evaluation of dispersion of colored pigments by change of tinting force[J]. China Coatings,2007,22(11):46-48.
- [15] 方孝芬. 新型亲水阻燃聚酯纤维的制备及性能研究[D]. 上海:东华大学,2014.
Fang Xiaofen. Preparation and properties of new hydrophilic flame retardant polyester fiber[D]. Shanghai:Donghua University,2014.