

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.023

分散剂对 PA6 纤维蓝色母粒着色性能的影响

李建平¹, 乔辉¹, 丁筠¹, 武艳杰¹, 李珊珊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:以纺丝级聚酰胺(PA)6为载体树脂, 酞菁蓝 9680, K7090, BGSP-3SD 为颜料, A-C540A, AClyn295A, A-C6A 为分散剂制备纤维用蓝色母粒, 并将制得的蓝色母粒用于 PA6 着色。用 Datacolor 测色仪测定材料的着色性能, 用光学显微镜观察颜料的分散性, 研究了三种颜料及三种分散剂对 PA6 纤维母粒色彩性能及分散性的影响。结果表明, 三种颜料的着色力度相差不大, 其中酞菁蓝 9680 分散相对较好; 分散剂 A-C540A 相对更适用于 PA6 纤维原液着色, 当其添加量为 7% 时, 着色力达到 119.73%, 着色性能提高显著。

关键词:聚酰胺 6; 色母粒; 原液着色; 分散剂; 酞菁蓝

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0116-04

Effect of Dispersant on Coloring Properties of PA6 Fiber Blue Masterbatch

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

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

Abstract: Blue masterbatch for fiber was prepared by spinning grade PA6 as carrier resin, phthalocyanine blue 9680, K7090, BGSP-3SD as pigments, A-C540A, AClyn295A and A-C6A as dispersants. The coloring properties of the materials were measured by Datacolor colorimeter, and the dispersibility of the pigments was observed by optical microscope. The influence of three pigments of phthalocyanine blue and three dispersants on the coloring property and dispersion of PA6 fiber master batch were studied. The results showed that the coloring strength of the three pigments was not much different, and the dispersion of phthalocyanine blue 9680 was relatively good. The dispersant A-C540A was more suitable for the coloring of PA6 fiber stock solution. When the addition amount was 7%, the coloring force was 119.73%, and the coloring performance was improved obviously.

Keywords: PA6; color masterbatch; dope dyeing; dispersant; phthalocyanine blue

聚酰胺(PA)是一种性能优异的合成纤维,自被合成以来,随着性能的不断改善,其研究和应用领域不断扩大^[1-2]。在实际生产中染色几乎成为加工 PA 制品必不可少的一个步骤。色母粒着色技术由于有节能环保、节约成本等特点^[3-7],所以其非常适合应用于 PA 的纺前原液着色,因此研究 PA 纤维用色母粒具有重要意义。分散剂能够提高颜料在树脂中的分散程度,是制备色母粒的重要组成部分之一,而不同的分散剂由于其结构的不同,对颜料着色性能的影响也有较大差异。PA 对颜料的稳定性要求较高^[8-11],笔者研究了三种不同酞菁蓝颜料制备 PA6 纤维蓝

色母粒的着色性能差异,并考察了三种不同的分散剂对颜料的着色力度及分散性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: M2400H, 广东新会美达锦纶股份有限公司;

酞菁蓝: 9680, 江苏双乐化工颜料有限公司; K7090, 巴斯夫股份公司; BGSP-3SD, 美利达颜料股份有限公司;

乙烯-乙酸乙烯共聚物 EVA 蜡(A-C540A)、离聚蜡(AClyn295A)、聚乙烯均聚物蜡(A-C6A): 霍

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFB0302801)

通讯作者: 丁筠, 博士, 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: 2017-11-16

引用格式: 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.

尼韦尔综合科技(中国)有限公司。

1.2 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:Datacolor 550 型,德塔颜色商贸(上海)有限公司;

注塑机:HTF120X2 型,宁波海天集团股份有限公司;

恒温箱:SPX-150B 型,上海仪器实验总厂;

显微镜:BX51 型,奥林巴斯株式会社。

1.3 试样制备

(1) 不同颜料的色母粒及试样制备。

将 PA6 在烘箱中 100℃ 环境下真空干燥 8~10 h,分别取每种颜料 20 份与 PA6 80 份混合并挤出造粒,挤出温度控制在 220~245℃。用制备的色母粒对 PA6 进行着色,控制颜料含量为 0.4%,用注塑机注射成型为标准试样。

(2) 不同分散剂的色母粒及试样制备。

取分散剂和干燥的 PA6 共 80 份,其中分散剂的用量为 0~7 份,再加入酞菁蓝 9680 20 份挤出造粒,挤出温度控制在 220~245℃。用制备的色母粒对 PA6 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。

1.4 性能测试

着色力及反射率用 Datacolor 测色仪依据 GB/T 11186.2-1989 测试;颜料分散情况用显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 颜料的色彩性能分析

着色力也可称之为着色强度,是用来度量被着色物质颜色深度的一个重要指标。分散性是着色时需要重视的另一个重要指标,是指颜料均匀分散在树脂中的能力,其影响着颜料的着色力和色光等,一般来说颜料的分散性越好,着色力越高。因此可以通过对比不同样品的着色力和分散性来确定颜料的选择。以酞菁蓝 9680 制作的试样为标样,测定了含三种不同颜料制品的着色力,见图 1。由图 1 可知,酞菁蓝 K7090 的着色力为 102.31%,酞菁蓝 BGSP-3SD 的着色力为 100.15%,三种颜料的着色力相差在 3% 之内,差距并不大。将添加色母粒加工后的样品制成压片在显微镜下观察,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,三种颜料在 PA6 中的分散性有所差异。9680 与 BGSP 和 K7090 相比发生团聚

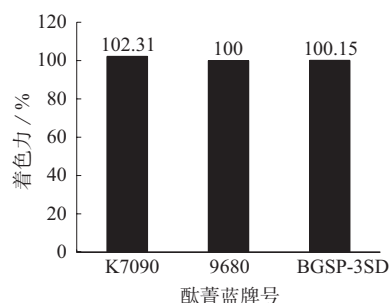


图 1 含不同牌号酞菁蓝颜料的制品着色力

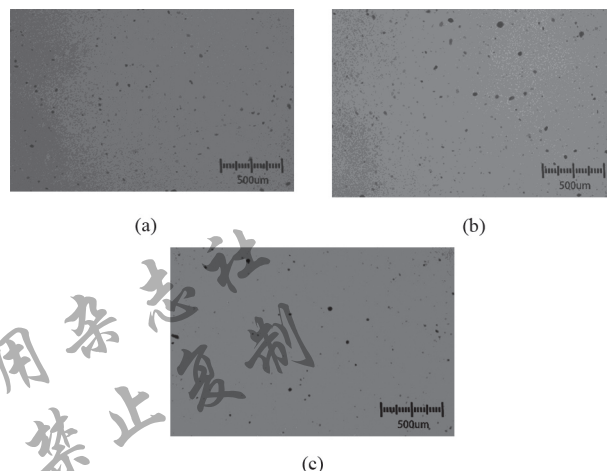


图 2 三种颜料分散的显微镜照片

较少,其整体均匀性和分散度都比较好。因此,选用酞菁蓝 9680 作为后续实验的研究对象,探究分散剂对颜料着色以及其他性能的影响。

2.2 分散剂对 PA6 着色性能的影响

分散剂是色母粒中的重要组成成分,对着色时颜料的分散有着重要的作用。颜料的分散包括润湿、细化、稳定三个过程。润湿过程一般是指载体包覆盖到颜料表面并且充满颜料团聚体的内部空隙;细化过程是指在外力作用下打破颜料团聚体,减小颜料颗粒的粒径;稳定过程一般是指防止已经破碎的颜料颗粒再次凝聚。分散剂正是在这三个过程中影响着颜料的分散。在颜料分散时加入与载体极性相近的分散剂,由于分散剂的熔点远低于载体的熔点,所以分散剂会先于载体熔融包覆在颜料的表面。又由于分散剂的熔体黏度较载体的熔体黏度低,所以分散剂更容易渗透到颜料团聚体空隙中,可以完全润湿颜料^[12-14]。分散剂和载体的极性相近,所以载体和颜料的亲和力、混溶性大大提高。加入分散剂能够完全润湿颜料并充满颜料团聚体的空隙,因此颜料团聚体的内聚力大大减小,并且

在细化过程中分散剂能够更有效地传递剪切力,使得颜料团聚体粉碎的更好。在颜料团聚体被打破后,分散剂能够迅速包覆在新生颜料颗粒的表面,防止其再次凝聚,使得颜料能够在载色体中稳定存在^[15-16]。因此探究分散剂对颜料着色性能的影响有着重要的意义。实验选用了三种结构不同的分散剂,并改变分散剂的用量,分散剂种类及用量对 PA6 着色性能的影响如图 3 所示。

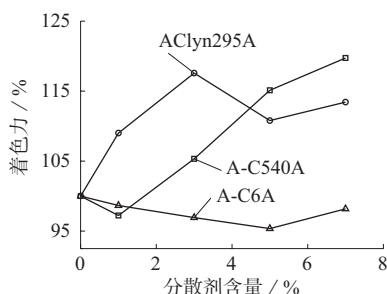


图3 不同分散剂种类及含量的制品着色力曲线

(1) 分散剂极性对 PA6 着色性能的影响。

由图3可以看出,加入一定量 A-C540A 分散剂可以达到增强颜料着色力的效果。随着 A-C540A 含量增加,着色力先略微降低再升高,当 A-C540A 加入到 7% 时着色力最高,为 119.73%; AClyn295A 分散剂的加入也可以提高颜料的着色力,当 AClyn295A 加入到 3% 时,制品的着色力最高,达到了 117.58%; 加入 A-C6A 分散剂之后并没有提高颜料的着色力,反而有所降低,当 A-C6A 加入到 5% 时,着色力最低。

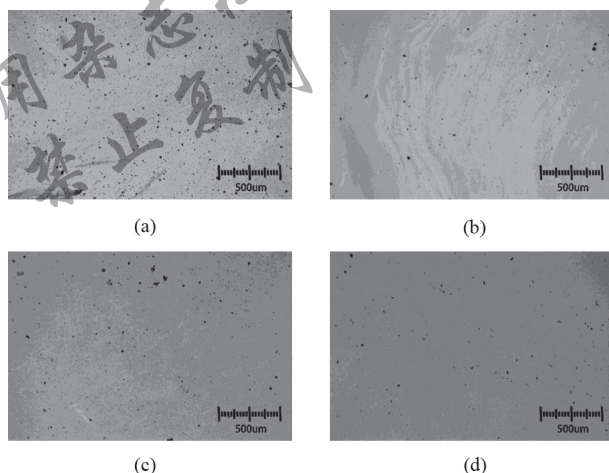
实验中,PA6 是极性聚合物;A-C6A 是聚乙烯均聚物,为非极性分散剂;A-C540A 是乙烯-丙烯酸共聚物,为极性分散剂;AClyn295A 是由乙烯-丙烯酸共聚物接入离子基团而成,也是极性分散剂。在加工过程中分散剂先于载色体包覆在颜料表面,并且能够更好地润湿颜料,因此当加入的分散剂为 A-C540A 或 AClyn295A 时,载色体和分散剂都是带有极性的,这就使得载色体和颜料的亲和力、混溶性大大提高,有利于颜料的分散,使得颜料的着色力能有较大提高。而 A-C6A 是非极性分散剂,与载色体的极性相差较大,因此可能反而使颜料和载色体的亲和力、混溶性降低,所以不利于颜料分散,使得着色力降低。

(2) 分散剂对颜料细化过程的影响。

分散剂 AClyn295A 是小分子聚合物,在加工时会降低熔体的黏度,增加熔体的流动性,使颜料在加

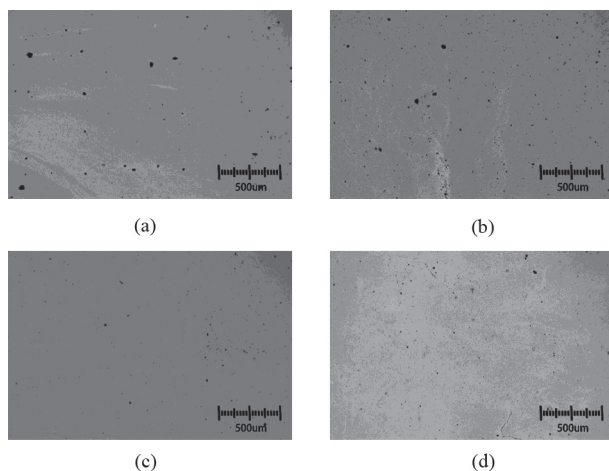
工时更容易扩散。不过随着分散剂含量的增加,体系黏度不断降低,不能有效地传递剪切力,使剪切力对颜料的扩散起到的作用下降。两种作用的相互竞争导致了加入 AClyn295A 后着色力的波动性变化。A-C540A 分散剂也是极性小分子,其作用原理和 AClyn295A 作用原理类似,因此加入 A-C540A 到 1% 时未能达到提高着色力。A-C6A 在加工过程中也会降低熔体黏度,增加熔体的流动性,加工时颜料受到剪切作用更容易扩散,所以当 A-C6A 含量达到 7% 时着色力上升,但是仍低于不加分散剂时的着色力。

颜料的分散影响着颜色的着色力,分散性可直接用显微镜观察,结果如图4~图6所示。可以看出,不同的分散剂浓度会导致颜料分散性的改变,其中 AClyn295A 的含量为 3% 时, A-C540A 含量达



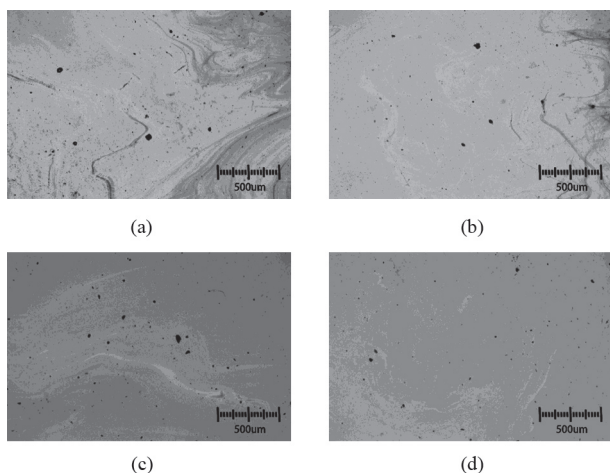
AClyn295A 分散剂含量: a—1%; b—3%; c—5%; d—7%

图4 不同 AClyn295A 分散剂含量的母粒薄膜制品的显微镜照片



A-C540A 分散剂含量: a—1%; b—3%; c—5%; d—7%

图5 不同 A-C540A 分散剂含量的母粒薄膜制品的显微镜照片



A-C6A 分散剂含量: a—1%; b—3%; c—5%; d—7%

图6 不同 A-C6A 分散剂含量的母粒薄膜制品的显微镜照片

7%时,颜料的分散性都较好,和之前的分析一致。A-C6A 的含量为 5% 时,图中团聚体最多,分散性最差,当含量达到 7% 时,团聚体变少,分散性变好,这也与前面的分析结果一致。

3 结论

(1) 酞菁蓝 9680, K7090, BGSP 的着色力相近,但是酞菁蓝 9680 能够在 PA6 中分散得更好,综合颜料的着色力和在 PA6 中的分散性两方面考虑,酞菁蓝 9680 相对适用于制备 PA6 纤维用蓝色母粒。

(2) PA6 纤维用蓝色母粒适合添加极性分散剂,加入分散剂 A-C540A 能够显著提高颜料着色力,当其含量为 7% 时,着色力达到 119.73%;加入 AClyn295A 也能够提高颜料着色力,当其含量为 3% 时,着色力达到 117.58%。因此,在实际生产中应该综合考虑原料性价比、产品品质等因素选择合适的分散剂。

参考文献

- [1] 中国化纤总公司. 化学纤维及原料实用手册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1996.
China Chemical Fiber Corporation. Handbook of chemical fiber and raw materials[M]. Beijing: China Textile Press, 1996.
- [2] Kumar K C, Wang W, Zhou S, et al. 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.
- [3] 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 spinning technology of polyester fiber[J]. Synthetic Fiber Industry, 2008, 31(6):53-56.
- [4] Anon. Americhem introduces new colour & additive masterbatch

technologies, expands UK production capacity[J]. Additives for Polymers, 2011(9):1-2.

- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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 properties of masterbatch[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(7):128-132.
- [9] Boeh, 吴立峰. BASF 蜡在色母粒中的应用[J]. 国外塑料, 1995(1):30-35.
Boeh, Wu Lifeng. The application of BASF in wax masterbatch[J]. Foreign Plastic, 1995(1):30-35.
- [10] 陈信华, 徐一敏, 云大陆. 塑料着色剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
Chen Xinhua, Xu Yimin, Yun Dalu. Plastic coloring agent[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [11] 周弢, 左瑞清. 聚酰胺纤维用色母粒的研制[J]. 石化技术, 2006, 13(3):1-4.
Zhou Tao, Zuo Ruiqing. Development of masterbatch for polyamide fibers[J]. Petrochemical Technology, 2006, 13(3):1-4.
- [12] 张振量, 项素云. 聚乙烯蜡的性能及应用[J]. 塑料科技, 2002(6):50-53.
Zhang Zhenliang, Xiang Suyun. Properties and applications of polyethylene wax[J]. Plastics Science and Technology, 2002(6):50-53.
- [13] 郭良玉, 刘大煜. 聚乙烯蜡在色母粒中的应用探讨[J]. 塑料, 1998(3):33-37.
Guo Liangyu, Liu Dayu. Application of polyethylene wax in masterbatch[J]. Plastics, 1998(3):33-37.
- [14] 郭明英, 牟莹莹, 李青山. 聚乙烯蜡的生产及其作为润滑剂和分散剂的应用[J]. 化工时刊, 2003, 17(2):52-53.
Guo Mingying, Mou Yingying, Li Qingshan. Production of polyethylene wax and its application as lubricant and dispersant[J]. Journal of Chemical Industry, 2003, 17(2):52-53.

(下转第 127 页)

3 结论

随着母料 A 用量的增加薄膜的密度呈现先下降再升高的趋势,在母料 A 用量 1.5 份时发泡效果最佳;添加 1 份母料 B 后,薄膜泡孔均匀致密,表面光滑。母料 A、母料 B 分别以 1.5 份和 1 份同时加入 PE-LD 中,得到吹塑薄膜的密度为 0.399 g/cm^3 ,拉伸强度为 18.3 MPa ,直角撕裂强度 90.7 kN/m ;加入 10 份 PE-LLD 代替 PE-LD 时,对应发泡薄膜的密度为 0.547 g/cm^3 ,拉伸强度为 19.6 MPa ,直角撕裂强度为 90.1 kN/m 。

参考文献

- [1] 杨文忠,伍杰峰,冯润财,等. 聚乙烯薄膜加工方法及 BOPE 新产品[J]. 塑料工业,2013,41(3):116—119.
Yang Wenzhong, Wu Jiefeng, Feng Runcai, et al. Process of polyethylene film and BOPE new product[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(3):116—119.
- [2] 郭娟,张进. 助剂对聚烯烃发泡母料性能的影响[J]. 塑料科技, 2008,36(8):46—49.
Guo Juan, Zhang Jin. Effect of additives on properties of foaming master batch of polyolefin[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(8):46—49.
- [3] 郭娟. 聚烯烃发泡母料的研制[D]. 北京:北京化工大学,2009.
Guo Juan. The development of the polyolefin foam masterbatch[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [4] 赵云芳. 吹膜级 PBS/PLA 复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用,2016,44(1):41—44.
Zhao Yunfang. Preparation and properties of PBS/PLA blown composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):41—44.
- [5] 郭鹏,徐耀辉,张师军,等. 聚乙烯发泡材料研究进展[J]. 石油化工,2015(1):261—266.
Guo Peng, Xu Yaohui, Zhangshijun, et al. Progresses in research of polyethylene foaming materials[J]. Petrochemical Technology, 2015(1):261—266.
- [6] 曾长春. 聚乙烯吹塑薄膜缺陷分析及对策[J]. 化工时刊,2016, 30(9):31—34.
Zeng Changchun. The defects analysis and tactics of polyethylene blowing film[J]. Chemical Industry Times, 2016, 30(9):31—34.
- [7] 李亚东,魏松,白宝丰,等. PVA-CP1220T10 吹塑薄膜加工工艺及性能研究[J]. 塑料工业,2007,35(8):34—36.
Li Yadong, Wei Song, Bai Baofeng, et al. Study on processing technology and property of blow-extrusion PVA-CP1220T10 film[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8):34—36.
- [8] 黄庄丽. 低发泡吹塑薄膜成型工艺[J]. 现代塑料加工应用, 1992(1):39—41.
Huang Zhuangli. Study on fabrication technique of the low blown foam special film[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1992(1):39—41.
- [9] 徐冬梅,柳峰,曾长春,等. PE 膜用填充母料的研制[J]. 工程塑料应用,2009,37(12):50—52.
Xu Dongmei, Liu Feng, Zeng Changchun, et al. Development of filler master batch used in PE film[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(12):50—52.
- [10] 李垂祥,杨雷,姜曙光,等. 发泡剂 ADC 母料在 EVA 发泡制品中的应用[J]. 塑料助剂,2013(4):35—38.
Li Chuixiang, Yang Lei, Jiang Shuguang, et al. Application of blowing agent ADC in Msaterbatch on EVA Foam Products[J]. Plastics Additives, 2013(4):35—38.
- [11] 王梓刚. EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)发泡填充母料的制备方法, CN1793213[P].2006-06-28.
Wang Zigang. EVA(ethylene/vinyl acetate copolymer)foam filler master batch preparation methods, CN1793213[P].2006-06-28.
- [12] 吴俊涛,周琼,甄红宇,等. 发泡剂 AC 的热分解活化机理及影响因素[J]. 橡胶工业,1999(7):387—388.
Wu Juntao, Zhou Qiong, Zhen Hongyu, et al. Activation mechanism and effective factors for thermal decomposition of blowing agent AC[J]. China Rubber Industry, 1999(7):387—388.
- [13] 高永斌. 失重秤的日常维护和故障检修[J]. 合成技术及应用, 2013(3):51—54.
Gao Yongbin. Daily Maintenance and troubleshooting of loss-in-weight feeder[J]. Synthetic Technology & Application, 2013(3):51—54.
- [14] 吴智华,刘志民,孟兵,等. 填料对吹塑聚乙烯微孔薄膜性能的影响[J]. 工程塑料应用,2004,32(12):11—12.
Wu Zhihua, Liu Zhimin, Meng Bing, et al. Filler on the properties of blow molding polyethylene microporous membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(12):11—12.
- [15] 孙思远,彭宗林,姜述芹,等. 纳米氧化锌在天然橡胶发泡中的活化作用[J]. 合成橡胶工业,2012,35(3):216—219.
Sun Siyuan, Peng Zonglin, Jiang Shuqin, et al. Activation effect of nano-zinc oxide on foaming of natural rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35(3):216—219.
- [16] 崔小明. 聚乙烯蜡的生产及应用前景[J]. 精细与专用化学品, 2014,22(2):33—36.
Cui Xiaoming. The prospect of production and application of polyethylene wax[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2014, 22(2):33—36.

(上接第 119 页)

- [15] 蔡智敏. 聚乙烯蜡在塑料加工中的应用[J]. 当代化工, 2013(1):86—90.
Cai Zhimin. The application of polyethylene wax in the processing of plastics[J]. Contemporary Chemical Engineering, 2013(1):86—90.