

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.023

着色剂对PC校色的影响

李志, 钱富娟, 张璐, 张洪涛

(浙江石油化工有限公司, 浙江舟山 316000)

摘要:聚碳酸酯(PC)产品一般呈微黄色,并且在使用过程中容易老化发生黄变现象,这严重影响了制品的外观,通常在PC挤出造粒前加入一定量的着色剂来改变产品的颜色从而改善制品的黄变。采用蓝色和蓝紫色的着色剂进行了PC基料校色试验,通过改变着色剂配比和加入量调整PC色度值的方法研究了着色剂对PC颜色的影响。结果表明,蓝剂和蓝紫色着色剂复配使用产品颜色更佳;基料色度 L 值大于70且 b 值小于6时具备校色的要求;着色剂对PC冲击性能和分子量的影响不大。

关键词:聚碳酸酯;着色剂;色度;冲击性能;分子量

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0142-04

Effect of Colorants on PC Color Correction

Li Zhi, Qian Fujuan, Zhang Lu, Zhang Hongtao

(Zhejiang Petrochemical Co., Ltd., Zhoushan 316000, China)

Abstract : Polycarbonate (PC) products are generally slightly yellow, and are prone to yellowing due to aging during use, which seriously affects the appearance of products. Usually, a certain amount of colorant is added before the extrusion and granulation of PC change the color of products to improve the yellowing of products. The color correction test of PC base material was carried out with blue and blue-violet colorants. The effect of colorants on the color of PC was studied by changing the ratio and amount of colorants and adjusting the chromaticity value of PC. The results show that the color of the product with blue and blue-violet colorants is better. When the base material chromaticity L value is greater than 70 and the b value is less than 6, the requirements for color correction are met. The colorant has little effect on the impact property and molecular weight of PC.

Keywords : polycarbonate ; colorants ; chromaticity ; impact performance ; molecular weight

聚碳酸酯(PC)具有良好的耐高温性、力学性能和光学性能,作为工程塑料广泛应用于室内和室外,因此产品色泽的一致性和长久性尤为重要。但在生产过程中由于生产工艺、生产原料、催化剂和聚合条件等原因可能会导致PC产品颜色并不是纯白色而呈微黄色^[1-3],为了保证产品呈中性颜色通常在生产过程中加入着色剂;PC在运输、储存、加工和使用过程中常常发生物理老化、热氧老化、湿热老化和光氧老化现象,在老化过程中伴随着产品黄变现象^[4],欲想解决PC产品外观黄化问题,通常采用添加抗氧剂和紫外线吸收剂等助剂抑制老化,并添加一定量的着色剂进行校色^[5-6];有的着色剂还能抑制产品老化,例如PC中存在的蒽醌基染料通过激

发态的失活机制可以抑制PC的光降解^[7],因此PC材料中加入合适的着色剂是很有必要的。

笔者使用蒽醌染料蓝色着色剂(蓝剂)和蓝光紫着色剂(紫剂)采用色粉直接加入法进行PC校色试验,采用亨特色度值 L, a, b 表征产品的颜色^[8](其中 L 值:测量亮度从完全的白色100至黑色0; a 值正值时测量红色,负值时测量绿色; b 值正值时测量黄色,负值测量蓝色),研究了蓝剂和紫剂对PC色度的影响规律,提出了基料具备校色的颜色要求,以期对PC产品色度调节提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC1: G1010F, 色度 L 为68.94, a 为-2.47, b 为

通信作者: 李志, 工程师, 主要从事化工生产与管理工作

收稿日期: 2023-02-28

引用格式: 李志, 钱富娟, 张璐, 等. 着色剂对PC校色的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 142-145.

Li Zhi, Qian Fujuan, Zhang Lu, et al. Effect of colorants on PC color correction[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 142-145.

9.1,自制;

PC2: G1010F,色度 L 为 69.07, a 为 -1.82, b 为 7.23,自制;

PC3: G1010F,色度 L 为 72.72, a 为 2.16, b 为 5.73,自制;

中蓝 PC: 21-101R,色度 L 为 67.60, a 为 -0.33, b 为 -1.73,中蓝晨光化工研究院有限公司;

塔夫龙 PC: IR2200,色度 L 为 65.90, a 为 -0.13, b 为 -2.10 广州塔夫龙材料科技有限公司;

沙比特 PC: 1003,色度 L 为 65.56, a 为 -1.36, b 为 -1.72,沙特基础工业公司;

蓝剂: Solvaperm Blue 2B,色光为蓝光,克莱恩涂料(上海)有限公司;

紫剂: Solvaperm Violet RSB,色光为蓝光紫,克莱恩涂料(上海)有限公司。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤出机: ZSE27CC-40D 型,德国莱斯特瑞兹集团莱斯特瑞兹(太仓)机械有限公司;

测色仪: LabScan XE 型,美国 Hunterlab 颜色管理公司;

热重(TG)分析仪: TGA209 F3A 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

万能材料试验机: 10ST 型,天氏欧森测试设备(上海)有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: E2695 型,美国 Waters 公司。

1.3 试样制备

首先将 PC 与一定量的着色剂充分混合形成共混物,然后将共混物放入双螺杆挤出机挤出切粒,螺杆转速为 80 r/min,熔融温度为 260 ~ 280 °C,切粒机转速为 65.25 r/min。

1.4 性能测试

色度测试: 将大小均匀的 PC 颗粒填入干净的量杯中,敲击量杯使样品装实,放入分光光度计测量区并采用光源 C 及 2° 视角开始测量,测量 L , a , b (亨特颜色值)值取 5 次的平均值;

TG 分析: 取样 4 mg,温度 200 ~ 700 °C,升温速率 10 °C/min, N_2 气氛,流速 50 mL/min;

分子量测试: 将 18 mg PC 溶于 10 mL 四氢呋喃中,通过 GPC 仪测定 PC 的分子量;

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测定,冲击速率为 2.9 m/s。

2 结果与讨论

2.1 着色剂的热稳定性

PC 加工温度一般在 260 ~ 290 °C^[9],着色剂的热稳定性必须与 PC 加工温度相匹配以防止降解使产品褪色^[10-11]。图 1 和表 1 为两种着色剂的 TG 曲线和分析数据,通过图 1 和表 1 可看出,两种色剂热稳定性有较大差异,蓝剂热分解初始温度为 322.2 °C 左右,而紫剂初始分解温度为 279.5 °C,相差 42 °C,说明蓝剂具有更好的热稳定性能,可以用于熔体流动速率(MFR)更低、加工温度 300 °C 以上的 PC,而紫剂适用于 MFR 相对较高、加工温度较低的 PC。

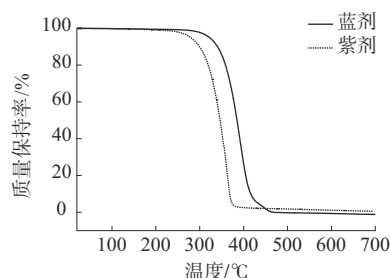


图1 着色剂的TG曲线

表1 着色剂的TG分析数据

质量损失率/%	温度/°C	
	蓝剂	紫剂
5	322.2	279.5
15	351.2	311.2
25	364.4	325.5
35	374.0	335.3

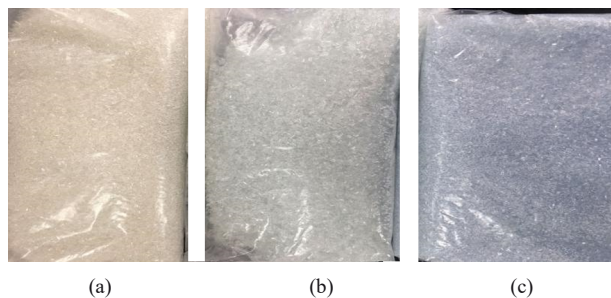
2.2 蓝剂对PC颜色的影响

使用 PC1 作为基料研究蓝剂对其颜色的影响,由表 2 和图 2 可知,随着蓝剂浓度的增加 PC1 试样的 L , a , b 值均减小;当蓝剂浓度为 1×10^{-6} 时,PC 颜色显黄色透绿光;蓝剂浓度继续增加到 2×10^{-6} 时,虽然 b 值接近于 0,但 a 值也较低,达到 -5.4,颜色为绿色透黄光,当蓝剂浓度达到 4×10^{-6} 时, b 值过低,颜色太蓝,亮度明显变暗。

根据减色法配色原理,蓝、黄颜料混合到塑料挤出,得到的不是白色而是绿色^[12]。因这两种颜料都是吸收光的,当白光照到蓝颜料时,蓝颜料会吸收太阳光谱中所有橙色光、大多数红色光和黄色光。而黄颜料则吸收白光中的所有紫色光、蓝色光以及被蓝色颜料吸收后余下的少数红色光,这样日光光谱中所有色光、经黄蓝两种颜料的混合吸收后就只剩下绿色光,因此蓝剂在消除黄光降低 b 值的同时,会产生绿光使 a 值降低。由此可见,在 PC 配色过程中,蓝剂不能单独作为调色剂调整 b 值。

表2 蓝剂对PC色度的影响

试样	蓝剂浓度/ $\times 10^{-6}$	L	a	b
PC1-1	0	69.07	-1.82	7.23
PC1-2	0.5	66.32	-1.95	6.81
PC1-3	1	66.11	-3.43	5.3
PC1-4	2	63.92	-5.4	0.53
PC1-5	4	58.13	-7.38	-6.93



浓度: $a-1 \times 10^{-6}$; $b-2 \times 10^{-6}$; $c-3 \times 10^{-6}$
图2 蓝剂对PC颜色的影响

2.3 紫剂对PC颜色的影响

采用PC1作为基料,将蓝剂和紫剂复配加入做紫剂对产品颜色的影响实验见表3。由表3可知,在蓝剂一定时,试样的 L 值和 b 值随紫剂浓度的增加而减小,而 a 值升高。由于红、蓝两种颜料混合得到紫色,紫剂中的红色与绿色互为补色(光学中指两种色光以适当的比例混合而能产生白色感觉时,这两种颜色称为互为补色),根据减色法配色原理,加入紫剂可以消除绿色使 a 值升高,同时紫剂中的蓝色使 b 值降低。因此,在聚碳酸酯调色过程中,应使用紫剂消除黄光降低 b 值,加入适量蓝剂调节 a 值。

表3 紫剂对PC色度的影响

试样编号	蓝剂浓度/ $\times 10^{-6}$	紫剂浓度/ $\times 10^{-6}$	L	a	b
PC1-1	0	0	66.32	-1.95	6.81
PC1-2	0.25	1.57	62.43	-0.33	1.21
PC1-3	0.25	2.1	59.42	-0.24	-1.63
PC1-4	0.25	2.25	60.63	0.03	-2.51

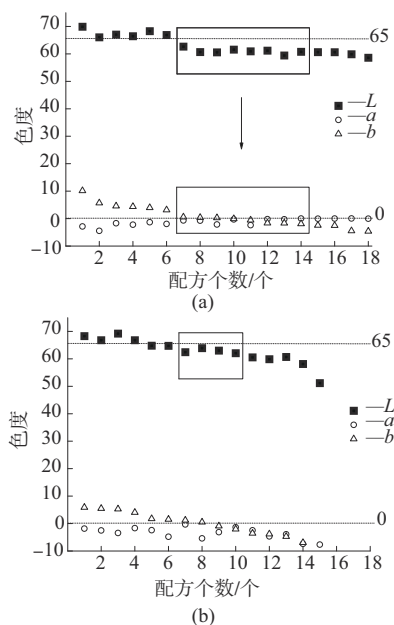
2.4 基料对PC颜色的影响

PC基料的底色对调色效果影响很大^[13]。基料的 L 值影响产品的明亮度,它是调节产品色度的重要辅助指标,在产品 a, b 值满足要求的情况下, L 值也有一定要求。自制的基料与市售料色度见表4,由表4可看出,市售料经过一次挤出的试样 a, b 值均低于0, L 值最低为65.56,自制的样品与市售料相比 b 值较高,颜色偏黄。图3为分别使用PC1和PC2作为基料进行的调色试验。结果可见,添加蓝剂或紫剂均会使试样的 L 值降低,随着着色剂浓度增加试样的颜色变暗,暗淡的颜色会使产品看上去更像回收料^[14];通过配方的调整可将试样 a, b 值调节至

满足市场要求,但是无论怎样调节配方,均无法满足 L 值要求。因此,在基料 b 值较高、 L 值相对较低时,校色后产品的色度均无法达到市售料的色度。表5为使用PC3做基料的色度值,通过配方的调整可以得到与市售料色度相当的产品,基料加入着色剂后 L 值至少降低了5,可看出微量的着色剂也会导致产品颜色发生很大的变化^[15]。因此基料要具备可调性,在 b 值小于6的基础上 L 值至少比校色目标高5,而且基料的 b 值越低、 L 值越高校色效果越好。

表4 试样的色度值

试样	L	a	b
PC1	68.94	-2.47	9.1
PC2	69.07	-1.82	7.23
PC3	72.72	-2.16	5.73
中蓝PC	67.60	-0.33	-1.73
塔夫龙PC	65.90	-0.13	-2.10
沙比特PC	65.56	-1.36	-1.72



a—PC1; b—PC2

图3 不同基料对配方色度的影响

表5 PC3校色后的色度

试样	蓝剂浓度/ $\times 10^{-6}$	紫剂浓度/ $\times 10^{-6}$	L	a	b
PC3	0	0	72.72	-2.16	5.73
PC3-1	0.070	0.750	67.15	-0.54	-0.79
PC3-2	0.070	0.675	66.63	-0.79	-1.04
PC3-3	0.075	0.600	66.61	-1.05	-0.09
PC3-4	0.090	1.000	66.03	-0.32	-1.50
PC3-5	0.075	0.850	65.83	-0.61	-1.92

2.5 着色剂对PC冲击性能的影响

PC具有良好的冲击性能,着色剂选择不当会严重影响其性能^[16]。表6为使用PC3为基料校色前后

的缺口冲击强度,由表6可看出,校色后产品的冲击强度未受到影响。

表6 校色前后的冲击强度对比

试样	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)
PC3	57.53
PC3-1	58.20
PC3-4	55.15

2.6 着色剂对PC分子量的影响

采用的是含有多环的蒽醌着色剂,可能会影响聚合物的分子量。表7为使用PC3为基料校色前后试样的分子量及其分布。由表7可看出,产品的分子量变化不大。

表7 校色前后的分子量对比

试样	M_n	M_w	M_w/M_n
PC3	14 940	25 929	1.74
PC3-1	15 150	26 136	1.73
PC3-4	15 488	26 516	1.71

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量; M_w/M_n 为分子量分布系数。

3 结论

(1)加入蓝剂或紫剂均使PC的 L 值降低,颜色变暗;随着紫剂浓度的增加产品的 a 值升高、 b 值降低,紫剂主要用来调整 b 值;随着蓝剂浓度的增加产品的 a 和 b 值均降低,蓝剂主要用来调整 a 值;

(2)使用蓝剂和紫剂进行校色时,基料颜色起到关键作用,当 L 值高于70、 b 值小于6时满足校色要求,且基料的 b 值越低、 L 值越高校色效果越好;

(3)添加蒽醌着色剂对PC的分子量和冲击性能没有产生较大的影响。

参考文献

- [1] 房根祥,马少波,辛昭,等.酯交换法合成聚碳酸酯催化剂性能考察[J].工业催化,2017,25(11):73-76.
Fang Genxiang, Ma Shaobo, Xin Zhao, et al. Investigation on the performance of polycarbonate catalyst synthesized by transesterification[J]. Industrial Catalysis, 2017, 25(11):73-76.
- [2] 张璐,刘明辉,郭垠,等. BPA纯度对熔融酯交换法合成PC产品性能的影响[J].广东化工,2021,48(23):4-6,30.
Zhang Lu, Liu Minghui, Guo Yin, et al. Effect of BPA purity on the performance of PC products synthesized by melt transesterification[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(23):4-6, 30.
- [3] 黄少杰,黄云浩,田德永.聚碳酸酯粒料色度的影响因素分析[J].聚酯工业,2021,34(5):43-46.
Huang Shaojie, Huang Yunhao, Tian Deyong. Analysis of factors affecting the chromaticity of polycarbonate granules[J]. Polyester Industry, 2021, 34(5):43-46.
- [4] 钱晶,吴超.聚碳酸酯加工的抗黄变性能研究[J].工程塑料应用,2015,43(9):115-118.

- Qian Jing, Wu Chao. Study on yellowing resistance of polycarbonate processing[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9): 115-118.
- [5] Brouwer H D, Jos V, Hoover J. Color stability of polycarbonate for optical applications[J]. European Polymer Journal, 2015, 71: 558-566.
- [6] 佩曼·谢里菲.具有长寿命的颜色稳定的聚碳酸酯:CN106574106B[P].2019-09-03.
Sharifi Peman. Polycarbonate with long life and color stability: CN106574106B[P].2019-09-03.
- [7] Saron C, Felisberti M I, Zulli F, et al. Effects of bismuth vandate and anthraquinone dye on the photodegradation of polycarbonate [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, 18(5): 900-910.
- [8] 张鑫,解文健,张健.瓶级PET切片色相 b 值的影响因素[J].聚酯工业,2009,22(5):19-21,39.
Zhang Xin, Xie Wenjian, Zhang Jian. Factors affecting the color b value of bottle-grade PET chips[J]. Polyester Industry, 2009, 22(5): 19-21, 39.
- [9] 董宝田,张超,冯庆霞.聚碳酸酯高温热滞留颜色影响分析[J].精细与专用化学品,2021,29(2):26-29.
Dong Baotian, Zhang Chao, Feng Qingxia. Analysis of the color effect of polycarbonate thermal retention at high temperature[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2021, 29(2):26-29.
- [10] 干承世.塑料配色实践[J].上海塑料,2004(2):35-39,44.
Gan Chengshi. Color matching practice of plastics[J]. Shanghai Plastics, 2004(2):35-39, 44.
- [11] 陶刚,梁诚.塑料着色剂的性能及应用[J].塑料科技,2007,178(2):80-83.
Tao Gang, Liang Cheng. Performance and application of plastic colorants[J]. Plastic Science and Technology, 2007, 178(2):80-83.
- [12] 王仲文.塑料色彩的调配与颜料的选择[J].国外塑料,1995(1): 56-60.
Wang Zhongwen. Color blending and pigment selection of plastics [J]. Foreign Plastics, 1995(1):56-60.
- [13] 李福顺.浅析塑料配色过程中的注意事项[J].山东化工,2022, 51(7):101-102,107.
Li Fushun. Brief analysis of precautions in plastic color matching [J]. Shandong Chemical Industry, 2022, 51(7):101-102, 107.
- [14] 张世杰,杜富刚. PET产品颜色和红、蓝调色剂关系的探索[J].聚酯工业,2018,31(1):28-30.
Zhang Shijie, Du Fugang. Exploration of the relationship between the color of PET products and red and blue toners[J]. Polyester Industry, 2018, 31(1):28-30.
- [15] 毕静利,张超.亚磷酸酯类抗氧剂对聚碳酸酯湿热老化影响[J].精细与专用化学品,2020,28(8):44-46.
Bi Jingli, Zhang Chao. Effect of phosphite antioxidants on the hygrothermal aging of polycarbonate[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2020, 28(8):44-46.
- [16] Pfaff, Colorants in plastic applications[J]. Physical Sciences Reviews, 2020, 6(2).DOI:10.1515/psr-2019-0104.