

纳米 CaCO_3 对高浓度聚烯烃色母粒色彩性能的影响

武 鹏 郭 婷 乔 辉 吴立峰
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 将纳米 CaCO_3 加入到有机蓝颜料的浆料中经充分搅拌、干燥制备高浓度聚烯烃色母粒。利用测色仪测定用色母粒制成的薄膜和样板的着色力和遮盖力, 研究纳米 CaCO_3 对色母粒色彩性能的影响。结果表明, 在不改变被着色制品色彩性能的前提下, 纳米 CaCO_3 可以替代部分颜料, 最大替代比例可达到 30%。在色母粒浓度为 50% 时, 纳米 CaCO_3 替代颜料的效果较好。当纳米 CaCO_3 替代比例为 15% 时, 所得制品的色彩性能与纯有机蓝颜料色母粒最为接近。

关键词 纳米碳酸钙 色母粒 色彩性能 分散性

色母粒亦称为颜料浓缩物, 是目前塑料着色最常用的原料。它是指颜料按 20% ~80% 比例经研磨或双螺杆挤出均匀地分散到树脂中而制得的颜色颗粒^[1]。制备高浓度色母粒时, 必须保证颜料具有较好的分散性。

文献[2-4]报道在颜料为干粉状态下混入纳米 CaCO_3 、纳米 BaSO_4 制成低浓度色母粒(颜料浓度为 20%) 时, 纳米 CaCO_3 、纳米 BaSO_4 不但不会影响被着色制品的色彩性能, 反而可以提高颜料的分散性。

笔者尝试将纳米 CaCO_3 加入到浆料状态的颜料中, 将这种预混合好的颜料添加到聚乙烯(PE) 中制备成高浓度聚烯烃色母粒, 并研究了纳米 CaCO_3 对色母粒色彩性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PE: 1F7B, 北京燕化石油化工股份有限公司;
聚丙烯(PP): K1008, 北京燕化石油化工股份有限公司;
聚乙烯蜡: LPE-4[F], 北京化工大学精细化工厂;
纳米 CaCO_3 : 姜湖伟翔超微材料有限公司;
有机蓝颜料: C. I. PB 15:3, 上海捷虹颜料化工集团工贸发展有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双辊筒炼塑机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;
挤出吹膜机组: PID651 型, 德国 Brabender 公司;
注塑机: PH10 型, 广东泓利机器有限公司;
分光光度计: 722 型, 上海精密仪器厂;
积分球式测色仪: Color i5 型, 爱色丽有限公司。

1.3 试样制备

先将纳米 CaCO_3 按一定比例加入到颜料浆料中, 高速搅拌 1 h, 经抽滤干燥后粉碎。将含有不同比例纳米 CaCO_3 的颜料使用双辊筒炼塑机制备色母粒。双辊筒炼塑机温度保持在 105℃ 左右, 先加入树脂混合 2 ~3 min, 待树脂均匀分散在双辊上后加入分散剂, 3 min 左右后加入颜料, 8 min 左右后收料进行造粒。其中色母粒的浓度分别为 30% (1[#])、40% (2[#])、50% (3[#])。具体配方如表 1 所示。

将制好的色母粒加入到 150 g PE 中吹膜, 使薄

表 1 制备色母粒的实验配方 g

编号	PE	分散剂	颜料	CaCO_3 ¹⁾
1 [#]	60	10	30	0
	60	10	28.5	1.5
	60	10	27	3
	60	10	25.5	4.5
	60	10	24	6
	60	10	22.5	7.5
	60	10	21	9
2 [#]	50	10	40	0
	50	10	38	2
	50	10	36	4
	50	10	34	6
	50	10	32	8
	50	10	30	10
	50	10	28	12
3 [#]	40	10	50	0
	40	10	47.5	2.5
	40	10	45	5
	40	10	42.5	7.5
	40	10	40	10
	40	10	37.5	12.5
	40	10	35	15

注: 1) 用纳米 CaCO_3 分别替代 0、5%、10%、15%、20%、25%、30% 的颜料。

膜制品中颜料和纳米 CaCO_3 总含量为 1% ; 或加入到 150 g PP 中注射样板, 使样板制品中颜料和纳米 CaCO_3 总含量为 0.4% 。试样制备工艺流程如图 1 所示。

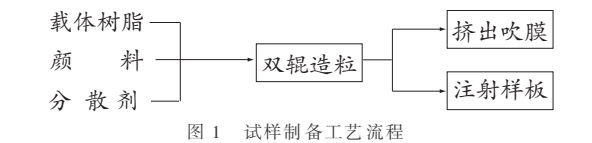


图 1 试样制备工艺流程

1.4 性能测试

使用分光光度计对所制备的薄膜制品进行透过率、遮盖率测试; 并直接用测色仪对注射成型的样板进行着色力、反射率测试。

2 结果与讨论

色彩性能是色母粒有别于其它功能母粒的最重要的性能, 可以通过研究其制品的遮盖力、反射率、 L^* 、 a^* 、 b^* 值及色差等指标对色彩性能作出较为全面的评价。

2.1 纳米 CaCO_3 对薄膜透过率的影响

透过率反映薄膜的透光能力, 透过率越大, 薄膜的透光能力越强, 薄膜中颜料的遮盖力就越低; 反之, 透过率越小, 薄膜中颜料的遮盖力就越高。图 2 示出纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料对薄膜透过率的影响。

由图 2a 可知, 在色母粒浓度为 30% 、纳米 CaCO_3 替代比例为 25% 时薄膜的透过率与有机蓝膜 (即不添加纳米 CaCO_3 时制成的薄膜) 的透过率比较接近, 其它替代比例时透过率均高于有机蓝膜。

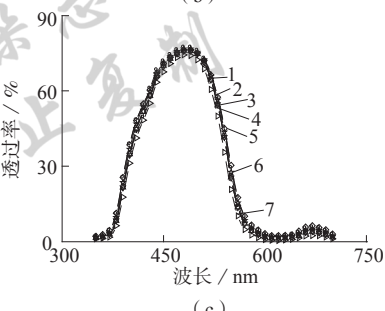
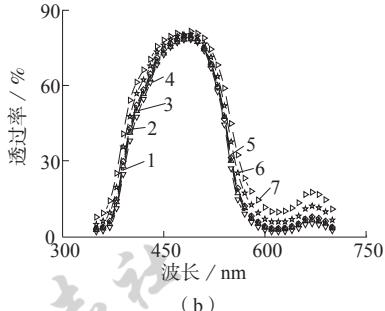
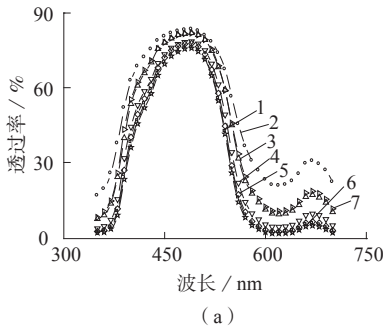
由图 2b 可知, 在色母粒浓度为 40% 时, 除纳米 CaCO_3 替代比例为 25% 、30% 的薄膜透过率略高于有机蓝膜的透过率, 其它替代比例下薄膜透过率曲线与有机蓝膜的透过率曲线的重合性均较好。

由图 2c 可知, 相比于低浓度色母粒, 在色母粒浓度为 50% 时, 所有替代比例下薄膜的透过率均十分接近有机蓝膜的透过率, 重合性最好。

2.2 纳米 CaCO_3 对薄膜遮盖力的影响

对于色母粒来说, 颜料的分散水平是影响遮盖力的主要因素。将薄膜的透过率换算成标准膜厚 (0.02 mm) 的光密度值, 用光密度值可以表征遮盖力的大小, 这也从另一个角度反映了混合颜料的分散情况。颜料分散越均匀、粒子越细小光密度值越大, 反之越小。

图 3 示出在最大吸收波长 620 nm 下添加纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料对薄膜光密度值的影响。



1—0; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%; 6—25%; 7—30%
a—1#; b—2#; c—3#

图 2 纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料对薄膜透过率的影响

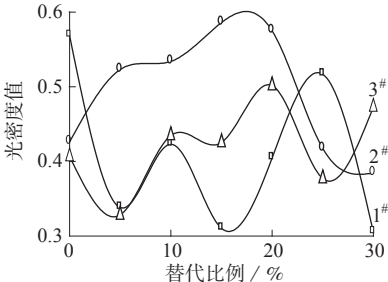


图 3 纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料对薄膜光密度值的影响

由图 3 可知, 在色母粒浓度为 30% 时, 添加不同比例的纳米 CaCO_3 后薄膜的光密度值与有机蓝膜的光密度值相比均有不同程度下降。而在色母粒浓度为 40% 时, 除替代比例为 25% 、30% 外, 在其它替代比例下薄膜的光密度值与有机蓝膜相比均有不同程度提高。在色母粒浓度为 50% 时, 在替代比例为 10% 、15% 、25% 下薄膜的光密度值与有机蓝膜的光密度值基本接近; 在替代比例为 20% 、30% 下薄膜的光密度值则有一定提高。

2.3 纳米 CaCO_3 对样板反射率的影响

图 4 示出纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料对样板反射率的影响。

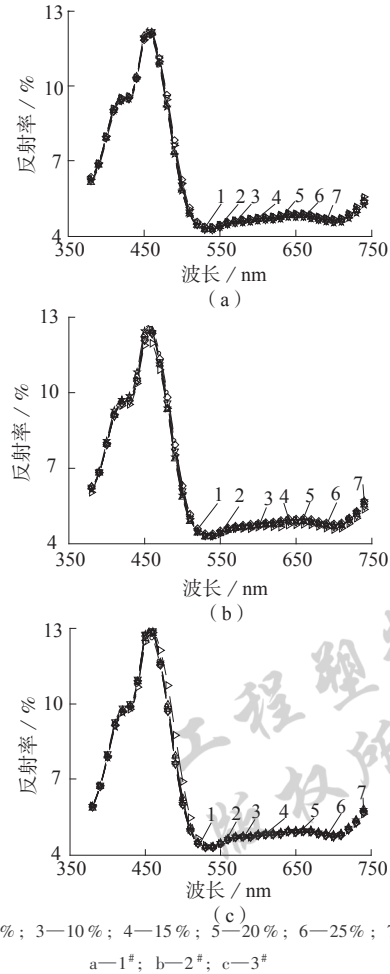


图 4 纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料对样板反射率的影响

由图 4a 可知, 在色母粒浓度为 30%、纳米 CaCO_3 替代比例为 30% 时, 样板的反射率曲线与有机蓝样板(即不添加纳米 CaCO_3 时制成的样板)的反射率曲线最为接近。

由图 4b 可知, 在色母粒浓度为 40%、纳米 CaCO_3 替代比例为 15% 时, 样板的反射率曲线与有机蓝样板的反射率曲线最为接近。

由图 4c 可知, 相比于低浓度色母粒, 在色母粒浓度为 50% 时, 除替代比例 30% 外其它替代比例下样板的反射率曲线与有机蓝样板的反射率曲线的重合性较好。

2.4 纳米 CaCO_3 对样板色彩性能的影响

(1) 对 L^* 、 a^* 、 b^* 值的影响

CIE L^* a^* b^* 色空间是由 L^* 、 a^* 和 b^* 构成的直角坐标系。当一种颜色用 L^* 、 a^* 、 b^* 表示时, L^* 表

示明度, a^* 、 b^* 表示色度坐标, $+a^*$ 为红色方向, $-a^*$ 为绿色方向; $+b^*$ 为黄色方向, $-b^*$ 为蓝色方向。可以利用 L^* 、 a^* 、 b^* 3 个数值来表示色母粒的色彩性能。表 2 示出纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料样板的 L^* 、 a^* 、 b^* 值。

表 2 纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料样板的 L^* 、 a^* 、 b^* 值

编号	替代比例 / %	L^*	a^*	b^*
1 [#]	0	27.34	6.94	-19.32
	5	27.08	7.20	-19.39
	10	27.04	7.38	-20.00
	15	27.07	6.89	-19.98
	20	27.40	6.45	-19.43
	25	26.92	7.25	-19.98
	30	27.34	6.86	-19.45
2 [#]	0	27.44	7.11	-19.77
	5	27.55	6.75	-20.00
	10	27.25	7.73	-20.27
	15	27.39	7.08	-19.86
	20	27.64	6.70	-19.54
	25	27.36	7.67	-20.30
	30	27.19	6.79	-19.60
3 [#]	0	27.46	7.68	-20.54
	5	27.45	7.27	-20.43
	10	27.62	7.44	-20.58
	15	27.44	7.90	-20.97
	20	27.42	7.86	-20.85
	25	27.54	7.79	-20.73
	30	27.86	6.00	-20.44

由表 2 可知, 添加不同比例的纳米 CaCO_3 后, 大部分替代比例下样板的色彩参数 b^* 值与有机蓝样板相比出现不同程度下降。这表明加入纳米 CaCO_3 替代蓝色颜料后, 虽然蓝色颜料含量减少, 但制品色板在蓝色色相方向($-b^*$ 方向) 不仅没有减弱, 反而增强, 说明颜料的着色效果有一定提高。

(2) 对样板色差的影响

按照色差公式, 计算出的两个样品间的色差 $\Delta E^{[5]}$ 可以反映两个不同的色刺激在大脑中产生的颜色感觉上的差别。图 5 示出纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料对样板色差的影响。

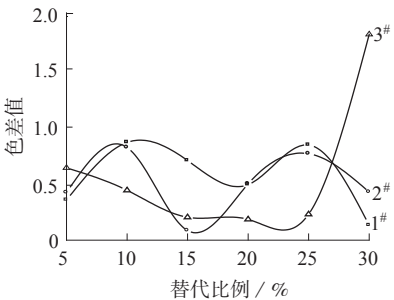


图 5 纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料对样板色差的影响

由图 5 可以看出,只有在色母粒浓度为 50%、纳米 CaCO_3 替代比例为 30% 时,样板的色差值较大。在其它不同色母粒浓度和替代比例下样板与有机蓝样板相比色差值均小于 1。当色母粒浓度为 50%、纳米 CaCO_3 替代比例为 15%、20% 时,色差仅为 0.2。

当两种颜色色差值小于 3 时,不会在人的视觉上产生颜色差别,满足塑料着色的要求,因此用纳米 CaCO_3 替代一定量的颜料不会影响塑料制品的色彩性能。

综上所述,使用纳米 CaCO_3 可以节省部分颜料,且对着色效果不产生影响。部分颜料被纳米 CaCO_3 代替,降低了被着色体系中颜料浓度,而且纳米 CaCO_3 的折射率小于颜料,所以正常情况下制品的着色力会降低。然而,试验结果表明,纳米 CaCO_3 对体系中颜料粒子起到了阻隔的作用,减小了颜料的团聚,一定程度上改善了颜料的分散性,使得体系中的颜料有效浓度并未降低,甚至有所增加,这可一定程度地弥补因颜料浓度降低而引起的着色力下降。

EFFECT OF NANO- CaCO_3 ON COLOR PROPERTIES OF HIGH CONCENTRATION POLYOLEFINE MASTERBATCH

Wu Peng, Guo Ting, Qiao Hui, Wu Lifeng

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Nano- CaCO_3 was added to the slurry of pigment, and high concentration polyolefine masterbatch was prepared after drying. The effect of nano- CaCO_3 substituting different amount of pigment on the color properties of polyolefine masterbatch was studied by measuring the covering power and the tinctorial power using color photometer. The results showed that up to 30% of the pigment could be substituted by nano- CaCO_3 without affecting the properties of the product, especially the color properties. The effect of substituting pigment was best when the concentration of masterbatch was 50%. The color properties were nearly the same as those of pure polyolefine masterbatch when the dosage of nano- CaCO_3 was 15%.

KEYWORDS nano- CaCO_3 , masterbatch, color property, dispersion

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话:0531-85878057 85878278

传真:0531-85947355 85878057 E-mail: epa@epa1973.com 5947355@163.com

3 结论

(1) 在保证制品色彩性能不变的前提下,可以在颜料的浆料中加入纳米 CaCO_3 以替代部分颜料,在一定程度上降低生产成本,纳米 CaCO_3 的替代比例可达到 30%。

(2) 当纳米 CaCO_3 替代比例为 15% 时,所得制品的透过率、遮盖力、反射率及色彩参数基本不变。

(3) 当色母粒浓度为 50% 时,纳米 CaCO_3 的替代效果较低浓度色母粒要更好。

参考文献

- [1] 吴立峰,乔辉.颜料在塑料着色中的应用和测试[M].北京:化学工业出版社,2005:1.
- [2] 黄瑶,乔辉,孔国良,等.纳米 CaCO_3 对聚烯烃色母粒色彩性能的影响[J].中国塑料,2007,21(8):56-61.
- [3] 罗璐,乔辉,吴立峰,等.两种 BaSO_4 在 ABS 黄色母粒中应用性能的研究[J].塑料,2009,38(2):38-41.
- [4] 宁涛,乔辉,吴立峰,等.纳米 BaSO_4 和纳米 CaCO_3 对色母粒色彩性能的影响[J].工程塑料应用,2008,36(10):32-36.
- [5] Bems R S.颜色技术原理[M].北京:化学工业出版社,2002:50-76.