

纳米 BaSO₄ 和 纳米 CaCO₃ 对 色母粒 色彩性能的影响

宁 涛 乔 辉 吴立峰 杨德武 甘 馨

陈 焰 刘学习 李兆芬

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

(上海安亿纳米材料有限公司, 上海 200436)

摘要 用纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃分别替代不同比例的颜料应用于聚烯烃色母粒中,利用测色仪测定色母粒所制薄膜和样板的着色力和遮盖力,研究两者对色母粒色彩性能的影响,并进行比较。结果表明,在不改变被着色制品色彩性能的前提下,纳米 CaCO₃和纳米 BaSO₄均可以替代部分颜料,塑料制品的着色效果不会下降,甚至有所提高,而且体系的分散性也得到改善;纳米 BaSO₄在聚烯烃色母粒中的应用效果比纳米 CaCO₃要好。

关键词 纳米 BaSO₄ 纳米 CaCO₃ 颜料 色母粒 分散性 着色力

随着塑料制品及填料技术的发展,人们开始在塑料中添加一些填充剂,以节省树脂、降低塑料制品的成本,兼之改善塑料的某些性能^[1~3]。填料的种类有 CaCO₃、滑石粉、高岭土、硅灰石、BaSO₄、云母、粉煤灰、玻璃微珠、玻璃纤维、炭黑等^[4]。传统填料虽能改善塑料的某些性能,但同时也会或多或少地降低塑料的其它性能。随着纳米技术及填料表面处理技术的不断发展,塑料填充技术也获得新的突破,填料的主要目的也由原来的降低成本发展到现在的增强增韧等改性^[5]。

纳米 CaCO₃ 一般是指特征维度尺寸为 1 ~100 nm 的 CaCO₃ 颗粒,包括了轻质 CaCO₃ 行业中统称的超细 CaCO₃ (粒径 0.02 ~0.10 μm) 和超微细 CaCO₃ (粒径小于等于 0.02 μm), 它具有纳米材料所特有的性能^[6]。作为色母粒用的填料,纳米 CaCO₃ 具有来源广泛、价格低廉、色泽好、热稳定性好、无毒等优点。纳米 CaCO₃ 可以提高预混着色剂的流动性能,并且在生产制品时有助于颜料在树脂中分散;而纳米 BaSO₄ 与纳米 CaCO₃ 的功能相似^[7]。目前,已有不少文献报道了纳米 CaCO₃ 在色母粒中的应用^[8~9],但纳米 BaSO₄ 用于色母粒中的研究却鲜有报道。笔者将着重比较纳米 BaSO₄ 和纳米 CaCO₃ 对色母粒色彩性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

低密度聚乙烯 (LDPE): 1F7B, 北京燕化石油化工股份有限公司一厂;

聚丙烯 (PP): K1008, 北京燕化石油化工股份有限公司一厂;

聚乙烯蜡: 用作分散剂, LPE - 4[F], 北京化工大学精细化工厂;

酞菁蓝颜料: 颜料索引号 P. B15: 3, BRXN 型,

美利达颜料工业有限公司;

纳米 BaSO₄: Cmb - 600, 上海安亿纳米材料有限公司;

纳米 CaCO₃: 市售。

1.2 设备、仪器

双螺杆挤出机: 昆山科信橡塑机械有限公司;

挤出吹膜机组: PID651 型, 德国 Brabender 公司;

注塑机: JPH10 型, 广东泓利机器有限公司;

测色仪: Datacolor650 型, 德塔颜色 (亚太) 有限公司。

1.3 试样制备

(1) 色母粒的制备

表 1 列出色母粒配方。图 1 示出色母粒的制备工艺流程。

表 1 色母粒配方				
编号	树脂 /g	聚乙烯蜡 /g	颜料 /g	填料 /g
0 [#]	70	10	20	
	70	10	18	2
	70	10	16	4
	70	10	14	6
	70	10	12	8
	70	10	10	10
2 [#]	70	10	18	2
	70	10	16	4
	70	10	14	6
	70	10	12	8
	70	10	10	10

注: 0[#]表示不加任何填料的配方; 1[#]表示加入纳米 CaCO₃ 的配方; 2[#]表示加入纳米 BaSO₄ 的配方。

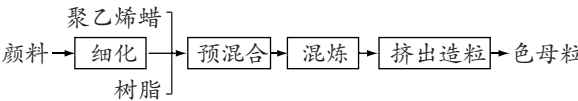


图 1 色母粒的制备工艺流程

(2) 试样制备

将制得的色母粒分别加入到 LDPE 中,吹膜,控制薄膜中颜料和纳米填料总质量分数为 1%;将制得的色母粒分别加入到 PP 中,注塑样板,控制样板中颜料和纳米填料总质量分数为 0.4%。

1.4 性能测试

用测色仪对薄膜和注塑样板在全波长范围内进行着色力和遮盖力等测试。

2 结果与讨论

2.1 颜料的分散状态

对于色母粒来说,颜料的分散水平可以通过光密度 D [见式(1)] 间接地表征和体现。光密度越大,表明颜料和填料在制品中的颗粒越细且越均匀。光密度是影响遮盖力的主要因素,所以颜料的分散状态也是影响遮盖力的主要因素。分别用纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃按照不同比例代替部分颜料制成色母粒,然后吹膜,测定薄膜的透射率,并换算成标准膜厚(0.02 mm)的光密度:

$$D = \lg O = \lg(1/T) = \lg(I_0/I_1) \quad (1)$$

式中: D ——光密度;

O ——阻光率, %;

T ——透射率, %;

I_0 ——入射光强度, W/cm²;

I_1 ——透射光强度, W/cm²。

颜料的颗粒越细,分散越均匀,薄膜中颜料粒子阻挡和吸收光线的能力越强,透射光强度就越小,薄膜中颜料的遮盖力就越高^[5]。图2示出在最大吸收波长 620 nm 的光源下用两种纳米填料(BaSO₄、CaCO₃)分别替代 10%、20%、30%、40% 和 50% 的颜料时薄膜的光密度的变化。

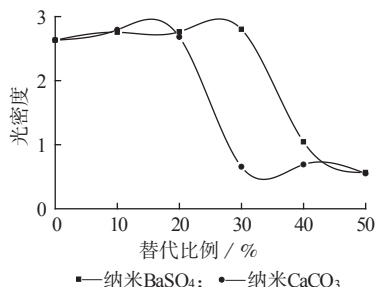


图2 纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃对薄膜光密度的影响

由图2可以看出,含纳米 BaSO₄薄膜和含纳米 CaCO₃薄膜的光密度变化趋势相同,均为先增加后减小。不同的是,纳米 CaCO₃替代比例为 15% 时薄膜的光密度最大,而纳米 BaSO₄替代比例为 28% 时薄膜的光密度最大。在纳米 CaCO₃替代比例小于

20% 时,含纳米 CaCO₃薄膜的光密度不小于纯酞菁蓝膜的光密度;在纳米 BaSO₄替代比例小于 32% 时含纳米 BaSO₄薄膜的光密度不小于纯酞菁蓝膜的光密度。光密度越大,说明颜料的分散状况越好、遮盖力越强。因此,当纳米 CaCO₃替代比例小于 20%,纳米 BaSO₄替代比例小于 32% 时,制得的薄膜可以满足色彩上的使用要求,并且遮盖力略有提高,体系的分散性也得到改善。

在色母粒中加入一定量的纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃,对颜料的分散有促进作用。首先,纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃的填充明显增加了色母粒体系的粘度,增大了传递到颜料团聚体的剪切力,而颜料在树脂中的细化分散主要依靠熔融加工时体系传递的机械剪切作用,剪切力越大,颜料团聚体越容易破碎,其分散性越好。由于纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃的存在并不会降低树脂对颜料的亲和性和润湿性,所以颜料的分散因团聚体破碎效率的提高而得到改善。其次,硬质的纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃粒子对颜料团聚体起到研磨和冲击作用,促使其破碎细化。再次,对于破碎细化后的颜料粒子而言,色母粒体系中的纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃粒子起到一种阻隔作用,能有效地防止颜料粒子重新团聚。

2.2 纳米 BaSO₄、纳米 CaCO₃对薄膜透过率的影响

图3示出纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃分别替代不同比例颜料所制薄膜透过率的变化曲线。

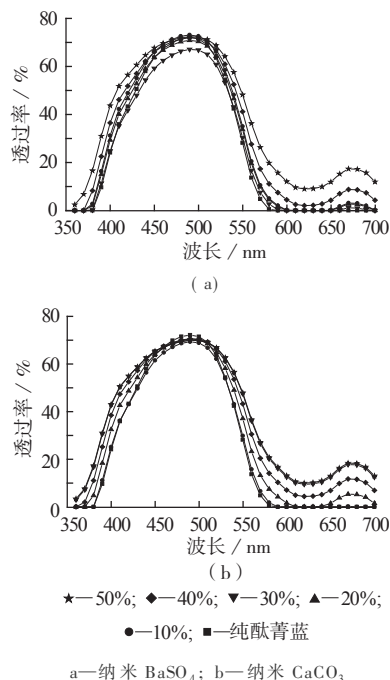


图3 纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃对薄膜透过率的影响

从图 3 可知, 当纳米 BaSO_4 替代比例为 10% ~ 20% 时, 薄膜的透过率与纯酞菁蓝膜的透过率十分接近; 当替代比例为 30% 时, 薄膜的透过率反而要比纯酞菁蓝膜的透过率低; 当替代比例为 40% 以上时, 薄膜的透过率高于纯酞菁蓝膜的透过率。当纳米 CaCO_3 的替代比例为 10% ~ 20% 时, 薄膜透过率与纯酞菁蓝膜的透过率十分接近; 当替代 30% 以上时, 薄膜的透过率与纯酞菁蓝膜的透过率相差比较大。

从图 3 还可知, 当替代比例均为 10% 时, 含纳米 CaCO_3 薄膜的透过率低于含纳米 BaSO_4 薄膜的透过率。当替代比例均为 30% 时, 纳米 BaSO_4 薄膜的透过率低于纳米 CaCO_3 薄膜的透过率, 其替代比例为 20%、40%、50% 时与替代比例为 30% 有相同的变化趋势。因此, 当替代比例为 10% 时, 纳米 CaCO_3 对薄膜透过率的影响效果好于纳米 BaSO_4 。当替代比例为 20% ~ 50% 时, 纳米 BaSO_4 对薄膜透过率的影响效果好于纳米 CaCO_3 , 其中替代比例为 30% 时最好。

2.3 纳米 BaSO_4 、纳米 CaCO_3 对注塑样板反射率的影响

在特定光源照明和观察条件下, 不透明物体的光反射性质是决定该物体颜色的决定性因素。颜色是通过反射率来表征和体现的。反射率是指在特定的照明条件下, 在规定的立体角限定方向上, 从物体反射的波长为 λ 的光谱辐通量与在相同条件下从完全漫反射面反射的波长为 λ 的光谱辐通量之比, 如式 (2) 所示。

$$R = I_s(\lambda) / I_n(\lambda) \quad (2)$$

式中: R ——反射率, %;

$I_n(\lambda)$ ——物体反射波长为 λ 的光谱辐通量, W/cm^2 ;

$I_s(\lambda)$ ——完全漫反射面反射波长为 λ 的光谱辐通量, W/cm^2 。

图 4 示出分别用纳米 BaSO_4 和纳米 CaCO_3 替代不同比例颜料所制样板反射率的变化曲线。由图 4 可知, 含纳米 BaSO_4 样板的反射率随纳米 BaSO_4 含量的增加而增大。当纳米 BaSO_4 替代比例为 10% 时, 样板的反射率与纯酞菁蓝样板的反射率接近。而含纳米 CaCO_3 的样板的反射率随着纳米 CaCO_3 含量的增加而增大。当纳米 CaCO_3 的替代比例小于 40% 时, 样板的反射率与纯酞菁蓝样板的反射率十分接近。反射率越大, 样板表面的光泽度越高, 表明

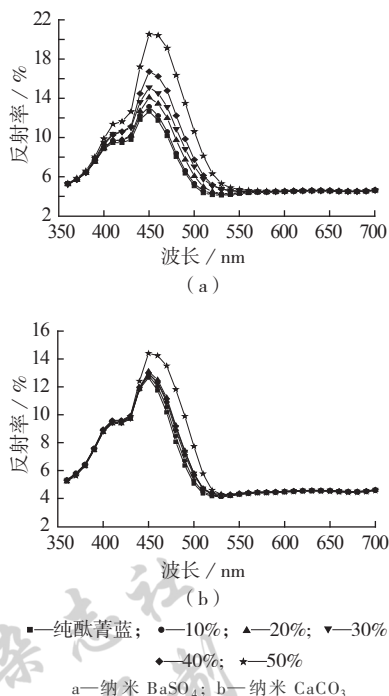


图 4 纳米 BaSO_4 和纳米 CaCO_3 对注塑样板反射率的影响

着色力越强。从图 4 还可以看到, 随着纳米 BaSO_4 替代比例的增加, 样板的反射率较均匀地提高; 而纳米 CaCO_3 的替代比例小于 40% 时反射率变化很小。

从图 4 还可知, 当替代比例为 20% 时, 含纳米 BaSO_4 样板的反射率高于含纳米 CaCO_3 样板的反射率; 当替代比例为 10%、30%、40%、50% 时, 趋势与之相同, 并且随着替代比例的增加, 两者相差越来越大。因此加入相同含量的纳米 BaSO_4 样板的反射率要高于含纳米 CaCO_3 样板, 并且这种趋势随着添加量的增加而越来越明显。这说明添加相同纳米填料时, 加入纳米 BaSO_4 的颜料着色力要高于加入纳米 CaCO_3 颜料的着色力。

2.4 纳米 BaSO_4 、纳米 CaCO_3 对色母粒色彩性能的影响

色彩性能的三要素是色相、明度、存度。颜色的鲜艳程度是由明度决定的, 明度越大, 颜色越鲜艳; a^* 、 b^* 值的具体变化对色相和存度具有一定的影响; ΔE 对色彩的变化作一个整体评价。

(1) 对 L^* 、 a^* 、 b^* 值产生的影响

L^* 、 a^* 、 b^* 色空间良好的平衡结构是基于一种颜色, 不能同时既是绿色又是红色, 也不能同时既是蓝色又是黄色这个理论建立的。 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; $+b^*$ 是黄色方向, $-b^*$ 为蓝色方向。 L^* 、 a^* 和 b^* 值可由式 (3)、式 (4) 和式 (5) 计算得出:

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \tag{3}$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \tag{4}$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \tag{5}$$

式中: X、Y、Z——物体的三刺激色;
X_n、Y_n、Z_n——理想的反射散光器的三刺激色数值。

可以利用 L^{*}、a^{*}、b^{*} 3 个数值来表示色母粒的着色力。

从光学理论可知,部分颜料被纳米填料代替,降低了被着色体系中有效颜料浓度,而且纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃的折射率小于颜料的折射率,所以正常情况下,制品的着色力会降低。然而,从实验结果可知,加入纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃后,制品的着色力反而会上升。这是因为虽然纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃的加入使得颜料的体积分数降低了,但同时也减少了颜料粒子的团聚,由于混合体系内纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃的存在,一定程度地改善了颜料的分散性,使得体系中颜料粒子的有效数量并未减少,甚至有所增加,这可在一定程度上弥补因颜料浓度降低而引起的着色力下降。表 2 列出纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃按一定比例替代颜料对色母粒 L^{*}、a^{*}、b^{*} 值的影响。

表 2 纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃对 L^{*}、a^{*}、b^{*} 值的影响

材料	颜料/填料质量比	L [*]	a [*]	b [*]
标样	100/0	26.37	9.60	-21.55
纳米 BaSO ₄	90/10	26.72	9.49	-22.09
	80/20	27.22	8.62	-23.49
	70/30	28.17	7.19	-27.50
	60/40	28.66	7.22	-26.47
	50/50	30.75	4.84	-30.23
纳米 CaCO ₃	90/10	26.60	9.27	-21.75
	80/20	26.81	8.45	-22.14
	70/30	26.88	8.33	-21.76
	60/40	26.89	8.53	-21.83
	50/50	27.92	5.96	-23.73

从表 2 可看出,样板的明度值 L^{*} 都随着纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃添加量的增加而增大,并且都大于标样的明度值。明度值越大,说明样板的颜色越鲜艳明亮、光泽度也越高,因此,纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃的加入都能增加样板的颜色鲜艳度,提高光泽度,并且随着添加量的增加,这种效果更为明显。

(2) 对样板色差 ΔE 的影响

色差描述了两种颜色之间的差异,是人们对颜色差异的量化指标。色差越大,说明两种颜色差异越大,色差越小,说明两种颜色差异越小。当两种颜

色的色差小于某一定值(一般小于 3) 时,人的眼睛就无法区分这两种颜色之间的差异,反映到人的大脑时,这两种颜色是“一样”的。因此,虽然纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃的加入会使样板产生色差,但是,只要样板与标样样板的色差不超过 3 时,就可认为该样板是合格的。图 5 示出纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃替代不同比例的颜料对样板色差的影响。

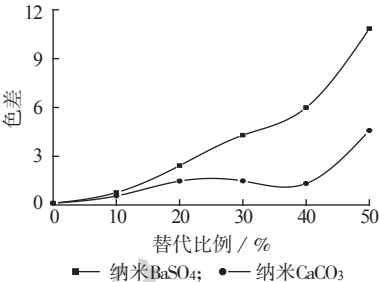


图 5 纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃对样板色差的影响

从图 5 可知,当纳米 BaSO₄的替代比例小于 25%,纳米 CaCO₃的替代比例小于 45% 时,色差小于 3,能满足塑料着色的要求。因此,用纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃替代一定比例的酞青蓝颜料时,并不会影响塑料制品的色彩性能。

3 结论

(1) 使用纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃均可以节省部分颜料,且对塑料着色效果不产生影响。制备色母粒时,纳米 BaSO₄可以替代 30% 左右的颜料,而纳米 CaCO₃可以替代 20% 左右的颜料,制品的色彩性能在一定程度上有所提高。

(2) 用纳米 BaSO₄和纳米 CaCO₃替代部分颜料均能提高制品的明亮度,纳米 BaSO₄比纳米 CaCO₃提高的效果更为明显。

(3) 纳米 BaSO₄对色差的影响较大,而纳米 CaCO₃对色差的影响较小。

(4) 在颜料中加入一定量的纳米 BaSO₄,可以降低生产成本。

参考文献

[1] 王富智. 无机改性填充母料的研制及应用[J]. 塑料科技, 1988 (4): 8-12.

[2] 徐同考. 塑料填充改性母料生产应用与市场[J]. 塑料加工, 2006, 41(1): 31-36.

[3] 董建萍, 纪先兰, 雷炎武. CaCO₃ 填充塑料成本分析[J]. 化学工业, 2007, 25(9): 32-34.

[4] 段予忠. 塑料改性[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1988: 4-44.

[5] Tanaka K. Transfer of semicrystalline polymers sliding against a smooth steel surface[J]. Wear, 1982, 75: 183-199.

- [6] Bahadur S, Tabor D. The wear of filled PE[J]. Wear, 1984, 98: 1 - 13.
- [7] 阿尔布雷西特·米勒. 塑料着色[M]. 乔辉, 赵秀英, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004: 49 - 50.

- [8] Tanka K, Kawakami S. Effects of various fillers on the friction and wear of PE-based composites[J]. Wear, 1982, 79: 221 - 234.
- [9] 郭志强, 曾晓飞, 王国全, 等. 纳米 CaCO_3 在有机颜料塑料着色中的应用[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(5): 14 - 17.

EFFECTS OF NANO- BaSO_4 AND NANO- CaCO_3 ON THE COLOR PROPERTIES OF COLOR MASTERBATCH

Ning Tao, Qiao Hui, Wu Lifeng, Yang Dewu, Gan Xin

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

Chen Yan, Liu Xuexi, Li Zhaoen

(Shanghai Anyi Nano-material Co. Ltd, Shanghai 200436, China)

ABSTRACT The effects of nano- BaSO_4 and nano- CaCO_3 substituting different amount of pigment on the color properties of polyolefine masterbatch were studied by measuring the covering power of films and the tinctorial power of sheets with color photometer, respectively. And their effect on the color properties were compared. The results showed that nano- BaSO_4 and nano- CaCO_3 could replace part of pigment without reducing color properties of the products, even had enhancement effects, and the dispersion of the system was improved. Except that nano- BaSO_4 had better effect than nano- CaCO_3 in polyolefine masterbatch.

KEYWORDS nano- BaSO_4 , nano- CaCO_3 , pigment, color masterbatch, dispersion, tinctorial power

加拿大全面禁用溴化阻燃剂

加拿大政府最近公布了多溴联苯醚(PBDE)法规,以减少溴化阻燃剂(PBDEs)进入环境,涉及3种化合物,即五溴联苯醚(pentaBDE)、八溴联苯醚(octaBDE)及十溴联苯醚(decaBDE)。溴化阻燃剂因有延缓火焰燃烧的特性,常用作阻燃剂及绝热材料,广泛应用在塑料、纺织品、电子设备、密封胶等产品中。但因溴化阻燃剂的毒害性和一定的致畸致癌性,自瑞典最早禁用某些溴化阻燃剂后,在美国各州和欧盟各国形成标准扩散效应,纷纷效仿并先后出台法规限制或禁止某些类别溴化阻燃剂的使用。加拿大此次新法则是全面禁止所有溴化阻燃剂在加拿大制造、禁止PentaBDE及OctaBDE进口、使用或销售,不符合法规的产品将被勒令退出市场。禁用力度和幅度之大,在业界已引起广泛关注和争论,尤其是汽车制造业,多数企业坚持认为目前在汽车发生撞击事件时可以减少火焰风险的最佳阻燃剂仍是DecaBDE。检验检疫专家指出,由于做好豁免替代研究所需的缓冲时间较长,因此禁用溴化阻燃剂将极大程度地困扰计算机、管线、电器及汽车零部件、家具、地毯等行业。而目前国际市场上对消费品中全面禁用溴化阻燃剂的呼声很高,可见这必将成为一个发展趋势。因此,广大企业应追踪关注此类法规的更新和变化,加紧科研步伐,寻求安全替代物,并建立健全产品助剂使用的质量监控体系,加强实验检测,最大程度地少用、停用产品中所有溴化阻燃剂,避免遭出口重创。(中聚网)

德国巴斯夫将收购巴塞尔

德国巴斯夫公司近日表示,它将以约55亿美元价格收购瑞士特种化学制品公司巴塞尔化学工业公司(Ciba)。

该收购价较9月12日Ciba股票收盘价溢价32%。据悉,在收购完成之后,Ciba的塑料、涂料以及水处理产品将被纳入巴斯夫的特色产品范围,以巩固并强化巴斯夫在化工行

业的领导地位。Ciba是世界大型的塑料添加剂生产商。业内人士分析认为,在石油价格高涨的形势下,Ciba面临着严峻的挑战,而并入巴斯夫无疑将有利于公司对抗石油价格的波动。(慧聪网)

《中国塑料》征订启事

《中国塑料》是经国家科委和国家新闻出版署批准出版的全国性科学技术期刊,国内外公开发行,由中国塑料加工工业协会、轻工业塑料加工应用研究所主办。属全国中文核心期刊,中国科技论文统计与分析源期刊,美国化学文摘(CA)收录核心期刊。

《中国塑料》以推动塑料工业的科技进步和发展为己任,准确报道国内外塑料工业的发展趋势,及时反映塑料工业的发展动态,注重创造性、新颖性、实践性、可靠性;以学术水平高、内容丰富为特色,得到了广大读者的充分肯定。主要栏目有综述、材料与性能、加工与应用、助剂、标准与测试、机械与模具等。围绕塑料工业发展这一主题,兼顾不同层次读者的需求,成为在行业中具有影响的杂志之一。

《中国塑料》为月刊,每月26日出版,全国统一刊号:CN11-1846,国内邮发代号:82-371/TQ,全国各地邮局均可订阅,逾期可直接向本刊发行部订阅;2009年定价25元/期,全年12期,共计300元。国外读者请向中国国际图书贸易总公司订阅,代码:M4125 地址:北京市车公庄西路35号(邮编:100044)

本刊地址:北京阜成路11号《中国塑料》杂志社 邮编:100037 联系电话:(010)68985253;68987902 传真:(010)68987902;68983106 开户银行:中国工商银行北京公主坟支行 开户名称:轻工业塑料加工应用研究所 帐号:0200004609008803132 <http://www.plaschina.com.cn> E-mail:cpcontactl@126.com