

几种荧光颜料在塑料中分散性和耐热性的比较

徐莹 乔辉 吴立峰

张国澄 诸葛启勇

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029) (瑞安市万隆化工有限公司,瑞安 325200)

摘要 比较了国内外几种不同颜色的荧光颜料在塑料中的分散性和耐热性,发现进口 K 系列颜料的分散性和耐热性优于国产 AX、FH 系列颜料,随着温度的提高,颜料的分散性有所改善;大部分进口 K 系列颜料本身的耐热性及其在塑料中的耐热性优于国产 AX、FH 系列,而国产 FH 绿色荧光颜料的耐热性优于进口 K 系列的同颜色产品。

关键词 荧光颜料 分散性 耐热性 色差

荧光颜料与一般颜料不同,它可将吸收的部分光(包括紫外线)转变成波长更长且与正常反射光色调相近的光即荧光。这种荧光加上正常的反射光使荧光颜料的颜色特别明亮和鲜艳^[1]。有关荧光颜料的报道很少研究其性能,笔者重点研究了国内外一些荧光颜料的分散性能和耐热性能^[2]。

颜料的分散性及其与树脂的相容性是影响塑料性能的关键因素,同时,颜料的耐热性直接影响到其在塑料中的应用^[3]。对于颜料的耐热性,可以对颜料本身及其在塑料中的耐热性分别进行测定。颜料干粉的耐热性可用热重(TG)分析仪测定,颜料在塑料中的耐热性可通过观察颜料变色的温度。大部分有关该耐热性研究的报道是定性分析,笔者利用色差值来对耐热性进行定量分析^[4]。色差是以定量表示的色知觉差异。利用色差计测得明亮值差 ΔL^* 、红绿值差 Δa^* 、黄蓝值差 Δb^* ,根据式(1)计算色差值 ΔE^* :

$$(\Delta E^*)^2 = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \quad (1)$$

不同的注塑温度都会造成塑料制品发生色彩变化,为了测试塑料中颜料的耐热性,将颜料和塑料混合物在注塑机中停留某个恒定时间,以一定温度为间隔,制备样板并测试其色彩参数。以一个较低的温度为基准,测试其它较高温度下样板与该温度下的色差值,如果大于3,说明颜料由于温度的升高而使其分子结构发生较大改变,颜色发生变化,该温度显示了颜料所能承受的加工温度^[5]。综合考察颜料本身及其在塑料中的耐热性能,可为其在塑料中的加工应用提供一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 原材料

K 系列荧光颜料:柠檬黄、桔黄、绿,汽巴精化有限公司;

AX、FH 系列荧光颜料:柠檬黄、桔黄、绿、桃红,

瑞安万隆化工有限公司;

低密度聚乙烯(LDPE):LD400,北京燕山石化公司;

聚丙烯(PP):K-1008,北京燕山石化公司。

1.2 设备与仪器

双辊混炼机:SK-160B 型,上海橡胶机械厂;

注塑机:JPH10 型,广东泓利机器有限公司;

单螺杆挤出机:PLD-651 型,德国 Brabender 公司;

相差显微镜:SM-LUX-POL 型,德国 Leitz 公司;

TG 分析仪:TG/DTA6300 型,日本精工公司;

分光光度测色仪:Datacolor650 型,美国德塔颜料系统有限公司。

1.3 样板制备

(1) 母粒制备

先将双辊混炼机升温至 100℃,然后将 98 g LDPE 倒入辊间混炼 2 min,使其充分熔融。再加入 2 g 荧光颜料,与 LDPE 一起混炼 3 min,最后下片剪成母粒,备用。

(2) 样板制备

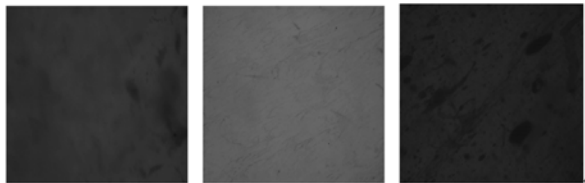
将制备的母粒加入树脂中,使混合物中荧光颜料的质量分数为 0.2%。将混合物加入到设定为不同温度的注塑机中,物料在注塑机螺杆储料段保留 5 min 后注射成样板。

2 结果与讨论

2.1 分散性能

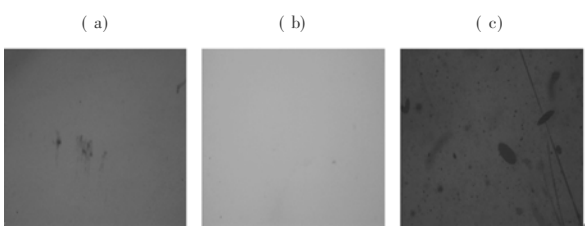
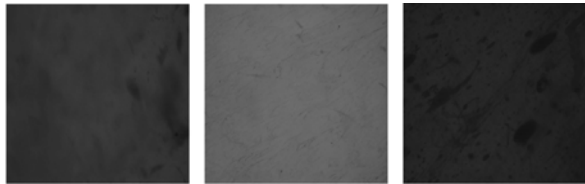
有机荧光颜料自身的性质对其表现颜色及其在树脂中的荧光效果都有影响。颜料的分散性越好,树脂的表现颜色就越鲜艳,荧光效果就越好。所以,颜料本身的分散性就成为影响色彩的一个关键因

素。而分散温度是影响颜料分散效果的重要因素。一般情况下同种树脂和颜料混合的温度越高, 分散性表现得就越好。图 1 为含有不同系列柠檬黄颜料的 LDPE 在 140℃ 所制试样的显微镜照片。由图 1 可看出, 大部分颜料在 LDPE 中已经分散得比较均匀, 没有十分明显的颜料颗粒和颜料集中区域。3 个系列的柠檬黄荧光颜料相比, K 分散效果最佳, 其次是 FH, 最差的是 AX。这是因为 AX 系列柠檬黄颜料的结构为对甲苯磺酰胺 - 甲醛 - 苯代三聚氰胺, 这种结构的颜料不易在塑料中分散。



a—含 K 颜料; b—含 FH 颜料; c—含 AX 颜料
图 1 含有不同系列柠檬黄颜料的 LDPE 样板的显微镜照片(×100)

图 2 为含有 AX 系列其它颜料的 LDPE 在不同温度下所制样板的显微镜照片。由图 2 可见, 它们在 140℃ 的下的分散性也较差。但当温度升至 160℃ 时分散效果有所改善, 说明温度的提高有助于颜料在塑料中的分散。其中, 绿色荧光颜料的分散性最好, 其次是桔黄色, 最差的是桃红色。加入桃红色颜料即使在 160℃ 下制备的样板中依然有明显的颜料颗粒, 说明 AX 系列的桃红颜料的分散性不如同系列的其它颜料。



a、d—桔黄; b、e—绿; c、f—桃红
a、b、c—140℃; d、e、f—160℃

图 2 含有 AX 系列其它颜料的 LDPE 样板的显微镜照片(×100)

2.2 耐热性能

2.2.1 荧光颜料 TG 分析

TG 法是在程序控温下测量物质的质量随温度

(或时间) 的变化关系^[6]。在此着重研究分散性较好的绿色荧光颜料。称取 3 mg 左右的颜料, 用铝制的试样皿在空气气氛下测量。试验温度范围为 30 ~600℃, 升温速率为 10℃ /min。3 个系列样品的 TG 曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 它们的起始分解温度均为 200℃ 左右。K、FH、AX 系列颜料分解 5% 的温度分别为 331、286、248℃, 分解 60% 的温度分别为 401、383、309℃。由此可见, 对于颜料本身的耐热性来说, K 系列最好, FH 次之, AX 最差。但是, TG 曲线只是表征颜料本身的耐热性, 还应考虑颜料在塑料加工温度下颜色的变化, 即颜料在塑料中的耐热性能。

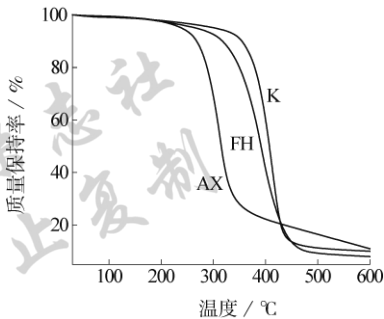


图 3 绿色荧光颜料的 TG 曲线

2.2.2 荧光颜料在塑料中的耐热性

(1) 在 LDPE 中的应用

表 1 ~表 4 为各种颜料在 LDPE 中随温度变化的颜色参数。从表 1 可以看出, 随着温度上升, 各种柠檬黄荧光颜料亮度偏低, 色相偏红、偏黄(AX 系列黄蓝值变化趋势不是很明显)。通过表 1 中的 L^* 、 a^* 、 b^* 值可计算出 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* , 再利用色差值计算公式可以算出色差值。色差值呈增大趋势, 说明注塑温度的上升会导致色彩差异增大。AX

表 1 柠檬黄荧光颜料在 LDPE 中颜色参数随温度的变化¹⁾

牌号	加工温度 /℃	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
K	140	69.43	-30.73	52.87	0
	160	68.93	-28.16	53.54	2.69
	180	68.72	-28.40	54.54	2.95
	200	67.78	-23.07	54.19	7.95
FH	140	69.46	-33.11	54.52	0
	160	69.43	-31.25	54.56	1.87
	180	68.83	-29.89	53.45	3.45
AX	140	70.24	-28.72	61.93	0
	160	69.32	-24.37	63.68	4.78
	170	67.39	-21.25	61.70	7.99
	180	66.88	-19.88	60.65	5.94

注: 1) L^* 值越大, 说明色相越明亮。 a^* 为正值时, 色相为红相, 反之为绿相; a^* 值越大, 色相越偏红, 反之则偏绿。 b^* 为正值时, 色相为黄相, 反之为蓝相; b^* 值越大, 色相越偏黄, 反之则偏蓝。下同。

表 2 绿色荧光颜料在 LDPE 中颜色参数随温度的变化

牌号	加工温度/℃	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
K	140	62.08	-34.39	31.66	0
	160	61.88	-33.04	30.63	1.71
	180	61.37	-28.85	29.50	5.99
FH	140	63.38	-42.40	41.02	0
	160	63.26	-40.56	40.92	1.85
	180	62.14	-39.13	41.99	3.63
AX	140	60.60	-44.04	38.43	0
	160	59.20	-44.02	39.51	1.76
	180	57.92	-40.44	38.14	4.49

表 3 桔黄色荧光颜料在 LDPE 中颜色参数随温度的变化

牌号	加工温度/℃	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
K	140	61.20	43.82	45.44	0
	160	60.97	43.33	44.71	0.91
	180	61.04	37.68	38.71	9.11
FH	140	59.63	46.27	50.51	0
	160	59.81	45.80	51.01	0.71
	180	60.27	41.94	50.36	4.38
AX	140	59.41	37.72	37.34	0
	160	58.74	44.52	44.85	10.16
	170	57.05	39.28	39.20	3.39
	180	56.50	42.50	40.36	6.36

表 4 桃红色荧光颜料在 LDPE 中颜色参数随温度的变化¹⁾

牌号	加工温度/℃	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
FH	140	49.74	43.71	-5.06	0
	160	48.18	48.98	-6.54	5.7
	180	48.27	52.49	-5.83	8.94
AX	140	43.42	47.56	-5.34	0
	160	41.45	47.97	-4.78	2.09
	180	39.57	44.99	-9.12	5.97

注:1) 只有国内的两种牌号。

系列在 160℃时的色差值大于 3, 颜色已变化。FH 系列耐热温度比其高 20℃。而 K 系列在 200℃时的色差值才大于 3。

表 2 表明, 加工温度升高, 绿色荧光颜料明度值减小, 色相偏红, 黄蓝值没有明显的变化趋势。色差值呈增大的趋势, 3 种颜料均在 180℃时色差值大于 3。值得注意的是, FH、AX 系列的绿色颜料在 180℃时的色差值比 K 系列的小。

从表 3 可看出, 桔黄色颜料随着温度升高其明度值、红绿值和黄蓝值没有明显的变化趋势。160℃时 3 种颜料的色差值均很小, 180℃时 K、FH 系列的色差值均大于 3, 说明加工温度从 140℃升至 160℃时颜料颜色没有太大变化, 在 180℃时颜色有突变, 尤其是 K 系列。AX 系列当加工温度从 140℃升至 160℃时色差值大于 10, 远远超过限定值 3。在 170℃下色差值又大幅下降, 之后色差值随着温度的上升而重新上升, 表明 AX 桔黄色颜料的耐温性不

稳定, 难以断定它所能承受的使用温度。

从表 4 可以看出, 桃红颜料温度升高时其明度值降低, 红绿值和黄蓝值没有固定的变化趋势, 色差值越来越大。FH 系列在 160℃时色差值已大于 3, 而 AX 系列在 180℃时也变色。结合上面对其分散性的研究, 由于桃红色颜料的分散性太差, 色差值的准确度也较低, 很难用来指导确定其加工温度。

(2) 在 PP 中的应用

有机荧光颜料在不同的树脂中其耐温性不同。由于 PP 加工温度较高, 选择耐温性较好的绿色荧光颜料进行试验, 结果见表 5。从表 5 可以看出, 加工温度升高, 绿色荧光颜料色相偏蓝, 而明度值和红绿值变化趋势不是很明显。加入 K 与 AX 颜料在 220℃时其色差值大于 3。而加入 FH 在 240℃时色差值大于 3, 其耐温性比其它两种颜料要好, 加工温度比其它两种高 20℃。

表 5 绿色荧光颜料在 PP 中颜色参数随温度的变化

牌号	加工温度/℃	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
K	210	59.92	-16.68	30.30	0
	220	58.63	-20.65	27.84	4.84
	230	60.99	-16.19	26.64	3.84
FH	210	59.73	-21.82	42.65	0
	220	60.27	-23.39	40.72	2.55
	230	58.76	-22.11	40.8	2.11
	240	57.54	-24.12	36.69	6.76
AX	210	54.62	-26.23	36.06	0
	220	52.86	-30.46	34.83	4.74
	230	54.44	-24.56	34.59	2.24

3 结论

(1) 同样条件下, 3 个系列的柠檬黄荧光颜料中, 进口 K 系列颜料的分散性能最好, 其次是 FH, 最差的是 AX。不同颜色的 AX 系列颜料相比, 柠檬黄和绿色分散较好, 其次是桔黄色, 桃红色的分散性最差, 影响颜色参数的测定。随着温度的升高, 颜料的分散性有所改善。一般情况下, 160℃左右时各种颜料在 LDPE 中分散较均匀。

(2) 大部分进口 K 系列颜料本身的耐热性及其在塑料中的耐热性优于国产 FH、AX 系列。但是, 国产 FH 绿色荧光颜料在塑料中的耐热性优于其它两种系列。

(3) 总体来说, 国内外荧光颜料的耐热性都不很理想, 其能承受的加工温度较低, 因此生产厂家有必要对荧光颜料的制备过程进行适当的改进; 并对荧光颜料自身的耐热性及其在塑料中的耐热性进行研究, 为确定这些颜料在塑料中的加工温度提供依

据。

参 考 文 献

[1] Roy S. Bems. 颜色技术原理[M] . 北京: 化学工业出版社, 2002: 198 - 201 .

[2] 贾建洪, 盛卫坚, 高建荣. 有机荧光染料的研究进展[J] . 化工时刊, 2004, 18(1) : 18 - 22.

[3] 彭晓玲, 韩树强. 国产有机红颜料的母粒开发及应用[J] . 石化技术, 2001, 8(1) : 33 - 35.

[4] 徐瑞芬, 于运花, 杨贵孝. 利用纳米材料制备技术提高有机颜料的耐温性[J] . 上海塑料, 1999(4) : 14 - 15.

[5] 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: 180 - 182.

[6] 张美珍. 聚合物研究方法[M] . 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 123 - 133.

COMPARISON OF DISPERSION AND HEAT TOLERANCE OF SEVERAL
FLUORESCENT PIGMENTS IN PLASTIC

Xu Ying, Qiao Hui, Wu Lifeng

(College of Materials Sci. and Eng., Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Zhang Guocheng, Zhuge Qiyong

(Wanlong Chemical Co. Ltd., Ruian 325200, China)

ABSTRACT The dispersion and heat tolerance of several domestic and foreign fluorescent pigments in plastic were compared. It showed that both dispersion and heat tolerance of foreign K series product were better than those of domestic AX and FH series products. With the increase of processing temperature, the dispersion of pigments was improved. The heat tolerance of most foreign K series pigments and their composites were superior to that of domestic products, while the heat tolerance of green pigment of domestic FH series product was superior to that of same color K series product.

KEYWORDS fluorescent pigment, dispersion, heat tolerance, color difference

2008 年塑料橡胶行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2008 年 3 月 4 日 - 7 日	中国宁波国际塑胶展览会	宁波国际会展中心
2008 年 3 月 5 日 - 7 日	2008 环渤海(天津) 第 7 届国际塑料橡胶工业展览会	天津国际展览中心
2008 年 3 月 10 日 - 12 日	2008 第五届中国济南国际模具技术 设备及机床工具展览会	济南舜耕国际会展中心
2008 年 3 月 13 日 - 15 日	第 5 届武汉国际装备制造业展览会	武汉国际会展中心
2008 年 3 月 14 日 - 16 日	第八届温州国际塑胶工业及原料展览会	温州国际会展中心
2008 年 3 月 20 日 - 22 日	2008 河北国际装备制造业博览会暨第四届 河北国际塑料橡胶机械及材料展览会	石家庄国际博览中心
2008 年 3 月 20 日 - 22 日	中国西部国际塑料橡胶及包装工业展览会	重庆国际会议展览中心
2008 年 3 月 24 日 - 26 日	2008 第九届华南国际塑料工业展览会	深圳·平湖·华南城会展中心
2008 年 3 月 26 日 - 28 日	中原国际塑胶工业展览会	郑州国际会展中心
2008 年 3 月 27 日 - 29 日	广州弹性体工业展览会	广州中洲国际商务展示中心(琶洲)
2008 年 3 月 27 日 - 29 日	2008 广州塑料技术应用展	广州中洲国际商务展示中心(琶洲)
2008 年 3 月 27 日 - 29 日	2008 国际聚氨酯工业广州展览会	广州中洲国际商务展示中心(琶洲)
2008 年 3 月 27 日 - 29 日	第二届广州色母粒工业及配套产品展览暨会议	广州中洲国际商务展示中心(琶洲)
2008 年 3 月 28 日 - 31 日	第九届中国(深圳) 国际塑料橡胶工业展览会	深圳会展中心
2008 年 4 月 9 日 - 12 日	中国东北第九届国际塑胶机械及包装工业展览会	沈阳国际会展中心
2008 年 4 月 17 日 - 20 日	第二十二届中国国际塑料橡胶工业展览会	上海新国际博览中心
2008 年 5 月 23 日 - 26 日	第八届中国塑料交易会	台州市国际会展中心
2008 年 5 月 24 日 - 26 日	2008 中国江西塑胶机械及包装工业展览会	南昌国际展览中心
2008 年 5 月 28 日 - 30 日	大连国际塑料橡胶工业展览会	大连世界博览广场
2008 年 5 月 29 日 - 31 日	2008 苏州国际塑料机械及塑胶工业展览会	苏州高新国际会展中心
2008 年 6 月 5 日 - 7 日	第九届中国国际塑料、橡胶工业展览会	北京中国国际展览中心
2008 年 6 月 18 日 - 20 日	华南国际塑料机械及橡胶工业展览会	东莞国际会展中心
2008 年 10 月 28 日 - 30 日	第四届中国(天津) 国际橡塑胶及包装技术设备展览会	天津国际展览中心