

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.024

聚酰胺用蓝色母粒的制备与分散性能研究

徐伟鑫, 乔辉, 丁筠, 郭亚龙

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要:以低密度聚乙烯为载体树脂, 酞菁蓝为颜料, 聚乙烯蜡、乙烯丙烯酸共聚物(AC-540A)为分散剂, 用双螺杆挤出造粒法制备颜料含量为20%的蓝色母粒。将制得的蓝色母粒用于聚酰胺(PA)6的着色。评价了不同分散剂种类及含量对PA6色彩性能和颜料分散性能的影响。结果表明, 选用AC-540A为分散剂, 其含量为3%时, PA6制品的 $-b^*$ 值最大(蓝色最明显), 反射率最高, 透射率最低, 以偏光显微镜观察发现酞菁蓝颜料在PA6中分散均匀。

关键词:聚酰胺; 蓝色母粒; 分散剂; 分散性能; 色彩性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0102-05

Study on Preparation of Blue Masterbatch for Polyamide Plastics and Its Dispersion Performance

Xu Weixin, Qiao Hui, Ding Yun, Guo Yalong

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: By using PE-LD as carrier resin, phthalocyanine blue as the pigment, PE waxes and ethylene acrylic acid copolymer(AC-540A) as dispersants, the blue masterbatch whose pigment content was 20% was produced on a twin screw extruder. The blue masterbatch produced was then applied to tinting PA6. In this way, the effects of different types and contents of dispersants on color performance and dispersion performance were evaluated. The results show that when AC-540A is used as the dispersant with a content of 3%, the products have the highest $-b^*$ value, highest reflectivity and lowest transmittance. It is found that phthalocyanine blue pigment is dispersed uniformly in PA6 with the use of polarizing microscope.

Keywords: polyamide; blue masterbatch; dispersant; dispersion performance; color performance

聚酰胺(PA)是分子结构中含有酰胺基的高分子化合物, 商品名为尼龙。PA品种繁多, 其中产量最多的是PA6, 占全部PA的55%^[1]。PA6具有力学强度高、耐热性好、耐摩擦、化学性质稳定等优异的性能, 但PA6的染色性差^[2]。通过色母粒着色技术可获得颜色鲜亮且不易掉色的塑料制品。现阶段关于PA用色母粒制备的文献较少, 尤其是PA蓝色母粒的制备^[3-11]。

笔者以低密度聚乙烯(PE-LD)为载体树脂, 选用极性分散剂乙烯-丙烯酸共聚物(AC-540A)和非极性分散剂PE蜡, 考察了用不同种类分散剂及含量制备的蓝色聚烯烃母粒对PA6着色性能和分散性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

酞菁蓝颜料: C.I.PB15:3, 上海捷虹化工集团工贸发展有限公司;

PE蜡: LPE-4[F], 北京化工大学精细化工厂;

乙烯-丙烯酸共聚物: AC-540A, 美国霍尼韦

尔国际公司;

PA6: 熔体流动速率(MFR)为15.49 g/10 min, 日本宇部兴产株式会社;

PE-LD: MFR为6.0 g/10 min, 北京燕化石油化工股份有限公司。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机: MHS-20型, 昆山美弧螺杆机械有限公司;

注塑机: JPH-10型, 广东泓利机器有限公司;

偏光电子显微镜(PLM): S-4700型, 日本日立公司;

电动加硫成型机: XH-406型, 锡华精密检测仪器厂;

积分球式测色仪: Color i5型, 爱色丽有限公司。

1.3 实验方法

以PE-LD为载体树脂, 酞菁蓝颜料质量分数为20%, 每一种酞菁蓝颜料母粒中分散剂的质量分

联系人: 丁筠, 讲师, 主要研究方向为聚合物功能材料、色母粒

收稿日期: 2014-07-29

数分别为 0%, 1%, 3%, 7%。按配方配制原料,加入双螺杆挤出机共混挤出得到蓝色母粒。将制备得到的蓝色母粒加入到 PA6 中注射成型后,制备样板和薄膜,样板和薄膜中颜料含量为 0.4%。

1.4 性能测试

酞菁蓝颜料着色力:用测色仪对色板在全波长范围内进行着色力和色彩性能等测试。

酞菁蓝颜料分散性:利用偏光显微镜研究颜料在基体中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 色彩性能和分散性能测试方法

CIE 标准色度学系统规定,任何物体的颜色都可以用 X, Y, Z 三个数值来表示,称为三刺激值。CIE 中 $L^*a^*b^*$ 色空间是由 L^*, a^* 和 b^* 构成的直角坐标系, L^*, a^*, b^* 值可由三刺激值共同确定。每一种颜色都可以用 L^*, a^*, b^* 来确定, 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^[12]。

L^*, a^* 和 b^* 值可由式 (1), (2) 和 (3) 计算得出。

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

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (2)$$

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

式中: X, Y, Z ——物体的三刺激值;

X_n, Y_n, Z_n ——理想的反射散光器的三刺激值。

反射率曲线是色彩性能中非常重要的一项参数,相当于颜色的“指纹”。通过反射率曲线的比较,可以得知不同颜色之间的差异,不同颜色的反射率曲线越接近,表明这两种颜色的差异也越小。

透射率能够反映薄膜的遮盖能力。透射率越大,薄膜的透光能力越强,颜料的遮盖力就越低。透射率越小,颜料的遮盖力就越好。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。

颜料着色力取决于分散情况。着色点的数量多少对颜料的着色力有重要影响。把团聚在一起的颜料粒子分开可以使得体系的着色力增加。颜料颗粒的大小对着色效果具有决定性意义,只有把颜料颗粒粉碎成凝聚体大小时,才能提高着色强度、色调、光泽、遮盖力等。用 PLM 可直观地观察到颜料在制品中的分散情况^[13]。

2.2 蓝色母粒中 PE 蜡最佳含量的确定

(1) PE 蜡含量对色板反射率的影响。

将不同 PE 蜡含量时制备得到的色板进行反射率测试,结果见图 1。

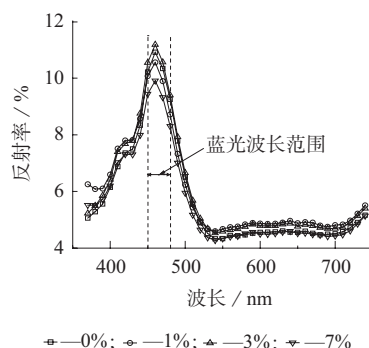


图1 不同 PE 蜡含量的色板反射率曲线

由图 1 可以看出,在蓝光波长 450 ~ 480 nm 的范围内出现了尖锐的反射峰,说明色板主要反射蓝色光波。其中,含 3% PE 蜡的蓝色母粒注塑得到的色板在 450 ~ 480 nm 蓝色波段区间的反射率最高。

(2) PE 蜡含量对色板 L^*, a^*, b^* 的影响。

将含 PE 蜡的蓝色母粒加入 PA6,注射成型后,制备颜料含量为 0.4% 的色板。用 Color i5 积分球式测色仪测试,结果见表 1。

表 1 不同 PE 蜡含量的色板 L^*, a^*, b^* 值

PE 蜡 / %	L^*	a^*	b^*
0	27.159	2.844	-14.992
1	27.613	3.780	-14.467
3	27.756	3.229	-15.429
7	26.659	3.433	-14.249

由表 1 可以看出, L^* 值上下波动不大,明度基本一致;含 3% PE 蜡的蓝色母粒注塑得到的色板 $-b^*$ 值最大,色板的蓝色最明显, $+a^*$ 值最小,色板在红色方向偏离最小。因此,PE 蜡在 PA6 中的最佳含量是 3%。

(3) PE 蜡含量对薄膜透射率的影响。

将含 PE 蜡的蓝色母粒加入 PA6,注射成型,再压制成薄膜,对薄膜进行透射率测试,结果见图 2。

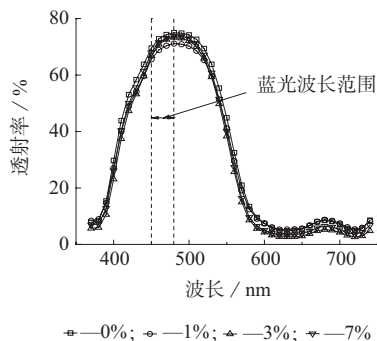


图2 不同 PE 蜡含量的薄膜透射率曲线

由图 2 可以看出,在蓝光波长 450 ~ 480 nm 的范围内,不含 PE 蜡的蓝色母粒制备得到的薄膜的透射率最高;含 1% 和 3% PE 蜡的蓝色母粒制备得

到的薄膜的透射率较低,表明此时制备得到的薄膜的遮盖率高,颜料着色力好、分散效果好。

(4) PE 蜡含量对酞菁蓝颜料分散性能的影响。

颜料的分散状态可以通过 PLM 照片直观反映出来。在 PLM 照片中,颜料颗粒的大小和多少表明了分散性的好坏,颗粒比较少并且小说明分散性好。图 3 为不同含量 PE 蜡制备蓝色母粒时着色薄膜中颜料的分散情况(放大 100 倍)。

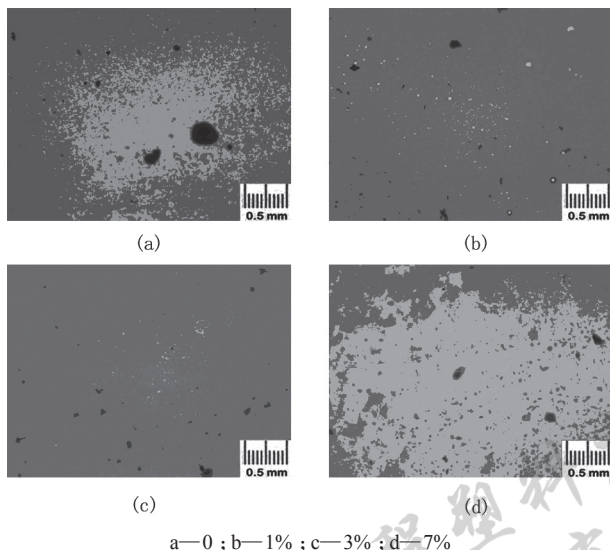


图 3 不同 PE 蜡含量的薄膜 PLM 照片

由图 3 可以看出,用含 3% PE 蜡的母粒制备得到的薄膜,颜料颗粒分散比较均匀,基本没有团聚,而含 1% PE 蜡和 7% PE 蜡的母粒制备的薄膜有部分团聚颗粒,说明颜料在薄膜中分散不均匀。因此,PE 蜡含量为 3% 时颜料分散效果最好。

2.3 蓝色母粒中 AC-540A 最佳含量的确定

(1) AC-540A 含量对色板反射率的影响。

将不同 AC-540A 含量时制备得到的色板进行反射率测试,结果见图 4。

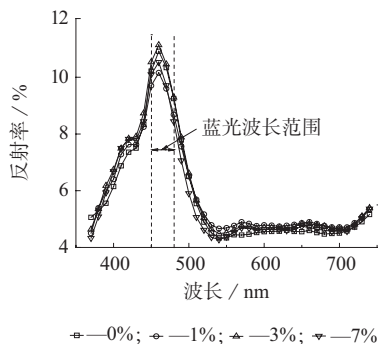


图 4 不同 AC-540A 含量的色板反射率曲线

由图 4 可以看出,在蓝光波长范围内出现了尖锐的反射峰,说明色板主要反射蓝色光波。其中,含

3% AC-540A 的蓝色母粒制备得到的色板反射率最高。

(2) AC-540A 含量对色板 L^* , a^* , b^* 的影响。

将含 AC-540A 的蓝色母粒加入 PA6,注射成型后制备颜料含量为 0.4% 的色板。用 Color i5 积分球式测色仪测试色板,结果见表 2。

表 2 不同 AC-540A 含量的色板 L^* , a^* , b^* 值

AC-540A 含量 / %	L^*	a^*	b^*
0	27.159	2.844	-14.992
1	27.711	2.441	-13.466
3	27.631	3.191	-15.618
7	26.915	4.511	-15.377

由表 2 可以看出, L^* 值上下波动不大,明度基本一致;含 3% AC-540A 的蓝色母粒制备得到的色板 $-b^*$ 值最大,色板的蓝色最明显, $+a^*$ 值较小,色板在红色方向偏离较小。因此,AC-540A 在 PA6 中的最佳含量是 3%。

(3) AC-540A 含量对薄膜透射率的影响。

将含 AC-540A 的蓝色母粒加入 PA6,注射成型,再将其压制成薄膜,对薄膜进行透射率测试,结果见图 5。由图 5 可以看出,在整个波长范围内,含 3% AC-540A 的蓝色母粒制备得到的薄膜透射率最低,此时薄膜的遮盖率最高,颜料的着色力最好、分散效果最好。

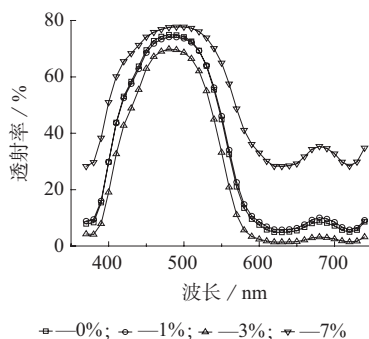


图 5 不同 AC-540A 含量的薄膜透射率曲线

(4) AC-540A 含量对薄膜分散性的影响。

将制备的薄膜以 PLM 观察,图 6 为观测到的照片(放大 100 倍)。

由图 6 可以看出,含 3% AC-540A 的蓝色母粒制备得到的薄膜,颜料颗粒分散比较均匀,颗粒粒径小,团聚颗粒数目少。含 1% 和 7% AC-540A 的蓝色母粒制备得到的薄膜,颗粒粒径较大,团聚颗粒数目较多。AC-540A 含量为 3% 时分散效果最好。

2.4 蓝色母粒中最佳分散剂的确定

(1) 不同种类分散剂的色板反射率的比较。

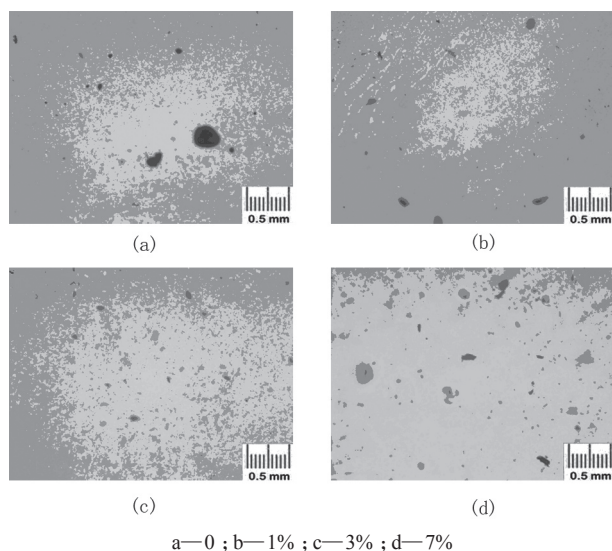


图6 不同AC-540A含量的薄膜PLM照片

不同种类分散剂(含量均为3%)的色板反射率曲线见图7。由图7可以看出,在整个波长范围内其反射率基本一致,说明两种色板的颜色深浅相近。

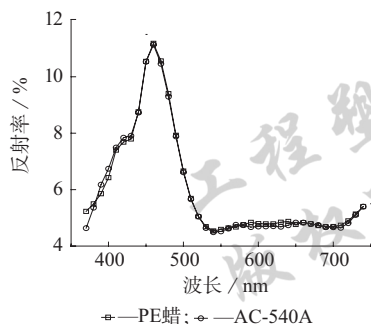


图7 不同种类分散剂的色板反射率曲线

(2) 不同种类分散剂的色板 L^* , a^* , b^* 值比较。

不同种类分散剂的色板 L^* , a^* , b^* 值见表3。由表3可以看出,两种分散剂对 L^* 值影响不大,明度基本一致;含AC-540A的蓝色母粒制备得到的色板 $-b^*$ 值较大,色板的蓝色更明显, $+a^*$ 值较小,色板在红色方向偏离较小。因此,含AC-540A的蓝色母粒制备得到的色板色彩性能较优。

表3 不同种类分散剂的色板 L^* , a^* , b^* 值

分散剂种类	L^*	a^*	b^*
PE 蜡	27.756	3.229	-15.429
AC-540A	27.631	3.191	-15.618

(3) 不同种类分散剂的薄膜透射率比较。

图8示出不同种类分散剂(含量均为3%)的薄膜透射率曲线。由图8可以看出,在整个波长范围内,含AC-540A的蓝色母粒制备的薄膜比同样含量PE蜡的蓝色母粒制备的薄膜透射率低,遮盖力

更强。

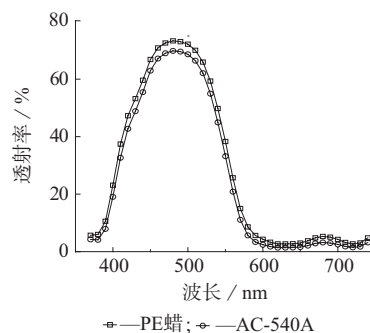


图8 不同种类分散剂的薄膜的透射率曲线

(4) 不同种类分散剂时蓝颜料分散性比较。

比较图3c和图6c中分散剂含量为3%时薄膜的PLM照片可以发现,用含AC-540A的蓝色母料所制备的薄膜中颜料分散相对更均匀。

3 结语

以PE-LD为载体的聚烯烃蓝色母粒,通过选用极性分散剂,可实现对极性PA6的着色。当极性分散剂AC-540A含量为3%时,制品的色彩性能最好。

参考文献

- [1] 范闯. 尼龙6中颜料分散性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2010.
Fan Chuang. Study on properties of pigment dispersion in nylon6 [D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [2] 潘华英. 尼龙6工程塑料树脂的生产与应用及其新产品开发[J]. 化学工业与工程技术, 1999, 20(1):9-13.
Pan Huaying. Production, application and new product development for engineering plastics resin PA6[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 1999, 20(1):9-13.
- [3] R. 根赫特, H. 米勒, 成国祥. 塑料添加剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000:87-89.
Gachter R, Muller H, Cheng Guoxiang. Plastics additives handbook [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2000:87-89.
- [4] 周戮, 齐宇虹. 聚酰胺纤维用色母粒的研制[J]. 石化技术, 2006, 13(3):1-4.
Zhou Tao, Qi Yuhong. Preparation of color masterbatch for nylon fiber[J]. Petrochemical Industry Technology, 2006, 13(3):1-4.
- [5] 闫燕, 黄海. 尼龙着色剂[J]. 染料与染色, 2009, 46(5):32-35.
Run Yan, Huang Hai. Colorant for nylon[J]. Dyestuffs and Coloration, 2009, 46(5):32-35.
- [6] 宋云华, 范闯, 王成忠, 等. 炭黑在聚酰胺6中的超分散性研究[J]. 中国塑料, 2010, 24(2):22-25.
Song Yunhua, Fan Chuang, Wang Chengzhong, et al. Study on the hyperdispersion property of carbon black in PA6[J]. China Plastics, 2010, 24(2):22-25.
- [7] 郭熙桃, 赵耀明, 宁平, 等. 尼龙6纤维酸性染料染色性能的研究

- 现状及进展[J].合成纤维,2006,35(1):27-30.
- Guo Xitao, Zhao Yaoming, Ning Ping, et al. The research and development of nylon 6 fiber dyed with acid dye[J]. Synthetic Fiber in China, 2006, 35(1):27-30.
- [8] Takimoto M, Fujimoto Y, Watanabe T. Coloring pigment masterbatch composition and method of molding:US, 2005 / 0038189[P]. 2005-02-17.
- [9] Asano Y, Saito M. Masterbatch for coloring synthetic resin:US, 2011 / 0230611[P]. 2011-09-22.
- [10] 孔凡涛, 乔辉, 吴立峰. 新型载体树脂在色母粒中的应用研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(8):50-52.
- Kong Fantao, Qiao Hui, Wu Lifeng. Study on application of novel kinds of carrier resins in colour masterbatch[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8):50-52.
- [11] 林光强, 丁筠, 王三昭, 等. 两种钴蓝颜料在聚烯烃色母粒中的应用研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2):73-77.
- Lin Guangqiang, Ding Yun, Wang Sanzhao, et al. Study on two types of cobalt blue pigment for the application of polyolefin masterbatch[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):73-77.
- [12] 伯恩斯, 李小梅, 马如, 等. 颜色技术原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- Berns R S, Li Xiaomei, Ma Ru, et al. Principles of color[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [13] 吴立峰, 乔辉. 塑料着色和色母粒实用手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010:42-52.
- Wu Lifeng, Qiao Hui. Plastics colouring and masterbatch practical handbook[M]. 2ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:42-52.

PVC 中小型管材企业抱团转型

9月26日,国内首家PVC中小型管材企业产业联盟“PSA联盟”在杭州成立,主要关注技术创新和流通创新。

“PVC中小型管材企业遇到生存与发展的严峻考验,深层次的原因是产品严重同质化,同时,PVC中小型管材企业也缺乏产品技术、管理和服务创新能力。因此,‘抱团取暖’,‘合纵连横’将是中小型企业未来转型升级发展的必然选择。”三叶新材料董事长叶培认为,产业联盟与互联网高度融合的新型产业联盟体是未来经济发展的一种重要组织形式,通过组建PSA联盟,依靠资源的整合,大平台的构建和商业模式的创新,能帮助企业完成技术创新、管理创新和转型升级,企业才有更好地生存、发展的机会。

作为联盟发起单位之一的网盛生意宝副总裁童茂荣表示,现在是互联网大数据时代,在产品的开发和创新中,融入互联网思维是必然之势。在大数据服务下的产品创新之路是顺势而为、与时俱进的正确之路。PSA联盟由于有专业互联网公司的参与,将给传统制造业公司带来新的思想与观念。

据了解,作为B2B电子商务和“企业级”互联网金融的先行者,网盛生意宝为推动PSA联盟的快速发展,将提供数亿元的流动资金信贷额度,为PSA成员企业就当前的资金困难提供服务。(慧聪塑料网)

页岩气革命使北美塑料生产商受益

美国知名化学公司IHS称,正在如火如荼进行的北美页岩气革命在推动该地区繁荣发展方面起到了至关重要的作用。廉价的页岩气使北美乙烯及包括PP、PE等在内的塑料生产商从中受益。

“丰富的页岩气资源使北美塑料生产商在国际竞争中更具成本优势。”IHS全球聚烯烃及塑料业务高级总监Nick Vafiadis说道,“这种成本优势为生产商们提供了强大的财政刺激,促使他们将剩余的资本进行产能扩张,建造的厂房和

生产装置。”

Nick Vafiadis表示,原材料生产成本是影响塑料生产商获利多少的最大因素。在这方面极具优势的北美塑料生产商目前正在以高额利润推动该地区塑料生产及加工业的伟大复兴。

据IHS估值,整体而言,2013~2018年期间北美PE市场需求增长率将高达20%。2013年,美国、加拿大、墨西哥三国对PE的总需求量为2300万t,预计2018年这一数值将增至2800万t。

PP方面,因页岩气供给充裕,当前很多北美聚合物生产商已放弃传统石脑油裂解方式,而改用丙烷脱氢(PDH)的方法制取PP。IHS市场分析师称,未来4年北美地区对PP的市场需求将以18%的速度增长。2013年美国、加拿大、墨西哥对该种树脂的需求总量为890万t,预计2018年有望突破900万t大关。

“页岩气这种原材料价廉物美,储量充沛。鉴于此,北美几乎所有大型PE生产商均对其原有产能进行了扩张。低廉的生产成本最终会使那些在众多大型扩能项目中投入大量资金的美国塑料生产商们从中受益。”Vafiadis补充道。

与此同时,IHS指出,尽管投资热度稍逊于PE,然作为全球第二大热塑性树脂,PP在北美市场上也受欢迎。随着丙烷脱氢工艺的日益成熟,未来几年北美PP产能还将进一步扩大。(中塑在线)

恩格尔注塑机械常州有限公司投产

9月19日,机械巨头恩格尔在中国的注塑机工厂——恩格尔注塑机械常州有限公司正式投产。该厂占地22000 m²,总投资额4000万欧元,将年产300台t-win系列、赢泰全新品牌的注塑机,年销售额将超过5亿元。创立于1945年的恩格尔是全球领先的注塑机制造商,总部位于奥地利,目前在全球拥有8家生产厂,分布在欧洲、北美和亚洲等地。(中化新网)