

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.024

热塑性聚氨酯蓝母粒的制备及性能研究

黎力, 乔辉, 丁筠

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 通过设计母粒配方和调控加工工艺, 成功制备了颜料质量分数为 20% 的热塑性聚氨酯蓝母粒。并通过积分球式测色仪、光学显微镜和熔体流动速率仪, 测试了热塑性聚氨酯蓝母粒及其着色制品的着色力、遮盖力、分散性及母粒的加工流动性能。结果表明, 酞菁蓝 15 : 3 适用于制备热塑性聚氨酯色母粒, 选择 HPL6050 作为分散剂, 当其含量为 8% 时, 制品具有最好的色彩性能和加工流动性能, 且颜料粒子分散最好。

关键词: 热塑性聚氨酯; 色母粒; 分散剂; 着色力; 分散性

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0119-04

Preparation and Properties of Thermoplastic Polyurethane Blue Masterbatch

Li Li, Qiao Hui, Ding Yun

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

Abstract : By designing formulations of masterbatch and regulating processing technology, thermoplastic polyurethane blue masterbatch with 20% of pigment was successfully prepared. The tinting strength, covering power, dispersion performance of the thermoplastic polyurethane blue masterbatch and its products, together with the processing flowability of masterbatch were studied with the use of color measurement instrument, optical microscope and melt flow rate instrument. The results show that C.I. pigment blue 15 : 3 well applies to the preparation of thermoplastic polyurethane masterbatch. And it is found that when HPL6050 is used as the dispersant with a content of 8%, the products show the best color performance and processing flowability. Furthermore, the pigment particles are dispersed uniformly under these conditions.

Keywords : thermoplastic polyurethane ; masterbatches ; dispersant ; tinting strength ; dispersion

热塑性聚氨酯 (PUR-T) 是一种性能介于橡胶与塑料之间的高分子材料, 兼具类似橡胶的高弹性以及塑料的高强度、高硬度, 同时还具有其他优异的性能例如耐磨性、耐低温性、耐化学药品性、耐腐蚀性等性能^[1]。由于优良性能, PUR-T 可以用在几乎所有聚氯乙烯制品的应用范围当中, 同时也是可回收利用的材料, 有利于环境污染问题的解决。但是 PUR-T 也有其缺点, 一方面由于其湿表面摩擦系数比较低, 所以易打滑; 另一方面是耐老化性能较差^[2]。PUR-T 适用于挤出、注塑、压延、吹膜及纺丝等多种生产方式, 工业制品种类繁多, 应用广泛, 几乎可以用在各个相关的工业领域当中^[3]。现今颜色作为各类工业制品不可或缺的一部分, 越来越多的制品对颜色的要求不断提高, 所以 PUR-T 制品的着色技术也愈显重要。

色母粒又称颜料浓缩物, 由于色母粒技术工艺简单且无污染, 使其在塑料制品着色中有着非常广泛的应用^[4]。所以如何将色母粒技术应用到

PUR-T 中是现在色母粒发展的一个重要方向。笔者采用色母粒的制备工艺, 成功制备了 PUR-T 蓝母粒, 并测试了母粒的着色力、遮盖力等色彩性能、颜料分散性以及加工流动性, 最终确定了制备 PUR-T 蓝母粒的最佳分散剂含量。

1 实验部分

1.1 原材料

PUR-T : WHT8185, 万华化学集团股份有限公司;

酞菁蓝: C.I.PB 15 : 3, 美利达颜料工业有限公司;

分散剂: HPL6050, 美国 Honeywell 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

联系人: 乔辉, 副教授, 主要研究方向为聚合物结构与性能研究, 聚合物改性材料, 色母粒与功能母粒

收稿日期: 2014-12-26

械公司;

加硫成型试验机: XH-406 型, 锡华精密检测仪器;

注塑机: JPH10 型, 广东泓利机器有限公司;

积分球式测色仪: Color i5 型, 爱色丽有限公司;

光学显微镜: BA200 型, Motic 公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: 意大利 CEAST 公司。

1.3 制备工艺

将 PUR-T 在 80~100℃ 真空烘箱中干燥 3~4 h, 再按照表 1 配方配制原料, 加入到双螺杆挤出机中进行混炼、挤出、造粒、干燥^[5]。将得到的色母粒以及 PUR-T 烘干后加入到注塑机中注塑样板, 用电动加硫成型机压制薄膜, 使样板中颜料含量为 0.4%, 薄膜制品中的颜料含量为 1%。实验工艺流程如图 1 所示。

表 1 色母粒配方组成

编号	PUR-T	颜料	分散剂
M1	80	20	0
M2	76	20	4
M3	72	20	8
M4	70	20	10

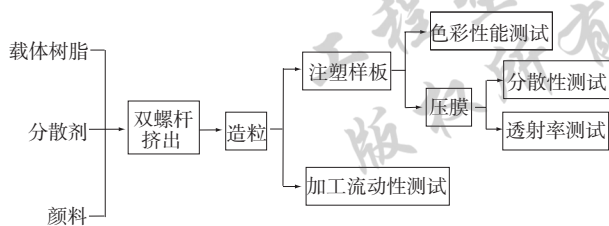


图 1 实验工艺流程

1.4 性能测试

着色力: 用测色仪对样板进行着色力和色彩性能等测试。

遮盖力: 用测色仪对薄膜制品进行透射率测试。

分散性: 用光学显微镜观察颜料在基体中的分散情况。

加工流动性: 用 MFR 仪测试色母粒的 MFR, 测试标准 ASTM D1238。

2 结果与讨论

2.1 颜料的选择

由于 PUR-T 树脂本身结构十分复杂, 同时含有大量的极性基团, 因此颜料的选择标准是尽量避免颜料与树脂本身在加工过程中发生反应, 从而影响最终制品的性能。

酞菁颜料具有优异、全面的牢度性能, 特别是

耐晒、耐热性, 同时不溶于任何溶剂, 具有极鲜艳的颜色, 是当前高级颜料中成本最低的一类^[7]。其中的酞菁蓝颜料品种适于 PUR-T 着色。酞菁颜料为多晶型化合物, 其中 α 、 β 型较为常见。其稳定性各不相同, β 型较 α 型为稳定^[8]。因此本实验选用耐热性好、耐溶剂性好、着色力强、分散性好、性能稳定的 β 型酞菁蓝—酞菁蓝 15:3。

2.2 着色力测试

着色力是表征色母粒性能的一项重要指标, 对于蓝母粒, 可以用制品的蓝度和反射率来表征蓝母粒的着色力。将制备的不同分散剂含量的蓝母粒注塑成样板, 其中颜料含量为 0.4%, 用测色仪测量样板的 L^* , a^* , b^* 值和反射率。

(1) 蓝度。

根据 CIE 颜色系统 $L^*a^*b^*$ 色空间, 将颜色分解成为由红度/绿度、黄度/蓝度, 明度三个度量表示的值。 L^* 表示明度, $+a^*$ 为红色方向, $-a^*$ 为绿色方向, $+b^*$ 为黄色方向, $-b^*$ 为蓝色方向^[8]。实验采用酞菁蓝颜料, 所以当 b^* 值越小表示样板的蓝度越大。样板的 b^* 值与蓝母粒分散剂含量的关系见表 2。

表 2 蓝母粒注塑样板的 b^* 值

项目	M1	M2	M3	M4
b^* 值	-10.790	-10.947	-11.677	-11.609

从表 2 可以看出, 随着分散剂含量的增加, 制品的 b^* 值先减小后增大, 但均小于未加分散剂的母粒。这说明加入分散剂后制品在蓝色色相方向上的表现有所增强, 即着色效果有所提升, 样板更蓝更鲜艳, 且分散剂含量为 8% 的制品 b^* 值最小。这是因为少量分散剂的加入改善了颜料与体系的相容性, 加强了对团聚体的润湿和渗透, 利于分散, 而过多分散剂的加入也降低了体系黏度, 使传递到颜料团聚体的剪切力大为下降, 阻碍分散^[4], 所以当母粒分散剂含量为 8% 时, 制品的蓝度值最大, 颜料分散最好。

(2) 反射率。

反射率曲线是色彩性能中非常重要的一项参数, 通过比较反射率曲线, 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。同时反射率曲线也反映了制品的着色力, 通常反射率越大, 样板的着色力越强^[6]。

图 2 是不同分散剂含量的蓝母粒制品的反射率曲线。从图 2 可以看出, 随着蓝母粒中分散剂含量的增加, 反射率曲线峰值先增大后减小, 当母粒分散

剂含量为 8% 时,其反射率曲线峰值最高,因此制品反射出的蓝光最多,从而反映出母粒的着色力最强,颜料的分散最好。

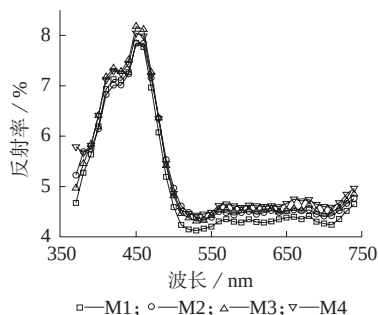


图2 不同分散剂含量的蓝母粒制品的反射率曲线

2.3 遮盖力

颜料的遮盖力可以通过透射率来表征。透射率是指特定几何条件下,透射光强与入射光强之比,该指标反映了制品薄膜的透光能力。透射率越小,薄膜中颜料粒子阻挡光线的能力越强,颜料遮盖力越高^[9]。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。

图3为不同分散剂含量的蓝母粒薄膜制品的透射率曲线。由图3可知,随着色母粒中分散剂含量的增加,薄膜制品的透射率先降低后升高,且分散剂含量为8%的蓝母粒薄膜制品的透射率最小,颜料的遮盖力最高。分析其原因是当分散剂含量较少时,由于颜料没有被充分的浸润,导致颜料分布不均匀,得到的制品薄膜的透射率就较大,颜料的遮盖力较小;当分散剂的含量较多时,虽然颜料已经被充分浸润,但由于过多的分散剂使得共混体系的黏度变小,导致加工过程中的剪切力传递不及时,同样造成颜料的不均匀分布;而当分散剂含量为8%时,样品中颜料既能被充分浸润,又能保证加工时剪切力的有效传递,使颜料分布相对均匀,薄膜透射率最小,颜料的遮盖力最大。

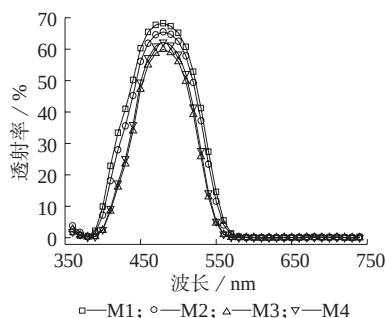


图3 不同分散剂含量的蓝母粒薄膜制品的透射率曲线

2.4 分散性

颜料的分散对塑料着色有重要意义。不仅影响着色制品的外观、加工性,也直接影响着色制品的质量,如强度、伸长率等。一般来说,颜料的分散越好,其着色力和遮盖力就越高。许多研究工作表明,一般情况下,颜料粒径越小,它的着色力越高^[10]。所以只有颜料在制品中分散均匀,没有大的团聚体粒子,才能达到优异的着色效果。用光学显微镜观察了不同分散剂含量的蓝母粒薄膜制品中颜料粒子的分散性,放大100倍的显微镜照片如图4所示。

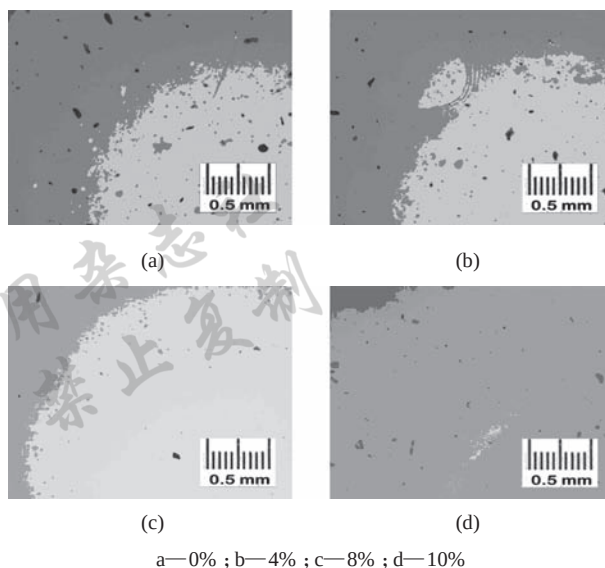


图4 不同分散剂含量的蓝母粒薄膜制品的显微镜照片

从图4可知,分散剂含量为0%的薄膜的颜料粒子分散性较差,随着分散剂含量的增加,颜料粒子的分散性都有所提高。当分散剂含量达到8%时,薄膜制品中颜料粒子的粒径较小,颜料粒子的团聚体较少,颜料粒子的分散性最好。而当分散剂含量达到10%时,颜料粒子的分散性相对于分散剂含量为8%的分散性又有所下降。因此说明分散剂含量为8%的蓝母粒其制品中颜料的分散性最好,颜料的着色效果最好,这与着色力、遮盖力的实验结果一致。

2.5 加工流动性

通常用MFR来表征色母粒的加工流动性。MFR反映了色母粒体系的流动性和黏度,进而反映了在注射成型或挤出成型中色母粒分散的难易程度以及颜色分布的均匀度。MFR越大,色母粒的流动性越好,体系黏度越小,加工性能越好^[11]。根据ASTM D1238标准,在200℃,5 kg条件下测定蓝母粒的MFR,结果见表3。

表 3 不同分散剂含量的蓝母粒的 MFR g/10 min

项目	M1	M2	M3	M4
MFR	9.15	9.93	16.33	11.13

由表 3 可知,随着分散剂含量的增加, MFR 先增大再减小。当分散剂含量在 8% 时,母粒的 MFR 达最大值,表明该含量下的色母粒的流动性最好,体系黏度最低,加工性能最优异。分析原因可知当分散剂含量过高时,体系黏度过低,在加工过程中剪切力无法及时传递,导致颜料粒子分散不均匀,从而导致 MFR 下降,加工性能降低。

3 结语

酞菁蓝 15:3 适用于制备 PUR-T 蓝母粒。分散剂的含量对 PUR-T 色母粒制品的色彩性能和加工流动性能有一定影响。制备颜料含量为 20% 的 PUR-T 色母粒,选择 HPL6050 作为分散剂且含量为 8% 时,其制品的色彩性能和加工流动性能最佳,颜料的分散性最好。

参考文献

- [1] 詹中贤,赫军令. 热塑性聚氨酯弹性体力学性能和结晶性能的研究[J]. 弹性体,2007,17(4):31-35.
Zhan Zhongxian, He Junling. Study on mechanical and crystal line performance of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. China Elastomerics,2007,17(4):31-35.
- [2] 叶成兵,张军. 热塑性聚氨酯共混改性研究进展[J]. 合成材料老化与应用,2004,33(4):40-46.
Ye Chengbing, Zhang Jun. Research development of blending modification of thermoplastic polyurethane[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2004,33(4):40-46.
- [3] 韩海军,丁雪佳,张丽娟,等. 热塑性聚氨酯弹性体力学性能和流变性能的研究[J]. 塑料工业,2010,38(S0):109-112.
Han Haijun, Ding Xuejia, Zhang Lijuan, et al. Research on the mechanical and rheological properties of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. China Plastics Industry,2010,38(S0):109-112.
- [4] 吴立峰. 塑料着色和色母粒实用手册[M]. 北京:化学工业出版社.1998:44-240.
Wu Lifeng. Practical handbook for coloring of plastics and masterbatch[M]. Beijing:Chemical Industry Press,1998:44-240.
- [5] 蒋玉新. 浅谈热塑性聚氨酯的注塑工艺性能[J]. 聚氨酯工业,1999,14(1):32-34.
Jiang Yuxin. Brief reference to injection molding characters of thermoplastic polyurethane[J]. Polyurethane Industry,1999,14(1):32-34.
- [6] 罗璐,乔辉,吴立峰,等. 两种 BaSO₄ 在 ABS 黄色母粒中应用性能的研究[J]. 塑料,2009,38(2):38-41.
Luo Lu, Qiao Hui, Wu Lifeng, et al. Application of two different BaSO₄ in ABS yellow masterbatch[J]. Plastics,2009,38(2):38-41.
- [7] 郭晓勇,石红翠,张博,等. 聚氨酯树脂中羧基对酞菁蓝颜料分散稳定性的影响[J]. 合成树脂及塑料,2012,29(5):18-19.
Guo Xiaoyong, Shi Hongcui, Zhang Bo, et al. Effect of carboxyl in polyurethane resin on dispersion stability of phthalocyanine blue pigment[J]. China Synthetic Resin and Plastics,2012,29(5):18-19.
- [8] 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,2007:13-54.
Wu Lifeng, Qiao Hui. Applications and testing of pigment in coloring of plastics[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2007:13-54.
- [9] 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.
- [10] 付学勇. 颜料分散机理的探讨及新的分散方法[J]. 涂料工业,2010,40(7):67-68.
Fu Xueyong. Discussion on pigment dispersion mechanism and new dispersion method[J]. Paint & Coatings Industry,2010,40(7):67-68.
- [11] 徐莹,乔辉,吴立峰,等. 高浓白母粒流变性能的研究[J]. 塑料,2007,36(6):43-48.
Xu Ying, Qiaohui, Wu Lifeng, et al. Rheological property of high concentration white masterbatch[J]. Plastics,2007,36(6):43-48.

全耐塑料今年全球开 6 座工厂,中国占一半

法国制造商全耐塑料今年在全球范围内将有六座新工厂开张,其中三座位于中国。

全耐塑料首席运营官 Jean-Michel Szczerba 表示,2015 年该公司在中国开张的三座工厂中,武汉保险杠工厂产能将供应通用在中国的合资企业,长沙保险杠工厂则供应大众和菲亚特在华企业,北京燃料系统工厂用于供应中国本土车企。

另外三座新工厂分别位于美国田纳西州和堪萨斯州,以及俄罗斯圣彼得堡。

在今年 2 月份公布的财务报告中,全耐塑料公布的数据显示,2014 年该公司汽车部的营收增长了 4.9% 至 48.8 亿欧元,净利润上涨 8.6% 至 4.01 亿欧元。在该公司整体营业收入中,西欧地区贡献了 43% 的份额,北美份额为 26%,亚洲的份额虽然只有 17%,但却是增长最快的地区,去年该公司在华营收增长了 23% 至 4.3 亿欧元。

得益于全球对创新性轻量化和环保产品的需求推动,全耐塑料在全球范围内进一步扩大产能(主要是中国和北美)并且更新产品线,该公司计划到 2018 年,包括旗下规模较小的环境部在内,使其全球整体营收达到 70 亿欧元。(中色网)