

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.024

不同粒径的超细碳酸钙在 ABS 黄色母粒中的应用

李海滨¹, 邹检生¹, 彭鹤松¹, 李永安¹, 冯才敏^{1,2}

(1. 江西广源化工有限责任公司, 江西吉安 331500; 2. 顺德职业技术学院应用化工技术系, 广东佛山 528333)

摘要:以 3 种不同粒径的规格型号为 CC-1250, CC-2500 和 CC-6000 的超细 CaCO_3 替代 20% 的联苯胺黄颜料应用于 ABS 黄色母粒中, 研究了这 3 种超细 CaCO_3 对 ABS 黄色母粒色彩性能的影响。结果表明, 超细 CaCO_3 粒子的粒径越小, 其对色母粒的色彩性能影响越小; 由含有粒径最小的 CC-6000 型超细 CaCO_3 的色母粒所制备的 ABS 样板反射率曲线及明度值与未加超细 CaCO_3 的最为接近, 且两者的色差最小; 由含有 CC-6000 型和 CC-1250 型超细 CaCO_3 的色母粒所制备的 ABS 薄膜透过率曲线与未加超细 CaCO_3 的也最为接近。

关键词:超细碳酸钙; ABS 黄色母粒; 色彩性能

中图分类号: TQ314.263 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0106-03

Application of Ultra-fine Calcium Carbonate with Different Particle Sizes on ABS Yellow Masterbatch

Li Haibin¹, Zou Jiansheng¹, Peng Hesong¹, Li Yong'an¹, Feng Caimin^{1,2}

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co. Ltd., Ji'an 331500, China; 2. School of Applied Chemical Engineering, Shunde Polytechnic, Foshan 528333, China)

Abstract: Three kinds of ultra-fine calcium carbonate (CaCO_3) which's types are respectively CC-1250, CC-2500 and CC-6000 with different particle sizes were used to replace 20% diarylide yellow pigment for being applied on the ABS yellow masterbatch. The effects of the three kinds of ultra-fine CaCO_3 on the color properties of ABS yellow masterbatch were studied. The results show that the smaller the particle size of the ultra-fine CaCO_3 is, the less the effects of it on the color properties of the masterbatch are. The reflectivity curves and brightness values of the ABS sample plate prepared through adding the masterbatch containing the CC-6000 type ultra-fine CaCO_3 with minimum particle size and the ABS sample plate prepared with the masterbatch only containing diarylide yellow pigment are most closer, the chromatic aberration of the two sample plates is also least. In addition, the transmissivity curves of the ABS film prepared with the masterbatch containing CC-6000 type and CC-1250 type ultra-fine CaCO_3 and the ABS film prepared with the masterbatch without ultra-fine CaCO_3 are also most closer.

Keywords: ultra-fine calcium carbonate; ABS yellow masterbatch; color property

目前, 塑料着色通常采用的方法是在树脂基体中添加色母粒。色母粒通常由颜料、分散剂、载体树脂 3 部分组成。其中, 颜料是其中的核心, 因此, 颜料的价格与性能在很大程度上直接影响了色母粒的价格和性能。为了降低成本, 在实际生产应用过程中可能会采用部分填料替代分颜料来制备色母粒。有研究表明, 采用 BaSO_4 或 CaCO_3 替代部分颜料制备色母粒, 不但不会影响聚烯烃色母粒的色彩性能, 还可能改善颜料的分散性, 同时降低了成本, 从而制备性价比比较高的聚烯烃色母粒^[1-3]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 是一种应用非常广泛的热塑性工程塑料, 具有良好的尺寸稳定性、耐低温性、耐化学药品性和抗冲击性等优点。在各种 ABS 制品中, 需要对 ABS 制品进行颜色调节, 因此, ABS 色母粒的使用较多, 故开发高性

价比的 ABS 色母粒具有重要的现实意义^[4-5]。

国内对 BaSO_4 或 CaCO_3 替代部分颜料的应用研究较多, 但在采用不同粒径的超细 CaCO_3 替代颜料应用于 ABS 色母粒中的研究较少。笔者采用 3 种不同粒径的超细 CaCO_3 替代部分颜料制备 ABS 黄色母粒。研究了这 3 种超细 CaCO_3 对 ABS 黄色母粒色彩性能的影响, 为超细 CaCO_3 在 ABS 黄色母粒中的应用和选型提供技术支持。

1 实验部分

1.1 原料

ABS: PA-757, 奇美宝业股份有限公司;

超细 CaCO_3 : 型号分别为 CC-1250, CC-2500,

联系人: 彭鹤松, 工学学士, 主要从事非金属粉体填料的加工与应用研究

收稿日期: 2014-10-08

CC-6000,江西广源化工有限责任公司;

联苯胺黄颜料:YLPT1201G,山东宇虹颜料有限公司;

N,N' -乙撑双硬脂酰胺(EBS),硬脂酸锌:市售;

抗氧剂 GY-168, GY-1010:北京极易化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

开炼机:KY-3203 型,东莞市厚街开研机械设备厂;

压片机:KY-3201-A 型,东莞市厚街开研机械设备厂;

激光颗粒分布测量仪:GSL-101BI 型,辽宁仪表研究有限责任公司;

比表面积仪:3H-2000PSA2 型,北京贝士德仪器有限公司;

紫外-可见分光光度计:UV2600 型,上海天美科学仪器有限公司;

测色仪:datacolor550 型,美国 datacolor 公司。

1.3 试样制备

ABS 色母粒配方如表 1 所示。根据表 1 的 2[#] 配方,将 CC-1250, CC-2500 和 CC-6000 型超细 CaCO_3 分别与 ABS 及其它助剂加入到开炼机中混炼制备色母粒,分别记为 MB1, MB2 和 MB3,同时根据表 1 的 1[#] 配方制备不含超细 CaCO_3 的色母粒,记为 MB0。将制备所得的色母粒按一定比例添加到 ABS 基体中,经过熔融混炼后,用压片机制成符合要求的薄膜和样板,其中,所有样板和薄膜制品中的颜料质量分数均保持在 0.4%。

表 1 色母粒中各组分的用量

编号	ABS	EBS	硬脂酸锌	联苯胺黄颜料	复合抗氧剂	超细 CaCO_3	g
1 [#]	80	3	7	10	0.2	0	
2 [#]	80	3	7	8	0.2	2	

注:复合抗氧剂包含抗氧剂 GY-168 和 GY-1010。

1.4 性能测试

(1) 超细 CaCO_3 的粒径分布与性质测试。

用激光颗粒分布测量仪测量超细 CaCO_3 粒径分布;采用比表面仪测试超细 CaCO_3 的比表面积,采用静态法;超细 CaCO_3 吸油量按 HG/T 3249.3-2013 测试。

(2) 反射率及透过率测试。

采用紫外-可见分光光度计测试 ABS 样板的反射率及相应薄膜的透过率。

(3) 色彩性能测试。

在波长 200~780 nm 范围内,用测色仪测试样

板的 L^* , a^* , b^* 及色差 ΔE 。其中 L^* 表示明度,颜料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饱和度具有一定的影响, 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; ΔE 表示被测试样与标样之间的色彩性能的差异。通常, ΔE 不大于 3 时,肉眼就无法分辨两者的色差,可认为是“同一”颜色^[3-5]。

2 结果与讨论

2.1 超细 CaCO_3 的粒径分布与性质

表 2 为超细 CaCO_3 的粒径分布及比表面积和吸油量。从表 2 可以看出,3 种型号的超细碳酸钙中 CC-1250 的粒径最大, CC-6000 的粒径最小,其比表面积和吸油量数据也相应的反映了这一点。

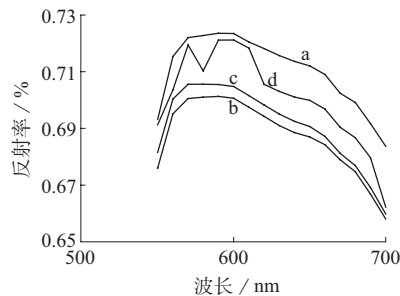
表 2 超细 CaCO_3 的粒径分布及比表面积和吸油量

型号	D50 / μm	D97 / μm	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	吸油量 / $[\text{mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}]$
CC-1250	3.49	8.96	2.49	22
CC-2500	2.03	5.42	5.38	26
CC-6000	0.98	2.04	9.30	32

注: D50 表示中位粒径,中位的含义是指样品中小于和大于该粒径的颗粒各占 50%; D97 表示样品的累计粒度分布数达到 97% 时所对应的粒径。

2.2 超细 CaCO_3 粒径对 ABS 样板反射率的影响

反射率的大小可以定性地描述着色力的好坏,反射率越大,试样表面的光泽度越高,越有助于着色力的提高^[3]。图 1 为 ABS/MB0, ABS/MB1, ABS/MB2 和 ABS/MB3 样板在波长 550~770 nm 下的反射率曲线。在可见光波长范围内,黄色样板的反射率曲线只有在 550 nm 以后才会呈现明显的差异,因此,图 1 中只选取了在 550~770 nm 的波长范围内的反射率曲线。



a—ABS/MB0; b—ABS/MB1; c—ABS/MB2; d—ABS/MB3

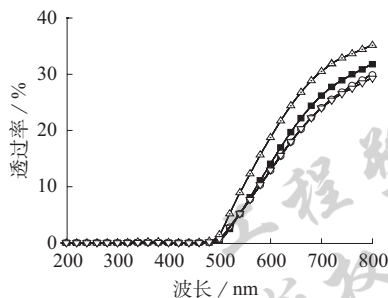
图 1 ABS/MB0, ABS/MB1, ABS/MB2 和 ABS/MB3 样板在波长 550~770 nm 下的反射率曲线

由图 1 可知,采用不同粒径的超细 CaCO_3 替代黄色颜料,当其替代量为 20% 时,样板反射率曲线比未加超细 CaCO_3 的均有一定的差别,相差程度从小到大依次为 ABS/MB3, ABS/MB2, ABS/

MB1,其中ABS/MB3样板的反射率曲线与ABS/MB0样板的最为接近,说明相对于其它两种超细CaCO₃,由CC-6000型超细CaCO₃制备的色母粒的着色力是最好的,其光泽度也是最高的。

2.3 超细CaCO₃粒径对ABS薄膜透过率的影响

在颜色测量中,通常采用透过率来表征薄膜的透光能力,一般来说,透过率越大,薄膜中颜料的遮盖率就越低。因此采用超细CaCO₃部分替代有机颜料后,由此所制得的薄膜透过率曲线应与未加超细CaCO₃的越接近越好。图2为ABS/MB0, ABS/MB1, ABS/MB2和ABS/MB3薄膜在波长200~800 nm下的透过率变化曲线。由图2可以看出,不同粒径的超细CaCO₃对ABS薄膜的透过率影响不大,都有较好的替代效果。其中,ABS/MB1和ABS/MB3薄膜的透过率曲线与ABS/MB0薄膜的透过率曲线最为接近,效果最佳。



■—ABS/MB0; ○—ABS/MB1; ▲—ABS/MB2; ▼—ABS/MB3

图2 ABS/MB0, ABS/MB1, ABS/MB2和ABS/MB3薄膜在波长200~800 nm下的透过率曲线

2.4 超细CaCO₃粒径对色母粒色彩性能的影响

表3为ABS/MB0, ABS/MB1, ABS/MB2和ABS/MB3样板的 L^* , a^* , b^* 值和 ΔE 值。从表3可以看出,随着超细CaCO₃粒径的变小,样板的 L^* 值逐渐变大并且与未加超细CaCO₃样板的 L^* 值逐渐接近;样板的 b^* 值的变化趋势与 L^* 的相同;对于样板的 a^* 值,CC-1250和CC-2500型超细CaCO₃会使样板的 a^* 值大幅降低,而添加CC-6000型超细CaCO₃的样板的 a^* 值与未加超细CaCO₃样板的较为接近。另外,从表3的结果可以看出,ABS/MB1, ABS/MB2和ABS/MB3样板的 ΔE 值均小于3,其中,ABS/MB3样板的 ΔE 值最小,为1.07,而ABS/MB1和ABS/MB2样板的 ΔE 值为其两倍多。以上表明CC-6000型超细CaCO₃对色母粒的色彩性能影响最小。这是因为,在同样含量的情况下,超细CaCO₃粒子的粒径越

小,其颗粒的个数就会越多,在研磨超细CaCO₃粒子与颜料的过程中,超细CaCO₃粒子与颜料接触的比表面积和机会就越大,也能更好地起到阻隔和分离颜料粒子的作用,从而提高颜料的分散性^[3-5]。

表3 ABS/MB0, ABS/MB1, ABS/MB2和ABS/MB3样板的

样 板	L^* , a^* , b^* 值和 ΔE 值						
	L^*	a^*	b^*	ΔL	Δa	Δb	ΔE
ABS/MB0	78.99	7.67	84.35				
ABS/MB1	77.67	5.99	82.97	-1.23	-1.68	-1.37	2.49
ABS/MB2	77.98	5.44	83.32	-1.00	-2.23	-1.03	2.66
ABS/MB3	78.10	7.25	84.02	-0.88	-0.42	-0.32	1.07

3 结论

(1) 采用粒径最小的CC-6000型超细CaCO₃部分替代联苯胺黄颜料制备色母粒,由此制得的ABS样板的反射率曲线和明度值与未加超细CaCO₃的ABS样板的最为接近,且两者的色差值最小。

(2) 由含CC-6000和CC-1250型超细CaCO₃的色母粒所制备的ABS薄膜的透过率曲线与未加超细CaCO₃的最为接近。

(3) 对于用于部分替代颜料制备色母粒的超细CaCO₃粒子来说,其粒径越小,对色母粒的色彩性能的影响越小。

参考文献

- [1] 宁涛,乔辉,吴立峰,等. 纳米BaSO₄和纳米CaCO₃对色母粒色彩性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(10):32-36.
Ning Tao, Qiao Hui, Wu Lifeng, et al. Effects of nano-BaSO₄ and nano-CaCO₃ on the color properties of color masterbatch[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(10):32-36.
- [2] 黄瑶,乔辉,孔国良,等. 纳米CaCO₃对聚烯烃色母粒色彩性能的影响[J]. 中国塑料, 2007, 21(8):56-61.
Huang Yao, Qiao Hui, Kong Guoliang, et al. Effect of nano-CaCO₃ on color properties of polyolefin color masterbatch[J]. China Plastics, 2007, 21(8):56-61.
- [3] 乔辉,张海斌,谭汉明,等. 纳米CaCO₃在白色母粒中的应用研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(3):49-53.
Qiao Hui, Zhang Haibin, Tan Hanming, et al. Study on the application of nano-CaCO₃ in white masterbatch[J]. China Plastics, 2004, 18(3):49-53.
- [4] 罗璐,乔辉,吴立峰,等. 两种BaSO₄在ABS黄色母粒中的应用性能研究[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.
- [5] 罗璐. BaSO₄在ABS着色制品中的应用性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
Luo Lu. Study on the application of barium sulfate in abs color master batch and its products[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009.