

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.019

两种钴蓝颜料在聚烯烃色母粒中的应用研究

林光强,丁筠,王三昭,乔辉,吴立峰

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:通过X射线光电子能谱仪、X射线衍射仪及扫描电镜对钴蓝颜料元素种类及含量、结晶性能、颜料粒子形貌及分布的研究,了解两种钴蓝颜料的微观差异;将两种钴蓝颜料应用于色母粒,采用积分球式测色仪、显微镜和熔体流动速率仪,分析了色母粒及其着色制品的着色力、分散性能、遮盖性能及色母粒的加工流动性能差异。结果表明,恰当的钴铝含量可以使钴蓝颜料在制品中有良好的着色效果;颜料表面元素中碳含量高有利于颜料在塑料中的分散,制备的色母粒加工流动性能更好;原生粒子小的钴蓝颜料充分分散后其着色效果比原生粒子大的更好;而对于40%钴蓝颜料含量的色母粒,采用5%的蜡作为分散剂,可以达到很好的分散效果。

关键词:钴蓝颜料;聚烯烃色母粒;着色力;分散性能;遮盖性能;加工性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0073-05

Study on Two Types of Cobalt Blue Pigment for the Application of Polyolefin Masterbatch

Lin Guangqiang, Ding Yun, Wang Sanzhao, Qiao Hui, Wu Lifeng

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

Abstract : The types of elements, crystallinity, particle morphology and distribution of cobalt blue pigment were investigated through X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy, the microscopic differences of the two cobalt blue pigments were discovered. The two types of cobalt blue pigment were used for preparing color masterbatch, and the tinting strength, dispersion, covering properties, processing performance of the masterbatches and their products were studied by color measurement instrument, microscope and the melt flow index apparatus. The results showed that the appropriate content of aluminum and cobalt gave a good color performance to the products; the high content of carbon in the surface of the pigment was useful for the dispersion in the products; at the same time, it possessed a good processing performance. When the pigment was fully dispersed, the smaller primary particles demonstrated a better tinting strength than the bigger ones. As for the 40% color masterbatch, the 5% wax could give a good dispersion in the product.

Keywords : cobalt blue pigment; polyolefin masterbatch; tinting strength; dispersion; covering properties; processing performance

钴蓝颜料是一种尖晶石结构的无机颜料,其主要化学成分是氧化钴、三氧化二铝,故又称铝酸钴,具有一种独特的红光蓝色,色调鲜明^[1]。目前对于钴蓝颜料的研究主要集中在高性能钴蓝颜料制备方法^[2-5],以及钴蓝颜料中元素掺杂对颜料性能的影响^[6-8]。关于钴蓝颜料应用性能的研究也主要集中在陶瓷和玻璃方面^[9-10],在色母粒及塑料中的应用鲜有报道。

钴蓝颜料作为一种重要的无机环保颜料,与其它蓝颜料相比有其重要优势。应用较多的无机类蓝色颜料有铁蓝、群青蓝和钴蓝,有机蓝色颜料主要是酞菁蓝。目前铁蓝和群青蓝正在不断被性能优异的酞菁蓝所取代,但酞菁蓝的耐高温性、耐候性能欠佳,不能应用在对耐温、耐候性要求较高的环境中,

而钴蓝类蓝色颜料可以在此类环境中应用,并成为不可替代产品。因此钴蓝颜料在塑料着色中的应用有巨大的前景。

笔者采用两种市售的钴蓝颜料,研究了两种颜料间的差异,及其在制备色母粒和在塑料应用中的差异。

1 实验部分

1.1 原料及配方

低密度聚乙烯(PE-LD): LD608,北京燕化石油化工有限公司;

聚乙烯蜡: LPE-4[F],高要市华联塑料树脂厂;

联系人: 林光强,硕士,主要从事颜料在色母粒中的应用

收稿日期: 2011-11-23

聚丙烯(PP):4220,北京燕化石油化工有限公司;

钴蓝颜料(编号A):C.I.PB 28,市售;

钴蓝颜料(编号B):C.I.PB 28,市售。

1.2 主要仪器设备

开炼机:XH-4C1B型,锡华精密检测仪器厂;

电动加硫成型机:XH-406型,锡华精密检测仪器厂;

X射线衍射仪:2500VB2+PC型,株式会社理化学公司;

X射线光电子能谱仪:ESCALAB 250型,美国THERMO VG公司;

积分球式测色仪:Color i5型,爱色丽有限公司;

显微镜:Leitz SM-LUX-POL型,德国莱茨集团公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4700型,日本日立公司。

1.3 实验方法

按照表1配方配制原料,加入到开炼机中混炼制备色母粒。将得到的色母粒加入到PE,PP中经过开炼机混炼后,用电动加硫成型机压制样板和薄膜,使样板中颜料含量为0.9%,薄膜制品中的颜料含量为2%。色母粒的制备实验工艺流程如图1所示。

表1 色母粒配方¹⁾

编号	PE-LD/%	聚乙烯蜡/%	钴蓝颜料/%
A1	60	0	40
A2	59	1	40
A3	57	3	40
A4	55	5	40
A5	53	7	40
A6	50	10	40
B4	55	5	40

注:1)表中配方为质量分数。

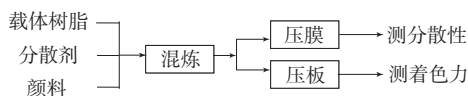


图1 色母粒制备工艺流程

1.4 性能测试

颜料粒子形貌及分布:用SEM观察颜料粒子形貌及粒子分布。

结晶性能:采用X射线衍射仪测量颜料的结晶种类及晶体差异。

元素定量:采用X射线光电子能谱仪测量颜料表面元素种类及含量。

着色力:用测色仪对样板在全波长范围内进行着色力和色彩性能等测试。

分散性:用显微镜研究在颜料基体中的分散情况。

加工流动性:利用熔体流动速率(MFR)仪测试色母粒的加工流动性。

2 结果与讨论

2.1 钴蓝颜料元素含量

颜料表面元素种类及含量对其分散性、着色性及遮盖性等都有重大影响。表面元素的测量分析一般都采用X射线光电子能谱仪。表2是两种钴蓝表面元素种类及含量分布。

表2 钴蓝颜料表面元素含量

颜料类型	元素含量/%			
	C	O	Al	Co
钴蓝A	19.89	42.66	32.26	5.19
钴蓝B	21.33	46.48	25.59	6.61

表2可以看出钴蓝颜料A和B都含有碳、氧、铝、钴四种元素。其中颜料B中碳、氧、钴的含量比A中高,而铝元素含量低。而铝、钴元素的含量对颜料的色彩性能有很大影响。根据文献报道^[11],钴蓝颜料颜色的产生是因为晶格中着色 Co^{2+} 离子的掺入,而Al, O无色,用来平衡化合价, Co^{2+} 是发色离子,颜料的色调和着色强度就取决于 Co^{2+} 离子的含量和在不同配位场中的d轨道的电子状态。碳元素含量对颜料的分散性有影响。

2.2 钴蓝颜料结晶性能

颜料的结晶种类、大小和纯度对颜料的着色力和遮盖性能有很大影响。通过X射线衍射仪可以分析钴蓝颜料的结晶性能。图2是两种钴蓝颜料的结晶性能图。

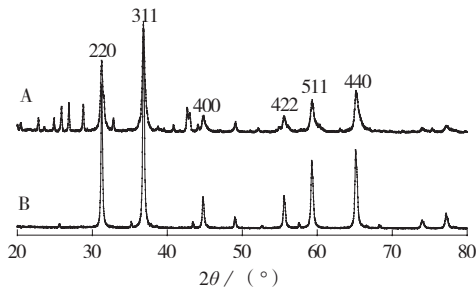


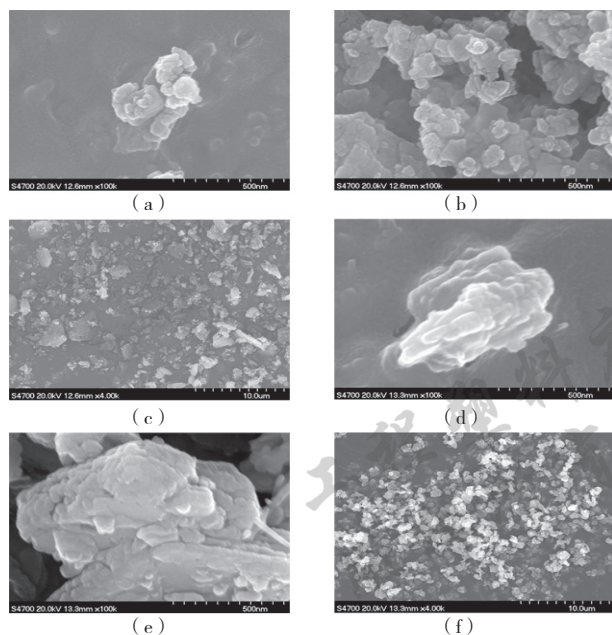
图2 钴蓝颜料X射线衍射图谱

由图2可以看出,在 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 范围内,两种钴蓝颜料的结晶峰位置基本重合,而且与标准卡片比较得出两种钴蓝都为单相立方结构的 CoAl_2O_4 晶体。X射线衍射图谱细节可以发现,钴蓝B比钴蓝

A 的衍射强度高,在 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 范围内钴蓝 A 中还有许多杂峰。这些细节说明钴蓝 B 比钴蓝 A 结晶纯度更高、晶粒更完善、晶粒尺寸更大。

2.3 颜料粒径形貌及粒径分布

颜料颗粒状态可分为:原生粒子、凝聚体和团聚体。其中原生粒子是颜料的最基本形态,原生颗粒彼此相互吸附形成凝聚体,而团聚体是由原生颗粒或凝聚体疏松组成或者是在边、角上相互吸附而成。SEM 可以直观地反应颜料颗粒形貌及分布。图 3 为两种钴蓝颜料的 SEM 照片。



a、b、c 分别是钴蓝颜料 A 放大 100k、100k、4k 的 SEM 照片;
d、e、f 分别是钴蓝颜料 B 放大 100k、100k、4k 的 SEM 照片

图 3 两种钴蓝颜料的 SEM 照片

图 3 可以看出,两种钴蓝颜料的原生粒子大小不同,颜料 A 比颜料 B 原生粒子更小,如图 3a 和图 3d。从图 3b 和图 3e 可以看出,两种颜料粒子间相互作用的情况不同。颜料 A 是由许多细小的粒子组成,而颜料 B 由比较大的粒子组成。通过图 3c 和图 3f 对比可以看出,颜料 A 粒度均匀性较颜料 B 差。颜料 B 是由粒度为 $1 \mu\text{m}$ 左右的粒子组成,分布窄;而颜料 A 既有 $1 \mu\text{m}$ 左右的粒子,又有 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 以上的粒子,分布比较宽。

2.4 色母粒最佳分散剂含量的确定

(1) 分散剂对颜料分散性能的影响

颜料的分散状态可以通过显微镜照片直观地反映出来,在显微照片中,颜料颗粒的大小和多少表明分散性的好坏,颗粒少且小说明分散性比较好,反

之则较差。实验结果表明,随着分散剂含量的增加,颜料粒子团聚体逐渐减小,当分散剂含量超过一定量时,随着分散剂的增加,颜料粒子团聚体不会减小,反而有增多的趋势。分散剂只有在适当的量时,才能对颜料粒子的分散有利。对于钴蓝颜料质量分数为 40% 的色母粒,采用 5% 分散剂制备色母粒,当分散剂的质量分数为 5% 时,分散性最佳。

(2) 分散剂对颜料遮盖性的影响

颜料粒子遮盖性可通过薄膜透光率体现。透光率越小,薄膜中颜料粒子阻挡和吸收光线的能力越强,薄膜中颜料遮盖力越高。

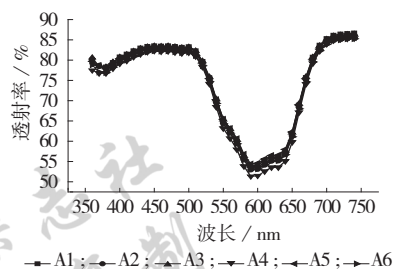


图 4 薄膜遮盖性与分散剂含量的影响

由图 4 可以看出,随着分散剂含量增加,薄膜透光率先下降后增加。表明颜料粒子遮盖性先增加后下降。并且可以看出 A4 的透光率最低,遮盖力最好,对于同一种颜料而言,遮盖力好即意味着其分散性也比较好的。

2.5 两种钴蓝颜料着色薄膜性能比较

(1) 两种颜料制备色母粒的分散性比较

对颜料在色母粒中的分散性评价,一般采用的方法是选用相同的色母粒配方(分散剂种类、含量都相同,载体树脂相同),利用不同的颜料制备色母粒,然后用色母粒着色制备薄膜,通过显微镜观测薄膜中颜料粒子的大小及分布情况,给出颜料分散性评价。图 5 是薄膜中颜料分散的显微镜照片。

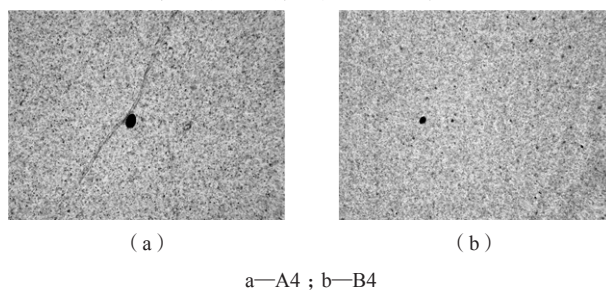


图 5 两种钴蓝颜料制备色母粒着色薄膜的显微镜照片

图 5 可以看出, B4 色母粒制备的薄膜中颜料粒子分散性比 A4 色母粒制备的薄膜更好,照片中颜料粒径团聚体小且少。表明钴蓝颜料 B 在色母

粒中的分散性能比钴蓝颜料 A 要好。

(2) 两种颜料制备色母粒遮盖性比较

遮盖性是颜料的一种重要的使用性能,特别是对于颜料在薄膜中的使用,同时遮盖性也是评价颜料在色母粒及塑料中使用的一项重要性能。遮盖性好的颜料,使用领域更广泛。

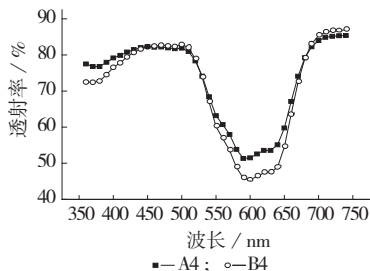


图6 薄膜中颜料遮盖性比较

由图6可以看出,在350~675 nm波长范围内,薄膜B4比A4的透射率要低,表明在此波长范围,颜料B比颜料A在薄膜中的遮盖性能更好。在675~750 nm波长范围内,薄膜B4比A4透射率高。总的来说,颜料B在绝大部分可见光波长范围内,遮盖性比颜料A好。

2.6 样板 $L^*a^*b^*$ 值比较

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 $L^*a^*b^*$ 色空间是由 L^*, a^*, b^* 构成的直角坐标系,而 L^*, a^*, b^* 值可由三刺激值共同确定,其良好的平衡结构是基于一种颜色不能同时既是绿又是红,也不能同时既是蓝又是黄这个理论建立的。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。 C^* 表示彩度又称颜色饱和度,是区别颜色浓淡程度的一种颜色属性,可以通过 a^*, b^* 换算得到。

L^*, a^*, b^* 和 C^* 可由式(1)~式(4)计算得出。

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

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

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

$$C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (4)$$

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色数值。

因此,可以利用 L^*, a^*, b^* 和 C^* 四个数值的变化表示色母粒的着色效果,见表3。

表3 两种钴蓝颜料着色样板 L^*, a^*, b^* 和 C^* 比较

编号 ¹⁾	L^*	a^*	b^*	C^*
A	40.57	-3.80	-36.54	36.73
A4	38.95	-0.54	-38.64	38.65
B	39.49	-3.76	-38.15	38.34
B4	38.51	-2.94	-37.57	37.69

注:1) A 和 A4 是钴蓝颜料 A 分别采用颜料和母粒着色的样板; B 和 B4 是钴蓝颜料 B 分别采用颜料和母粒着色的样板。

可以看出,采用钴蓝颜料 A 制备的母粒 A4 比直接颜料着色效果好, b^* 值更小, b^* 值更偏向蓝色方向, C^* 值更大,故样板呈现出更蓝更鲜艳。而钴蓝颜料 B 制备的色母粒 B4 和直接颜料着色样板着色效果变化不大。同时样板 A4 与样板 B4 相比更蓝颜色更鲜艳,表明当钴蓝颜料 A 充分分散时,其着色效果要比钴蓝颜料 B 好。

2.7 色母粒加工流动性

加工流动性是色母粒的一项重要性能指标。其评价的手段有许多,最常用的就是采用色母粒的 MFR 表示。MFR 是指在一定温度压力下,试样熔体每 10 min 通过标准出料模孔的总质量,单位 g/10min。

表4 色母粒的 MFR

项目	编号		
	LD608	A4	B4
MFR/g·(10min) ⁻¹	7.07	4.60	5.24

表4可以看出,两种颜料加入载体树脂低 PE-LD 后,制备的色母粒的 MFR 都有不同程度的降低,其加工流动性能都有所下降。钴蓝颜料 A 与钴蓝颜料 B 制备的色母粒其加工流动性能下降得更多,这与两种颜料的表面处理有关。

3 结论

恰当的钴铝含量可以使钴蓝颜料在制品中有好的着色效果;钴蓝颜料表面中碳元素含量高有利于颜料在塑料中的分散性,同时制备的色母粒加工流动性能更好;原生粒子小的钴蓝颜料充分分散后其着色效果比原生粒子大的更好;钴蓝颜料含量 40% 的色母粒采用 5% 的蜡作为分散剂,可以达到很好的分散。

参考文献

- [1] 吴立峰,陈信华,云大陆. 塑料着色配方设计[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 55.
- [2] 谭俊茹,韩云芳,侯文祥,等. 软化学法制备尖晶石结构的钴蓝颜料的研究[J]. 硅酸盐通报, 2001(5): 33-37.
- [3] 邓新荣,胡国荣,彭忠东,等. 喷雾热解法合成高性能球形钴蓝的研究[J]. 无机盐工业, 2006, 38(8): 32-34.
- [4] 胡国荣,曹雁冰,邓新荣,等. 结晶分解法合成超细钴蓝颜料[J].

- 涂料工业,2006,36(11):15-18.
- [5] 赵彦钊,程爱菊,王莉.熔盐法合成钴蓝颜料及其性能研究[J].中国陶瓷,2010,46(9):8-10.
- [6] 闫国杰,张金朝,春胜利,等.复合型钴蓝颜料的研究[J].硅酸盐通报,2000(3):17-20.
- [7] Liu Tongjun, Yang Dean, Di Lizhi. Influence of Ba^{2+} on the optical property of cobalt blue [J]. Materials & Design, 2007, 28: 341-344.
- [8] Diana Visinescu, Carmen Paraschiv, Adelina Ianculescu. The environmentally benign synthesis of nanosized $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ blue pigments [J]. Dyes and Pigments, 2010, 87: 125-131.
- [9] 卢希龙,余峰,曹春娥,等.耐酸陶瓷釉上钴蓝颜料的研究[J].中国陶瓷,2011,47(1):18-20.
- [10] 谷秀梅,王继红,陶瑛.混合着色的钴蓝灯泡玻璃的研制[J].玻璃,1997,24(5):1-4.
- [11] 高向阳.新编仪器分析[M].北京:科学出版社,2004:12-18.

2012年特种化学品需求将增长

未来全球特种化学品的需求还将继续增长,但同时也面临多种挑战。相关机构日前对此进行了分析。

据美国化工理事会(ACC)报告预测,2012年消费类产品和药品产量将继续保持良好的增涨势头,从而带动特种化学品需求增长。去年需求增长3.5%,今年全球特种化学品需求预计将以3.7%速度继续增长,未来两年特种化学品需求增长速度仍将高于大宗化学品。

IHS化学公司预测,2010~2015年,特种化学品市场整体来看将以约3.5%的年均增速增长,期间中国的年均增速达8%,美国、西欧和日本的年均增速约为1.8%。由于部分终端市场趋于成熟且竞争加剧,特种化学品生产商将继续面临低增长和低利润的窘境。

10年前,包括添加剂、颜料和个人护理用品等特种化学

品的毛利率还相当高,吸引了许多企业甚至许多大型化工公司积极投身其中。但近一年来,特种化学品行业的利润率已跌至历史低点。面对市场竞争加剧的压力,一些生产商正努力提高其市场份额,并积极扩大和开拓新的应用领域。同时,公司之间的并购活动也趋于活跃,如去年完成的大宗交易包括杜邦公司60亿美元收购丹尼斯科,苏威公司50亿美元收购罗地亚,及Ecolab公司80亿美元收购纳尔科。

弗若斯特沙利文公司的化学品和材料业务负责人指出,在特种化学品行业中,如个人护理及水处理化学品市场仍将强劲增长。在北美和欧洲,天然个人护理产品市场需求将加速增长,增速将保持在6%~8%或更高。在亚洲和新兴地区,随着经济快速发展,人们的健康意识不断提高,对个人护理和家庭护理用品需求也在快速增长,这些市场的增速将高达10%~15%。(中塑在线)



余姚市汇合塑化有限公司

www.hh53.com

余姚市汇合塑化有限公司创立于二〇〇五年,公司下辖两个生产基地,一个检测公司,是开发碳纤维复合材料等前瞻性产品的专业改性公司。公司二〇〇七年通过环评认证,通过ISO9001:2000管理体系认证,是中国塑料加工工业协会改性委员会常务理事单位,是宁波地区唯一的科研实验开发生产基地,是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会委员单位。

产品简介

碳纤维复合材料系列

CFRPA6、CFRPA66、
CFRPC、CFRPP、
CFRABS、CFRPOM等

产品优点

密度小、高强度、高模量、耐腐蚀、耐高温、导电、耐磨、收缩率小、线膨胀系数低、耐磨性、尺寸稳定性好。

产品用途

可代替部分有色金属材料,广泛用于航空、航天、汽车、纺织、机械、电器、体育用品等行业。

无卤阻燃聚丙烯

注塑级、挤出级

产品优点

无卤阻燃,可达到UL94V-0级,不粘膜、不析出,灼热丝温度可达960℃,热变形温度可达142℃。

产品用途

可完全代替阻燃ABS,部分代替增强ABS和PBT,可制作小家电外壳,电视机后盖,电容器外壳,插座、空调、冰箱等配件。

工厂电话: 0574-62501577

传真: 0574-62532511

联系人: 李志刚 18958321380

地址: 浙江余姚舜汇东路96号 邮编: 315400

销售部电话: 0574-62530511

传真: 0574-62530511

联系人: 赵明 13857497450