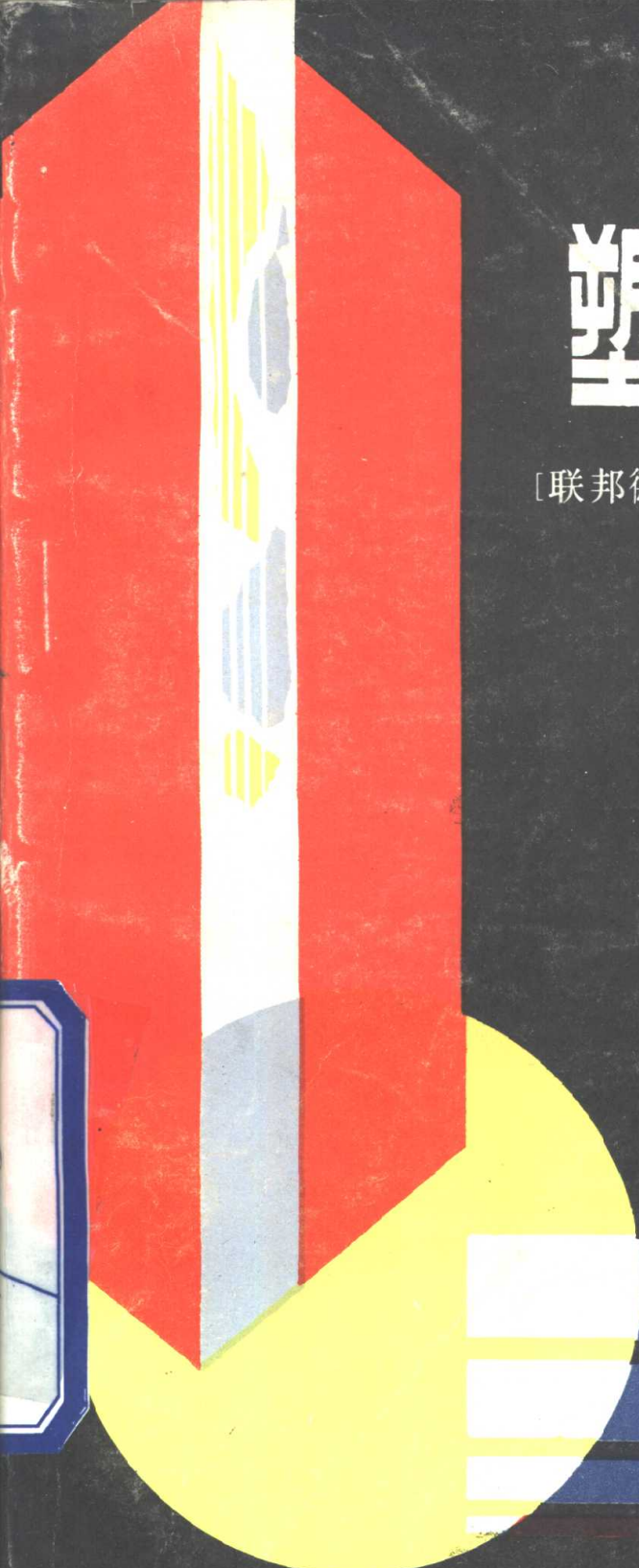




塑料着色

[联邦德国] G·马尔廷等著

金子林 王宝成译

于连城 梁中禹校

林治楷 审校

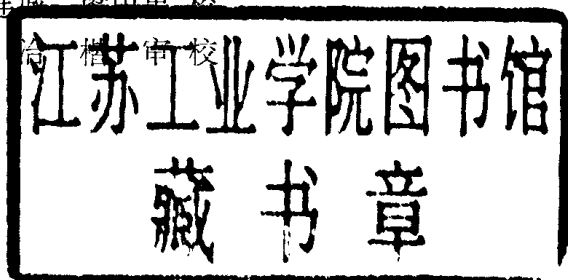
塑料着色

〔联邦德国〕 G·马尔廷等 著

金子林 王宝成 译

于连城 梁由重 校

林 玲 校



辽宁科学技术出版社

一九八五年·大连

塑料着色

Suliao zhuose

[联邦德国] G·马尔廷等著

金子林 王宝成 译

于连城 梁中禹 校

林治楷 审校

辽宁科学技术出版社出版 (大连版)

大连北海印刷公司印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 5 字数: 80,000

1985年12月第1版

1985年12月第1次印刷

责任编辑: 周广东

责任校对: 崔淑芹

封面设计: 李文章

印数: 1—4,000

统一书号: 15288·147 (委托出版) 定价: 1.30元

前 言

随着我国石油化学工业的高速发展, 聚氯乙烯、聚氨酯、聚烯烃塑料的生产数量越来越多, 塑料工业在国民经济中占有重要地位, 有广阔的发展前景, 它对发展工农业生产、改善城乡人民的物质生活有着十分重要和深远的意义。

塑料工业包括塑料原料的生产和塑料制品的成型加工这两大部分。塑料制品的成型又包括挤出成型、注塑成型等成型方法。这些成型方法又都涉及到着色, 因此, 可以说塑料着色是影响塑料制品质量的一个重要的生产环节。本书根据联邦德国高等工程学院论文集 (TECHNISCHE AKADEMIE WUPPER TAL Berichte) 《聚氯乙烯、聚氨酯、聚烯烃塑料着色》 (Das Färben Von Kunststoffen Polyvinylchlorid—Polyurethan—Polyolefin) 译出。这次出版将其书名改为《塑料着色》。

本书阐述了用有机颜料和无机颜料着色塑料的工艺, 介绍了着色剂的基本特性, 着色时所用各种设备的结构、原理, 以及颜料粉碎的基本理论、处理方法和工艺过程。指出了塑料着色对着色剂的要求, 如何选择着色剂, 以及着色剂对塑料性能的各种影响。

本书还详细叙述了各种有机颜料和无机颜料在塑料着色中使用的工艺性能、分子结构、合成机理, 以及不同的分子结构在塑料着色中产生的不同影响和应注意的问题。

本书还专门介绍有机颜料在聚氯乙烯、聚氨酯塑料着色中的应用和颜料预处理的优点，以及对塑料着色的各种性能检验方法。并涉及到无机颜料和有机颜料的混合颜料在塑料着色中的应用。

本书还介绍了制作着色样品的传统方法，并以库贝尔科——门科理论为基础，借助色度测量仪及计算机可简化和加快配方的计算方法。

本书虽以论文集形式编写，但各篇内容紧密相连，层次分明，条理清楚，通俗易懂，注重理论联系实际。

本书还附有具体的聚苯乙烯、聚乙烯、丙烯腈——丁二烯—苯乙烯（ABS）共聚物、聚氯乙烯塑料着色配方。

此书可供塑料工业的广大职工、管理干部、工程技术人员和有关专业人员以及该专业的高等院校、中等专业学校师生参考。

本书由大连工学院金子林、王宝成同志翻译；大连橡胶塑料机械研究所于连城同志、大连铁道学院梁中禹同志校；大连塑料研究所《塑料科技》编辑部林治楷同志审校。

林 治 楷

1984.10 于大连

目 录

一、聚氯乙烯和聚烯烃用有机和无机颜料进行着色的工艺问题·····	(1)
二、聚氯乙烯和聚烯烃着色时对颜料的要求·····	(34)
三、无机颜料·····	(48)
四、有机颜料·····	(55)
五、有机颜料在聚氯乙烯 (PVC) 和聚氨酯 (PUR) 着色中的应用·····	(76)
六、有机颜料在聚烯烃着色中的应用·····	(90)
七、无机颜料和无机/有机混合颜料在聚氯乙烯和聚氨酯中的应用·····	(103)
八、无机颜料和无机/有机混合颜料在聚烯烃中的应用·····	(111)
九、色度测量·····	(123)
十、塑料着色配方·····	(136)
1. 聚苯乙烯塑料着色配方·····	(136)
2. 聚乙烯塑料着色配方·····	(139)
3. 聚丙烯塑料着色配方·····	(142)
4. 丙烯腈—丁二烯—苯乙烯 (ABS) 共聚物着色配方·····	(145)
5. 聚氯乙烯塑料着色配方·····	(147)

一、聚氯乙烯和聚烯烃用有机和无机颜料进行着色的工艺问题

斯图加特大学塑料工艺研究所

学位工程师 G.Martin

关于塑料用有机和无机颜料着色时出现的工艺问题，只有熟悉所用着色剂的特点，才能游刃有余地给予解决。因此，本文首先叙述所用着色剂的基本特性和彼此联系，以及与塑料混合时必须重视的问题。而单一颜料或组合颜料的化学和物理特性将在后面的文章里加以叙述。根据着色剂的特性和塑料制品的质量要求，来确定着色用设备的结构和工作方式。以采用预混机制备塑料—着色剂混合料为起点，探讨在预混机中的粉碎和均化过程，目的是论述着色质量以及机器设计和运行参数的影响。

1. 颜料的湿润、粉碎和均化

1.1 颜料构造

按照DIN*55945的定义，着色剂是所有赋色材料的通称。按此标准，颜料实际上则是不溶解的有机或无机粉末，

* DIN系联邦德国工业标准的缩写。

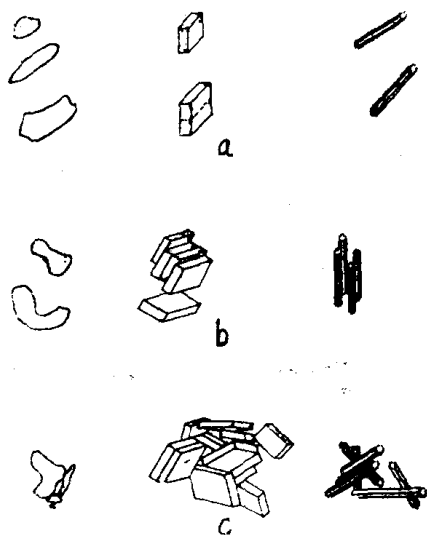
它们由下述结构单元构成：单晶微粒、聚集体和附聚物。

按照DIN53206，这些结构单元组合成颜料模型(图1)，其定义如下：

单晶微粒为颜料的最小结构单元，它是由理想的或实际的单晶体构成的；

聚集体为界面相邻的单晶微粒的组成物，其表面积则小于单晶微粒表面积之和。处理时尽量将颜料粉碎成聚集体的大小；

附聚物为非聚结生成的，例如在相邻的单晶微粒或聚集体的边角上或二者共同形成的组成物，其表面积近似等于各表面积之和。



(a) 单晶微粒； (b) 聚集体； (c) 附聚物。

图1 颜料结构单元

由颜料模型构造可见，总是存在不同大小的微粒。所以

说颜料的单个微粒大小是没有意义的，应由微粒大小的分布来表明不同大小微粒的数目。

1.2 颜料分散状态对着色效果的影响

颜料颗粒的大小对着色效果具有决定性意义，只有将颜料颗粒粉碎成聚集体大小时，才能提高着色强度、色调、光泽、覆盖力和上釉特性。颜料分散得不充分时（参照1.3节），达不到充分的着色效果；而聚集体的破坏会导致色调偏移。

预混机仅具有有限的分散能力，因此安排了颜料精整工序，以提供具有初分散形式的颜料。例如：颜料的碾碎、颜料浓缩和颜料制作就是这种精整工作。将分离工作过程中精整好的颜料置入基料（需要着色的塑料或与之相配的粘合剂）中，颜料可精整成单色或多色粉、粒或糊状料，因此能着色难以调制的色调。

精整颜料除具有着色剂分散的工艺优点外，还可以自动混合少量颜料和进行无尘连续生产。

分散性差的颜料（硬颜料）必须进行初分散，否则在预混机中以可提供的运行时间和充分的剪应力也不能获得充分的色强，而精整后的颜料能直接使用（图2）^[1]。容易分散的颜料，通常不需要精整。

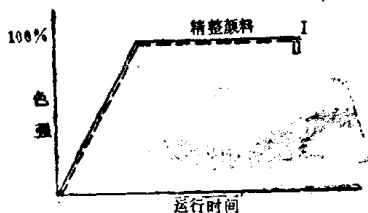
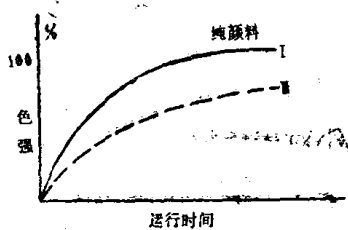
1.3 颜料分散

基于上述理由，塑料着色时必须使颜料分散，其并列的或顺序的流程如下：

附聚物的湿润和形成新的聚集体；

将附聚物粉碎成聚集体大小；

尚未粉碎的附聚物和聚集体在熔体中的分散。



I 分散性好的颜料

II 分散性差的颜料

图2 纯颜料和精整颜料的色强变化

下面着重讨论这些过程。重要的是每一过程要充分进行，因为过早中断总会降低着色质量和着色能力。

有些情况能够确定，由于部分分散而降低预混机的费用比过多耗费颜料更为经济，但此时应考虑可能产生的色调偏移。

1.3.1 湿润

纯颜料着色时须先将附聚物湿润，然后才能粉碎（见1.3.2节）。附聚物粉碎时又形成新的需要湿润的界面，而且塑料湿润时渗入附聚物的缝隙和小孔中能减弱附聚力，湿润的结果能进一步粉碎能力。

上述关系中重要的影响因素是湿润速度，即湿润一定界面所必需的时间。颜料—塑料体系一经确定，就仅由熔体粘

度决定：低粘度产生高的湿润速率。还要懂得，观察湿润过程时应将塑料—颜料体系作为整体考虑；只考虑颜料，难以湿润；只考虑塑料，湿润很差，则是不充分的。

1.3.2 粉 碎

粉碎固体微粒时，可能出现的应力形式可按照Rumpf^[2]分类如下：

- (a) 两平面间的应力（压应力）；
- (b) 彼此靠近的自由运动的微粒间应力（冲击应力）；
- (c) 通过周围介质时的应力。

在我们遇到的情况下，出现(b)、(c)项应力 制备预混料，即颜料滚撞成粒时出现(b)项应力；辊压机或捏合机中处理时，通过粘性介质剪切作用出现(c)项应力。

这里没有较深入地研究预混机中的冲击粉碎。影响因素有物料之间或物料与筒壁之间的冲击强度和冲击次数。人们很难想象在预混机中特别是在高速混合机中的冲击应力会那般强烈，致使敏感的聚集体被粉碎而产生不希望出现的色调偏移。

Raasch^[3]从理论上和Krekel^[4]从实验上研究了通过周围介质时的应力。Raasch证实，剪切流中的微粒尽管彼此十分靠近，却总是避开而不接触，因此只能由周围流体所传递的剪切力克服粘连微粒的粘附力和键合力。

按照此项研究，处于平面剪切流（例如一个固定；另一个以速度V运动的两平板之间）中的球状微粒以角速度

$$\omega = \frac{\dot{\gamma}}{2}$$

旋转。式中 $\dot{\gamma}$ 〔秒⁻¹〕为剪切速率。在微粒表面受剪应力 τ_w

(图3) 的作用下, 其分布为

$$\tau_w = 2.5\tau_f \cos 2\varphi \cos \theta$$

式中 τ_f 〔公斤/厘米²〕为流体中的剪应力; φ, θ 〔度〕为空间角。重要的是 τ_w 在整个微粒表面上不具有相等值, 而是呈现极大和极小值, 且因旋转而使微粒处于变应力状态。微粒内部处于纯剪应力状态, 故

$$\tau_T = 2.5\tau_f$$

作用在粉碎微粒上的剪应力大小与所处的熔体粘度以及速度梯度有关。

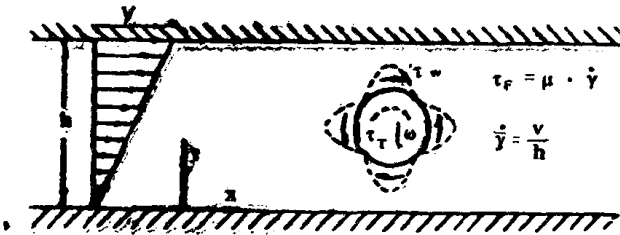


图3 平面剪切流中的球状微粒

正如剪应力一样, 在微粒表面上的压强也是非恒定的, 其分布为

$$p = -2.5\mu\dot{\gamma} \sin^2 \varphi \cos^2 \theta$$

式中 μ 〔达因·秒/厘米²〕为粘度。因此, 局部低压且剪应力较小。观察与计算证实, 处于压力和高粘性介质中的粉碎过程较无压工作方式来得强烈。当 $P_c - P_0 \leq 2.5\mu\dot{\gamma}$ 时, 压微粒表面上产生的局部低压, P_c 〔千克力/厘米²〕为混合室内的压力, P_0 〔千克力/厘米²〕为蒸汽压。

颜料附聚物在塑料熔体中承载时具有下述关系(图4): 受临界剪应力时粉碎作用明显, 它随着在剪应力场中的停留

时间的加长而增强。在剪应力场中的停留时间须有最低限度值。

凭借图 5 可以讨论预混机中影响剪应力大小的因素。首先将熔体简化为牛顿流体。运行温度参数和转数的影响如下：粘度随温度升高而减小。为获得最大的剪应力，推荐在稍超过熔点的温度下工作；随转数升高，虽然剪切速率增大，在剪切场中的停留时间却减少。合适的方法是在选择转数、螺槽深度和停留时间时进行协调及平衡。

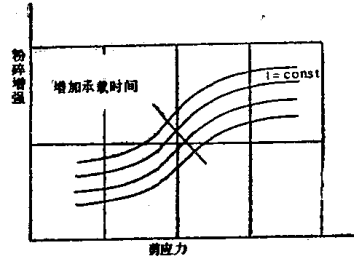


图 4 微粒粉碎型图

塑料熔体为粘滞物质，即其粘度同温度和剪应力或剪切速率有关，图 5 右下角指出这种关系。图中表示螺杆工作模型中的剪应力，适用于牛顿流体， $\tau = \mu \dot{\gamma}$ ，式中 μ 为粘度， $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。螺杆运转中（无回流）有

$$\tau = 1.54 \mu \pi D n / h$$

式中 D 为筒径， n 为螺杆转数， h 为螺槽深度。

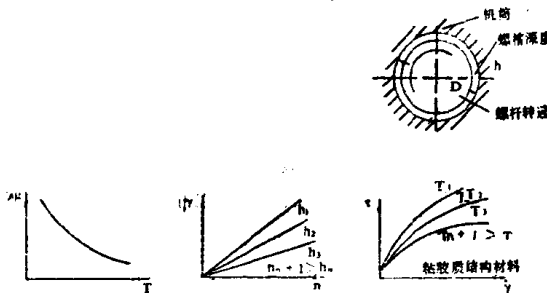


图 5 附聚物粉碎时剪应力和运行参数的影响

1.3.3 分散

分散或混合时，湿润和粉碎的颜料平均分布到需要着色的塑料中。人们希望，分散后从统计学角度上看着色剂应平均分布于整个需要着色的容积内，若在不同位置取出很小的容积单元，应有等量的着色剂或相等的色度。

塑料着色时分散过程通常分为两步：第一步，制备预混料，即在预混机里将一定量的塑料和相应的颜料粉末互相混合，物料必须松散且在输送过程中不得中断混料；第二步，在塑料加工设备对初混料进行最后分散。

在塑料熔体中进行最后分散时，依据预混料呈粉状、或粒状或糊状的不同，可确定分散所需行程的不同处理难度。

可将预混料分为三级（处理难度）：

1. 塑料粉末与颜料粉末或与精整的颜料粉末初混，熔态分散时经过的行程极短；

2. 塑料粒子与颜料粉末或与颜料膏初混，颜料总是分布在粒子表面上，且仅在每一个颗粒的容积上分布；

3. 塑料粒子与精整的粒状颜料初混，按照颜料在精整中的浓缩程度，须使每个塑料颗粒上分布有10至50个自然色粒核*，个别情况下至100个自然色粒核。

在熔融塑料中最终分散着色剂是借助于流动过程进行的，可以忽略扩散过程。

观察高粘性介质中的混合过程可看到，由于雷诺数低不会出现紊流，而总是处于层流之中。雷诺数 R_e 表示惯性力与粘滞力的比值。 $R_e \approx 2000$ 时发生由层流到紊流的变化。塑料

* 自然色粒核系高聚物颗粒。

熔体的雷诺数极小， $R_e \approx 1$ 。由于混合时仅涉及到物质层或物质粒子的相对运动，因此运动时的温度不起作用，低温才会增加加工费用。

在预混机中我们要有目的区分具有内混效应或横混的窄范围混合与具有外混效应或纵混的宽范围混合。

纵混时熔体中的单个粒子经过较长距离发生位置交换，此时宏观流动过程起作用。由于螺杆螺距上速度不同，单个粒子相对其余物料经过较长距离移动。这种宏观仿流动可作为预混机的特征，因此单螺杆挤出机具有比双螺杆挤出机较好的纵混能力。除纵混能力外，还可将机器的自精整作为判别依据。具有小封闭空间的双螺杆挤出机的自精整作用也远小于单螺杆挤出机。

根据预混机上混合时所经过的行程长度（与上面比较提出的级别），或多或少总是具有一定的纵混效应。只有纵混效应才能消除预混料的浓度差异。要注意的是均衡只能在波动时间短时发生。若机器运转时间很长而波动呈周期性时，则均衡是不可能的。

可将总剪切变形作为内混效应的特性参数⁽⁶⁾，它是剪切速率与剪切时间的乘积，是所谓涂抹厚度的倒数。图6左侧说明涂抹厚度：处于固定和运动平面间或在 Couette 系统中的黑色和白色流体，由于两分界层速度不同而使流体单元变形，我们把剪切后黑层和白层的厚度称为涂抹厚度，它是着色质量的量度。

若以剪切变形表示混合质量如何，则应考虑统计的初始分布和混合过程时的重新分布。混入料量差别越大和赋色料量的比例越小，则达到相等涂抹厚度所必需的剪切作用就越

大。图6右侧表示混合过程时的重新分布：在初始分布相同时，置入物（例如Couette系统中的挡板^[6]或螺杆挤出机中的凸块和隔板，见3.1节）能隔断流线并使矫正流向后重新分布的流体单元处于有利剪切的位置。可以给出最佳的分散剪切比^[6]。

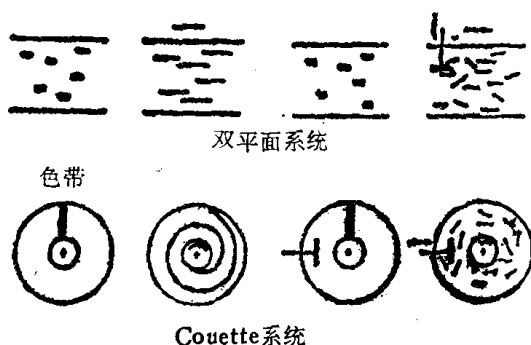


图6 有无重叠干扰流时的剪切混合模型

精整颜料比相混的塑料通常具有较高的粘度。图7指出颜料容积浓度对粘度的影响，在容积浓度坐标轴的上方为充满与未充满颜料（此处为碳黑）物料的粘度比值。随着浓度的增加，粘度增大^[7]。若两种粘度不等的物料混合，则必须有剪应力使粘稠的物料变形。实践证明，塑料熔融后为使精整颜料变形所需的剪应力一般是够用的。

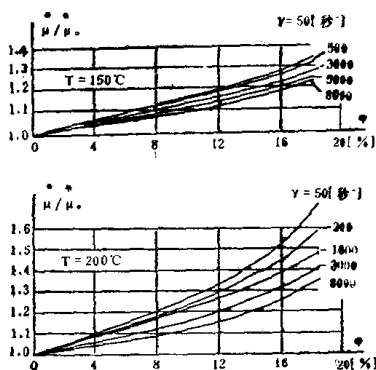


图7 碳黑—塑性聚乙烯混合时相对粘度随容积浓度变化的关系

2. 为预混机制备初混料

2.1 初混过程

预混机只能在较短的行程上分散物料，故颜料和添加料的初混是必不可少的。

若使用初分散颜料则在初混机中混合，一般是没有问题的，相反，若纯颜料与增塑剂、稳定剂、润滑剂和填充剂一起使用，则需加强混合作用。

常将初混机和预混机作为一个部分，对初混质量要求视预混机的分散能力而定。

若放弃初分散，在预混机的填料口上需要准确配料，这不是指每小时，而是指每分每秒控制配料精度。配料精度标准依赖预混机的可消除浓度差异的纵混能力。

2.2 混合型式

大多混合型式分为低速混合机混合、高速混合机混合以及捏合机和混合辊压机混合。

已大量出现的特殊混合型式，填补了混合型式的空白。因此从工艺上讲，对一种物料的混合，可采用多种混合机。

2.2.1 低速混合机

2.2.1.1 重力混合机

重力混合机结构十分简单（图8），容器绕轴转动，物料靠重力而互相滚压。由于物料相对速度小，则混合进行得很平稳，它只能混合松散物料且混合时间很长。

2.2.1.2 搅拌混合机

把通常转速低于10米/秒的混合器称为搅拌混合机。混合