

吴立峰 乔辉 等编著

颜料在塑料着色中的应用和测试



Chemical Industry Press



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

颜料在塑料着色中的 应用和测试

吴立峰 乔 辉 等编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

颜料在塑料着色中的应用和测试/吴立峰, 乔辉等编著.

北京: 化学工业出版社, 2005. 8

ISBN 7-5025-7643-6

I. 颜… II. ① 吴… ② 乔… III. 颜料-应用-塑料着色 IV. TQ320.67

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 103743 号

颜料在塑料着色中的应用和测试

吴立峰 乔 辉 等编著

责任编辑: 白艳云 王向民

责任校对: 王素芹

封面设计: 潘 虹

*

化 学 工 业 出 版 社
材料科学与工程出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9¼ 字数 213 千字

2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7643-6

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

京化广临字 2005—26 号

前 言

自 1975 年开始涉入塑料色母粒行业以来，深感颜料对塑料着色重要性。同时，国内对颜料在塑料着色中的要求及其标准缺乏认识而深感忧虑。为此，笔者自 1997 年以来曾多次在行业年会上呼吁。从业的责任感和颜料在塑料着色中日益突显的重要性，促使作者查阅相关的国内外资料，编写了《颜料在塑料着色中的应用和测试》一书，以期对业内人员在颜料的选择及应用方面有所帮助。

本书作者为吴立峰、乔辉、孔志平、张莉、罗磊。该书在编写过程中，得到了业内多方面支持。在此感谢赵庆轩先生提供的宝贵资料及建议；感谢黄志明、何晓峰、赵晓龙、杨德章、王显敏、于宏江、程海虹等提供的帮助；感谢姜杰、王文强、朱明、陈信华、王仲文、韩树强、左瑞清等的宝贵建议。

希望本书的出版对颜料在塑料中的应用技术进步有所促进，并能引起业内人士重视。鉴于编写时间仓促，搜集资料困难，加之作者水平有限，未能详尽之处，敬请不吝指正。

吴立峰

2005 年 8 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
第二节 色母粒的市场需求状况	3
第三节 最新技术发展动向	9
一、颜料	9
二、分散剂	11
三、载体	12
四、设备	12
第二章 塑料中颜料的基础知识	13
第一节 颜色的基本概念	13
一、颜色的三属性	13
二、着色塑料的光学现象	14
第二节 颜色及其表示方法	16
一、物体及其物质结构对光的作用	16
二、色差	25
第三节 国内外颜(染)料测试数据	34
一、国内颜(染)料测试数据	34
二、国外颜(染)料测试数据	54
第三章 颜料形态学——分散、粒径与性能	89
第一节 粒子类型和光学特性及性能	89
一、颜料粒子类型与性能	89
二、炭黑粒子类型与性能	95
三、二氧化钛粒径大小与性能	97
第二节 粒径大小与分布的测定	99
一、粒度分布	99

二、相差显微镜	101
三、电镜	102
第三节 颜料在塑料中分散状态的评价方法	104
一、压片法	104
二、吹膜法	104
三、炭黑在塑料中分散测定及评价	105
四、聚乙烯管材和管件中炭黑分散的测定方法	107
五、压力升法细度测定—— DF 值	112
第四节 各种颜料的粒径和粒度分布曲线	117
第四章 颜料对热氧老化、耐光牢度和耐候性的影响	124
第一节 颜料的结构与耐光牢度、耐候性的关系	124
第二节 颜料浓度与耐光牢度、耐候性的关系	131
第三节 塑料的类型对耐光牢度、耐候性的影响	134
第四节 助剂与颜料热氧老化和耐候性的关系	136
一、颜料对塑料热氧老化的影响	136
二、颜料和抗氧剂的匹配	140
三、颜料和光稳定剂的匹配	144
第五节 颜料的耐光牢度和耐候性的测试方法	147
一、耐光牢度	147
二、耐候性	148
三、耐光牢度、耐候性测试样板和方法	149
四、其他应考虑的因素	151
第六节 颜料主要品种的耐光牢度、耐候性数据	155
第五章 颜料在塑料中的热稳定性	173
第一节 颜料在塑料中热稳定性测试	173
一、颜料干粉的热稳定性测定	173
二、颜料在塑料中热稳定性测试方法	180
第二节 影响颜料在塑料中热稳定性的因素	182
一、树脂性能	182
二、颜料浓度的影响	183

三、加工参数	187
第三节 颜料的分子结构与耐热性	190
一、提高颜料分子量	190
二、分子中进行稠合	191
三、分子中引入卤素原子	193
四、分子中引入金属原子	193
第四节 国外颜(染)料在塑料中耐热性曲线 Clariant 系列 (在 HDPE 中)	194
第六章 颜料对着色塑料成型收缩的影响	219
第一节 颜料的化学结构对成型收缩的影响	220
第二节 颜料的晶形、大小对成型收缩的影响	222
第三节 树脂结构的颜料对成型收缩的影响	223
第四节 着色塑料成型收缩测试方法	225
一、试片的制作	225
二、成型收缩率的计算	226
三、颜料的低收缩处理	227
第七章 颜料的耐迁移性、化学稳定性及毒性	228
第一节 颜料的化学结构与耐迁移性和耐溶剂性的关系	228
一、增加颜料的分子量	228
二、降低有机颜料在应用介质中的溶解度	229
三、生成金属盐或络合物	230
第二节 耐迁移性、耐酸性、耐碱性的测试方法	231
第三节 化学稳定性	234
第四节 毒性	236
一、国际标准试验方法	237
二、国外对颜料毒性的要求	240
第八章 颜料对着色塑料体系的流变行为和力学性能的影响	244
第一节 颜料对着色塑料加工性能的影响	244
一、转矩流变仪	244

二、测试实例	248
第二节 色母粒的熔体流动指数	256
第三节 颜料对聚丙烯流变性能的影响	260
第四节 颜料对塑料力学性能的影响	265
附录一 塑料着色加工中的问题及解决方法	272
附录二 国外部分颜料索引表	277
参考文献	285

第一章 绪 论

第一节 概 述

色母粒 (color masterbatch) 是指颜料按 20%~80% 比例经研磨或双螺杆挤出均匀地分散到树脂中而制得的颜色颗粒, 美国称之为颜料浓缩物 (pigment concentration) 或颜料制备物 (pigment preparation)。它具有着色效果优越、便于自动计量和运输、节约能源、无粉尘、无污染等优点, 在塑料等材料的着色中应用普遍。

塑料制品采用色母粒着色最早于 20 世纪 50 年代问世于美国, 60 年代在欧美塑料厂得到广泛应用, 70 年代, 它的年增长率已达 25%~30%。我国于 20 世纪 70 年代中旬在长沙、北京、上海等地开始研制并投入小批量生产。80 年代, 随着我国改革开放、经济的全面发展, 塑料制品的产量也急剧上升, 花色品种及质量有了大幅度的提高, 随之对塑料制品的着色也有了较高的要求, 一些中、高档塑料制品也逐渐采用色母粒着色。我国“九五”发展规划中相关的产业政策是以石化工业为“突破口”来带动全行业的结构调整。目前, 国内人年均耗塑料量为 7.5kg, 远低于世界人均值 23kg。因此国内石化市场尚属开发阶段。如果国内人均值达日本 94kg 的水平, 则国内需求量与目前全球总需量相当, 因此其发展潜力巨大。

石化工业的发展使塑料加工业获得了突飞猛进的发展, 塑料产品产量大幅度增加, 质量和档次不断提高, 新品种不断涌现, 塑料制品工业在努力满足日用消费品市场需要的同时, 为农业、

包装业、建筑与装饰业、汽车、机械、家电、邮电等工业发展做出了积极贡献。

因此与塑料加工业密不可分的色母粒需求量潜力不可轻视。由于我国市场的巨大潜力，以及过去 10 多年经济的快速成长，为色母粒市场的发展带来契机，1994~2002 年市场平均成长率高达 24% 左右，2003~2005 年，市场将继续保持在 20% 的年平均成长率。

目前，我国色母粒生产企业有 400 家之多，主要分布在广东、浙江、江苏、山东、北京、上海、湖南、河北和天津等省市，它们分属于各个工业系统，其中年生产能力在 1000t 以上的企业有 50 多家，遍布全国各地。而全国色母粒的总需求量不到 12 万吨/年，生产能力严重过剩，导致国内色母粒行业普遍开工不足，市场竞争十分激烈。而这些众多的色母粒厂家中，质量上乘的不多，且中小企业和个体企业占有很大比例。生产能力严重过剩，除新建生产装置增速过快，产品订单不足等因素外；其中重要因素是国产色母粒产品结构单一，品种不全，通用型产品占很大比重，而高浓度和超高浓度、多功能性色母粒及细旦纤维用色母粒所占比重较少。反观色母粒技术水平较高的国家，颜料、分散剂等原材料品种齐全，已形成了系列化和专业化产品结构。

虽然国内对色母粒的研究开发已有 20 多年的历史，但由于相关原材料、技术水平等与国外存在着差距，所以进展缓慢，与快速发展的塑料加工业、化纤、电缆业，尤其是建筑材料、工程塑料、细旦纤维行业极不适应。产品品种结构单一，开发新产品的技术力量相对薄弱，致使色母粒在低档次水平上无序竞争。一些外资企业看好国内高档色母粒产品的潜在市场，相继在上海、广东等地以独资或合资的形式建厂，如美国 Polyone、日本 DIC 等公司。我国色母粒工业可用一句话概括：发展快、差距小、前景广。色母粒在国外发展只不过几十年的历史，中国改革开放使

中国色母粒工业一起步就紧跟世界发展潮流。中国全套引进世界先进生产设备和生产技术，进口质量优异的颜料和分散剂，可以生产世界一流水平的色母粒。因此可以说中国色母粒工业水平与世界水平差距不大。然而中国与外国色母粒工业不同，国外色母粒工业由极少数的几个跨国公司垄断生产，而中国色母粒发展还处于计划经济向市场经济过渡阶段。现我国色母粒生产分属于几个行业，如：塑料制品行业（上海、无锡），塑料树脂生产商（北京、辽阳），纤维生产行业，因此没有形成中坚力量。相反由于中国知识产权保护不力，市场竞争规则不齐全，导致色母粒生产厂家如雨后春笋般的诞生，质量参差不齐，给人们造成中国色母粒整体水平不高的错觉。众多厂家参与市场竞争，导致色母粒价格不断振荡向下，以至于投资中国的国外公司也不得不参与色母粒价格大战。随着色母粒行业竞争加剧，中国色母粒工业被迫进入调整，其必将按照世界发展规律运行。

色母粒行业的发展，使得色母粒花色品种由原来简单着色向复杂化、功能化方向发展。现在，各种专用色母粒及功能色母粒，如纤维色母粒、高速电缆色母粒、涂膜色母粒、渔网色母粒、阻燃色母粒、抗静电色母粒、防雾滴色母粒、长寿色母粒、仿瓷仿大理石色母粒、纳米抗菌色母粒等相继在我国面世。同时，色母粒的生产、应用技术也日臻完善。

第二节 色母粒的市场需求状况

客户对色母粒的需求主要根据树脂、加工方法及最终用途的不同而变化。就美国而言，聚烯烃用色母粒占市场需求的 2/3 以上；PVC 用色母粒的需求量呈上升趋势；PET 是一个规模小但发展速度快的树脂，因为受环保限制，PET 纤维越来越倾向于使用色母粒进行纺前着色。色母粒在各种树脂领域的消费构成见表 1-1。

表 1-1 色母粒在各种树脂领域的消费构成

树 脂	消费构成/%	树 脂	消费构成/%
LDPE	25	Nylon	6
HDPE	22	PET	4
PP	19	PVC	3
ABS	13	EVA	2
PS	6		

由于色母粒越来越受客户的欢迎，预计美国色母粒产量增长速度会高于塑料工业。工程塑料用色母粒的利润将会大于其他树脂用色母粒的利润，这是因为工程塑料要求色母粒耐温高、技术含量高，因而附加值也大。

从长远发展来看，我国塑料工业在“十五”期间将得到飞速发展，到 2005 年，我国塑料制品总量将超过 1200 万吨，需色母粒 15 万~24 万吨。色母粒新产品的开发和生产已成为塑料加工业最活跃的领域之一，尤其是在建筑材料、工程塑料和塑料薄膜等行业具有巨大的市场潜力。在今后的几年中色母粒在下列塑料制品中的应用将有较大幅度增长。

(1) 用于包装材料 PP、PS、ABS 的色母粒将保持首位增长
塑料包装材料代替传统纸张和玻璃近年有长足的进步。人们生活节奏加快，一次性餐具又使包装业有了新的增长点。PP、PS、ABS 包装材料上用色母粒将剧增。

(2) 汽车用色母粒有大的需求 据美国底特律全球性咨询公司 BRG Townsend 公司预测，我国汽车用塑料市场几乎每年都会成长 10%，将从 2000 年的 32.67 万吨，10 年后成长到 81 万吨。我国政府在“十五”规划中指出到 2005 年我国汽车产量将达到 320 万辆，每年私家轿车的成长速率预计为 12.7%。各大原材料供货商目前正互相联合共同发展业务，随着与汽车行业密切相关的配套车用塑料制件的消费量随之增加，将带动色母粒行

业的需求，因此预期用于汽车行业的色母粒需求量也将随之上升。

(3) 电缆用色母粒有较大的需求量 近年来，我国投入巨资进行农村和城市电网的改造，电力建设的重点将从电站建设转向电网的建设，改造和优化电源结构。此外，我国将同时加快城网改造以促进电力消费。再加上架空电缆的需求量，也将带动色母粒产业的迅速发展。我国加入世界贸易组织后，电信市场向世界开放，我国的数据通信市场将迅速发展，未来前景广阔。预测 2005 年我国数据用户将超过 5000 万户，到 2010 年将超过 2.8 亿户。

(4) 丙纶纤维用色母粒仍将有所增长 丙纶原液着色目前还是丙纶染色惟一途径，丙纶广泛应用于地毯等家用装饰材料。美国年产地毯 13 亿平方米，人均 5 平方米。我国才 4500 万平方米，人均仅 0.05 平方米。由此可见，我国地毯业有很大发展，其色母粒需求也将随之增长。

(5) 建筑材料对色母粒的需求也将增长 近年来，建筑用塑料发展很快，塑料建材已有一定的生产规模。合成树脂为原料的各种塑料膜、片、板材、管材、框架、异型材等制品将会有更大的市场需求。在我国禁用镀锌管后，建筑给水用塑料管将很有竞争优势。预计到 2005 年我国城乡室内外给排水管铺设需求量就达 30 万吨。其中聚乙烯管材约 14 万吨，燃气管网聚乙烯管材需求量也达 4 万吨，近年来，有近 7000hm² 的建筑使用 PVC 排水管，大量的镀锌水管被塑料管所取代。塑料管材在节能和应用上具有明显的优势，尤其保温性能普遍较好。而且塑料管材生产耗能仅为镀锌管的 20%。聚烯烃等塑料管材，在“西气东输”管线、燃气管网、建筑室内外给排水、污水处理、节水、排污等广阔领域中替代钢管，具有耐热、耐老化、机械强度高，耐环境应力开裂性、抗蠕变性能好、韧性刚度适当等诸多优点，与钢管相

比，成本可降低 12% 左右，使用寿命可达 50 年（钢管一般为 20 年），而且维护费用低。此外电线电缆光缆的护套管每年聚乙烯管用量就达 4 万吨，配套的硅芯管用量要超过 2 万吨。建筑材料包括 PVC 塑料型材和 PE、PP 管材。据统计，2000 年我国 PVC 型材产量约为 300 万吨。消耗色母粒 3 万吨。到 2005 年，各种塑料管材的需求量将达到 380 万吨左右，需色母粒 4 万吨。

（6）今后用于家电产品、铁路和公路建设的工程塑料将大幅上升“十五”期间，我国工程塑料行业将保持 10%~15% 的增长速度。到 2005 年，我国五大通用工程塑料和 ABS 的需求量将分别达到 62 万吨和 160 万吨，需用色母粒 4 万吨。

（7）薄膜是塑料制品的最大市场 2000 年农膜和包装膜占塑料制品总量的 50%，约 450 万吨，其中农膜为 200 万吨，包装膜为 250 万吨。今后，薄膜的需求量将达到 600 万吨，约需求色母粒 3 万吨。

下面是我们最近对国内 250 多家色母粒厂调研情况总结，表 1-2 为国内色母粒厂家产品统计，表 1-3 为国内色母粒厂家产品分类统计。

表 1-2 国内色母粒厂家产品统计

地 区	小型厂		大型厂		总产量/(t/a)
	产量/(t/a)	厂家数目	产量/(t/a)	厂家数目	
广东	6950	18	84300	21	91250
江苏	19180	42	15200	8	34380
上海	4550	16	23100	8	27650
山东	17900	32	7800	4	25700
浙江	9800	30	7800	4	17600
广西	400	1	9000	1	9400
河北	4200	10	1200	1	5400
福建	2870	7	2000	1	4870
北京	1600	3	2600	2	4200
辽宁	3820	9			3820

续表

地 区	小型厂		大型厂		总产量/(t/a)
	产量/(t/a)	厂家数目	产量/(t/a)	厂家数目	
河南	2870	7			2870
天津	1700	5	1000	1	2700
湖南	2450	4			2450
甘肃	1500	3			1500
贵州			1500	1	1500
安徽	1400	3			1400
湖北	1000	1			1000
陕西			1000	1	1000
山西	800	2			800
四川	800	2			800
云南	450	2			450
新疆	350	1			350

表 1-3 国内色母粒厂家产品分类统计

项 目	总产量/(t/a)	种 类			
		黑	白	彩色	其他
小型厂(198)	84590	24280	40620	14710	5080
大型厂(53)	156500	60400	67100	18200	10800
总计(251)	241090	84680	107720	32910	15880

国外色母粒市场主要集中在西欧、北美和日本，生产色母粒的企业多是跨国公司或世界 500 强企业，如美国 Polyone、德国 BASF、瑞士 Clariant（科莱恩）、瑞士 Ciba（汽巴精化）等公司，年产量在 100 万吨以上，其中西欧占 50% 以上。世界色母粒市场体系是垄断经营，色母生产集中在几十个超级大公司。例如垄断世界炭黑生产的超级大公司卡博特也垄断了世界上 30% 黑色母的生产；科莱恩公司、普立万公司等垄断世界上大部分色母粒的生产和销售。

图 1-1~图 1-5 为全球塑料着色方法的比例、全球色母粒的总值与种类比例、全球色母粒需求量、1983~2005 年全球塑料需求量（地域）、1983~2005 年全球塑料需求量（产品类型）。

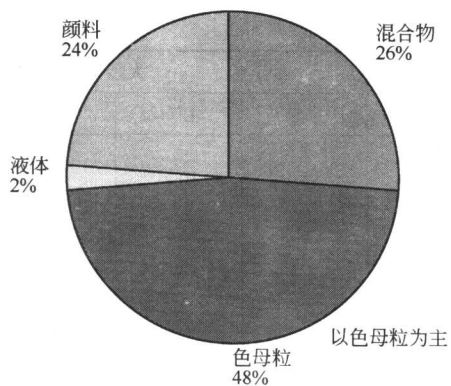


图 1-1 全球塑料着色方法的比例

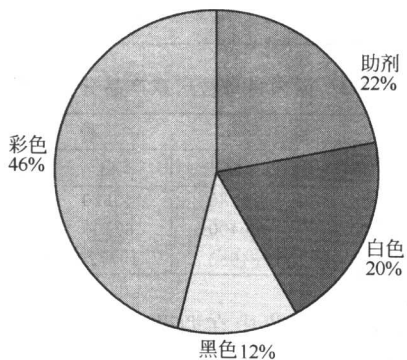


图 1-2 全球色母粒的总值与种类比例

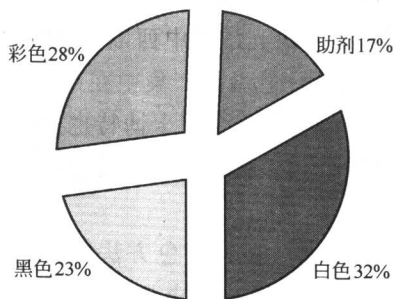


图 1-3 全球色母粒需求量

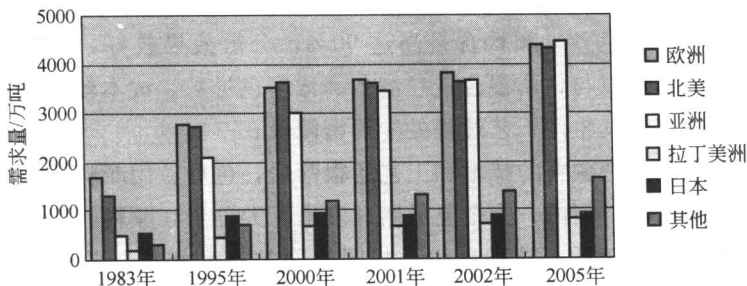


图 1-4 1983~2005 年全球塑料需求量 (地域)

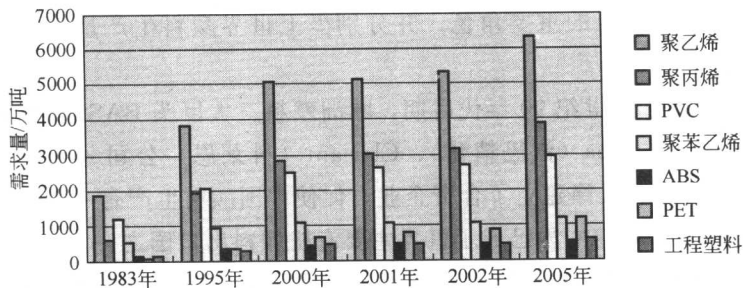


图 1-5 1983~2005 年全球塑料需求量 (产品类型)

第三节 最新技术发展动向

色母粒技术的开发方向始终致力于颜料、分散剂和载体相互兼容，以提高颜料的分散性，进而提高色母粒中颜料的含量。下面从颜料、分散剂和载体等方面介绍色母粒的最新技术进展。

一、颜料

色母粒越来越向颜料高浓度化方向发展，色母粒中颜料含量越高，颜料越难分散，所以对颜料的要求越高。高浓度色母粒用颜料的 80% 市场份额被国外跨国公司垄断，这些颜料在出厂前都经过预处理，并添加分散剂，可用于制备高浓度色母粒。