

ОКРАШИВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т. В. КАЛИНСКАЯ
С. Г. ДОБРОНЕВСКАЯ
Э. А. АВРУТИНА



Т. В. КАЛИНСКАЯ
С. Г. ДОБРОНЕВСКАЯ
Э. А. АВРУТИНА

ОКРАШИВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



ЛЕНИНГРАД
«ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1985

6П7.55

К172

УДК 678.029.86

Калинская Т. В., Доброневская С. Г., Аврутина Э. А.

Окрашивание полимерных материалов.— Л.: Химия, 1985.— 184 с., ил.

Приведены сведения о свойствах неорганических и органических пигментов, требованиях, предъявляемых к пигментам для окрашивания полимерных материалов в массу. Рассмотрено получение выпускных форм пигментов, дана характеристика оборудования для их получения. Описаны методы окрашивания пленок, волокон, литьевых изделий различного назначения.

Предназначена инженерно-техническим и научным работникам промышленности пластмасс, лакокрасочной промышленности и других смежных отраслей. Полезна студентам вузов.

Библиогр. 108 назв. Ил. 112. Табл. 17.

Рецензенты: докт. техн. наук Э. Л. Калинин,
канд. техн. наук Т. В. Парамонкова.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Основные сведения о диспергировании пигментов	7
Физико-химические основы агрегирования и диспергирования пигментных частиц	7
Поверхностная энергия	7
Агрегирование пигментных частиц	8
Диспергирование агрегатов частиц	9
Смачивание поверхности пигментов	9
Пористая структура пигментов	12
Способы улучшения диспергируемости пигментов	13
Модифицирование поверхности пигментов	14
Выпускные формы пигментов	15
Классификация красящих веществ	16
Глава 2. Физико-технические свойства пигментов и окрашенных систем. Методы контроля	17
Свойства пигментов	17
Цвет и белизна	18
Плотность	24
Насыпной объем	25
Удельная поверхность	26
Дисперсный состав	29
Химическая стойкость	37
Светостойкость	38
Атмосферостойкость	39
Термостойкость	40
Миграционная стойкость	41
Маслостойкость	41
Красящая способность	42
Укрывистость	44
Диспергируемость пигментов в полимере	45
Качество смешения	46
Способность к диспергированию	48
Методы оценки свойств окрашенных полимеров	50
Определение степени диспергирования пигмента в полимерном материале	51
Определение других свойств окрашенного полимерного материала	57
Глава 3. Характеристика пигментов, применяемых для окрашивания полимерных материалов	59
Неорганические пигменты	60
Белые пигменты	60
Диоксид титана	60
Оксид цинка	63
Литопон	64
Сульфид цинка	65
Цветные пигменты	65
Желтые свинцовые кроны	65
Оранжевый свинцовый крон	66
Свинцово-молибдатные кроны	68
Стронциевый крон	69
Пигмент желтый термостойкий (титано-никелевый пигмент)	69
Кадмиевые пигменты	70
Железоокисные пигменты	73
Зеленые хромовые пигменты	76
Кобальтовые пигменты	78
Ультрамарин	80
Железная лазурь	81

Технический углерод	82
Органические пигменты	84
Азопигменты	87
Фталоцианиновые пигменты	89
Полициклические пигменты	92
Диоксазиновые пигменты	94
Органические лаки	94
Флуоресцентные пигменты	95
Глава 4. Взаимосвязь свойств окрашиваемых полимерных материалов со свойствами пигментов. Выбор пигментов	96
Адсорбционное взаимодействие полимера с пигментом	97
Молекулярная масса полимера	97
Химические свойства полимера и поверхности пигмента	98
Оптические свойства полимеров и пигментированных полимерных систем	100
Методы переработки полимерных материалов и особенности их окрашивания	106
Пленки	106
Волокна	107
Литьевые изделия	108
Обоснование выбора пигментов	109
Цвет	110
Термо-, свето-, атмосферо- и химическая стойкость	111
Стойкость к миграции	113
Красящая способность и диспергируемость	113
Специфические требования к пигментам	114
Глава 5. Получение выпускных форм пигментов	114
Материалы для получения выпускных форм пигментов	116
Методы изготовления выпускных форм пигментов	117
Введение пигментов в расплав полимера	117
Перетир пигментов в вязком связующем	131
Метод разделения фаз	133
Сравнение различных методов получения выпускных форм пигментов	134
Оборудование для получения выпускных форм пигментов	136
Аппараты для сухого смешения пигментов с полимерами	136
Аппараты для смешения красящих веществ с полимерами в расплаве	146
Оборудование для измельчения выпускных форм пигментов	155
Оборудование для получения выпускных форм пигментов методом разделения фаз	158
Глава 6. Методы окрашивания полимерных материалов	159
Окрашивание полимеров в процессе синтеза	159
Полиметилметакрилат и полистирол	161
Полиэфирное волокно	162
Полиамидное волокно	163
Сухое окрашивание	165
Гранулированные полимеры	165
Порошкообразные полимеры	166
Окрашивание полимеров в расплаве	167
Окрашивание пигментами	167
Окрашивание выпускными формами пигментов	168
Сравнительная оценка методов окрашивания	169
Заключение. Перспективы развития выпускных форм пигментов для окрашивания полимеров	171
Приложение 1. Применение пигментов для окрашивания полимеров	175
Приложение 2. Рекомендуемые концентрации (в %) некоторых пигментов для получения насыщенных тонов полиэтилена (ПЭ) и полистирола (ПС)	178
Приложение 3. Выпускные формы пигментов зарубежных фирм	179
Литература	181

ПРЕДИСЛОВИЕ

Окрашивание является важной частью процесса переработки полимерных материалов. С его помощью изделию придают эстетический вид; в ряде случаев окрашенные изделия обладают более высокими техническими показателями. В связи с возросшими требованиями к качеству изделий и расширением областей применения полимерных материалов окрашиванию уделяется большое внимание. Различают окрашивание поверхностное и в массе; в данной книге рассматриваются вопросы, связанные с окрашиванием полимеров в массе неорганическими и органическими пигментами.

Окрашивание в массе в первом приближении представляет собой процесс смешения, в котором принимают участие полимер и частицы пигмента. Он имеет две особенности: 1) частицы пигмента до смешения с полимером находятся в агрегированном состоянии; 2) независимо от способа введения пигмента окрашиваемый полимер в процессе переработки представляет собой расплав, в котором осуществляется диспергирование и распределение частиц пигмента.

В процессе смешения пигмента с расплавом полимера одновременно происходит диспергирование агрегатов частиц пигмента и распределение их в массе полимера, т. е. достигается однородный состав композиции пигмент — полимер. В конечном твердом продукте (пластмассе, волокне и т. п.) частицы пигмента должны быть равномерно диспергированы в объеме полимера. Это основное требование к любому окрашиваемому материалу. Второе требование — достигаемая в процессе окрашивания определенная степень диспергирования пигмента — связано с видом изделия, его качеством. Наибольшая степень диспергирования пигментных частиц требуется обычно при окрашивании синтетических волокон, полимерных пленок (особенно электроизоляционных) и других изделий, где наличие агрегатов частиц пигмента приводит к нарушению эксплуатационных свойств. Кроме того, максимальная степень диспергирования пигмента и равномерное распределение частиц в окрашенном продукте наиболее полно выявляет оптические и красящие свойства пигмента (насыщенность, яркость цвета, красящую способность).

Таким образом, основной задачей при окрашивании полимеров в массе является диспергирование пигмента в полимере. В связи с этим в книге уделяется большое внимание характеристике пигментов, применяемых при окрашивании полимеров, и вопросам их диспергирования.

Трудности, возникающие при использовании пигментов для окрашивания полимеров, связаны с их гидрофильностью, агрегированностью и подчас недостаточной эффективностью диспергирующего оборудования для переработки полимеров. Эти трудности заставляют внедрять в производство процессы с использованием выпускных форм пигментов, т. е. красящих веществ или композиций, в которых пигмент находится в высокодисперсном состоянии. Использование выпускных форм пигментов позволяет обеспечить высокую степень диспергирования пигментных частиц. Поэтому, кратко осветив способы окрашивания полимеров, авторы основное внимание уделили получению выпускных форм пигментов, методам контроля дисперсности пигментов и степени их диспергирования в окрашиваемой среде.

Авторы надеются, что книга окажет помощь в практической деятельности работникам промышленности пластмасс и других отраслей народного хозяйства, где применяются полимерные материалы. Она будет полезна также специалистам лакокрасочной промышленности, занимающимся производством пигментов.

Авторы выражают глубокую признательность канд. техн. наук Л. Ф. Корсунскому за ценные замечания, высказанные при подготовке рукописи, и полезные советы. Авторы благодарят также за внимательный просмотр рукописи и ряд конструктивных предложений рецензентов докт. техн. наук, проф. Э. Л. Калинин и канд. техн. наук Т. В. Парамонкову.

Все замечания и пожелания читателей будут приняты авторами с благодарностью.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ДИСПЕРГИРОВАНИИ ПИГМЕНТОВ

До настоящего времени в процессе окрашивания полимерных материалов в отечественной промышленности применяются в большом количестве товарные пигменты. Частицы таких пигментов находятся в агрегированном состоянии, степень агрегирования частиц определяется в первую очередь условиями синтеза, влияющими на размер, природу поверхности и прочность образующихся агрегатов, а также условиями их измельчения на конечных стадиях процесса изготовления пигментов.

Процесс окрашивания полимерного материала — это процесс распределения или диспергирования окрашивающего вещества (пигмента) в полимерной среде. Диспергируемость — это способность частиц окрашивающего вещества распределяться в связующем. Если бы при диспергировании все частицы пигмента распределялись в массе среды равномерно, в виде первичных частиц, то не было бы затруднений с получением равномерно окрашенных систем. Однако, как правило, агрегаты пигментных частиц не в полной мере диспергируются даже в условиях приложения определенного усилия в процессе переработки полимерной системы.

Для получения более глубокого представления об агрегировании и диспергировании пигментных частиц целесообразно рассмотреть физико-химическую основу этих явлений.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АГРЕГИРОВАНИЯ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПИГМЕНТНЫХ ЧАСТИЦ

Поверхностная энергия

С уменьшением размера частиц повышается удельная поверхность дисперсного вещества. Если принять, что частицы шарообразны, то поверхность единицы объема S_1 будет равна отношению поверхности частицы S к ее объему V . Поскольку $S = 4\pi r^2$ и $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, то $S_1 = S/V = 3/r$ см⁻¹ (где r — радиус отдельной частицы).

Молекулы поверхностного слоя частицы обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами в объеме; такая энергия называется избыточной свободной энергией, ее относят к единице поверхности и называют удельной поверхностной энергией. Например, если молекулы упакованы в поверхностном слое в виде кубиков

одинакового размера с ребром $b = 0,3 \div 0,5$ нм, то площадь, занятая одной молекулой $b^2 = 0,09 \div 0,25$ нм², а число молекул n на 1 см² слоя ($n = 1/b^2$) будет около 10^{15} . Следовательно, работу образования 1 см² поверхностного слоя можно подсчитать по формуле $\sigma = fbn = f/b$, которая указывает на избыток свободной энергии, сосредоточенной в каждом квадратном сантиметре слоя на границе двух любых тел. Кроме того, ее можно рассматривать также, как энергию активации всех n молекул в 1 см² слоя. На одну молекулу эта энергия составит:

$$\sigma/n = fb = \sigma b^2$$

Если поверхность тела S см², то свободная поверхностная энергия равна σS . В дисперсных телах с достаточно развитой поверхностью эта энергия может быть очень велика. Ниже приведены значения свободной поверхностной энергии некоторых пигментов (в мкДж/см²)

Диоксид титана (рутил)	14,3
Оксид железа(III)	10,7
Диоксид титана (анатаз)	9,2

Агрегирование пигментных частиц

Поверхностная энергия дисперсных тел влияет на их свойства. На поверхности кристаллов протекают различные явления, в том числе рекристаллизация и спекание частиц с образованием *агрегатов*, механическая прочность которых зависит от поверхностной энергии: чем она больше, тем прочнее образующиеся агрегаты. Такие агрегаты состоят из нескольких или многих частиц, связанных точками или поверхностями непосредственного контакта между частицами, при этом прослойки других соединений между ними отсутствуют. От агрегатов следует отличать *агломераты* — слипшиеся первичные частицы и агрегаты, связанные между собой электростатическими вандерваальсовыми силами, и *флокуляты* — первичные частицы, объединяющиеся в процессе распределения в связующем. Флокуляция зависит от характера связующего и заряда первичной частицы, это рыхлые образования, пространство между частицами заполнено средой.

Затраты энергии на диспергирование агрегатов значительно превышают затраты энергии на диспергирование агломератов; для разрушения флокулятов требуется минимальная энергия.

Были разработаны методы прямого измерения прочности отдельных контактов между соприкасающимися частицами в различных условиях от наиболее слабых коагуляционных контактов с тонкими прослойками среды до наиболее прочных контактов — срастания или спекания кристаллов (1). Прочность таких образований может быть рассчитана из средней прочности контакта, размеров частиц и пор, объемного содержания твердой фазы (или пористости).

В соответствии с теорией прочности пористых структур с увеличением удельной поверхности S_1 и соответственно числа частиц в единице объема n_1 , т. е. числа контактов на единицу площади

сдвига n'_1 (при разрушении агрегатов), прочность структуры P_m резко возрастает [2, с. 375]:

$$P_m = P_k n'_1; \quad P_m = f_1(\varphi) P_k n^{2/3}; \quad P_m = f_{II}(\varphi) P_k / \sigma^2$$

$$f_{II}(\varphi) > f_I(\varphi); \quad f_{II}(\varphi) = K(\varphi - \varphi_0) / (\varphi_m - \varphi)$$

где P_k — средняя прочность одного контакта; $f_1(\varphi)$ — возрастающая функция объемного заполнения ($\varphi = 1 - \varepsilon$) системы частицами дисперсной фазы; σ — средний размер частиц; ε — пористость.

Диспергирование агрегатов частиц

Размер частиц красящего вещества в окрашенном продукте определяется эффективностью процесса диспергирования — измельчения агрегатов частиц. Конечный размер частиц (или дисперсность) пигмента определяет наиболее важные свойства продукта: насыщенность окраски, цветовой тон, укрывистость. Эффективность диспергирования оказывает большое влияние и на составление рецептур, так как при заданной рецептуре стабильный цветовой тон обеспечивается лишь тогда, когда частицы пигмента предельно диспергированы, т. е. дисперсность красящего вещества максимально возможно приближается к размеру первичных частиц.

Так как агрегаты частиц с энергетической точки зрения представляют собой оптимальную форму по сравнению с первичными частицами, образующимися при синтезе пигментов, то для обратного процесса разрушения агрегатов на первичные частицы нужно затратить определенную работу. Эта работа тем больше, чем меньше размера первичные частицы (т. е. чем прочнее и стабильнее агрегаты, образованные из систем с большей поверхностной энергией).

При диспергировании пигмента в любой среде имеют место два одновременно протекающих процесса: смачивание поверхности пигмента компонентами связующего и собственно процесс диспергирования, т. е. разрушение агрегатов под действием механических сил. В то время как в процессах получения лакокрасочных систем или типографских красок основная роль в диспергировании принадлежит смачиванию, при окрашивании большинства полимеров в силу их макромолекулярной структуры большое значение имеет воздействие высоких напряжений сдвига, возникающих при диспергировании пигмента в высоковязкой среде. Однако в ряде случаев, например при окрашивании полимера в процессе синтеза, смачивание пигмента низковязким мономерным продуктом играет существенную роль. При этом в обоих случаях следует учитывать характер поверхности пигмента и свойства окрашиваемой полимерной среды.

Смачивание поверхности пигментов

Поверхностные процессы при диспергировании пигмента в среде сопровождаются смачиванием, которое наблюдается на границе раздела трех фаз (рис. 1). При частичном смачивании жидкостью

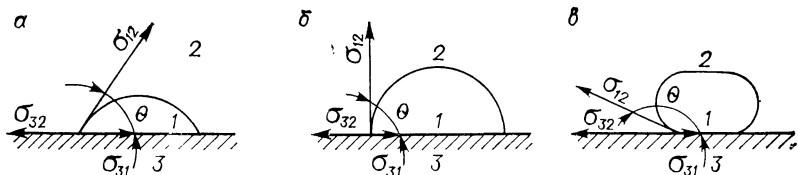


Рис. 1. Зависимость между краевым углом смачивания и поверхностным натяжением σ_{12} , σ_{23} и σ_{13} при разных углах смачивания (а, б, в):

1 — жидкость; 2 — газ или другая жидкость; 3 — твердое тело.

поверхность раздела пересекает твердую поверхность по некоторой линии, называемой периметром смачивания, и образует с ней краевой угол Θ , измеряемый всегда в жидкой фазе. Равновесное значение краевого угла может быть определено следующим выражением:

$$\cos \Theta = (\sigma_{23} - \sigma_{13})/\sigma_{12}$$

где σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} — поверхностное натяжение на поверхностях раздела фаз соответственно жидкость — газ, твердое тело — жидкость и твердое тело — газ.

Из этой формулы видно, что при достижении равновесия краевой угол смачивания определяется только молекулярной природой поверхностей раздела и не зависит от размеров капли или пузырька.

Способность жидкостей смачивать твердые тела растет с уменьшением σ_{12} , т. е. со снижением межмолекулярного взаимодействия или сил когезии. Если силы когезии превышают силы адгезии (т. е. силы взаимодействия между твердым веществом и жидкостью), то на поверхности твердого тела жидкость будет стремиться сохранить форму капель, т. е. форму, соответствующую минимуму поверхностного натяжения, и смачивания не произойдет.

При растекании жидкости по твердой поверхности порошкообразных материалов часто наблюдается задержка, а иногда и полное прекращение растекания — дисперсионный гистерезис [3, с. 66]. Он обусловлен наличием на твердой поверхности прослоек адсорбированных газов и влаги, которые должны быть вытеснены при смачивании, а также присутствием адсорбированных примесей. Смачивающая жидкость, попадая на имеющуюся на поверхности прослойку влаги или газа, стремится их вытеснить. Разность косинусов краевых углов смачивания идеально чистой поверхности и реальной, на которой имеются перечисленные выше адсорбированные примеси, определяет задержку смачивания H , названную Ребиндером порядковым гистерезисом:

$$H = \cos \Theta_1 - \cos \Theta_2$$

При одновременном присутствии на поверхности твердого тела двух или нескольких жидкостей смачивать твердую поверхность будет та, у которой разность полярностей с твердым телом наименьшая. Так, вода смачивает в первую очередь гидроксильрованные поверхности. Это явление называется избирательным смачива-

нием. Все вещества делятся на гидрофильные (лучше смачиваемые водой, чем углеводородами) и гидрофобные, или олеофильные. К гидрофильным веществам относятся оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты и основные соли, силикаты (кроме талька), стекло, кварц, полярные органические соединения с короткими цепями и большим числом полярных групп; к гидрофобным — сажа, графит, тальк, чистые неокисленные металлы, все углеводороды и др. При этом следует отметить, что все гидрофильные вещества имеют определенную степень гидрофобности и, наоборот, даже наиболее гидрофобные вещества способны смачиваться водой.

При смачивании поверхности твердого тела жидкостью происходит замена поверхности раздела твердое тело — воздух с большим запасом свободной энергии. Уменьшение запаса свободной энергии поверхности при смачивании всегда связано с выделением теплоты.

Для установления отличия гидрофильных веществ от гидрофобных и сравнительной оценки свойств по теплотам смачивания П. А. Ребиндер предложил пользоваться отношением теплоты смачивания полярной жидкостью — водой Θ_1 к теплоте смачивания неполярной жидкостью — бензолом или гексаном Θ_2 . Это отношение $\beta = \Theta_1/\Theta_2$ он назвал коэффициентом фильности. У гидрофильных порошков $\beta > 1$, так как поверхностная энергия на границе таких порошков с водой наименьшая, поэтому выделение теплоты при смачивании водой наибольшее. У гидрофобных порошков, наоборот, $\beta < 1$, так как поверхностная энергия на границе с неполярной жидкостью наименьшая, т. е. наибольшее выделение теплоты при смачивании ею. Если q_1 и q_2 — удельные теплоты смачивания, то $\Theta_1 = S q_1$ и $\Theta_2 = S q_2$. Следовательно:

$$\Theta_1/\Theta_2 = q_1/q_2 = \beta$$

Этим методом характеристики лиофильности можно пользоваться для установления отличия гидрофобных порошков от гидрофильных и для сравнительной характеристики гидрофильности.

Леофильностью дисперсных систем можно управлять; наиболее широко распространенным методом регулирования леофильности является метод химического модифицирования обычно с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Существуют также методы ионного обмена, низко- и высокочастотной вибрационно-механической активации веществ, изменяющие характер поверхности твердых тел. Промышленное значение приобрели методы термического и гидротермального регулирования леофильности дисперсных систем.

Поверхность твердых тел неоднородна («мозаична»), что определяется дефектами кристаллической решетки, химической и геометрической неоднородностью, различным энергетическим уровнем и значениями зарядов отдельных точек и зон твердой поверхности. В связи с этим количество и плотность расположения активных центров на твердой поверхности непостоянно. Теоретически было

доказано, что каждый активный центр имеет определенную энергию адсорбции.

Изучение гетерогенной природы поверхности пигментов проводится обычно сорбционными методами. Выявлено многообразие возможных типов связи поверхности пигментов с компонентами среды. Адсорбционные свойства сильно изменяются в зависимости от условий обработки пигментов. Так, термообработка пигментов оксидного типа, имеющих на поверхности адсорбированную воду, приводит к временной гидрофобизации поверхности за счет удаления воды и части гидроксильных групп.

Пористая структура пигментов

Помимо физико-химических свойств поверхности в явлениях смачивания пигментов большую роль играет их пористость. Пигменты представляют собой мелкодисперсные порошки. Мелкие частицы в них соединены в относительно рыхлый каркас, поры которого образованы зазорами между частицами. От размеров пор зависит возможность проникновения частиц среды при смачивании; в случае диспергирования пигмента в среде полимеров, где размеры молекул относительно велики, размеры пор (или плотность упаковки частиц в агрегаты) будут определять возможность проникновения в поры молекул среды, т. е. легкость диспергирования.

Возникновение пористой структуры связано с тем, что в процессе получения пигментов на первом этапе синтеза образуются вещества в аморфном или кристаллическом состоянии. При образовании аморфного осадка частицы сразу объединяются в глобулы разных размеров, которые после высушивания будут находиться в контакте друг с другом по отдельным точкам соприкосновения. Промежутки между ними являются порами. Если пигмент образуется сразу в кристаллической форме, то его порами служат промежутки между плоскостями соприкасающихся кристаллов. Поры в этом случае имеют шелевидную форму. Если осажденный продукт содержит кристаллизационную воду и подвергается прокаливанию, то благодаря удалению воды внутри кристаллов образуются полости и соединяющие их ходы.

Различные пористые структуры по размеру пор делятся на 3 основных типа: макропористые, микропористые и системы с переходными порами [4, с. 9]. К макропорам относится разновидность пор, для которых нижний предел радиуса кривизны условно принимается равным 100—120 нм, а верхний предел — 500—2000 нм. Удельная поверхность макропористых веществ колеблется в пределах 0,5—2,0 м²/г. Для переходных пор эффективный радиус кривизны лежит в интервале 100—200 нм (верхний предел) до 1,5—1,6 нм (нижний предел), причем максимум кривых распределения эффективных радиусов переходных пор лежит в пределах 40—200 нм. Удельная поверхность переходных пор составляет 20—70 м²/г, иногда достигает 200 м²/г. Эффективный радиус микропор не превышает 1,5 нм.

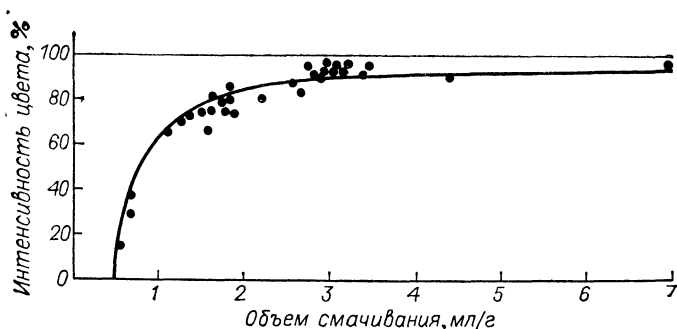


Рис. 2. Зависимость интенсивности цвета от объема смачивания для разных пигментов.

Характер пористой структуры пигмента при смачивании и диспергировании имеет не меньшее значение, чем адсорбционные свойства его поверхности.

Об общей пористости можно судить по значениям истинной и кажущейся плотности пигментов, однако при этом нельзя получить представления о распределении пор по эффективным радиусам *. Охарактеризовать основные параметры пор — объем, удельную поверхность и распределение объема по размерам пор — можно с помощью метода ртутной порометрии.

Связь между пористой структурой пигмента и смачиванием хорошо видна из формулы, определяющей зависимость времени смачивания t от свойств порошка и смачивающей среды [5]:

$$t = (k^2 l^2 / r) (2\eta / \gamma \cos \Theta)$$

где k — геометрическая постоянная пор; l — глубина проникновения, длина пор; η — вязкость смачивающей среды; $\gamma \cos \Theta$ — напряжение смачивания.

Из этой формулы следует, что время смачивания зависит от геометрии пор порошка и увеличивается с повышением вязкости смачивающей среды.

На рис. 2 показана зависимость относительной интенсивности цвета, характеризующей диспергируемость, от объема смачивания для ряда пигментов, включая гидрофильные типа желтого железокислого и гидрофобные типа фталоцианиновых. Как видно из рис. 2, независимо от природы и полярности пигмента диспергируемость возрастает с увеличением объема смачивания.

СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ДИСПЕРГИРУЕМОСТИ ПИГМЕНТОВ

Пигменты, как следует из вышеизложенного, представляют собой сложные дисперсные системы неоднородной структуры, состоящие из агрегатов различной пористости и с разной прочностью

* При анализе пористой структуры принято говорить об эффективном радиусе пор, который условно рассчитывается для пор цилиндрической формы; фактически же поры имеют самую разнообразную форму. Получить достоверную информацию о форме пор по существу невозможно. Микрофотографии дают представление о форме и размерах только крупных пор.

контактов; природа поверхности пигментов, зависящая от их химического состава и условий образования, также различна. От взаимодействия в системе пигмент — полимер (явлений адсорбции, смачивания и др.) зависит способность агрегатов данного пигмента к диспергированию в полимерной среде. Большая часть неорганических пигментов обладает высокой гидрофильностью, что затрудняет их смачивание в процессе диспергирования в полимере, т. е. в гидрофобной среде. В результате в окрашенном изделии может присутствовать большое количество агрегатов, иногда видимых невооруженным глазом на поверхности окрашенного изделия, возможно снижение интенсивности окраски, ухудшение физико-механических показателей.

Улучшить диспергируемость пигментов в полимере можно а) модифицированием поверхности пигментов, б) применением выпускных форм.

Модифицирование поверхности пигментов

Модифицирование поверхности может быть адсорбционным и химическим. Адсорбционное модифицирование проводится для того, чтобы улучшить связь пигмента с полимером и тем самым уменьшить тенденцию к агрегированию в полимерной среде. Модифицирование органическими веществами особенно важно для неорганических пигментов, поверхность которых гидрофильна. Для гидрофобизации поверхности применяют различные органические кислоты, соли алифатических жирных и нафтеновых кислот, эфиры, амины, органосилоксаны, алкиларилсульфонаты и др. Иногда проводится двухстадийное модифицирование, например, сначала обработка гидроксидом алюминия или кремния с целью снижения фотоактивности, увеличения поверхности и т. д., а затем — ПАВ для придания гидрофобных свойств.

Химическое модифицирование — наиболее устойчивое изменение поверхности пигмента; оно достигается проведением реакций этерификации, алкилирования, ионного обмена и других, причем сопровождается выделением побочных продуктов реакции. К химическому модифицированию относится механохимическая прививка. Механохимической прививкой к поверхности пигментов органических радикалов с заданными функциональными группами или двойными связями можно получить материалы с важными технологическими свойствами. При совместном диспергировании пигмента с мономерами происходит прививка мономеров к поверхности пигмента. Так, при диспергировании в вибромельнице смеси пигмента со стиролом происходит самопроизвольная полимеризация и прививка полистирола к поверхности пигмента [6]. Способы прививки полимеров к поверхности пигмента еще не нашли практического применения. Существуют методы получения пигментов в полимерной оболочке, например путем суспензионной полимеризации мономеров в присутствии пигмента в среде органической жидкости.

Модифицирование поверхности пигмента может проводиться в процессе синтеза пигмента на его конечных стадиях, например при измельчении. Иногда оно имеет целью повышение эффективности размола. При этом, естественно, трудно учесть влияние такого модифицирования на диспергируемость пигментов в разных средах. Поэтому модифицирование поверхности пигмента с целью улучшения его диспергируемости следует проводить с учетом свойств как самого пигмента, так и среды, для окрашивания которой он предназначен.

Анализ литературных данных [7] показывает, что интенсивно развивающееся направление модифицирования пигментов в настоящее время находится еще в значительной степени на стадии научно-исследовательских и опытных разработок. Это объясняется тем, что любой способ модифицирования вызывает изменение многих свойств пигмента, причем иногда улучшение диспергируемости сопровождается появлением нежелательных побочных явлений. В связи с этим при модифицировании пигментов необходимо проводить комплексное изучение оптических, технических и эксплуатационных свойств пигмента. В идеале одновременно с повышением диспергируемости пигмента должны быть улучшены его технологические свойства. В ряде случаев на практике удается достичь этого сочетания. Так, выпускаются легкодиспергирующиеся фталоцианиновые пигменты с повышенной стойкостью к флокуляции и улучшенными реологическими свойствами [8]. Для повышения диспергируемости азопигментов их модифицируют в процессе синтеза, изменяя при этом как поверхностные свойства частиц пигментов (обработка алифатическими аминами, спиртами, производными канифоли), так и их степень кристалличности и кристаллическую структуру (обработка органическими растворителями, применение различных ПАВ при азосочетании, нагревание суспензии пигмента под давлением) [9]. Таким образом, модифицированные пигменты могут быть отнесены к специальному виду красящих веществ в легкодиспергирующейся форме.

Выпускные формы пигментов

Часто при окрашивании полимеров применяют так называемые преддиспергированные пигменты — дисперсии пигмента в полимерах, совмещающихся с окрашиваемым полимером. Частицы в такой композиции находятся в хорошо диспергированном состоянии, которое сохраняется при совмещении ее с полимером. Такие составы также могут быть отнесены к красящим веществам в легкодиспергирующей форме, их называют выпускными формами. На практике выпускной формой считают продукт, который можно применять для окрашивания без предварительной подготовки на любой стадии переработки полимеров. Существует большое разнообразие выпускных форм пигментов, классифицируют их по различным признакам:

Признак	Виды выпускных форм пигментов
Физическое состояние	Пасты, гранулы, порошки, чипсы
Применение	Универсальные, специальные
Характер носителя:	
носитель — окрашиваемый полимер	Концентраты (маточные смеси, мастер-бэчи, препараты)
носитель — низкомолекулярное вещество, совмещающееся с окрашиваемым полимером	Суперконцентраты

По способу получения выпускные формы пигментов делятся на полученные а) введением пигмента в расплав полимера, б) перетиром пигмента в вязком связующем, в) разделением фаз из дисперсий, эмульсий и растворов полимеров.

В производстве пластмасс наиболее часто используются концентраты и суперконцентраты. *Концентраты* — это дисперсии пигмента в полимере, подлежащем окрашиванию или близком к нему по составу и совмещающемуся с ним. Количество пигмента в концентрате составляет 10—15 %. *Суперконцентраты* — это дисперсии пигмента в веществе с более низкой молекулярной массой, которым может быть мономер, низкомолекулярная фракция данного или другого полимера и другие вещества, легко совмещающиеся с окрашиваемым полимером. Количество пигмента в суперконцентрате составляет 20—85 %. Суперконцентраты могут применяться для большой группы полимеров (универсальные) или для одного вида полимерного материала (специальные).

КЛАССИФИКАЦИЯ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

Необработанные пигменты — товарные продукты пигментных производств — применяются обычно для окрашивания полимеров в тех случаях, когда требования к дисперсности пигмента в окрашенных изделиях не очень высоки и наличие определенного допустимого количества агрегатов частиц не оказывает влияния на внешний вид и физико-механические свойства изделия. Для этих целей пригодны пигменты более крупнодисперсные, наименее склонные к агрегации (оксиды хрома и железа, кобальтовые пигменты, некоторые сорта кадмиевых пигментов). Пигменты более дисперсные, образующие довольно прочные агрегаты, можно применять после модифицирования поверхности; изменение поверхностных свойств, в частности гидрофобизация, позволяет уменьшить прочность агрегатов и улучшить диспергируемость пигментных частиц в окрашиваемом полимере.

Однако при изготовлении многих полимерных изделий — тонких пленок, выдувных емкостей, синтетических волокон — предъявляются высокие требования к дисперсности частиц в окрашенном продукте. В этом случае нередко модифицирование поверхности оказывается недостаточно эффективным и необходимая степень диспергирования достигается с помощью выпускных форм пигментов — концентратов и суперконцентратов. Выпускные формы имеют целый ряд преимуществ перед пигментами и необработанными

ми, и модифицированными. Они не только обеспечивают наиболее высокую степень диспергирования частиц пигмента в окрашенном изделии, но и удобны с технологической точки зрения: они не пылят и легче дозируются.

На схеме 1 приведена классификация красящих веществ для полимерных материалов. Поскольку в настоящей книге не рассматриваются вопросы окрашивания растворимыми в полимерах органическими красителями, последние не входят в приводимую классификацию. Вид красящего вещества определяет и технологию



Схема 1. Классификация красящих веществ

окрашивания, и свойства окрашенного продукта. При выборе красящего вещества следует учитывать все аспекты проблемы окрашивания данного полимерного материала, начиная с требований к дисперсности пигмента в конечном продукте и кончая вопросами оборудования и экономики производства.

Глава 2

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ И ОКРАШЕННЫХ СИСТЕМ. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ

К основным свойствам пигментов, определяющим их выбор и поведение в полимерной системе, относятся: цвет и белизна (для белых пигментов), плотность, насыпной объем, удельная

поверхность, дисперсный состав, химическая стойкость, светостойкость, атмосферостойкость, термостойкость, миграционная стойкость, маслостойкость, красящая способность, укрывистость.

Цвет и белизна

Цвет является важнейшим показателем качества пигмента и основным параметром, по которому производят выбор пигментов для их использования. Качественная оценка цвета осуществляется визуально, а количественная — инструментальными методами. Инструментальной оценкой цвета пользуются также при составлении рецептур для получения определенных цветов с помощью ЭВМ, для определения ряда технических свойств пигментов (красящая и разбеливающая способность, светостойкость и др.).

Белизна характеризует степень приближения цвета тела к идеально белому. Идеально белой считается поверхность, диффузно отражающая падающие на нее лучи света во всей видимой области спектра, спектр отражения имеет вид горизонтальной прямой на уровне 100 %. Визуальная оценка белизны затруднена особенностями восприятия, связанными с тем, что при одном и том же коэффициенте отражения поверхность с голубоватым оттенком воспринимается как имеющая большую белизну, чем поверхность с желтоватым оттенком. Для оценки белизны белых поверхностей, обладающих различными оттенками, служит инструментальный (колориметрический) метод.

В настоящее время при инструментальном измерении цвета используются следующие цветовые характеристики [10]: 1) спектральные апертурные коэффициенты отражения $\rho(\lambda)$; 2) координаты цвета X, Y, Z ; 3) координаты цветности x, y ; 4) координаты цвета в системе *CIELAB*, принятой в 1976 г., L, A, B ; 5) полное цветовое различие ΔE ; 6) насыщенность в системе *CIELAB S*; 7) светлота в системе *CIELAB L*; 8) цветовой тон в системе *CIELAB T*; 9) цветовое различие по насыщенности в системе *CIELAB \Delta S*; 10) цветовое различие по светлоте в системе *CIELAB \Delta L*; 11) цветовое различие по тону в системе *CIELAB \Delta T*; 12) индекс метамеризма M_T ; 13) показатель белизны W .

Определение цветовых характеристик проводят расчетным путем по данным, полученным на приборах — спектрофотометрах, колориметрах и компараторах цвета. Ниже приведены методики расчета цветовых характеристик.

На приборе измеряют спектральные апертурные коэффициенты отражения $\rho(\lambda)$. Координаты цвета X, Y, Z рассчитывают по формулам:

$$X = \sum_{\lambda} E(\lambda) \bar{x}(\lambda) \rho(\lambda) \Delta\lambda$$

$$Y = \sum_{\lambda} E(\lambda) \bar{y}(\lambda) \rho(\lambda) \Delta\lambda$$

$$Z = \sum_{\lambda} E(\lambda) \bar{z}(\lambda) \rho(\lambda) \Delta\lambda$$

где $E(\lambda)$ — спектральная плотность потока излучения одного из стандартных источников света A , C или D_{65} (в относительных единицах); $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ — функции сложения цветов (определяются по таблицам); $\rho(\lambda)$ — спектральные апертурные коэффициенты отражения; $\Delta\lambda$ — ширина спектрального интервала.

Координаты цветности x и y в системе XYZ рассчитывают по формулам:

$$x = X/(X + Y + Z); \quad y = Y/(X + Y + Z)$$

Координаты LAB в системе $CIELAB$ вычисляют по следующим формулам при $1 \leq Y \leq 100$:

$$\begin{aligned} L &= 25 (100Y/Y_0)^{1/3} - 16 \\ A &= 500 [(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}] \\ B &= 200 [(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}] \end{aligned}$$

где X_0 , Y_0 , Z_0 — координаты цвета идеально белой поверхности при выбранном источнике цвета.

Светлота L в системе $CIELAB$ совпадает с координатой цвета L . Насыщенность S вычисляют по формуле:

$$S = \sqrt{A^2 + B^2}$$

Цветовой тон T вычисляют по формуле:

$$T = \arctg (B/A)$$

Цветовое различие по насыщенности ΔS вычисляют по формуле:

$$\Delta S = S_{\text{обр}} - S_{\text{эт}}$$

где $S_{\text{обр}}$ — насыщенность измеряемого образца; $S_{\text{эт}}$ — насыщенность эталонного образца.

Цветовое различие по светлоте ΔL вычисляют по формуле:

$$\Delta L = L_{\text{обр}} - L_{\text{эт}}$$

где $L_{\text{обр}}$ — светлота измеряемого образца; $L_{\text{эт}}$ — светлота эталонного образца.

Полное цветовое различие ΔE вычисляют по формуле:

$$\Delta E (LAB) = [(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2}$$

где $\Delta A = A_{\text{обр}} - A_{\text{эт}}$; $\Delta B = B_{\text{обр}} - B_{\text{эт}}$.

Цветовое различие по тону ΔT в системе $CIELAB$ вычисляют по формуле:

$$\Delta T = \sqrt{(\Delta E)^2 - (\Delta L)^2 - (\Delta S)^2}$$

Знак ΔT определяют по разности $T_{\text{обр}} - T_{\text{эт}}$.

Показатель белизны W вычисляют по формуле:

$$W = 100 - \Delta E (LAB)$$

Существует два метода измерения цвета — спектрофотометрический и колориметрический.

Спектрофотометрический метод основан на фиксации спектрального состава отраженного пигментом (в запresseованном виде

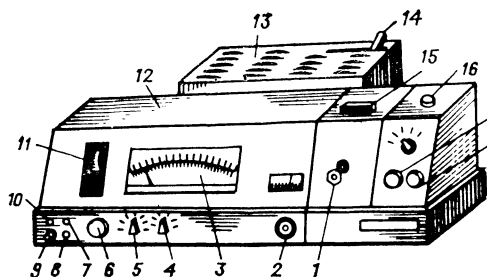


Рис. 3. Спектрофотометр СФ-26:

1 — рукоятка перемещения каретки с образцами; 2 — рукоятка раскрытия щели; 3 — измерительный прибор; 4 — рукоятка «отсчет»; 5 — рукоятка компенсации; 6 — рукоятка шкалы длины волн; 7 — сигнальная лампа включения дейтериевой лампы; 8 — сигнальная лампа включения лампы накаливания; 9 — тумблер «сеть»; 10 — сигнальная лампа включения «сеть»; 11 — шкала длины волн; 12 — корпус монохроматора; 13 — стабилизатор с источником излучения; 14 — рукоятка переключения зеркального

конденсора; 15 — крышка кюветной камеры; 16 — рукоятка переключения фотоэлементов; 17 — рукоятка шторки; 18 — рукоятка компенсации теплового тока.

или в накреске) цвета в виде спектрофотометрических кривых (зависимость ρ от λ) в пределах длин волн 380—700 нм. Для измерений используются спектрофотометры различных типов: СФ-8, СФ-10, СФ-14, СФ-16, СФ-18, СФ-26. На рис. 3 приведен общий вид спектрофотометра СФ-26. После получения спектрофотометрических кривых рассчитывают координаты цвета X , Y , Z в системе, разработанной международной комиссией по освещению (МКО) при выбранном стандартном наблюдателе МКО и для выбранного стандартного источника света. Для расчета координат цвета X , Y , Z используется метод взвешенных координат [11, с. 175]. По полученным координатам цвета образца рассчитывают цветовые характеристики.

Спектрофотометрический метод обладает высокой чувствительностью и точностью; погрешность определения составляет 2—3 %. Его используют для определения характеристик эталонных образцов и их контроля, а также при исследованиях, связанных с изучением влияния различных факторов на спектрофотометрические кривые пигментов.

Колориметрический метод основан на законах аддитивного синтеза из трех линейно независимых единичных цветов (закон Грассмана). В зависимости от выбора единичных цветов получают различные системы колориметрического измерения. Координаты цвета любых колориметрических систем пересчитывают в координаты цвета системы МКО. Яркость цвета в этой системе соответствует значению Y . Рассчитывают по формулам координаты цветности x и y и с помощью графика цветности в системе МКО определяют значения доминирующей длины волны λ и чистоты цвета P . Имеются графики цветности в системе МКО для различных источников цвета. На рис. 4 приведен график для источника C , который применяется для определения характеристик цвета λ и P после проведения инструментальных измерений. Через точку пересечения координат цветности x и y и точку белого света C проводят прямую, пересекающую кривую спектральных цветов, и определяют значение λ в точке пересечения. Чистоту цвета находят с помощью линий постоянной чистоты $P = \text{const}$ или рассчитывают по формуле.

Обычно для оценки колористических свойств пигментов целесообразнее пользоваться сравнением с эталонными образцами, имеющими известные характеристики цвета.

Колориметрический метод дает возможность измерить различие между цветом испытуемого и эталонного образцов с помощью компараторов цвета ФКЦШ-М и ЭКЦ-1.

Компаратор цвета ФКЦШ-М (рис. 5 и 6) предназначен для измерения малых цветовых различий между испытуемым и эталонным образцами; в основу прибора положен нулевой метод компенсации световых потоков. Компаратор цвета ЭКЦ-1 (рис. 7 и 8) предназначен для измерения отношения координат цвета близких по цвету испытуемого и эталонного образцов. Работа прибора построена также на выравнивании световых потоков. В качестве

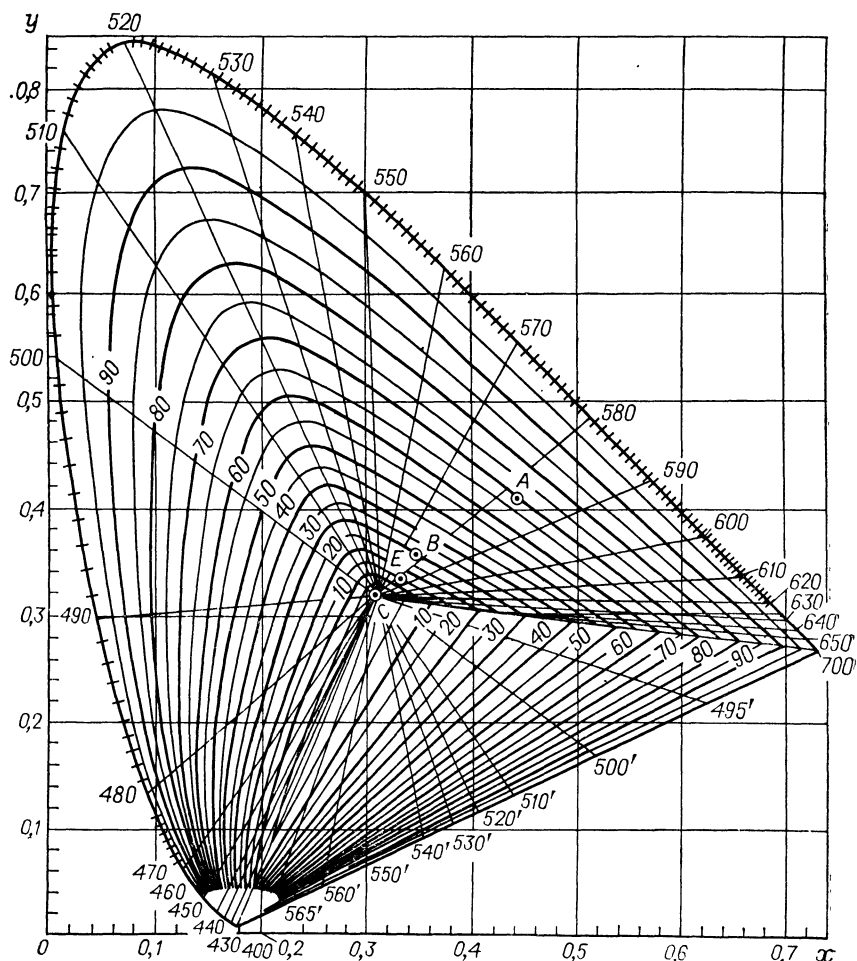


Рис. 4. График для перехода от системы МКО к цветовым характеристикам λ , P , B при источнике света C .

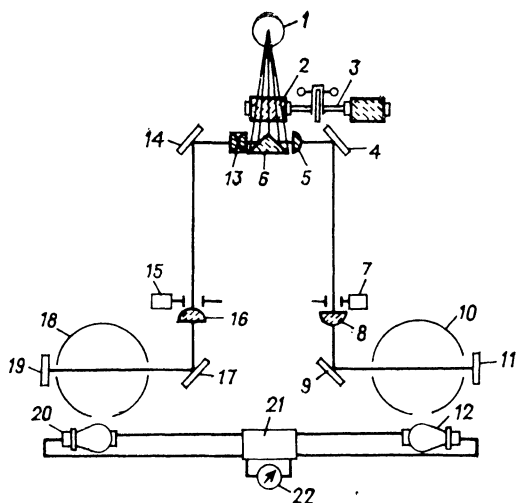


Рис. 5. Оптическая схема фотоэлектрического компаратора цвета ФКЦШ-М:

1 — источник света (лампа); 2 — светофильтр; 3 — поворотный диск; 4, 9, 14, 17 — зеркала; 5, 8, 13, 16 — линзы; 6 — призма; 7 — измерительная диафрагма; 10, 18 — фотометрические (интегрирующие) шары; 11, 19 — сравниваемые образцы цвета; 12, 20 — фотоэлементы; 15 — компенсационная диафрагма; 21 — усилитель; 22 — микроамперметр.

эталонов цвета используются атласы цветов Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии (ВНИИМ), в которых для каждого эталона указаны координаты цвета X , Y , Z в системе

МКО для трех источников света. Компараторы цвета используются также для измерения показателя белизны.

Образцы для испытаний представляют собой либо накраски на бумаге (связующее — 1 % -ный раствор желатины), либо запрессованные образцы (прибор для их получения показан на рис. 9).

Расчет координат цвета испытуемого образца при работе на компараторе ФКЦШ-М:

$$X_n = n_4 X_{n.эт}; \quad Y = n_5 Y_{эт}/100; \quad Z = n_6 Z_{эт}/100$$

где X_n , Y , Z — координаты цвета испытуемого образца; $X_{n.эт}$, $Y_{эт}$, $Z_{эт}$ — координаты цвета эталона; n_4 , n_5 , n_6 — отношение координат цвета испытуемого образца и эталона (по показаниям прибора).

Расчет координат цвета испытуемого образца при работе на компараторе ЭКЦ-1:

$$X_n = m_x X_{n.эт}; \quad Y = m_y Y_{эт}; \quad Z = m_z Z_{эт}$$

где m_x , m_y , m_z — отношение координат цвета испытуемого образца и эталона (по показаниям прибора).

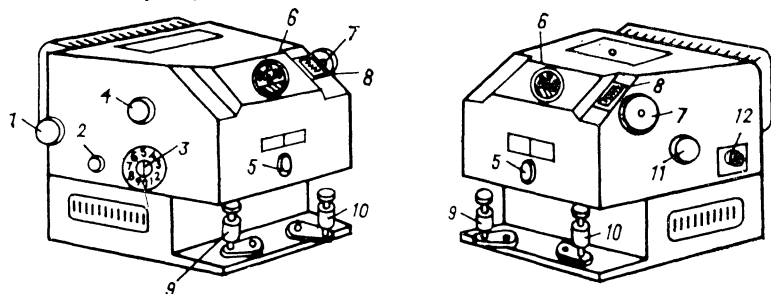


Рис. 6. Фотоэлектрический компаратор цвета ФКЦШ-М:

1 — ручка диска со светофильтрами; 2 — ручка для настройки микроамперметра; 3 — ручка для включения измерительной части прибора (микроамперметра) и регулирования чувствительности прибора; 4 — ручка компенсационной диафрагмы; 5 — переключатель шторки; 6 — шкала микроамперметра; 7 — ручка измерительной диафрагмы; 8 — барабан со шкалой измерительной диафрагмы; 9, 10 — столики для непрозрачных образцов; 11 — ручка для регулирования установки прозрачных образцов; 12 — розетка для подключения стабилизатора.

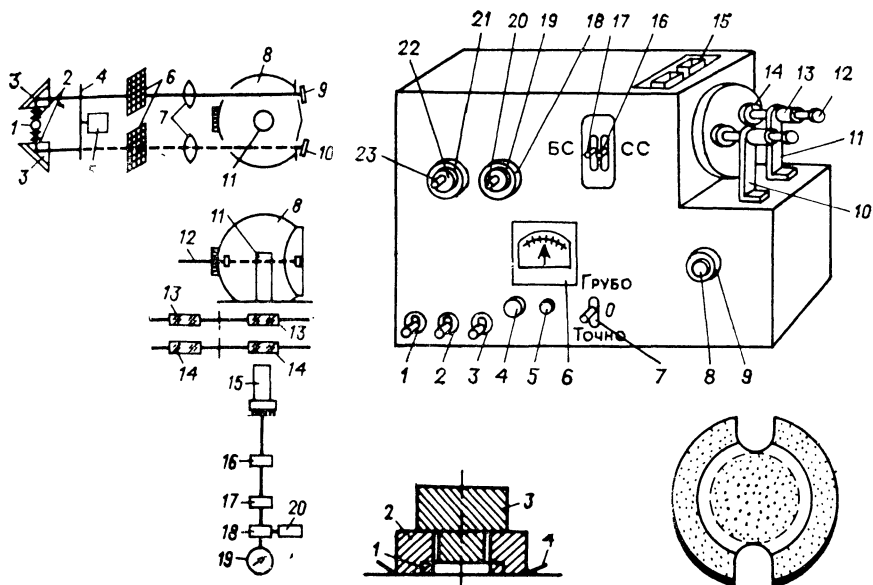


Рис. 7. Оптическая схема фотоэлектрического компаратора цвета ЭКЦ-1:

1 — источник света (лампа); 2 — объективы; 3 — призмы; 4 — модуляционный диск; 5 — мотор; 6 — сетки; 7 — линзы; 8 — фотометрический (интегрирующий) шар; 9, 10 — сравниваемые образцы цвета; 11 — светопровод; 12 — ловушка зеркальной составляющей отраженного потока; 13, 14 — поворотные диски со светофильтрами; 15 — фотоумножитель ФЭУ-27; 16 — логарифматор; 17 — усилитель; 18 — фазочувствительный детектор; 19 — измерительный прибор; 20 — генератор опорного напряжения.

Рис. 8. Фотоэлектрический компаратор цвета ЭКЦ-1:

1 — переключатель мотора модуляционного диска; 2 — переключатель усилителя; 3 — переключатель источника света (лампы); 4 — ручка настройки нуля; 5 — сигнальная лампа о включении прибора в сеть; 6 — измерительный прибор (гальванометр); 7 — переключатель гальванометра; 8 — ручка диска со светофильтрами, корректирующими источник света; 9 — ручка диска с фильтрами X_N , Y , Z ; 10, 11 — стойки прижимных устройств ближнего и дальнего плеч соответственно; 12 — рукоятка натяжения пружины; 13 — прижимное устройство; 14 — прижимной диск; 15 — коветы для прозрачных образцов; 16, 17 — переключатели светофильтров СС и БС соответственно; 18, 21 — ручки управления сеткой; 19, 22 — вспомогательные ручки; 20, 23 — прижимные винты.

Рис. 9. Прибор для приготовления прессованных образцов и оправа для помещения кольца с запрессованным пигментом:

1 — кольцо; 2 — форма; 3 — пуансон; 4 — калка.

Определение показателя белизны для белых пигментов на компараторах цвета проводится расчетным путем по формуле:

$$W = 100 - \Delta E = \sqrt{(0,1L)^2 + a^2 + (0,25b)^2}$$

где 100 — условно принятая белизна идеально белой поверхности; L — величина, характеризующая различие по светлоте между испытуемым образцом и идеально белой поверхностью; a и b — величины, характеризующие различие по цветности между испытуемым образцом и идеально белой поверхностью.

Величины L , a и b при работе на приборах ФКЦШ-М и ЭКЦ-1 определяют соответственно по формулам:

$$\begin{aligned} L &= N_5 + n_{Y_{\text{эТ}}} & a &= (N_4 - N_5) + n_{a_{\text{э}}} & b &= (N_6 - N_5) + n_{b_{\text{э}}} \\ L &= n_Y + n_{Y_{\text{э}}} & a &= n_a + n_{a_{\text{э}}} & b &= n_b + n_{b_{\text{э}}} \end{aligned}$$

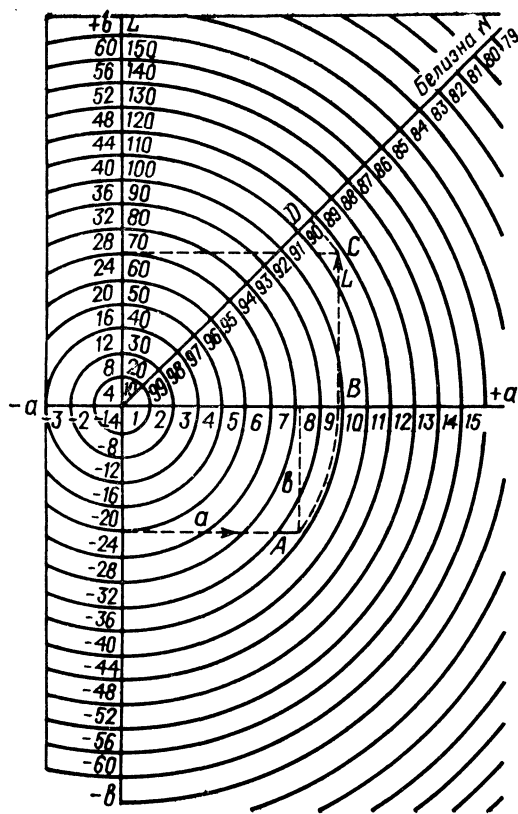


Рис. 10. Номограмма для определения белизны пигментов.

где N_5 , $(N_4 - N_5)$, $(N_6 - N_5)$ — показания компаратора ФКЦШ-М, характеризующие цветовое различие между испытуемым образцом и эталоном; n_a , n_b , n_γ — показания компаратора ЭКЦ-1, характеризующие цветовое различие между испытуемым образцом и эталоном; $n_{a\text{эт}}$, $n_{b\text{эт}}$, $n_{\gamma\text{эт}}$ — величины, указанные к эталону и характеризующие различие между ним и идеально белой поверхностью.

На рис. 10 приведена номограмма для определения белизны. Через точку A с абсциссой a и ординатой b проводят окружность с центром в начале координат до пересечения с осью абсцисс в точке B . Из этой точки восстанавливают перпендикуляр BC к оси абсцисс длиной L . Через точку C проводят окружность с центром в начале координат до пересечения со

шкалой белизны в точке D . Расстояние точки D от начала координат, измеренное по шкале белизны, характеризует белизну испытуемого образца [12, с. 205]. Погрешность определения составляет 2—3 %.

Плотность

Наибольшее распространение для определения плотности пигментов получил пикнометрический метод с термостатированием для удаления воздуха. Для большей точности результатов навески вакуумируют. Сущность метода заключается в определении отношения массы пигмента к его объему, который равен объему уайт-спирита, вытесненного пигментом.

Пигмент, предварительно просеянный через сито с сеткой № 05, и пикнометры типа МПЖ или ПКЖ высушивают в термостате до постоянной массы при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г, наполняют пигментом примерно до половины объема и снова взвешивают. Затем с помощью пипетки в пикнометр заливают уайт-спирит в таком количестве, чтобы над поверхностью пигмента был слой жидкости толщиной около 7 мм.

Пикнометр выдерживают в течение 45 мин в вакуумном эксикаторе при остаточном давлении 56 кПа (420 мм рт. ст.) для органических пигментов и в течение 4 ч при остаточном давлении не более 3,3 кПа (25 мм рт. ст.) для неорганических пигментов. Затем пикнометр вынимают, доливают уайт-спиритом выше метки и выдерживают в водяном термостате при $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Уровень уайт-спирита доводят до метки, отбирая излишек фильтровальной бумагой. Снова выдерживают пикнометр в водяном термостате еще 10 мин, затем вытирают насухо и взвешивают. Одновременно взвешивают пикнометр, наполненный чистым уайт-спиритом и также выдержанный при температуре $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Плотность пигмента ρ_{20} (в г/см³) вычисляют по формуле:

$$\rho_{20} = \frac{\rho_y^{20} (m_2 - m)}{(m_1 - m) - (m_3 - m_2)}$$

где m — масса пустого пикнометра, г; m_1 — масса пикнометра с уайт-спиритом, г; m_2 — масса пикнометра с пигментом, г; m_3 — масса пикнометра с пигментом и уайт-спиритом, г; ρ_y^{20} — плотность уайт-спирита, г/см³.

Погрешность определения составляет 0,01 %.

Насыпной объем

Насыпным объемом называется объем, занимаемый пигментом при его свободном насыпании; обычно наряду с насыпным объемом пигмент характеризуют также объемом после встряхивания, т. е. объемом, который занимает пигмент, уплотненный встряхиванием. Для определений используют мерные цилиндры вместимостью 25 и 250 мл; в ряде случаев применяют прибор для встряхивания (рис. 11), состоящий из мерного цилиндра вместимостью 250 мл, держателя и подъемной передачи, поднимающей цилиндр один раз за один оборот.

Насыпной объем неорганических пигментов определяют в мерном цилиндре вместимостью 250 мл. Цилиндр взвешивают с точностью до 0,5 г и наполняют пигментом до метки 200 мл так, чтобы не было воздушных пузырьков. Поверхность пигмента выравнивают и цилиндр с пигментом взвешивают.

Для определения насыпного объема органических пигментов 2—5 г испытуемого пигмента, взвешенного с точностью до 0,1 г, насыпают в мерный цилиндр вместимостью 25 мл через воронку, выравнивают поверхность и отсчитывают объем пигмента по шкале цилиндра.

Насыпной объем пигментов (неорганических и органических) $V_{\text{нас}}$ (в см³/г) вычисляют по

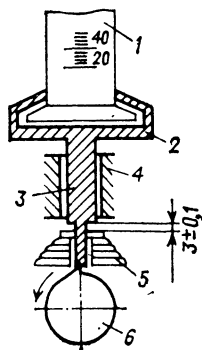


Рис. 11. Прибор для встряхивания:

1 — мерный цилиндр; 2 — держатель цилиндра; 3 — вал; 4 — муфта; 5 — наковальня; 6 — кулачок.

формуле:

$$V_{\text{нас}} = V_1/m$$

где m — навеска пигмента, г; V_1 — объем пигмента, см^3 .

Для определения объема после встряхивания пользуются ручным методом (цилиндр, заполненный описанным выше способом, закрывают пробкой и постукивают по войлочной подкладке до установления постоянного объема) или прибором для встряхивания.

Объем после встряхивания $V_{\text{встр}}$ (в $\text{см}^3/\text{г}$) вычисляют по формуле:

$$V_{\text{встр}} = V_2/m$$

где V_2 — объем пигмента после встряхивания, см^3 .

За результат испытания во всех случаях принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения — не более 10 % относительно среднего результата. Погрешность определения составляет 4—5 %.

Удельная поверхность

Для определения удельной поверхности пигментов используют газoadсорбционные методы, которые дают возможность характеризовать полную поверхность пигментных частиц, состоящую из внешней поверхности частиц и поверхности, заключенной в микро-трещинах и тупиковых порах. Последняя в зависимости от строения блоков кристаллов должна составлять от 30 до 70 % общей поверхности. Поэтому средний условный диаметр частиц необходимо рассчитывать по значению внешней удельной поверхности, которая определяется методом воздухопроницаемости.

При определении удельной поверхности газoadсорбционными методами удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ (в $\text{см}^2/\text{г}$) рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{уд}} = S_0 V_m/g$$

где V_m — объем газа, покрывающего поверхность 1 г пигмента плотным мономолекулярным слоем, см^3 ; S_0 — поверхность, покрытая 1 см^3 адсорбата в мономолекулярном слое, см^{-1} ; g — масса пигмента, г.

S_0 определяется из выражения:

$$S_0 = N\sigma/V_0$$

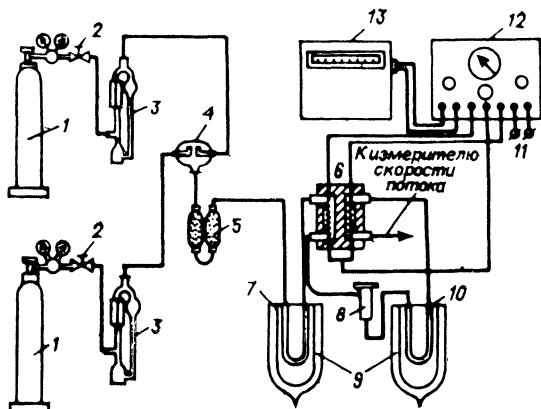
где N — число Авогадро; σ — площадь молекулы адсорбированного газа в плотном мономолекулярном слое (для азота $\sigma = 16,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$); V_0 — объем одного моля адсорбированного газа ($22,4 \cdot \text{см}^3$).

Для вычисления $S_{\text{уд}}$ необходимо определить величину V_m . Она определяется экспериментально по уравнению полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра, Эммета и Теллера (уравнение БЭТ):

$$a = \frac{V_m c (p/p_s)}{[1 - (p/p_s)] [1 + (c - 1) (p/p_s)]}$$

Рис. 12. Схема установки для измерения удельной поверхности методом тепловой десорбции:

1 — баллоны с азотом или гелием; 2 — вентили тонкой регулировки; 3 — реометры; 4 — смеситель; 5 — трубка, заполненная CaCl_2 ; 6 — катарометр; 7 — ловушка; 8 — дозирующее устройство; 9 — сосуды Дьюара; 10 — хроматографическая колонка; 11 — источник питания хроматографа; 12 — самописец хроматографа; 13 — панель управления катарометра.



где a — адсорбция, получаемая экспериментально; p — давление пара адсорбируемого вещества в условиях опыта; p_s — давление насыщенного пара адсорбируемого вещества при температуре опыта; p/p_s — относительное давление пара адсорбируемого вещества; c — константа, зависящая от энергии адсорбции и температуры.

Для экспериментального определения значения a при различных значениях p/p_s используют как статический метод (или «метод БЭТ» — непосредственное измерение увеличения массы образца пигмента при адсорбции азота на его поверхности), так и динамический метод, в частности, получивший широкое распространение газохроматографический метод.

Газохроматографический метод определения удельной поверхности основан на определении адсорбции азота из его смеси с газом-носителем (инертный газ) при температуре жидкого азота. Схема установки для измерения удельной поверхности методом тепловой десорбции приведена на рис. 12. Применяются хроматографы: ХЛ-4, ХЛ-6, «Цвет-3-66», «Цвет-4-67», «Цвет-6-69», ХЛ-69, ХТ-7, УХ-2, ЛХМ-8М, «Геохимик», «Эталон-2» и др.

Смесь азота с инертным газом (гелий, аргон) при постоянном соотношении пропускают через пигмент. При этом концентрация азота в смеси уменьшается за счет адсорбции на поверхности пигмента, что фиксируется самописцем хроматографа в виде адсорбционного пика (рис. 13, б). При установлении адсорбционного равновесия на хроматограмме фиксируется нулевая линия (рис. 13, а). Когда хроматографическую колонку вынимают из жидкого азота, происходит десорбция азота с поверхности пигмента и увеличение концентрации его в смеси, что фиксируется самописцем в виде десорбционного пика (рис. 13, в). Для определения количества азота, соответствующего площади десорбционного пика, предварительно проводят калибровку прибора известным количеством азота (рис. 13, г). Зная адсорбцию азота a при различных соотношениях p/p_s в газовой смеси, строят график в координатах:

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} \cdot 10^3 \text{ и } (p/p_s) \cdot 10^2$$

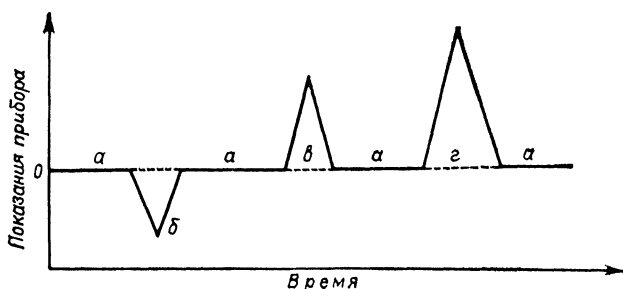


Рис. 13. Схематический вид хроматограммы, полученной при определении удельной поверхности методом тепловой десорбции.

Обычно принимают $p_s = 102$ кПа (770 мм рт. ст.). Определив угловой коэффициент полученной прямой, находят значение V_m и по формуле рассчитывают удельную поверхность.

Чувствительность хроматографического метода может достигать $0,05$ м²/г; погрешность определения составляет 5 %.

Определение внешней удельной поверхности методом воздухопроницаемости. Метод основан на перепаде давления воздуха, проходящего через слой пигмента. Для пропускания определенного объема воздуха под переменным давлением через слой пигмента применяют прибор ПСХ-2 (рис. 14). На решетчатое дно кюветы прибора кладут кружок фильтровальной бумаги и насыпают навеску пигмента, предварительно высушенного до постоянной массы. Поскольку для всех пигментов берется одинаковый объем $3,33$ см³, навеску q (в г) рассчитывают, исходя из плотности пигмента. На-

веску пигмента в кювете накрывают кружком фильтровальной бумаги и уплотняют плунжером. Фиксируют высоту слоя порошка L . Плунжер вынимают и пропускают воздух через слой порошка в течение не менее 30 с. По перепаду давления на шкале манометрической трубки определяется объем воздуха, прошедшего через слой порошка.

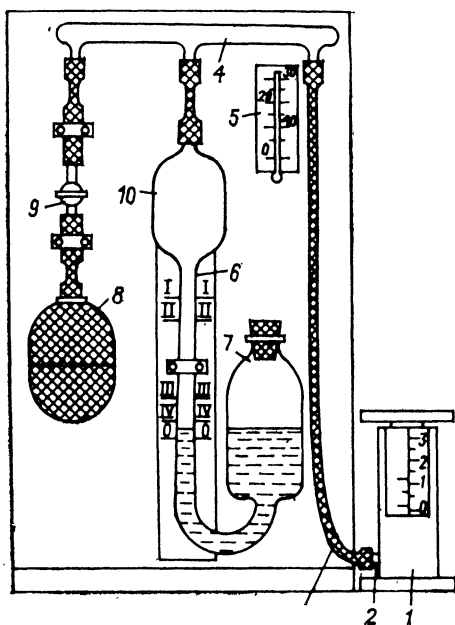
Внешнюю удельную поверхность $S_{вн}$ (в м²/г) рассчитывают по формуле:

$$S_{вн} = KM \sqrt{L}/q$$

где K — коэффициент, зависящий от объема пропущенного воздуха (зна-

Рис. 14. Прибор ПСХ-2:

1 — кювета; 2 — штуцер; 3 — резиновая трубка; 4 — коллектор; 5 — термометр; 6 — манометр; 7 — резервуар; 8 — резиновая груша; 9 — кран; 10 — колба



чения приведены в паспорте прибора); t — продолжительность прохождения воздуха, с; значение M определяют по таблицам, прилагаемым к прибору.

Для тонкодисперсных пигментов (частицы меньше 1 мкм) предложен другой метод определения внешней удельной поверхности на приборе ПСХ-2, учитывающий эффект газокINETического скольжения [13, с. 158]. В этом случае, изменяя степень уплотнения порошка, т. е. его пористость, и рассчитывая $S'_{\text{вн}}$, строят график зависимости $S'_{\text{вн}}$ от ϵ (пористости):

$$\epsilon = (0,49L - 3,33)/0,49L$$

где L — высота слоя порошка, см,

Определяют значение внешней поверхности на пологом участке кривой $S'_{\text{вн}}$ и пересчитывают его с учетом эффекта газокINETического скольжения в $S_{\text{вн}}$ (в $\text{м}^2/\text{м}^3$) по следующей формуле:

$$S_{\text{вн}} = S'_{\text{вн}} \rho \sqrt{1 + \gamma_c (1 - \epsilon) S \rho / \epsilon}$$

где $S'_{\text{вн}}$ — удельная поверхность по замерам на приборе на пологом участке кривой, $\text{м}^2/\text{г}$; ρ — плотность пигмента, $\text{г}/\text{см}^3$; γ_c — значение газокINETического скольжения, для прибора ПСХ-2 $\gamma_c = 0,022 \cdot 10^{-3}$; ϵ — пористость, соответствующая принятому значению $S'_{\text{вн}}$.

Дисперсный состав

Дисперсная структура пигмента может быть охарактеризована различными показателями: гранулометрическим составом, удельной поверхностью, пористостью, прочностью агрегатов и др. Все они в совокупности дают полное представление о дисперсной структуре. Однако многие показатели определяются с помощью методов, которые требуют специальной аппаратуры и большой затраты времени. Поэтому на практике дисперсность пигмента обычно характеризуют его гранулометрическим составом. Различные методы дисперсионного анализа подробно описаны в литературе. Здесь мы кратко остановимся лишь на основных методах.

Результаты дисперсионного анализа пигментов могут быть представлены в следующем виде: 1) средний размер частиц; 2) содержание (массовая доля) фракций частиц определенного размера (иногда одной фракции); 3) интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц. Наиболее полно дисперсный состав отражает графическая форма (третья). Ниже указаны интервалы размеров частиц при определении различными методами дисперсионного анализа:

	Размер частиц, мкм
Ситовый анализ	40 и более
Седиментационные методы:	
гравитационный	100—0,1
центрифугальный	10—0,1
ультрацентрифугальный	0,1—0,001
турбидиметрический	50—0,1

Кондуктометрический (счетчик Коулте- ра)	Размер частиц, мкм
Оптические методы:	200—0,2
электронно-микроскопический	1—0,001
микроскопические	
в видимой области спектра	100—0,25
в УФ-области спектра	1—0,11

Размер частиц большинства пигментов находится в основном в интервале 0,05—2 мкм, но отдельные пигменты, например технический углерод, имеют частицы размером на порядок меньше (0,0005—0,05 мкм). Поэтому в каждом случае необходимо подобрать соответствующий метод дисперсионного анализа.

Ситовый анализ

Ситовый метод заключается в разделении пигмента на фракции путем просеивания через специальные стандартные сита с ячейками определенного размера. Поскольку наименьший размер ячеек применяемых обычно в технике сит составляет примерно 40 мкм, то ситовый анализ может характеризовать только гранулометрический состав грубодисперсных или гранулированных порошков. Известны также сита с размером ячеек до 5 мкм (их получают методом электроосаждения) [14, с. 92; 15], однако в практике дисперсионного анализа в отечественной промышленности они не применяются. В Советском Союзе сита изготавливаются с сетками по ГОСТ 3584—73 со следующими размерами ячеек (в мм): 0,04; 0,045; 0,05; 0,056; 0,063; 0,071; 0,08; 0,09; 0,1; 0,125; 0,16; 0,2; 0,25; 0,315; 0,4; 0,5; 0,63; 0,8; 1,0; 1,25; 1,6; 2,0; 2,5.

Существуют методы сухого и мокрого просеивания. Методом сухого просеивания, который в практике применяется реже, чем методом мокрого просеивания, определяют содержание агрегатов частиц или гранул, методом мокрого просеивания — содержание спекшихся частиц и посторонних примесей в пигменте.

При использовании метода мокрого просеивания 10 г испытуемого пигмента, взвешенного с точностью до 0,01 г, помещают в фарфоровую чашку, заливают 50 мл воды и слегка растирают мягкой кисточкой. Полученную суспензию количественно переносят на металлическое сито, помещенное в фарфоровую чашку с водой. Частым встряхиванием сита пигмент при постоянном перемешивании мягкой кистью без нажима промывают через сито до тех пор, пока вода, сменяемая в чашке, не станет прозрачной и на дне чашки не будет следов пигмента. Затем сито с остатком сушат при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Высушенный остаток с помощью сухой кисточки переносят на часовое стекло и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Содержание остатка на сите X (в %) вычисляют по формуле:

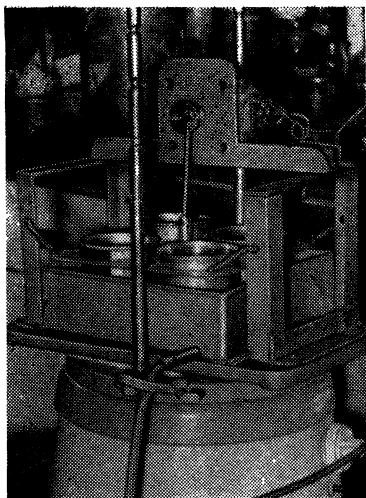
$$X = (G_1/G) \cdot 100$$

где G_1 — остаток на сите; G — навеска испытуемого пигмента, г,

Рис. 15. Установка для определения агрегированности пигментов.

Погрешность определения составляет 10 %.

С помощью метода мокрого просеивания можно сделать заключение также о степени агрегированности пигментов. С этой целью пигмент просеивают через сито, помещенное в жидкость, путем колебательных движений без перемешивания пигмента кистью; можно использовать прибор, состоящий из сит, помещенных в укрепленную на вибростенде кювету с жидкостью (рис. 15). Масса полученного таким путем остатка на сите характеризует способность агрегатов частиц к самодиспергированию в данной жидкости [16].



Вариантом ситового метода, применяемого для дисперсионного анализа органических пигментов, является определение фильтруемости через бумажные или коллоидные фильтры разной проницаемости со стандартным размером пор. Показатель фильтруемости D (в %) вычисляют по формуле:

$$D = (C_1/C_0) \cdot 100$$

где C_0 и C_1 — концентрация суспензии до и после фильтрования соответственно.

Показатель фильтруемости оценивает суммарное массовое содержание частиц с размерами, меньшими, чем средний размер пор фильтра. При этом можно определять фракции частиц, начиная с 0,5 мкм и выше.

Все методы ситового анализа позволяют определить только содержание фракций частиц определенного размера.

Седиментационные методы

Седиментационные методы основаны на измерении скорости оседания частиц, которая подчиняется закону Стокса. Для несферических частиц определяется так называемый средний гидродинамический радиус. По результатам седиментационных методов анализа строят кривые скорости оседания частиц пигмента и путем их обработки (графической или аналитической) получают кривые распределения частиц пигмента.

Седиментационные кривые удовлетворяют уравнению:

$$Q = Q_m \tau / (\tau + \tau_0)$$

где Q — масса фракций; τ — продолжительность оседания данной фракции частиц; Q_m и τ_0 — константы, причем значение Q_m зависит от полидисперсности (коэффициент полидисперсности).

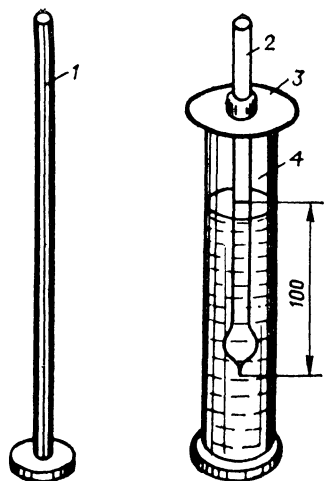


Рис. 16. Установка для определения дисперсности:
1 — мешалка, 2 — пипетка; 3 — кружок; 4 — цилиндр.

Этим уравнением пользуются в линейной форме:

$$\Theta = \Theta_0 + \tau/Q_m$$

где $\Theta = \tau/Q$; $\Theta_0 = \tau_0/Q_m$; Q_m соответствует значению котангенса угла наклона прямой $\Theta = f(\tau)$ к оси абсцисс; Θ_0 — длина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат; $\tau_0 = \Theta Q_m$.

Из кинетического уравнения седиментации следует уравнение интегрального закона распределения:

$$Q_0 = Q_m [r_0^2/(r^2 + r_0^2)]^2$$

где Q_0 — доля фракций, имеющих радиус частиц $\leq r$; r_0 — коэффициент, зависящий от дисперсности.

Этому уравнению удовлетворяет седиментометрический дисперсионный состав пигментов.

Пигменты должны быть диспергированы (деагрегированы) и стабилизированы в жидкой среде (воде, уайт-спирите, минеральном масле и т. п.). Стабилизатор подбирается соответственно используемой среде, в воде им обычно служит гексаметафосфат натрия или триэтаноламиновое мыло. Гомогенизация пигмента в жидкой среде осуществляется мокрым измельчением в ступке, с помощью ультразвука или другими приемами.

Недостатком седиментационных методов является некоторое завышение размеров частиц, так как крупные частицы при осаждении захватывают более мелкие. Кроме того, применение стабилизаторов приводит к адсорбционному модифицированию частиц пигмента, что сказывается на их поведении в суспензии; определенное влияние оказывает и среда. Результаты седиментационных методов не являются поэтому объективными, ими можно пользоваться только для сравнительной характеристики пигментов.

Гравитационный метод. Измеряется скорость осаждения частиц пигмента путем: а) отбора проб или б) регистрации изменения массы оседающего пигмента (накопления массы осадка).

Метод отбора проб, или пипеточный метод, состоит в подготовке стабильной суспензии и анализе проб, отобранных через определенные промежутки времени. Для отбора проб применяются пипетки разного вида; схемы приборов приведены на рис. 16, 17 и 18 [17, с. 42, 18, с. 80].

При определении дисперсности на установке, показанной на рис. 16, 2 г пигмента, взвешенного с точностью до 0,01 г, тщательно растирают в ступке со стабилизатором (1,2 г триэтаноламинового мыла) до получения однородной пасты. Затем пасту смывают водой в цилиндр, доливают в него воду до общего объема 200 мл и тщательно перемешивают мешалкой. Сразу же после перемешивания суспензии пипеткой отбирают пробу и переносят ее в фарфо-

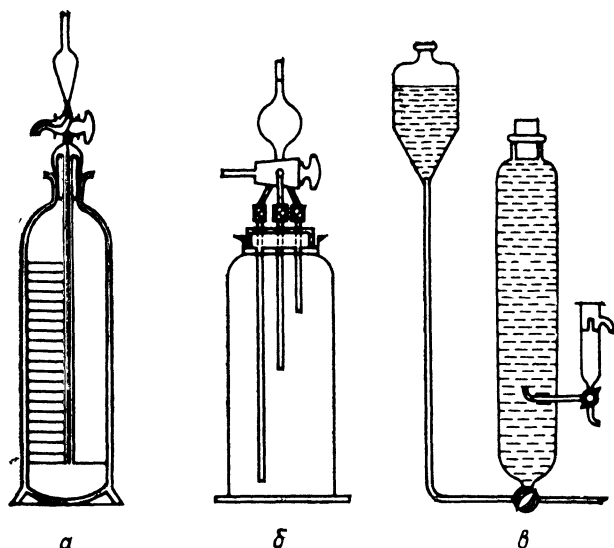


Рис. 17. Седиментационные приборы Андриасена (а), Швейера (б), Царева — Стермэнда (в).

ровый тигель, прокаленный до постоянной массы и взвешенный с точностью до 0,0002 г. Пипетку промывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в тот же тигель. После взятия первой пробы суспензию в цилиндре оставляют отстаиваться.

Через определенные промежутки времени отбирают пробы, при этом кружок устанавливают так, чтобы метка пипетки находилась на уровне суспензии в цилиндре. Пробы суспензии в тиглях выпаривают в термостате при 110—120 °С, высушивают и прокаливают при 350—500 °С для удаления триэтаноламинового мыла. Затем тигли охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Массу фракции с размером частиц менее заданного эквивалентного диаметра X_i (в %) вычисляют по формуле:

$$X_i = (m_i/m) \cdot 100$$

где m_i — масса остатка после прокаливания пробы, отобранной через определенное время, г; m — масса остатка после прокаливания первой пробы (до отстаивания суспензии), г.

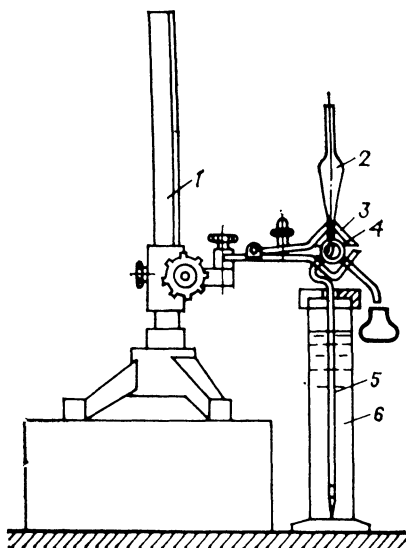


Рис. 18. Прибор с подъемной пипеткой ПП-1 ЛИОТ:

1 — подъемное устройство; 2 — резервуар; 3 — зажим; 4 — трехходовой кран; 5 — капиллярная трубка; 6 — цилиндр.

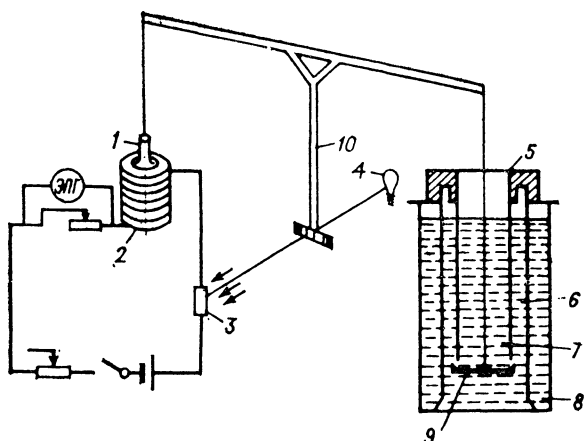


Рис. 19. Жидкостной седиментограф НИИОГАЗ:

1 — сердечник; 2 — соленоид; 3 — фоторезистор; 4 — лампа; 5 — фигурный фланец; 6 — цилиндр для дисперсионной жидкости; 7 — сосуд для суспензии; 8 — термостатирующий сосуд; 9 — чашка; 10 — стрелка с диафрагмой.

Промежутки времени, через которые отбирают пробы (продолжительность оседания частиц заданного диаметра) t (в с), вычисляют по формуле:

$$t = 9\eta l / [2r^2 g (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}})]$$

где η — вязкость жидкости, в которой суспендируют пигмент, Па·с; $l = 10$ см — расстояние, пройденное частицей за время t ; r — радиус частицы, см; $g = 981$ см/с² — ускорение свободного падения; $\rho_{\text{ч}}$ — плотность частицы, г/см³; $\rho_{\text{ср}}$ — плотность среды, г/см³.

Погрешность определения составляет 5—8 %.

Метод накопления массы осадка состоит в регистрации приборами изменения массы оседающего пигмента и дает более точные результаты. Жидкой средой служит вода со стабилизатором, минеральное масло или другая жидкость с известной вязкостью, в которой диспергируют порошок. Для регистрации изменения массы осадка можно применять весы Фигуровского, жидкостной седиментограф НИИОГАЗ (рис. 19) [17, с. 47], седиментометры Галенкампа, Сарториуса, Метлера. После тщательного перемешивания суспензию оставляют отстаиваться, периодически взвешивая осадок, выпадающий на грузоприемную чашку. Расчет аналогичен приведенному выше для метода отбора проб. Погрешность определения 1—3 %.

Центрифугальные методы. Эти методы используются для дисперсионного анализа систем, содержащих частицы с размерами от 0,1 до 10 мкм (центрифугальный метод) и от 0,1 до 0,001 мкм (ультрацентрифугальный метод). Центрифугальные методы требуют особо тщательного диспергирования и стабилизации частиц в дисперсионной среде. При этом определяют массу осадка после центрифугирования или концентрацию суспензии над осадком методом отбора проб. Стационарному режиму перемещения частиц

суспензии в поле центрифуги в противоположность свободному оседанию отвечает разная скорость перемещения частиц на различных расстояниях от оси ротора.

Для работы используются лабораторная стационарная центрифуга ЦЛС-3, центробежный поплавковый седиментометр Ходакова, роторный центробежный седиментометр, седиментометр Шарплеса, прибор Суйто и Аракава; седиментометр Мушелькнаутца [18, с. 119—122].

Ниже описана методика определения дисперсного состава с применением центрифуги ЦЛС-3. Взвешивают с точностью до 0,0001 г восемь чистых центрифугальных пробирок вместимостью 25 мл. Приготавливают суспензию пигмента в дисперсионной жидкости путем диспергирования в течение 1 мин на УЗ-установке с излучателем ультразвука частотой 35 кГц. Пробирки с суспензией (25 мл) устанавливают в ротор центрифуги и включают ее, задавая определенную частоту вращения ротора (400, 1000 или 2000 об/мин). Через 1 мин центрифугу выключают, после ее остановки вынимают пробирки, сливают суспензию над осадком в две другие взвешенные пробирки и вновь центрифугируют их в течение 5 мин. Аналогичным образом следующие пробы суспензии центрифугируют 10 и 40 мин. Пробирки с осадками высушивают при 105 °С до постоянной массы и взвешивают. Определяют массы осадков и строят кривую накопления массы осадка. Погрешность определения составляет 1—3 %.

Турбидиметрический метод. Этот метод основан на регистрации изменения оптической плотности суспензии пигмента при седиментации.

Одним из существенных и принципиальных преимуществ этого метода является очень малое влияние способа регистрации процесса на движение частиц в среде, что повышает точность измерений. В основу турбидиметрического (оптического) способа измерения концентрации суспензии положено допущение, что изменение интенсивности света, проходящего через суспензию, зависит исключительно от суммарной площади проекции частиц на плоскость, перпендикулярную лучу. Интенсивность рассеянного светового потока подчиняется закону Рэлея:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \frac{NV^2}{\lambda^4 l^4} (1 + \cos^2 \beta)$$

где I_0 — интенсивность первоначального светового потока; I_s — интенсивность рассеянного светового потока; n и n_1 — коэффициенты преломления среды и пигмента соответственно; β — угол между падающим и рассеянным световым потоком; N — число частиц; V — объем частицы, рассеивающей свет; λ — длина волны; l — расстояние до наблюдателя.

При изменении оптической плотности суспензий с разным содержанием одного и того же вещества в постоянной среде (растворителе) отношение интенсивностей рассеянного света в двух суспензиях равно отношению числа частиц в этих суспензиях.

Способ седиментационной турбидиметрии заключается в измерении оптической плотности разбавленных суспензий по мере оседания частиц. Определяют значения изменения оптической плотности ΔD , находят отношение времени оседания τ к ΔD .

Из приборов используются фотоколориметр-нефелометр ФЭК-60 или ФЭК Н-57, спектрофотометры СФ-8, СФ-26, СФ-16, СФ-17, СФ-18 [19, с. 30, 34—36].

Навеску сухого пигмента растирают в агатовой ступке в течение 3 мин с 1—2 каплями 5 %-ного раствора гексаметафосфата натрия, а затем в течение 1 мин с 5 мл дистиллированной воды. Суспензию переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой с таким расчетом, чтобы начальная оптическая плотность приготовленной суспензии находилась в пределах 0,5—0,7, добавляют 5 мл 5 %-ного раствора гексаметафосфата натрия и хорошо перемешивают. Суспензию заливают в кювету и помещают на правый кюветодержатель прибора.

Оптическую плотность первые три часа измеряют через каждые 30 мин, а затем через каждый час. Светофильтр выбирают с длиной волны, отвечающей максимуму на спектре отражения пигмента (для устранения светопоглощения). Определяют изменение оптической плотности во времени:

$$\Delta D = \Delta D_m \tau / (\tau + \tau_0)$$

где ΔD_m и τ_0 — константы, аналогичные Q_m и r_0 в двухконстантном уравнении, описывающем интегральный закон распределения (см. стр. 32).

Турбидиметрический метод может быть использован для измерения концентрации суспензии по оптической плотности как в условиях свободной седиментации, так и для анализа проб при центрифугальном методе.

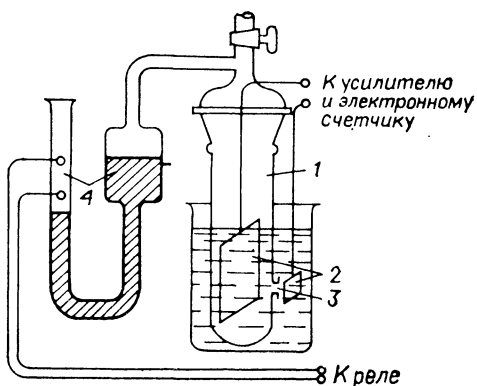
Кондуктометрический метод

Кондуктометрический метод основан на измерении электрической проводимости суспензии в калиброванном отверстии между электродами. Прибор (счетчик Коултера) градуируется по монодисперсным суспензиям (например, по полистирольным латексам). Метод основан на допущении, что импульс генерируемого напряжения при прохождении частицы через отверстие пропорционален объему частицы.

Схема счетчика частиц Коултера приведена на рис. 20. Анализируемую суспензию помещают в ячейку 1, из которой она постепенно вытесняется в результате изменения давления (от сифона). Проходя через отверстие 3, частица повышает электрическое сопротивление между электродами 2, что регистрируется через усилитель электронным счетчиком в виде импульса, пропорционального объему частицы. Допущение такой пропорциональности дает ошибки порядка 5 % от объема наиболее крупных частиц и 2—4 % в массовом распределении [14, с. 99].

Рис. 20. Счетчик частиц:

1 — ячейка; 2 — электроды; 3 — отверстие; 4 — ртутный контактный выключатель.



С помощью счетчика Коултера в водных и неводных суспензиях можно измерить размер и распределение частиц в пределах от 0,2 до 200 мкм [20]. Счетчик Коултера не может служить для абсолютных измерений, так как он откалиброван по монодисперсным частицам. Калибровочные константы прибора не постоянны и возможны большие ошибки в определении размеров частиц одного и того же пигмента при использовании разных счетчиков.

Микроскопические методы

Микроскопия — единственный прямой метод измерения размера частиц, который позволяет одновременно оценивать и их форму. Поэтому он находит очень широкое применение. Для получения достоверных результатов необходимо 1) правильно осуществлять отбор проб — отобранные частицы должны характеризовать основную массу частиц, 2) проводить достаточное число измерений и выполнять статистическую обработку данных.

Оптическая микроскопия позволяет исследовать частицы с размерами не менее 0,25 мкм. Точность анализа повышается при использовании микроскопов с проекционными и телевизионными устройствами (увеличение до 8000). С помощью оптических микроскопов можно определять процентное содержание частиц данного размера, а также (путем пересчета) — распределение частиц по размерам.

Электронная микроскопия используется для исследования частиц с размерами от 0,001 до 1 мкм. Электронный микроскоп дает изображение на фотопластинку или флюоресцирующий экран с помощью электронного пучка. Возможности этого метода велики, он позволяет определить вид агрегатов частиц и расположение добавок поверхностно-активных веществ на поверхности частиц, охарактеризовать геометрию поверхности частиц и т. д.

Химическая стойкость

Для неорганических пигментов, которые являются стойкими к действию органических растворителей, но могут растворяться в кислотах или щелочах, определяется лишь щелоче- или кислотостойкость — потеря массы пигмента после обработки его 1 %-ным рас-

твором гидроксида натрия или 5 %-ным раствором соляной кислоты.

Для органических пигментов определяется стойкость к действию 5 %-ных растворов гидроксида натрия, соляной кислоты и хлорида натрия, а также к растворителям (этиловому спирту, ацетону, толуолу, бензолу, ксилолу, петролейному эфиру, бутилацетату и бензину-растворителю для лакокрасочной промышленности). Сущность метода заключается в сравнении интенсивности окраски полоски хроматографической бумаги после погружения ее в экстракт реагента со шкалой серых эталонов для определения степени закрашивания белых материалов (в баллах).

0,5 г испытуемого органического пигмента, взвешенного с точностью до 0,01 г, помещают в двойной складчатый беззольный фильтр, перевязывают ниткой на расстоянии $\frac{1}{4}$ от верхнего края фильтра. Фильтр с пигментом помещают в стеклянный бюкс вместимостью 40 см³, содержащий до 20 см³ реагента и выдерживают в течение 24 ч при нормальных условиях. Затем фильтр с пигментом вынимают, а в оставшийся в бюксе экстракт погружают на 5 с полоску хроматографической бумаги размером 100 × 20 мм. Затем полоску вынимают и подвешивают так, чтобы реагент мог стечь, а бумага высохнуть. Сравнивают при рассеянном дневном свете интенсивность окраски полоски хроматографической бумаги со шкалой серых эталонов. Химическая стойкость характеризуется баллом той пары серых эталонов, контраст которой признается одинаковым с контрастом полосок окрашенной и неокрашенной хроматографической бумаги, и выражается следующим образом:

Стойкость	Балл	Стойкость	Балл
Очень плохая	1	Хорошая	4
Плохая	2	Отличная	5
Удовлетворительная	3		

Светостойкость

Для неорганических пигментов применяется метод определения условной светостойкости. Его сущность состоит в облучении красок пигментов источниками искусственного света в течение заданного времени с последующим определением изменения внешнего вида, цвета и коэффициента отражения. Для испытаний готовят накраски пигмента на чертежной бумаге по 2 экземпляра (один — контрольный). Накраски помещают в установку для определения светостойкости или аппарат искусственной погоды типа ИПК-3. Любая используемая установка должна обеспечивать необходимую интенсивность излучения и равномерность облучения испытуемых образцов ± 20 %. После окончания испытания оценивают изменение внешнего вида и цвета образцов визуально сопоставлением с контрольным образцом.

Для определения изменения коэффициента отражения на компараторе цвета ФКЦШ-М по шкале отношений определяют величину n_5 . Для измерения из средней части используемых и контрольных накрások вырезают по три образца размером 50 × 50 мм. Из-

менение коэффициента отражения X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = 100 - n_5$$

где n_5 — отношение коэффициентов отражения облученного и необлученного образцов.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех измерений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 %.

Для органических пигментов определяется стойкость пигмента в лакокрасочном покрытии или поливинилхлоридной пленке к воздействию дневного и искусственного света в сравнении со шкалой синих эталонов и шкалой серых эталонов для определения степени изменения первоначальной окраски.

При испытании стойкости к действию дневного света испытываемые образцы и комплект синих эталонов помещают в раму под стекло и подвергают воздействию света. При этом образцы закрывают двумя пластинами так, чтобы изолировать от света $1/5$ общей длины образца и эталона. Следят за выцветанием эталонов. Стойкость к свету оценивают визуально баллом эталона, имеющего одинаковое изменение окраски между экспонированной и неэкспонированной частями образца. Если контраст между этими частями в основном вызван изменением оттенка или яркости, то наряду с баллом ставят обозначение:

С — окраска стала синее	Ж — окраска стала желтее
З — » » зеленее	Т — » » тупее
К — » » краснее	Я — » » ярче

При испытании стойкости к действию искусственного света испытываемые образцы и шкалу синих эталонов прикрепляют к картону. Затем картоном или пластиной закрывают $1/4$ общей длины образцов и эталонов. Облучают в аппарате искусственной погоды. Стойкость окраски оценивают аналогично оценке стойкости к действию дневного света.

Атмосферостойкость

Сущность метода определения атмосферостойкости состоит в определении степени изменения цвета образцов под воздействием света и погоды. Испытание проводится при экспозиции окрашенных образцов как в естественных природных условиях, так и в аппарате искусственной погоды.

Для экспозиции образцов в естественных условиях готовят фанерную раму, обращенную к югу и установленную под углом к горизонту, равным приблизительно широте данной местности. Образцы закрепляют на фанере. При испытании органических пигментов одновременно экспонируется рама для синих эталонов, покрытая стеклом.

Аппарат искусственной погоды (АИП) имеет держатели образцов с системой перемещения их вокруг источника света, которым является ксеноновая дуговая лампа, устройство для дождевания

образцов, устройство для поддержания в рабочей камере необходимой температуры с погрешностью $\pm 2^\circ\text{C}$, устройство для поддержания в камере заданной относительной влажности воздуха в пределах от 10 до 98 % с погрешностью не более $\pm 2\%$, светофильтр и тепловые фильтры. Образцами для испытаний могут служить лакокрасочные покрытия на разных подложках, поливинилхлоридные пленки или пластины окрашенной резины.

Испытуемые образцы помещают в рамы для экспозиции или в АИП и наблюдают за изменением их цвета по сравнению с контрольными образцами или со шкалой синих эталонов (при испытании органических пигментов). В последнем случае атмосферостойкость оценивается баллом эталона, изменение окраски которого наиболее близко соответствует изменению окраски экспонировавшего образца. При этом учитывается изменение интенсивности, оттенка и яркости. Если меняется оттенок, то наряду с баллом ставят буквенное обозначение, как при определении светостойкости органических пигментов.

Термостойкость

Методы определения термостойкости неорганических и органических пигментов существенно различаются.

Для неорганических пигментов, относящихся преимущественно к термостойким соединениям, определение термостойкости заключается в нахождении температуры, при которой появляется изменение цвета испытуемого пигмента.

Испытуемый образец пигмента массой 150 г делят на 10 порций. Одну оставляют в качестве эталона, остальные насыпают в фарфоровые тигли и выдерживают в течение 1 ч при различных температурах вначале с интервалом в 100°C . После выдержки образцы охлаждают в эксикаторе, запрессовывают в пресс-формы или делают накраски и измеряют цветовое различие с эталонным образцом на компараторе цвета. Прокаливание повторяют, уменьшая температурные интервалы до 20°C . Самую высокую температуру, при которой цвет термообработанного пигмента не отличается от цвета эталона, принимают за температуру, соответствующую термостойкости пигмента.

Для органических пигментов, менее стойких к тепловому воздействию, определяется стойкость к температуре переработки в различных материалах — поливинилхлоридной пленке, лакокрасочных связующих, в резине и карандашных стержнях.

При определении стойкости окраски к воздействию температуры в поливинилхлоридной пленке образцы окрашенной поливинилхлоридной пленки помещают на стеклянную пластинку и выдерживают в термостате при температуре $180 \pm 2^\circ\text{C}$: один образец в течение 5 мин, а другой — не менее 10 мин. Термостойкость оценивают визуально при рассеянном дневном свете, сравнивая различие окраски между образцами до и после испытания со шкалой серых эталонов. Пигмент считают стойким к температуре

180°C в течение 5 или 10 мин, если различие в цвете образцов до и после испытания равно контрасту пары серых эталонов не ниже 4 баллов.

Аналогично оценивается стойкость к воздействию температур в других материалах (при соответствующих температурах выдержки).

Миграционная стойкость

Поскольку под миграцией понимается способность красящего вещества диффундировать внутри окрашенного материала и к его поверхности, то миграционная стойкость пигментов определяется по отношению к определенным средам. Способность к миграции характерна для органических пигментов, лаков, красителей; неорганические пигменты являются, как правило, немигрирующими. Сущность метода определения миграционной стойкости заключается в определении степени закрашиваемости белого материала после контакта с материалом, окрашенным испытуемым пигментом, по сравнению с белым неокрашенным материалом.

Определения миграционной стойкости пигментов в поливинилхлоридной пленке проводится при трех концентрациях пигмента. 2 г эмульсионного поливинилхлорида, 1,4 г диоктилфталата, 0,02 г стеарата кальция, 0,1 г стеарата кадмия, 0,4 г испытуемого пигмента и 0,04 г диоксида титана, взвешенных с точностью до 0,002 г, тщательно перемешивают, выдерживают 2 ч при комнатной температуре для набухания поливинилхлорида и растирают курантом на мраморной доске. Пасту наносят на стеклянную пластинку через отверстие трафарета, помещают в термостат и выдерживают в течение 10 мин при температуре $153 \pm 3^\circ\text{C}$. После охлаждения пленку снимают со стекла. Пленку можно готовить также на вальцах.

Белую поливинилхлоридную пленку готовят с диоксидом титана, взятым в количестве 2 % к массе поливинилхлорида. Из белой пленки вырезают образцы размером 30×30 мм, из окрашенной — 20×20 мм.

На образец из белой пленки накладывают окрашенную пленку так, чтобы окрашенный образец находился на расстоянии 5 мм от краев белой пленки. Образцы покрывают белой фильтровальной бумагой, помещают между двумя стеклами, накладывают груз массой 2 кг и выдерживают в термостате при $70 \pm 2^\circ\text{C}$. По истечении определенного времени груз снимают и осматривают белую пленку. Стойкость к миграции определяют визуально при рассеянном дневном свете, сравнивая контраст белой исходной пленки и белой пленки, которая находилась в контакте с испытуемым окрашенным образцом. Стойкость к миграции оценивают так же, как стойкость органических пигментов к действию реагентов.

Маслоемкость

Показатель «маслоемкость» относится к группе малярно-технических свойств, специфичных для лакокрасочной промышленности. Он связан с таким важным свойством поверхности пигмента, как

смачиваемость гидрофобной жидкостью. Маслосмачиваемость измеряется количеством масла, необходимым для полного смачивания навески пигмента. По мере увеличения дисперсности пигмента его маслосмачиваемость увеличивается, однако очень мелкодисперсные системы, образующие агрегаты с мелкими внутричастичными пораами, не доступными для крупных молекул масла, обладают меньшей маслосмачиваемостью. В сочетании с удельной поверхностью и средним размером частиц маслосмачиваемость может служить относительной характеристикой дисперсной структуры и гидрофильности пигментов.

Для проведения испытания навеску пигмента около 5 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, помещают в тигель или чашку. Из микробюретки по каплям приливают льняное рафинированное отбеленное масло и перемешивают массу палочкой до получения однородной массы. Маслосмачиваемость X (в г/100 г) вычисляют по формуле:

$$X = \rho V \cdot 100/m$$

где ρ — плотность льняного масла, г/см³; V — объем масла, израсходованного на смачивание пигмента, см³; m — навеска пигмента, г.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Погрешность определения составляет 5 %.

Красящая способность

Этот показатель непосредственно может быть использован для характеристики способности пигмента окрашивать любой материал, в том числе и полимерный. Красящей способностью называется способность цветных пигментов передавать при смешении свою окраску другим материалам. При смешении цветного пигмента с белым красящая способность выражает степень насыщенности смеси. Подобным образом для белых пигментов определяется разбеливающая способность — степень понижения цветового тона при смешении с цветным пигментом. На практике красящую способность цветных пигментов обычно определяют при смешении с цинковыми белилами, а разбеливающую способность белых пигментов — при смешении их с ультрафиолетом.

Красящая способность цветных пигментов, как и разбеливающая способность белых пигментов, выражается обычно в процентах к эталонному пигменту, красящая способность которого принимается за 100 %. Красящая (и разбеливающая) способность связана с дисперсным составом пигмента и увеличивается с уменьшением размера частиц. Следует учитывать, что красящая способность пигмента связана также с его диспергируемостью, т. е. со степенью разрушения агрегатов частиц. Так, при изготовлении пигментных паст на разном диспергирующем оборудовании интенсивность окраски полученных паст может быть различной, что связано с разной эффективностью действия оборудования. Поэтому красящую способность по отношению к эталону следует измерять в строго соблюдаемых стандартных условиях.

Для неорганических пигментов при определении относительной красящей способности готовят пасты испытуемого и контрольного пигментов, смешивая пасту цинковых белил с пастами испытуемого и эталонного пигментов. Для этого перетирают навески пигментов с маслом, взятым в количестве, рекомендуемом в нормативно-технической документации. Наносят шпателем на стеклянную пластинку пасты испытуемого и эталонного пигментов и сравнивают интенсивность окрасок при рассеянном искусственном или дневном свете. При равной интенсивности окраски паст за результат принимают красящую способность эталонного пигмента, выраженную в процентах. При различной интенсивности окраски паст красящую способность испытуемого пигмента X_1 (в %) вычисляют по формуле:

$$X_1 = m_1 n / m_2$$

где m_1 — навеска пасты эталонного образца цветного пигмента, г; m_2 — навеска пасты испытуемого цветного пигмента, г; n — красящая способность эталонного образца цветного пигмента, % (обычно $n = 100$ %).

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Погрешность определения составляет 5 %.

Определение красящей способности инструментальным методом проводится с помощью компаратора цвета ФКЦШ-М. Измеряют логарифмы отношений координат цвета контрольной и испытуемой паст (N_5 и N_6) и рассчитывают цветовое различие между контрольной и испытуемой пастами Δn_γ или Δn_β :

$$\Delta n_\gamma = -10^3 N_5; \quad \Delta n_\beta = 10^3 (N_5 - N_6)$$

где N_5 и N_6 — отсчеты по логарифмической шкале прибора ФКЦШ-М.

Относительную красящую способность испытуемого пигмента X_2 (в %) определяют по значению цветового различия между контрольной и испытуемой пастами при помощи градуировочного графика. Для построения графика готовят 6—8 контрольных паст с различной красящей способностью, измеряют величины N_5 и N_6 по отношению к образцу сравнения и рассчитывают цветовые различия; по оси абсцисс откладывают значение Δn_γ или Δn_β , по оси ординат — логарифмы красящей способности.

Для органических пигментов относительная красящая способность определяется визуальным методом в определенной среде (в масляном, нитроцеллюлозном или другом связующем, в резине, поливинилхлоридной пленке).

Разбеливающую способность белых пигментов определяют аналогично красящей способности цветных пигментов, но вместо пасты цинковых белил применяют пасту ультрамарина. Готовят испытуемую пасту, подбирая количество ультрамариновой пасты, которое дает окраску, по интенсивности равную окраске контрольной пасты.

При инструментальном методе на приборе ФКЦШ-М измеряют логарифмы отношений коэффициентов отражения испытуемой и

контрольной паст (N_5). Разбеливающую способность X (в условных единицах) вычисляют по следующим формулам.

Для диоксида титана рутильной модификации:

$$X = X_0 + 11,3 (-10^3 N_5)$$

Для диоксида титана анатазной модификации:

$$X = X_0 + 9,5 (-10^3 N_5)$$

Для цинковых белил:

$$X = X_0 + 1,7 (-10^3 N_5)$$

Для литопона:

$$X = X_0 + 1,6 (-10^3 N_5)$$

где X_0 — разбеливающая способность эталонного пигмента, усл. ед.; N_5 — отсчет по логарифмической шкале прибора ФКЦШ-М.

Укрывистость

Понятие укрывистости специфично для лакокрасочного производства, но иногда этим показателем ошибочно пользуются в производстве пластмасс, чтобы охарактеризовать способность наполнять пластмассу, придавая ей непрозрачность и насыщенный цвет. Последнее свойство связано скорее с красящей способностью пигмента. Укрывистость пигмента является характеристикой его поведения в красочной системе. Укрывистость — это способность краски при равномерном нанесении ее на одноцветную поверхность делать невидимым цвет последней, а при нанесении на черно-белую (контрастную) поверхность уменьшать контрастность между черной и белой поверхностями до исчезновения различия между ними.

Укрывистость существенно зависит от соотношения показателей преломления пигмента и связующего: чем ближе значения показателей преломления пигмента и среды, в которой он распределен, тем меньше укрывистость. Повышение дисперсности пигмента до некоторого предела (до размеров частиц 0,2—0,3 мкм) увеличивает укрывистость, при дальнейшем повышении дисперсности укрывистость снижается, поскольку рассеяние света частицами начинает подчиняться закону Рэлея. При окрашивании пигментами полимерных материалов показатель «укрывистость пигмента» можно использовать лишь как косвенную характеристику его дисперсности, поскольку показатели преломления полимерных материалов отличаются от показателя преломления лакокрасочного связующего (масла), в котором диспергируют пигмент при определении укрывистости, а объемные концентрации пигмента в окрашенном полимерном материале значительно меньше, чем в краске.

Укрывистость определяют визуальным и инструментальным методами. Сущность определения заключается в нанесении слоев краски на стеклянную пластинку до прекращения просвечивания черных и белых квадратов шахматной доски, подложенной под стекло.

Для определения укрывистости визуальным методом на стеклянную пластинку, взвешенную с точностью до 0,0002 г, наносят слой пигмента, растертого с олифой, до полного укрывания, после чего пластинку с покрытием взвешивают с той же точностью. Укрывистость пигмента в пересчете на сухой пигмент D_n (в г/м²) вычисляют по формуле

$$D_n = 10^8 (m_1 - m_0) m_n / S (m_2 + m_n)$$

где m_1 — масса пластинки с лакокрасочным материалом, г; m_0 — масса неокрашенной пластинки, г; m_2 — масса олифы для приготовления краски, г; m_n — масса пигмента в краске, г; S — площадь стеклянной пластинки, мм².

За результат принимают среднее арифметическое трех параллельных определений. Погрешность определения составляет примерно 10 %.

При инструментальном методе на пять стеклянных пластинок наносят лакокрасочный материал с постепенно увеличивающейся толщиной. Пластины высушивают и определяют коэффициенты яркости покрытий, помещая их на черную и белую подложки. Коэффициент яркости R — отношение яркости покрытия к яркости эталона, измеренных при одинаковых условиях освещения. Затем вычисляют коэффициент контрастности C — отношение коэффициента яркости покрытия на черной подложке R_4 к коэффициенту яркости покрытия на белой подложке R_6 :

$$C = R_4 / R_6$$

Поверхность считают укрытой, если $C = 0,98$.

ДИСПЕРГИРУЕМОСТЬ ПИГМЕНТОВ В ПОЛИМЕРЕ

Способность пигмента диспергироваться в полимере при их смешении может быть оценена косвенным путем — принятым в лакокрасочной промышленности методом определения диспергируемости в олифе или пентафталеовом лаке. Этот показатель характеризует поведение пигмента в гидрофобной среде и может быть использован для сравнительной оценки способности пигментов к диспергированию. В качестве связующего используется чаще всего пентафталевый лак ПФ-060 или ПФ-064, разбавленный уайт-спиритом до содержания нелетучих веществ 30 ± 2 %. Для определения диспергируемости применяют лабораторную бисерную мельницу с частотой вращения мешалки 6000 об/мин, заполняемую стеклянными шариками марки М.

В стакан бисерной мельницы помещают 80 см³ стеклянных шариков и 60 г лака. Вращением стакана смачивают шарики. К содержимому стакана добавляют навеску пигмента, массу которой определяют по значению критической объемной концентрации пигмента (КОКП):

$$\text{КОКП} = V_1 \cdot 100 / (V_1 + V_2)$$

где $V_1 = m_1 / \rho_1$ — объем пигмента, см³; $V_2 = m_2 / \rho_2$ — объем лака для смачивания пигмента, см³; m_1 и m_2 — навески пигмента и лака, г; ρ_1 и ρ_2 — плотности пигмента и лака, г/см³.

Все взвешивания производят с точностью до 0,2 г.

Содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой, подставляют стакан под мешалку бисерной мельницы, закрепляют в держателе, закрывают крышкой и включают мешалку одновременно с секундомером. Диспергирование продолжают в течение 30 или 60 мин. После выключения бисерной мельницы с помощью стеклянной палочки отбирают пробу в количестве, достаточном для заполнения паза, и помещают ее на верхний предел прибора «клин». Сразу же после распределения пробы по пазу прибора «клин» определяют положение сплошных видимых агрегатов, граница которых является мерой диспергируемости пигмента. Диспергируемость пигмента выражают в микрометрах. За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений, расхождения между которыми не должны превышать 5 мкм.

Обязательное условие при определении диспергируемости пигмента в окрашиваемом полимерном материале — однородный состав смеси, т. е. равномерное (гомогенное) распределение всех компонентов. Поэтому перед контролем диспергируемости пигментов необходимо оценить качество смешения.

Следует отметить, что как качество смешения, так и диспергируемость определяют различными методами, разработанными применительно к конкретным композициям. Поэтому ниже будут изложены основные принципы этих определений.

Качество смешения

Анализируемый материал состоит из двух фаз: диспергируемой фазы — частиц пигмента и дисперсионной среды — полимера, в котором распределен пигмент. При идеально однородном распределении содержание диспергируемой фазы по всему объему смеси одинаково.

Результаты определений концентрации диспергируемой фазы в пробах анализируемого материала обрабатываются статистически. Теоретические основы статистической оценки степени однородности смешения изложены в работе [21, с. 212—234]. Разброс значений концентраций диспергируемой фазы подчиняется биномиальному закону распределения. Проверка на гомогенность смешения сводится к сравнению экспериментально определенной дисперсии концентраций диспергируемой фазы (пигмента) с характеристиками биномиального распределения. Для статистического анализа следует отбирать не менее 10 проб, причем при отборе проб необходимо соблюдать следующее условие: содержание диспергируемой фазы в каждой пробе не должно сильно отличаться от относительного содержания диспергируемой фазы в анализируемом материале.

Сравнение экспериментально полученных значений относительного содержания диспергируемой фазы и дисперсии распределения с теоретическими значениями возможно в том случае, если число

частиц в каждой пробе и их содержание отвечают соотношению:

$$Nq(1-q) > 9$$

где N — число частиц диспергируемой фазы, содержащихся в пробе; q — относительное содержание диспергируемой фазы.

В этом случае биномиальное распределение может быть аппроксимировано нормальным.

Для оценки значимости наблюдаемого расхождения рассчитывают значение нормированного отклонения по критерию Стьюдента и сравнивают с табличными значениями для функции нормированного распределения [22, с. 92 и 165].

На практике определяют степень отклонения полученного распределения от случайного или степень однородности смешения, для чего рассчитывают на основании статистических величин критерии оценки степени однородности смешения. Наиболее простой метод экспериментальной оценки качества смешения — определение концентрации пигмента в пробах. Для анализа композиции из ее разных точек берут 20—25 проб и химическим анализом определяют содержание пигмента и его распределение в массе полимера [23, с. 99]. Применяются и другие методы анализа проб: определяют плотность запрессованных проб, анализируют пробы под микроскопом, методами спектрального анализа, измеряют их электрическую проводимость и т. д.

Степень смешения характеризуется коэффициентом неоднородности K_c , который представляет собой среднее квадратичное отклонение от среднего значения концентрации:

$$K_c = \frac{100}{C_0} \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_0)^2 n_i}{n - 1}}$$

где C_i — концентрация пигмента в пробах; C_0 — концентрация пигмента при идеальном распределении; n_i — число проб с концентрацией C_i ; n — общее число проб.

При идеальном смешении $K_c \rightarrow 0$; чем меньше значение K_c , тем лучше качество смешения.

Микроскопический метод, наиболее удобный в условиях заводской лаборатории, состоит в определении числа частиц пигмента в отобранных для анализа пробах в поле зрения микроскопа или на микрофотографии. Для работы используют оптические микроскопы МБИ-1, МБИ-6, МИН-8, МИН-9 и др. Подбирают такое увеличение, чтобы в поле зрения находилось не менее 20 частиц. Фиксируют средний размер частицы. Если изображение частицы не является правильной окружностью, то размер частицы измеряют в двух взаимно перпендикулярных направлениях, фиксируя среднее арифметическое этих измерений. Результаты измерений заносят в таблицу, по данным которой рассчитывают коэффициент однородности K_o :

$$K_o = \Delta d = \sqrt{\sum n_i / \sum n_i v^2}$$

где Δd — повторяющаяся разность размеров частиц в выбранной шкале; $\sum n_i$ — сумма всех частиц в поле зрения; v — расхождение между размером частиц d_i и средним размером B частиц всего спектра, $B = \sum n_i d_i / \sum n_i$.

Значение $K_0 \geq 0,4$ характеризует удовлетворительное смещение материалов [23, с. 101].

Способность к диспергированию

Способность пигментов диспергироваться в среде данного полимерного материала должна учитываться при разработке процессов окрашивания или изготовления выпускных форм пигментов. Разработчик должен стремиться определить оптимальные условия, при которых было бы обеспечено максимальное диспергирование пигмента.

Наиболее распространенный способ характеристики диспергируемости пигмента — оценка развития интенсивности окраски в зависимости от продолжительности диспергирования при помощи цветометрических измерений. Этот способ состоит в диспергировании пигмента в данной полимерной среде на выбранном оборудовании при строго контролируемых условиях с отбором проб через определенные интервалы времени. Измеряют интенсивность окраски или насыщенность цветового тона в пробах (пастах, накраках, пленках и пр.) и строят кривые диспергируемости, т. е. изменение интенсивности окраски в зависимости от продолжительности диспергирования.

Иногда для более полного выявления оттенка и насыщенности цветового тона в систему добавляют предварительно диспергированный в той же полимерной среде диоксид титана. Интенсивность цвета характеризуют в процентах к интенсивности цвета пробы, взятой в конце испытаний. Таким способом можно сравнивать в одинаковых условиях скорость развития интенсивности цветового тона, если оттенки пигментов различны.

В качестве диспергирующего оборудования используются диссольтеры, смесители, шаровые, бисерные и песочные мельницы, вальцы, краскотерочные машины.

На рис. 21 показано развитие интенсивности окраски системы на основе красного железистоокисного пигмента и алкидной смолы с

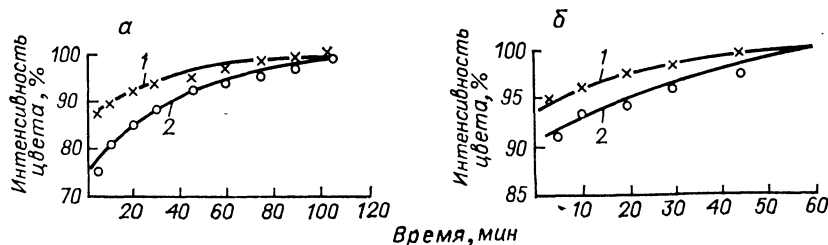
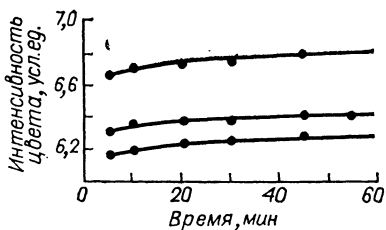


Рис. 21. Развитие интенсивности цвета в системе красный железистоокисный пигмент — алкидная смола при диспергировании на диссольтере Коулса (а) и в смесителе марки «Ред Девил» (б).

Рис. 22. Влияние отдельных компонентов связующего на диспергируемость (интенсивность цвета) пигмента Хостаперм желтый Н4G [фирма Hoechst, ФРГ].



добавлением предварительно диспергированного диоксида титана. Из двух исследованных образцов пигмента образец 1 является лучше диспергирующимся по сравнению с образцом 2, так как интенсивность окраски системы на его основе растет быстрее. При использовании более эффективного диспергирующего оборудования — смесителя марки «Ред Девил» — скорость развития интенсивности хуже диспергирующегося образца 2 растет быстрее, чем образца 1.

Этот способ определения диспергируемости пигментов позволяет также оценить влияние отдельных компонентов полимеризационной смеси в том случае, когда пигмент вводится не в готовый полимер, а в процессе его синтеза. Изучение диспергируемости пигмента в отдельных компонентах позволяет правильно выбрать среду для предварительного диспергирования пигмента. В качестве примера на рис. 22 приведены кривые, иллюстрирующие увеличение интенсивности окраски в системах на основе органического пигмента Хостаперм желтый Н4G (фирма Hoechst, ФРГ) и различных компонентов связующего. Как видно из рис. 22, хотя пигмент легко диспергируется во всех компонентах, интенсивность цвета очень сильно зависит от природы компонента.

О влиянии на диспергируемость пигментов в поливинилхлоридной пасте температуры и скорости перемешивания можно судить по данным, приведенным на рис. 23 [24]. Как видно из рис. 23, а, интенсивность цвета в пасте при 20 °С быстро увеличивается, а при повышенной температуре 50 и 70 °С уже через 1 мин перемешивания интенсивность достигает большего значения, чем при 20 °С.

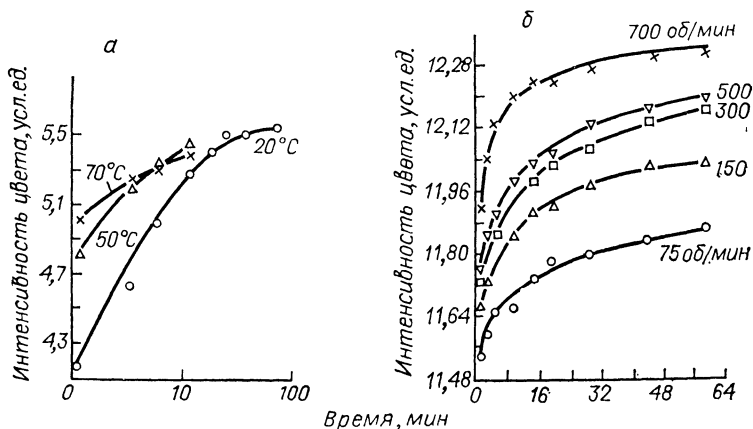


Рис. 23. Влияние температуры, скорости и продолжительности перемешивания на диспергируемость в поливинилхлоридной пасте органических пигментов желтого прочного НР (а) и фиолетового 19 (б).

Таким образом, повышение температуры улучшает диспергируемость пигментов. Аналогично влияние на диспергируемость (интенсивность цвета) скорости перемешивания пигмента. Большая интенсивность цвета (а значит и лучшая диспергируемость) на рис. 23,б соответствует большей скорости перемешивания.

Диспергируемость пигмента можно характеризовать также продолжительностью диспергирования на определенном диспергирующем оборудовании или энергозатратами, необходимыми для достижения заданной интенсивности окраски. В стандарте DIN 53775 [25, с. 39] предложен метод определения сопротивления диспергированию пигмента в пластифицированном поливинилхлориде. Исходную белую смесь (поливинилхлорид и белый пигмент) смешивают на вальцах при 170 °С с цветным пигментом, взятым в определенной концентрации. Затем половину полученной смеси подвергают вальцеванию при 70 °С. В этих условиях вязкость полимера высока, поэтому развиваются большие сдвиговые усилия, и пигмент диспергируется до достижения максимальной предельной интенсивности окраски материала. Интенсивность окраски образцов смеси после первого и второго вальцеваний измеряют фотометрически. Мерой сопротивления диспергированию считается прирост интенсивности окраски (в %) после «холодного» (второго) вальцевания. Если этот прирост мал, то пигмент относится к легкодиспергирующимся. При этом методе необходимо, чтобы при большой нагрузке по возможности проявлялась предельная красящая способность пигмента.

Диспергируемость пигмента в полимере может быть оценена косвенно по диспергируемости частиц в среде, моделирующей данный полимер. Так, для оценки диспергируемости пигмента в полиолефинах можно определить диспергируемость пигмента в растворе вазелинового масла в очищенном уайт-спирите (массовое соотношение 1 : 2) [26]. Диспергирование проводится ультразвуковым диспергатором. Размер частиц пигмента в полученной суспензии определяется методом осаждения в ограниченном седиментационном столбе жидкости [27]. Наблюдается хорошая корреляция полученных данных с результатами микроскопического определения распределения частиц в окрашенной полиэтиленовой пленке.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ОКРАШЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Конечным продуктом при диспергировании пигмента в полимере может быть выпускная форма пигмента — концентрат или суперконцентрат — или непосредственно окрашенный материал. Во всех случаях необходимо характеризовать достигнутую степень диспергирования пигмента в продукте. Способы определения, одинаковые при анализе выпускной формы и окрашенного материала, основаны на оценке распределения частиц пигмента в среде полимера. Эта оценка достаточна для характеристики выпускных форм; если же конечным продуктом является окрашенный полимерный материал, необходимо определять комплекс его свойств, большин-

ство из которых (физико-механические свойства, свето- и атмосферостойкость и др.) контролируется теми же методами, которые используются для неокрашенных полимеров.

В настоящем разделе рассматриваются лишь методы контроля свойств, специфичных для окрашенного материала: степень диспергирования пигмента, цвет, миграционная стойкость, светостойкость.

Определение степени диспергирования пигмента в полимерном материале

Принципы, на которых основаны методы определения достигнутой степени диспергирования пигмента в конечном продукте, независимо от вида последнего, одинаковы. Различаются только способы подготовки образцов.

В случае анализа окрашенных материалов, где концентрация пигмента обычно не превышает 1 %, объектами изучения служат образцы самого материала (например, пленки или микротомные срезы окрашенного материала). При анализе выпускных форм пигментов готовят препараты из образцов выпускной формы в смеси с низкомолекулярным полимером той же природы или растворителем, совмещающимся с полимером-носителем. При этом подбирают такое соотношение анализируемого образца и разбавителя, чтобы концентрация частиц в смеси была удобной для подсчета частиц (в поле зрения не менее 20 частиц) или приближалась бы к концентрации пигмента в окрашенном материале.

Основные методы определения степени диспергирования пигмента — микроскопический (прямой), пригодный как для выпускных форм, так и для окрашенных полимерных материалов, и цветометрический (косвенный), применимый для анализа только окрашенных материалов. Для оценки распределения частиц пигмента в окрашенном изделии используется также и визуальный метод.

Микроскопический метод

Экспериментальное определение степени диспергирования пигмента начинают с отбора проб. Делается достаточно представительная выборка (10—20 проб). Необходимо определить три основных параметра анализируемого материала: 1) средний размер частиц диспергируемой фазы; 2) дисперсию среднего размера частиц; 3) дисперсию объемного содержания диспергируемой фазы по объему смеси [21, с. 232].

Для определения первых двух параметров необходимо знать реальные размеры частиц диспергируемой фазы и характер их распределения по объему оцениваемой партии продукта. Из отобранных методом случайных выборок образцов изготавливают тонкие пленки или микротомные срезы и просматривают их в оптическом или электронном микроскопе. Использование микротомных срезов предпочтительнее, так как при этом исключается дополнительная деформация и искажение формы частиц диспергируемой фазы,

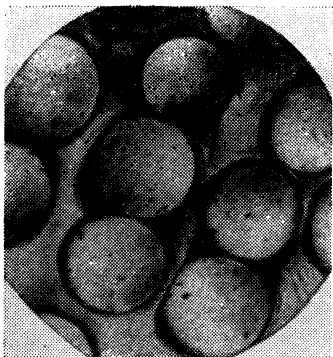


Рис. 24. Микрофотография микротомного среза полипропиленового волокна, окрашенного в массу желтым кадмиевым пигментом.

неизбежные при расплющивании образца между предметными стеклами микроскопа.

Микротомные срезы широко применяются при исследовании степени диспергирования технического углерода в каучуке, а также для изучения распределения частиц пигмента в волокне, окрашенном в массу. Так, на рис. 24 приведена микрофотография

микротомного среза полипропиленового волокна, окрашенного в массу кадмиевым пигментом.

Количественная оценка размеров частиц осуществляется при помощи окулярной сетки с определенной ценой деления для данного увеличения.

Приведем пример оценки степени диспергирования технического углерода в резине или каучуке. Изготавливают срезы толщиной 1—5 мкм, для чего образцы резины замораживают в жидком азоте. Рекомендуемое увеличение 350. При цене деления сетки 3,3 мкм минимальная учитываемая площадь около $\frac{1}{4}$ площади ячейки, т. е. 3 мкм².

Для каждой исследуемой партии резины просматривают в среднем 10—12 образцов, что соответствует суммарной площади срезов 500 мм². При осмотре образцов фиксируют следующие данные: 1) число клеток на площади отдельного агрегата; 2) площадь отдельного агрегата, мкм²; 3) число агрегатов данного размера; 4) условный диаметр агрегата d (в мкм), определяемый как корень квадратный из площади агрегата; 5) площадь просматриваемого среза S_0 , мкм².

Средний условный диаметр агрегатов $d_{ср}$ (в мкм) рассчитывают по формуле:

$$d_{ср} = \sum md^3 / \sum md^2$$

Долю площади просмотренных срезов, занятую агрегатами (в %), рассчитывают по формуле:

$$s = (\sum md^2 / \sum S_0) \cdot 100$$

Дисперсия каждого из этих показателей оценивается обычными методами. Если необходимо оценить характер распределения агрегатов, размер которых меньше 1 мкм, пользуются методами электронной микроскопии, при этом надежно фиксируются частицы размером 2—3 нм.

В практике оценки степени диспергирования частиц пигмента в разных материалах микроскопический метод применяется часто в упрощенных вариантах. Для быстроты определения обычно степень

диспергирования характеризуют содержанием частиц определенных размеров, ответственных за качество окрашенного продукта; при этом обязательно определяется число частиц предельного размера, присутствие которых свыше допустимого количества снижает качество продукта. Так, при оценке выпускных форм пигментов для окрашивания полиолефинов (полипропиленовых волокон, полиэтиленовых пленок и т. д.) подсчитывают число частиц размером 3—5, 5—10, 10—20, 20—40 и >40 мкм. При этом готовят 3 пробы и каждую просматривают в 30 полях зрения при увеличении 1000. Качество выпускной формы в зависимости от числа регистрируемых частиц оценивают по пятибалльной системе [28].

Более грубая оценка распределения частиц пигмента проводится для полиэтиленовых концентратов [29]. Визуально при десятикратном увеличении в проходящем свете подсчитывают число крупных и мелких агрегатов пигмента и дают качественную оценку по четырехбалльной системе.

Экспресс-методом для оценки степени диспергирования пигмента в выпускной форме служит обычно подсчет частиц только критического размера, т. е. размера частиц, вызывающих появление нежелательных свойств продукта (например, обрывность волокна, видимые вкрапления на поверхности литьевых изделий, пробойность электроизоляционных пленок и т. д.). Так, в выпускных формах пигментов для окрашивания полиолефинов подсчитывают число агрегатов частиц размером более 30 мкм в 10 полях зрения при увеличении 120, в выпускных формах пигментов для окрашивания полистирола в тех же условиях подсчитывают число агрегатов размером более 40 мкм [28, 30, с. 13]. Для оценки степени диспергирования пигмента в полиэтиленовых пленках, предназначенных для кабельной промышленности, существует методика расчета числа агрегатов частиц, видимых при десятикратном увеличении на 1 м² экструзионной пленки. Такие экспресс-методы разработаны для упрощения сложной и трудоемкой работы по подсчету частиц при визуальной микроскопии. Анализ значительно упрощается и становится более объективным при использовании автоматического счетчика частиц «Квантимет», который выдает цифры, описывающие распределение частиц по размерам.

Цветометрический метод

Цветометрический метод позволяет оценивать общую равномерность (или разнооттеночность) и насыщенность окраски полимерных материалов в изделии. Насыщенность связана с дисперсностью и распределением частиц пигмента, причиной разнооттеночности является неравномерное смешение, отклонения в свойствах исходных красящих веществ и т. д. Для оценки качества выпускных форм делают пробные окрашивания и в строго контролируемых условиях получают отливки или пленки определенной толщины.

Для полного контроля степени диспергирования пигмента в окрашенном материале результаты микроскопического анализа

должны быть дополнены данными цветометрических определений. Однако на практике обычно контролируют либо дисперсность частиц пигмента в окрашенном материале, либо разнооттеночность или равномерность окрашивания изделий.

Равномерность окрашивания тесно связана с внешним видом окрашенных изделий, поэтому она обычно нормируется. Равномерность окрашивания (или разнооттеночность) может быть оценена визуально или путем определения 1) цветовых различий по сравнению с эталонным образцом, 2) оптической плотности.

Примером определения цветовых различий может служить метод контроля разнооттеночности лавсанового волокна или жгута, окрашенного в массу. Для работы используют приборы «Колор-Ай», «Радуга-1», «Радуга-2», а также другие колориметры, компараторы цвета и спектрофотометры. Измеряют цвет проб, отобранных методом случайных выборок; одну из проб используют в качестве образца сравнения.

При работе на колориметрах разнооттеночность ΔE вычисляют по формуле Адамса — Никкерсона — Штульца [11, с. 360]

$$\Delta E = [(\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2}$$

где ΔA , ΔB , ΔL — средние значения из n измеряемых проб, вычисленные по формулам:

$$\Delta A = \frac{\sum A_{\text{обр}} - A_{\text{эт}}}{n} \quad \Delta B = \frac{\sum B_{\text{обр}} - B_{\text{эт}}}{n} \quad \Delta L = \frac{\sum L_{\text{обр}} - L_{\text{эт}}}{n}$$

При отсутствии колориметров снимают кривые спектрального отражения образцов на спектрофотометре. Полученные спектральные коэффициенты отражения при заданном стандартном источнике D_{65} и заданном стандартном наблюдателе МКО используют для расчета координат цвета и цветовых различий на ЭВМ. Для оценки равномерности окрашивания можно также измерять оптическую плотность поверхности полимерного материала в отраженном свете с помощью денситометров различных типов. При этом применяют геометрический метод определения неравномерности распределения показателей, который состоит в вычислении отношения площадей, заключенных между ординатой максимального уклонения и кривой, соединяющей ординаты соответствующих уклонений, и этой же кривой и ординатой минимального уклонения. Это отношение K называют коэффициентом неравномерности окраски. Равномерному распределению оптической плотности на всех участках поверхности соответствует значение $K = 1$. При $K > 1$ преобладают участки с повышенным (по сравнению с общим фоном) содержанием пигмента, при $K < 1$ — участки с пониженным содержанием пигмента [31].

Интенсивность окраски полимерного материала определяется по интенсивности окраски пленки или пластины, толщина которой подбирается в зависимости от концентрации пигмента. Для сравнения делается контрольное окрашивание эталонным образцом пигмента.

Одним из вариантов метода является оценка степени прозрачности пленки путем измерения отношения коэффициентов отражения окрашенной пленки на белой и черной подложке. Количество пигмента в пленке (обычно 1—2 %) устанавливают в зависимости от красящей способности пигмента. Окрашивание полимера производится на вальцах. Полученные окрашенные образцы используют для изготовления пленок толщиной 300 мкм путем прессования. Окрашенные пленки в зависимости от дисперсности и распределения частиц пигмента имеют разную прозрачность.

На спектрофотометре снимают кривые отражения пленок, помещенных на черную и белую бумагу. Прозрачность пленки P (в %) рассчитывают по формуле:

$$P = [(a - b)/b] \cdot 100$$

где a и b — коэффициенты отражения, полученные расчетным путем из спектральных кривых, соответственно для пленки на черной и белой подложке.

Прозрачность P коррелирует с красящей способностью и со степенью диспергирования пигмента (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Результаты определения прозрачности пленок, окрашенных кадмиевыми пигментами

Кадмиевый пигмент	Содержание пигмента, %	Красящая способность, %	Прозрачность пленки P , %	Степень диспергирования пигмента в пленке
Желтый средний	1	100	56	Высокое содержание агрегатов размером 2—8 мкм
Золотисто-желтый	1	280	40	Большинство частиц менее 1 мкм, значительное содержание агрегатов до 5 мкм
Желтый светлый	1	80	66	Очень много крупных (до 60 мкм) агрегатов
Желтый светлый легко-диспергирующийся	1	250	37	Равномерное распределение частиц, агрегаты отсутствуют
Красный светлый	2	100	40	Высокое содержание агрегатов размером 10—20 мкм
Красный светлый легко-диспергирующийся	2	350	22	Равномерное распределение частиц, агрегаты отсутствуют

Визуальный метод и его корреляция с микроскопическим и цветометрическим методами

Визуальный метод контроля качества окрашенных полимеров, хотя и является наименее объективным, до сих пор широко используется на практике. Этот метод позволяет быстро оценить одновременно многие параметры окрашенного материала:

1) степень диспергируемости пигмента по наличию видимых невооруженным глазом агрегатов пигмента (минимальный размер таких агрегатов с учетом чувствительности глаза 40—50 мкм);

2) равномерность окраски при просмотре определенного количества окрашенного материала;

3) разнооттеночность (различия в оттенке по сравнению с эталонным образцом);

4) интенсивность окраски (по сравнению с эталонным образцом).

Сравнение результатов визуального, микроскопического и цветометрического методов показало их хорошую корреляцию. Так, результаты определения цветовых различий по формуле Адамса — Никкерсона с использованием координат цвета, рассчитанных из данных спектрофотометрического анализа, сравнивались с визуальными оценками. Показана статистическая незначимость различий между ними с уровнем значимости для критерия Фишера 0,05 [32].

**ТАБЛИЦА 2. Оценка качества окрашивания
(распределение частиц пигмента и интенсивность окраски)
полиэтиленовой пленки кадмиевыми пигментами**

Кадмие- вый пигмент	Вид красящего вещества	Визуальная оценка	Прозрачность, % определенная цветометриче- ским методом	Число частиц в 10 полях зрения микроскопа			
				20—30 мкм при увели- чении 1020	> 30 мкм при увели- чении 1020	> 30 мкм при увели- чении 120	Оценка * в баллах
Желтый средний	Сухой пигмент	Окраска довольно насы- щенная, видны отдельные частицы; распределение удовлетворительное	55	30	0	0	3
	Супер- концен- трат	Окраска более насыщен- ная, общий тон более темный, распределение частиц равномерное; рас- пределение плохое	70	1	0	0	5
Красный светлый	Сухой пигмент	Окраска ненасыщенная с оранжевым оттенком, видны единичные агре- гаты частиц	45	5	1	1	2
	Супер- концен- трат	Окраска более насыщен- ная, общий тон красный, распределение частиц равномерное	63	2	0	0	5

* Оценка распределения частиц проводилась по пятибалльной системе, применяемой для окрашенных пленок из полиэтилена низкой плотности и полипропилена [28].

В табл. 2 показана корреляция данных микроскопического определения дисперсности пигмента в окрашенной полиэтиленовой пленке и цветометрического определения интенсивности окраски с результатами визуальной оценки,

Определение других свойств окрашенного полимерного материала

Из многочисленных методов испытаний окрашенных полимерных продуктов, которые разработаны для каждого полимерного материала, следует кратко остановиться лишь на методах определения основных свойств — цвета, миграционной стойкости, светостойкости, особенно важных при эксплуатации изделий.

Цвет

Цвет окрашенных полимерных материалов является результатом селективного отражения света частицами пигмента, расположенными на поверхности и в массе материала. Методы измерения цвета окрашенных полимерных материалов широко освещены в литературе [11, с. 120—252; 14, с. 115—129; 33, т. III, с. 229—289]. Наиболее совершенным методом измерения цвета является измерение спектра отражения поверхности. Метод нормирования цветовых характеристик [10] распространяется на пластмассы, синтетические волокна, краски, пигменты, красители. Для конкретного полимерного материала из нормированных цветовых характеристик выбирают группу характеристик, наиболее полно отражающих качество материала. Все цветовые характеристики можно измерять на приборах Радуга-1 и Радуга-2, спектрофотометрах и колориметрах.

Миграционная стойкость

Явление миграции может проявляться в двух вариантах: 1) окрашенное изделие соприкасается с другим и загрязняет его, 2) на поверхности окрашенного изделия образуется слой сухого красящего вещества, причем удаление налета трением дает только временный эффект.

Существует несколько методов определения миграционной стойкости. Все они основаны на одном принципе: окрашенный материал выдерживают определенное время в тесном контакте с неокрашенным и затем по степени окраски последнего судят о миграции красящего вещества. Методы различаются тем, что материалы выдерживают под грузом или без груза, при повышенной или комнатной температуре, в течение различного времени.

О склонности пигментов к миграции можно судить и по стойкости к органическим растворителям, в частности, к толуолу: если пигмент растворяется в толуоле хотя бы частично, он будет склонен к миграции [23, с. 34].

Светостойкость

Светостойкость является одним из важнейших свойств окрашенного полимерного материала. Под светостойкостью понимают способность материала сохранять свои исходные свойства при воздействии света (в видимой и ультрафиолетовой частях спектра).

В окрашенных полимерных материалах под действием света протекают процессы разрушения как пигмента, так и полимера. Поэтому светостойкими будут лишь такие материалы, в которых и пигмент, и полимер обладают высокой светостойкостью.

К основным факторам, от которых зависит светостойкость окрашенных полимерных материалов, относятся:

1) степень агрегации, размер частиц пигмента — скорость выцветания тем ниже, чем меньше поверхность пигмента или чем больше степень его агрегации;

2) реакционная способность пигмента, определяющая степень фотодеструкции как самого пигмента, так и полимера;

3) химическая природа полимера, влияющая на скорость его фотодеструкции (так, в полиамидных волокнах при УФ-облучении образуются пероксидные соединения, ускоряющие его деструкцию);

4) характер связи пигмент—полимер, поскольку эта связь может способствовать передаче возбуждения от молекулы пигмента к макромолекуле полимера (повышение светостойкости) или, наоборот, тормозить ее (снижение светостойкости);

5) влажность и температура окружающего воздуха, влияющие на выцветание (для синтетических волокон это влияние специфично определяется их гидрофильностью или гидрофобностью).

Основные количественные соотношения, определяющие светостойкость при полихроматическом облучении, стандартизация методов испытания светостойкости и физико-химические факторы, определяющие светостойкость полимерного материала, рассмотрены в работе [34].

Стойкость окрашенных в массу пластмасс к действию света и атмосферным воздействиям оценивается по десятибалльной системе:

Балл	Вид и глубина наблюдаемого изменения
10	Неизменный цвет образца, соответствующий цвету пигмента
9	Очень слабое обесцвечивание, заметное только при сравнении с контрольным образцом
8	Слабое обесцвечивание, заметное при сравнении с контрольным образцом
7	Заметное обесцвечивание, обнаруживаемое без сравнения с контрольным образцом
6	Очень заметное обесцвечивание, однако на этой стадии полимерный материал еще сохраняет коммерческую или промышленную ценность
5	Существенное обесцвечивание, полимерный материал в основном уже не пригоден к использованию
4	Очень существенное обесцвечивание
3	Сильное обесцвечивание
2	Очень сильное обесцвечивание
1	Почти полное обесцвечивание
0	Полное обесцвечивание, полимерный материал приобретает окраску самого полимера

Для проведения испытания готовят образцы полимерного материала, окрашенные в двух концентрациях для получения насыщенного и слабого тона. Образцы экспонируют в дневном свете на

специальных стендах. Экспозиция производится под стеклом, если нужно определить только светостойкость, и без стекла, если определяются свето- и атмосферостойкость.

Для ускоренного испытания светостойкости могут быть использованы искусственные источники света. По спектру излучения к солнечному свету ближе всего ксеноновая лампа, которая и рекомендована Международной организацией стандартов (ИСО) для испытаний светостойкости. Однако более надежными являются испытания в естественном свете.

При оценке светостойкости исследуемые образцы сравнивают с исходными образцами окрашенного полимерного материала, не подвергавшегося действию света, визуальными или инструментальными методами. Наиболее точными приборами для измерения цвета являются спектрофотометры, однако применяемые для замера образцы имеют малые размеры, что делает метод зависимым от случайных неоднородностей окрашенных поверхностей и снижает воспроизводимость результатов.

Для измерения светостойкости пигментов в пластмассах и красках можно использовать саморегулирующийся денситометр [35]. Преимуществом такого прибора является возможность получать без смены образцов денситограммы для 4—5 проб. Это позволяет в строго одинаковых условиях испытывать серию образцов одного и того же материала, облученных в течение различного времени. Прибор позволяет непрерывно производить измерение оптической плотности поверхности образца размерами 4×10 см (толщина образца не должна превышать 1 мм) в продольном направлении, используя отражающий свет с длиной волны 510 нм. Образцы, окрашенные в массе пигментами, облучают под кварцевой лампой и через каждые 5 ч (или 10 ч) определяют оптическую плотность поверхности денситометрическим способом. Оценивают светостойкость временем, в течение которого оптическая плотность пигмента уменьшается на 10 %. Денситометрический метод определения светостойкости дает хорошую воспроизводимость результатов (погрешность 1—2 %) при одинаковом содержании пигмента в образцах.

Глава 3

ХАРАКТЕРИСТИКА ПИГМЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для окрашивания полимерных материалов применяется большая группа неорганических и органических пигментов. На первом месте по объему потребления стоит диоксид титана, органических пигментов потребляется примерно в три раза больше, чем цветных неорганических пигментов. Обладая более широкой гаммой ярких оттенков и большей красящей способностью, органические пигменты вместе с тем уступают неорганическим по термо-, свето- и атмо-

сферостойкости, миграционной стойкости. Эти свойства во многих случаях являются определяющими при выборе пигмента. Более высокая стойкость неорганических пигментов, проявляющаяся как в процессе окрашивания полимера, так и при эксплуатации окрашенных изделий, делает их незаменимыми красящими веществами для целого ряда полимерных материалов. Достоинством неорганических пигментов является также их более низкая стоимость, что делает их применение экономически более выгодным.

Основные группы неорганических и органических пигментов, используемых при окрашивании полимерных материалов, определились в результате многолетнего опыта работы; однако возможность варьирования свойств одного и того же пигмента в зависимости от способа получения, марочный ассортимент и зависимость свойств пигментов от условий их эксплуатации не всегда известны потребителям пигментов. Пополнить знания о технических свойствах пигментов помогут сведения, приведенные в настоящей главе.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

Ассортимент неорганических пигментов, применяемых для окрашивания полимерных материалов, довольно широк. В настоящем разделе рассматриваются пигменты, применяемые для окрашивания полимерных материалов в отечественной промышленности и за рубежом, включая и те пигменты, которые используются в незначительных количествах и перспективные. Сравнительная оценка свойств различных пигментов поможет потребителю выбрать пигмент с учетом условий его применения. Знание таких свойств пигмента, как термостойкость, светостойкость, диспергируемость (определенная в олифе или пентафталевом лаке) позволяет прогнозировать его поведение в данной полимерной среде. Однако при выборе пигмента для окрашивания конкретного полимерного материала необходимо проверить эти свойства в композиции, а также определить диспергируемость пигмента в этом полимере. Приведенные в данном разделе микрофотографии и спектральные кривые отражения пигментов в полном тоне и в смесях с цинковыми белилами дают представление о дисперсности, цвете и красящей способности пигментов.

При описании свойств пигментов приводятся показатели для тех марок, которые находят или могут найти применение для окрашивания полимерных материалов.

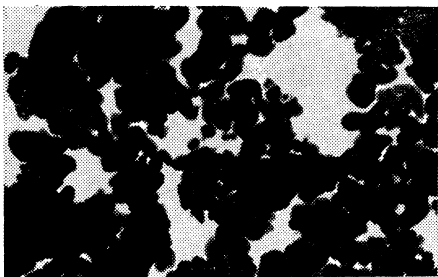
Белые пигменты

Диоксид титана

Диоксид титана, или титановые белила, TiO_2 , благодаря своим исключительно высоким техническим свойствам — красящей способности, укрывистости, термостойкости и светостойкости — является наиболее широко распространенным белым пигментом. Мировое производство диоксида титана в 1979 г. составляло 2,1 млн. т,

Рис. 25. Микрофотография диоксида титана рутильной модификации ($\times 8500$).

Основными потребителями диоксида титана являются лакокрасочная промышленность (63 %), производство бумаги (14 %) и пластмасс (12 %) [36, с. 4].



Общей тенденцией прошлого десятилетия явилось увеличение потребления диоксида титана в производстве пластмасс. В этой отрасли так же, как и в производстве синтетических волокон и резины, диоксид титана применяется как наполнитель или для матирования. В последнее время диоксид титана применяется также для придания непрозрачности упаковке для продовольственных товаров (окраска пленок). Помимо декорирующего эффекта диоксид титана в пластмассах часто оказывает стабилизирующее действие, уменьшая деградацию полимера.

Диоксид титана является полиморфным соединением. Для окрашивания полимерных материалов используются две модификации пигмента — анатаз и рутил, последняя имеет большее применение. Форма частиц диоксида титана близка к круглой (рис. 25), средний размер частиц 0,3—0,4 мкм.

Показатель преломления диоксида титана (2,55 у анатаза, 2,70 у рутила) значительно выше, чем у других белых пигментов, поэтому диоксид титана обладает значительно большей разбеливающей способностью и укрывистостью, чем другие белые пигменты. Обе модификации диоксида титана имеют высокое отражение почти во всем диапазоне видимого спектра (рис. 26). При повышении дисперсности и связанной с ней рассеивающей способности степень белизны возрастает.

Диоксид титана химически инертен, отличается стойкостью к действию органических и большинства неорганических кислот (кроме концентрированных серной и плавиковой кислот), но слабо растворим в растворах щелочей. При нагревании при 200—600 °C в окислительной среде порошок диоксида титана приобретает желто-коричневый цвет, который исчезает при охлаждении.

Термостойкость диоксида титана достигает 600 °C, при 700 °C и выше происходит спекание частиц и необратимое ухудшение оптических свойств пигмента.

Диоксид титана, особенно анатазной модификации, обладает высокой фотохимической активностью, которая в определенных средах является причиной «меления». Под действием света кислород диоксида титана способен окислять молекулы полимера, в котором он диспергирован. Так, пленка, содержащая диоксид титана, под действием света вначале теряет глянец, а затем начинает разрушаться. С целью снижения фотохимической активности опреде-

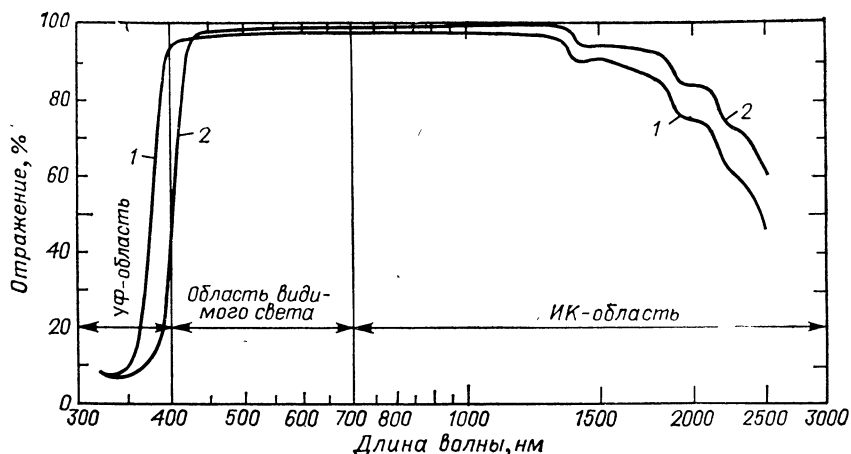


Рис. 26. Кривые спектрального отражения диоксида титана:
1 — анатаз 2 — рутил.

ленные марки пигмента подвергают специальной поверхностной обработке.

Разбеливающая способность диоксида титана может проявляться по-разному в смеси с различными цветными пигментами. Это связано с различной структурой агрегатов и различием в поведении цветных пигментов. В работе [37, с. 233] показана различная разбеливающая способность одной и той же марки диоксида титана в смесях с ультрамарином и с техническим углеродом. Частицы технического углерода проникают в поры рыхлых агрегатов диоксида титана и не участвуют в поглощении света. В случае ультрамарина это явление отсутствует. Поэтому разбеливающая способность диоксида титана в смесях с техническим углеродом выше, чем в смесях с ультрамарином. Если диоксид титана предназначен для использования в смесях с цветными пигментами, имеющими размер частиц более 1 мкм, его следует применять в хорошо измельченном виде с размером агрегатов не более 5 мкм. В смесях с техническим углеродом (размер частиц технического углерода менее 1 мкм) целесообразно использовать агрегированный (пористый) диоксид титана. Вообще белые пигменты с высокой плотностью упаковки частиц в агрегатах (большая кажущаяся плотность) имеют по отношению ко всем цветным пигментам низкую разбеливающую способность.

Диспергируемость диоксида титана являлась предметом многочисленных исследований, результаты которых легли в основу разработанных технологических приемов улучшения диспергируемости пигмента в разных средах. Большое число работ, посвященных изучению свойств поверхности диоксида титана, позволило создать научно обоснованные способы модифицирования поверхности и управления качеством продукта. Так, при выпуске ряда марок диоксида титана на заключительных стадиях синтеза (промывка,

размол) пигмент подвергают дополнительной обработке. Ниже приведены основные свойства нескольких марок диоксида титана, используемых в производстве полимерных материалов [38]:

	P-02	P-03	A-1	A-01
Белизна, усл. ед., не менее	94,0	95,0	96,0	96,0
Содержание TiO_2 , %, не менее	93	90	98	94
Массовая доля растворимых в воде веществ, %, не более	0,3	0,2	0,4	0,3
Разбеливающая способность, усл. ед., не менее	1700	1750	1700	1200
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	3,7—4,2	3,7—4,2	3,7—3,9	3,7—3,9
Удельная поверхность, $S_{\text{уд}} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	7—20	7—20	9—15	9—15
Насыпной объем, $V_{\text{нас}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	2,1—2,6	2,1—2,6	1,7—2,7	1,7—2,7
Объем после встряхивания, $V_{\text{встр}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,1—1,5	1,1—1,5	1,0—1,8	1,0—1,8
Маслоемкость, г/100 г, не более	25	30	30	30
Укрывистость, г/м ² , не более	40	35	40	40
Диспергируемость*, мкм, не более	15	15	10	15
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой № 0045, %, не более	0,03	0,02	0,1	0,02
Светостойкость под лампой ДРТ-375 в течение 8 ч, %	2,0	2,0	0,7	0,9

* Диоксид титана диспергируют в олифе на приборе МАПП-1 и после 100 оборотов прибора определяют диспергируемость стандартным методом на приборе «Клин».

Оксид цинка

Оксид цинка, или цинковые белила, по химическому составу представляет собой продукт, содержащий 98—99,8 % ZnO и примеси, основными из которых являются оксиды свинца, кадмия, металлический цинк. Структура оксида цинка — гексагональная, плотность 5600 м³/кг, размер частиц основной массы пигмента менее 1 мкм, оптимальный размер 0,4—0,6 мкм, форма частиц игольчатая. На рис. 27 приведена микрофотография оксида цинка, а на рис. 28 кривая его спектрального отражения.

Оксид цинка не растворяется в воде, но растворим в кислотах, щелочах и растворе хлорида аммония. Отечественная промышленность выпускает шесть марок оксида цинка. Ниже приведены

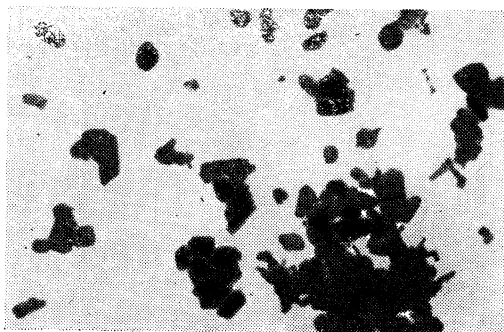


Рис. 27. Микрофотография оксида цинка марки БЦ-0 ($\times 8500\times$).

основные свойства трех марок оксида цинка, которые находят применение при окрашивании полимерных материалов [38]:

	БЦ-0	БЦ-1	БЦ-2
Белизна, усл. ед., не менее	97	94	92
Плотность, кг/м ³	5600	5600	5600
Удельная поверхность $S_{уд} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	4,0—4,5	1,8—8,0	—
Насыпной объем, $V_{нас} \cdot 10^3$, м ³ /кг	2,0	1,5—2,0	—
Объем после встряхивания, $V_{встр} \cdot 10^3$, м ³ /кг	0,4—0,5	0,5—0,6	—
Маслоемкость, г/100 г	12—16	13—20	13—20
Укрывистость, г/м ² , не более	140	130	125
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой № 0063, %, не более	0,04	0,2	0,6
Термостойкость, °С	700	700	—
Светостойкость под лампой ДРТ-375 в течение 32 ч, %	0,3	0,2—0,4	—

Оксид цинка применяется в различных отраслях промышленности и ценится благодаря чисто-белому цвету, высокой дисперсности и диспергируемости и хорошей совместимости со многими неорганическими и органическими веществами.

Литопон

Литопон представляет собой пигмент смешанного состава — это эквимолекулярная смесь сульфида цинка и сульфата бария $ZnS \cdot BaSO_4$ с содержанием 29,4 % ZnS ; обычно в промышленном литопоне содержится примерно 28 % ZnS . Литопон состоит из кристаллических частиц размером 0,5—1,0 мкм. Показатель преломления 2,0. Укрывистость литопона (120 г/м²) в 3 раза меньше укрывистости диоксида титана.

Литопон химически инертен, отличается стойкостью к щелочам, но разлагается под действием кислот (растворяется ZnS). Недостатком литопона является его невысокая светостойкость. На свету литопон темнеет вследствие образования элементарного цинка при действии света и только в присутствии влаги; незначительные примеси хлоридов и оксида цинка способствуют этому процессу. В отсутствие влаги литопон светостоек.

Ниже приведены основные свойства литопона марок ЛП (для производства красок и

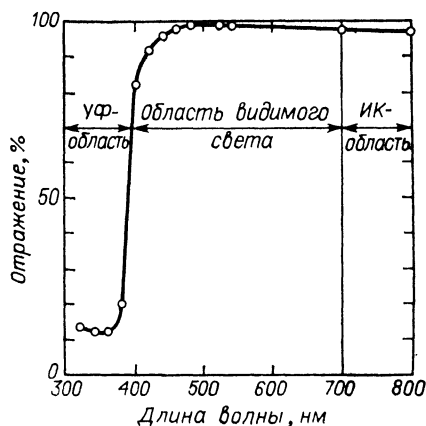


Рис. 28. Кривая спектрального отражения оксида цинка.

пластмасс) и КР (для производства искусственной кожи, линолеума, резины) [38]:

	ЛП	КР
Белизна, усл. ед., не менее	94	90
Плотность, кг/м ³	4000—4200	4000—4200
Массовая доля воды и летучих веществ, %, не более	0,2	0,3
Удельная поверхность $S_{уд} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	5,5	—
Насыпной объем, $V_{нас} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,3	—
Объем после встряхивания, $V_{встр} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,0	—
Маслоемкость, г/100 г, не более	15	15
Укрывистость, г/м ² , не более	120	120
Диспергируемость*, мкм		
за 30 мин	23	—
за 60 мин	18	—
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой № 0063, %, не более	0,1	0,1
Светостойкость под лампой ДРТ-375 в течение 8 ч, %	2,0	2,0

* Все пигменты, за исключением диоксида титана, диспергируют в олифе в бисерной мельнице в течение 30 и 60 мин. Диспергируемость определяют стандартным методом на приборе «Клин».

Литопон хорошо диспергируется и, обладая смазывающим свойством, облегчает процессы экструдирования, вальцевания и шприцевания.

Сульфид цинка

Оптические свойства сульфида цинка ZnS ниже, чем у титановых и цинковых белил. Показатель преломления ZnS 2,37. Сульфид цинка нестойк к действию кислот, не отличается атмосферостойкостью. Однако благодаря чистоте и белизне тона (рис. 29) он используется в производстве красок и эмалей, бумаги, пластмасс.

Форма частиц сульфида цинка близка к сферической, средний размер частиц 0,3 мкм (рис. 30). Ниже приведены некоторые свойства сульфида цинка [33, т. I, с. 53]:

Плотность, кг/м ³	4000
Удельная поверхность, м ² /кг	6000
Маслоемкость, г/100 г	13

Цветные пигменты

Желтые свинцовые крона

По химическому составу желтые свинцовые крона представляют собой хромат свинца или изоморфную смесь хромата и сульфата свинца $PbCrO_4 \cdot nPbSO_4$. Цвет кронов определяется их составом: чем больше сульфата свинца, тем светлее крон:

Содержание $PbSO_4$, %	Цвет крона
0 (чистый $PbCrO_4$)	Желтый темный
85	Желтый средний
60—70	Лимонный
45—55	Светло-лимонный

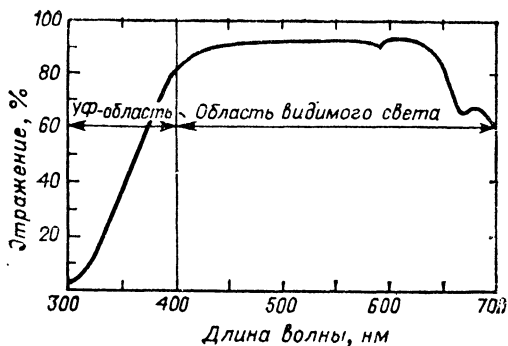


Рис. 29. Кривая спектрального отражения сульфида цинка.

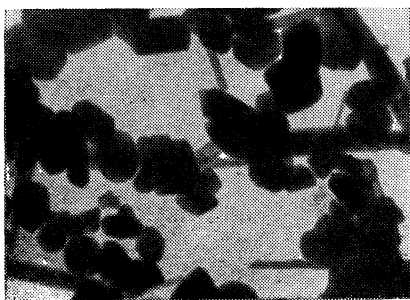
Рис. 30. Микрофотография сульфида цинка (×8500).

Кристаллическая структура свинцовых кронов моноклинная, за исключением светло-лимонного крона, кристаллизующегося в ромбической системе.

Отличаясь насыщенным цветом и хорошими малярно-техническими свойствами, свинцовые крона в то же время обладают рядом существенных недостатков. Невысока их светостойкость: под действием света крона темнеют и приобретают зеленоватый оттенок; они не термостойки: при нагревании блекнут и темнеют. Цвет свинцовых кронов чувствителен к действию кислот и особенно щелочей, а также к действию сероводорода (темнеют) и сернистого газа (светлеют). Введением при синтезе различных модифицирующих добавок можно улучшить свойства свинцовых кронов. На рис. 31 приведена микрофотография свинцового крона марки КЖ-1, а на рис. 32, а — спектральные кривые отражения этого пигмента, показывающие, что пигмент обладает насыщенным желтым цветом и довольно высокой красящей способностью.

Оранжевый свинцовый крон

Оранжевый свинцовый крон по химическому составу представляет собой основной хромат свинца состава $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$. В зависимости от размера частиц его оттенок изменяется от светло-оранжевого до темно-оранжевого (чем больше частицы, тем темнее оттенок).



Оранжевый крон кристаллизуется в тетрагональной системе. По ряду свойств он превосходит желтые свинцовые крона. Он бо-

Рис. 31. Микрофотография свинцового крона (×20000).

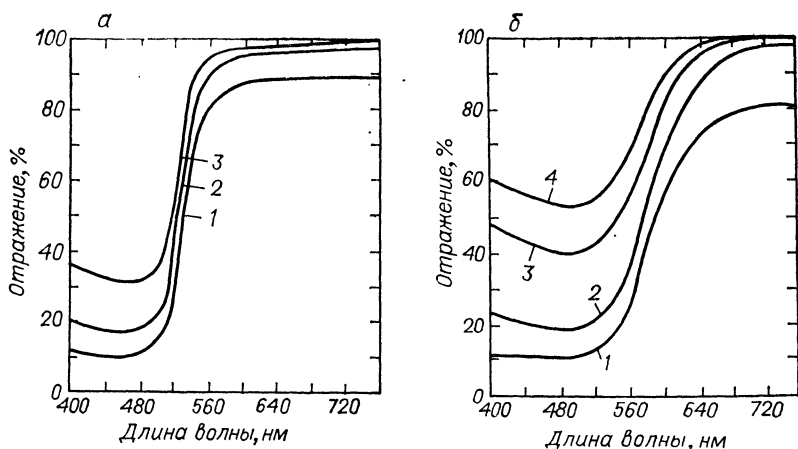


Рис. 32. Кривые спектрального отражения желтого (а) и оранжевого (б) свинцовых кронов в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 1 (2), 1 : 5 (3) и 1 : 10 (4).

лее светостоек, термостоек, стоек к действию разбавленных растворов щелочей, но в неорганических кислотах и в концентрированных растворах щелочей растворяется.

На рис. 32, б приведены спектральные кривые отражения оранжевого крона марки КО. Сравнение рисунков 32, а и 32, б показывает, что оранжевый крон обладает меньшей красящей способностью, чем желтый.

Ниже приведены основные свойства некоторых марок свинцовых кронов [38]:

	КЖ-1	КЖ-2	КЛ-1	КО
Химический состав	$13\text{PbCrO}_4 \times \text{PbSO}_4$	$13\text{PbCrO}_4 \times \text{PbSO}_4$	$2\text{PbCrO}_4 \times \text{PbSO}_4$	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$
Плотность, кг/м ³	6000	6000	6000	6000
Насыпной объем, $V_{\text{нас}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,46	0,76	1,8	0,93
Объем после встряхивания, $V_{\text{встр}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	0,91	0,56	1,04	0,54
Маслоемкость, г/100 г	10—25	10—25	10—25	6—12
Укрывистость, г/м ²	41—45	не > 50	60	не > 45
Диспергируемость, мкм				
за 30 мин	17	18—20	20	22
за 60 мин	13	15	15	10
Термостойкость, °С	300	150	300	600
Светостойкость под лампой ДРТ-375, %				
в течение 8 ч	5,5	6,4	2,5	1,5
в течение 32 ч	8,5	—	3,9	2,0
под ксеноновой лампой, балл	6	5	5	7

Примечание. КЖ — крон желтый, КЛ — крон лимонный; КО — крон оранжевый.



Рис. 33. Микрофотография свинцово-молибдатного крона ($\times 8500$).

Свинцово-молибдатные крона

По химическому составу свинцово-молибдатные крона представляют собой изоморфную смесь хромата, сульфата и молибдата свинца, их примерная формула: $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$. Они кристаллизуются в тетрагональной системе. Цвет свинцово-

молибдатных кронов красный, насыщенный, оттенки — от оранжевого до темно-красного. Свинцово-молибдатные крона устойчивы к действию органических растворителей и воды, но недостаточно стойки к действию разбавленных кислот и щелочей. Они обладают высокими малярно-техническими свойствами — высокой укрывистостью и красящей способностью, но при переходе от светлых красных оттенков к темным, что связано с укрупнением частиц, эти свойства несколько снижаются.

На рис. 33 приведена микрофотография, а на рис. 34 кривые спектрального отражения свинцово-молибдатного крона марки ОКС. Данные рисунков свидетельствуют о большей дисперсности свинцово-молибдатных кронов по сравнению со свинцовыми; красящая способность их также несколько выше.

Светостойкость свинцово-молибдатных кронов выше, чем свинцовых кронов. Выпускаются улучшенные сорта свинцово-молибдатных кронов с повышенной светостойкостью, что достигается поверхностным модифицированием кронов соединениями алюминия и сурьмы в количестве 3 и 0,75 % соответственно, считая на Al_2O_3 и Sb_2O_3 [39, с. 18]. При такой модификации светостойкость крона возрастает в 1,5 раза. Термостойкость свинцово-молибдатных кронов понижается от светлых марок к темным. Улучшенные сорта обладают повышенной термостойкостью (до 300°C). Ниже приведены основные свойства двух марок свинцово-молибдатного крона [38]:

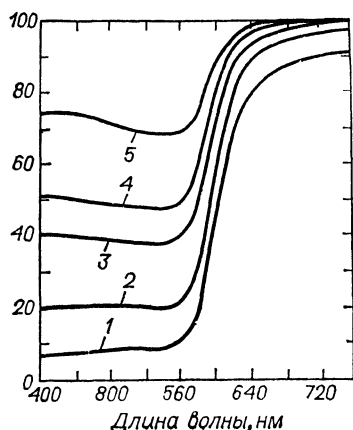


Рис. 34. Спектральные кривые отражения свинцово-молибдатного крона в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 1 (2), 1 : 5 (3), 1 : 10 (4) и 1 : 20 (5).

	ОС	ОКС
Плотность, кг/м ³	5500	5700—5800
Удельная поверхность, $S_{уд} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	12,4	12,4
Насыпной объем, $V_{нас} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,2	1,1
Объем после встряхивания, $V_{встр} \cdot 10^3$, м ³ /кг	0,8	0,75
Маслоемкость, г/100 г	20—23	20—22
Укрывистость, г/м ² , не более	20	24
Диспергируемость за 30 мин, мкм	18	18
Термостойкость, °С	200	200
Светостойкость		
под лампой ДРТ-375 в течение 20 ч, %	0,8—1,3	0,8—1,3
под ксеноновой лампой, балл	7	7,5

Свинцово-молибдатные крона хорошо диспергируются и распределяются в полимерной среде.

Стронциевый крон

Стронциевый крон, или стронциановая желтая, по химическому составу представляет собой хромат стронция $SrCrO_4$. Пигмент имеет лимонно-желтый цвет, обладает небольшой растворимостью в воде (0,8 г/л), разлагается при действии кислот и щелочей. Стронциевый крон отличается высокой свето- и термостойкостью (до 1000 °С). По светостойкости он превосходит свинцовые и цинковые крона. Однако его укрывистость и красящая способность невысоки, что связано с большим размером кристаллов, хорошо видимых на микрофотографии пигмента (рис. 35). Некоторые свойства пигмента приведены ниже.

Пигмент желтый термостойкий (титано-никелевый пигмент)

Титано-никелевые пигменты светло-желтого или лимонно-желтого цвета представляют собой твердые растворы оксидов никеля NiO и сурьмы Sb_2O_3 в диоксиде титана рутильной формы, иногда с добавками оксидов других металлов. Титано-никелевые пигменты

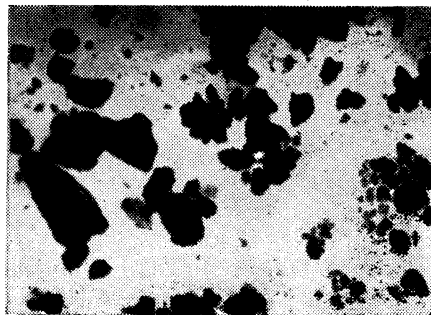


Рис. 35. Микрофотография стронциевого крона ($\times 8500$).

Рис. 36. Микрофотография титано-никелевого пигмента ($\times 8500$).

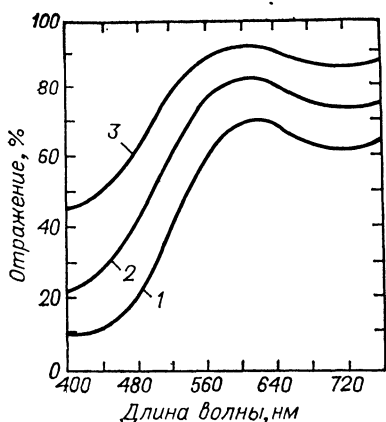
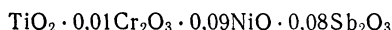


Рис. 37. Спектральные кривые отражения титано-никелевого пигмента в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1:1 (2) и 1:5 (3)

отличаются химической стойкостью, они не растворяются в разбавленных растворах кислот и щелочей, термостойки, обладают высокой свето- и атмосферостойкостью. Как и для диоксида титана, для титано-никелевых пигментов характерна высокая укрывистость, но по красящей способности они уступают другим пигментам желтого цвета (свинцовым кронам, желтым кадмиевым пигментам). Размер частиц

0,4—0,8 мкм (рис. 36), спектральные кривые отражения приведены на рис. 37.

Отечественная промышленность выпускает желтый термостойкий пигмент следующего состава:



Основные свойства пигмента желтого термостойкого и стронциевого крона приведены ниже [40, ч. I]:

	Стронциевый крон	Пигмент желтый термостойкий
Плотность, кг/м ³	3700	4600
Удельная поверхность, $S_{\text{уд}} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	2,3	2,5
Насыпной объем, $V_{\text{нас}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,8	1,0
Объем после встряхивания $V_{\text{встр}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,1	0,8
Маслоемкость, г/100 г	23	18—20
Укрывистость, г/м ²	150	38—40
Диспергируемость за 30 мин, мкм	33	27
Светостойкость		
под лампой ДРТ-375 в течение 32 ч, %	—	0,3
под ксеноновой лампой, балл	—	8

В настоящее время разработаны новые термостойкие пигменты на основе титана в системах Ti — Sb — Cr и Fe — Zn — Ti — Si, их укрывистость 20—25 г/м², светостойкость под лампой ДРТ-375 0,5—0,7 %, термостойкость 900 °С [36, с. 80].

Кадмиевые пигменты

Кадмиевые пигменты благодаря яркому насыщенному цвету, высокой красящей способности, хорошей химической стойкости, свето- и термостойкости широко применяются при окрашивании всех видов полимерных материалов и имеют преимущества по сравнению со всеми органическими и неорганическими пигментами, дающими аналогичную окраску в пластмассах (полиэтилене, полипропилене, полистироле, поливинилхлориде). Кадмиевые пигменты

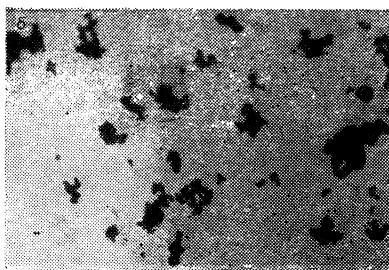


Рис. 38. Микрофотография кадмия желтого, полученного прокалочным (а) и осадочно-прокалочным (б) методами ($\times 8500$).

образуют большую гамму оттенков. По химическому составу желтые пигменты представляют собой либо чистый сульфид кадмия, либо твердые растворы сульфидов кадмия и цинка, красные кадмиевые пигменты представляют собой твердые растворы сульфида и селенида кадмия. Кристаллическая структура кадмиевых пигментов — гексагональная.

Кадмиевые пигменты не растворяются в щелочах и разбавленных серной и соляной кислотах, но растворяются в концентрированных серной и соляной кислотах и разбавленной азотной кислоте. Их термостойкость на воздухе составляет 300°C , при более высокой температуре начинается окисление сульфида кадмия, сопровождающееся изменением цвета пигмента. При нагревании в отсутствие воздуха термостойкость кадмиевых пигментов достигает 700°C .

Кадмиевые пигменты обладают высокой дисперсностью, которая обуславливает их хорошие малярно-технические свойства, главным образом высокую красящую способность и укрывистость. Дисперсность зависит от способа получения пигмента (рис. 38). В отечественной промышленности светлые сорта желтых кадмиевых пигментов — кадмий лимонный и желтый светлый — получают тиосульфатным методом, остальные сорта желтых пигментов, а также красные пигменты — прокалочным и осадочно-прокалочным методами [41, 42]. Осадочно-прокалочный метод обеспечивает получение пигментов более дисперсных, вследствие чего они обладают более высокой (примерно в 2,5 раза) красящей способностью и выпускаются с индексом ПКС (повышенная красящая способность). Различие в дисперсности пигментов, полученных прокалочным и осадочно-прокалочным методами, хорошо видно на микрофотографиях (см. рис. 38); сравнение спектральных кривых отражения (рис. 39, а и б) иллюстрирует различие в красящей способности: пигменты ПКС имеют в смесях с цинковыми белилами меньшее отражение, более насыщенный тон. При окрашивании этими пигментами полиэтиленовых пленок различие в красящей способности проявляется резко: пленка, окрашенная пигментом, полученным прокалочным методом, менее насыщена по цвету, более прозрачна (степень прозрачности 54 %), под микроскопом в

ТАБЛИЦА 3. Основные свойства кадмиевых пигментов

Кадмиевый пигмент	Химический состав пигмента	Плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, $S_{уд} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	Насыпной объем $V_{нас} \cdot 10^3$, м ³ /кг	Объем после встряхивания $V_{встр} \cdot 10^3$, м ³ /кг	Маслоемкость, г/100 г	Укры-ви-стость, г/м ²	Диспер-тируе-мость за 30 мин, мкм
Лимонный	CdS·(0,4 ÷ 0,5) ZnS	4200	7,0	1,9	1,3	29	60	35
Желтый светлый	CdS·(0,2 ÷ 0,3) ZnS	4300	4,5	1,2	0,9	21	50	32
Желтый средний	CdS·(0,10 ÷ 0,15) ZnS·(0,05 ÷ 0,15) ZnO	4500	2,2	1,5	0,9	30	85	27
Желтый средний ПКС	CdS·0,1 ZnS	4500	5,6	1,8	1,3	31	40	30
Желтый темный	CdS·(0,05 ÷ 0,08) CdSe	4700	2,6	1,1	0,7	22	75	28
Желтый темный ПКС	CdS·(0,05 ÷ 0,08) CdSe	4700	4,0	2,1	1,3	35	43	25
Оранжевый	CdS·(0,15 ÷ 0,20) CdSe	4800	2,5	1,4	0,9	24	49	28
Оранжево-красный	CdS·(0,20 ÷ 0,25) CdSe	4900	2,7	1,3	0,9	24	45	27
Красный светлый	CdS·(0,3 ÷ 0,4) CdSe	5100	2,5	1,3	0,9	27	40	26
Красный светлый ПКС	CdS·(0,3 ÷ 0,4) CdSe	5100	3,5	1,6	1,0	30	28	26
Красный темный	CdS·(0,5 ÷ 0,6) CdSe	5300	1,7	1,1	0,6	22	48	28
Красный темный ПКС	CdS·(0,5 ÷ 0,6) CdSe	5300	2,8	1,4	1,0	30	30	28
Пурпурный	CdS·(0,6 ÷ 0,7) CdSe	5400	1,3	0,9	0,7	18	35	30

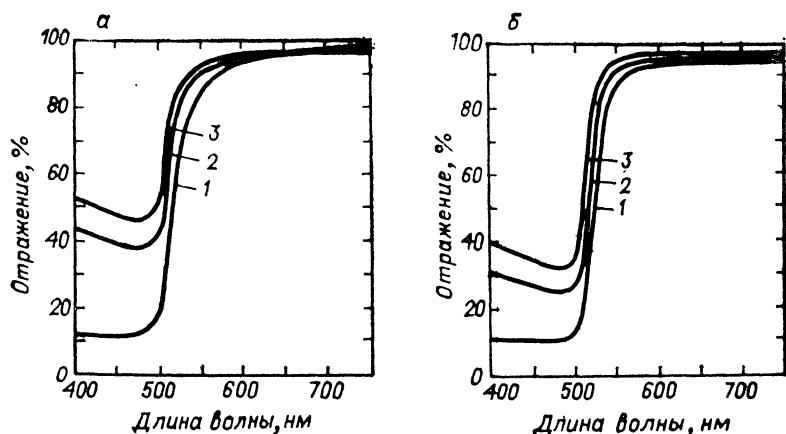


Рис. 39. Спектральные кривые отражения кадмия желтого, полученного прокалочным (а) и осадочно-прокалочным (б) методами, в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 2,5 (2) и 1 : 5 (3).

основном агрегаты частиц размером от 2 до 8 мкм; пленка, окрашенная пигментом ПКС, имеет более насыщенный цвет, менее прозрачна (степень прозрачности 45 %), под микроскопом видны очень мелкие частицы (менее 1 мкм) и небольшое количество агрегатов размером до 5 мкм.

Применение пигментов ПКС дает возможность уменьшить в 2,5—3 раза расход кадмиевых пигментов для достижения определенной интенсивности окраски материала по сравнению с пигментами того же цвета, полученными прокалочным методом.

В табл. 3 приведены основные свойства кадмиевых пигментов.

Для окрашивания полимерных материалов наряду с чистыми кадмиевыми пигментами применяются кадмопоны, или «кадмиевые литопоны», — эквимолекулярные смеси сульфида кадмия и сульфата бария.

Железоокисные пигменты

Синтетические железоокисные пигменты образуют большую группу пигментов различных цветов, в состав которых входят разные соединения железа. Желтый железоокисный пигмент по химическому составу представляет собой гидроксид железа(III) структуры гетит; красный железоокисный пигмент — чистый оксид железа(III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; черный железоокисный пигмент — это оксиды железа(II) и (III) Fe_3O_4 со структурой магнетита; коричневый железоокисный пигмент может иметь разный состав.

Желтый железоокисный пигмент обладает высокой светостойкостью, атмосферостойкостью, устойчив к щелочам, но растворяется в кислотах, хорошо диспергируется в разных средах. Он обладает высокой красящей способностью и хорошей укрывистостью. Средний размер частиц 0,2—0,6 мкм, форма частиц игольчатая (рис. 40). Цвет коричневатожелтый, иногда с зеленоватым оттенком.

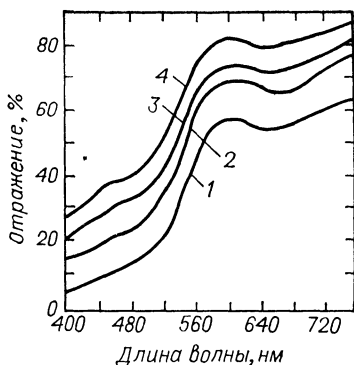


Рис. 40. Микрофотография желтого железокисного пигмента ($\times 28000$).

Рис. 41. Спектральные кривые отражения желтого железокисного пигмента в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 5 (2); 1 : 10 (3) и 1 : 20 (4).

ком. Кривые спектрального отражения желтого железокисного пигмента марки Ж-0 (наиболее чистый цвет) приведены на рис. 41.

Основной недостаток этого пигмента — низкая термостойкость. Цвет начинает изменяться при нагревании выше 180°C , так как гидроксид железа(III) (моногидрат FeOOH) теряет гидратную воду и постепенно переходит в красный оксид железа(III). Вследствие этого, несмотря на высокие технологические свойства, желтый железокисный пигмент нельзя применять при окрашивании большинства полимеров. Однако для некоторых систем, температура переработки которых невысока, он используется.

Красные железокисные пигменты широко применяются для окрашивания почти всех видов полимерных материалов; они обладают отличной светостойкостью, стойки к действию кислот и щелочей, термостойки. Их диспергируемость зависит от способа получения.

По химическому составу красные железокисные пигменты представляют собой α -оксид железа(III) (гематит). На основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть получены пигменты с оттенками от оранжево-красного до фиолетово-пурпурного, различие в оттенках обусловлено размером частиц и степенью совершенства кристаллической структуры [43]. Светлые оттенки имеют пигменты с размером частиц $0,35\text{--}0,45$ мкм, средние оттенки — $0,50\text{--}0,70$ мкм (такой пигмент показан на рис. 42), наиболее темные оттенки — до $2,5$ мкм. Плотность пигментов светлых оттенков составляет $4500\text{--}4700$ кг/м³, темных $4800\text{--}5000$ кг/м³.

На рис. 43 приведены спектральные кривые красного железокисного пигмента; положение кривой 1 показывает, что пигмент обладает темным насыщенным цветом.

Благодаря высокой красящей способности и укрывистости, насыщенности цвета и отличной светостойкости, а также низкой стоимости красные железокисные пигменты применяются почти во всех отраслях производства, где требуется окрашивание. Благо-

даря очень высокой термостойкости (до 850 °С) они выдерживают любые температуры переработки полимерных материалов. Они почти не имеют отражения при длинах волн ниже 400 нм (сильно адсорбируют в этой области) и поэтому защищают полимерную основу в пластмассах, красках, бумаге, волокне от воздействия солнечного света.

Основным способом получения красных железистоокисных пигментов в промышленности является прокалочный, в частности, прокаливание железного купороса. Процесс протекает при высоких температурах, что приводит к спеканию и агрегации частиц. Для разрушения образовавшихся агрегатов в отечественной промышленности красные железистоокисные пигменты подвергают виброизмельчению или дезагрегации на пароструйных мельницах. Однако использовать товарные пигменты для окрашивания таких полимерных материалов, к которым предъявляются особо высокие требования в отношении распределения частиц в окрашиваемой среде, не рекомендуется. Пигменты следует перерабатывать в выпускные формы (например, суперконцентраты) и в таком виде применять для окрашивания полимерных продуктов.

Коричневые железистоокисные пигменты. Существует несколько типов коричневых железистоокисных пигментов: γ -оксид железа (III) (маггемит), фосфатно-железистоокисный $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{FePO}_4$ [44], смешанные оксиды железа и марганца [45, с. 405], а также пигмент состава $(\text{FeO})_x \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$, где содержание FeO от 1 до 10 %. Последний является наиболее распространенным коричневым пигментом и представляет собой смесь желтого, черного и красного синтетических оксидов железа (III). Пигмент получают либо простым смешением, что позволяет потребителю легко варьировать оттенки, либо осаждением в соответствующих условиях при контролируемом окислении смешанных оксидов железа. Осажденные пигменты обладают более чистым и красивым тоном по сравнению со смешанными.

Коричневые железистоокисные пигменты, как и красные, характеризуются высокой красящей способностью, отличной светостой-

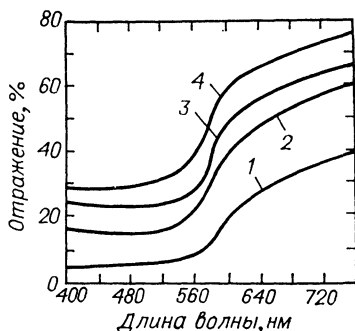
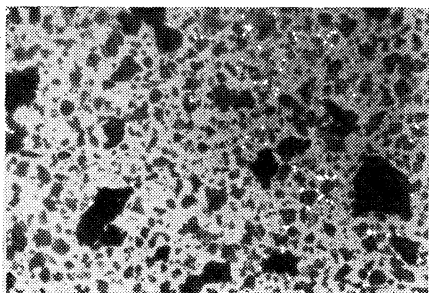


Рис. 42. Микрофотография красного железистоокисного пигмента ($\times 8500$).

Рис. 43. Спектральные кривые отражения красного железистоокисного пигмента в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 5 (2), 1 : 10 (3) и 1 : 20 (4).

костью. Они так же, как и красные железистоокисные пигменты, обладают сильной адсорбцией в ультрафиолетовой части спектра, и поэтому предотвращают деструкцию полимерной основы окрашенных материалов.

К коричневым железистоокисным пигментам можно отнести также ферриты цинка и магния $ZnO \cdot nFe_2O_3$ и $MgO \cdot nFe_2O_3$, которые имеют более желтоватый оттенок и отличаются более высокой термостойкостью.

Коричневые железистоокисные пигменты широко используются при окрашивании пластмасс, резины, искусственной кожи, бумаги, а также в лакокрасочных системах.

Черный железистоокисный пигмент по химическому составу представляет собой оксид железа (II, III) $Fe_3O_4 (FeO \cdot Fe_2O_3)$ с содержанием FeO 18—26 %.

Черный железистоокисный пигмент обладает насыщенным черным цветом, высокими малярно-техническими свойствами, высокой свето- и атмосферостойкостью, химической стойкостью, но отличается низкой термостойкостью в окислительной среде. При нагревании в атмосфере воздуха выше 180 °С он легко окисляется, переходя в оксид железа (III), цвет при этом становится красно-коричневым. При нагревании без доступа воздуха пигмент выдерживает высокие температуры (до 700 °С) и поэтому может применяться при окрашивании полимерных материалов.

Ниже приведены основные свойства железистоокисных пигментов:

	Желтый	Красный	Черный
Плотность, $кг/м^3$	3800—3900	4500—5000	4750
Удельная поверхность, $S_{уд} \cdot 10^{-3}$, $м^2/кг$	11—17	5—9	5
Насыпной объем, $V_{нас} \cdot 10^3$, $м^3/кг$	4,3—4,6	2,2—2,4	1,0
Объем после встряхивания, $V_{встр} \cdot 10^3$, $м^3/кг$	1,9—2,1	1,0—1,3	0,85
Маслоемкость, $г/100 г$	35—50	26—35	28
Укрывистость, $г/м^2$	12—15	6—7	10
Диспергируемость, $мкм$			
за 30 мин	28	24	25
за 60 мин	24	16	20
Термостойкость, °С	180	850	180
Светостойкость под лампой ДРТ-375, %			
в течение 8 ч	1,2	2,8	2,5
в течение 32 ч	1,9	1,8	1,7

Зеленые хромозые пигменты

К пигментам этой группы относятся оксид и гидроксид хрома, а также фосфат хрома; последний применяется в качестве противокоррозионного пигмента.

Оксид хрома Cr_2O_3 — пигмент оливково-зеленого цвета, оттенок которого может изменяться от желтоватого до синеватого. Он обладает исключительно высокой светостойкостью и термостойкостью, стойкостью к действию кислот и щелочей. Средний размер частиц около 1 $мкм$ (рис. 44), показатель преломления 2,5. Кривые спектрального отражения пигмента приведены на рис. 45. Несмотря на

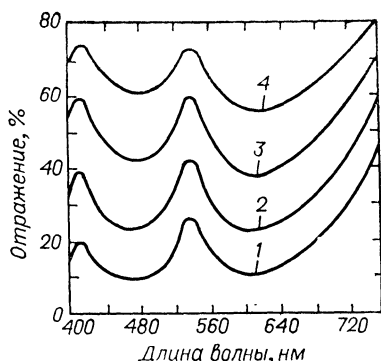


Рис. 44. Микрофотография оксида хрома ($\times 8500$).

Рис. 45. Спектральные кривые отражения оксида хрома марки ОХП-1 в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 1 (2), 1 : 5 (3) и 1 : 10 (4).

абразивные свойства, оксид хрома хорошо диспергируется. Ниже приведены основные свойства двух марок оксида хрома:

	ОХП-1	ОХП-2
Плотность, кг/м^3	4100—4300	4800—5000
Удельная поверхность, $S_{\text{уд}} \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^2/\text{кг}$	—	2,4
Насыпной объем, $V_{\text{нас}} \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	0,71	0,72
Объем после встряхивания $V_{\text{встр}} \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	0,58	0,60
Маслоемкость, г/100 г	20—22	20—22
Укрывистость, г/м^2	—	13—14
Диспергируемость, мкм		
за 30 мин	23	23
за 60 мин	20	20
Термостойкость, $^{\circ}\text{C}$	600	600
Светостойкость		
под лампой ДРТ-375, %		
в течение 8 ч	0,9	0,2
в течение 32 ч	2,9	2,5
под ксеноновой лампой, балл	7,5	7,5

Благодаря высоким малярно-техническим свойствам, свето- и термостойкости, оксид хрома применяется для многих полимерных систем с целью придания им зеленого цвета. Единственный недостаток пигмента — он имеет неяркий цвет. Оксид хрома широко используется в лакокрасочных системах, для окрашивания керамики, строительных материалов, резины, а также ряда полимерных материалов, где он ценится за исключительно высокую стойкость.

Гидроксид хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, называемый изумрудной зеленью, содержит около 80 % оксида хрома. Вследствие наличия в этом продукте гидратной воды термостойкость его не превышает 200°C . Благодаря низкому показателю преломления ($n_D = 1,9$) пигмент является лессирующим (прозрачным в связующих). От оксида хрома пигмент отличается более чистым голубоватым оттенком. Гидроксид хрома обладает высокой свето- и атмосферостойкостью, но из-за низкой красящей способности и недостаточной термостойкости при окрашивании полимеров используется редко.

Кобальтовые пигменты

Соединения кобальта, применяемые в качестве пигментов, имеют яркие, чистые цвета. К ним относятся следующие группы пигментов: 1) синие пигменты — алюминат кобальта и силикаты кобальта и цинка, а также станнаты кобальта и магния, имеющие небесно-голубой цвет; 2) зеленые пигменты — твердый раствор оксидов кобальта и цинка; 3) фиолетовые пигменты — фосфаты кобальта.

Кобальтовые пигменты обладают высокой свето-, атмосферо- и термостойкостью. Однако красящая способность этих пигментов невысока. По этой причине, а также из-за их значительной стоимости кобальтовые пигменты при окрашивании полимеров находят ограниченное применение. Ниже описаны пигменты, которые используются при окрашивании полимеров.

Синий кобальт по химическому составу представляет собой алюминат кобальта $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с добавками небольших количеств (по 2 %) оксидов цинка и фосфора.

Дисперсность синего кобальта (рис. 46) сильно зависит от условий его измельчения, поскольку в процессе синтеза после прокаливания частицы сильно спекаются. На рис. 47 приведены спектральные кривые отражения этого пигмента.

Зеленые кобальтовые пигменты выпускаются обычно двух марок. Темно-зеленый кобальт имеет состав $\text{CoO} \cdot 15 \text{ ZnO}$, светло-зеленый — $\text{CoO} \cdot 50 \text{ ZnO}$. На рис. 48 приведены микрофотографии пигментов: оба пигмента крупнодисперсны, кобальт зеленый светлый немного дисперснее.

На рис. 49 приведены спектральные кривые отражения кобальта зеленого темного и светлого, иллюстрирующие различие в их цвете и оттенке. Кобальт зеленый светлый обладает большей красящей способностью, чем темный.

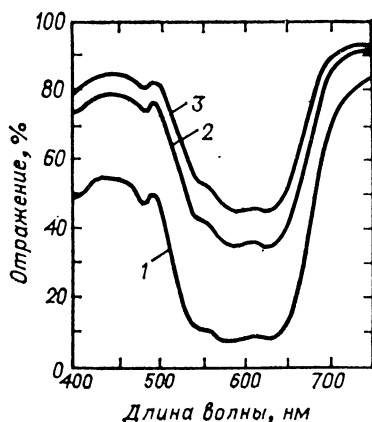
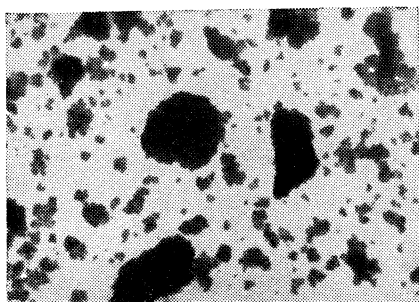


Рис. 46. Микрофотография синего кобальта ($\times 8500$).

Рис. 47. Спектральные кривые отражения синего кобальта в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 2,5 (2) и 1 : 5 (3).

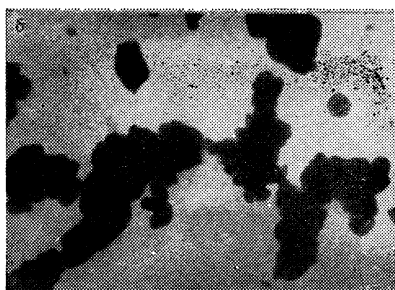


Рис. 48. Микрофотографии кобальта зеленого темного (а) и кобальта зеленого светлого (б) ($\times 8500$).

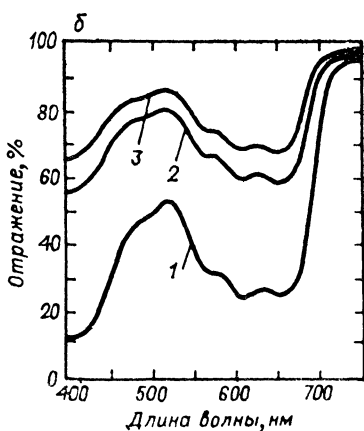
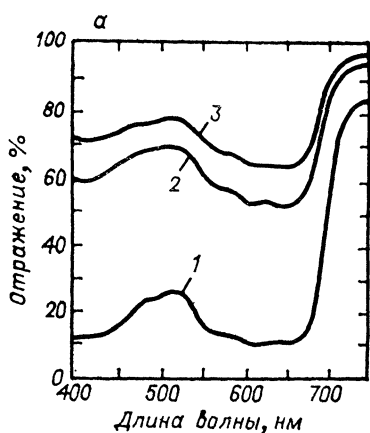


Рис. 49. Спектральные кривые отражения кобальта зеленого темного (а) и кобальта зеленого светлого (б) в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 2,5 (2) и 1 : 5 (3).

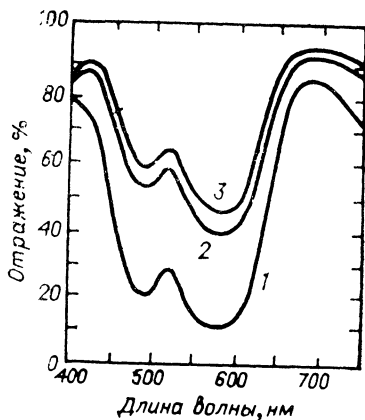


Рис. 50. Микрофотография кобальта фиолетового темного ($\times 8500$).

Рис. 51. Спектральные кривые отражения кобальта фиолетового темного в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 2,5 (2) и 1 : 5 (3).

Фиолетовые кобальтовые пигменты представлены в отечественной промышленности двумя марками: кобальт фиолетовый светлый — моногидрат кобальта-аммония состава $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — и кобальт фиолетовый темный — безводный фосфат кобальта $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. На рис. 50 приведена микрофотография кобальта фиолетового темного, а на рис. 51 — его спектры отражения, которые показывают, что пигмент крупнодисперсный, с невысокой красящей способностью.

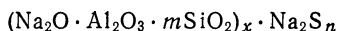
Для окрашивания полимеров применяется лишь кобальт фиолетовый темный, так как кобальт фиолетовый светлый обладает очень низкой термостойкостью и малой красящей способностью.

Ниже приведены основные свойства кобальтовых пигментов [40, ч. I]:

	Синий	Зеленый темный	Зеленый светлый	Фиолетовый темный
Плотность, кг/м^3	4300	5800	5400	2600
Удельная поверхность $S_{\text{уд}} \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^2/\text{кг}$	31	0,8	3,8	3,8
Насыпной объем, $V_{\text{нас}} \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	1,65	0,6	0,8	2,2
Объем после встряхивания $V_{\text{встр}} \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$	1,15	0,5	0,6	1,2
Маслоемкость, г/100 г	42	12	15	15—35
Укрывистость, г/м^2	77	80	62	75
Диспергируемость за 30 мин, $\mu\text{км}$	30	32	28	—
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой № 0056, %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5
Термостойкость, $^{\circ}\text{C}$	700	700	700	700

Ультрамарин

Ультрамарин — синий пигмент, получивший широкое применение в различных отраслях промышленности. По химическому составу ультрамарин представляет собой алюмосиликат натрия, содержащий полисульфид натрия; его формула в общем виде:



Ультрамарин имеет светлый или темный синий цвет с фиолетовым оттенком в разбеле. Ультрамарин недостаточно стоек к действию воды (при кипячении) и растворов кислот, стоек к действию разбавленных растворов щелочей. Термостойкость ультрамарина равна 300°C , при более высокой температуре несколько меняется оттенок пигмента, но пигмент не разрушается в окислительной среде даже при $500\text{—}600^{\circ}\text{C}$, а в отсутствие кислорода — до 800°C . Ультрамарин обладает высокой светостойкостью.

Отечественная промышленность выпускает несколько марок ультрамарина, из которых наиболее высококачественным является ультрамарин марки УХК (для художественных красок). Его получают из ультрамарина других марок путем мокрой классификации; технические свойства этого ультрамарина — дисперсность, красящая способность, малярно-технические свойства и цвет — лучше, чем остальных марок.

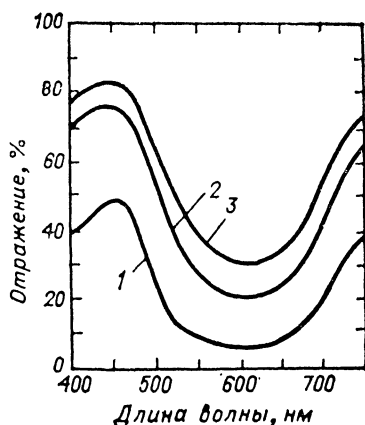


Рис. 52. Микрофотография ультрамарина марки УХК ($\times 8500$).

Рис. 53. Спектральные кривые отражения ультрамарина марки УХК в полном тоне (1) и в разбелах с цинковыми белилами 1 : 2,5 (2) и 1 : 5 (3).

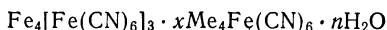
На рис. 52 приведена микрофотография ультрамарина марки УХК, а на рис. 53 — спектральные кривые отражения пигмента. Из спектральных кривых разбелов видно, что ультрамарин относится к пигментам с невысокой красящей способностью, так как насыщенность цвета быстро падает с увеличением количества оксида цинка в смеси (увеличивается отражение). Средний размер частиц 2—5 мкм. Ниже приведены основные свойства ультрамарина марки УХК:

Плотность, кг/м ³	2500
Удельная поверхность, $S_{уд} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	3,5
Насыпной объем, $V_{нас} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,6
Объем после встряхивания $V_{встр} \cdot 10^3$, м ³ /кг	1,1
Маслоемкость, г/100 г	32
Укрывистость, г/м ²	120
Диспергируемость за 30 мин, мкм	25
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой № 0063, %, не более	0,1

Для окрашивания полимерных материалов ультрамарин используется не только как синий пигмент, но и как добавка для отбеливания, особенно в тех случаях, когда применение стабилизаторов и смазок вызывает пожелтение [33, т. I, с. 412].

Железная лазурь

Железная лазурь представляет собой смешанный ферроцианид железа и щелочного металла или аммония:



где x и n — переменные величины.

Цвет железной лазури — от голубого до темно-синего, почти черного, оттенок красноватый, иногда с бронзящим блеском,

может быть и зеленый. Железная лазурь отличается очень высокой степенью дисперсности. Ниже приведены некоторые ее свойства:

Средний размер частиц, мкм	0,03—0,1
Плотность, кг/м ³	1850—1920
Удельная поверхность $S_{уд} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	30—110
Укрывистость, г/м ²	10—20

Железная лазурь недостаточно светостойка, нестойка в щелочных растворах любой концентрации и в концентрированных кислотах, на свету обесцвечивается в присутствии восстановителей. Невысока и термостойкость этого пигмента: начало разложения (удаление кристаллизационной воды) происходит при 180°C. При использовании железной лазури следует иметь в виду, что из-за небольшой примеси свободного железа, пигмент может вызывать деструкцию некоторых полимерных материалов.

ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Технический углерод (сажа) относится к числу самых распространенных пигментов, применяемых в различных отраслях промышленности. О значении технического углерода можно судить по объему его выпуска в мире в 1979 г. (в тыс. т/год) в сравнении с другими пигментами [46]:

Технический углерод	3600	Крона	150
Диоксид титана	2100	Оксид хрома	35
Железоокисные пигменты	465	Кадмиевые пигменты	8

Технический углерод — высокодисперсный углеродистый материал, образующийся при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов (природных или промышленных газов, жидких продуктов нефтяного или каменноугольного происхождения). По способу получения газовый технический углерод делится на 3 вида: 1) каналный (диффузионный); 2) печной масляный (марки ПМ и ПГМ); 3) термический (марка ТГ-10). Из отходов нефтяного и каменноугольного производства получают ламповый и форсуночный технический углерод.

В зависимости от способа получения меняется дисперсность частиц, которая определяет малярно-технические свойства технического углерода и прежде всего глубину цвета. Технический углерод всех марок, кроме ТГ-10, выпускается в гранулированном виде; насыпной объем $2,5 \cdot 10^{-3} — 3,3 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

На рис. 54 приведены кривые распределения частиц каналного, печного и термического технического углерода. Наиболее дис-

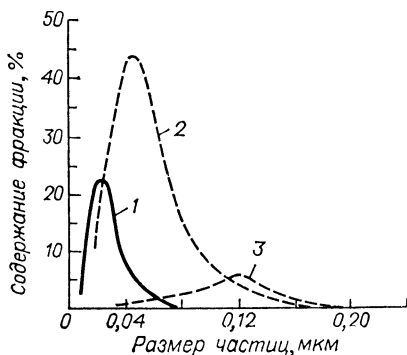
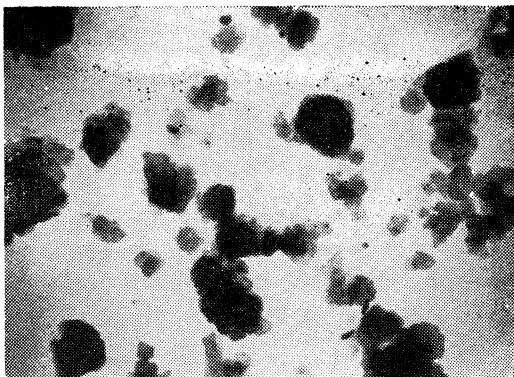


Рис. 54. Кривые распределения частиц канального (1), печного (2) и термического (3) технического углерода.

Рис. 55. Микрофотография технического углерода ($\times 8500$).



персным является канальный технический углерод, наименее дисперсным — термический. С уменьшением размера частиц до 25 нм технический углерод приобретает более глубокий черный оттенок, а его красящая способность увеличивается; при дальнейшем уменьшении частиц красящая способность начинает уменьшаться. Маслоспособность технического углерода зависит от удельной поверхности и с уменьшением диаметра частиц увеличивается; она составляет для термического технического углерода 50—80, лампового 100—120, канального 200 г/100 г.

Форма частиц технического углерода, как правило, сферическая или близкая к ней (рис. 55); удельная поверхность наиболее дисперсных сортов 90—100 м²/г.

Технический углерод химически инертен, светостоек, обладает высокой красящей способностью и укрывистостью. Благодаря этому он широко используется в разных отраслях промышленности. Наибольшее применение технический углерод находит в резиновой промышленности (примерно 80—95 % мирового производства).

Объем потребления технического углерода для окрашивания пластмасс велик. Технический углерод вводят в различные полимерные материалы, но назначение его при этом может быть различным. Так, технический углерод умеренно применяется для окрашивания виниловых полимеров, поскольку такие полимерные материалы черного цвета не находят широкого применения (в основном, строительные материалы). Технический углерод широко используется в полиолефинах и в некоторых других термопластичных полимерах, где он играет роль стабилизатора.

Для окрашивания полимеров в черный цвет технический углерод вводится в количестве 1 или 2 % (к массе полимера), а для получения серых и пастельных оттенков — в количестве 0,01—0,5 % в смесях с диоксидом титана, оксидом железа и другими пигментами. Много оттенков можно получить за счет изменения размера частиц технического углерода, определенное влияние на оттенок окрашенного материала оказывают свойства (прозрачность, качество поверхности) окрашиваемого полимера. Для достижения глубокой черной окраски используют высококачественные сорта технического углерода, в основном канальный (ДГ-100), а также печной масляный марок ПМ-100 и ПМ-50. При отсутствии требований к глубине окраски применяют грубодисперсные сорта

технического углерода, которые имеют положительное качество — хорошую диспергируемость. С уменьшением размера частиц ухудшается диспергируемость этого пигмента. Для достижения большей глубины цвета при окрашивании труднодиспергирующимися мелкодисперсными сортами технического углерода целесообразно использовать выпускные формы.

Технический углерод используют также для получения электропроводящих покрытий. В этом случае для обеспечения контакта частиц технического углерода применяют высокое наполнение полимера (от 10 до 40 %). Для окрашивания электроизоляционных материалов используют газовый канальный технический углерод, относительно высокое постоянное содержание летучих веществ на поверхности которого способствует низкой электрической проводимости. При этом для достижения максимально возможного разделения частиц пигмента в полимере технический углерод вводят в очень небольшом количестве.

Технический углерод обычно добавляют ко многим полимерам для повышения их стойкости к атмосферным воздействиям, так как этот пигмент обладает способностью защищать полимеры от действия ультрафиолетового излучения. Влияние технического углерода на стабильность системы зависит от размера его частиц и концентрации. Хорошую защиту обеспечивает канальный технический углерод с диаметром частиц 16—20 нм при концентрации 2—3 %. При пигментировании таким количеством газового канального технического углерода срок службы полиэтилена низкого давления в атмосферных условиях может быть увеличен от 6 мес для непигментированного полимера до 20 лет для окрашенного техническим углеродом.

В ряде случаев технический углерод играет роль антиоксиданта, он также замедляет термическую деструкцию полимеров. Все это связано с активной поверхностью технического углерода, с его способностью присоединять кислород и свободные радикалы. Поэтому, например, при окрашивании полиэфиров, технический углерод замедляет отверждение, и требуется применение дополнительного количества пероксида или добавления аминов для ускорения отверждения. При пигментировании полиуретанов по этой же причине может потребоваться корректировка количества катализатора.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

Для окрашивания полимерных материалов в массе применяют органические красящие вещества двух классов — пигменты и растворимые красители. Наиболее важными в производстве окрашенных полимерных материалов являются органические пигменты, отличающиеся нерастворимостью в окрашиваемых средах. К органическим пигментам относят также органические лаки, которые получают переводом растворимых красителей в нерастворимое состояние. В окрашенных полимерах органические пигменты и лаки находятся в химически несвязанном дисперсном состоянии. Ассор-

тимент органических пигментов разнообразен, цветовая гамма широкая.

Органические пигменты относятся к соединениям ароматического ряда, их можно разделить на следующие основные группы [47, с. 274]: 1) азокпигменты и азолаки; 2) фталоцианиновые пигменты; 3) полициклические пигменты; 4) лаки основные и трифенилметановые пигменты; 5) пигменты различного строения.

Производство органических пигментов относится к числу быстроразвивающихся перспективных отраслей. Развитие промышленности полимерных материалов открыло большие возможности для их применения. Увеличение спроса на органические пигменты обусловлено их яркостью и высокой красящей способностью. Органические пигменты начали вытеснять красители в традиционных областях применения последних. Так, синтетические волокна в массе окрашивают чаще органическими пигментами. Однако требования к пигментам для крашения волокон и пластмасс различаются, к тому же для каждого вида полимерного материала используется особая группа органических пигментов.

По структуре органические пигменты представляют собой искусственные молекулярные кристаллы. Им свойственно явление полиморфизма, причем для практического применения пригодны в большинстве случаев лишь одна или две из кристаллических модификаций пигмента. Цвет органических пигментов определяется их строением, однако оттенок зависит от физического состояния пигмента и природы среды, в который он диспергирован.

Большое влияние на свойства оказывает молекулярная масса пигмента; обычно она находится в пределах от 300 до 1000, иногда выше. Пигменты с большей молекулярной массой более стойки к растворителям и к миграции. Очень хорошую прочность имеют полигамогенпроизводные фталоцианина (мол. масса 1100—1300). Вообще металлосоединения комплексы органических пигментов, как правило, отличаются большей прочностью. Амидные группировки повышают светостойкость и стойкость к растворителям. Азокпигменты с усложненной структурой содержат большое количество амидных связей и весьма прочны. Для изменения оттенка и прочностных свойств в ароматические остатки молекул вводят различные заместители: галогены, нитро-, метокси-, этокси- и другие группы. Например, хлорирование фталоцианинов позволяет изменить оттенок от синего до зеленого, к тому же атомы хлора повышают светостойкость и стойкость к растворителям. Нитрогруппы, как правило, увеличивают красящую способность пигмента.

Диспергированный в полимерной среде пигмент находится в виде частиц разного размера и разной степени агрегирования. По мере уменьшения размера частиц до определенного предела (до размера, равного длине волны света), увеличивается красящая способность и непрозрачность пигмента в среде. Таким образом, размер частиц определяет оптические свойства пигмента. Кроме того, необходимо учитывать и полиморфизм органических пигментов и связанную с ним возможность изменения оттенков и свойств.

ТАБЛИЦА 4. Основные свойства органических пигментов и лаков [48]

Пигмент, лак	Плотность, кг/м ³	Удельная поверхность, $S_{уд} \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	Насыпной объем, $V_{нас} \cdot 10^3$, м ³ /кг	Маслоемкость, г/100 г	Укрывистость, г/м ²
<i>Азопигменты</i>					
Желтый 4К	1470	36,0	5,1	64	50
Желтый прочный	1500	25,0	3,8	—	—
Желтый прочный 3	1400	16,0	3,1	—	—
Желтый прочный 23	1560	35,0	2,0	—	—
Желтый светопрочный	1400	15,0	7,0	60	34
Желтый светопрочный 3	1400	14,0	7,3	66	49
Желтый светопрочный 23	1590	7,0	3,8	63	51
Оранжевый прочный К	1480	2,8	3,5	86	30
Оранжевый 4К	1330	23,7	4,3	74	74
Алый Ж	1550	13,0	4,7	50	18
Красный Ж	1500	11,0	3,1	54	31
Красный С	1440	18,0	3,2	96	11
Бордо	1650	16,0	2,5	56	8
<i>Диазопигменты</i>					
Желтый прозрачный О	1550	29,0	3,3	60	49
Желтый кроющий О	1210	33,0	2,9	60	30
Оранжевый Ж	1440	8,0	3,9	84	24
<i>Фталоцианиновые пигменты</i>					
Голубой	1650	18,0	6,0	48	10
Голубой 23У	1540	60,0	5,3	56	11
Чисто-голубой	1640	52,8	4,4	60	10
Зеленый	2020	35,0	2,3	46	17
Ярко-зеленый	1320	42,2	5,0	40	15
<i>Полициклические пигменты</i>					
Ярко-оранжевый антрахиноновый	1730	44,9	4,5	80	25,0
Бордо антрахиноновый	1720	30,9	2,8	66	12,6
Синий антрахиноновый	1560	46,4	3,2	120	10,0
Розовый хинакридоновый С	1380	27,3	3,6	66	12,8
Бордо периленовый	1350	23,6	3,4	66	18,0
Красно-фиолетовый периленовый	2160	46,5	2,2	76	6,1
Красно-фиолетовый тиюиндигоидный	1740	34,1	4,2	52	10,2
Глубоко-черный	1500	9,0	4,0	—	—
<i>Органические лаки *</i>					
Оранжевый	2100	16,4	3,1	62	47,9
Ярко-розовый	1550	28,7	3,4	88	20,1
Рубиновый СК	1460	61	3,9	84	21,6
Красный 2СМ	1610	25,5	3,9	72	14,6
Красный ЖБ	1640	35,8	2,4	64	35
Бордо СК	1530	36,4	5,0	70	9,5
Алый С	2350	23,2	3,1	82	35,9
Бордо СМ	1660	51,8	7,3	80	14
Бирюзовый	2490	27,3	3,0	80	87

* Относятся к азолакам, за исключением бирюзового, который представляет собой фталоцианин меди.

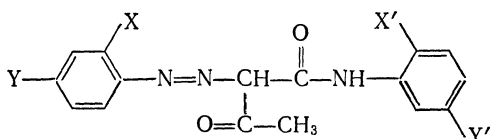
Как правило, органические пигменты после сушки и измельчения частично теряют красящую способность. Поэтому иногда прибегают к фляшинг-процессу (переводу пигмента из водной фазы в органическую).

Ниже описаны основные группы органических пигментов и лаков. В табл. 4 приведены свойства органических пигментов и лаков.

Азопигменты

Группа азопигментов наиболее многочисленна, объединяет нерастворимые моно- и диазопигменты. Пигменты этой группы обладают высокой интенсивностью, яркостью, имеют разнообразные оттенки. Промышленность выпускает главным образом желтые, оранжевые и красные пигменты. Их азосоставляющие — арилами́ды ацетоуксусной или 2,3-гидроксинафтойной кислот, производные пиразолонов; диазосоставляющие — ароматические амины с различными заместителями в ядре (галогенами, алкильными, метоксильными и нитрогруппами).

Арилами́ды ацетоуксусной кислоты образуют группу желтых пигментов с оттенками от зеленовато-желтого до оранжевого. Желтые азопигменты являются производными *o*-нитроанилинов и имеют общую формулу:

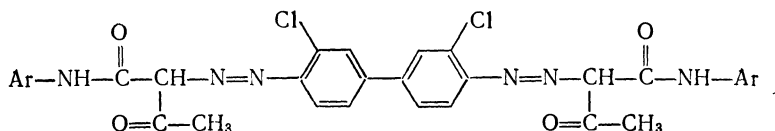


где 1) $\text{X} = \text{NO}_2$, $\text{Y} = \text{Cl}$, $\text{X}' = \text{Y}' = \text{H}$; 2) $\text{X} = \text{NO}_2$, $\text{Y} = \text{X}' = \text{Cl}$, $\text{Y}' = \text{H}$.

Большое распространение получили Ганза желтые пигменты, которые выпускаются двух типов: G — с зеленоватым оттенком и R — с красноватым оттенком (33, т. I, с. 445).

Эти пигменты светостойки, но имеют низкую термостойкость, недостаточную миграционную стойкость и не стойки к действию органических растворителей.

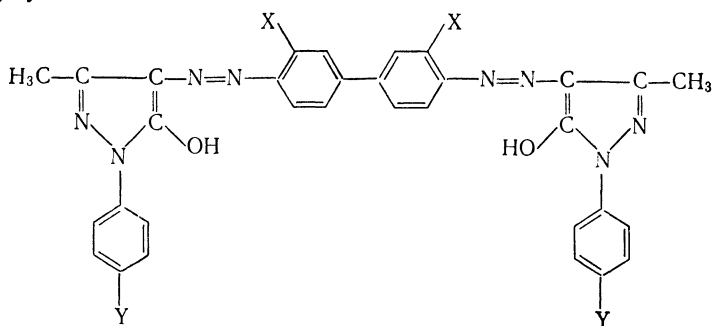
Большое промышленное значение приобрели желтые диазопигменты, получаемые на основе 3,3'-дихлорбензидина и арилами́дов ацетоуксусной кислоты [47, с. 306]:



где Ar — замещенный фенил.

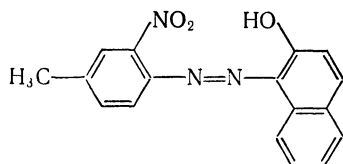
Эти пигменты обладают более высокой красящей способностью и лучшей термостойкостью и стойкостью к растворителям, чем пигмент Ганза желтый. В настоящее время 18 % всех потребляемых органических пигментов относится к этой группе.

Оранжевые и красные бензидиновые пигменты имеют общую формулу:

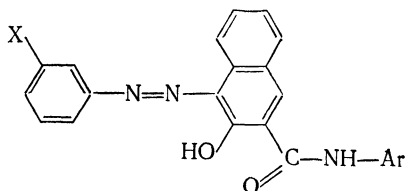


где 1) $X = Cl$, $Y = H$; 2) $X = OCH_3$, $Y = CH_3$.

Красные азопигменты ряда нафтола — также очень широко распространенные пигменты. Типичный представитель этой группы имеет формулу:



Азопигменты, являющиеся производными ариламидов 2,3-гидрокси-нафтольной кислоты, также довольно широко распространены, их общая формула:



где $X =$ галоген, нитрогруппа; алкил; $Ar =$ замещенный фенил.

Повышение прочности пигментов на основе ариламидов ацетосульфусной и 2,3-гидрокси-нафтольной кислот может быть достигнуто введением в молекулу сульфамидных и карбамидных групп. Введение в молекулу азопигментов гетероциклических систем с $C(O)NH$ -группой в цикле позволяет создавать интенсивные и высокопрочные пигменты [49]. Число, характер и расположение заместителей имеет большое значение. Лучшие результаты получаются при введении гетероцикла в азосоставляющую. Высокой светостойкостью (7 балл) и миграционной стойкостью обладают азопигменты фенантридонового ряда.

На прочность азопигментов сильно влияет размер молекулы. При молекулярной массе 800—1000 и более пигменты обладают высокой стойкостью к свету и миграции. Такие пигменты получают

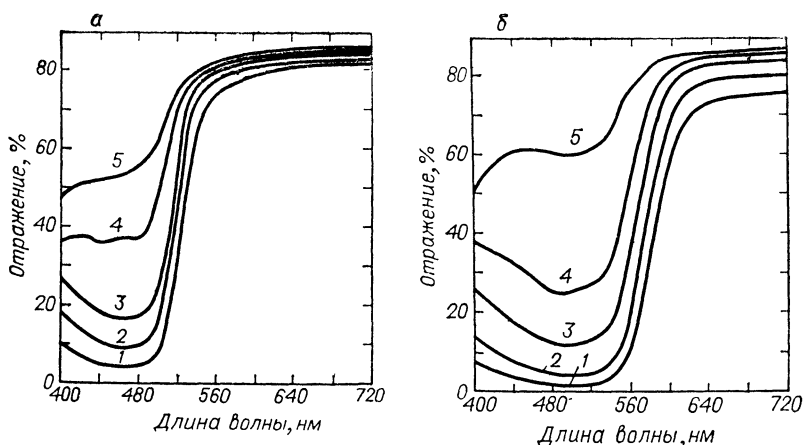
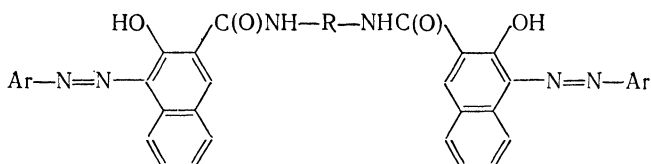


Рис. 56. Спектральные кривые отражения азопигментов желтый прочный К (а) и оранжевый 4К (б) в масляном покрытии для интенсивностей 1/1 (1), 1/5 (2), 1/9 (3), 1/25 (4), 1/200 (5).

ацилированием ароматических диаминов хлорангидридами карбоновых кислот азокрасителей в среде органических растворителей [49]:



где R = фенилен, бифенилен и их замещенные; Ar = фенил, содержащий галоген, алкил, алкоксигруппу.

Азопигменты обладают стойкостью к действию щелочей, но недостаточно стойки в органических растворителях. Они отличаются высокой дисперсностью. На рис. 56 приведены спектральные кривые отражения азопигментов [48, ч. II]. Светостойкость азопигментов проявляется в насыщенных красках, при разбеле (смешении с белилами) она резко падает [45, с. 580].

Интересным направлением исследований в области азопигментов является разработка способов получения азопигментов в неводных средах. Используя конденсационный метод, фирма Ciba-Geigy AG (Швейцария) выпускает высокопрочные азопигменты (моно-, ди- и полиазопигменты) в большом ассортименте. Фирмы ICI (Англия) и Bayer (ФРГ) запатентовали новые прочные моно- и диазопигменты, содержащие в молекуле фталимидный цикл [50]. Эти новые пигменты рекомендуются для окрашивания пластмасс.

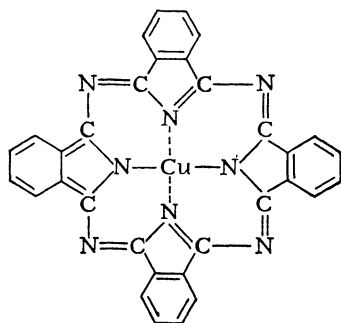
Фталоцианиновые пигменты

Это один из важнейших классов органических пигментов. Фталоцианиновые пигменты обладают высокими малярно-техническими свойствами — ярким и насыщенным цветом, высокой красящей

способностью. Светостойкость их так велика, что даже при разбавлении белилами в очень светлых оттенках они не разрушаются при длительной экспозиции на свету. Они термостойки, устойчивы к действию химических реагентов, в том числе окислителей и восстановителей.

В странах, являющихся основными поставщиками органических пигментов, на долю фталоцианиновых пигментов приходится около 50 % производства органических пигментов [8].

Фталоцианиновые пигменты образуют группу пигментов синего и зеленого цветов. Они являются производными фталоцианина, где центральный атом водорода может быть замещен на металл. Причиной высокой прочности фталоцианиновых пигментов является симметричное строение молекулы. Наиболее важный пигмент этого класса — фталоцианиновый голубой, или фталоцианин меди:



Существует безметалльный фталоцианин, тоже голубого цвета, но он имеет меньшее применение в практике.

Из четырех полиморфных модификаций фталоцианина меди две (α и β) используют для крашения. Обе формы являются пигментами яркого цвета с высокими малярно-техническими свойствами. Однако α -форма имеет недостатки. Первый недостаток — рост кристаллов, который протекает в контакте с ароматическими углеводородами и ускоряется с повышением температуры; результатом является потеря красящей способности и переход в более стабильную β -форму с зеленоватым оттенком. Второй недостаток — способность к флокуляции — агрегации частиц внутри жидкого связующего. Флокуляция также приводит к уменьшению красящей способности. В последние годы предприняты работы по получению пигментов, стойких к рекристаллизации и флокуляции [8, 51] на основе α -формы, так как более устойчивая β -форма с зеленоватым оттенком не может заменить α -форму, если желателен синий цвет с более красным оттенком.

Общий принцип придания фталоцианиновым пигментам стойкости к рекристаллизации состоит в использовании веществ, близких по строению к фталоцианину меди, но имеющих несколько большие размеры молекул. Такие вещества замещают часть молекул

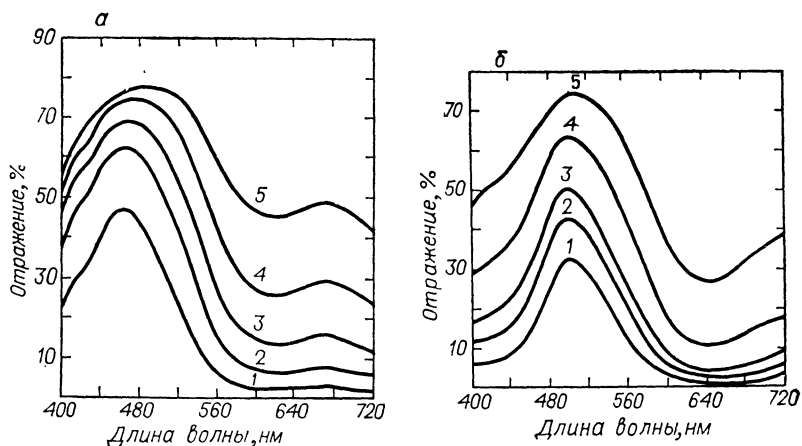


Рис. 57. Спектральные кривые отражения пигментов фталоцианинового голубого (а) и фталоцианинового ярко-зеленого (б) в масляном покрытии для интенсивностей 1/1 (1); 1/5 (2) 1/9 (3); 1/25 (4); 1/200 (5).

в кристаллах фталоцианиновых пигментов и затрудняют фазовые переходы и рост кристаллов. Эти добавки применяют для дополнительной стабилизации всех модификаций фталоцианиновых пигментов, например, β -модификаций фталоцианинового голубого или зеленых фталоцианиновых пигментов. Зарубежные фирмы выпускают новые марки голубых фталоцианиновых пигментов устойчивой α -модификации.

Для получения нефлокулирующих фталоцианиновых пигментов разработаны дефлокулянты различных групп: сульфокислоты фталоцианина меди и их соли, длинноцепочечные алифатические амины, соли и амиды сульфокислот фталоцианина меди с алифатическими аминами и др. Для увеличения стойкости α -формы к действию растворителей в молекулу вводят галоген. Вследствие большого разнообразия методов стабилизации и специальных добавок число марок фталоцианиновых голубых велико.

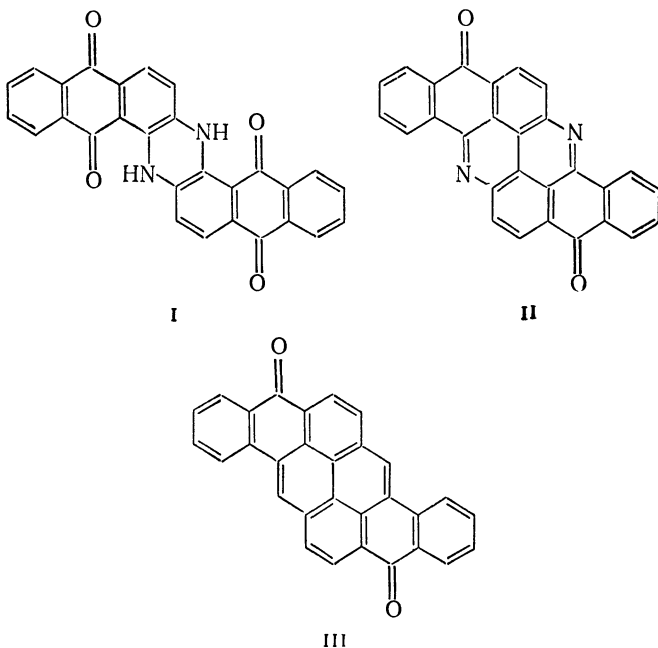
Пигмент фталоцианиновый зеленый — хлорированный фталоцианин меди. Исходным продуктом для его синтеза является фталоцианин меди, и по прочности зеленый пигмент не уступает голубому. Пигмент фталоцианиновый зеленый, как и голубой, выпускается в нефлокулирующей форме. Зеленые пигменты могут быть получены с синим и с желтоватым оттенком. Преимущественно используются последние. Они обычно наряду с хлором содержат в молекуле бром. Спектральные кривые отражения фталоцианиновых пигментов чисто-голубого и зеленого приведены на рис. 57. Свето- и атмосферостойкость в масляных накрашках смесей фталоцианиновых пигментов голубого и зеленого с цинковыми белилами в массовом отношении 1 : 10 и 1 : 100 составляет 6—7 балл.

Полициклические пигменты

К этой группе относятся антрахиноновые, индигоидные, диоксациновые, периленовые, хиакридоновые пигменты. Эти пигменты имеют широкую цветовую гамму, термостойки, светостойки, обладают высокой красящей способностью, стойкостью к миграции и к органическим растворителям. К наиболее важным пигментам этой группы относятся производные антрахинона, антраона, а также периленовые, периноновые и индигоидные пигменты.

Антрахиноновые пигменты относятся к кубовым; они являются многоядерными соединениями сложного строения. Они сильно агрегированы и обладают ярким и насыщенным цветом только в молекулярном состоянии, поэтому для получения в пигментной форме их необходимо диспергировать и модифицировать. Характерной чертой антрахиноновых пигментов является широкий диапазон цветовых оттенков, который можно получить, изменяя вид и положение заместителей в молекуле. Антрахиноновые пигменты выпускаются в широкой гамме желтых, оранжевых, красных, фиолетовых, зеленых и синих цветов.

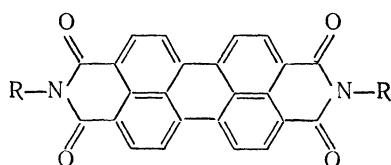
Среди производных антрахинона и антраона нашли практическое применение пигменты на основе индантрона(I), флавантрона(II), пирантрона(III) и его галогензамещенных:



Известны также пигменты на основе дибромантантрона, галогензамещенных изовиолантрона, диметоксивиолантрона, антрапиримидина, но они имеют ограниченное применение для окрашива-

ния пластмасс вследствие недостаточной стойкости к миграции и к органическим растворителям.

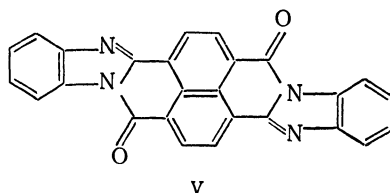
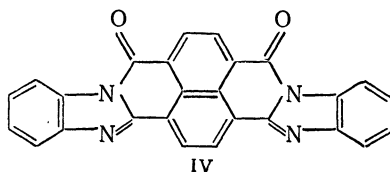
Периленовые пигменты представляют собой динимиды перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты:



где R = H, CH₃, 3,5-диметилфенил.

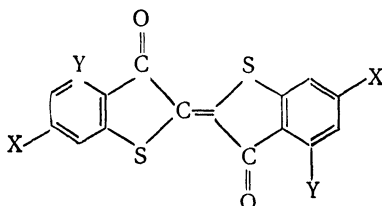
Периленовые пигменты имеют яркий цвет (от красного до бордо), высокую светостойкость, стойки к растворителям, к нагреванию до 300 °С и к миграции.

Периноновые пигменты. Практическое применение нашли производные нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Эти пигменты получают конденсацией нафталинтетракарбоновой кислоты с *о*-фенилендиамином; они являются *цис*-(IV) и *транс*-(V) изомерами:



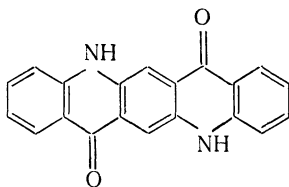
Индигоидные пигменты. Среди индигоидных пигментов практическое применение нашли производные тиюиндиго, в основном хлорметил- и бромметилпроизводные. Тиюиндигоидные пигменты обладают ярким насыщенным цветом (от розового до фиолетового), термостойкостью, стойкостью к действию растворителей; светостойкость высокая или умеренная.

Наиболее прочные пигменты 4,4',7,7'-замещенные:



где 1) X = Y = Cl; 2) X = CH₃, Y = Cl или Br.

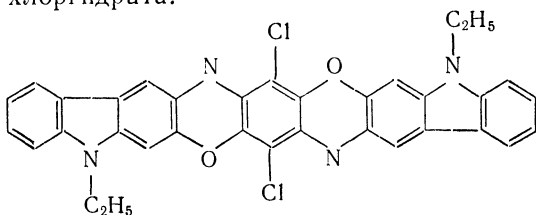
Хинакридоновые пигменты. Пигменты этой группы обладают ярким насыщенным цветом, высокой красящей способностью и по стойкости ко всем видам воздействий аналогичны фталоцианиновым пигментам; стойки к миграции. Благодаря этому они находят широкое применение для окрашивания полимерных материалов [52]. Хинакридоновые пигменты являются производными линейного хинакридона, содержащего два акридоновых цикла в *транс*-положении:



Цвет их меняется от оранжево-красного до фиолетового. В процессе синтеза на конечных стадиях для придания пигментных свойств продукт подвергают специальной обработке, от которой зависит конечная кристаллическая форма пигмента. Существуют четыре кристаллические модификации *транс*-хинакридона: α , β , γ и δ . Практическое применение нашли только γ - и β -модификации, причем γ — наиболее термостабильна.

Диоксазиновые пигменты

Практическое применение нашел пигмент фиолетовый диоксазиновый, который получается из хлоранила и 3-амино-N-этилкарбазола или его хлоргидрата:



К азиновым красителям относится пигмент глубоко-черный на основе анилина. Он обладает хорошей светостойкостью: его смесь с диоксидом титана в массовом отношении 5 : 1 при испытании на светостойкость имеет 5—6 балл в поливинилхлориде и 6—7 балл в полиэтилене и полистироле. Термостойкость в поливинилхлориде — до 180 °С, в полиэтилене и полистироле — до 250 °С. Он обладает удовлетворительной стойкостью к миграции.

Органические лаки

Органические лаки получают осаждением красителей из водных растворов (истинных или близких к ним) различными осадителями. Для получения лаков пригодны те красители, которые

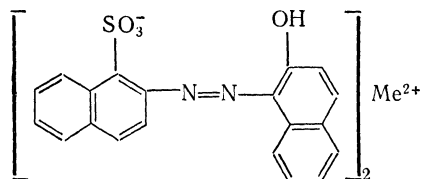
образуют яркие, интенсивно окрашенные осадки (моноазокрасители, антрахиноновые и некоторые другие). Лаки из кислотных красителей получают переводом водорастворимых натриевых солей в нерастворимые соли бария, кальция, марганца, свинца, олова и других металлов; из основных красителей — заменой в них аниона хлора более сложным анионом или хемосорбцией красителя разными адсорбентами (разные силикаты).

Лаки чаще всего осаждают в присутствии наполнителя (шпата, мела, талька, гидроксида алюминия, бланфикаса).

Красочные лаки выпускаются разнообразных цветов и оттенков. Их светостойкость зависит от свойств исходного красителя.

Наибольшее значение имеют лаки из моноазокрасителей. Лаковые моноазокрасители являются сульфокислотами. Их натриевые соли незначительно растворимы в воде, а соли бария, кальция и марганца близки по свойствам к азопигментам.

Лак красный



выпускается в виде нескольких марок разных оттенков. Цвет лаков из моноазокрасителей яркий, укрывистость 10—20 г/м². Они термостойки и стойки к действию растворителей, но светостойкость ниже, чем у азопигментов. Они не обладают стойкостью к действию кислот, к щелочам избирательно устойчивы. Эти свойства сдерживают развитие их производства [50].

Наиболее стойки марганцевые лаки на основе β-гидроксинафтойной кислоты, по стойкости они приближаются к азопигментам. Хорошей стойкостью обладает лак бирюзовый на основе фталоцианина меди. Он не щелочестоек, но обладает хорошей стойкостью к действию разбавленных кислот и к органическим растворителям.

Органические лаки из других кислотных красителей недостаточно светостойки. Лаки из основных красителей отличаются яркостью и чистотой цвета, относительной светостойкостью и высокой красящей способностью. Они нерастворимы в воде и в масле, стойки к разбавленным щелочам, термостойки до 180—200 °С, но не стойки к концентрированным растворам щелочи и спирта.

Флуоресцентные пигменты

Особое место занимают флуоресцентные пигменты, нашедшие применение при окрашивании пластмасс. Флуоресцентные пигменты представляют собой твердые растворы органических люминофоров в полимеризационных или поликонденсационных полимерах.

Полимерная основа и люминесцентный краситель обычно объединяются в такую композицию, в которой наилучшим образом проявляются люминесцентные свойства. В зависимости от характера связи между функциональными группами основы и красителя полимерная основа более или менее прочно удерживает в своей среде краситель, уменьшая его вымываемость растворителями и снижая способность к миграции. К недостаткам этих пигментов относится низкая светостойкость и плохая термостойкость. В настоящее время за рубежом появились флуоресцентные вещества, выдерживающие нагревание до 315 °С, обладающие повышенной светостойкостью и соизмеряющиеся с полиэтиленом, полипропиленом, полистиролом и поливинилхлоридом. Они выпускаются в США в виде сухих веществ и концентратов.

Отечественной промышленностью освоен выпуск флуоресцентных пигментов лимонно-желтого, оранжевого и зеленого цветов для окрашивания полиэтилена. Эти пигменты представляют собой твердые растворы люминофоров или их смесей с нелюминесцентными красителями в меламинамидоформальдегидном полимере. Содержание дневных флуоресцентных пигментов (ДФП) в полимере должно составлять 0,5—1 %. Окрашенные этими пигментами изделия имеют высокое качество окраски. ДФП отличаются высокой миграционной стойкостью, хорошей диспергируемостью [53]. ДФП применяют также для окрашивания полистирола, полиметилметакрилата и полипропилена.

При окрашивании поливинилхлорида оказались пригодными пигменты на основе твердого раствора люминесцентных красителей родамина С и фенилимида 4-аминофталевой кислоты в метиламинолсольфамидформальдегидном полимере, а также тех же красителей, алкилированных эписхлоргидрином, в триметилпропанфталевом олигомере [54]. Размер частиц пигментов 20—30 и 1—10 мкм соответственно, цвет оранжево-красный. Пленка, окрашенная этими пигментами, уже при толщине 140 мкм имеет флуоресцентную окраску достаточной интенсивности.

Глава 4

ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ ОКРАШИВАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СВОЙСТВАМИ ПИГМЕНТОВ. ВЫБОР ПИГМЕНТОВ

Для того чтобы охарактеризовать полимерные материалы с точки зрения их способности к окрашиванию, необходимо рассмотреть процессы, протекающие в системе полимер — пигмент, особенно адсорбционное взаимодействие полимера с пигментом, а также установить связь оптических свойств полимера и пигмента и их влияние на свойства окрашенной системы. Эти сведения, а также свойства пигментов и особенности поведения их в процессах переработки полимерных материалов должны служить основой при выборе пигментов для окрашивания полимеров.

Окрашенные полимерные материалы представляют собой коллоидные системы, в которых дисперсная фаза (пигмент) распределена в дисперсионной среде (полимер, его расплав или раствор). Свойства таких систем в большой мере определяются процессами адсорбционного взаимодействия между полимером и поверхностью пигментных частиц. Чем интенсивнее это взаимодействие, тем лучше смачивание агрегированных частиц пигмента и их диспергируемость в полимерной среде, т. е. лучше окрашиваемость полимера. Поскольку пигменты являются пористыми адсорбентами, адсорбционные процессы должны рассматриваться с учетом их пористой структуры.

Рассмотрим факторы, влияющие на адсорбционное взаимодействие пигмента и полимера.

Молекулярная масса полимера

О влиянии молекулярной массы полиметакриловой кислоты, полиметилакрилата и полиметилметакрилата на их адсорбцию на оксиде алюминия и техническом углероде можно судить по данным, приведенным на рис. 58 и в табл. 5. В данных случаях уменьшение молекулярной массы полимера приводит к увеличению адсорбции [55, с. 54].

В некоторых случаях наблюдается более сложная зависимость адсорбции от молекулярной массы. Так немонотонность изменения адсорбции с молекулярной массой наблюдали в системе полибутадиеновый каучук — технический углерод (рис. 59). Такой характер зависимости можно понять, сопоставляя размеры пор технических углеродов с разной удельной поверхностью

Удельная поверхность технического углерода, г/м ²	108	125	99
Размер пор, нм	25,1	31,6	61,9

и размер адсорбируемых молекул полимера — 36 нм у полибутадиена с молекулярной массой 500 000. Из сопоставления этих данных видно, что радиус молекулы полибутадиена гораздо больше размера пор технического углерода с удельной поверхностью

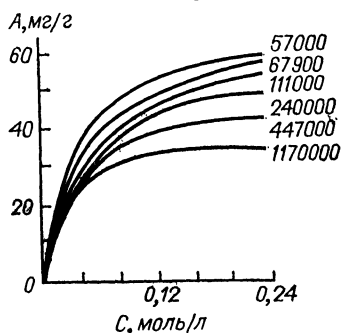


Рис. 58. Изотермическая зависимость адсорбции полиметакриловой кислоты с различной молекулярной массой на оксиде алюминия от концентрации ее в толуольном растворе.

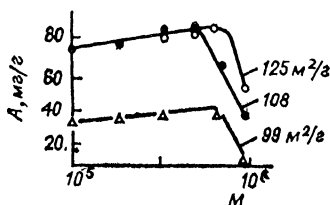


Рис. 59. Зависимость адсорбции от молекулярной массы в системе полибутадиен — технический углерод с различной удельной поверхностью последнего.

ТАБЛИЦА 5. Зависимость адсорбции от молекулярной массы полимеров

$M \cdot 10^{-6}$	$A, \text{г/м}^2$	
	на оксиде алюминия	на техническом углероде ДГ-100

Полиметилакрилат

75,50	330	340
59,60	360	430
47,80	470	520
31,60	590	670
26,90	690	890

Полиметилметакрилат

0,60	170	—
0,36	180	160
0,20	190	260
0,11	410	460

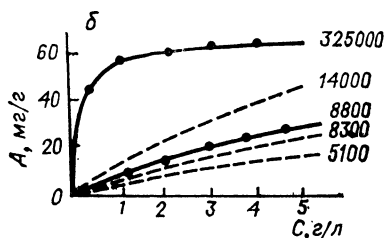
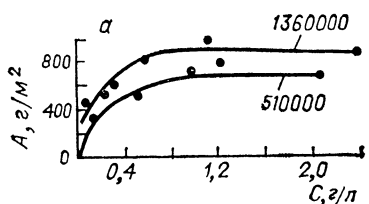


Рис. 60. Изотермическая зависимость адсорбции полистирола (—) на оксиде хрома (а) полиизобутилена (---) и бутилкаучука (·-·-·) на техническом углероде (б) при различной молекулярной массе полимеров.

108 г/м², поэтому уменьшение адсорбции полимера в данном случае начинается при достижении меньшей молекулярной массы полимера.

Ряд исследователей отмечают увеличение адсорбции с ростом молекулярной массы полимера. Такая зависимость наблюдается при адсорбции полистирола на оксиде хрома (рис. 60, а), полиизобутилена и бутилкаучука на техническом углероде [56] (рис. 60, б), а также линейного полиметилсилоксана на техническом углероде. Вероятно, в каждом случае адсорбция определяется не только молекулярной массой полимера и пористой структурой пигмента, но и другими факторами, в частности, химическими свойствами полимера и поверхности пигмента.

Химические свойства полимера и поверхности пигмента

Адсорбция полимера на пигменте зависит от наличия реакционноспособных групп на поверхности пигмента, активных групп полимера и характера связи, возникающей при образовании адсорбционных слоев. Благодаря тому что на поверхности пигмента всегда имеются группы, способные взаимодействовать с функциональными группами полимера, в ряде случаев имеет место хемосорбция. Пример возможного хемосорбционного взаимодействия полимера и пигмента:

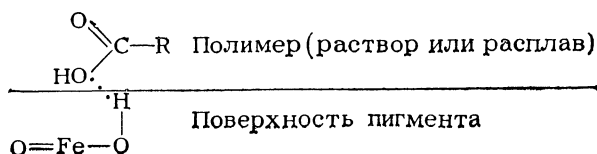
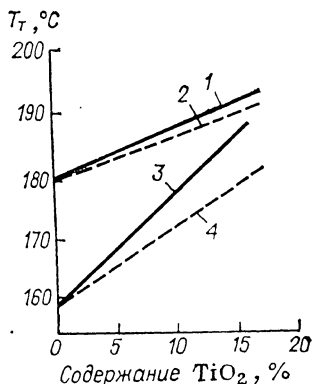


Рис. 61. Зависимость температуры текучести полибутилметакрилата (1, 2) и сополимера бутилметакрилата с метакриламидом (3, 4) от степени наполнения диоксида титана марок Р-О2 (1, 3) и Р-1 (2, 4).



Установлено [57, с. 3], что пигменты с основными свойствами поверхности взаимодействуют только с карбоксильными группами полимера, пигменты с кислотными свойствами поверхности — с аминогруппами, а пигменты с амфотерными свойствами поверхности — с амино- и карбоксильными группами полимера.

Возникновение прочной хемосорбционной связи при взаимодействии поверхности пигмента и полимера, содержащего функциональные группы, доказано методом ИК-спектроскопии [58]. О хемосорбционном взаимодействии можно судить также по изменению температуры текучести полимеров, наполненных пигментами разных марок (рис. 61) [57, с. 3]. Как видно из рис. 61, температуры текучести полибутилметакрилата, наполненного диоксидом титана марок Р-1 и Р-О2, близки между собой (кривые 1 и 2). Это связано с отсутствием различий в характере взаимодействия поверхности пигментов с полимером, поскольку карбоксильная группа, содержащаяся в полибутилметакрилате, способна к хемосорбционному взаимодействию с обеими марками пигмента. Для другого полимера, представляющего собой сополимер бутилметакрилата и метакриламида, температуры текучести при наполнении его диоксидом титана марок Р-1 и Р-О2 существенно различаются (кривые 3 и 4). Такое различие связано с тем, что содержащиеся в сополимере амидные группы способны вступать в хемосорбционное взаимодействие только с диоксидом титана марки Р-1.

Полимеры, содержащие активные группы, способные к хемосорбционному взаимодействию с поверхностью пигмента, являются поверхностно-активными полимерами. В том случае, когда поверхность пигмента и полимер не содержат групп, способных вступать в хемосорбционное взаимодействие, пигменты следует модифицировать полимерными добавками. Это можно осуществить путем адсорбции полимера из раствора на частицах пигмента или прививкой полимера механохимическим способом. На поверхности пигмента (как правило, обладающего гидрофильными свойствами) создается адсорбционный полимерофильный слой (рис. 62). При этом внутренняя часть адсорбционного слоя образована активными группами и определяет прочность связи с пигментом, а наружная часть образована углеводородными радикалами, ориентированными в полимерную среду, и определяет полимерофильность пигмента. Природа активных групп полимера и поверхности пигмента определяет характер возникающей между ними связи — прочной хемосорбционной или непрочной физической.

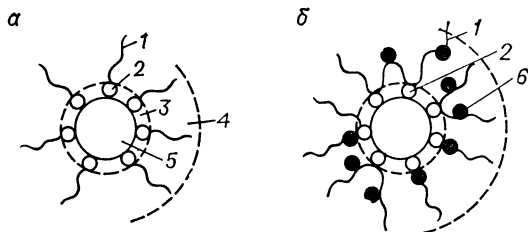


Рис. 62. Схема образования полимерофильного адсорбционного слоя на частицах пигмента в случае неполярного (а) и полярного (б) полимеров:

1 — углеводородная часть молекулы полимера; 2 и 6 — активные и полярные группы в молекуле полимера; 3 и 4 — внутренние и наружные части адсорбционного слоя; 5 — частица пигмента.

На рис. 63 показано, что введение в качестве добавки полимера типа $R-COOH$, способного хемосорбироваться на диоксиде титана, приводит к увеличению количества мелких частиц (рис. 63, а), а обработка диоксида титана полимером $R-H$, способным лишь физически адсорбироваться на пигменте, не дает такого эффекта (рис. 63, б). Модифицирование красного железистоокисного пигмента полиметилметакрилатом, способном хемосорбироваться на пигменте, ведет к улучшению его диспергируемости (рис. 64).

Таким образом, необходимо учитывать особенности адсорбционного взаимодействия полимера с пигментом в процессе окрашивания, что дает возможность в некоторой мере управлять этим процессом в нужном направлении.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Оптические свойства неокрашенного полимера определяются его способностью пропускать, отражать и поглощать падающий свет. Полимерный материал считается прозрачным, если при прохождении через него луч света не претерпевает каких-либо существенных изменений. Пропускание света полимерами находится в зависимости от количества света, рассеиваемого внутри материала и отраженного от его поверхности. Изменение направления света внутри полимера характеризуется показателем преломления. При повышении температуры полимера его показатель преломления может изменяться в широких пределах (рис. 65). Это следует учитывать при окрашивании полимерных материалов.

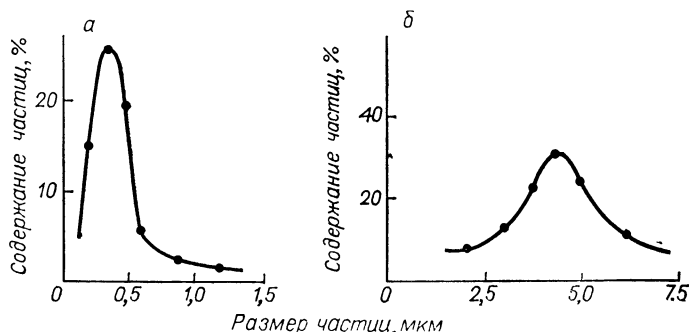


Рис. 63. Кривые распределения частиц по размерам в суспензиях диоксида титана в толуоле при модификации пигмента полимерами $R-COOH$ (а) и $R-H$ (б).

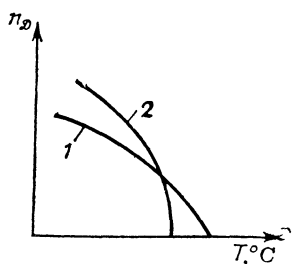
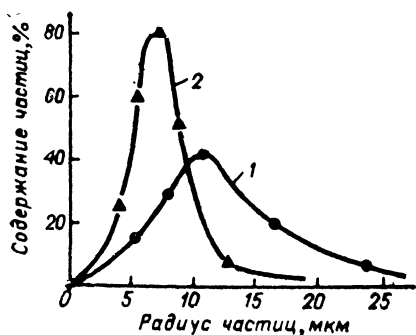


Рис. 64. Кривые распределения частиц по размерам в суспензиях в толуоле Fe_2O_3 немодифицированного (1) и модифицированного привитым полиметилметакрилатом (2).

Рис. 65. Температурная зависимость показателей преломления поливинилхлорида, окрашенного в синий (1) и желтый (2) цвет.

Оптические свойства полимеров могут быть охарактеризованы количественно с помощью коэффициентов отражения ρ , пропускания τ и поглощения k :

$$\rho = \Phi_{\rho}/\Phi_0; \quad \tau = \Phi_{\tau}/\Phi_0; \quad k = \Phi_{\alpha}/\Phi_0$$

где Φ_0 , Φ_{ρ} , Φ_{τ} , Φ_k — падающий, отраженный, пропущенный и поглощенный потоки света соответственно.

При изучении оптических свойств материалов применяют величину, обратную коэффициенту пропускания и называемую оптической плотностью D :

$$D = -\lg \tau$$

Способность пропускать свет тесно связана со структурой полимеров и определяется соотношением аморфных и кристаллических участков (табл. 6) [59, с. 128]. Как видно из табл. 6, прозрачным является полимер, у которого разность оптических плотностей кри-

ТАБЛИЦА 6. Зависимость между пропусканием света и оптической плотностью кристаллических и аморфных областей полимера

Полимер	Оптическая плотность		Способность к пропусканию света
	кристаллических областей	аморфных областей	
Полиэтилен	1,010	0,840	Непрозрачный или полупрозрачный
Полипропилен	0,940	0,836	Полупрозрачный
Поли-3-метилбутилен-1	0,900	0,836	Полупрозрачный или прозрачный
Поли-4-метилпентен-1	0,830	0,830	Прозрачный

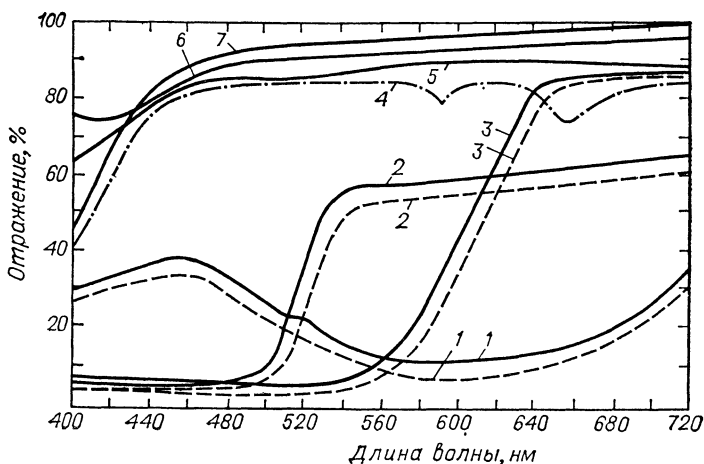


Рис. 66. Кривые спектрального отражения пигментов (— — —), неокрашенного полистирола (4) и окрашенного соответствующими пигментами (—):
 1 — ультрамарин; 2 — кадмий желтый светлый; 3 — кадмий красный светлый; 5 — цинковые белила; 6 — свинцовые белила; 7 — титановые белила.

сталлических и аморфных областей не превышает 0,064. При увеличении степени кристалличности оптическая плотность растет, и оптические свойства определяются рассеянием света от кристаллических образований. Повышение оптической плотности полиэтилена низкого давления с увеличением степени кристалличности показано ниже [60]:

Степень кристалличности	44,7	46,0	49,0	55,0	58,0
Оптическая плотность	0,523	0,538	0,607	0,645	0,730

Таким образом, для увеличения прозрачности полиэтилена необходимо снизить его степень кристалличности.

Приведенные выше зависимости описывают свойства зеркальных поверхностей, тогда как полимерные системы представляют собой оптически неоднородные материалы, способные в значительной мере к рассеянию света. Рассеяние, возникающее внутри полимерного материала, определяется размерами центров рассеяния. Наибольшее рассеяние достигается в случае, если размеры рассеивающих элементов составляют около половины длины волны света (т. е. 200—400 нм), и резко снижается с уменьшением этих размеров. Рассеяние света происходит не только с той поверхности, на которую падает свет (рассеяние назад), но и с противоположной стороны (рассеяние вперед). Эффектами рассеяния «назад» и «вперед» объясняется снижение контрастности при рассмотрении предмета через пленку.

Чтобы придать цвет полимеру, не нарушая его прозрачности, используют жирорастворимые органические красители, размер частиц которых не влияет на характеристики прохождения света. Для получения непрозрачных цветных полимерных систем применяют пигменты.

Цвет полимера является результатом отражения, рассеяния и поглощения света пигментами, наполняющими полимер. Оптические свойства окрашенного полимера определяются в большей мере оптическими свойствами пигментов.

На рис. 66 представлены кривые спектрального отражения окрашенных образцов суспензионного полистирола марки ПСС в видимом диапазоне длин волн, снятые на спектрофотометре СФ-14. Как следует из рисунка, спектры полистирола, окрашенного цветными пигментами, близки к спектрам самого пигмента. Это означает, что оптические свойства цветных полистиролов определяются оптическими свойствами пигмента. Полистирол, окрашенный белыми пигментами, как показывают кривые 5—7, обладает высоким отражением, причем — наибольшим в случае применения диоксида титана рутильной модификации.

Влияние концентрации вводимых пигментов на оптические свойства окрашенного полистирола показано на примере цинковых белил и ультрамарина (рис. 67). Повышение концентрации цинковых белил способствует росту отражения, что связано с увеличением в системе числа частиц, ответственных за отражательную способность. Повышение же концентрации ультрамарина ведет к снижению отражения, и это объясняется накоплением в системе частиц, которые обладают сильной способностью к поглощению в видимой области.

На цвет окрашенных полимерных систем существенно влияет размер частиц пигмента, причем высокая насыщенность цвета характерна для монодисперсных пигментов. Так, у антрахиновых желтых пигментов наибольшая красящая способность проявляется при размере частиц 0,05—0,15 мкм, а у красного железистого пигмента — 0,2—0,5 мкм.

Форма частиц пигмента (сферическая, кубическая, игольчатая, зернистая и т. д.) также оказывает влияние на оптические свойства окрашенных полимеров. Это явление изучено, например, для крас-

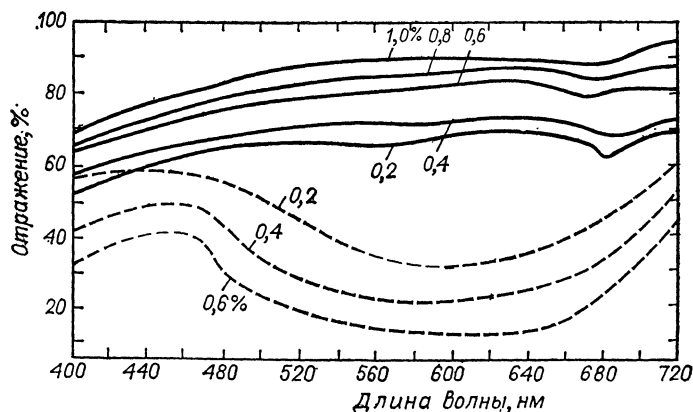


Рис. 67. Кривые спектрального отражения полистирола, окрашенного различными количествами цинковых белил (—) и ультрамарина (---).

ных и желтых железокисных пигментов [43]. Красный железокисный пигмент с частицами игольчатой формы имеет оранжево-красный оттенок, а с частицами зернистой формы — синеватый. Для желтого железокисного пигмента с игольчатой формой частиц характерен более темный оттенок, чем для того же пигмента с зернистой формой частиц.

Важными характеристиками оптических свойств окрашенных систем являются показатели преломления полимера и пигмента. Ниже представлены значения показателей преломления некоторых пигментов и полимеров:

Неорганические пигменты

Диоксид титана, рутил	2,61—2,70	Крон желтый	2,5—2,48
Диоксид титана, анатаз	2,49—2,55	Охра желтая	2,27—2,45
Цинковые белила	1,95—2,05	Желтый железокисный	2,30—2,40
Свинцовые белила	1,94—2,09	Оксид хрома зеленый	2,50
Литопон	1,70—2,25	Кобальт синий	1,74
Кадмий красный	2,64—2,77	Ультрамарин	1,55
Крон молибдатный	2,60	Кобальт фиолетовый	1,65
Красный железокисный	2,94—3,22	Черный железокисный	2,42
Кадмий желтый	2,40		

*Органические пигменты **

Красный Ж	1,46/2,50	Желтый антрахиноновый	1,70/1,91
Алый Ж	1,49/2,33	Розовый антрахиноновый	1,92/2,13
Бордо периленовый	2,00/2,55		
Желтый светопрозрачный	1,45/2,13	Алый	1,52/2,45

Полимеры

Полиэтилен	1,3630	Поликарбонат	1,5896
Полистирол суспензионный	1,5924	Полиэтилентерефталат	1,5740
Полиметилметакрилат	1,4895—1,4920	Фторопласт	1,3400
		Поливинилхлорид жесткий	1,3800

* Для органических пигментов, являющихся анизотропными веществами, приведены два значения показателя преломления: в числителе — наименьший, в знаменателе — наибольший.

Чем больше разница показателей преломления полимера и пигмента, тем сильнее проявляет при прочих равных условиях свою красящую способность пигмент. Разница показателей преломления полимера и белых пигментов должна быть не ниже 0,1 [25, с. 33]. Если это условие не выполняется, то пигмент служит простым наполнителем, а полимер не выглядит окрашенным. Зная показатели преломления пигмента и полимера, можно рассчитать диаметр $D^{\text{опт}}$ оптимально рассеивающей частицы (правило Вебера):

$$D^{\text{опт}} = \lambda / [2,1 (n_D^{\text{пиг}} - n_D^{\text{пол}})]$$

где λ — длина волны, мм; $n_D^{\text{пиг}}$ и $n_D^{\text{пол}}$ — показатель преломления пигмента и полимера.

Например, оптимальный диаметр частиц диоксида титана рутильной модификации для окрашивания полистирола:

$$D^{\text{опт}} = 550 / [2,1 (2,70 - 1,59)] = 239 \text{ нм}$$

Количественная оценка образования цвета дана в теории Гуревича — Кубелки — Мунка (ГКМ). Эта теория описывает взаимосвязь основных величин, ответственных за цвет окрашенного материала: поглощения, рассеяния, отражения и пропускания:

$$F = k/S = (1 - R_{\infty})^2/[2R_{\infty}]$$

где F — функция цвета; k — коэффициент поглощения; S — коэффициент рассеяния; R_{∞} — степень отражения от такой подложки, которая не оказывает влияния на цвет.

На основании теории ГКМ формула для расчета оптимального радиуса $r^{\text{опт}}$ частиц пигмента может быть представлена так:

$$r^{\text{опт}} = 0,725\lambda/\pi\Delta n_{\lambda}$$

где Δn_{λ} — разность показателей преломления пигмента и среды для данной длины волны.

Считают, что теория ГКМ особенно точна для белых пигментов.

Для расчета оптимального радиуса частиц сильно поглощающих пигментов целесообразно использовать уравнение Ламберта — Бэра:

$$D_n = 6,9 \cdot 10^4 \rho r_n$$

где D_n — укрывистость пигмента; ρ — плотность пигмента; $r_{\text{опт}}$ — радиус частицы пигмента.

Функция цвета F связана с размером частиц нелинейной зависимостью [61, с. 57]:

$$F = c_{\lambda} l^{-4}$$

где c_{λ} — константа; l — линейный размер частицы пигмента.

При этом константа c_{λ} оказывается для разных длин волн различной:

λ , мкм	2,45	3,2	5,1	8,05
c_{λ}	0,1854	2,875	1,167	8,17

Если в полимере распределено несколько пигментов, то коэффициенты рассеяния и поглощения пигментов являются аддитивными функциями коэффициентов рассеяния и поглощения отдельных компонентов:

$$F = \frac{C_A k_A + C_B k_B}{C_A S_A + C_B S_B}$$

где S_A , S_B , k_A , k_B — коэффициенты рассеяния и поглощения пигментов А и В; C_A , C_B — концентрации пигментов А и В в смеси.

Основным спектральным цветам видимого света соответствуют следующие длины волн (в нм) [61, с. 5]:

Красный	780—620	Зеленый	550—510
Оранжевый	620—590	Голубой (сине-зеленый)	510—480
Желтый	590—575	Синий	480—450
	575—550	Фиолетовый	450—380

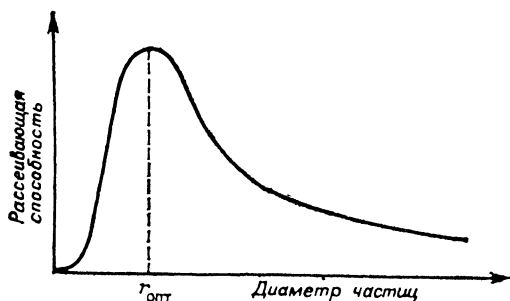


Рис. 68. Зависимость рассеивающей способности диоксида титана от размера частиц.

Укрывистость окрашенного полимерного материала — свойство, зависящее в значительной степени от пигмента, но интересующее нас лишь в окрашенном материале. Укрывистость белых пигментов

связана с разностью показателей преломления пигмента и полимера, а также со способностью пигмента рассеивать свет и с размером частиц (рис. 68). Иначе обстоит дело с цветными пигментами. На укрывистость цветных пигментов влияет не столько рассеивающая способность и показатели преломления пигмента и полимера, сколько отражение и поглощение самого пигмента. В связи с этим сравнение укрывистости белых и цветных пигментов бывает затруднительным. Так, известно, что слаборассеивающие (прозрачные и полупрозрачные) цветные пигменты могут по укрывистости превосходить рассеивающие белые пигменты. Например, укрывистость ультрамарина синего 15 г/м², а укрывистость диоксида титана 40 г/м². Этот парадокс объясняется тем, что укрывистость характеризует лишь то, насколько окрашенная пленка делает подложку невидимой. В данном случае высокая укрывистость объясняется сильным поглощением самого пигмента.

Оптические свойства пигментированного полимера зависят не только от оптических свойств полимера и пигмента, но и от характера их взаимодействия. Так, диоксид титана, применяемый в качестве наполнителя полиэтилена, служит также структурообразователем, изменяющим соотношение аморфной и кристаллической областей в полимере [60]. Таким образом, увеличение концентрации диоксида титана приводит в данном случае к снижению кристалличности полимера, т. е. к повышению его прозрачности. Такой эффект необходимо учитывать при введении диоксида титана в полиэтилен.

МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ОКРАШИВАНИЯ

Пленки

Современная промышленность изготавливает пленки многими способами, основными из которых являются: 1) экструзия из расплава полимера; 2) полив раствора полимера на полированную поверхность; 3) полив дисперсии полимера на полированную поверхность; 4) каландрование. О применимости этих способов для переработки отдельных видов полимеров можно судить по табл. 7.

ТАБЛИЦА 7. Применимость способов получения полимерных пленок

+ применяется; — не применяется.

Полимер	Экструзия из расплава		Полив раствора полимера	Полив дисперсии полимера	Каландро- вание
	кольцевая	плоско- щелевая			
Полиэтилен	+	+	—	—	—
Полипропилен	+	+	—	—	—
Полистирол	+	+	+	+	+
Полиэтилентерефталат	+	+	+	+	+
Поливинилхлорид	+	+	+	+	+
Полиамид	+	+	—	—	—

При изготовлении пленок, как правило, используются не чистые полимеры, а композиции, которые кроме полимера содержат пластификаторы, стабилизаторы, наполнители, пигменты, красители. Пригодность данного пигмента для окрашивания полимерных пленок определяется не только свойствами самого пигмента, но и взаимодействием и взаимовлиянием компонентов внутри композиции. При этом взаимодействие компонентов зависит от способа переработки. Так, при получении пленки способом полива из раствора или дисперсии полимера совершенно не создается условий для диспергирования пигмента, поэтому следует использовать заранее диспергированные пигменты или пигментные пасты, отобранные в процессе синтеза пигмента. При получении пленки экструзией или каландрованием пигменты подвергаются некоторым механическим воздействиям (истиранию, раздавливанию), но они недостаточны для диспергирования пигментов до требуемой степени. Для эффективного окрашивания пленок размер первичных частиц органических пигментов должен составлять 0,01—0,1 мкм, а неорганических пигментов — 0,5—1,0 мкм. Такой размер частиц особенно важно соблюдать при использовании неорганических пигментов, оказывающих абразивное действие, — диоксида титана, красного железистого пигмента. В противном случае агрегаты пигментов сильно истирают металлическую поверхность оборудования.

Волокна

Наиболее часто применяемыми и важными в техническом отношении являются полипропиленовые, полиэтилентерефталатные и полиамидные волокна. Эти волокна, обладая различными свойствами, связаны общим недостатком — низкой окрашиваемостью при использовании традиционных для волокна методов поверхностного крашения. Низкая окрашиваемость волокон с поверхности объясняется гидрофобностью этих материалов, наличием отрицательного электрического заряда на их поверхности и высокой кристаллическостью полимеров. В связи с этим в последнее время большое рас-

пространение получил способ окрашивания синтетических волокон в массе. Под окрашиванием волокон в массе понимают совмещение процесса окрашивания с синтезом волокнообразующего полимера или с его формованием. В первом случае пигмент вводится вместе с мономерами на разных стадиях технологического процесса получения волокна. Во втором случае волокнообразующий полимер смешивают с пигментом в расплаве, а затем на конечной стадии процесса расплав продавливается через фильтры, диаметр которых зависит от типа волокна и может составлять 0,2—0,5 мм. Как в первом, так и во втором случае необходимо использовать хорошо диспергируемые пигменты. Особенно важно выполнить это требование при формировании волокон из расплава, так как наличие даже незначительного количества агрегатов в пигменте приводит к быстрому засорению фильер и высокой обрывности волокна. Для окрашивания волокон в массе используют выпускные формы пигментов.

Литьевые изделия

Литье под давлением представляет собой сложный физико-химический процесс, при котором полимерная композиция проходит стадию расплава, а затем отверждения. Поскольку, как правило, литьевые изделия имеют большую толщину (в отличие от пленок и волокон), дисперсность пигмента не оказывает такого влияния на внешний вид изделия. Однако агрегаты пигментов могут снижать физико-механические свойства изделий, а также вызывать их растрескивание и старение.

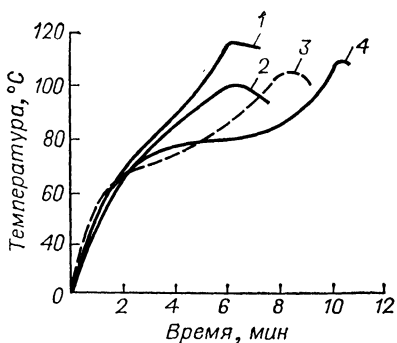
При окрашивании литьевых изделий следует учитывать, что вид и концентрация вводимого пигмента могут влиять на режим переработки материала. Так, при окрашивании поливинилхлорида неорганическими пигментами концентрация вводимого пигмента составляет 1—3 %. Для поддержания композиции в расплавленном состоянии при переработке приходится повышать температуру, а это может привести к деструкции поливинилхлорида и снижению эксплуатационных свойств изделий. В случае пигментирования поливинилхлорида органическими пигментами может иметь место гелеобразование и, как следствие, разогрев поливинилхлоридной массы, что также может вызвать деструкцию полимера.

Известны случаи каталитического влияния пигментов на процессы отверждения литьевых полиэфирных смол. На рис. 69 показана кинетика отверждения литьевой полиэфирной смолы, пигментированной железозоксисными пигментами [25, с. 136]. Наибольшее влияние на скорость отверждения смолы оказывает желтый железозоксисный пигмент. Пигментирование органическими пигментами — фталоцианиновым зеленым и синим может вызвать коробление литьевых изделий. Для устранения этого нежелательного явления следует использовать для окрашивания выпускные формы пигментов.

Различное влияние пигментов на физико-химические и механические свойства окрашенных полимеров можно проследить на при-

Рис. 69. Кинетика отверждения литьевой полиэфирной смолы, пигментированной железистоокисными пигментами:

1 — неокрашенная смола; 2 — 1% коричневого железистоокисного пигмента; 3 — 1% красного железистоокисного пигмента; 4 — 1% желтого железистоокисного пигмента.



мере диоксида титана (табл. 8). Так, введение пигмента в полиэтилен-терефталат приводит к увеличению плотности, вязкости и термической стабильности полимера. При содержании диоксида титана 0,5—1% плотность композиции оказывается более высокой, чем при содержании диоксида титана 5% и выше плотности, рассчитанной по правилу аддитивности. Вероятно, при содержании диоксида титана в композиции 0,5—1% пигмент играет роль зародышеобразователя, способствующего кристаллизации полимера. Как следует из данных табл. 8, введе-

ТАБЛИЦА 8. Влияние диоксида титана на физико-механические свойства некоторых полимеров

Массовая доля диоксида титана, %	Полиэтилен		Полистирол		Поливинилхлорид	
	относительное удлинение при разрыве, %	ударная вязкость, кДж/м ²	относительное удлинение при разрыве, %	ударная вязкость, кДж/м ²	относительное удлинение при разрыве, %	ударная вязкость, кДж/м ²
—	28,0	6,5	14,0	10,2	7	1,3
0,3	26,0	6,0	12,5	7,8	11,2	1,3
2	24,8	5,7	10,0	6,1	13,2	1,6
5	26,1	5,6	9,0	5,4	13,9	1,8
10	24,5	5,2	8,8	4	12,2	1,6

ние в полиэтилен от 0,3 до 10% пигмента практически не сказывается на физико-механических свойствах полиэтилена, тогда как ударная вязкость полистирола существенно снижается, а относительное удлинение поливинилхлорида повышается (пигмент выполняет функцию пластификатора).

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПИГМЕНТОВ

Выбор пигментов для окрашивания полимеров определяется свойствами пигмента и полимера, характером их взаимодействия, а также методами переработки и условиями эксплуатации изделий (табл. 9).

Целесообразно разделить свойства пигмента на две условные группы:

1) свойства пигмента, которые нельзя изменить в процессе окрашивания: цвет, термостойкость, атмосферостойкость, химическая стойкость, стойкость к миграции, стоимость;

ТАБЛИЦА 9. Критерии выбора пигментов для окрашивания полимерных материалов

+ свойства можно предсказать; — для точной оценки свойства необходим эксперимент.

Стадии выбора	Параметры, служащие критерием при выборе пигментов	Предсказуемость
Оценка потребительских свойств пигмента	Цвет	+
	Экономичность	+
	Специфические требования, связанные с назначением окрашенного материала	+
Оценка поведения пигмента в полимерной среде	Термостойкость	—
	Диспергируемость	—
	Химическая стойкость	—
	Взаимодействие пигмент — полимер	—
Оценка свойств окрашенного материала	Равномерность окрашивания	+
	Интенсивность цвета	—
	Миграционная стойкость	—
	Светостойкость	—
	Атмосферостойкость	—
	Физико-механические свойства	—

2) свойства пигмента, которые можно изменить в процессе окрашивания: диспергируемость, интенсивность.

Свойства, указанные в первой группе, связаны со структурой и природой красящего вещества, поэтому переработчик должен отнестись к этим свойствам как к объективной реальности, которую нельзя изменить в процессе получения окрашенных материалов. Свойства второй группы связаны с состоянием первичных частиц, их гидрофобно-гидрофильными свойствами, агрегированностью, прочностью агрегатов, и эти свойства могут быть изменены в процессе окрашивания. Применимость пигментов для окрашивания различных полимеров показана в Приложении 1, в Приложении 2 приведены рекомендуемые концентрации пигментов при введении их в полиэтилен и полистирол.

Цвет

Выбор красящего вещества зависит прежде всего от того, в какой цвет должен быть окрашен данный полимер. Цвет определяется назначением изделия и может быть до некоторой степени произвольным или обоснованным технической необходимостью [63]. При отсутствии жестких технических требований производитель окрашенной полимерной продукции руководствуется только эстетическими соображениями, а также требованиями моды (для товаров народного потребления в особенности). В этом случае можно пользоваться достаточно большой цветовой гаммой с широким пределом допустимых отклонений по цвету, его яркости и чистоте, непременно учитывая при этом вопросы экономики производства.

Большая часть полимерной продукции окрашивается в строгом соответствии с ее назначением. Так, полиэтиленовая пленка для ка-

белой промышленности окрашивается в определенные цвета, так как каждому цвету соответствует определенная фаза; детали радиоприемников, изготавливаемые из полистирола, также должны быть окрашены в определенные цвета, оговоренные в технической документации. Цвет декоративно-конструкционных пластмасс подбирается художниками и конструкторами в соответствии с эстетическими и техническими требованиями. Поскольку цвет полимера обусловлен не только красящим веществом, но и оптическими свойствами окрашиваемого полимера, для каждого полимера обычно утверждаются свои эталоны цвета.

В рецептуру красящего вещества часто входит не отдельный пигмент, а их смесь в определенном соотношении, которое необходимо для достижения эталонной окраски. Рецептуры для окрашивания подбирают опытным путем, в основном визуально. Однако постепенно с развитием инструментальных методов результаты визуального метода должны дополняться показаниями цветометрических приборов с обработкой этих показаний на ЭВМ. Расчет рецептур окрашивания состоит из двух этапов: общего расчета данного цвета и более точного расчета цветового оттенка (корректировка, нюансировка) [25, с. 57].

Термо-, свето-, атмосферо- и химическая стойкость

Все эти свойства известны для каждого пигмента и определяются методами, описанными в гл. 2. Однако применительно к конкретному полимеру знание собственной стойкости пигмента оказывается недостаточным, поскольку он может вести себя по-разному в условиях переработки окрашиваемого полимера и эксплуатации изделий. Поясним это на примере термостойкости.

Термостойкость системы полимер — пигмент характеризуется температурой, при которой данная система не претерпевает изменений в течение определенного промежутка времени. Продолжительность воздействия температуры определяется условиями переработки и эксплуатации. Ниже указаны термостойкость (в °С) красного молибдатного (I) и желтого (II) кронов в разных полимерах и при разных условиях испытания:

	I	II
Пигмент-порошок, 30 мин в сушильном шкафу	180	160
Пигмент в жестком поливинилхлориде, 5 мин вальцевания	220	220
Пигмент в мягком поливинилхлориде, 10 мин вальцевания	220	220
Пигмент в полиэтилене, литье под давлением	220	220
Пигмент в полистироле, литье под давлением	160	160

Как следует из этих данных, в зависимости от продолжительности температурного воздействия значения термостойкости могут существенно различаться. Некоторые пигменты в полимере показывают большую термостойкость, нежели в чистом виде (например, желтый железоокисный пигмент в полистироле). Это, вероятно,

но, связано с замедлением процессов окисления и разложения пигмента вследствие образования полимерной оболочки вокруг его частиц.

Как правило, неорганические пигменты более термостойки, чем органические. Исключение составляют малочисленные пигменты-кристаллогидраты, например желтый железистоокисный пигмент, разлагающийся при 180 °C:



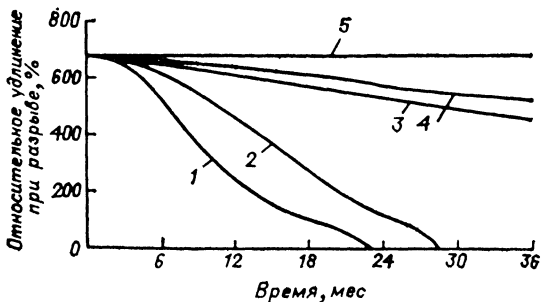
Ограниченной термостойкостью обладают также некоторые пигменты осадочного типа: свинцовые крона, железная лазурь и др. Большинство неорганических пигментов в процессе синтеза подвергаются прокаливанию, и это в значительной степени определяет их отношение к термообработке. Термостойкость прокалочных (или осадочно-прокалочных) пигментов 500—800 °C и даже выше. Из органических пигментов лишь некоторые не изменяют свойств при температуре выше 150 °C; имеются также пигменты, выдерживающие кратковременное нагревание при 200—300 °C [44]. Однако у таких пигментов иногда изменяется оттенок в результате перехода одной кристаллической модификации в другую.

Очень часто для повышения термостойкости смешивают органические пигменты с неорганическими, например, желтый термостойкий пигмент — титанат никеля смешивают с желтым азокпигментом. К составлению сложных рецептур необходимо относиться с осторожностью, поскольку иногда при использовании смесей наблюдается снижение термостойкости в целом. Так, диоксид титана, являясь термостойким пигментом, в композиции с органическими пигментами снижает термостойкость окрашенного такой смесью полистирола.

Свето- и атмосферостойкость требуются от пигмента в том случае, когда окрашенные изделия эксплуатируются в атмосферных условиях вне помещения. При одновременном воздействии теплоты, влаги, солнечного света даже светостойкие пигменты (например, кадмиевые желтые) разрушаются. Это проявляется в выцветании, потемнении, изменении оттенка окрашенного полимера. Особо подвержены таким изменениям композиции, содержащие смесь органических и неорганических пигментов. Так, диоксид титана в смеси с органическими пигментами понижает свето- и атмосферостойкость окрашенной системы, а технический углерод оказывает стабилизирующее действие. На рис. 70 показана кинетика изменения относительного удлинения пленок, окрашенных кадмиевыми пигментами и техническим углеродом, при эксплуатации их в атмосферных условиях. Введение 1 % технического углерода в композицию оказывает сильное стабилизирующее действие [25, с. 158].

Под *химической стойкостью* пигмента на практике понимают не только его стойкость к кислотам, щелочам и другим реагентам, но весь комплекс химических взаимодействий в системе полимер — пигмент в условиях переработки и эксплуатации. Так, химически

Рис. 70. Кинетика изменения относительного удлинения при разрыве полиэтиленовых пленок, неокрашенной (1) и содержащих 0,3 % кадмия красного (2) 0,3 % кадмия красного и 0,05 % антиоксиданта (3), 0,6 % кадмия желтого и 0,5 % светостабилизатора (4), 1 % технического углерода (5).



стойкие кадмиевые пигменты и ультрамарин могут реагировать со свинцовыми стабилизаторами поливинилхлорида, а химически стойкий фталоцианиновый голубой разрушается при взаимодействии с перекисями при отверждении полиэфирных смол.

Стойкость к миграции

Различают четыре типа миграции пигмента из полимерного материала: 1) контактная миграция — переход пигмента из полимера в другой соприкасающийся с ним материал; 2) маркость — миграция на свободную поверхность полимера (может быть устранена); 3) загрязнение — миграция пигмента на поверхность оборудования при переработке (например, загрязнение валков при каландровании окрашенного полимера); 4) бронзирование — выход пигмента на поверхность полимера и придание ему металлического блеска. Каждая из этих форм миграции может существовать в отдельности или в сочетании друг с другом. Эффекты миграции могут быть снижены специальной поверхностной обработкой или модифицированием пигментов. Критерием склонности к миграции является растворимость пигментов в полимере: чем выше растворимость, тем больше склонность к миграции [23, с. 34]. Нестойкость к миграции характерна прежде всего для органических пигментов. Однако, например, при окрашивании поливинилхлорида диоксидом титана последний может захватываться пластификаторами и загрязнять действующие части оборудования (плейт-аут). При прочих равных условиях пигмент с меньшей удельной поверхностью менее склонен к плейт-ауту.

Красящая способность и диспергируемость

Эти важнейшие свойства пигментов определяют колористические, технологические и физико-механические свойства окрашенного полимера. Красящая способность пигмента определяется как размером первичных частиц, так и, хотя и в меньшей степени, диспергируемостью. Пигменты с высокой красящей способностью и высокой диспергируемостью необходимо использовать в тех случаях, когда требуется получение насыщенного тона при введении

минимального количества пигмента, например при окрашивании синтетического волокна или электрического кабеля.

Плохая диспергируемость всегда приводит к снижению физико-механических свойств полимера, к ухудшению внешнего вида готовых изделий, к обрывности волокна. С целью достижения нужной насыщенности цвета приходится повышать концентрацию пигмента в полимерном материале, что вызывает ряд нежелательных явлений, например появление хрупкости изделий. Кроме того, снижается экономическая эффективность использования пигментов, нередко дефицитных и дорогих. Таким образом, достижение высокой диспергируемости является первостепенной задачей при окрашивании полимеров.

Специфические требования к пигментам

Часто к красящему веществу предъявляются специфические требования. Так, при окрашивании полимерных материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, выбор красящих веществ должен быть согласован с «Перечнем материалов, разрешенных Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Министерства здравоохранения СССР для применения в пищевой промышленности и продовольственном машиностроении», издаваемым ежегодно Главным санитарно-эпидемиологическим Управлением Министерства здравоохранения СССР.

Пигменты для окрашивания полиэтиленовой пленки, применяемой в качестве изоляционного материала, не должны ухудшать диэлектрических свойств полиэтилена. Поэтому красящее вещество должно быть электронейтральным. Пигменты, используемые для окрашивания однокомпонентных полиуретанов, не должны содержать гидратной воды, которая, взаимодействуя с изоцианатными группами полиуретана, вызывает его отверждение. Для окрашивания однокомпонентных полиуретанов следует использовать специальные выпускные формы пигмента.

Глава 5

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫПУСКНЫХ ФОРМ ПИГМЕНТОВ

Выпускные формы пигментов имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с пигментами: 1) отсутствие пыления; 2) высокая сыпучесть сухих выпускных форм; 3) возможность создания непрерывного процесса окрашивания; 4) более полное проявление красящей способности пигмента.

Различный характер проявления красящей способности (интенсивности) пигмента при использовании пигмента и его выпускной формы показан на рис. 71. Время, за которое достигается наиболее интенсивная окраска при использовании выпускной формой, в 5 раз

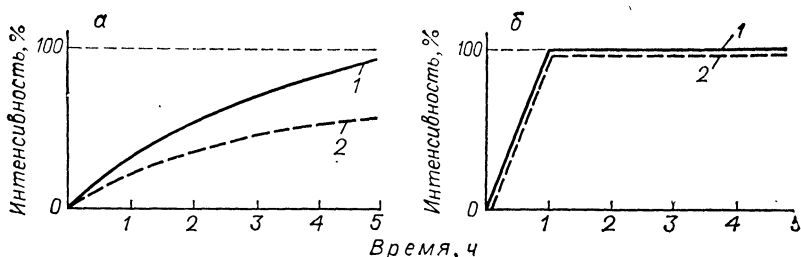


Рис. 71. Зависимость интенсивности пигмента (а) и его выпускной формы (б) от продолжительности диспергирования:

1 — пигмент с хорошей диспергируемостью; 2 — пигмент с плохой диспергируемостью.

меньше, чем в случае введения пигмента. Кроме того, при применении пигментов в виде выпускных форм сглаживаются различия между легко- и труднодиспергируемыми пигментами. При окрашивании полимерных материалов выпускными формами пигментов резко снижается содержание агрегатов частиц пигмента в окрашенном материале (рис. 72, 73).

Выпускные формы делятся на специальные и универсальные. Первые предназначены для окрашивания определенных видов пластмасс и изготавливаются на полимерном связующем, идентичном или родственном окрашиваемому полимеру и совместимому с ним. Вторые — пригодны для окрашивания целой группы полимеров и изготавливаются на неполимерных и низкомолекулярных полимерных связующих, совместимых с большинством полимеров. Так, выпускные формы ППД фирмы Reed Plastics Corp. (США) рекомендуются для окрашивания всех основных полимеров (полиолефинов, полистиролов, включая АБС-пластики, полиамидов и т. д.), суперконцентраты, производимые фирмой Colar Service (ФРГ) — для окрашивания полистиролов, полиамидов и литьевых марок полиолефинов. В то же время фирмы BASF (ФРГ) и Emprec Corp. (США) получают специальные выпускные формы только для окрашивания пленочных марок полиэтилена. В некоторых случаях потребители предпочитают использовать специальные выпускные формы пигментов, хотя они менее рентабельны, так как имеют ограниченную сферу применения. В универсальных выпускных формах преимуществом является возможность получения систем с большим количеством

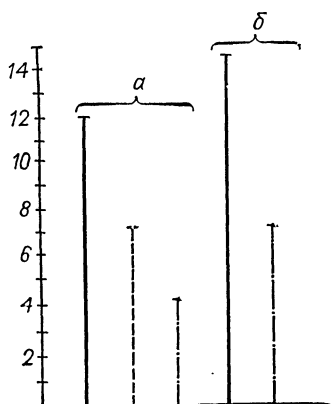


Рис. 72. Диаграмма микроскопического исследования пигментов (—) и их выпускных форм для полистирола (---) и полиуретана (-·-·-) (высота линий диаграммы соответствует числу агрегатов частиц размером более 40 мкм в 10 полях зрения микроскопа) (×100):

а — кадмий лимонный; б — красный железокислый пигмент.

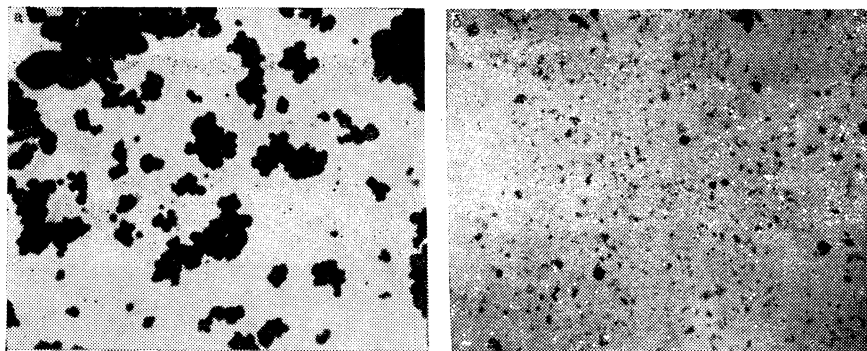


Рис. 73. Микрофотография ($\times 8000$) полиэтиленовой пленки, окрашенной фталоцианиновым зеленым (а) и выпускной формой фталоцианинового зеленого (б)

пигмента, так как молекулярная масса связующего меньше; часто связующее ограниченно совместимо с окрашиваемым полимером, но из-за высокого содержания пигмента в выпускной форме в окрашенный материал попадает очень мало связующего и в большинстве случаев оно не влияет на свойства полимера. Пределы универсальности выпускных форм расширяются с уменьшением содержания в них связующего. Опыт показал, что если содержание связующего в продукте после окрашивания выпускной формой менее 1 %, то можно не опасаться проблем совместимости.

За рубежом выпускные формы производят как предприятия, занимающиеся выпуском пигментов и красителей (фирмы BASF и Hoechst, ФРГ; ICI, Англия; Ciba Geigy AG, Швейцария), так и специализированные фирмы, изготавливающие только выпускные формы пигментов (Empect Corp., США).

В Приложении 3 обобщены сведения о выпускных формах зарубежных фирм.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫПУСКНЫХ ФОРМ ПИГМЕНТОВ

Носителем называется вещество, в среде которого распределен пигмент и которое хорошо совмещается с окрашиваемым полимером. Выбор носителя зависит от многих факторов: способа окрашивания полимера, требований, предъявляемых к готовому продукту, способа изготовления выпускной формы пигмента, стоимости и т. д.

При получении выпускных форм пигмента методом введения пигмента в расплав полимера в качестве носителей наиболее часто используют полиэтилен низкого и высокого давления, полиизобутилен, полиэтиленоксид, воска (полиэтиленовый и полипропиленовый), низкомолекулярный полистирол, твердые (но не отвержденные) эпоксидные смолы, канифоль и ее эфиры и т. д. Для получения выпускных форм с удовлетворительной диспергируемостью пигмента в полимере рекомендуется применять носители с показателем текучести не более 25 г/10 мин [64].

При получении выпускных форм методом перетира в высоковязком связующем в качестве носителей используют пасты некоторых пластификаторов (диоктилфталата, дибутилфталата), стеорокс, некоторые загущенные латексы.

Выпускные формы, полученные методом разделения фаз, содержат в качестве носителей полимеры, входящие в состав латексов, эмульсий и растворов (полистирол, полиуретан, поливинилацетат и т. д.).

Для улучшения совместимости пигмента с носителем в процессе получения выпускных форм пигментов используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Выбор ПАВ определяется: способом получения выпускной формы пигмента, свойствами носителя, а также требованиями, предъявляемыми к окрашиваемому материалу. При выборе ПАВ наряду с условиями применения необходимо учитывать поверхностную активность ПАВ. Существует несколько эмпирических закономерностей, связывающих свойства низкомолекулярных ПАВ с их поверхностной активностью. Одним из наиболее общих правил является следующее: все растворимые ПАВ снижают поверхностное натяжение при более низкой концентрации, чем нерастворимые [65, с. 139]. Правило Траубе связывает длину алифатической цепи ПАВ с поверхностной активностью: при увеличении алкильной цепи на одну метиленовую группу поверхностная активность возрастает в 3,2 раза [65, с. 114]. В последнее время для оценки поверхностной активности в качестве критерия используют гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). Так, в работе [66] ГЛБ характеризуют косвенно по способности ПАВ диспергироваться в воде. Однако до сих пор не существует единой универсальной теории, позволяющей осуществить однозначно выбор ПАВ для данной системы. Такой выбор осуществляется эмпирически.

МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫПУСКНЫХ ФОРМ ПИГМЕНТОВ

Введение пигментов в расплав полимера

Наиболее распространенный метод получения выпускных форм пигментов — введение пигмента в расплав термопластичного полимера. Принцип этого метода состоит в том, что полимер-носитель расплавляют, вводят в расплав пигмент, а затем проводят пластический размол пигмента в расплаве. Под пластическим размолом понимают разрушение агрегатов пигмента под действием усилий сдвига в расплаве носителя, создаваемых рабочими органами аппарата [67, с. 63]. Эффективное диспергирование пигмента в расплаве носителя является основной целью получения выпускных форм данным методом, поскольку именно диспергирование позволяет выявить красящие свойства пигмента и определяет качество готового продукта.

Процесс пластического размола по сути состоит из нескольких одновременно протекающих процессов: смачивания пигмента расплавом носителя, дезагрегирования пигмента и перемешивания его с расплавом. Рассмотрим эти процессы во взаимодействии.

Введение пигмента в расплав полимера существенно изменяет поверхностное натяжение системы. Взаимодействие пигмента и полимера является адгезионным взаимодействием, которое может осуществляться за счет полярных, ориентационных, дисперсионных, водородных, электрических и химических сил или их сочетания. Чаще всего при получении выпускных форм пигментов носитель инертен и не имеет функциональных групп, а пигмент содержит активные группы. В этом случае имеет место адсорбционное взаимодействие пигмент — расплав носителя, в результате которого и изменяются поверхностное натяжение и реологические свойства системы пигмент — расплав.

Введение пигмента в расплав носителя вызывает резкое увеличение вязкости системы (рис. 74), причем чем больше удельная поверхность пигмента, тем больше повышение вязкости [64], а это отрицательно сказывается на смачивании пигмента; поскольку смоченные частицы пигмента лучше поддаются дезагрегированию, необходимо добиться понижения вязкости расплава. Это осуществляется нагреванием расплава на 15—20 °С выше температуры плавления полимера. Если вязкость расплава носителя невелика, как, например, у полиолефиновых восков или низкомолекулярных смол, то смачиванию способствует процесс диффузии. Однако в большинстве случаев при получении выпускных форм пигментов из расплава имеют дело с высоковязкими системами, где диффузия почти отсутствует, а преобладают процессы смешения и дезагрегирования пигмента.

Процесс смешения пигмента с расплавом полимера протекает в ламинарном режиме при очень низких значениях критерия Рейнольдса; этот процесс можно рассматривать как статистический, в результате которого начальное упорядоченное состояние двух веществ переходит в неупорядоченное (рис. 75) [21, с. 224]. При этом предполагают, что распределяемая фаза, которой является пигмент, и дисперсионная среда, которой является расплав полимера, содержат частицы одинакового размера. Такое допущение

дает возможность оценивать процесс смешения и его качество с помощью статистических критериев. Интенсивность смешения должна быть тем выше, чем ниже объемная концентрация диспергируемой фазы. Практически это означает, что приготовление высоконаполненных выпускных форм

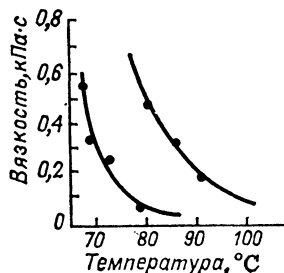


Рис. 74. Зависимость вязкости смолы ЭД-8 (1) и выпускной формы красного железистоокисного пигмента на ее основе (2) от температуры.

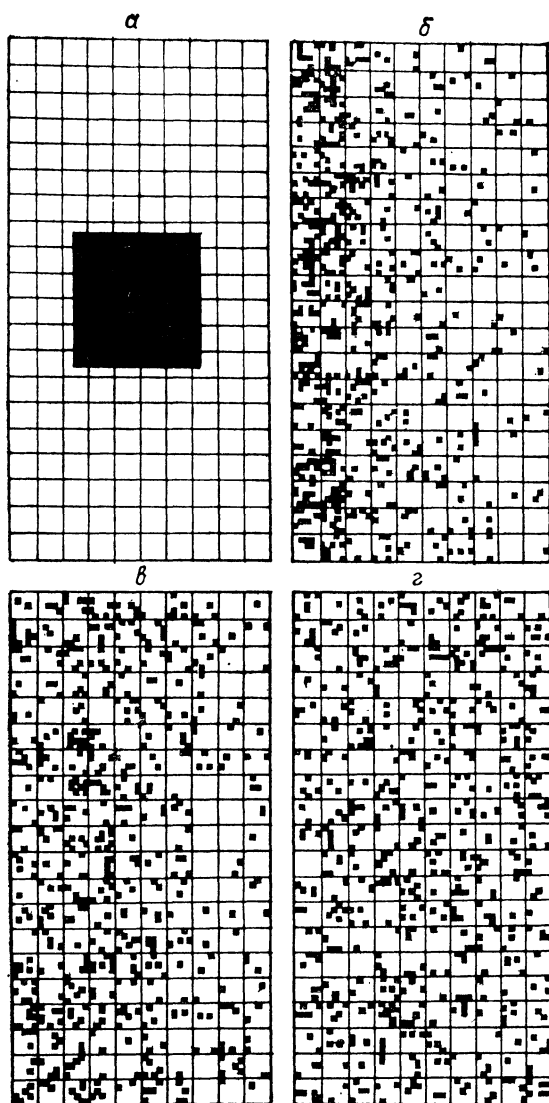


Рис. 75. Упорядоченное (а) и случайное (б, в, г) распределение частиц в смеси.

пигментов требует меньшей затраты энергии, чем малонаполненных, т. е. с точки зрения энергетических затрат на смешение выгоднее приготовить 90 %-ную выпускную форму, нежели 5 %-ную.

Наряду с переориентацией частиц пигмента (диспергируемой фазы), способствующей оптимальному расположению поверхностей раздела фаз, происходит дезагрегирование частиц пигмента под действием силового поля напряжения сдвига. Разрушение агрега-

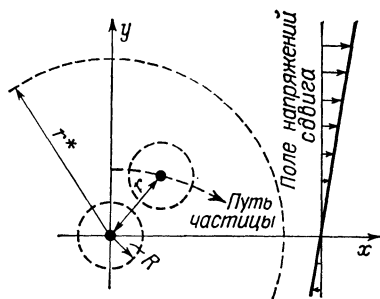


Рис. 76. Механизм диспергирования пигмента в расплаве полимера.

тов происходит в результате преодоления сил, связывающих частицы. В простейшем случае агрегат состоит из двух частиц. Взаимодействие частиц, обусловленное силами когезии, адгезии, электростатического притяжения, характеризуется определенной энергией и радиусом действия r^* (рис. 76). Рассмотрим

взаимодействие частиц пигмента и условие, необходимое для оптимального диспергирования. Если допустить, что начало координат совмещено с центром тяжести одной из частиц, то:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

где r — расстояние между частицами; x и y — координаты частиц.

При этом предполагается, что сила взаимодействия в области $2R \leq r \leq r^*$ (где R — радиус частицы) постоянна, а в области $r > r^*$ пренебрежимо мала. Если агрегат, состоящий из двух частиц, находится под воздействием усилия сдвига и $K \rightarrow \infty$ (K характеризует суммарно силы, способные разрушить агрегат) (рис. 77), то вязкость среды очень велика (или малы силы взаимодействия между частицами) и траектория движения частиц совпадает с линиями течения дисперсионной среды. В этих условиях процесс сводится к ламинарному смещению (область, где $r > r^*$). Если $K < 4$, то частицы немного расходятся, но затем вследствие искривления траектории вновь сближаются и образуют агрегат. И только при $K \geq 4$ частица выходит за пределы сферической области, ограниченной критическим радиусом.

Изучение механизма дезагрегирования частиц в расплаве приводит к следующим выводам:

1) увеличение напряжений сдвига способствует интенсификации диспергирования;

2) каждая система имеет свое критическое напряжение сдвига, ниже которого диспергирование не происходит.

Критическое напряжение сдвига в системе пигмент — полимер зависит от удельной поверхности пигмента, реологических характеристик полимера и типа смесителя [21, с. 75]. Часто на производстве эти параметры регулируют с помощью изменения температуры системы.

Рассмотрим влияние температуры на эффективность пластического размола. Как уже было показано (см. рис. 74), при повы-

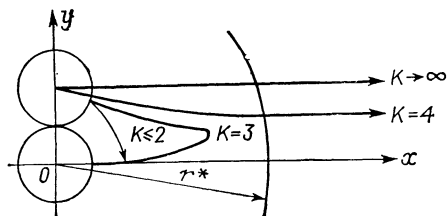


Рис. 77. Траектория частиц при диспергировании агрегатов, состоящих из двух частиц.

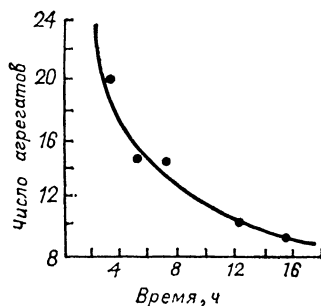
рис. 78. Зависимость диспергируемости (по числу агрегатов более 40 мкм в 10 полях зрения микроскопа) красного железookисного пигмента от продолжительности пластического размола при 70 °С.

шении температуры вязкость системы пигмент — расплав полимера снижается. При достижении определенной температуры, свойственной данному полимеру-носителю, диспергирование вообще не происходит. Это наблюдали, например, при получении концентратов на основе поливинилхлорида [68].

Влияние температуры на эффективность пластического размола рассматривалась в работе [64]. Получая выпускные формы кадмия лимонного и красного железookисного пигмента, авторы диспергировали соответствующие пигменты в эпоксидной смоле в смесителе фирмы Werner Pfeleiderer (ФРГ). Ниже показано, что лучшая диспергируемость достигается для обоих пигментов при минимальной для данного опыта температуре 70 °С:

Температура пластического размола, °С	90	80	70
Диспергируемость *			
кадмия лимонного	15	10	7
красного железookисного пигмента	22	15	10

* Число агрегатов более 40 мкм в 10 полях зрения микроскопа при увеличении 100.



Это подтверждает и рис. 78. Вязкость расплава при 70 °С составляет 10 кПа·с; согласно литературным данным [например, заявка ФРГ 3029698] именно при такой вязкости связующего достигается максимальное дезагрегирование пигмента. Таким образом, снижение температуры пластического размола позволяет получать выпускные формы указанных пигментов с лучшей диспергируемостью.

Необходимая вязкость системы достигается применением сложных носителей, один из компонентов которых способствует повышению вязкости. Так, в качестве носителя можно использовать смесь пластификатора с полиэтиленом или полистиролом [заявка Франции 244392]. Введение полистирола или полиэтилена в систему позволяет создать нужные усилия для дезагрегирования пигмента. Другим способом повышения вязкости (увеличения сдвиговых усилий) является применение всевозможных элементов к смесительному оборудованию, обеспечивающих изменение характера течения расплава. Регулирование вязкости системы пигмент — расплав носителя можно осуществлять также, варьируя содержанием количества пигмента в довольно широких пределах: содержание органических пигментов может колебаться от 5 до 50 %, а неорганических — от 5 до 90 %. Чем больше удельная поверхность пигмента, тем меньше пигмента можно ввести в расплав. Количество вводимого пигмента находится также в зависимости от показателя текучести расплава носителя: чем ниже ПТР, тем выше может быть концентрация выпускной формы пигмента.

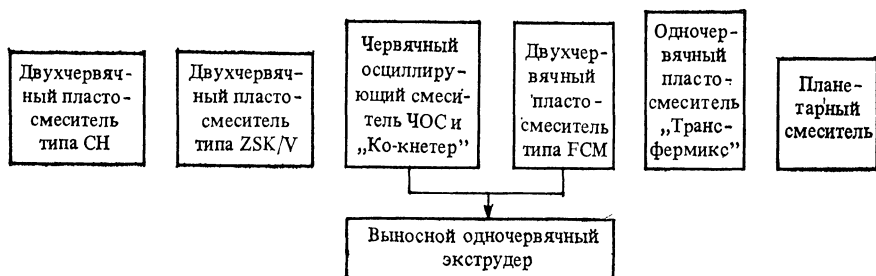
Требование максимального снижения температуры для достижения высокой вязкости расплава находится в противоречии с требованием лучшего смачивания пигмента. Поэтому на практике необходимо подобрать оптимальный температурный режим, при котором возможно получение высококачественных выпускных форм пигмента. Обычно поступают следующим образом: вначале в момент введения пигмента в расплав процесс ведут при повышенной температуре, а затем снижают температуру системы и проводят пластический размол.

Технологические схемы получения концентратов и суперконцентратов

Концентратами или маточными смесями (мастер-бечами), называют такие выпускные формы пигментов, которые в качестве носителя содержат окрашиваемый полимер. Массовая доля пигмента в концентратах обычно составляет от 10 до 50 %.

Пигментные концентраты могут быть приготовлены на непрерывнодействующих или периодических установках, в зависимости от принципа работы установок процесс будет одно- или двухстадийным. В одностадийном процессе пластификация (расплавление) полимера, диспергирование пигмента и экструзия с последующим гранулированием продукта проводятся в одной машине. При двухстадийном процессе экструзия и гранулирование отделены от пластикации и диспергирования и проводятся в одночервячном экструдере. Ниже представлено оборудование, используемое для приготовления пигментных концентратов непрерывным и периодическим способами:

Непрерывный процесс



Периодический процесс

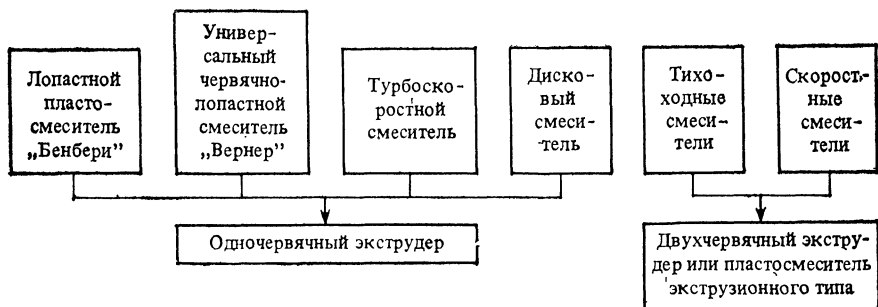
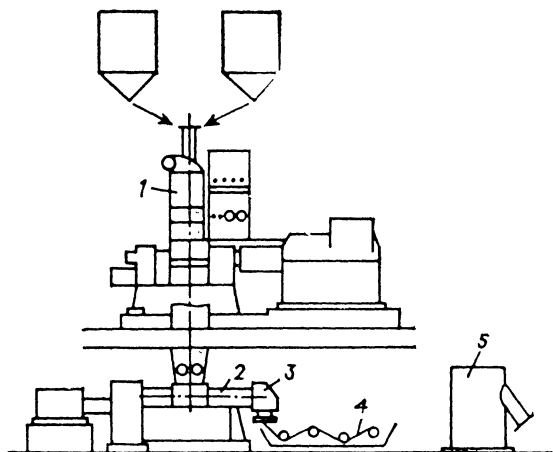


Рис. 79. Схема установки для производства пигментных концентратов на пластосмесителе периодического действия:

1 — пластосмеситель «Бенбери»; 2 — одночервячный экструдер; 3 — стренговая головка; 4 — ванна с водой; 5 — гранулятор.



Примерные схемы установок для производства пигментных концентратов приведены на рис. 79—81. Выбор схемы, как правило, зависит от агрегатного состояния полимера, используемого для приготовления пигментных концентратов. Так, если полимер используется в порошкообразной форме, например полиэтилен высокой плотности, то при полунепрерывном способе производства предварительное диспергирование целесообразнее всего проводить в скоростном смесителе с последующей гомогенизацией смеси в двухчервячном экструдере (рис. 80, а) или, при непрерывном способе производства, путем раздельного дозирования порошков полимера и пигмента в воронку экструзионной установки (рис. 81, а). В последнем варианте необходимы два дозирующих устройства с высокой точностью дозирования, например, ленточные дозаторы. При использовании гранулированных полимеров выгоднее стадию предварительного смешения проводить в тихоходных смесителях барабанного типа, биконических, «пьяная бочка» и др. (рис. 80, б).

При производстве концентратов на основе гранулированных полимеров пригодна также непрерывно действующая установка, представленная на рис. 81. При использовании схемы рис. 81, б поток расплава полимера сразу смачивает пигмент, предупреждая его агломерацию. Такая схема используется прежде всего в тех случаях, когда в рецептуру концентрата входят органические пигменты, проявляющие высокую склонность к агломерации. Еще одно преимущество этой схемы — снижение износа рабочих органов пластосмесителя при переработке абразивных пигментов, так как пластицированный полимер в данном случае уже работает как смазка.

Экструзионные машины, показанные на рис. 79—81, оборудованы устройствами для гранулирования: либо для резки охлажденных в воде стренг при невысокой производительности установок, либо, на крупных установках, устройством для горячей резки полимера, когда поток термопласта рубится на выходе из головки экструзионной машины, затем охлаждается в воде и сушится.

При использовании пластосмесителей периодического действия, таких, как червячно-лопастные смесители типа «Вернер», «Бенбери» полимеры и пигменты вместе с другими добавками, независимо

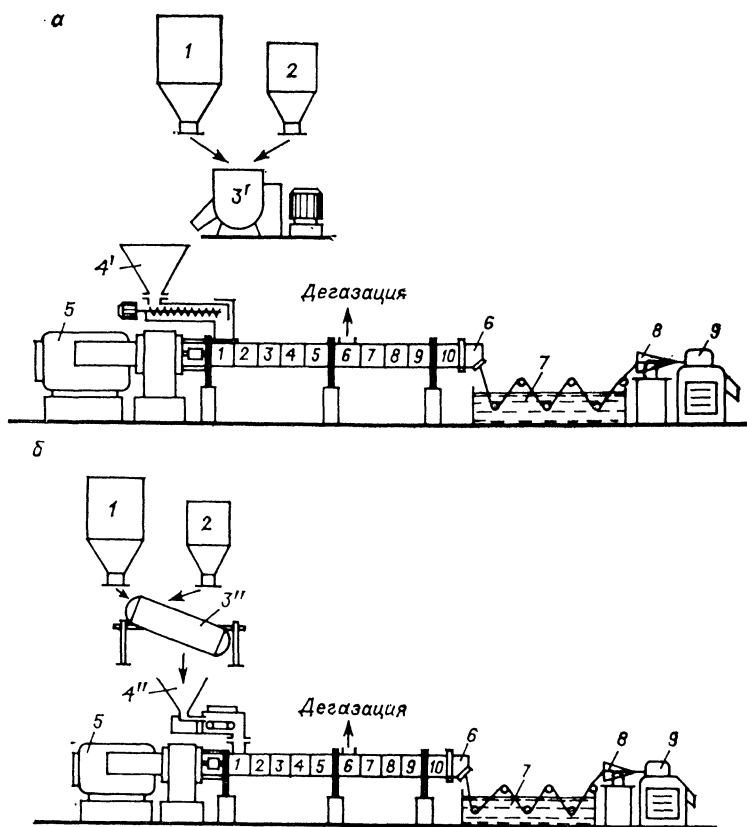


Рис. 80. Схемы установок для производства пигментных концентратов непрерывным способом с предварительным диспергированием полимера с пигментами в скоростном смесителе (а) и с преддиспергированием в смесителе типа «пьяная бочка» (б):

1 — бункер для полимера; 2 — бункер для пигмента; 3' — скоростной смеситель; 3'' — смеситель типа «пьяная бочка»; 4' — дозирующий шнек; 4'' — дозирующие ленточные весы; 5 — экструдер типа ZSK/V; 6 — стреновая головка; 7 — ванна с водой; 8 — устройство для обдува стренг; 9 — гранулятор.

от агрегатного состояния, загружают в пластосмеситель и гомогенизируют (см. рис. 79). Полученную массу через питающие валки подают на экструзию с последующей рубкой гранулята.

Необходимость в гранулировании концентратов отпадает, когда процесс окрашивания термопластов осуществляется методом «расплав в расплав». В этом случае двухчервячные машины (пластосмесители непрерывного действия) используют в качестве боковых питающих экструдеров и прифланцовывают к экструзионной машине большего типоразмера. Туда же, в большой экструдер, поступает расплав полимера из реактора, а пигментный концентрат, приготавливаемый на боковой машине, синхронно подается в форме расплава для окрашивания пластицированного полимера.

Преимуществами пигментных концентратов по сравнению с чистыми пигментами являются лучшая диспергируемость, отсутствие

пыления и потерь, облегчение дозирования. К недостаткам пигментных концентратов можно отнести следующие: 1) их производство ограничено заводами, выпускающими данные полимеры, поскольку изготавливаются они на основе полимеров, подлежащих окрашиванию; 2) вследствие небольшого содержания пигментов производство концентратов связано с переработкой большого объема материалов с использованием дорогостоящего оборудования; 3) для улучшения диспергирования в концентраты часто вводят модифицированные пигменты, получение которых сопряжено с дополнительными затратами.

Суперконцентратами называют такие выпускные формы, в которых носителем служит низкомолекулярное вещество (или несколько веществ), хорошо совмещающееся с окрашиваемым полимером.

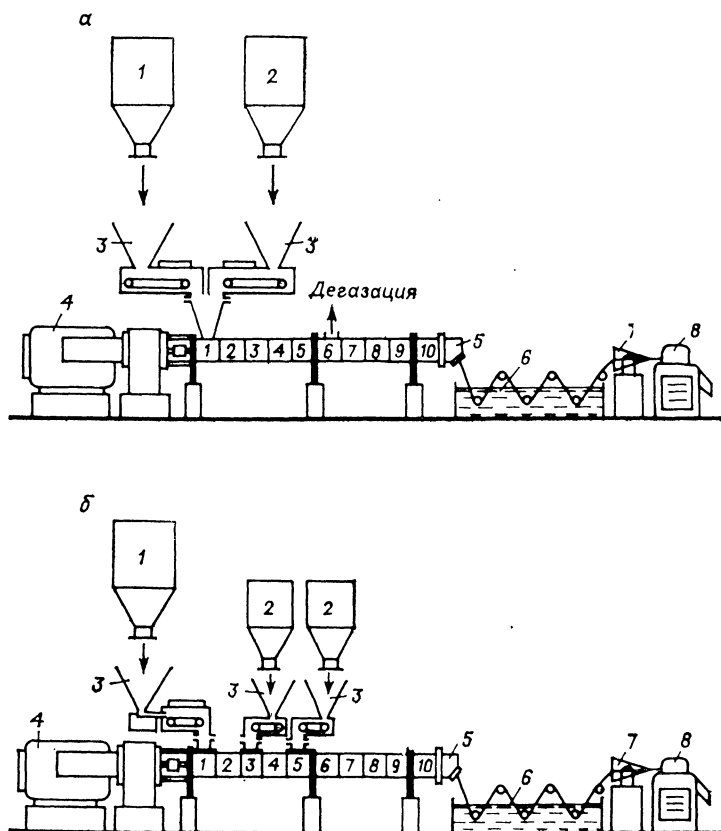


Рис. 81. Схемы установок для производства пигментных концентратов непрерывным способом с раздельным дозированием полимера и пигментов:

а — дозирование пигментов и гранулята полимера в воронку пластосмесителя; б — дозирование полимера в воронку пластосмесителя, пигментов — в поток пластифицированного полимера; 1 — бункер для полимера; 2 — бункеры для пигментов; 3 — дозирующие ленточные весы; 4 — экструдер типа ZSK/V; 5 — стренговая головка; 6 — ванна с водой; 7 — устройство для обдува стренг; 8 — гранулятор.

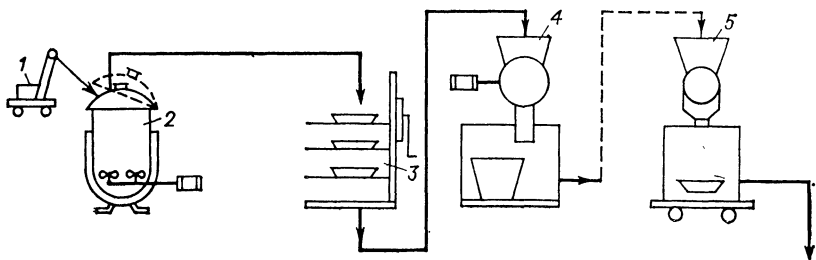


Рис. 82. Технологическая схема приготовления суперконцентратов:

1 — ручной элеватор для загрузки носителя; 2 — смеситель; 3 — противни для плава; 4 — дробилка грубого помола; 5 — дробилка мелкого помола.

Содержание пигмента в суперконcentратах выше, чем в обычных пигментных концентратах и составляет 20—80 %.

Преимущества суперконцентратов по сравнению с концентратами: 1) большая универсальность применения; 2) возможность получения высококонцентрированной выпускной формы; 3) простота изготовления, более дешевое оборудование; 4) возможность получения выпускной формы пигмента в отрыве от производства полимеров, например, на предприятиях, выпускающих пигменты.

Технологический процесс приготовления суперконцентратов (рис. 82) состоит из следующих стадий: 1) загрузка и расплавление носителей; 2) введение пигментов в расплав носителей и пластический размол; 3) слив и отверждение плава; 4) размол и гранулирование готового продукта. Первые две стадии осуществляются в смесителях со сферическим дном и мешалкой (лопастного типа «Вернер», планетарных и др.), где наряду с гравитационной имеет место и принудительная циркуляция. После пластического размола горячая масса сливается в поддоны (противни) и охлаждается. Готовый охлажденный продукт подвергается дроблению на валковых, молотковых или щековых дробилках. Из дробилок крупного помола куски суперконцентратов пигментов через желоб поступают в бункер дробилки мелкого помола (например, в пальцевую дробилку) для получения мелкой крошки продукта, либо подаются в экструдер для получения гранулированного продукта.

Фляшинг-процесс

Фляшинг-процесс является разновидностью способа получения выпускных форм пигментов путем введения пигмента в расплав полимера. Особенность его заключается в том, что в расплав носителя вводят не сухой пигмент, а его водную пасту. Как известно, водная паста осадочных пигментов содержит первичные частицы. Это дает возможность получать выпускные формы с размером частиц пигмента менее 1 мкм.

Водную пасту пигмента можно отбирать в процессе его синтеза на заводах, производящих пигменты. Если производство выпускных форм существует в отрыве от производства пигментов, то па-

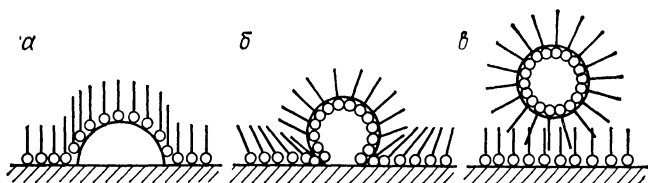


Рис. 83. Механизм вытеснения частиц пигмента из водной среды в органическую.

сту готовят из сухого пигмента путем его мокрого помола с добавлением ПАВ. Преимуществом фляшинг-процесса является возможность получения высокодисперсного продукта без затрат энергии на пластический размол.

Технологический процесс получения выпускных форм пигментов этим способом состоит из следующих стадий: 1) получение водной пасты пигмента с ПАВ; 2) расплавление носителя; 3) введение пасты пигмента в расплав носителя; 4) отбивка воды из смеси; 5) слив и отверждение плава; 6) размол или гранулирование плава.

Приготовление пигментной пасты можно осуществлять на шаровой мельнице с добавлением воды и ПАВ. Условия мокрого размола определяются особенностями поверхности размалываемого пигмента. Количество и тип ПАВ подбирают в зависимости от свойств пигмента.

Основными операциями в технологии фляшинг-процесса являются введение водной пасты в расплав полимера и отбивка воды. При использовании гидрофобных пигментов воду можно отделить без применения ПАВ. Однако большинство пигментов особенно неорганических, имеют гидрофильную поверхность, поэтому для удаления воды и улучшения совместимости пигментов с полимером их обрабатывают поверхностно-активными веществами.

Механизм отбивки (вытеснения) воды с поверхности пигмента с помощью ПАВ схематично показан на рис. 83. Сначала (рис. 83, а) происходит закрепление ПАВ на гидрофильной поверхности пигмента, причем углеводородные концы молекулы ПАВ ориентируются наружу. Вследствие расклинивающего действия адсорбционного слоя (рис. 83, б) гидрофильные концы молекул ПАВ проникают внутрь капели воды и на последней стадии отрывают (вытесняют) ее с поверхности пигмента (рис. 83, в). Десорбированная вода образует в связующем эмульсию типа «вода в масле» или солюбилизирована внутри мицелл ПАВ.

К ПАВ при фляшинг-процессе предъявляются следующие требования [3, с. 129]: способность адсорбироваться на поверхности пигмента; способность флокулировать пигмент в водной среде и диспергировать в органической; ПАВ не должны вызывать значительного эмульгирования воды в полимере-носителе и полимера-носителя в воде. Таким требованиям отвечают соли алкиламинов с длинной углеводородной цепью, аммониевые соли и некоторые соли аминов. Высшие амины или их соли с жирными кислотами рекомендуется использовать для фляшинг-процесса с железной ла-

зурью, красным азопигментом, техническим углеродом и голубым фталоцианиновым [69].

Для фляшинг-процесса можно применять как катионо- так и анионоактивные ПАВ [англ. пат. 89382; пат. США 2238275]. Количество вводимого ПАВ зависит от размеров его молекул и от удельной поверхности пигмента. Для улучшения совместимости пигмента с полимером требуется, чтобы молекулы ПАВ насыщали активные центры пигмента и были хемосорбированы на его поверхности. С увеличением концентрации ПАВ происходит закрепление молекул с помощью физической адсорбции, образуется второй слой молекул с обратной их ориентацией — эффект «перемасливания». Во многих случаях неудовлетворительные результаты при фляшинг-процессе получаются вследствие завышения концентрации ПАВ. В зависимости от свойств поверхности пигмента оптимальное количество модификатора колеблется от 0,2 до 5 % по отношению к массе сухого пигмента [70].

Основное количество воды, содержащейся в водной пасте пигмента, отделяется при смачивании его органической средой — полимером, после чего в системе остается 12—20 % воды [3, с. 130], которая окклюдирована частицами пигмента и эмульгирована полимером-носителем. Удаление остаточной воды — очень важная стадия фляшинг-процесса, так как именно присутствие воды может отрицательно сказываться на физико-механических свойствах окрашенных полимеров. Остаточную воду удаляют обычно вакуумированием системы при нагревании до 60—70 °С или с помощью поверхностно-активных дезэмульгаторов. Применение дезэмульгаторов возможно лишь в том случае, когда содержание остаточной воды в системе не превышает 8 %.

Большое значение для полного удаления воды имеет правильный выбор условий проведения фляшинг-процесса. Так, оптимальная температура на стадии отбивки воды 40—50 °С [заявка Франции 2447392]. При изготовлении выпускных форм технического углерода скорость отбивки воды повышается с увеличением дисперсности пигмента [71].

Отверждение плава осуществляется на воздухе, причем емкость, в которую сливается плав, может быть разделена металлическими перегородками на небольшие кюветы по форме и размеру желаемых кусков плава. Отвержденный плав направляется на размол.

Размол плава выпускной формы пигмента

Отвержденные куски плава представляют собой материал, по свойствам близкий к полимеру-носителю, поэтому измельчение плава осуществляется так же, как измельчение полимеров. В зависимости от размеров кусков измельчаемого материала и готового продукта измельчение разделяется на [72, с. 450]:

Крупное	От 1500—150 мм	до 250—25 мм
Среднее	От 150—25 мм	до 25—5 мм
Мелкое	От 25—5 мм	до 5—1 мм
Тонкое коллоидное	От 0,2—0,1 мм	до 0,1 мкм

При получении выпускных форм пигментов проводится крупное измельчение (дробление) и мелкое измельчение.

Полимерные материалы по их способности к измельчению можно классифицировать следующим образом (табл. 8) [73].

1. *Хрупкоупруголомкие* — характеризуются отсутствием видимых пластических деформаций при разрушении, а также малой прочностью. К этой группе относятся, например, эпоксидные смолы.

2. *Хрупкоупругопрочные* — обладают большой когезионной прочностью, некоторой эластичностью и пластичностью. К этой группе относятся жесткий (непластифицированный) поливинилхлорид и полистирол.

3. *Вязкоупругие* — отличаются большой прочностью, эластичностью и высокими остаточными пластическими деформациями при разрушении. К этой группе относятся полиамиды, ударопрочный полистирол, полиолефины, полиуретаны.

4. *Эластичноупругие* — характеризуются малыми пластическими и большими вязкоупругими деформациями. К этой группе относятся мягкий (пластифицированный) поливинилхлорид, эластомеры.

Классификация полимерных материалов с точки зрения их способности к измельчению приведена в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10. Способность к измельчению и физико-механические характеристики разных групп полимерных материалов

K — гетерогенность, являющаяся следствием большого количества трещин, микродефектов; $K = \sigma_c / \sigma_p$, где σ_c и σ_p — прочность при сжатии и растяжении соответственно; ε — относительное удлинение при разрыве; E — модуль упругости, характеризующий жесткость материала; a — ударная вязкость материала; A — удельная работа измельчения до образования порошка с размером частиц 300 мкм.

Группа материалов	Материал	K	ε , %	E , МПа	a , кДж/м ²	A , кВт·ч/т
Хрупкие	Низкомолекулярные твердые вещества	33	0,32	3500	—	6—8
Хрупкоупруголомкие	Эпоксидные смолы	3,5	0,90	90	0,3	40
Хрупкоупругопрочные	Полистирол	2,7	2,00	270	1,6	150
Вязкоупругие	Полиамиды, полиолефины, полиуретаны	1,5	120	90	15,0	6000
		1,1	600	25	—	3000

Полимеры-носители выпускных форм пигментов относятся преимущественно к хрупкоупруголомким и вязкоупругим. Хрупкоупруголомкие полимеры эффективно измельчаются на обычном размольном оборудовании (шаровых и вибрационных мельницах), однако с более низкой производительностью, чем при размоле непolyмерных твердых материалов. Хрупкоупругопрочные полимеры (полистирол), хотя и отличаются пониженной способностью к измельчению, все же могут быть измельчены на мельницах ударного действия (шаровых, молотковых). Обладая склонностью к размяг-

чению, вязкоупругие полимеры не поддаются измельчению на обычном размольном оборудовании; к тому же эти полимеры могут подвергаться термомеханической деструкции. Поэтому их измельчение требует эффективного охлаждения в зоне размола. Такие материалы можно измельчать при отрицательных температурах в среде жидкого азота или другого хладагента, используя размольное оборудование с ударным воздействием. Применение хладагентов сильно усложняет технологию размола, однако при таких условиях вязкоупругие материалы (полиамид, полиолефины, полиуретаны) по способности к измельчению начинают соответствовать хрупкоупруголомким. На практике криогенный размол (размол с применением хладагента) почти не применяется, вязкоупругие полимеры измельчают на оборудовании с режущим воздействием. Так, при изучении способности полиэтиленового воска к измельчению нами показано, что измельчение возможно лишь на пропеллерной мельнице (режущие усилия), а воск при этом должен обладать вязкостью расплава (при 140 °С) более 0,8 Па·с:

Вязкость расплава воска, Па·с	0,16 *	0,20 *	0,62	0,84	1,10
Массовая доля частиц, %, прошедших после размола через сита с размером ячеек					
100 мкм	—	—	—	0,16	—
160 мкм	—	—	1,5	15,8	13,4
315 мкм **	0,53	23,4	61,8	28,5	20,3
	94,5	76,0	36,8	55,4	67,0

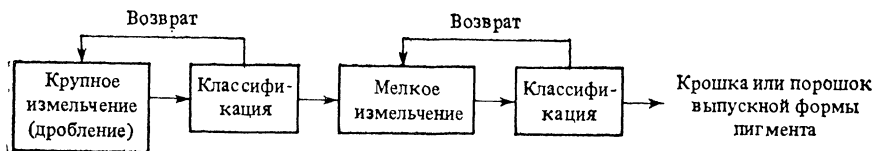
* Воск при размоле оплавляється.

** В числителе — «под ситом», в знаменателе — «над ситом».

Во избежание оплавления полиэтиленовый воск должен находиться в зоне измельчения непродолжительное время.

Механическое измельчение полимеров осложняется склонностью образующихся частиц к самослипанию и агломерации. Различные способы уменьшения агломерации основаны на опудривании полимера в процессе измельчения порошком, например, полистирола [англ. пат. 892345] или каолина [74]. Измельчая отвержденный плав выпускной формы пигмента, можно получить продукт в виде крошки с размером кусочков 3—7 мм или в виде порошка с размером частиц 10—100 мкм.

Технологическая схема измельчения выпускной формы может быть следующей:



Конечным видом выпускной формы пигмента могут быть и гранулы. Для получения гранул можно использовать смеситель типа

СРШ, в котором процесс смешения совмещен с экструдированием. Если смеситель не снабжен гранулирующим устройством, то отвержденный плав гранулируют на отдельном экструдере.

При получении выпускных форм путем введения пигмента в расплав полимера-носителя вследствие больших усилий сдвига, необходимых для эффективного пластического размола, возможно протекание механодеструкции полимера — разрыв макромолекулярных цепей с образованием свободных радикалов. Процесс получения выпускных форм пигментов стремятся проводить при минимальной температуре и максимальной скорости сдвига. Именно эти условия способствуют развитию механодеструкции, в результате которой происходит снижение физико-механических свойств полимера-носителя и, как следствие, — эксплуатационных свойств окрашенного материала. Если к окрашенному полимеру предъявляются особо высокие требования по физико-механическим свойствам, то процесс получения выпускной формы пигмента следует вести при пониженной скорости сдвига и повышенной температуре.

К нежелательным явлениям при получении выпускных форм пигментов (в основном органических) относится и образование «комприматов» — сгустков пигмента, возникающих в расплаве при сжатии или под действием больших усилий сдвига. Образование комприматов наблюдается, например, при получении выпускной формы фталоцианинового зеленого в экструдере. Комприматы представляют собой сжатые пигментные частицы, которые, как показывают микроскопические исследования, имеют менее рыхлую структуру, чем обыкновенные пигментные агрегаты. Комприматы очень трудно поддаются диспергированию как в обычных условиях получения выпускной формы пигмента, так и при дальнейшей переработке полимерного материала. Чтобы избежать образования комприматов фирма Ciba-Geigy AG (Швейцария) при изготовлении выпускных форм использует 80 ч. (масс.) мела и 20 ч. (масс.) пигмента. Мел служит веществом, разделяющим частицы пигмента и препятствующим образованию сгустков, не оказывая в дальнейшем никакого действия на окрашенный полимер.

Перетир пигментов в вязком связующем

Способ получения выпускных форм пигмента в виде паст заключается в том, что пигмент перетирают в вязкой жидкости до нужной степени диспергирования. Носителями (или связующими) выпускных форм в этом случае являются высоковязкие смолы, пластификаторы и другие вспомогательные вещества, входящие в состав композиции. Так, для окрашивания эфиров целлюлозы готовят пасты на основе диоктилфталата (табл. 11) или полиэфирной смолы П-4 [75, с. 37].

Для получения выпускной формы на основе воскообразного носителя для лучшего смачивания пигмента носитель разогревают, вводят пигмент, а затем, снижая температуру, проводят пластический

ТАБЛИЦА 11. Рецептуры и цвет выпускных форм на основе диоктилфталата для окрашивания эфиров целлюлозы

Цвет выпускной формы	Состав красящего вещества	
	компоненты	массовая доля, %
Красный	Кадмий красный темный	4,0
Красный	Лак красный СМ	0,1
	Диоксид титана	0,5
Лимонный	Кадмий лимонный	1,0
Голубой	Голубой фталоцианиновый	0,1
	Диоксид титана	0,5
Синий	Синий антрахиноновый	0,1
	Диоксид титана	0,5
Морской волны	Желтый прочный 23	0,1
	Голубой фталоцианиновый	0,1
	Диоксид титана	0,5
	Технический углерод ламповый	0,01
Зеленый	Оксид хрома	1,0
	Голубой фталоцианиновый	0,1
	Диоксид титана	0,5

размол. В работе [63] таким способом в смесителе фирмы Werner Pfleiderer (ФРГ) при концентрации пигмента 50—80 % получили пасту — на основе стеорокса (эфира полиэтиленгликоля и стеариновой кислоты). При окрашивании полистирола этой пастой в процессе переработки на литьевой машине получены хорошие результаты.

Пасты выпускных форм (жидкофазные концентраты) могут быть изготовлены на основе ПАВ, например, путем введения пигментов в расплав стеарата натрия. Такие пасты повышают текучесть расплава и улучшают перерабатываемость полимера. Однако в некоторых случаях носитель, действуя как смазка, вызывает скольжение плунжера литьевой машины, что затрудняет получение литьевых изделий.

Пасты выпускных форм пигментов не пылят, легко дозируются, практически универсальны и при наличии соответствующих дозаторов могут быть введены на любом окрашивающем оборудовании

взамен порошковых или гранулированных выпускных форм пигментов. В настоящее время пасты в основном применяются при литье, но перспективны для экструзии [76].

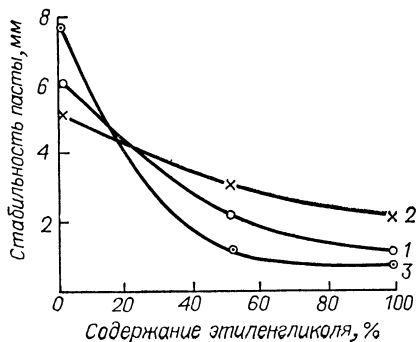


Рис. 84. Зависимость стабильности пигментных паст от содержания этиленгликоля в композиции (стабильность характеризовали радиусом пятна растекания пасты под нагрузкой и определяли на специальном приборе) [77]: 1 — желтый железокислый пигмент; 2 — красный железокислый пигмент; 3 — диоксид титана.

Пастами окрашивают полиуретановые дисперсии, применение других видов выпускных форм пигментов в этом случае затруднительно. В качестве носителя для этих выпускных форм используют полиуретановую дисперсию, которую перетирают с пигментом и добавками на размольном оборудовании. Получаемая паста должна обладать агрегативной устойчивостью и не должна снижать стойкости окрашиваемой полиуретановой дисперсии. Для стабилизации пасты выпускной формы используют гликоли, в частности, этиленгликоль. Оптимальное содержание этиленгликоля в композиции составляет 25 % (рис. 84) [77]. Модифицирование пигментов осуществляют с помощью ПАВ. Возможные рецептуры (в %) паст выпускных форм пигментов приведены ниже [а. с. СССР 577802]:

Белая паста

Диоксид титана	46,57	Карбамид	1,58
Этиленгликоль	24,70	Вода	24,70
Эмульгатор ОП-10	2,45		

Желто-коричневая паста

Желтый железистоокисный пигмент	30,00	Бентонит	6,00
Этиленгликоль	30,00	Карбамид	1,50
Эмульгаторы ОП-10	10,00	Вода	22,50

Красно-коричневая паста

Красный железистоокисный пигмент	30,00	Эмульгатор ОП-10	4,30
Этиленгликоль	28,69	Карбамид	1,89
Бентонит	6,43	Вода	28,68

Метод разделения фаз

Выпускные формы пигментов можно получать из полимерных дисперсий, эмульсий и растворов методом разделения фаз [англ. пат. 979666; франц. пат. 1604776; заявка ФРГ 2327182; а. с. СССР 633591]. Сущность метода состоит в выделении полимера, обогащенного пигментом из раствора или водной дисперсии полимера. Выделение полимера с пигментом достигается либо изменением температуры, либо изменением рН, либо добавлением такого растворителя, в котором данный полимер не растворяется.

Процесс получения выпускных форм пигментов подобным способом можно условно разделить на четыре стадии (рис. 85) [78, с. 17]. Первая стадия (рис. 85, а) заключается в создании двухфазной системы, состоящей из пигмента, диспергированного в растворе полимера. Вторая стадия (рис. 85, б) характеризуется образованием новой фазы в виде мелких капель или флоккул выделяющегося полимера. На третьей стадии (рис. 85, в) флоккулы или капли полимера обволакивают пигмент, образуя вокруг его частиц полимерную оболочку. На заключительной стадии процесса частицы пигмента в полимере отделяются от среды, в которой был растворен или эмульгирован полимер.

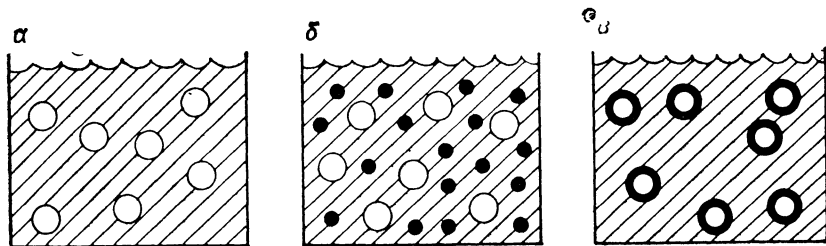


Рис. 85. Схематическое изображение процесса получения выпускных форм пигментов методом разделения фаз:

а — диспергирование пигмента в растворе носителя; *б* — образование новой фазы, обогащенной носителем; *в* — образование пигмента в оболочке полимера (капсулирование).

Процесс фазового отделения, описанный выше, может иметь различные технологические решения. Так, при получении выпускной формы пигмента в среде органических растворителей применяют полимеры, растворимые в данном растворителе, а фазовое разделение вызывают добавлением жидкости, в которой полимер не растворяется. Систему полимер — растворитель — осадитель подбирают таким образом, чтобы обеспечить довольно мягкие условия вытеснения полимера из раствора:

Полиэтилен	Ксилол	Пропанол
Поливинилацетат	Ацетон	Вода
Поливинилхлорид	Циклогексанон	Метанол
Полистирол	Бензол	Метанол
Полиакриламид	Вода	Метанол
Полиметилметакрилат	Ацетон	Гексан

Разделение фаз можно осуществлять также упариванием растворителя или изменением температуры раствора.

Концентрация пигментов в выпускных формах может составлять от 10 до 80 %.

Существует метод, заключающийся в распылении дисперсии пигмента в растворе полимера в потоке нагретого газа. В результате удаления растворителя распыленные мелкие капли полимера с пигментом отверждаются и образуется порошок выпускной формы пигмента [пат. США 3664963; заявка Японии 54—155243]. Для более равномерного распределения пигмента в полимере распыление проводят в электрическом поле с напряжением 5 кВ.

Наиболее распространено получение выпускных форм пигментов из эмульсий и латексов полимеров. Пасту пигмента смешивают с латексом или эмульсией полимера, а затем выделяют твердую фазу путем коагуляции или распылительной сушки. Получается очень тонкий порошок с хорошим распределением пигмента в полимере.

Сравнение различных методов получения выпускных форм пигментов

В промышленности наиболее широко применяется метод получения выпускных форм путем введения пигмента в расплав полимера. Благодаря сравнительно простому аппаратному оформле-

нию этот процесс является экономически выгодным. К тому же он позволяет получать выпускные формы с высокой дисперсностью пигмента. Выпускную форму в зависимости от условий применения можно изготавливать в виде гранул, крошки, порошка. Недостатком метода является необходимость применения высоких температур и больших усилий сдвига, которые могут служить причиной термо- и механодеструкции окрашиваемого полимера.

Метод перетира пигмента с вязким носителем (связующим) дает возможность получать непылящие выпускные формы в виде паст, которые можно применять для окрашивания многих полимеров. Процесс прост по технологии и не требует сложного оборудования. Поскольку перетир пигмента с носителем проводится при нормальной температуре, выбор пигментов ничем не ограничен и практически можно получать выпускные формы различных цветов и оттенков. Широкому распространению этого способа препятствует необходимость применения специальных дозаторов.

Метод получения выпускных форм пигментов из дисперсий, эмульсий и растворов полимеров путем разделения фаз привлекателен тем, что в нем отсутствует стадия пластического размола, а продукт получается с очень тонким распределением пигмента в полимере. Метод позволяет использовать полуфабрикаты как пигментного, так и полимерного производства — водную пасту пигмента и эмульсию полимера, получаемую при эмульсионной полимеризации. Однако необходимо применение дорогостоящих распылительных сушилок и органических растворителей, что делает производство взрыво- и пожароопасным.

Выбор того или иного метода получения выпускной формы связан с требованиями к конечному продукту, технологической схемой окрашивания, экономикой процесса и т. д. Табл. 12 иллюстрирует применимость выпускных форм пигментов, получаемых разными методами, для окрашивания различных полимеров.

ТАБЛИЦА 12. Применимость выпускных форм пигментов, получаемых разными методами, для окрашивания полимеров

+ применяется; — не применяется; ± применяется ограниченно.

Полимер	Метод введения пигмента в расплав полимера			Метод разделения фаз			Метод перетира пигмента в связующем
	гранулы	крошка	порошок	из расплава	из дисперсии	из эмульсии	
Полиэтилен	+	+	+	+	—	+	+
Полипропилен	+	+	+	+	—	—	+
Полистирол	+	+	+	+	—	+	+
Поливинилхлорид	+	+	+	+	—	+	+
Полнуретан	—	—	+	+	+	—	+
Полиметилметакрилат	±	—	+	+	—	+	+
Полиамид	+	+	+	+	—	—	+
Полиэтилентерефталат	±	—	+	—	—	—	+

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫПУСКНЫХ ФОРМ ПИГМЕНТОВ

При изготовлении выпускных форм пигментов используют преимущественно те же машины и аппараты, которые применяют при окрашивании полимеров. Основное требование, предъявляемое к ним, — обеспечить высокую степень гомогенизации компонентов смеси в выбранном носителе. Силы сцепления частиц в пигментных агломератах необходимо преодолеть усилиями сдвига и сжатия, сообщаемыми компаундирующими машинами.

Оборудование для получения выпускных форм классифицируют по различным признакам: по характеру протекающего в них процесса — на смесители периодического и непрерывного действия; по скорости вращения перемешивающего органа — на тихоходные и скоростные; по способу воздействия на смесь — на гравитационные, центробежные и продуваемые; по виду потока частиц — на циркуляционные и с хаотическим перемещением частиц; по конструктивным признакам — на одно- и многочервячные, конусные, планетарные, дисковые и т. д.

В данном разделе описывается наиболее распространенное оборудование, применяемое для предварительного перемешивания и диспергирования сухих компонентов выпускной формы и для последующей пластикации и гомогенизации их в расплаве полимерного носителя.

Аппараты для сухого смешения пигментов с полимерами

Тихоходные смесители

Барабанные смесители с вращающимся корпусом — наиболее распространенные в периодических процессах машины — бывают цилиндрическими с горизонтальной или вертикальной осью вращения (рис. 86, а, б), биконическими (рис. 86, в, г), бицилиндрическими (рис. 86, д, е), кубическими (рис. 86, ж), тетраэдрическими (рис. 86, з), цилиндрическими с осью вращения, наклоненной к оси корпуса («пьяная бочка») (рис. 86, и) и др. Все эти смесители относятся к тихоходным машинам, так как окружная скорость вращения их корпуса невелика и составляет 0,17—1 м/с [79, с. 98]. Окружную скорость можно рассматривать как меру переносимой на продукт энергии и считать основным параметром в выборе системы для определенного типа смешения. Рабочую частоту вращения $n_{\text{опт}}$ (в об/мин) обычно устанавливают экспериментально или по эмпирической формуле:

$$n_{\text{опт}} = (1500 \div 2000) \sqrt{d_{\text{ч}}/R_{\text{max}}}$$

где $d_{\text{ч}}$ — среднеарифметический диаметр частиц смешиваемых компонентов; R_{max} — максимальный радиус вращения корпуса смесителя.

Промышленные смесители с цилиндрическим горизонтальным корпусом работают в циркуляционном режиме: материал при этом интенсивно циркулирует в поперечном сечении слоя, поднимаясь на некоторый угол вместе со стенками корпуса, а затем обрушиваясь вниз по наклонной поверхности слоя. Оптимальная степень

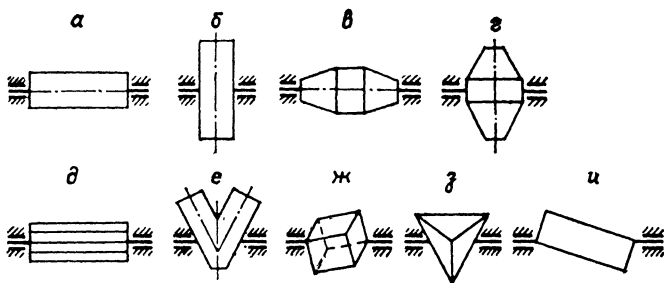


Рис. 86. Типы барабанных смесителей.

заполнения корпуса для таких смесителей 0,3—0,7. Процесс смешения частиц происходит в основном на поверхности ската, где частицы движутся с различной скоростью, проходят различные расстояния до момента погружения их в слой.

В цилиндрических смесителях с горизонтальной осью вращения нет сил, которые заставили бы перемещаться частицы вдоль оси барабана, хотя медленное продольное перемешивание частиц в нем все же существует. Для увеличения продольных перемещений внутри корпуса монтируют специальные устройства. Например, в смесевых барабанах на внутренней стенке цилиндрического корпуса закрепляют с этой целью спирали и наклонные лопатки. Витки спирали при вращении корпуса перемещают материал в одну сторону, а наклонные лопатки перебрасывают его в другую сторону. Это обеспечивает более быстрое смешение всего материала, загруженного в смеситель.

В некоторых конструкциях барабанных смесителей с горизонтальной осью процесс смешения интенсифицируется с помощью различного рода вращающихся устройств, так как качество смешения в смесевых барабанах с неподвижными элементами на внутренней поверхности корпуса неудовлетворительное. Например, известны смесители, внутри цилиндрического корпуса которых установлен в зоне обрушения сыпучего материала быстровращающийся вал с лопастями или червяк.

В смесителях с биконическим (рис. 87, а), бицилиндрическим (рис. 87, б), кубическим, тетраэдрическим и наклонным корпусом осевые перемещения частиц осуществляются в результате скольжения материала по наклонным поверхностям корпуса. В них даже без специальных внутренних устройств возможно удовлетворительное смешение компонентов во всем объеме корпуса. Материал частиц перераспределяется в таких смесителях в основном за счет среза слоев, их перетасовки. Качество полученной смеси компонентов для таких смесителей оценивают обычно по коэффициенту неоднородности смеси V_c (в %) к моменту времени t , который рассчитывают из уравнений типа:

$$V_c = Ke^{-\Phi t}$$

где Φ — коэффициент скорости смешения, зависящий от конструкции смесителя, частоты вращения его корпуса и физико-механических свойств смеси.

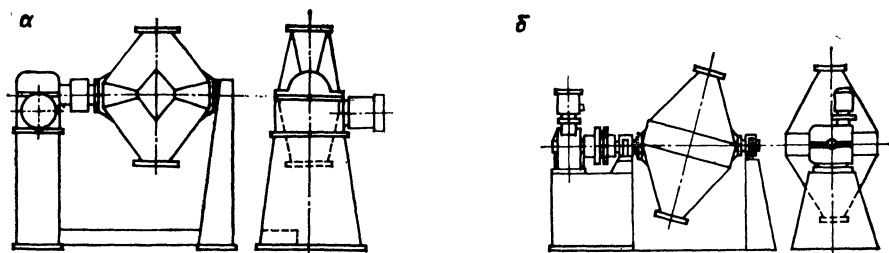


Рис. 87. Смеситель со двоянным биконическим (а) и бицилиндрическим (б) корпусом.

При сравнительных испытаниях барабанных смесителей различных типов было установлено, что наиболее эффективными среди барабанных смесителей являются тетраэдрический и бицилиндрический (V-образный) [79, с. 102].

Корпусы барабанных смесителей сваривают из листовой стали с хорошими показателями износостойкости. Внутренняя поверхность корпуса бывает необработанной, шлифованной, полированной или эмалированной. В некоторых конструкциях барабанных смесителей корпус имеет рубашку для нагревания или охлаждения перемешиваемой массы.

Техническая характеристика некоторых типов отечественных смесительных барабанов приведена ниже [79, с. 104]:

	СБН-20-В	СБУ-3-В	СБН-3-В	СБУ-1,5-В	СБН-1,5-В
Одноразовая загрузка, т	20	3	3	1,5	1,5
Диаметр барабана, мм	2600	2000	2000	1400	1400
Частота вращения, об/мин					
барабана	8	7	7	7,5	7,5
загрузочно-разгрузочного шнека	54,6	54,6	57,7	36,5	36,5
Мощность привода, кВт					
барабана	20	8	8	5,5	5,5
шнека	1	1	1	1	1,7
Масса смесителя, т	11,91	5,08	5,08	2,50	2,853
Габариты, мм					
высота	3205	2580	2580	1867	1886
длина	7321	5692	5692	4640	4722
ширина	2720	2100	2100	1480	1480
Предназначен для среды	Коррозионной	Нейтральной	Коррозионной	Нейтральной	Коррозионной

К преимуществам барабанных смесителей можно отнести: простоту устройства, возможность перемешивания компонентов без истирания и разрушения формы зерна, а также абразивных компонентов; к недостаткам: плохое качество смешения, длительный цикл смешения, исчисляемый часами, большие энергетические затраты на единицу готовой смеси.

Смесители с мешалкой предназначены для перемешивания несипучих продуктов. Наряду с гравитационной здесь имеет место и принудительная циркуляция, что сокращает время смешения.

Применяют цилиндрические резервуары с вертикально, горизонтально и наклонно расположенными осями и конические емкости. Мешалки могут быть рычажного, лопаточного или спирального типа. Тихоходные смесители с цилиндрическим резервуаром и мешалкой, расположенной на горизонтальном валу, и конические с наклонно расположенным червяком могут работать как в периодическом, так и в непрерывном режиме.

Для приготовления паст используют смесители с мешалкой, вращающейся на вертикальном валу, например, *планетарные смесители* (рис. 88). В них планетарные мешалки вращаются вокруг собственной оси и одновременно совершают круговое вращение вокруг вертикальной оси смесительной емкости [25, с. 190—196]. Отечественной промышленностью выпускаются смесители планетарно-шнекового типа марки СПШ, представляющие собой вертикально расположенную емкость, внутри которой шарнирно закреплен шнек, вращающийся вокруг собственной оси.

Тихоходные смесители с наклонной осью, например *конусные червячные смесители* (рис. 89), предназначены прежде всего для перемешивания и усреднения продукта в резервуарах большой вместимости. В таких смесителях вращается либо червяк вокруг собственной оси с восходящей подачей или по орбите, либо резервуар вокруг собственной оси.

Скоростные смесители

В скоростных смесителях использован принцип перевода сыпучего материала в псевдооживленное состояние при высокой частоте вращения ротора (*смесители с механическим псевдооживлением*), а также отбрасывания материала к стенкам аппарата (*центробежные смесители*). Окружная скорость от 10 до 50 м/с [79, с. 98]. По этому принципу работают смесители фирм Henschel, Petzold, Anger, Werner Pfleiderer, Günther Papenmeier (ФРГ), а также ряд отечественных аппаратов для смешения.

При вращении системы лопастей с определенной частотой в среде сыпучего материала последний переходит в псевдооживленное

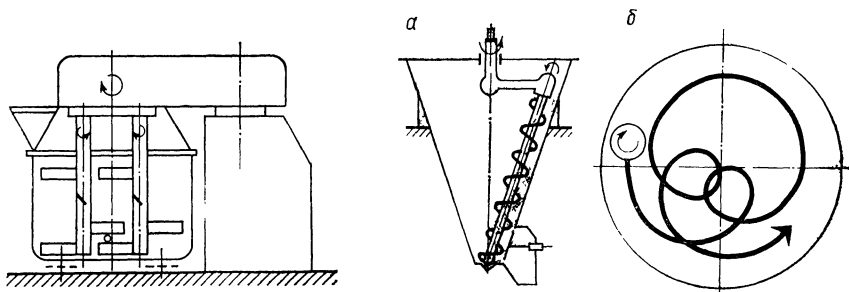


Рис. 88. Планетарный смеситель.

Рис. 89. Конусный червячный смеситель (а) и схема вращения материала в нем (б).

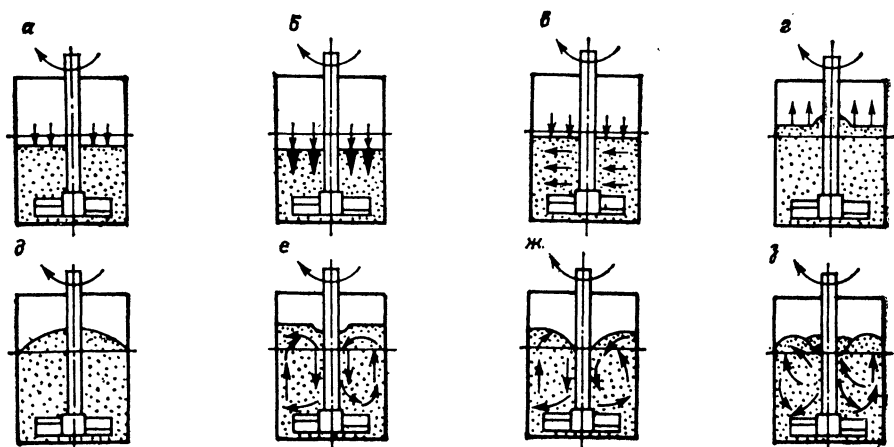


Рис. 90. Стадии перехода сыпучих материалов в псевдооживленное состояние.

состояние, весьма сходное с тем, в котором находится слой при продувании через него газа. Степень псевдооживления сыпучих веществ с помощью вращающейся в их среде лопастной мешалки определяется главным образом окружной скоростью лопастей, их формой, числом, размерами и взаимным расположением, высотой слоя материала над лопастью, физическими и технологическими свойствами материала. Переход сыпучего материала в псевдооживленное состояние происходит через ряд промежуточных стадий, которым соответствуют различные форма свободной поверхности слоя и характер циркуляции материала (рис. 90) [80, с. 81].

На рис. 91 показан скоростной смеситель СС-100, предназначенный для смешения сыпучих и влажных материалов, а также для приготовления пастообразных масс. Смеситель представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд 13 с рубашкой 12 для обогрева (охлаждения), установленный на раме 8. Теплоноситель подается в рубашку 12 через штуцер 10 и выходит через штуцер 2. Внутри сосуда вращается ротор 9, на валу которого установлены две мешалки 3. Нижняя представляет собой двухлопастную мешалку, концы которой отогнуты в сторону, противоположную вращению, и выгнуты по форме днища. Верхняя мешалка представляет собой кольцо, закрепленное спицами на ступице, насаженной на консольном валу ротора. К боковой поверхности кольца приварены две короткие радиальные лопасти, угол наклона которых к горизонту равен 45° . Для направления потока материала внутри корпуса установлена отражательная лопатка 11. Ротор 9 получает вращение от электродвигателя 14 через клиноременную передачу 7. Материал загружается через люк 1, а выгружается через люк 5, закрываемый во время работы смесителя затвором 4; последний приводится в действие пневмоцилиндром 6.

На аналогичном принципе основан смеситель фирмы Henschell (ФРГ) (рис. 92), который состоит из цилиндрического сосуда 5 с

крышкой 8 и быстродействующим затвором 6. Сосуд установлен вместе с электродвигателем 1 на станине 2. Крутящий момент от электродвигателя через клиноременную передачу 9 передается к ротору с мешалкой 4. Специальная конструкция мешалки 4 обеспечивает циркуляцию всего материала внутри сосуда. Перемешиваемый материал загружается через патрубок 7, а готовая смесь выгружается через патрубок 3 со специальным затвором, обеспечивающим герметичность во время работы смесителя.

Смесители с механическим псевдооживлением выпускают и в двухстадийном исполнении. В этом случае они снабжены двумя емкостями (для «холодного» и «горячего» смешения), установленными вместе с электродвигателями привода роторов на общей сварной станине. Исходная смесь поступает в емкость «горячего» смешения, а готовый продукт выгружается из емкости «холодного» смешения через соответствующий люк. Емкости соединяются одна с другой каскадно с помощью специального патрубка, снабженного затвором.

В табл. 13 приведена техническая характеристика скоростных смесителей, выпускаемых отечественной промышленностью и зарубежными фирмами [80, с. 85].

Червячно-лопастные смесители

Червячно-лопастные смесители относятся к универсальным смешительным машинам. В них смешивают как увлажненные материалы и пасты, так и сухие сыпучие материалы. Изготавливаются они с одним или двумя валами, на которых смонтированы смешительные элементы.

В двухвалковых горизонтальных смесителях общего назначения ингредиенты смешиваются двумя горизонтальными валками,

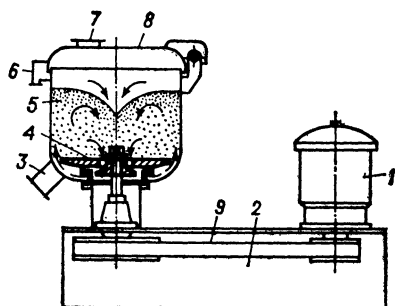
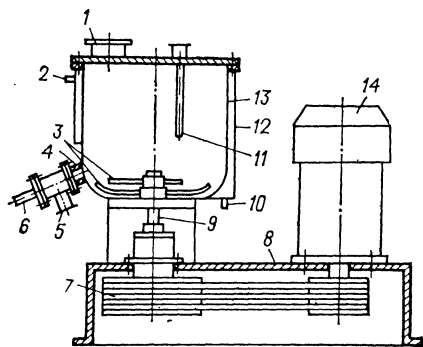


Рис. 91. Скоростной смеситель СС-100 с механическим псевдооживлением:

1 — загрузочный люк; 2, 10 — штуцеры; 3 — мешалки; 4 — затвор; 5 — разгрузочный люк; 6 — пневмоцилиндр; 7 — клиноременная передача; 8 — рама; 9 — ротор; 11 — отражательная лопатка; 12 — рубашка; 13 — цилиндрический сосуд; 14 — электродвигатель.

Рис. 92. Смеситель фирмы Henschel (ФРГ) с механическим псевдооживлением:

1 — электродвигатель, 2 — станина; 3 — разгрузочный патрубок; 4 — мешалка; 5 — цилиндрический сосуд; 6 — затвор; 7 — загрузочный патрубок; 8 — крышка; 9 — клиноременная передача.

ТАБЛИЦА 13. Техническая характеристика отечественных и зарубежных скоростных смесителей

Смеситель	Вместимость *. м³		Мощность при- вода **, кВт	Масса сме- сителя, т	Габариты, мм		
	полная	рабочая			высота	длина	ши- рина
Отечественные:							
двухстадийный	0,2/0,3	0,16/0,2	25,4	2,66	2825	2900	1770
Украинская пластмаша							
СС-100	0,16	0,1	15	0,975	1372	2059	780
Фирмы Günther Papenmeier (ФРГ):							
TS-150	0,15	0,1	22/25	1,4	1300	1700	700
TS-500	0,5	0,43	50/80	2,18	1600	2900	1350
NOSHK-150	0,15	0,1	22/25	—	—	—	—
NOSHK-500	0,5	0,43	50/80	—	—	—	—
двухстадийный	0,3	0,22					
TSEN 500/KMSO-300	0,5	0,43	57/83	4,8	3190	2130	1640
Фирмы Spangerberg (ФРГ):							
FT-150	0,15	0,08	25/34	1,8	1750	1750	1000
FT-500	0,5	0,25	71/106	4,5	2450	2550	1600
Фирмы Henschell (ФРГ):							
FM-150C/KN	0,15	0,1	18/21	0,73	1250	1540	695
FM-500A	0,5	0,33	45/65	2,5	1610	2830	1350
FM-150 с обогреваемым корпусом	0,15	0,1	18/21	0,85	1250	1540	678
FM-150 с охлаждаемым корпусом	0,15	0,1	5,5	0,54	1250	1540	995
Фирмы Hessen (Голландия):							
Нормаль-250	0,55	0,4	—	—	1500	720	720
Нормаль-500	1,1	0,8	—	—	1890	1060	1060
Комбината Greiz (ГДР):							
MKN25	0,034	0,025	4,4	0,26	1030	980	530
MKV160	0,2	0,16	8	1,2	1710	1310	850
MKV630	1,0	0,63	20	3,1	2300	2100	1700
MKV2500	2,925	2,5	45	4,89	2940	2650	2150

* Дробные числа означают вместимость емкостей «холодного» (в числителе) и «горячего» (в знаменателе) смешения.

** Дробные числа означают, что смесители могут быть оснащены приводами с регулируемой мощностью.

вращающимися навстречу друг другу с различной частотой. Корпусы этих смесителей изготавливаются с учетом работы под вакуумом (до 20 кПа) или под давлением (до 0,2 МПа). Кроме того, они имеют рубашку для нагревания или охлаждения смешиваемой массы.

При разгрузке готовой смеси корыто (корпус) смесителя опрокидывается вокруг оси одного вала. В смесителях с небольшой рабочей вместимостью (до 50 л) открывают крышку и опрокидывают корыто вручную, в крупных смесителях (от 100 л и выше) готовый продукт выгружается с помощью гидроцилиндров или специальных шнеков, позволяющих получать выпускную форму сразу в гранулированном виде.

Валки червячно-лопастных смесителей имеют различную конфигурацию, а тот или иной тип используется в зависимости от исходных свойств смешиваемой массы. Так, для смешения сухих и увлажненных сыпучих материалов применяется тип В с многокрыльчатыми валками и Т-образными лопастями, для перемешивания влажных и пастообразных масс — тип Б с четырехкрыльчатыми валками; тип А с Z-образными валками может быть использован в разнообразных условиях процесса смешения [79, с. 105].

Отечественной промышленностью выпускаются червячно-лопастные смесители марки СРШ с рабочей вместимостью от 0,01 м³ до 0,8 м³, подобные же смесители выпускаются фирмами Werner Pfleiderer (ФРГ) и Marion Twin (США).

Лопастные пластосмесители

Лопастные пластосмесители периодического действия открытого и закрытого типов применяются для смешения сыпучих, жидких и вязких материалов с целью получения чрезвычайно однородных смесей.

Смесители открытого типа характеризуются большой длительностью цикла и используются в основном для перемешивания исходных компонентов и их предпластикации. Смесители закрытого типа с постоянным давлением на смешиваемый материал характеризуются коротким циклом смешения и значительной потребляемой мощностью. К ним относятся пластосмесители типа «Бен-бери» с двумя противоположно вращающимися роторами с лопатками, форма и размеры которых устанавливаются в зависимости от технологических операций. В закрытые корпуса пластосмесителей, состоящих из двух сопряженных полуцилиндрических камер, смешиваемые материалы через загрузочные воронки подаются и вжимаются под давлением плунжеров в зазоры между фигурными роторами и цилиндрами при закрытых нижних затворах. Благодаря этому материал в процессе смешения подвергается воздействию напряжений сдвига и в осевом, и в радиальном направлениях, которые усиливаются перемещением в разные стороны вдоль оси лопастей под давлением их винтовых поверхностей.

Турбоскоростные смесители

Двух- и одностадийные турбоскоростные смесители периодического действия широко применяются для горячего и холодного смешения порошкообразных полимеров (поливинилхлорида, полиэтилена высокой плотности, полипропилена и др.) с пигментами, красителями, пластификаторами, стабилизаторами и другими добавками, входящими в композицию. Благодаря турбулентному движению смешиваемых материалов во взвешенном состоянии под влиянием центробежных и гравитационных сил, создаваемых быстровращающимися трехлопастными крылатками пропеллерного типа, в двухстадийных смесителях достигается равномерное

смешение компонентов при заданной температуре сначала в горячем, а затем в холодном смесителе [81, с. 31; 82; 83].

Раздельный цикл горячего смешения после достижения заданной температуры и последующего охлаждения смеси в холодном смесителе сокращает время работы двухстадийного смесителя по сравнению с одностадийным.

Композиция в одностадийном смесителе типа «Хеншель» в отличие от двухстадийного типа «Ангер» смешивается во взвешенном состоянии при помощи быстровращающегося «диска» под влиянием центробежных и гравитационных сил. Здесь в меньшей степени проявляется турбулентное движение, что обуславливает более низкую температуру, меньшую степень пластикации и большую сыпучесть материала [79, с. 130]. Это позволяет исключить вторую ступень двухстадийного смесителя (холодный смеситель) и подавать смешиваемую композицию при несколько повышенной температуре непосредственно в загрузочный бункер с мешалкой гранулирующего агрегата. В результате используется теплота нагретой композиции и повышается производительность гранулирующего агрегата или смесителя.

Смесители с дисковым ротором

В смесителях с дисковым ротором материал псевдоожижается быстровращающимися сдвоенными дисками. Принципиальная схема такого смесителя, относящегося к циркуляционному типу, приведена на рис. 93. В цилиндрическом корпусе 1 смесителя смонтирован ротор, состоящий из верхнего 2 и нижнего 3 дисков. Верхний диск 2 — плоский, с прорезями около центра, нижний диск — сплошной и выполнен по форме днища. Через прорези в верхнем диске материал, загруженный в корпус смесителя, может поступать на нижний диск. Вал 4 приводится во вращение от фланцевого электродвигателя через понижающую клиноременную передачу.

Цикл смешения в таких смесителях начинается с момента включения первой наименьшей скорости электродвигателя. При этом засыпанный в корпус смесителя материал начинает постепенно дисками разрыхляться. По окончании этого пускового периода включается вторая скорость электродвигателя, при которой материал в смесителе дисками приводится в псевдоожиженное состояние. Вследствие этого двухступенчатого пуска удастся избежать максимальных пусковых нагрузок на электродвигатель, которые имели бы место, если бы электродвигатель включался сразу на максимальную частоту вращения.

Смесители с дисковым ротором, выпускаемые фирмой Henschell (ФРГ), конструктивно схожи с установками TSEN/KMSO фирмы

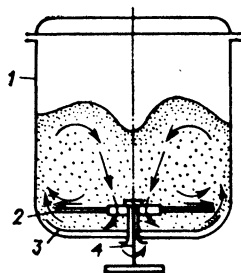


Рис. 93. Дисковый циркуляционный смеситель фирмы Henschell (ФРГ):

1 — цилиндрический корпус; 2 и 3 — верхний и нижний диски; 4 — вал.

Günther Papenmeier (ФРГ). Используются такие смесители для сухого смешения поливинилхлоридных композиций, окрашивания полиэтиленового порошка, увлажнения порошкообразных и зернистых материалов. Для окрашивания термореактивных пресс-порошков смесители этого типа не рекомендуется применять, так как в зазоре между нижним диском и днищем пресс-порошок может уплотняться, в результате чего он может нагреться до температуры, достаточной для необратимых реакций.

Обоснование выбора конструкции смесителя

Выбор конкретной конструкции смесителя следует начинать с изучения особенностей производства, физико-механических свойств смешиваемых компонентов и влияния технологических условий на качество готовой смеси.

В зависимости от особенностей технологии производства можно выбрать смеситель периодического или непрерывного действия. При этом следует учитывать, что в технологическую линию непрерывного производства может быть включен смеситель периодического действия. В этом случае приготовленную в смесителе смесь через определенные промежутки времени выгружают в приемный бункер, из которого она может направляться на дальнейшую переработку непрерывно. Эта схема становится особенно выгодной, когда в состав окрашиваемой смеси входят помимо красящих веществ и другие компоненты, так как точное непрерывное дозирование большого числа компонентов в один смеситель конструктивно трудно осуществить.

После выбора принципа действия смесителя следует изучить физико-механические свойства компонентов смеси и технические требования к смеси. Наиболее существенными свойствами сыпучих материалов, влияющими на конструктивные особенности смесителя, являются: абразивность, гранулометрический состав, прочность гранул, термостойкость, взрывоопасность, слипаемость, текучесть. С учетом этих свойств можно выбрать тот или иной тип смесителя. Если для решения конкретной задачи смешения можно использовать несколько типов смесителей, то окончательный выбор конструкции смесителя должен определить технико-экономический расчет с учетом заданного масштаба производства [80, с. 67—71].

При технико-экономическом сравнении непрерывнодействующих смесителей необходимо учитывать затраты на комплектующие дозаторы. Следует также принимать во внимание, что объемные дозирующие устройства, отличающиеся простотой конструкции, используются весьма ограниченно, например, для дозирования гранулированных красящих концентратов в неокрашенный гранулят полимера. Весовые дозаторы более универсальны, однако они значительно дороже. Ленточные весовые дозаторы с многокомпонентной системой регулирования подачи смеси используются для прямой загрузки экструдеров, выполняя в этом случае функцию преддиспергаторов [25, с. 190].

Аппараты для смешения красящих веществ с полимерами в расплаве

Машины, используемые для окрашивания полимеров в расплаве, можно подразделить на червячные экструдеры (шнек-прессы) и червячные пластосмесители экструзионного типа (кнетер-прессы).

Червячные экструдеры

Червячные, или шнековые, экструдеры используются для производства полуфабрикатов и готовых изделий, для компаундирования и конфекционирования. Полимер загружают в экструдеры в виде гранул или порошка, а на заводах синтеза прямо из реактора в виде расплава. Красящие вещества подаются либо в смеси с полимерами, либо прямым дозированием непосредственно в воронку экструдера. Смесь исходных продуктов должна быть сыпучей и однородной, красящее вещество — сухим, без твердых комков. В червячном экструдере происходит расплавление полимера, смачивание пигментных агломератов, их измельчение и распределение.

Одночервячные экструдеры имеют следующие основные элементы конструкции: привод, опорный узел червяка и цилиндра, включающий редуктор, цилиндр с обогревом и охлаждением, червяк (шнек), формующую головку и загрузочную воронку. В последние годы основные элементы экструзионных машин все чаще выпускают в виде сменных узлов.

После загрузки через воронку материал поступает в зону питания, уплотняется и разогревается. Функцию зоны питания как подающего звена усиливает конструкция с коническим корпусом зоны питания и пазами, сужающимися в направлении подачи. К зоне питания примыкает зона плавления, где полимер переводится в расплав. Далее следует зона дозирования, где происходит дальнейшее нарастание давления и гомогенизация, т. е. полное расплавление оставшихся в полимерном расплаве частиц, измельчение и разрушение агломератов красящих веществ, а также равномерное распределение компонентов поступившей смеси в полимере.

Обычно червяки имеют длинную и короткую зоны сжатия, глубокие выточки в зоне сжатия, необходимые для подачи нерасплавленного материала, и мелкие, обеспечивающие достаточное измельчение и диспергирование в зоне дозирования. Отношение глубины выточек в канале составляет, как правило, от 2 : 1 до 4 : 1, а при использовании патронов с пазами в зоне питания — 1,2 : 1. Длина червяка составляет обычно $20D$ — $25D$, в особых случаях — до $30D$ — $40D$; длина зоны дозирования приблизительно равна половине длины червяка [80, с. 105].

В зависимости от назначения получаемой смеси червяки модифицируют. Например, для измельчения агломератов и полного расплавления частиц полимера на червяке монтируют устройства, усиливающие напряжение сдвига, а для диспергирования компонентов — перемешивающие элементы. Такие элементы могут быть

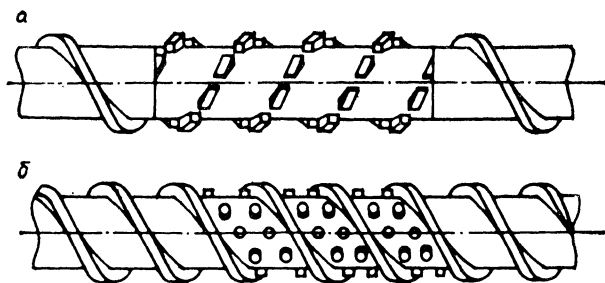


Рис. 94. Перемешивающие элементы:

а — обратная нарезка с рассеченным гребнем; б — зона смешения со штырями на червяке

сменными. На рис. 94 показаны образцы элементов, усиливающих напряжение сдвига. Дроссельное кольцо, например, сдерживает плавление и частично принимает на себя функцию измельчения, пластицирующая насадка — горпед — незаменима при переработке труднодиспергируемого материала. В зазоре между гребнем нарезки и цилиндром на короткое время возникают высокие напряжения сдвига, значения которых определяются шириной зазора, частотой вращения червяка и вязкостью расплава. Благодаря торпеде длина зазора увеличивается, чем продлевается время воздействия напряжения сдвига [25, с. 207].

Элементы, усиливающие напряжение сдвига, целесообразно помещать в конце зоны плавления. Здесь вследствие еще невысокой температуры массы вязкость и напряжение сдвига в зазоре достаточно высоки. В противоположность этому перемешивающие элементы (рис. 95) устанавливают в зоне дозирования или на кончике червяка — вязкость здесь ниже и, следовательно, работа, затрачиваемая на диспергирование, меньше.

Диспергирование компонентов полимерной смеси в одночервячных экструдерах зависит главным образом от характера течения материала в винтовом канале, который определяется степенью смешения или уровнем дросселирования. С увеличением уровня дросселирования диспергирование улучшается, однако одновременно растет и удельное превращение энергии, являющееся мерой напряжения сдвига и времени, необходимого для измельчения частиц. Таким образом, степень диспергирования прямо пропорциональна работе, затрачиваемой на измельчение пигментных агломератов и их распределение. Для качественного окрашивания необходим вполне определенный и весьма значительный расход энергии. В удельный энергообмен входит энергия, затрачиваемая как на дезагрегирование и распределение, так и на повышение температуры за счет рассеяния теплоты. Чем ниже температура массы, тем больше энергии необходимо для измельчения, чем выше температура массы, тем меньше энергии расходуется на распределение.

Двухчервячные экструдеры по характеру вращения червяков подразделяют на машины с односторонним вращением валов (при

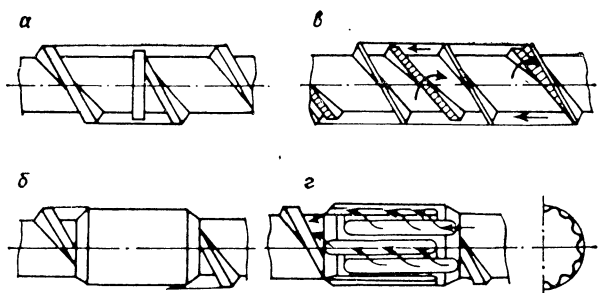


Рис. 95. Элементы, усиливающие напряжение сдвига:

а — дроссельное кольцо; *б* — торпеда; *в* — элемент системы Maillefer; *г* — элемент системы Maddock/Le Roy

этом оба червяка имеют одинаковую нарезку винтовой линии) и противосторонним (направления нарезки винтовых каналов червяков противоположны). По ширине зазора между червяками такие машины классифицируют как плотнозацепляющиеся, зацепляющиеся и незацепляющиеся.

Характерной особенностью двухчервячных экструдеров является то, что процесс поступательного продвижения материала в них не зависит от коэффициента трения о поверхности червяков и цилиндра. Это является, с одной стороны, преимуществом, а с другой стороны, недостатком. Так, для этих машин совершенно необходимо обеспечивать строгую равномерность загрузки перерабатываемого материала, что для некоторых видов пластмасс трудноосуществимо; неравномерность загрузки приводит к пульсации производительности. Кроме того, при чрезмерном заполнении каналов червяка может возникнуть опасность перегрузки машины и особенно ее приводов.

Двухчервячные экструдеры более сложны по конструкции, чем одночервячные, из-за наличия двух взаимозацепляющихся червяков и менее надежны в эксплуатации в связи с небольшим межцентровым расстоянием, ограничивающим установку достаточно надежных упорных подшипников и зубчатых колес. Это приводит к уменьшению частоты вращения червяков и производительности машины. С этим связана также необходимость подвода значительной энергии от внешних нагревателей для расплавления полимера. Переменная толщина стенок цилиндра экструдера является причиной неравномерного распределения температур и возникновения местных перегревов [80, с. 142].

Двухчервячные машины имеют и ряд технологических преимуществ по сравнению с одночервячными, так как позволяют увеличить смешивающую и гомогенизирующую способность, благодаря наличию в винтовых каналах червяков циркуляционных потоков во взаимно перпендикулярных направлениях (поперечных и продольных). Кроме того, зацепляемость червяков вызывает интенсивную деформацию сдвига в зазорах зацепления, перетирающее и

«валковое» воздействия на перерабатываемый материал в зоне сопряжения.

Экструдеры, червяки которых вращаются в одну сторону, обеспечивают лучшее качество смешения вследствие большей разницы относительных скоростей в зоне сопряжения и более высокого тепловыделения, но они имеют меньшую производительность при одинаковых геометрических размерах червяка. Уменьшение производительности объясняется худшими условиями захвата материала в зоне загрузочной воронки, так как один червяк препятствует захвату материала другим. Для исключения этого отрицательного эффекта такие экструдеры нередко выпускают с расположением червяков в вертикальной плоскости.

Эффективность измельчения и распределения ингредиентов в двухчервячных экструдерах определяется прежде всего шириной зоны щелей и межгребневых полостей, образовавшихся вследствие зазора между червяками, и массой полимера, проходящего через щель. Для достижения хорошего смешения в продольном и поперечном направлениях необходимо, чтобы вся масса материала по меньшей мере однократно подверглась воздействию напряжения в зоне щели [84].

Наиболее часто в двухчервячных экструдерах используют зацепляющиеся червяки (рис. 96). При этом практическое применение нашли червяки с различными углами подъема винтовой линии в зонах питания, плавления и дозирования (рис. 96, а), с постоянными размерами винтовых каналов (рис. 96, б), конические с постоянной глубиной канала и переменным шагом нарезки (рис. 96, в), с постоянной глубиной и переменным шагом в зонах питания и плавления (рис. 96, г), со смесительными элементами (рис. 96, д) и с переменной шириной гребня нарезки (рис. 96, е).

Качество окрашивания полимерных материалов на одно- и двухчервячных экструдерах определяют процессы измельчения и распределения красящих ингредиентов и добавок в расплаве. Решающими для достаточного измельчения пигментных агломератов

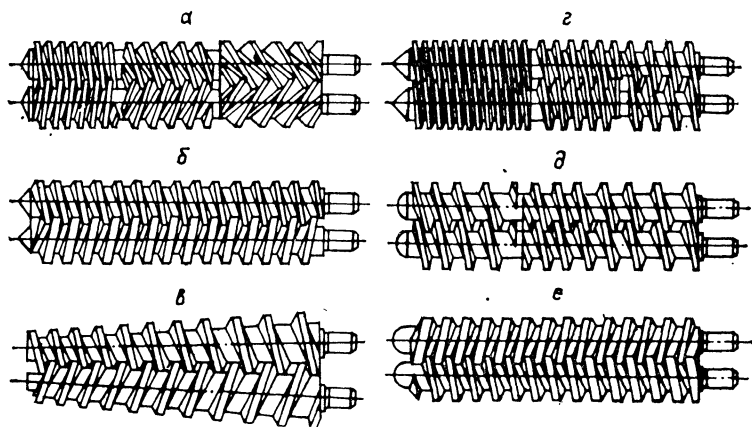


Рис. 96. Варианты зацепления червяков двухчервячных экструдеров

являются напряжения сдвига и время их действия. Распределение компонентов происходит в результате относительного движения расплава. Успех процессов окрашивания на таких экструдерах зависит от конструкции червяков и технологических параметров. Только при правильном расчете конструкции червяков гарантируется высокая производительность при сохранении хорошего качества.

Пластосмесители непрерывного действия экструзионного типа

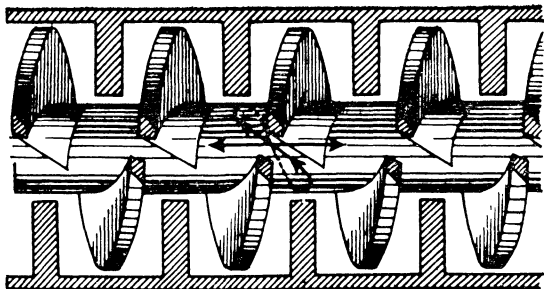
Эти машины подразделяют на червячные осциллирующие смесители ЧОС и «Ко-кнетер», двухчервячные машины с месильными кулачками типа ZSK, двухчервячные смесители типа СН, одночервячные пластосмесители типа «Трансфермикс», дисковые и червячно-дисковые экструдеры и др.

Для усиления пластицирующего и гомогенизирующего действия одно- и двухчервячных экструдеров разработаны и разрабатываются специальные элементы, воздействующие на напряжение сдвига и перемешивание, в форме торпед, кулачков и дроселирующих зазоров. Последовательно и целенаправленно изменяя нормальную выточку червяка, вызывающую отклонение потока массы в сторону усиления напряжения сдвига и перемешивания, конструкторы от червячных экструдеров пришли к червячным пластосмесителям экструзионного типа. Резкого различия между ними не существует, однако пластосмесители отличаются от обычных экструдеров особой геометрией червяков, обеспечивающей контролируемую пластикацию, направленное усиление напряжения сдвига и интенсивное перемешивание материала. Перемешивающие и пластицирующие элементы здесь не дополнительные приспособления, а общие, присущие системе, составные части геометрии червяка.

Универсальные червячные осциллирующие смесители ЧОС и «Ко-кнетер» (фирмы Buss AG, Швейцария) — одночервячные машины, вал которых помимо вращения совершает возвратно-поступательное движение вдоль оси. Витки червяка в определенном порядке прерываются, образуя просветы, в которые входят три ряда зубьев, установленных на внутренней поверхности цилиндра смесителя.

Перемешивание и пластикация в пластосмесителях типа ЧОС и «Ко-кнетер» (рис. 97) происходят в результате взаимодействия лопастей нарезки и месильных зубьев при одновременном вращении и колебании вала. Каждая лопасть нарезки во взаимодействии с соответствующим месильным зубом представляет собой непрерывный пластицирующий смесительный агрегат, действие которого постоянно усиливается в серии таких же последовательно включенных элементарных агрегатов. Объем материала, подвергаемого усилиям сдвига в пространстве каждой пары лопасть — зуб, мал. Интенсивность перемешивания повышается в результате того, что месильные зубья, заходящие в зазоры между лопастями, вызывают относительное смещение частиц продукта в радиальном и осевом

Рис. 97. Конструкция и принцип действия пластосмесителей типа ЧОС и «Ко-кнетер».



направлениях. Таким образом достигается интенсивное усилие сдвига в микрizonaх, определяющее высокое качество диспергирования во всем агрегате, что и обеспечивает хорошее измельчение и распределение красящего вещества [25, с. 276—283].

Универсальные осциллирующие смесители нашли широкое применение в процессах окрашивания полимеров, производства красящих концентратов, а также концентратов, содержащих помимо пигментов стабилизаторы и другие добавки. Они характеризуются высокой производительностью при небольшом удельном расходе энергии, обеспечением достаточно хорошей гомогенизации, пластикации и дегазации перерабатываемых композиций при сравнительно небольшом износе червяков. Существенным преимуществом этих машин перед другими смесителями является быстрая очистка червяка в раскрывающемся корпусе.

Для приготовления концентратов пигментов используются универсальные осциллирующие смесители ЧОС типа Р (отечественные) или серии PR фирмы Buss AG (Швейцария) шести типоразмеров с производительностью от 15 до 5600 кг/ч.

Планетарные экструдеры — это смесители непрерывного действия, узел пластикации которых имеет вид планетарных валков (рис. 98). Машины имеют три зоны: питания, пластикации и перемешивания. Узел пластикации и смешения состоит из центрального вала и, в зависимости от типоразмера, 6—12 планетарных валков, входящих в зацепление с центральным валом и внутренней нарезкой цилиндра. Центральный вал имеет привод, а планетарные валки свободно вращаются между цилиндром и центральным валом. Они не имеют подшипниковых опор и во время работы агрегата плавают в массе полимера. Каждый из планетарных валков представляет своего рода винтовой насос, поскольку его нарезка находится в зацеплении с центральным валом и внутренней выточкой цилиндра. Перерабатываемая смесь, попадая на питающий шнек, поступает в систему в осевом направлении, проходит основную зону и в многочисленных зазорах нарезки развальцовывается в тонкую пленку.

В результате вальцевания в тонком слое в многочисленных зазорах нарезки полимер пластицируется за очень короткое время, после чего подвергается перемешиванию и интенсивному смешению, в ходе которого и происходит измельчение и распределение

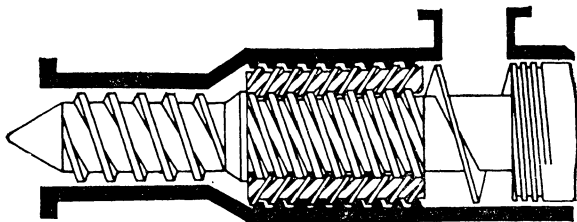


Рис. 98. Конструкция планетарного смесителя.

пигментных добавок. Пластицированный и гомогенно окрашенный материал захватывается затем коротким экструдером и выдавливается через гранулирующую головку. В зоне экструдера возможна дегазация.

Одночервячные пластосмесители типа «Трансфермикс» — агрегаты, в которых нарезку имеет как червяк, так и корпус. Глубина выточки вала и противолежащей нарезки корпуса изменяется от минимального значения до максимального (рис. 99). Направление нарезки корпуса противоположно направлению выточки вала. Поверхности червяка и корпуса конические, с уменьшающимися в направлении экструзии диаметрами. Глубина захода резьбы червяка и корпуса постоянно изменяется по длине машины, но сумма сечений ходов резьбы червяка и корпуса остается при этом постоянной. По всей длине машины такое увеличение и уменьшение глубины выточки может периодически повторяться.

Материал с добавками находится в углублениях резьбы червяка и корпуса одновременно. Вектор его течения имеет составляющую в направлении оси и перпендикулярно ей. Изменяющаяся глубина резьбы вызывает послойное перемещение материала из выточки червяка в выточку корпуса и наоборот. Такому перемещению подвержена вся масса полимера, так как глубина резьбы в определенных точках «сходит на нет», т. е. в этих местах не может оставаться ни одной частицы. Материал, помимо обычного в экструдерах поступательного движения, перемещается перпендикулярно оси машины, чем достигается характерное движение материала и перемешивающее действие пластосмесителя «Трансфермикс».

Изготавливаются пластосмесители типа «Трансфермикс» фирмами Vickers Ltd., Sterling Extruder Corp. и Adamson United Co. (США). Используются они для различных процессов, в том числе для интенсификации переработки тестообразных смесей и паст, а

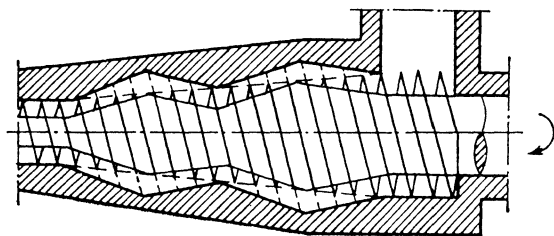


Рис. 99. Схема одночервячного пластосмесителя типа «Трансфермикс».

также для производства концентратов пигментов на основе термопластов (полиолефины, ударопрочный полистирол) с высоким содержанием пигмента (до 50 %). Для получения концентратов фирма Sterling Extruder Corp. рекомендует модель Е различных типоразмеров с производительностью от 45 до 5500 кг/ч [25, с. 276—283]. Существует отечественная конструкция подобного аппарата, называемого двухроторным модификатором [а.с. СССР 148225]. Его также рекомендуют использовать для процессов окрашивания полимеров.

Двухчервячные машины с месильными кулачками типа ZSK имеют плотнозацепляющийся червячный профиль с односторонним вращением червяков, рассчитанный на самоочистку, и элементы, усиливающие перемешивание, в форме месильных кулачков. Изготавливает эти пластосмесители фирма Werner Pfleiderer (ФРГ) в двух исполнениях: с трех- и двухзаходной выточкой червяков.

Наиболее характерной особенностью пластосмесителей типа ZSK является плотное сопряжение червяков, когда соприкасающиеся боковые поверхности паза нарезки одного червяка и входящего гребня противоположного червяка имеют ничтожно малый зазор, чем обеспечивается эффект самоочистки. Плотное сопряжение предупреждает образование «мертвых зон» и обеспечивает постоянную принудительную и двухстороннюю самоочистку червяков. Такая возможность самоочистки имеет особо важное значение при окрашивании полимеров, так как при переходе с цвета на цвет, за исключением особо ответственных случаев, нет необходимости демонтировать и прочищать червяки и корпус.

Червяки и корпус пластосмесителя смонтированы по принципу унифицированных узлов. Червяк состоит из сквозного вала, на который насаживаются различной высоты и длины секции, состоящие из блоков месильных кулачков. Принцип действия месильных кулачков в трехзаходном исполнении иллюстрирует рис. 100.

Месильными кулачками перерабатываемый материал под действием сдвиговых напряжений между червяками, кулачками и стенкой корпуса подвергается интенсивному смешению, гомогенизации и пластикации. Месильные кулачки используются и для создания дополнительных полей сдвига в расплаве, необходимых для измельчения пигментных агломератов. Ступенчатое расположение кулачков в форме винтовой лестницы обеспечивает постоянное

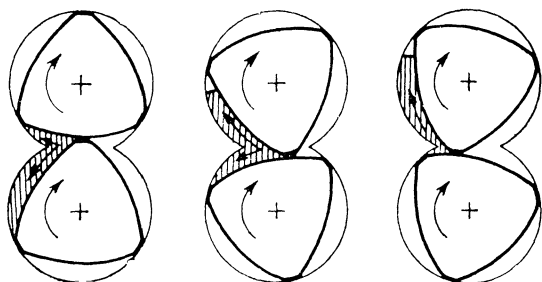


Рис. 100. Расположение месильных кулачков в поперечном сечении двухчервячных пластосмесителей типа ZSK.

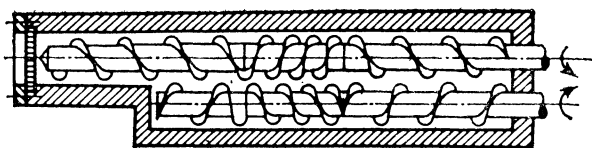


Рис. 101. Схема двухчервячного пластосмесителя фирмы Welding Engineers (США).

дробление и изменение направления потока продукта и ведет к повышению эффективности смешения в продольном и поперечном направлениях. В зависимости от сложности процессов измельчения и распределения число и форму кулачков можно изменять. Секции корпуса с отверстиями для дегазации или загрузки расплавов, твердых продуктов, паст или жидкостей можно устанавливать в любой части машины.

Выпускается семь различных типоразмеров машин ZSK с производительностью от 5 до 15 000 кг/ч. Для приготовления выпускных форм и окрашивания полимеров используются машины с производительностью до 7 т/ч [25, с. 276—283].

Двухчервячные пластосмесители. Отечественные пластосмесители СН имеют корпус с двумя параллельно расположенными червяками с взаимно зацепляющимися витками, вращающимися в одном направлении. Червяки состоят из наборных втулок, насаженных на валы смесителя, с различными нагнетательными и тормозящими витками. Основные технические данные смесителей СН приведены ниже:

Тип смесителя	СН-100	СН-200	СН-300	СН-400
Диаметр червяка, мм	100	200	300	400
Частота вращения червяков, об/мин	30—200	30—150	30—100	30—60
Производительность, кг/ч	50—185	200—1500	5000—8000	10000—15000

В двухчервячных смесителях фирмы Welding Engineers (США) оба червяка с незацепляющимися витками длиной от 10 до 70 диаметров вращаются навстречу друг другу. Один из них, главный, проходит от загрузочной зоны до экструзионной головки (рис. 101), другой, вспомогательный, короткий червяк — до зоны выдавливания. Этим исключается осевое противодействие, создаваемое экструзионной головкой на короткий червяк. Смесители изготавливают пяти типоразмеров с различной мощностью привода и производительностью от 50 до 1800 кг/ч.

В дисковых и червячно-дисковых экструдерах конструкции УкрНИИпластмаш весьма интенсивное смешение, гомогенизация и пластикация полимерных композиций достигается благодаря радиальному и поперечному движению перерабатываемого полимера в зазоре между быстровращающимся диском и неподвижной торцевой стенкой корпуса под действием эффекта Вайссенберга, обуславливающего центростремительное движение от периферии к центру [85].

Эффект нормальных напряжений возрастает по мере приближения к центру ротора вследствие увеличения кривизны растянутых слоев полимеров и уменьшается с увеличением диаметра ротора, особенно на его периферии. Поэтому дисковые экструдеры применяют в сопряжении с загрузочными и экструдирующими устройствами, что обеспечивает высокую производительность при изготовлении изделий.

Обоснование выбора конструкции пластосмесителя

Наиболее совершенными и эффективными в крупнотоннажном масштабе для окрашивания полимеров и производства концентратов красителей, пигментов и стабилизаторов являются червячно-осциллирующие смесители, а также червячные машины с мощными кулачками, в которых удачно сочетаются процессы интенсивного и экстенсивного смешения. Для обеспечения равномерного нагревания и охлаждения различных зон корпусов и червяков пластосмесители оборудуются соответствующей термостатирующей и автоматически регулирующей аппаратурой.

Из смесителей периодического действия для предварительного сухого смешения композиций наиболее эффективны двухстадийные турбоскоростные смесители типа «Ангер» или одностадийные типа «Хеншель». Приготовленные композиции в зависимости от технологических требований могут подаваться в основную или дополнительную загрузочную воронку в промежуточные зоны пластосмесителей. Этим уменьшается износ цилиндров и червяков, понижается потребляемая мощность привода, что обуславливает возможность повышения содержания наполнителей. Жидкие компоненты можно подавать насосами в различные зоны машины.

В связи с повышением крупнотоннажности пластосмесителей периодического и непрерывного действия значительно возросли требования к эффективной работе всего комплектующего оборудования: объемных и весовых дозаторов, насосов, шнековых и ленточных транспортеров, питателей, силосных и бункерных устройств, пневмотранспорта, пультов и шкафов управления, приборов и сигнализации, работающей в автоматическом режиме. Все это необходимо учитывать при проектировании новых производств.

Оборудование для измельчения выпускных форм пигментов

Производящиеся в порошкообразной форме, а также в виде крошки или крупки выпускные формы получают, как было показано выше, либо путем измельчения отвержденного плава предварительно гомогенизированных в расплаве полимера пигментов и красителей, либо путем сушки в распылительной сушилке тщательно перемешанной пигментной пасты.

Для правильного выбора оборудования и оптимального способа измельчения необходимо прежде всего определить, к какой группе материалов относится полимерная основа измельчаемой выпускной

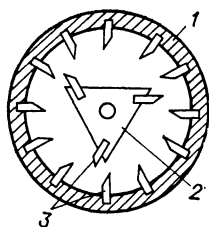


Рис. 102. Ударно-центробежная «ножевая» мельница:
1 — корпус; 2 — ротор; 3 — ножи.

формы: хрупкоупруголомкой, хрупкоупругопрочной, вязкоупругой или эластичноупругой. Удельные затраты энергии на измельчение увеличиваются от первой группы к последней.

Для дробления отвержденного плава (грубый помол) чаще всего применяют валковые и молотковые дробилки, а для тонкого измельчения — ударно-центробежные, шаровые и иногда струйные мельницы со встречным потоком струй. Преимущественное применение при всех способах измельчения без охлаждения, с охлаждением потоком инертного газа и криогенном находят ударно-центробежные дробилки и мельницы всех типов [86, 87]: молотковые, с жесткозакрепленными рабочими телами (бильные), дезинтеграторы и др. В таких машинах ударные тела и зубчатая броня имеют режущие кромки (рис. 102). При измельчении на них вязкоупругих полимеров получают материал с крупностью частиц 0,3—2 мм.

Ударно-центробежные молотковые дробилки и мельницы. В них вращающиеся рабочие тела (молотки, била) ударом дробят кусковой материал. Наличие разгрузочной решетки приводит к многократному воздействию ударных тел на дробильный материал и обеспечивает получение продуктов с заданной максимальной крупностью. В корпусе 1 молотковой дробилки (рис. 103) вращается ротор 2, на котором шарнирно закреплены свободнокачающиеся рабочие тела — молотки 6; при таком закреплении удар молотков по куску материала гасится силой инерции молотка, не передаваясь на вал и подшипники. Молоток при ударе отклоняется, что исключает поломку дробилки при попадании в нее крупных твердых кусков. Корпус покрыт внутри броневыми зубчатыми плитами 3 и торцовой броней 4. Материал дробится частично ударом молотка 6, частично ударом о броню.

Молотковые мельницы по конструкции аналогичны молотковым дробилкам (рис. 104). Отличие состоит только в большей окружной скорости молотков: у дробилок она составляет 40—50 м/с, у мельниц — 80—120 м/с [88]. По конструктивному признаку ударно-центробежные мельницы подразделяют на молотковые, дезинтеграторы и дисмембраторы. Они могут работать в открытом, т. е. с разгрузкой материала через решетку или сетку, и замкнутом, т. е. с сепаратором, циклах. Сепаратор может быть выносным, встроенным в корпус мельницы или сблокированным с ротором мельницы (см. рис. 104). Производительность ударно-центробежных дробилок и мельниц, а также удельный расход электроэнергии на измельчение могут изменяться в широких пределах в зависимости от вида полимерного материала.

Валковые дробилки дробят материал между двумя вращающимися один навстречу другому валками, имеющими гладкую, рифленую, ребристую или зубчатую поверхность. Степень дробления

зависит от вида валков и свойств материала. В дробилках с гладкой поверхностью валков (рис. 105) дробление осуществляется в результате раздавливания и, в меньшей мере, истирания. В дробилках с рифленой и ребристой поверхностью валков сочетается раздавливание и раскалывание материала. В зубчатых дробилках происходит дробление раскалыванием, ударом, разрывом и истиранием материала. По сравнению с молотковыми дробилками валковые дают более однородный по крупности продукт, образуют меньше пыли, но более сложны в эксплуатации. Зубчатые валковые дробилки иногда используют в качестве питателей ударно-центробежных мельниц [88].

Шаровые мельницы. К шаровым относятся барабанные, вибрационные и другие типы мельниц, в которых рабочими телами являются свободно движущиеся шары, мелющие тела иной формы (цилиндры, многогранники) или куски самого измельчаемого материала (так называемые барабанные «бесшаровые» мельницы). Их применяют для измельчения хрупких материалов, когда допустимая температура и давление шаров не вызывают агрегирования или слипания частиц. Вследствие недостатков, присущих таким мельницам (трудность очистки, низкая объемная производительность, шум), они находят ограниченное применение.

Криогенное измельчение. Учитывая взрывоопасность пыли многих полимерных материалов, при криогенном способе тонкого измельчения в качестве хладоагента преимущественно используют жидкий азот. На рис. 106 приведена схема установки для криогенного измельчения [88]. Жидкий азот из tanks 1 через регулятор расхода 2 и дросселирующее устройство поступает в теплообмен-

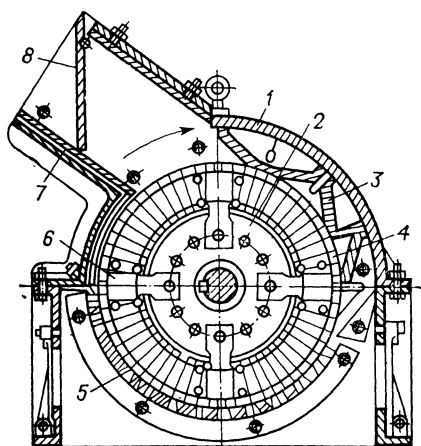


Рис. 103. Молотковая дробилка:

1 — корпус; 2 — ротор; 3 — броневая плита; 4 — торцовая броня; 5 — решетка; 6 — молоток; 7 — приемная воронка; 8 — заслонка.

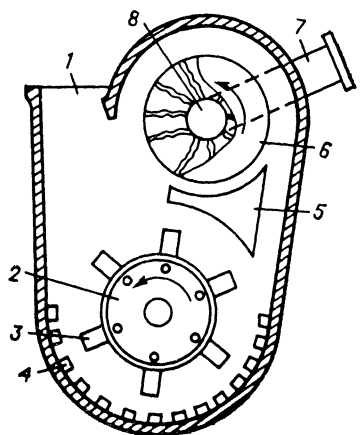


Рис. 104. Молотковая мельница, заблокированная с сепаратором:

1 — загрузочная воронка; 2 — диск ротора; 3 — молотки (била); 4 — броневые плиты; 5 — отражатель; 6 — сепаратор; 7, 8 — патрубки для отвода пылевоздушной смеси из сепаратора.

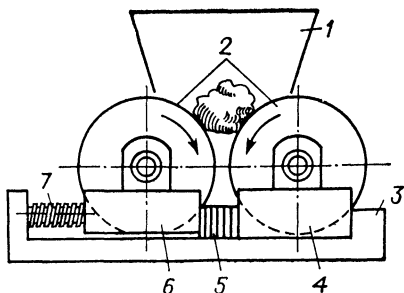


Рис. 105. Двухвалковая дробилка:

1 — загрузочная воронка; 2 — валки; 3 — станина; 4, 6 — подшипники; 5 — прокладка; 7 — пружина.

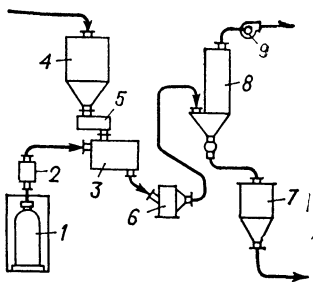


Рис. 106. Установка для криогенного измельчения полимерных материалов:

1 — танк с жидким азотом; 2 — регулятор расхода жидкого азота; 3 — теплообменник; 4, 7 — бункеры; 5 — дозатор; 6 — ударно-центробежная мельница; 8 — рукавный фильтр; 9 — вентилятор.

ник 3, в который дозатором 5 непрерывно подается полимерная композиция. Охлажденная смесь вместе с низкотемпературным потоком газообразного азота поступает в ударно-центробежную мельницу 6 с тепловой изоляцией. В мельнице с помощью вентилятора 9 поддерживается небольшое разрежение. Из мельницы измельченный материал выносится потоком азота и улавливается в рукавном фильтре 8. Тонкость измельчения регулируют скоростью подачи материала и азота, а также частотой вращения ротора. Длительность пребывания материала в мельнице влияет не только на тонкость измельчения, но и на его свойства.

Оборудование для получения выпускных форм пигментов методом разделения фаз

Сушка тщательно гомогенизированной пастообразной выпускной формы в *распылительных сушилках* (рис. 107) практически не отличается от сушки водных пигментных паст. В качестве сушильного агента используется рециркулирующий инертный газ, из потока которого конденсируется растворитель.

Конструктивно распылительные сушилки можно разделить на две группы: со сбором большей части готового продукта с днища камеры гребковой мешалкой (рис. 107, а) и с выносом всего продукта из камеры потоком сушильного агента (рис. 107, б). Во из-

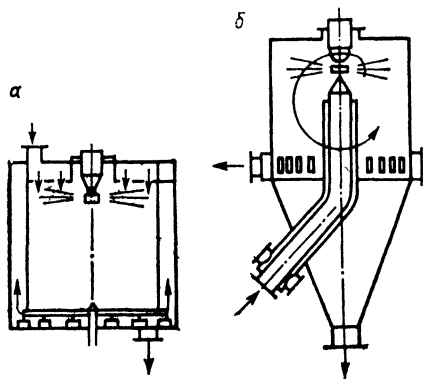


Рис. 107. Распылительные сушилки с плоским дном и разгрузкой материала гребковой мешалкой (а) и с коническим дном и выносом материала потоком сушильного агента (б),

бежание столкновения невысохших капель, что привело бы к укрупнению частиц и резкому замедлению скорости сушки, камеры распылительных сушилок делают больших размеров. При таком способе получения выпускных форм необходимо двухступенчатое или трехступенчатое пылеулавливание. Увеличение производительности распылительных сушилок достигается главным образом повышением скорости движения и кратности рециркуляции сушильного агента.

Глава 6

МЕТОДЫ ОКРАШИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ОКРАШИВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА

Окрашивание полимера в процессе его синтеза по существу является совмещением двух процессов: синтеза и окрашивания. Этот способ используют при окрашивании немногих полимеров — полиметилметакрилата, полистирола, а также волокнообразующих полимеров, таких, как полиэтилентерефталат и полиамид.

Пигменты, применяемые в этом процессе, должны удовлетворять следующим требованиям: 1) высокая дисперсность — размер частиц не должен превышать 4 мкм; 2) отсутствие примесей, которые могли бы влиять на скорость полимеризации; 3) отсутствие влияния на реологические свойства полимеризационной системы (вязкость, режим течения); 4) химическая стойкость; 5) повышенная термостойкость — стойкость в температурном режиме синтеза и дальнейшей переработки; в производственной практике за меру термостойкости принимают время, в течение которого пигмент может находиться в условиях синтеза полимера без изменения цвета при визуальной оценке сформованного изделия или вытянутой нити.

Окрашивание в процессе синтеза включает следующие технологические операции: 1) приготовление пигментного препарата путем диспергирования пигмента с одним из жидких мономеров; 2) введение пигментного препарата в аппарат для синтеза; 3) полимеризация или поликонденсация; 4) выгрузка окрашенного полимера.

Пигментный препарат обычно готовят на размольном или смесительном оборудовании, загружая пигмент, мономер, ПАВ или загустители мономера. Готовый пигментный препарат вводят в полимеризационный аппарат, причем введение возможно на разных стадиях синтеза. После проведения полимеризации (или поликонденсации) окрашенный полимер направляют на дальнейшую переработку. Важным этапом процесса является стабилизация пигментного препарата, представляющего собой суспензию или пасту. Стабилизация осуществляется путем введения ПАВ или повышения вязкости мономера с помощью добавок полимеров или специальных загустителей.

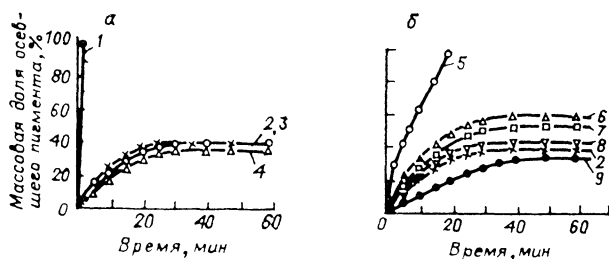


Рис. 108. Кривые оседания фталоцианинового пигмента в мономерах (а) и их смесях (б): 1 — ЭГА; 2 — БМА; 3 — ММА; 4 — БА; 5 — БМА + 5% ГМА; 6 — БМА + 50% ХЭМА; 7 — БМА + 50% МЭГ; 8 — БМА + 5% ДМАЭМА, 9 — БМА + 5% МАК.

Стабильность пигмента в процессе полимеризации тесно связана с характером взаимодействия пигмента с мономером и полимером. В работе [89] изучалась седиментация фталоцианинового и красного железookисного пигментов в среде акриловых полимеров. Для выявления характера связей, возникающих между пигментом и мономером, авторы использовали мономеры с различными функциональными группами: эпоксидными, гидроксильными, аминными. Для этого в качестве мономеров применяли метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА), 2-этилгексилакрилат (ЭГА), глицидилметакрилат (ГМА), хлорэтилметакрилат (ХЭМА), диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМА), монометакриловый эфир этиленгликоля (МЭГ) и метакриловую кислоту (МАК). Как видно из рис. 108, а, агрегативная устойчивость дисперсий фталоцианинового пигмента в акрилатах и метакрилатах с короткими алкильными радикалами различается незначительно: ММА, БМА, БА (кривые 2, 3, 4), тогда как в случае ЭГА (кривая 1) она существенно снижается, что связано, вероятно, с уменьшением адсорбционного взаимодействия по мере увеличения длины углеводородного радикала.

Для повышения агрегативной устойчивости фталоцианинового пигмента в БМА вводили добавки мономеров, содержащих функциональные группы: ГМА, ХЭМА, ДМАЭМА, МЭГ, МАК (рис. 108, б). Было показано, что лишь добавка МАК несколько повышает агрегативную устойчивость пигмента в мономере (кривая 9). Аналогичные исследования, проведенные на красном железookисном пигменте (рис. 109), показали, что необходимая агрегативная устойчивость пигмента в ММА обеспечивается добавками полимеров БМА (содержит COOH -группы) или МЭГ (содержит OH -группы).

Взаимодействие пигмента с инициаторами полимеризации может привести как к замедлению процесса, так и к разрушению пигмента с потерей им крася-

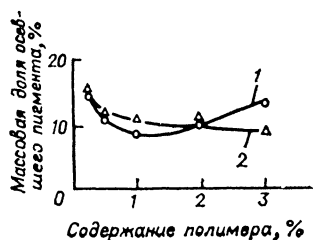


Рис. 109. Зависимость агрегативной устойчивости красного железookисного пигмента в ММА от содержания добавок полимеров БМА (1) и МЭГ (2).

ших свойств. Степень ингибирования полимеризации пигментом выражают через коэффициент замедления, который дает возможность определить необходимое количество инициатора [90, с. 220].

Ниже рассмотрены примеры окрашивания некоторых полимеров в процессе синтеза.

Полиметилметакрилат и полистирол

Для окрашивания полиметилметакрилата в процессе синтеза неорганическими пигментами в шаровой мельнице диспергируют пигменты с 5 %-ным раствором полиметилметакрилата в растворе мономера [91], 5 % полимера вводят в раствор мономера для повышения его вязкости с целью предотвращения седиментации пигментов. Диспергирование продолжается в течение 25—30 ч при соотношении пигмент : раствор полимера 1 : 4. Полимеризацию проводят блочным методом в формах, погруженных в водяные ванны, при 20 °С в течение 10—12 ч в присутствии инициатора — дициклогексилпероксидкарбоната. В зависимости от содержания пигментов получают непрозрачные или полупрозрачные полимеры с равномерным распределением пигментов по объему. Физико-механические характеристики окрашенного полиметилметакрилата не ниже, чем у неокрашенного.

При окрашивании суспензионного полиметилметакрилата пигментный препарат готовят, используя неионогенные ПАВ [92]. Это предотвращает оседание пигментов в процессе синтеза и позволяет получать хорошее качество окраски полимера. Иногда для приготовления пигментного препарата используют дибутилфталат, который вместе с пигментом (не менее 70 % пигмента в смеси) загружают в шаровую мельницу и размалывают в течение 24 ч [90, с. 237]. Образовавшуюся пасту вводят в аппарат для синтеза. Наиболее эффективное диспергирование пигмента достигается при изготовлении пигментного препарата на вальцах с применением порошка полимера в количестве не менее 30 % или на каландрах.

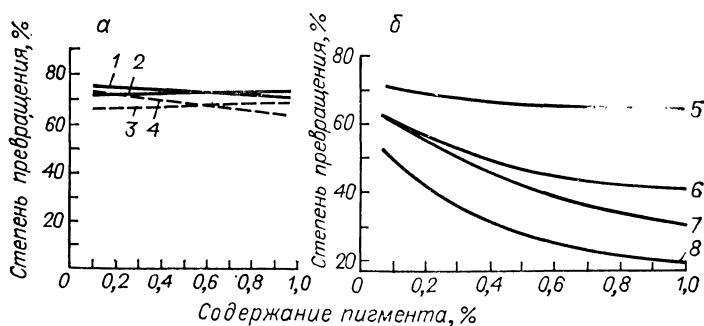


Рис. 110. Влияние неорганических (а) и органических (б) пигментов на степень превращения стирола в полистирол:

1 — крон красный молибдатный; 2 — кобальт фиолетовый темный; 3 — кадмий оранжевый; 4 — мидори; 5 — бордо периленовый; 6 — синий антрахиноновый, 7 — фталоцианиновый голубой 4БЗУ; 8 — фталоцианиновый голубой 2ЗУ.

Введение такого препарата в мономер повышает вязкость системы и, следовательно, предотвращает оседание пигмента.

Пигменты по-разному могут влиять на скорость полимеризации. Так, при окрашивании полистирола в процессе синтеза введение неорганических пигментов практически не сказывается на скорости полимеризации (рис. 110, а) тогда как органические пигменты снижают скорость полимеризации, причем наибольшее снижение скорости вызывает введение фталоцианинового голубого (рис. 110, б).

Возможные составы смесей пигментов для окрашивания полиметилметакрилата и полистирола приведены в табл. 14.

ТАБЛИЦА 14. Состав смесей пигментов для окрашивания полиметилметакрилата и полистирола

Пигменты	Соотношение пигментов	Цвет стеклопластика	Свето- и атмосферостойкость
Фталоцианиновый голубой	1 : 1	Зеленый	Хорошая
Желтый антрахиноновый	4 : 1	Сиреневый	»
Розовый Ж			
Фталоцианиновый голубой	2 : 1	»	»
	1 : 1	Фиолетовый	»
Ярко-оранжевый антрахиноновый К	2 : 1	Фиолетовый	Отличная
Фталоцианиновый голубой	1 : 1	Сиреневый	Хорошая
	1 : 2	Сине-сиреневый	»
Розовый Ж	2 : 1	Красно-оранжевый	Отличная
Желтый светопрочный З			
Желтый антрахиноновый	2 : 1	Салатный	Удовлетворительная
Фталоцианиновый голубой			
Желтый светопрочный	0,23 : 0,23 : 1,0 : 1,8	Защитный	Плохая
Ярко-зеленый антрахиноновый			
Диоксид титана			
Коричневый антрахиноновый	1,7 : 0,64	»	»
Желтый 123			
Коричневый антрахиноновый	0,8 : 0,24 : 0,54	»	»
Ярко-зеленый антрахиноновый Ж			
Диоксид титана			
Желтый антрахиноновый			

Полиэфирное волокно

При окрашивании полиэфирного волокна пигмент можно вводить на разных стадиях синтеза: 1) перед началом переэтерификации (после расплавления диметилтерефталата) одновременно с

катализатором; 2) в конце переэтерификации перед передавливанием реакционной массы в автоклав для конденсации; 3) на стадии поликонденсации. Во всех трех случаях пигмент вводят в виде специальной суспензии, приготовленной в шаровой мельнице на основе этиленгликоля с добавлением 1—2 % алкилнафталинсульфата. В первых двух случаях достигается хорошее перемешивание суспензии благодаря высокой турбулентности при передавливании и перекачивании реакционной массы в автоклав для конденсации. Однако после окончания технологического процесса требуется зачистка двух автоклавов. В третьем случае при переходе на другой цвет необходимо зачищать лишь один автоклав, однако при подаче дисперсии пигмента с этиленгликолем на поликонденсацию последний оказывается в избытке и возможно протекание процесса, обратного поликонденсации (гликолиза). Кроме того, часто не обеспечивается достаточно быстрое и равномерное распределение пигмента в реакционной массе.

При окрашивании полиэфирного волокна в процессе синтеза большое значение имеет рН водной вытяжки применяемого пигмента. Так, при использовании технического углерода марки ДГ-100 с низким значением рН (3—4) наблюдали нарушение процесса — образование диэтиленгликоля [93]. Во избежание этого рекомендуется применять технический углерод с более высоким рН, например марки ПМ-75.

Полиамидное волокно

Введение пигмента можно проводить в начальной стадии синтеза при полиамидировании или в конце процесса на стадии парожеторного распыления полиамида и удаления низкомолекулярных соединений. На стадии полиамидирования окрашивание осуществляется в автоклаве. Дисперсию пигмента готовят путем измельчения пигмента с водой и капролактамом на шаровой мельнице. Ниже приведен возможный состав (в %) суспензий для окрашивания поликапроамида в черный (I) и коричневый (II) цвет капролактама на стадии полиамидирования, а также в табачный (III) и коричневый (IV) цвет на стадии парожеторного распыления и удаления низкомолекулярных веществ [94, с. 99]:

	I	II	III	IV
Технический углерод	9,10	3,12	0,6	0,8
Капрозолъ коричневый К	—	2,18	3,2	1,6
Капрозолъ алый С	—	—	—	1,6
Капролактама	60,5	62,0	65,6	70,0
Аммиак	0,2	0,2	—	—
Лейканол	—	—	0,4	0,4
Вода	30,2	32,5	30,2	25,6

Пигменты диспергируют в смеси капролактама с водой, в качестве стабилизаторов применяют лейканол и аммиак. Известно также применение гексаметафосфата натрия и поливинилового спирта [94, с. 103], натриевой соли динафтилметандисульфокислоты и ее производных [пат. ЧССР 144660], полистиролсульфокислоты

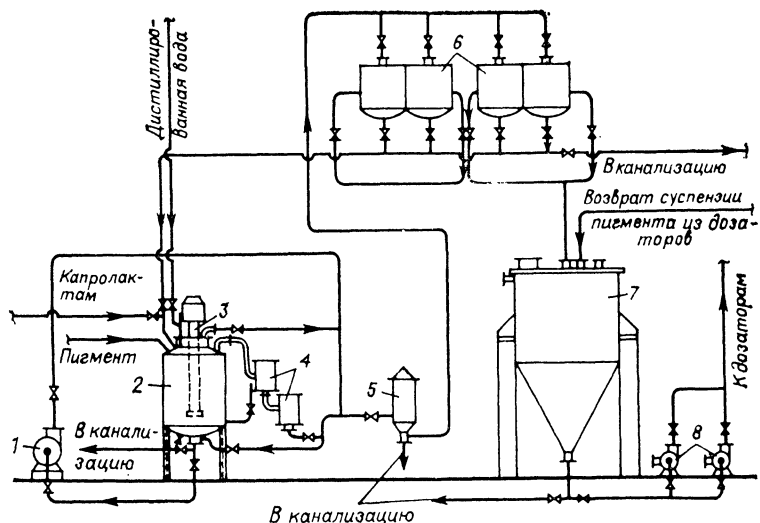


Рис. 111. Технологическая схема приготовления суспензии пигментов:

1, 8 — насосы; 2 — бак-диспергатор; 3 — насос высокого давления; 4 — камера гидродинамического диспергирования; 5 — фильтр; 6 — отстойники; 7 — сборник.

[япон. пат. 48—43366]. Иногда для более эффективного диспергирования пигментов с целью повышения вязкости системы вводят загустители [а. с. СССР 518542].

На рис. 111 показана одна из возможных схем приготовления суспензий пигментов (например, кадмиевых, фталоцианиновых и технического углерода) [94, с. 105]. Суспензию готовят следующим образом. В бак-диспергатор 2 дозируется вода, капролактан и стабилизатор. Затем включается погружной насос 3, который посредством циркуляции перемешивает компоненты в течение 5 мин. При дальнейшем перемешивании в течение 10 мин загружается пигмент, после чего циркуляция осуществляется через камеру 4 гидродинамического диспергирования в течение 5—6 ч. В том случае, когда для стабилизации суспензии применяется аммиачная вода, последнюю заливают в бак-диспергатор за 15 мин до конца процесса. Приготовленная суспензия через фильтр 5 перекачивается в сборник 7, откуда насосом 8 подается в дозаторы для введения в капролактан перед полиамидированием. В некоторых случаях суспензию отстаивают 48 ч в отстойниках 6, после чего переводят в сборник 7.

Частным случаем окрашивания поликапролактама в процессе синтеза является матирование волокна, поскольку в качестве матирующей добавки в производстве капрона применяют диоксид титана. Эффект матирования достигается за счет резкого различия коэффициентов преломления пигмента и поликапроамида. Матирование чаще всего проводят в процессе полиамидирования. Суспензия диоксида титана имеет следующий состав (в %):

Диоксид титана	6	Капролактан	31,3
Гексаметафосфат натрия	0,1	Вода дистиллированная	62,6

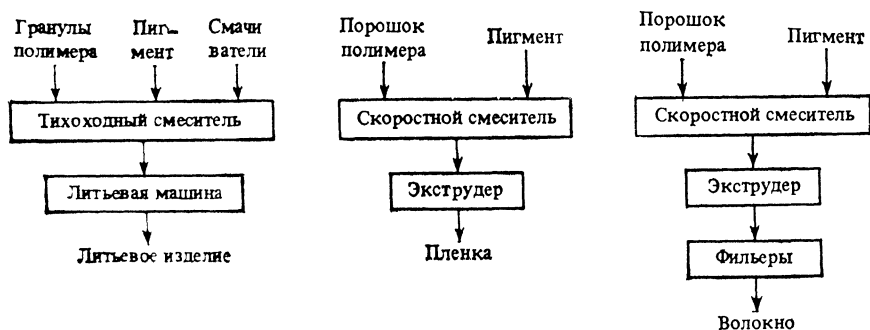
Гексаметафосфат натрия служит стабилизатором суспензии, его вводят в виде 10 %-ного водного раствора. Матирующую суспензию готовят в две стадии: сначала маточную смесь, а затем рабочую смесь.

Окрашивание в процессе синтеза может вызвать изменение структуры и свойств поликапролактама. Так, в случае анионной полимеризации капролактама введение в процессе полимеризации 0,005—0,1 % фталоцианинового голубого и 0,005—0,030 % капрозола С позволяет заметно улучшить физико-механические свойства полимеров [95]. Это связано, по-видимому, с тем, что пигмент в данном случае играет роль зародыша структурообразования при кристаллизации поликапроамида, изменяются размеры структурных элементов окрашенного полимера по сравнению с неокрашенным: диаметр сферолитов в неокрашенном полимере 30—35 мкм, в окрашенном — 15 мкм. Улучшение механических свойств наблюдали также при введении диоксида титана и технического углерода [96, 97].

Интересный способ получения окрашенного полиамида предложен в работе [98]. Полимеризацию капролактама проводили в присутствии исходных продуктов для синтеза фталоцианиновых пигментов, которые являются катализаторами получения полиамида. В результате протекающих одновременно процессов синтеза пигмента и полимера получается окрашенный полимер.

СУХОЕ ОКРАШИВАНИЕ

При сухом окрашивании перед переработкой полимерного материала в изделие либо опудривают гранулы полимера пигментами, либо порошок полимера смешивают с пигментом. Ниже приведены три варианта схем технологического процесса сухого окрашивания:



Гранулированные полимеры

Сухое окрашивание гранул («опудривание») осуществляют в тихоходных смесителях, например, барабанного типа, причем загружают его на $\frac{1}{2}$ объема. Сначала гранулы смешивают со вспомогательным веществом, способствующим адгезии, которого берут не более 0,05—0,2 % от массы гранул; при этом барабан вращает-

ся в течение 10 мин с частотой 35—40 об/мин. Затем в смеситель вводят пигмент (или смесь пигментов) в необходимом количестве и перемешивают 20—30 мин. Для опудривания гранул в ряде случаев применяют не пигменты, а пигментные пасты, являющиеся выпускными формами пигментов. Опудренный в барабане полимер поступает на переработку. Окрашенный материал может перерабатываться в экструдерах или на литьевых машинах с мундштуками, снабженными специальными приспособлениями для равномерного распределения пигмента в расплаве полимера. Смесительное устройство обычно состоит из решетки со сферической камерой, которая имеет входное и выходное отверстия. Решетка выполняется в виде двух полусфер, вставляемых в мундштук литьевой машины. Эффект смешения зависит от соотношения диаметров входного и выходного отверстий. Наиболее эффективное смешение достигается при диаметре входного отверстия 0,8—1,0 мм и выходного отверстия 1,0—1,6 мм. Иногда для повышения эффективности смешения в канал мундштука вставляют две сферические решетки на расстоянии 15 мм друг от друга. Смесительные устройства удобны тем, что в случае необходимости их можно использовать на любых литьевых машинах без каких-либо изменений мундштука, обогревающего цилиндра и других частей машины.

Для обеспечения лучшего распределения пигмента на гранулах полимера пигмент рекомендуется подвергать предварительному размолу. Можно использовать при этом ПАВ, которые, изменяя свойства поверхности пигмента, облегчают его взаимодействие с полимером [99]. Если для достижения нужного цветового тона требуется большое количество пигмента, для усиления адгезии пигмента к полимеру вводят специальные вещества «подлипатели», или «смачиватели»: вазелиновое масло, октол — низкомолекулярный полиизобутилен, растворенный в бутилацетате в соотношении 1 : 1,5, бутилстеарат, растворенный в бутилацетате в соотношении 3 : 1. Для сухого окрашивания полиэтилена используют также восколит — смесь воскоподобных отходов полиэтиленового производства с касторовым маслом, переэтерифицированным триэтиленгликолем в соотношении 1 : 2 [100].

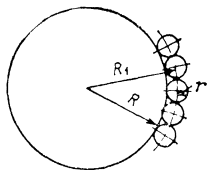
Сухое окрашивание гранул применяют при получении толсто-стенных изделий из полиэтилена или полистирола, например труб или раструбов.

Порошкообразные полимеры

Сухое окрашивание порошков осуществляют в смесителях перидического действия с переводом сыпучего материала в псевдооживленное состояние. Перерабатываемость сыпучих материалов зависит от их плотности, насыпного объема, гранулометрического состава, угла естественного откоса, влажности, соотношения компонентов в смеси и т. д. Эти факторы следует учитывать при выборе аппарата сухого смешения. В свою очередь, тип и конструктивные особенности аппарата определяют качество и механизм смешения. Целью смешения порошкообразных полимера и пигмен-

Рис. 112. Схема строения частицы порошковой композиции.

та является достижение хорошего распределения пигмента в полимере, а в ряде случаев и диспергирования (диспергирующее смешение). Примером такого смешения является смешение полистирольного бисера с пигментом. Частицы бисера полистирола (размером 1 мм) играют роль мелющих тел и дезагрегируют пигмент в процессе смешения. Однако при сухом смешении порошков кроме измельчения агрегатов имеют место и более сложные явления, связанные с адсорбционным взаимодействием порошков полимера и пигмента. Так, при исследовании под микроскопом смеси порошков поливинилхлорида и диоксида титана были обнаружены частицы, которые представляли собой конгломераты частиц полимера и пигмента радиусом $R_1 = R + r$ (R — радиус частицы поливинилхлорида, r — радиус частицы пигмента) (рис. 112). Если учесть, что размер частиц суспензионного поливинилхлорида на 2 порядка выше размера частиц диоксида титана, то можно предположить, что частица поливинилхлорида диаметром 100 мкм может адсорбировать на своей поверхности $3 \cdot 10^4$ частиц диоксида титана диаметром 1 мкм при их распределении в виде монослоя. Наличие адсорбционного взаимодействия между частицами полимера и пигмента подтверждается также изменением температуры образования пленки окрашенного полимера, температуры текучести и показателя текучести расплава [101].



Сухое окрашивание порошка применяют при окрашивании полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида. Особенно употребителен этот способ для полипропилена волоконных марок.

ОКРАШИВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ В РАСПЛАВЕ

Окрашивание полимеров в расплаве (в процессе переработки) осуществляется непосредственно на перерабатывающем оборудовании. При этом можно использовать как пигменты, так и их выпускные формы. Частным случаем окрашивания расплава является сухое окрашивание.

Окрашивание пигментами

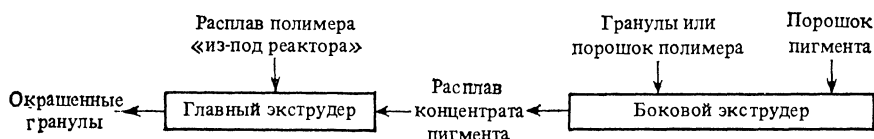
Ниже показана технологическая схема окрашивания полимера пигментами, характерная для предприятий, синтезирующих полимеры:



Пигмент подают в экструдер в расплав полимера и получают товарные окрашенные гранулы. Концентрация пигмента зависит от желаемого цветового тона конечного продукта и составляет обычно 0,2—3 %. Готовые гранулы отправляют на перерабатывающие предприятия, где из них изготавливают литевые и экструзионные изделия.

Окрашивание выпускными формами пигментов

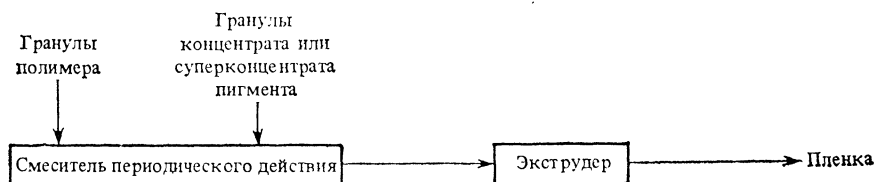
Такой способ окрашивания применяют на предприятиях, как синтезирующих, так и перерабатывающих полимеры. Ниже приведена наиболее прогрессивная и рентабельная технологическая схема окрашивания полимера:



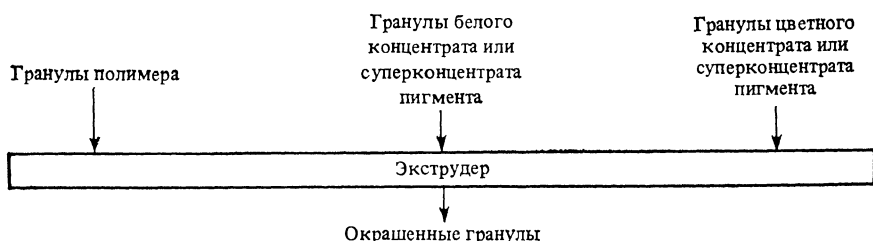
Технологический процесс, согласно этой схеме, заключается в том, что в боковом экструдере производят диспергирование пигмента в расплаве полимера и дозируют пигментированный расплав в необходимый количестве в главный экструдер, в результате чего получают окрашенные изделия или гранулы. Такую схему окрашивания применяют обычно на заводах синтеза, причем в ряде случаев (ударопрочный полистирол, полиэтилен высокого и низкого давления) можно использовать расплав «из-под реактора».

Окрашивание из-под реактора является новым направлением в технологии, ведущим к переходу на совмещенную схему гомогенизации и введения всех необходимых добавок в процессе конфекционирования. Следует учесть, что этот технологический процесс экономически выгоден в том случае, когда необходимо окрасить в один цвет большую партию полимера, так как переход с цвета на цвет приводит к образованию большого количества «рябого» продукта. С увеличением мощности полимеризационных линий переход с цвета на цвет очень затруднителен. В связи с этим в настоящее время наблюдается тенденция к переносу процессов окрашивания полимеров на перерабатывающие предприятия. Ниже приведены технологические схемы процесса окрашивания полимеров, применяемые на перерабатывающих заводах.

Гранулы полимера смешивают с гранулами выпускной формы пигмента, а затем подают в экструдер (или в литевую машину):



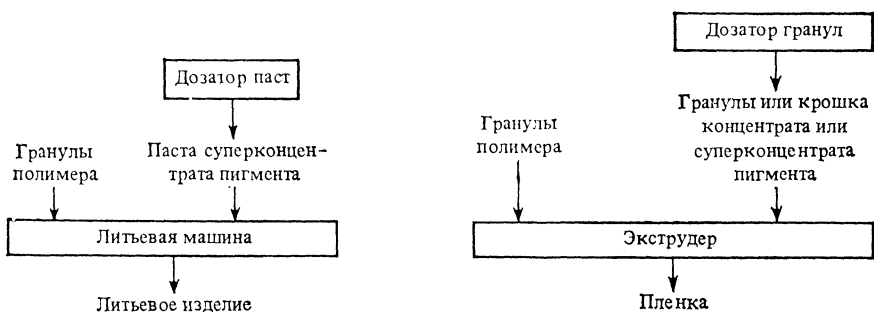
Если для получения заданного цветового тона необходимо использовать несколько цветов, окрашивание можно проводить в экструдере, вводя на разных зонах различные концентраты или суперконцентраты пигментов:



Для получения окрашенного волокна окрашенный расплав пропускают через фильеры:



Очень высокопроизводительными являются технологические схемы окрашивания, при которых предусмотрено непосредственное дозирование концентратов и суперконцентратов в литьевую машину или экструдер с получением готовых изделий:



СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОКРАШИВАНИЯ

Выбор метода окрашивания зависит от требований, предъявляемых к готовому продукту, от условий получения и переработки полимера и от конкретных условий производства. В табл. 15 показаны возможные способы окрашивания некоторых полимеров.

Метод окрашивания в процессе синтеза имеет следующие преимущества: 1) отсутствие отдельной операции окрашивания; 2) равномерность окраски; 3) высокая производительность. К недостаткам метода можно отнести: 1) невозможность быстрого пе-

ТАБЛИЦА 15. Применимость способов окрашивания для некоторых полимеров

+ применяется; — не применяется

Полимер	Окрашивание в процессе синтеза	Сухое окрашивание	Окрашивание полимеров в расплаве	
			пигментами	выпускными формами
Полиэтилен	—	+	+	+
Полистирол	+	+	+	+
Полипропилен	—	+	+	+
Поливинилхлорид	—	+	+	+
Полиэтилентерефталат	+	+	+	+
Полиамид	+	+	+	+
Полиметилметакрилат	+	+	—	+

перехода с цвета на цвет и, как следствие, большое количество отходов; 2) необходимость утилизации разнооттеночной продукции; 3) повышенные требования к пигментам по термостойкости, сильно ограничивающие ассортимент применяемых пигментов.

Метод окрашивания в процессе синтеза экономически выгоден лишь в том случае, когда необходимо окрасить большую партию полимера в один цвет. В применении к волокну минимальной партией для экономически выгодного окрашивания является партия в 2—5 т непрерывной нити. На практике в процессе синтеза обычно окрашивают в черный, серый и коричневый цвета при перезаправке оборудования на другой цвет не чаще 1—2 раз в год.

Метод сухого окрашивания характеризуется следующими достоинствами: 1) доступность и простота оборудования; 2) экономичность; 3) возможность быстрого перехода с цвета на цвет. Однако он имеет и существенные недостатки: 1) усилия сдвига в экструдере очень малы, и пигмент, налипший на гранулы, не успевает диспергироваться в расплаве полимера; 2) при транспортировке или хранении опудренного гранулята происходит осыпание пигмента; 3) наличие порошкообразного пигмента в зоне плавления затрудняет процесс переработки полимера; 4) результат окрашивания не всегда хорошо воспроизводим.

Метод сухого окрашивания используется в тех случаях, когда к качеству окраски не предъявляются высокие требования: при окрашивании толстостенных изделий, когда дефекты окраски нивелируются, при окрашивании для маркировочных целей.

Метод окрашивания в процессе переработки пигментами путем горячего компаундирования в массе или из-под реактора имеет следующие преимущества: 1) высокая производительность; 2) равномерность окраски; 3) отсутствие отдельной операции окрашивания. К недостаткам метода относятся: 1) трудность перехода с цвета на цвет; 2) необходимость утилизации разнооттеночной продукции.

Метод окрашивания в процессе переработки выпускными формами пигментов имеет следующие преимущества: 1) высокая производительность; 2) равномерность окраски; 3) экономичность; 4) возможность быстрого перехода с цвета на цвет.

Получение выпускных форм пигментов требует дополнительных затрат, но в целом окрашивание выпускными формами оказывается более экономичным. Применительно к волокну окрашивание выпускными формами путем их введения в расплав перед формированием (метод инъекции) оказывается на 30—50 % дешевле традиционных способов [102]. Для полипропиленового волокна окрашивание выпускными формами является едва ли не единственной возможностью получения цветного волокна, поскольку полипропиленовое волокно очень трудно поддается окрашиванию другими способами.

Окрашивание полимеров в процессе переработки выпускными формами пигментов — весьма прогрессивный метод, позволяющий расширить цветовую гамму выпускаемых изделий и автоматизировать процесс окрашивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫПУСКНЫХ ФОРМ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Необходимость развития процессов окрашивания полимеров вызвана интенсивным ростом производства и потребления пластмасс. В 1976 г. мировое производство пластмасс достигло 46 млн. т [103], а к 2000 г. по прогнозам оно увеличится до 3000 млн. т в год [104]. Наиболее крупнотоннажными полимерами в настоящее время являются поливинилхлорид, полиэтилен низкого и высокого давления, а также полистирольные пластики. Их доля в общем объеме мирового производства пластмасс составляет 75 % [105].

Высокими темпами растет производство полимерных пленок. В общем объеме продукции переработки пластмасс их удельный вес за последние десять лет увеличился с 15,3 до 24,6 %. Почти в 4 раза за этот период вырос объем производства труб и листов. Продолжает расти производство синтетических волокон. В нашей стране в связи с выполнением Продовольственной программы предусматривается резкое увеличение выпуска тароупаковочных материалов в виде пленок, потребительской тары из ударопрочного полистирола и жесткого поливинилхлорида.

Широкое использование пластмасс в различных отраслях народного хозяйства, в том числе для изготовления товаров культурно-бытового назначения, делает необходимым получение окрашенных пластмасс и вызывает рост потребности в красящих веществах. На примере США ниже показан рост потребления красящих

веществ в производстве пластмасс в количественном и стоимостном выражении:

	1960 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.
Тыс. т	25,4	72,6	113,4	181,4
Млн. долларов	86,0	256,0	425,0	700,0

Ежегодный прирост потребления красящих веществ для окрашивания пластмасс в США составляет 7,5 % [106]. К 1990 г. по прогнозу потребление красящих веществ промышленностью США составит 492 тыс. т. Большое внимание уделяется производству пигментов: расширяется ассортимент, осваивается выпуск новых органических пигментов, все шире применяются люминесцентные пигменты, особенно для окрашивания поливинилхлорида (изготовление предупредительных знаков, дорожных указателей, игрушек, изделий бытового назначения и др.), улучшаются эксплуатационные свойства и т. д. В дальнейшем ожидается установление еще более строгих ограничений на красящие вещества для пластмасс, однако в целом производство их расширяется [106, 107].

В ряде производств еще используются сухие пигменты, однако применение их экономически нецелесообразно: они трудно диспергируются, пылят, не всегда достаточно сыпучи и т. д. Проводятся работы по модифицированию сухих пигментов с целью повышения их диспергируемости и одновременно уменьшения пыления.

Наибольшее значение получили выпускные формы пигментов. Применение выпускных форм обеспечивает повышение качества красящих веществ, чему в последние годы уделяется особое внимание в связи с тем, что отдается предпочтение окрашиванию в процессе переработки пластмасс в изделия (на перерабатывающих предприятиях).

Ниже показана динамика роста потребления (в тыс. т) выпускных форм пигментов для окрашивания различных полимеров в США [108]:

	1970 г.	1975 г.	1980 г.
Полиэтилен низкой плотности	40	165	390
Полиэтилен высокой плотности	18	99	280
Полипропилен	11	84	220
Полистирол	9	—	—
Поливинилхлорид	16	85	198
Прочие	10	—	—
Всего	106	433	1088

Уже в 1974 г. в США в форме концентратов использовалось 50—60 % пигментов для окрашивания полимерных материалов. Ожидается значительный рост применения жидкофазных концентратов, которые начали внедряться в США с 1971 г., а с 1973 г. по 1974 г. их потребление выросло в 5 раз. В 1975 г. объем окрашенных ими пластмасс оценивался в 90—3600 тыс. т., а в 1976 г. составил 10 % от общего объема окрашенных пластмасс [108].

Существует мнение, что перспективным направлением является разработка так называемых полифункциональных концентратов

тов (ПФК), которые обеспечивают разностороннее конфекционирование пластмасс, совмещенное с переработкой [108]. ПФК представляют собой составы, содержащие не только пигмент и носитель, но и стабилизаторы, противостарители и другие специальные добавки. Отмечается рост потребления ПФК (табл. 16) и создание универсальных ПФК.

ТАБЛИЦА 16. Общее потребление выпускных форм и ПФК в США (в тыс. т)

Полимер	1975 г.		1980 г.	
	Всего	ПФК	Всего	ПФК
Полиэтилен низкого давления	150	15	320	70
Полиэтилен высокого давления	90	9	230	50
Полипропилен	80	4	200	20
Прочие	80	5	180	18
Всего	400	33	930	158

В 80-е годы в США из сферы окрашивания пластмасс сухие пигменты почти полностью вытесняются выпускными формами пигментов. Аналогичная тенденция наблюдается и в странах ЕЭС. В табл. 17 приведены данные по объему потребления окрашенных пластмасс в странах ЕЭС [108].

ТАБЛИЦА 17. Потребление окрашенных пластмасс в странах ЕЭС

Способ окрашивания	1975 г.				1980 г.			
	Полистирол		Полиолефин		Полистирол		Полиолефин	
	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%
Окрашивание в массе в процессе переработки								
сухими пигментами	160	9	1920	40	410	15	2070	30
жидкофазными	20	1	240	5	130	5	350	5
выпускными формами								
твердыми выпускными формами	180	10	2400	50	810	30	4140	60
Конфекционирование в массе	1440	80	240	5	1350	50	340	5
Всего	1800	100	4800	100	2700	100	6900	100

В Советском Союзе выпускается широкий ассортимент неорганических и органических пигментов, пригодных для окрашивания полимеров. Временно, до освоения необходимого ассортимента выпускных форм, подготовка большинства отечественных красящих веществ производится на предприятиях, выпускающих окрашенные

в массе волокна и пластмассы. Эта подготовка заключается в преобразовании пигментов в специальные выпускные формы. Твердые выпускные формы получают введением пигментов в расплав полимера с последующим пластическим размолотом; так получают концентраты пигментов и стабилизаторов для окрашивания ударопрочного полистирола, суперконцентраты пигментов для окрашивания полистирола, суперконцентраты пигментов для окрашивания полиолефинов и полистирола, мастер-бэчи для окрашивания полистирола. Широко используются жидкофазные выпускные формы, или пасты, изготавливаемые путем измельчения пигмента в низковязком компоненте окрашиваемой системы. В настоящее время организовано промышленное производство суперконцентратов пигментов для окрашивания полиолефинов (ТУ 6-05-05-141—81) и полистирольных пластиков (ТУ 6-05-05-206—81), причем последние могут быть применены также для окрашивания полиамидов, эфиров целлюлозы, поликарбонатов и других термопластов.

Применение пигментов для окрашивания полимеров

П — пленки; В — волокна; Л — литые изделия.

Пигменты	Поли-олефины	Поли-стирол	Поли-винил-хлорид	Поли-амид	Поли-этилен-тере-фталат	Поли-метил-мета-крилат	Поли-карбо-нат	Свойства, которые следует учесть при использовании пигмента
Неорганические пигменты								
Диоксид титана, рутил	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	Абразивность пигмента, вызы- вающая износ оборудования
Диоксид титана, анатаз	П, Л	П, Л	—	Л	Л	—	—	Пониженная свето- и атмо- сферостойкость
Оксид цинка	П, Л	П, Л	—	—	—	—	—	Способность к мелению, огра- ниченная светостойкость
Желтый свинцовый крон	П, Л	П, Л	П, Л	—	—	—	—	Ограниченная свето- и термо- стойкость, способность реаги- ровать с серосодержащими стабилизаторами
Стронциевый крон	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	Ограниченная интенсивность и укрывистость
Желтый железокислый пиг- мент	П, Л	—	П, Л	—	—	—	—	Ограниченная термостойкость
Кадмий желтый светлый	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	Высокая стоимость
Кадмий желтый средний	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	»
Кадмий желтый темный	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	»
Кадмий желтый пигмент	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	Ограниченная интенсивность
Титано-никелевый пигмент	П, Л	П, Л	П, Л	—	—	—	—	Ограниченная термо- и свето- стойкость
Крон красный свинцово-мо- либдатый	П, Л	П, Л	П, Л	—	—	—	—	То же
Крон оранжево-красный свинцово-молибдатый	П, Л	П, Л	П, Л	—	—	—	—	Высокая стоимость
Кадмий красный светлый	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	»
Кадмий красный темный	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	»
Красный железистоокисный пигмент	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	Способность катализировать деструкцию полимера

Пигменты	Поли-олефины	Поли-стирол	Поли-винил-хлорид	Поли-амид	Поли-этилен-тере-фталат	Поли-метил-мета-крилат	Поли-карбо-нат	Свойства, которые следует учесть при использовании пигмента
Коричневый железистоокисный пигмент	П, В, Л	—	П, Л	—	—	—	—	Ограниченная термостойкость
Оксид хрома	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	Тусклый оттенок, абразивность
Измурдная зеленая	П, Л	—	П, Л	—	—	—	—	Ограниченная интенсивность и термостойкость
Кобальт зеленый светлый	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	Высокая стойкость, ограниченная укрывистость
Кобальт зеленый темный	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	То же
Кобальт синий	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	»
Ультрамарин синий	П, Л	П, Л	П, Л	—	—	—	—	Ограниченная термостойкость
Ультрамарин фиолетовый	П, Л	П, Л	П, Л	—	—	—	—	То же
Кобальт фиолетовый	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	Высокая стойкость, ограниченная укрывистость
Черный железистоокисный, термостойкий	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	Ограниченная интенсивность
Технический углерод	П, В, Л	П, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	Склонность к миграции
Органические пигменты								
Азопигменты:								
Желтый 23	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	Ограниченная термостойкость, склонность к миграции, низкая стойкость к растворителям, плохая светостойкость в смеси с диоксидом титана
Желтый светопрочный	П, Л	П, Л	П, Л	—	П, Л	П, Л	П, Л	То же
Золотисто-желтый прочный	—	—	П, Л	—	—	—	—	»
Желтый светопрочный 23	—	—	—	—	П, Л	—	—	»
Желтый светопрочный 3	—	—	—	—	П, Л	—	—	»
Оранжевый прочный К	—	—	П, Л	П, Л	—	—	—	»
Алый Ж	П, Л	П, Л	—	—	—	П, Л	—	»

Ярко-красный 4Ж	—	—	П, Л	—	—	—	—
Ярко-красный 2С	—	—	—	—	П, Л	—	—
<i>Полициклические пигменты:</i>							
Желтый антрахиноновый	—	—	П, Л	—	—	—	—
Ярко-оранжевый антрахиноновый	П, В, Л	П, Л	—	П, В, Л	П, Л	—	—
Ярко-оранжевый антрахиноновый К	—	—	П, Л	П, Л	П, Л	—	—
Красно-фиолетовый тиндигоидный	П, В, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	—	—
Розовый хиначридоновый С	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	—
Фиолетовый хиначридоновый	—	—	—	—	—	—	—
Бордо периленовый	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	П, Л	—
Синий антрахиноновый	П, Л	П, Л	—	П, Л	П, Л	П, Л	—
Глубоко-черный	П, Л	П, Л	—	П, В, Л	П, Л	П, Л	—
<i>Фталоцианиновые пигменты:</i>							
Голубой фталоцианиновый	П, Л	П, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	Высокая склонность к агрегированию
Голубой фталоцианиновый 23У	П, В, Л	П, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	То же
Зеленый фталоцианиновый	П, В, Л	П, Л	П, В, Л	П, В, Л	П, Л	П, Л	—
<i>Лаки:</i>							
Оранжевый	П, Л	—	—	—	—	—	Ограниченная светостойкость и атмосферостойкость, низкая стойкость к кислотам
Алый С	—	П, Л	—	—	—	—	То же
Красный Жb	П, В, Л	П, Л	—	—	—	—	—
Красный 2СМ	П, В, Л	П, Л	—	П, Л	П, Л	П, Л	—
Ярко-розовый	П, В, Л	П, Л	—	—	—	—	—
Бордо СК	П, В, Л	П, Л	—	—	—	—	—
Рубиновый СК	П, В, Л	П, Л	—	—	—	—	—
Бирюзовый	П, В, Л	П, Л	—	—	—	—	—

**Рекомендуемые концентрации (в %) некоторых
пигментов для получения насыщенных тонов
полиэтилена (ПЭ) и полистирола (ПС)**

Неорганические пигменты		ПЭ	ПС	Органические пигменты		ПЭ	ПС
Оксид хрома		0,4—0,7	0,4—0,7	Желтый 123		0,2—0,3	0,1—0,3
Кадмий желтый средний		0,6—0,1	0,4—1	Алый Ж		0,1—0,15	0,1—0,15
Кадмий оранже- вый		0,7—1	0,3—1	Голубой фталоциани- новый		0,05—0,2	0,03—0,2
Кадмий красный светлый		0,6—1	0,4—1	Синий антрахиноно- вый		0,1—0,2	0,05—0,15
Кадмий лимонный		0,5—1,5	0,4—1,7	Ярко-розовый тинон- дигоидный		0,08—0,15	0,1—0,15
Стронциевый крон		0,9—1,8	0,7—1,5	Красно-фиолетовый тиоиндигоидный		0,1—0,2	0,1—0,2
Кобальт синий		0,8—2	0,6—2	Глубоко-черный		0,5—1,5	0,3—1,5
Кобальт зеленый		0,8—2	0,8—1,8	Лак красный ЖБ		0,2—0,3	0,2—0,3
Кобальт фиолето- вый		0,8—1,5	0,6—2	Лак бирюзовый		0,2—0,3	0,2—0,3
Диоксид титана		0,3—0,8	0,2—0,6				
Красный железо- окисный		0,4—0,8	0,3—0,8				

Выпускные формы пигментов зарубежных фирм

Фирма-изготовитель, страна	Торговое название	Товарная форма	Тип носителя	Окрашиваемые полимеры
Adell Plastics Incorp., США	—	Гранулы, порошок	—	Полиолефины, полистирол, полиамид
Amracet Incorp., США	—	Гранулы	Полимер	Полиолефины, полистирол
BASF, ФРГ	Ойтилен (Euthylen)	Гранулы, порошок, таблетки	Полиэтиленовый воск + полиэтилен	Полиэтилен
Degussa, ФРГ	Колкolor (Colcolor)	Гранулы	Полимер или неполимерный носитель	Полиолефины, полистирол, поливинилхлорид
Ferro Corp. Colar, США	Брайт концентратес (Brite Concentrates)	Гранулы, порошок	—	—
Dainichi-Seika Colar and Chemicals Mfg., Япония	Дайколор (Daicolor)	Гранулы	—	Полиолефины, полистирол, полиамиды
Claremont Polychemical Corp., США	Серис саперквикмил (Series Super-Quikmil)	—	—	—
Colar Compounding Ltd, Англия	—	Мелкие гранулы	Неполимерный носитель	—

Фирма-изготовитель, страна	Торговое название	Товарная форма	Тип носителя	Окрашиваемые полимеры
Hoechst, ФРГ	Колонил (Colonyl)	Паста, порошок		Акриловые литьевые полимеры
	Хостапринт (Hostaprint)	Порошок	Сополимер винилхлорида	Поливинилхлорид
	Хоставинил (Hostavinil)	»	То же	Полиуретан, поливинилхлорид
	Ренол ЖП (Renol GP)	»	Полиэтилен, поливинилхлорид	Полиэтилен, поливинилхлорид
	Ренол ФК (Renol FK)	Паста	Полиолефин	Полиолефины, полистирол
Sandoz, Швейцария	Санилены (Sanylene)	Гранулы, порошок	Полимерные воска	Полиолефины, полистирол, полиамиды
Hübner, Франция	—	Порошок	Полимер	Полиолефины, АБС-пластик, полистирол
Soc. Nouvelle de Chemie Industrielle, Франция	—	Гранулы	—	Полистирол
Trendram Engineering, Англия	Колор-жет (Color-Jet)	»	—	Полиолефины, полистирол
Reed Plastics Corp., США	ППД (PPD)	»	Неполимерный носитель	АБС-пластик
Ciba-Geigy AG, Швейцария	Микролит (Microlith)	Гранулы, порошок	»	Полиолефины, поливинилхлорид

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шукин Е. Д., Юсупов Р. В., Амелина Е. А., Ребиндер П. А.* — Колл. ж., 1969, т. 31, с. 913. 2. *Ребиндер П. А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах, физико-химическая механика. М.: Наука, 1979. 384 с. 3. *Ермилов П. И.* Диспергирование пигментов. М.: Химия, 1971. 4. *Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д.* Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1971. 284 с. 5. *Сергеева З. И., Спиркина В. И.* Вестник технической и экономической информации. М.: Госхимиздат, 1963. Вып. 11, с. 45—46. 6. *Таубман А. Б., Блысково Г. С., Янова Л. П.* — ЛКМ, 1966, № 3, с. 10. 7. *Калинская Т. В., Иофе Л. Н.* — ЛКМ, 1977, № 6 с. 21—23. 8. *Смрчек В. А., Горин В. П.* Фталоцианиновые пигменты. Обзорная информация. Сер. «Анилиокрас. пром.». М.: НИИТЭХИМ, 1975. 32 с. 9. *Лисицына Е. С., Сычева Э. Д.* Получение модифицированных азопигментов. Обзорная информация. Сер. «Анилиокрас. пром.». М.: НИИТЭХИМ, 1979. 24 с. 10. *Брагин А. С., Шубников В. А.* — ЛКМ, 1983, № 1, с. 38—40.
11. *Джадд Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 592 с. 12. *Добровольский И. П., Болюшкова А. Г., Жолник А. В., Шейнкман А. И.* Методы технического анализа пигментных производств. Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1973. 246 с. 13. *Горловский И. А., Бочарова А. М., Суворова В. Д.* Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов. Л.: Химия, 1978. 222 с. 14. Пигменты. Введение в физическую химию пигментов/Под ред. Д. Патерсона. Л.: Химия, 1971. 176 с. 15. *Lloyd P. G.* — Chem. Eng. 1974, v. 9, № 4, p. 120—122. 16. *Рискин И. В., Калинская Т. В.* — ЛКМ, 1972, № 1, с. 41—44. 17. *Коузлов П. А., Скрябина Л. Я.* Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. Л.: Химия, 1983. 144 с. 18. *Ходаков Г. С., Юдкин Ю. П.* Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Химия, 1981. 192 с. 19. *Барковский В. Г., Городенцева Т. Б., Топорова Н. Б.* Основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1983. 246 с. 20. *Collins A., Davidson A., Daniels A.* — J. Paint. Technol., 1975, v. 47, № 604, p. 35—36.
21. *Торнер Р. В.* Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1977. 462 с. 22. *Чарыков А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с. 23. *Богданов В. Д.* Методы исследования технологических свойств пластмасс. Л.: Изд. ЛГУ, 1978. 176 с. 24. *Herbst W.* — Defazet-actuell. 1972, Bd. 26, № 10, S. 519—532. 25. Крашение пластмасс. Л.: Химия, 1980. 320 с. 26. *Калинская Т. В., Лившиц И. М.* — ЛКМ, 1976, № 4, с. 11—13. 27. *Цюрупа М. П., Железная М. В.* — Химическая промышленность, 1962, т. 54, № 5, с. 360—363. 28. *Игнатьева И. В., Калинская Т. В., Лобанова Л. Б.* — Пласт. массы, № 8, 1975, с. 70—71. 29. *Wolny K.* — Kunststoffe, 1960, Bd. 70, № 6, S. 352—354. 30. *Калинская Т. В., Добровенская С. Г., Лейтман К. А., Пискарева Т. А.* — Пласт. массы, 1978, № 6, с. 40.
31. *Попов И. А., Юрженко В. А., Сагаль А. Ф.* — Пласт. массы, 1979, № 3, с. 36—37. 32. *Холопова Л. И., Махотин М. А.* — Строит. мат., 1980, № 12, с. 18. 33. *Pigment Handbook*/edited by T. C. Patton. New York, 1973, v. I, 984 p.; v. III, 538 p. 34. *Ершов Ю. А., Кричевский Г. Е.* — Успехи химии, 1974, т. 43, вып. 3, с. 537—564. 35. *Пайроа Э. К., Шедреярв Х. Х.* — Пласт. массы, 1979, № 3, с. 32—33. 36. Современное состояние, перспективы разработки, производства и применения неорганических пигментов и наполнителей. Тезисы докладов Всесоюзного совещания. М., 1980. 116 с. 37. Новое в технологии получения двуокиси титана. Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1976. 272 с. 38. Неорганические пигменты. Оптические, колористические, физико-технические свойства. Каталог ЛНПО «Пигмент». Черкассы: НИИТЭХИМ, 1979. 122 с. 39. Технология и свойства минеральных пигментов. Л.: Химия, 1971. 126 с. 40. Пигменты для художественных красок. Каталог ЛНПО «Пигмент». Черкассы: НИИТЭХИМ, 1982. Часть I, 92 с., часть II, 144 с.
41. *Рискин И. В., Калинская Т. В.* — ЛКМ, 1966, № 4, с. 14—21. 42. *Рискин И. В., Калинская Т. В.* — ЛКМ, 1968, № 5, с. 1—5. 43. *Калинская Т. В.,*

Лобанова Л. Б., Пологих И. В. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 1, с. 69. 44. Калининская Т. В., Корсунский Л. Ф., Лобанова Л. Б., Панкратова Н. М. — ЛКМ, 1977, № 1, с. 16—19. 45. Бельный Е. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с. 46. *Brushwell — Farbe und Lack*, 1982, Bd. 88, № 4, S. 274—279. 47. Химия синтетических красителей/Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия, 1977. Т. V. 432 с. 48. Органические пигменты. Оптические, колористические и физико-химические свойства. Каталог НИОПиК. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1979. Часть II, 65 с.; часть III, 44 с. 49. Сергеева Э. И., Макаровская Г. М. — Хим. пром., 1981, № 10, с. 601—605. 50. Макаровская Г. М., Лисицына Е. С., Шемтова М. Р. и др. Азопигменты. Обзорная информация. Сер. «Анилокрас. пром.» М.: НИИТЭХИМ, 1979. 44 с.

51. Смирчек В. А., Горин В. М. Физико-химические основы получения нефлокулирующих форм фталоцианиновых пигментов. Обзорная информация. Сер.: «Анилокрас. пром.» М.: НИИТЭХИМ, 1978. 36 с. 52. Барабанова А. В., Осипова Л. В. — Хим. пром. за рубежом. М.: НИИТЭХИМ, 1973, № 5 (125), с. 19—29. 53. Гернер М. М., Сальвицкая Л. Н., Переяслова Д. Г. и др. — Пласт. массы, 1979, № 3, с. 35—36. 54. Кормилова Л. И., Жданова Л. Г., Сердечная Г. А. и др. — Пласт. массы, 1983, № 2, с. 43—44. 55. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с. 56. Howard G., McConel P. — J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2974. 57. Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1976. 120 с. 58. Гилядов М. К., Эрман В. Ю., Толстая С. Н. и др. — Колл. ж., 1974, т. 36, № 3, с. 537—539. 59. Маския Л. Добавки для пластмасс. М.: Химия, 1978. 184 с. 60. Замулин В. Г. Автореф. канд. дисс. М., 1982.

61. Гуревич М. М., Ицко Э. Ф., Середенко М. М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1984. 120 с. 62. Медведева Ф. М., Андрианова Н. В., Шембель Н. Л. и др. — Пласт. массы, 1973, № 9, с. 42—44. 63. Требования к отделке на стадиях проектирования и изготовления изделий. М.: ВНИИТЭ, 1981. 41 с. 64. Доброневская С. Г., Калининская Т. В., Аврутина Э. А. — В кн.: Декоративная отделка изделий из пластмасс. Л.: ЛДНТП, 1978, с. 8—12. 65. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества, свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с. 66. Коренев Л. Д. Система классификации поверхностно-активных веществ по гидрофильно-липофильному балансу. М., 1975. Рукопись деп. в ВИНТИ № 3833—75 деп. 67. Голомб Л. М. Физико-химические основы технологии выпускных форм красителей. Л.: Химия, 1974. 222 с. 68. Merkle K. — *Defazet*, 1976, № 2, S. 57—64. 69. Артамонов Е. М., Яковлев А. Д., Козлов И. А. — ЛКМ, 1982, № 5, с. 25—27. 70. Малова Т. Н. — В кн.: Научные работы ВНИИполиграфической промышленности. М.: Искусство, 1968. Вып. 9, с. 119—132.

71. Басков В. В., Захарычев В. П., Агапов В. А. — ЛКМ, 1974, № 1, с. 17—19. 72. Плановский А. Н., Николаев П. И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М.: Химия, 1972. 496 с. 73. Вильниц С. А., Вана Ю. М. — Пласт. массы, 1974, № 12, с. 19—21. 74. Строев В. Н. — Каучук и резина, 1972, № 10, с. 42—44. 75. Малинин Л. Н. Эфирцеллюлозные пластмассы. М.: Химия, 1978. 129 с. 76. *Plast. Technol.*, 1975, v. 21, № 8, p. 26. 77. Корсунский Л. Ф. Автореф. канд. дисс. Л., 1961. 78. Солодовник В. Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. 216 с. 79. Макаров Ю. И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение, 1973. 216 с. 80. Ким В. С., Скачков В. В. Оборудование подготовительного производства заводов пластмасс. М.: Машиностроение, 1977. 211 с.

81. Силин В. А., Остапчук Ю. П., Борисюк Л. Н. Тенденции развития пластосмесительного оборудования непрерывного действия. М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1978. 43 с. 82. Силин В. А. — В кн.: Химическое машиностроение. Киев: Техника, 1964, № 4, с. 43—49. 83. *Bernemann M. J. — Kunststoffe*, 1978, Bd. 68, № 11, S. 731. 84. *Zielonkowsky W. — Kunststoffe*, 1968, V. 58, S. 394—402. 85. Спорягин Э. А., Мурзоев Р. Г. — В кн.: Машины и технология переработки полимеров. Труды ЛТИ им. Ленсовета. Л. 1967, с. 124—129. 86. Беренс Д. — В кн.: Труды Европейского совещания по измельчению. М.: Стройиздат, 1966,

с. 444—473. 87. Гундаров И. М., Непомнящий А. И. — ЛКМ, 1968, № 5, с. 81—83. 88. Вильниц С. А., Вапна Ю. М. — В кн.: Новое в технологии порошковых полимерных материалов и покрытий. Л.: ЛДНТП, 1969, часть 2, с. 16—28. 89. Козлов Л. В., Уваров А. В., Дрезельс С. С. и др. — В кн.: Исследование в области лаков, смол и лакокрасочных материалов. М.: Химия, 1978. с. 105. 90. Марек О., Томка М. Акриловые полимеры. Л.: Химия, 1966. 320 с.

91. Шабалина Н. А., Рослякова В. А., Пузанова И. В., Емельянова Д. Н. — Пласт. массы, 1976, № 5, с. 48—49. 92. Воскресенская И. Б., Рожинская Е. И., Глазман Е. М., Котовский В. Н. — Пласт. массы, 1976, № 1, с. 22—23. 93. Фишук Л. Т. — Автореф. канд. дисс. М., 1973. 94. Фишман К. Е., Хрузин Н. А. Производство волокна капрон. М.: Химия, 1976. 312 с. 95. Фрунзе Т. М., Шлейфман Р. Б., Сягаева С. И., Сорокина А. Г. — Пласт. массы, 1975, № 3, с. 12—15. 96. Каргин В. А., Соколова Т. И., Шапошникова Г. К., Коришнова Н. И. — ВМС, 1970, А.14, с. 649—655. 97. Фрунзе Т. М., Шлейфман Р. Б., Зайцев В. И. и др. — ВМС, 1972, А.14, с. 962—967. 98. Чистяков В. И., Быков А. Н., Левищев В. А. — Изв. высших учебных заведений. Сер. химия и хим. технология, 1971, вып. 14, № 2, с. 296—299. 99. Калинин Т. В., Доброневская С. Г. — ЛКМ, 1975, № 2, с. 18—20. 100. Бриллиант О. Л., Сергеева З. И. Сухое окрашивание полиэтилена и выбор красителей для окраски изделий культурно-бытового назначения. Киев: Наукова думка, 1966. 19 с.

101. Яковлев А. Д., Волкова Л. Н., Здор В. Ф., Караморина Л. С. — ЛКМ, 1967, № 2, с. 48—51. 102. Кулински Д., Натан В., Георгиев Д. и др. Окрашивание химических волокон в массе. М.: НИИТЭЮИМ, 1979, 23 с. 103. Годжаев М. А. Окрашенный поливинилхлорид и полистирол. Баку, 1979. 26 с. 104. Щедрина В. П., Шканова Т. С., Сухомлинова А. А. и др. Тенденция развития промышленности пластмасс. М.: НИИТЭХИМ, 1982. 105. Голован Э. Н., Коротнева А. А., Щедрина В. П., Шапкина А. И. — Пласт. массы, 1982, № 7, с. 8—10. 106. Plast. Eng., 1981, v. 37, № 5, p. 23—32. 107. Mod. Plast. Int., 1980, v. 10, № 9, p. 41—50. 108. Mod. Plast. 1973, v. 50, № 2, p. 55—57; 1975, v. 52, № 11, p. 18—20; 1976, v. 53, № 2, p. 38—39.

Татьяна Владимировна Калининская
Светлана Григорьевна Доброневская
Элла Аркадьевна Аврутина

ОКРАШИВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редактор *А. Е. Пинчук*
Техн. редактор *Л. Ю. Щукина*
Обложка художника *В. Т. Левченко*
Корректор *А. В. Воробей*

ИБ № 1326

Сдано в набор 24.01. 85. Подписано в печать 28.05. 85. М-33928. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 1. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 11,5. Усл. кр.-отт. 11,75. Уч.-изд. л. 12,15. Тираж 6300 экз. Зак. 480. Цена 70 коп. Изд. № 2223

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29,