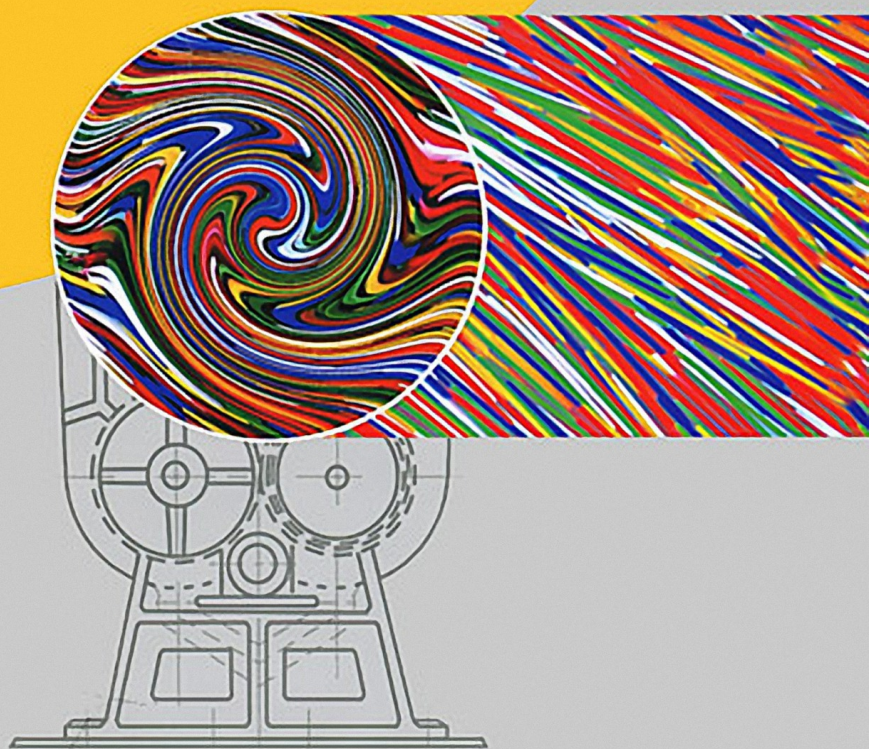


Р.А. Чарват

# ПРОИЗВОДСТВО ОКРАШЕННЫХ ПЛАСТМАСС

---



# COLORING OF PLASTICS

Fundamentals  
Second Edition

Edited by

ROBERT A. CHARVAT  
Charvat and Associates, Inc.  
Cleveland, Ohio

 **WILEY-  
INTERSCIENCE**

A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION

# ПРОИЗВОДСТВО ОКРАШЕННЫХ ПЛАСТМАСС

2-е издание под редакцией Р. А. Чарвата

Перевод с английского  
д-ра физ.-мат. наук, проф. С. В. Бронникова  
(Институт высокомолекулярных соединений РАН)

Консультант П. П. Новосельцев (компания X-Rite)

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2009

**УДК 678.01:53**  
**ББК 35.62Англ**  
**П80**

**П80      Производство окрашенных пластмасс. /** Под ред. Чарвата Р. А.  
Пер. с англ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 400 с.

ISBN 978-5-91703-007-4

ISBN 978-0-471-13906-8 (англ.)

В предлагаемом вашему вниманию издании цвет пластмасс рассматривается как научная дисциплина, а содержание составлено таким образом, чтобы охватить наиболее важные научные и технические аспекты окрашивания полимерных материалов.

В книге приведены основы колориметрии, которые дают читателю знания, необходимые для понимания технологических процессов окрашивания полимеров; информацию об измерении цвета, его визуального и инструментального подбора. Приводятся сведения о спецификации цвета; содержится информация о важнейших классах колорантов и их свойствах; оборудовании, которое используется для введения колорантов в расплав полимера. Обсуждаются вопросы вторичной переработки бракованных полимерных изделий. Очень важной проблемой является возможное взаимодействие колорантов с другими компонентами; их знание поможет предостеречь технолога от множества проблем, возникающих при окрашивании полимеров. Подробно рассмотрены и описаны свойства всех основных типов пигментов, красителей и специальных добавок. Особый интерес представляет глава, посвященная проблемам и методам оценки качества окрашенных полимерных изделий и соответствия их эксплуатационных свойств *ISO 9000* и другим стандартам.

Книга адресована широкому кругу специалистов индустрии пластмасс, и станет рабочим инструментом для химиков и технологов, занятых в переработке полимерных материалов.

УДК 678.01:53  
ББК 35.62Англ

Издание осуществлено при поддержке  
ООО «Пластинфо.ру»



*All Right Reserved. This translation published under license.*

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-91703-007-4  
ISBN 978-0-471-13906-8 (англ.)

© *John Wiley & Sons, Inc.*, 2004  
© Изд-во «Научные основы и технологии», 2009  
© Бронников С.В., перевод, 2009

# Содержание

Предисловие	15
Сведения об авторах	17
<b>Глава 1. Введение</b>	<b>19</b>
<b>Глава 2. Цветоведение</b>	<b>21</b>
2.1. Введение	21
2.2. Триада	21
2.3. Источник света	22
2.3.1. Абсолютно черное тело	24
2.4. Объект	27
2.4.1. Показатель преломления и пропускания света	27
2.4.2. Поглощение	28
2.4.3. Рассеяние света	28
2.5. Наблюдатель или детектор	30
2.5.1. Наблюдатель: психологический отклик	30
2.5.2. Наблюдатель: дефекты цветового восприятия и цветовая слепота	31
2.5.3. «Приборный» наблюдатель	32
2.6. Описание цвета	33
2.7. Восприятие цвета	35
2.7.1. Фон	35
2.7.2. Блеск	37
2.7.3. Цветопередача и метамеризм	37
2.7.4. Наблюдатель	38
2.8. Выводы	38
<b>Глава 3. Колориметрия, спецификация цвета и цветовых допусков визуальными и инструментальными методами</b>	<b>40</b>
3.1. Введение	40
3.2. Колориметрия	41
3.3. Визуальная колориметрия	41

3.4. Колориметрические измерения с использованием «аналогового» колориметра	42
3.5. Численные колориметрические измерения с использованием спектрофотометра	45
3.6. Спектроколориметр	45
3.6.1. Устройство и принцип действия спектроколориметров	46
3.6.2. Калибровка и поверка спектроколориметров	49
3.6.3. Проверка работы спектроколориметров	50
3.6.4. Применение колориметрии для задания цветовых допусков	52
3.6.5. Методы оценки допустимых отклонений в цвете на основе визуальных оценок и приборных измерений цвета	53
3.7. Использование колориметрии для определения цветовых различий	53
3.8. Заключение и рекомендации	63
Литература	63
<b>Глава 4. Современные методы расчета цветовых рецептур</b>	<b>67</b>
4.1. Введение	67
4.1.1. Компьютерный подбор цвета	67
4.2. Классический метод расчета рецептур	68
4.2.1. Визуальная оценка цвета	68
4.2.2. Требования, предъявляемые к визуальной оценке	68
4.2.3. Принцип аддитивности	68
4.2.4. Теория Кубелки–Мунка	69
4.2.5. Теория Ламберта–Бера	71
4.3. Современные методы расчета цветовых рецептур	71
4.3.1. Теория мутных сред	71
4.4. Современные системы подбора цвета	73
4.4.1. Многопоточная теория	73
4.4.2. Сравнение результатов вычислений с использованием уравнений Кубелки–Мунка и многопоточного метода	73
4.4.3. Методика использования многопоточного метода	75
4.4.4. Спектральный расчет цвета и расчет по координатам цвета	76
4.4.5. Редактируемая калибровочная база данных	76
4.4.6. Применение	78
4.5. Выводы. Современный подход к расчету рецептур цвета	79
Литература	79
<b>Глава 5. Визуальный подбор цвета для полимерных материалов</b>	<b>80</b>
5.1. Введение	80
5.2. Основы визуального подбора цвета	83
5.2.1. Цветовой эталон	83
5.2.2. Источник излучения	84
5.2.3. Полимерные системы	85
5.2.4. Области использования окрашенных полимеров	86



5.2.5. Процесс смешения колорантов с полимером	87
5.3. Научные основы визуального подбора цвета	87
5.4. Заключение	96
Литература	97
<b>Глава 6. Стандарт <i>ISO 9000</i> и другие стандарты для испытаний</b>	<b>99</b>
6.1. Введение	99
6.2. Тестирование с использованием стандартов <i>ISO</i>	100
6.3. Стандарты <i>ISO 9000</i>	101
6.4. Стандарт <i>ISO 17025</i> для стандартизации лабораторий	101
6.5. Требования, содержащиеся в стандарте <i>QS 9000</i> по оценке качества	102
6.6. Стандарт <i>ISO 14000</i> для контроля окружающей среды	102
6.7. Контроль документации	103
6.8. Процедуры оценки качества	103
6.9. Превентивные действия	103
6.10. Процедура проверки	104
6.11. Будущее стандарта <i>ISO 14000</i> и других стандартов	104
<b>Глава 7. Общие сведения о колорантах</b>	<b>105</b>
7.1. Характеристики цвета	106
7.2. Свойства колорантов	106
7.3. Насыщенность цвета и окрашивающая способность	106
7.4. Диспергируемость	107
7.5. Термостойкость	107
7.6. Хемостойкость	108
7.7. Устойчивость к растворимости	108
7.8. Светостойкость и атмосферостойкость	108
7.9. Токсичность и защита окружающей среды	109
7.10. Цвет колорантов при переработке полимеров	109
7.11. Цветостойкость окрашенного изделия при эксплуатации	110
7.12. Факторы, влияющие на функционирование колорантов	110
7.13. Колоранты	111
7.14. Важнейшие семейства органических пигментов	111
7.15. Важнейшие семейства неорганических пигментов	114
7.16. Важнейшие семейства специальных пигментов	117
7.17. Важнейшие растворимые красители	119
7.18. Тестирование и оценка свойств колорантов	119
7.19. Здоровье и безопасность	120
Литература	120
<b>Глава 8. Органические колоранты</b>	<b>121</b>
8.1. Определения	121
8.2. Международная номенклатура пигментов	122
8.3. Выбор пигментов	123

8.4. Классификация пигментов по цвету	123
8.4.1. Органические красные пигменты	123
8.4.2. Органические синие пигменты	134
8.4.3. Органические желтые пигменты	137
8.4.4. Оранжевые пигменты	145
8.4.5. Органические зеленые пигменты	147
8.5. Дисперсия органических пигментов	147
8.6. Характеристики термостойкости	148
<b>Глава 9. Неорганические окрашенные пигменты</b>	<b>150</b>
9.1. Введение	150
9.2. Оксиды железа	151
9.2.1. Природные оксиды железа	151
9.2.2. Синтетические оксиды железа	153
9.3. Комплексные неорганические окрашенные пигменты	154
9.4. Кадмийсодержащие пигменты	158
9.5. Пигменты на основе хроматов и молибдатов свинца	159
9.6. Ванадат висмута	161
9.7. Ультрамариновые пигменты	162
9.8. Пигменты на основе трехвалентного хрома	163
9.9. Цианиды железа синие	164
9.10. Хромовые пигменты зеленые	164
9.11. Пигменты, содержащие редкоземельные металлы	165
9.12. Легитимность использования окрашенных неорганических пигментов	165
9.13. Федеральные законы в отношении использования тяжелых металлов	166
9.14. Выводы	167
<b>Глава 10. Пигменты на основе диоксида титана</b>	<b>175</b>
10.1. Введение	175
10.2. Производство титановых пигментов	176
10.3. Обработка поверхности титановых пигментов	176
10.4. Распределение частиц по размеру и оптические свойства титановых пигментов	179
10.5. Введение титановых пигментов в полимер	179
10.6. Долговечность титановых пигментов с точки зрения фотохимии	182
10.7. Заключительные замечания	187
Литература	187
<b>Глава 11. Пигменты на основе технического углерода (сажи)</b>	<b>189</b>
11.1. Введение	189
11.1.1. Основы производства технического углерода	189
11.2. Структура технического углерода	191
11.3. Выбор марки технического углерода для окрашивания	192



11.3.1. Влияние диспергирования технического углерода на цвет изделия	194
11.4. Диспергирование технического углерода: определение и методы	195
11.4.1. Влияние диспергирования технического углерода на свойства окрашенного полимера	196
11.5. Использование технического углерода для других целей	197
11.5.1. Использование технического углерода для защиты от УФ-излучения	197
11.5.2. Использование технического углерода для возникновения электропроводности	200
11.5.3. Использование угольной сажи для улучшения физических свойств полимера	201
11.5.4. Проблемы, возникающие при использовании технического углерода в качестве наполнителя	202
11.6. Заключение	205
Литература	205
<b>Глава 12. Растворимые красители</b>	<b>206</b>
12.1. Введение	206
12.2. Историческая справка	207
12.3. Окрашивание полимеров красителями	209
12.4. Классификация красителей	209
12.5. Флуоресцентные красители и оптические отбеливатели	211
12.6. Химические классы красителей	212
12.7. Светостойкость колорантов	212
12.8. Практические рекомендации	213
Литература	216
<b>Глава 13. Фотохромные и термохромные колоранты</b>	<b>217</b>
13.1. Фотохромные материалы	217
13.2. Термохромные материалы	227
Литература	230
<b>Глава 14. Металлические пигменты</b>	<b>233</b>
14.1. Введение	233
14.1.1. Отличие металлических пигментов от перламутровых	234
14.1.2. Оптический эффект металлических пигментов	234
14.1.3. Другие эффекты металлических пигментов	234
14.2. Производство металлических пигментов	235
14.2.1. Сырье	235
14.2.2. Технология производства металлических пигментов	236
14.3. Форма частиц металлических пигментов	239
14.3.1. Частицы неправильной формы	239
14.3.2. Частицы чечевицеобразной формы	240
14.3.3. Частицы сферической формы	241

14.3.4. Частицы с повышенным блеском	242
14.3.5. Обработка поверхности частиц пигмента	242
14.3.6. Формы, в которых выпускаются металлические пигменты	243
14.4. Технология производства металлических пигментов	245
14.4.1. Маточные смеси	245
14.4.2. Смешение	246
14.4.3. Окрашивание поливинилхлорида	246
14.4.4. Окрашивание полимеров в непрерывных процессах переработки	247
14.5. Проблемы использования металлических пигментов	250
14.5.1. Введение в полимер	250
14.5.2. Переработка литьем под давлением	252
14.6. Типичные примеры использования полимеров, окрашенных металлическими пигментами	255
Литература	256
<b>Глава 15. Перламутровые пигменты</b>	<b>258</b>
15.1. Введение	258
15.1.1. Оптические законы	261
15.2. Классы перламутровых пигментов	264
15.2.1. Натуральная перламутровая эссенция	264
15.2.2. Пигменты на основе оксидов металлов и слюды	265
15.2.3. Пигменты на основе слюды, покрытой диоксидом титана	266
15.2.4. Пигменты на основе слюды, покрытой оксидом железа	267
15.2.5. Комбинированные пигменты на основе слюды	268
15.2.6. Пигменты на основе гидроксикарбоната свинца	270
15.2.7. Пигменты на основе оксихлорида висмута	270
15.3. Преимущества использования перламутровых пигментов для окрашивания полимеров	272
15.3.1. Функциональные перламутровые пигменты	273
15.4. Новые разработки перламутровых пигментов, не содержащих слюды	274
Литература	275
<b>Глава 16. Флуоресценция</b>	<b>276</b>
16.1. Теория и механизм флуоресценции	276
16.1.1. Теория флуоресценции	277
16.2. Флуоресцентные красители	280
16.2.1. Флуоресцин	280
16.2.2. Родамин В	280
16.2.3. Родамин А	281
16.2.4. Использование флуоресцентных красителей	284
16.3. Флуоресцентные пигменты	286
16.3.1. Пигменты на основе формальдегида	286
16.3.2. Другие пигменты	287

16.3.3. Добавки, предотвращающие миграцию, в концентратах или сухих смесях	288
16.3.4. Добавки	290
16.3.5. Исследование миграции пигмента при выдувном формовании	290
16.3.6. Токсичность	291
16.3.7. Светостойкость	292
16.3.8. Использование	293
Литература	293
Дополнительная литература	293
<b>Глава 17. Основы выбора колорантов и технологии приготовления окрашивающих композиций</b>	<b>294</b>
17.1. Окрашиваемые полимеры	295
17.2. Выбор колорантов в зависимости от области использования окрашенных полимеров	296
17.3. Влияние способа переработки полимеров на выбор колоранта	297
17.4. Влияние условий переработки на выбор колоранта	297
17.5. Эталон цвета	298
17.6. Критерии одобрения выбранного цвета	299
17.7. Введение окрашивающей композиции в полимер	300
17.8. Выпускные формы окрашивающих композиций	300
17.9. Выбор колоранта	301
17.10. Подбор цвета, идентичного эталонному	301
17.11. Методика смешивания компонентов окрашивающей композиции	301
17.12. Заключение	303
<b>Глава 18. Компаундирование окрашивающих композиций</b>	<b>304</b>
18.1. Введение	304
18.2. Основы компаундирования	305
18.3. Влияние добавок и других компонентов на компаундирование	306
18.4. Окраска полимеров	308
18.5. Компаундирование с использованием колорантов	308
18.6. Контроль качества	311
<b>Глава 19. Производство сухих концентратов для окрашивания полимеров</b>	<b>313</b>
19.1. Терминология	313
19.2. Типы и выпускные формы окрашивающих концентратов	314
19.3. Выбор полимерного носителя	315
19.4. Оборудование для компаундирования	318
19.5. Проблемы, возникающие при гранулировании концентратов	320
19.6. Размер частиц концентрата	320
19.6.1. Производство концентрата	320
19.6.2. Окрашивание полимеров	321
19.7. Распределение или дисперсия?	322

19.8. Светоотдача	322
19.9. Содержание колоранта в готовом изделии и концентрате	323
19.10. Оценка качества концентратов	323
19.11. Концентраты со специальными эффектами	325
<b>Глава 20. Жидкие концентраты для окрашивания полимеров</b>	<b>326</b>
20.1. История появления и развития жидких концентратов	326
20.2. Области использования жидких концентратов	327
20.3. Производство жидких концентратов	328
20.4. Диспергирование и распределение частиц жидкого концентрата	329
20.5. Введение жидких концентратов в перерабатывающее оборудование	331
20.6. Насосы	331
20.7. Упаковка	332
20.8. Преимущества и недостатки жидких концентратов	334
20.9. Реология	335
20.10. Сравнение способов окрашивания полимеров	337
20.11. Влияние жидких концентратов на физические свойства окрашенного полимерного изделия	339
20.12. Выводы	342
<b>Глава 21. Производство колорантов и добавок: перспективы регулируемой совместимости</b>	<b>343</b>
21.1. Введение	343
21.2. Описание процесса производства колорантов и добавок	344
21.2.1. Производство сухих окрашивающих композиций	344
21.2.2. Гранулированные концентраты	345
21.2.3. Жидкие концентраты	347
21.3. Способы доставки окрашивающих концентратов потребителю	347
21.3.1. Прямая покупка и распределительная сеть	347
21.3.2. Поставка окрашивающих концентратов	348
21.4. Организация и контроль безопасности рабочего места при производстве окрашивающих концентратов	348
21.4.1. Общие положения	348
21.4.2. Источники загрязнения воздуха при работе с материалами	349
21.5. Воздействие на окружающую среду	352
21.5.1. Загрязнение атмосферного воздуха	352
21.5.2. Загрязнение воды	353
21.5.3. Ливневые воды	353
21.5.4. Твердые отходы в процессе производства	353
21.6. Регулирующие и контролирующие законы	354
21.6.1. Положение о безопасности потребительских товаров (16 CFR, части 1000–1799)	354
21.6.2. Пищевые продукты и лекарства (31 CFR)	354
21.6.3. Безопасность труда и здоровья (29 CFR)	355

21.6.4. Защита окружающей среды	356
21.7. Обучение персонала	358
21.8. Заключение	359
<b>Глава 22. Испытания окрашенных полимерных изделий</b>	<b>360</b>
22.1. Введение	360
22.1.1. Терминология	361
22.1.2. Классификация испытаний	361
22.2. Тестирование диспергирования пигмента	362
22.2.1. Методы исследования диспергирования пигментов	365
22.3. Тестирование долговечности окраски	367
22.3.1. Термостойкость	367
22.3.2. Устойчивость к выцветанию и атмосферостойкость	368
22.3.3. Миграция компонентов окрашивающих композиций	370
22.3.4. Хемостойкость	372
22.4. Определение физических характеристик	372
22.4.2. Специальные свойства	374
22.5. Реологические свойства	375
22.5.1. Течение расплава	375
22.5.2. Спиральное течение	376
22.6. Определение формоустойчивости	376
22.6.1. Усадка	376
22.6.2. Коробление	378
22.7. Заключение	378
Литература	379
<b>Глава 23. Влияние добавок на окрашивание полимеров</b>	<b>380</b>
23.1. Введение	380
23.2. Типы полимеров	384
23.2.1. Прозрачные полимеры	384
23.2.2. Полупрозрачные и непрозрачные полимеры	384
23.3. Полимерные смеси	387
23.4. Антиоксиданты	387
23.5. Антистатики	387
23.6. Связующие добавки	388
23.7. Антипирены	388
23.8. Вспенивающие добавки	389
23.9. Термостабилизаторы	389
23.10. Добавки, повышающие ударную вязкость	389
23.11. Лубриканты и добавки, препятствующие адгезии полимера к литьевой форме	390
23.12. Армирующие добавки	390
23.13. УФ-стабилизаторы	392
23.14. Заключение	392

Глава 24. <b>Окрашивание вторично перерабатываемых полимеров</b>	<b>393</b>
24.1. Историческая справка	393
24.2. Сбор использованных полимеров	393
24.3. Процесс вторичной переработки полимеров	394
24.4. Использование вторично переработанных полимеров	394
24.5. Вторичная переработка полиэтилентерефталата	397

## Предисловие

В книге представлен результат работы многих известных специалистов в области цветоведения и окрашивания полимеров, каждый из которых является ведущим специалистом в той области технологии, которой посвящены написанные ими главы. Их вклад в развитие научных основ окрашивания полимерных материалов имеет непреходящее значение.

Процесс окрашивания любых материалов должен начинаться с понимания основ природы света, его взаимодействия с объектами и, наконец, понимания того, как человек реагирует на световое излучение. Совершенно не удивительно, что в мире нет даже двух человек, которые видят и воспринимают окрашенный предмет абсолютно одинаково. Этот факт, а также другие явления вызывают большой интерес к теме окрашивания полимеров. Содержание данной книги составлено таким образом, чтобы охватить наиболее важные научные и технические аспекты окрашивания полимерных материалов. Она будет полезна всем, кто хочет расширить свой кругозор в различных аспектах окрашивания полимеров.

В книге приводятся основы цветоведения — науки, лежащей в основе многих технологических процессов. Большой интерес представляют сведения об измерении цвета, способах визуального и инструментального подбора цвета. Рассматриваются способы спецификации цвета и возможности статистического анализа для увеличения ее надежности как в процессе производства окрашенных полимеров, так и при анализе свойств используемых колорантов. Описываются основные классы колорантов и их свойства, способы введения колорантов в полимеры. Обращается внимание на природоохранные аспекты производства окрашенных полимеров и возможности вторичной переработки окрашенных полимерных изделий. Крайне важной представляется глава о взаимодействии колорантов с другими добавками; содержащиеся в ней сведения помогут избежать многих возможных проблем производства окрашенных полимеров. Внимательный читатель получит полезную информацию о новейших технологических методах, возникающих проблемах и других аспектах успешной реализации процесса окрашивания.



Второй том книги будет<sup>1</sup> посвящен обзору важнейших полимеров. Будут рассмотрены различия между широко распространенными и «экзотическими» полимерами. Эти различия позволят выбрать правильную стратегию при производстве окрашенных полимеров. Другие главы второго тома будут посвящены описанию важнейших классов полимеров, их свойств, преимуществ, недостатков, коммерческому использованию, а также общим требованиям, предъявляемым к колорантам, используемым для окрашивания этих полимеров. Будут описаны методы, обычно используемые для введения колорантов в эти полимеры. Отдельные главы будут посвящены проблемам, возникающим при окрашивании полимеров, и способам их устранения. Полученная информация поможет избежать проблем и ошибок при производстве окрашенных полимерных изделий. Существенным дополнением к каждой главе, посвященной конкретному полимеру, является таблица, содержащая наиболее важные классы используемых колорантов и их поведение при введении в полимер. Представленная информация позволит избежать катастрофических ошибок, особенно при использовании новых колорантов, при окрашивании полимеров. Безусловно, полезными окажутся сведения о термической стойкости колорантов, их физических свойствах как в чистом виде, так и при соединении с полимером.

Наконец, следует отметить, что вся приведенная в издании информация относится не только к процессу окрашивания полимеров. Вполне вероятно, она окажется полезной при производстве полимерных покрытий, красок и т. д.

*Роберт А. Чарват*

---

<sup>1</sup> Книга была задумана как первый том двухтомного издания. Второй том будет посвящен строению и переработке собственно полимеров.

## Сведения об авторах

Ричард Абрамс  
*Ferro Corporation*  
7500 East Pleasant Valley Road  
Independence, OH 44131

Йоахим Витцель  
*EMD Chemicals Inc.*  
*Merck KGaA, Darmstadt Germany*  
7 Skyline Drive  
Hawthorne, New York 10532

Джек Блэкман  
505 Sackett Street  
Maumee, OH 43537

Чарльз Брэдшоу  
*Quality Measurement Corporation*  
428 Spruce Place  
Concord, NC 28026-1023

Скотт Брюэр  
*Cabot Corporation*  
157 Concord Road  
Billerica, MA 01821

Хан-Хеннинг Бюнг  
*Eckhart Americas, L.P.*  
32644 Luke Road  
Avon Luke, OH 44012-1646

Джозеф Кэмерон  
*RTP Company*  
580 East Front Street  
Winona, Minnesota 55987

Роберт Чарват  
*Charvat and Associates, Inc.*  
374 Bradley Road  
Cleveland, OH 44140-1149

Томас Эдвардс  
489 Windsor Drive  
Elyria, OH 44035

Кэти Хэнлин  
*Americhem, Inc.*  
225 Broadway East  
Cuyahoga Falls, OH 44222-0375

Рональд Хэррис  
*Ferro Corporation*  
7500 East Pleasant Valley Road  
Independence, OH 44131

Ральф Хифер  
*Polyone*  
2900 Shawnee Industrial Way  
Suwanee, GA 30024

Дуайт Холтцен  
*E. I. du Pont de Nemours & Company*  
Chestnut Run Plaza  
Wilmington, DE 19880-0709

Аппаро Джатла  
*DAYGLO Color Corporation*  
4515 St. Clair Ave  
Cleveland, OH 44103

Бернард Кляйн  
*ECKART-Wercke*  
*Kaiserstrasse 30*  
*Fürth, D907763*  
*Germany*

Фрэнсис Лэйби

Питер Льюис

Джон Лютерн  
*University of Akron*  
*2174 Thomas Road*  
*Hubbard, OH 44225-9785*

Волтер Мартин  
*Rainbow Quest Color Consulting*  
*504 Leatherwood Court*  
*Virgine Beach, VA 23462*

Уильям Мэттью  
*Americhem, Inc.*  
*225 Broadway East*  
*Cuyahoga Falls, OH 44122-0375*

Дэннис Мид  
*Accel Corporation*  
*38620 Chester Road*  
*Avon, OH 44011*

Брюс Малхоланд  
*Ticona*  
*8040 Dixie Highway*  
*Florence, KY 41042*

Кристофер Ньюбахер  
*DAYGLO Color Corporation*  
*4515 St. Clair Avenue*  
*Cleveland, OH 44103*

Роберт Олмстед  
*GretagMacbeth*  
*617 Little Britain Road*  
*New Windsor, NY 12553*  
Герхард Пфафф  
*Merck KGaA, Pigments Division*  
*Frankfurter Strasse 250*  
*Darmstadt, Germany*

Джордж Рангос  
*Ferro Corporation*  
*West Wylie Avenue*  
*Washington, PA 15301*

Остин Райд, Мл.  
*E. I. du Pont de Nemours & Company*  
*Chestnut Run Plaza Bldg. 709*  
*Wilmington, DE 19880-0709*

Дэнни Рич  
*Sun Chemical Corporation*  
*631 Central Avenue*  
*Carlstadt, NJ 07072*

Скотт Рассел  
*Polyone*  
*33587 Walker Road*  
*Avon Lake, OH 44012*

Патрик Серджин  
*323 Danielson Way*  
*Chandler, AZ 85225*

Крейг Видон  
*Polysolve, Inc.*  
*Crown Point, IN 46307*

# Глава 1. Введение

Роберт А. Чарват

Цель данной монографии состоит в ознакомлении читателя с различными аспектами процесса окрашивания полимеров. Для технолога крайне важно понимать, что представляют собой колоранты, их свойства и функции не только в процессе переработки и производства окрашенных полимеров, но и в процессе эксплуатации полимерного изделия. В связи с загрязнением окружающей среды в настоящее время крайне важными представляются проблемы вторичной переработки окрашенных полимеров. Данная монография, разумеется, не сделает из читателя всемирно признанного эксперта в области окрашивания полимеров. Однако технологи в области производства окрашенных полимеров найдут здесь полезную информацию, которая расширит их кругозор и возможности. Монография будет полезна тем, кто делает первые шаги в области производства окрашенных полимерных изделий. В то же время она будет полезна и опытным технологам, желающим повысить свой профессиональный уровень, особенно в тех областях, где их знания не столь велики, как они бы этого хотели.

История появления данной книги связана с Секцией цвета и его восприятия (*Color and Appearance Division, CAD*) американского Общества технологии полимеров (*Society of Plastics Engineers, SPE*). В 1979 г. при поддержке этой Секции был издан небольшой том под названием «Окрашивание полимеров», редактором которого был Томас Вебер. Эта была первая книга, полностью посвященная окрашиванию полимерных материалов. Сейчас она, конечно, безнадежно устарела. Поэтому потребность в новой книге, посвященной окрашиванию полимерных материалов, была необычайно велика. Совет директоров Секции содействовал появлению новой современной всеобъемлющей книги, выработал ее концепцию и назначил в качестве редактора Роберта А. Чарвата.

Концепция новой книги требовала включения разделов, которые были плохо проработаны или вообще не были известны во времена издания книги Т. Вебера, поскольку технология производства окрашенных полимеров сильно развивалась в последние годы; также значительно расширились возможности измерения цвета.

Применение компьютерных расчетов для быстрого и точного воспроизведения цвета стало стандартной процедурой, хотя ранее это казалось чрезвычайно сложным, если вообще возможным. Понимание того как человек воспринимает цвет также значительно расширилось. Ряд полимеров, выпускаемых в настоящее время в промышленном объеме, еще не были известны во времена издания монографии Т. Вебера. Использование новых полимеров в современных технологиях требует использования новых колорантов, то есть возникает проблема, которой еще не существовало еще несколько лет назад.

Все сказанное выше способствовало созданию новой книги, которая выпускается в двух томах. Первый том посвящен технологическим процессам, происходящим при окрашивании полимеров. Во втором томе содержится информация об основных классах полимеров и их важнейших с технологической точки зрения представителях, а также колорантах, используемых для их окрашивания.

Первый том содержит основы *колориметрии*, которые дают читателю фундаментальные знания, необходимые для понимания технологических процессов окрашивания полимеров; информацию об измерении цвета, его визуального и инструментального подбора. Приводятся сведения о спецификации цвета; о том, как статистический анализ может повысить ее надежность не только для окрашенных полимерных изделий, но и для колорантов. Содержится информация о важнейших классах колорантов и их свойствах; об оборудовании, которое используется для введения колорантов в расплав полимера. Обсуждаются экологические проблемы и вопросы вторичной переработки бракованных полимерных изделий. Очень важной проблемой является возможное взаимодействие колорантов с другими компонентами; учет этой возможности поможет предостеречь технолога от множества проблем, возникающих при окрашивании полимеров.

Второй том познакомит читателя с полимерами как материалами для окрашивания. Обсуждаются различия между полимерами как таковыми и изделиями из них. Эти различия должны помочь читателю в выборе стратегии окрашивания данного изделия. Рассматриваются важнейшие классы полимеров; свойства, достоинства, недостатки, области использования их важнейших представителей, а также общие требования к колорантам, предназначенным для окрашивания этих полимеров. Обсуждаются методы, используемые для введения колорантов в расплав полимера. Описываются специальные приемы окрашивания полимеров и обсуждаются потенциально возникающие проблемы. Все это должно дать читателю необходимую информацию, которая позволит избежать проблем, возникающих при окрашивании полимеров. Для каждого полимера приводится набор обычно используемых колорантов, что также должно помочь в выборе неизвестного читателю полимера или колоранта. Приводятся такие важные свойства колорантов, как термостойкость, термостабильность, физические свойства, а также свойства композиций полимер–колорант.

В заключение следует отметить, что покрытия и краски также являются полимерами. Поэтому технические и технологические характеристики, приведенные в данной монографии, могут быть прямо или косвенно использованы и для этих материалов.

## Глава 2. Цветоведение

Уильям Р. Мэтью и Кэти Дж. Хэнлин

### 2.1. Введение

В повседневной жизни мы постоянно воспринимаем зрительные образы и звуки окружающего мира. Однако в большинстве случаев мы не вникаем в их сложность до тех пор, пока не решим заняться музыкальными уроками или окрасить комнату краской, купленной три года назад. Тогда мы неожиданно осознаем эту сложность. Для тех, кто ежедневно сталкивается в работе с окрашиванием, цветоведение представляется чем-то весьма банальным. Результатом такого пренебрежения может явиться кризисная ситуация, когда окрашенное изделие бракуется по цвету. Приведем несколько цитат из разговоров в повседневной жизни: «В моем офисе этот предмет имел совсем другую окраску», «Мы заменили полимер, и цвет изделия стал совершенно другим» или «Вы хотите сказать, что эксперты по-разному оценят выбранный мною цвет?» и т. д. и т. п. Приведенными примерами мы хотим сказать, что окрашивание является сложной многовариантной задачей, решение которой требует научных усилий и четкого понимания роли и взаимодействия всех компонентов, вовлеченных в процесс окрашивания. Целью данной главы является установление у читателя четкого осознания сложности науки о цвете и возможностей ее использования для практических целей. Мы попытаемся достигнуть этого путем доведения до читателя смысла терминов и понятий, используемых в колориметрии, их взаимоотношений и взаимодействий<sup>1</sup>.

### 2.2. Триада

Рассматривая цвет с физиологической точки зрения, необходимо ввести понятие «триады», включающей следующие компоненты: 1) источник энергии (свет), 2) объект, на который падает эта энергия (предмет) и 3) воспринимающее устройство

---

<sup>1</sup> Для ознакомления с терминологией, применяемой в русскоязычной научно-технической литературе, посвященной описанию цветовых явлений, рекомендуется ознакомиться с монографией Ньюберга Н.Д. «Курс цветоведения» для учащихся втузов, художников и деятелей художественной промышленности. — М.:Л., 1932. — *Примеч. ред.*

(наблюдатель). Воспринимающим устройством может быть человек или светочувствительный детектор, соединенный с компьютером. В первом случае глаз наблюдателя является воспринимающим устройством, передающим информацию в зрительную кору головного мозга, где полученная информация не только обрабатывается, но и интерпретируется. Это означает, что цветовое восприятие возникает в коре головного мозга наблюдателя, т. е. имеет психологическую природу. В последующих параграфах это положение будет рассмотрено подробнее. О психологической природе восприятия цвета следует помнить также при рассмотрении физических аспектов восприятия цвета. Для анализа восприятия цвета необходимо учитывать взаимодействие всех компонентов триады; об этом следует помнить на протяжении всей главы.

### 2.3. Источник света

Один и тот же окрашенный объект может выглядеть по-разному. Почему? На восприятие цвета оказывают влияние многие условия. Одно из них — источник света. Например, на рынке или в магазине яблоко может выглядеть восхитительно ярко-красным, а дома при люминесцентном освещении уже не столь привлекательным. За крайне небольшими исключениями для восприятия цвета необходим свет, а световое излучение, в свою очередь, зависит от характеристик источника света.

Источник света есть то, что освещает наблюдаемый объект. Источник света излучает энергию, характеризуемую электромагнитным спектром. Видимый свет представляет собой определенную область электромагнитного спектра, который содержит также области рентгеновского, ультрафиолетового и инфракрасного излучений. Человеческий глаз способен воспринимать электромагнитные излучения в диапазоне от 380 до 780 нм (обычный колориметр имеет измеряемый интервал от 400 до 700 нм), т. е. это диапазон *видимого* спектра электромагнитных излучений. Любое электромагнитное излучение характеризуется частотой излучения (измеряется в Герцах, Гц) или длиной волны. Для области видимого излучения обычно используют длину волны, выражаемую в нанометрах, нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Свет с малыми длинами волн воспринимается как фиолетовый или синий. При увеличении длины волны свет приобретает последовательно голубую, зеленую, желтую, оранжевую и красную окраску. Излучение, спектр которого содержит все длины волн видимого спектра в приблизительно равных количествах, воспринимается как белый свет. Шкала электромагнитных волн иллюстрируется рис. 2.1 (*Minolta*, 1993).

На восприятие цвета влияет мощность электромагнитного излучения. Однако еще более сильное влияние на восприятие цвета оказывает относительное спектральное распределение энергии излучения источника света<sup>1</sup>. Каждый из нас наблюдал, как окрашенный предмет имеет различную окраску или оттенок при ярком солнечном освещении, в пасмурную погоду, при люминесцентном или электриче-

<sup>1</sup> Термин переведен в соответствии терминологией, изложенной в книге «Справочная книга по светотехнике» под ред. проф. Ю.Б. Айзенберга. — 2-е изд. — М.: Энергоатом, 1995 и ГОСТ 13088-67 Колориметрия, Термины, буквенные обозначения. — *Примеч. ред.*



ском свете. Поэтому как для визуальной, так и для колориметрической оценки цвета выбор источника освещения чрезвычайно важен. Даже в северных районах спектральный состав света значительно меняется в зависимости от времени года и суток. Поэтому для получения воспроизводимых результатов цветовой подгонки, как правило, используют искусственное освещение.

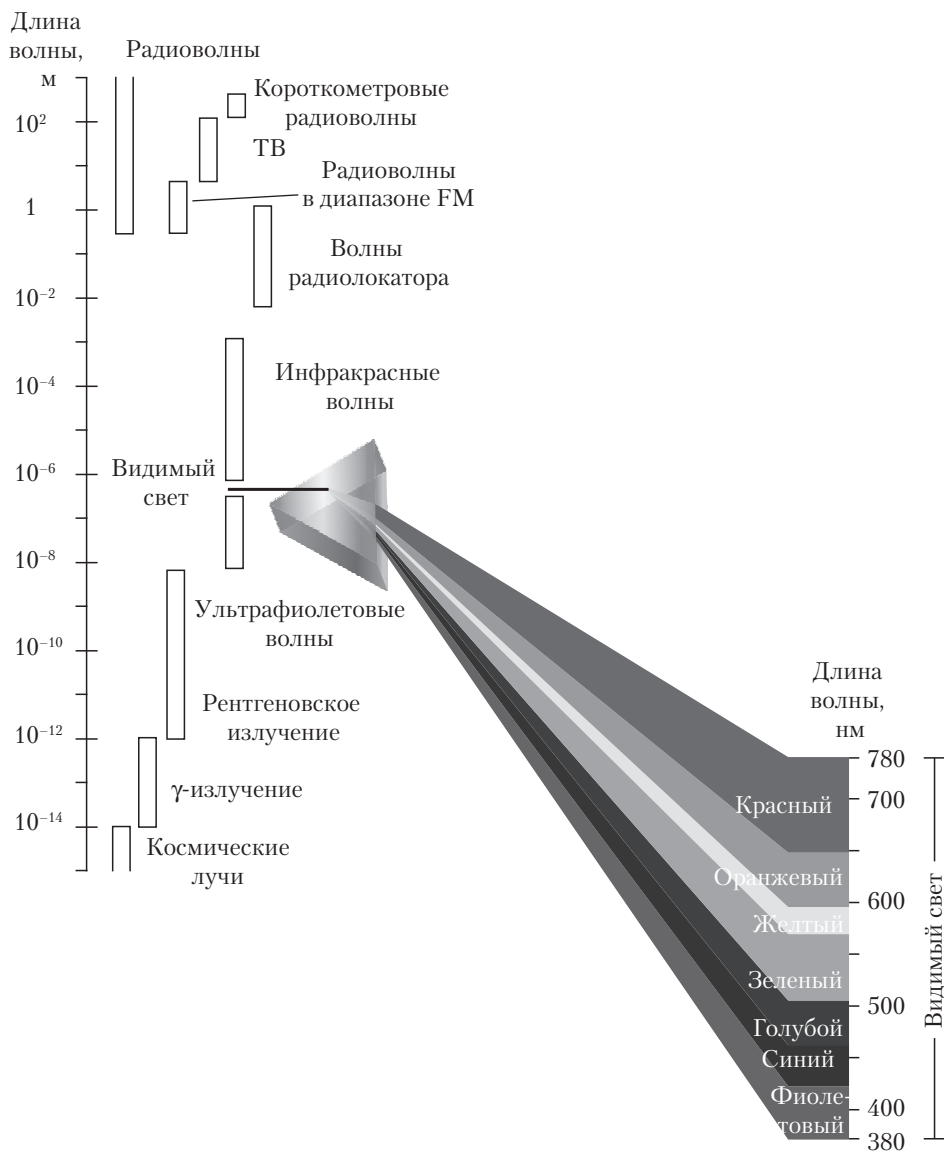


Рис. 2.1. Электромагнитный спектр и область видимого света (Minolta, 1993)  
(см. цветную вклейку после с. 64)

Как уже говорилось, источники света характеризуются спектральным распределением энергии (мощности) излучения, которое описывает зависимость количества света (относительной энергии) от длины волны. На рис. 2.1–2.5 приведены примеры спектров стандартных источников излучения (Биллмайер и Зальцман (*Billmeyer and Salzman*), 1981).

Для искусственных источников освещения важны две характеристики: цветовая температура в градусах Кельвина (К) и относительное спектральное распределение энергии излучения  $S(\lambda)$ , где  $\lambda$  — длина волны.

### 2.3.1. Абсолютно черное тело<sup>1</sup>

Важной группой источников излучения являются черные тела. У нас нет возможности в деталях обсудить здесь природу этих источников света (подробности см., например, Биллмайер и Зальцман, 1981 и Джадд (*Judd*), 1964). Температура абсолютно черного тела служит характеристикой цветности различных источников излучения. Например, цветность излучения источника D65 с цветовой температурой, равной 6500 К, соответствует цветности излучения стандартного черного тела, нагретого до этой температуры<sup>2</sup>. На рис. 2.2 приведены кривые спектрального распределения относительной энергии излучения черного тела при различных температурах. Главный вывод этого раздела заключается в том, что каждый источник имеет собственный характерный спектр распределения энергии и поэтому взаимодействует с двумя другими компонентами триады вполне определенным образом. Так, предмет, освещаемый источником света, имеющим цветовую температуру 6500 К, будет выглядеть иначе, чем тот же предмет, освещаемый источником, имеющим температуру 2854 К.

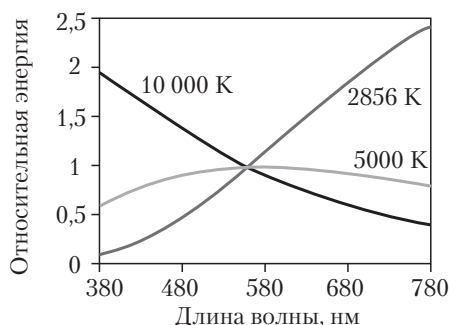


Рис. 2.2. Относительное спектральное распределение энергии абсолютно черного тела при температуре 2854 К (стандартный источник A) и 6500 К (стандартный источник D65) (Пивовонский (*Pivovonski*), 1963 и Биллмайер и Зальцман, 1981)

<sup>1</sup> Абсолютно черное тело — это такой же идеальный объект (модель), как и «стандартные источники» в колориметрии. Реальные физические источники, такие же, как и физические эталоны Абсолютного черного тела (оно же Планковский излучатель), только приблизительно воспроизводят спектральные характеристики этих идеальных объектов. — *Примеч. ред.*

<sup>2</sup> Подробнее о цветовой температуре и коррелированной цветовой температуре можно прочесть в книге Д. Джадда, Г. Вышецки. «Цвет в науке и технике». — Мир, 1978. — *Примеч. ред.*

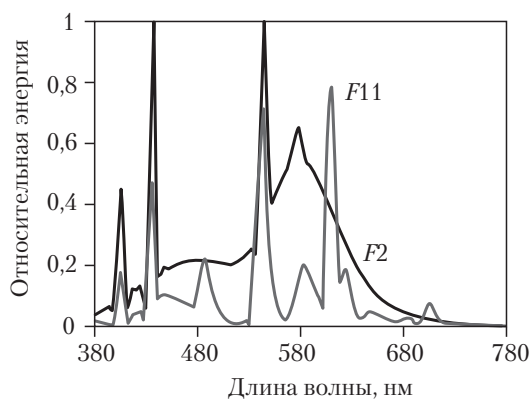


Рис. 2.3. Относительное спектральное распределение энергии лампы дневного света (Биллмайер и Зальцман, 1981)

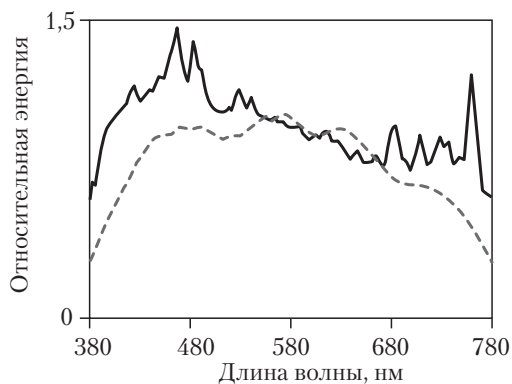


Рис. 2.4. Относительное спектральное распределение энергии ртутной дуговой лампы (Биллмайер и Зальцман, 1981)

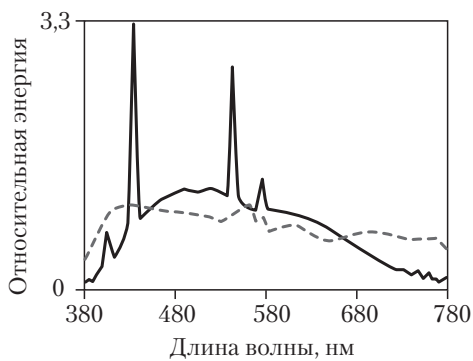


Рис. 2.5. Относительное спектральное распределение энергии некоторых стандартных источников света, используемых для визуальной оценки света (Вышецкий, 1967, 1970 и Биллмайер и Зальцман, 1981)

Для восприятия цвета важным фактором также является общее количество энергии, излучаемое источником. Если энергия источника слишком мала, мы не в состоянии воспринимать цвет в полной мере; если энергия слишком велика, свет ослепляет. В стандарте Американского общества по испытанию материалов (*American Society of Testing Materials, ASTM*) D1729-89 уровню освещенности посвящен раздел 5.1.2 «Фотометрические условия». Стандарт рекомендует оценку цвета в определенных подробно описанных условиях, поэтому содержащиеся там сведения используют в лабораториях при измерении цвета.

Международная комиссия по освещению (*Commission Internationale de l'Eclairage, CIE*) выбрала ряд источников света с различными относительными спектральными распределениями энергии и цветовыми температурами и рекомендовала их в качестве стандартов<sup>1</sup>:

- стандартное излучение *D65* (6500 К), представляющее усредненный дневной свет;
- стандартное излучение *A* (2856 К), представляющее свет источников накаливания;
- стандартное излучение *F2* (4230 К), называемый «холодным белым флуоресцентным» и представляющее свет простых флуоресцентных источников;
- стандартное излучение *F11* (4000 К), представляющее свет флуоресцентных ламп, содержащих трехкомпонентное люминофорное покрытие.

Стандартное излучение *D65* лучше представляет естественный дневной свет, чем стандартное излучение *C*, для которого доля ультрафиолетового (УФ) излучения в спектре меньше (Хафф, 1994).

Визуальную оценку цвета следует производить с использованием определенных источников света в специальных кабинах, оборудованных, как минимум, тремя лампами, одна из которых, как правило, с УФ-излучением. Стены кабины имеют нейтральную серую окраску для предотвращения возможных ошибок восприятия цвета, вызванных отражением света от стен. Разумеется, никакое внешнее освещение не должно проникать внутрь кабины.

Излучение большинства источников света (солнце, электрическая лампа) воспринимается глазом человека как белое или почти белое. Используя результаты экспериментов со стеклянной призмой, Ньютон еще в 1730 г. показал, что белый свет действительно содержит световые лучи с различными длинами волн. Это утверждение, однако, справедливо лишь для так называемых *полихромных* источников света, содержащих все длины волн в диапазоне от 400 до 700 нм, поскольку излучение некоторых источников (например, ртутных или натриевых ламп) кажется белым, но не содержат *всех* длин волн видимого спектра. Использование таких ламп вызывает проблемы в цветовом восприятии объектов.

<sup>1</sup> Следует помнить, что здесь речь идет о спектральных распределениях энергии излучения принятых за стандартные. Поэтому следовало бы использовать термин «стандартные излучения», а термин «стандартный источник света» использовать для обозначения реального источника света, который может хуже или лучше воспроизводить стандартное излучение. К сожалению, это отличается от сложившейся практики применения терминологии. Поэтому приходится внимательно следить за контекстом, чтобы не путать идеальный, реально не существующий, стандартный источник дневного света *D65* с реальным источником света с тем же названием. — *Примеч. ред.*

## 2.4. Объект

Предмет, на который направлено световое излучение, является вторым компонентом триады. В данном параграфе мы будем обсуждать взаимодействие объекта с энергией излучаемой источником света. Поскольку основным объектом книги являются полимеры, необходимо сделать замечания относительно их цвета. Полимеры, как правило, бесцветны или слабо окрашены, и дизайнеры всегда стремятся «закрасить» этот малопривлекательный естественный цвет полимеров. С этой целью используют колоранты (пигменты и красители). Поскольку при окрашивании колоранты становятся составной частью объекта, рассмотрим некоторые аспекты их взаимодействия со светом.

### 2.4.1. Показатель преломления и пропускания света

Рассмотрим модель образца окрашенного полимера, изображенную на рис. 2.6. Следует иметь в виду, что поверхностный слой образца на глубину нескольких микрон образован практически одним полимером. Этот факт очень важен при изучении взаимодействия света с поверхностью такого образца. При падении света на поверхность образца, одновременно возникают несколько физических явлений. Большая часть световой энергии, падающей на поверхность образца, проходит, преломляясь в его объем, а меньшая (около 4% при коэффициенте преломления, равном 1,5) — отражается поверхностью. Каждый полимер имеет свой коэффициент преломления и поэтому соотношение количества света, отраженного от поверхности и количество света, проникшего в объем образца, будет различным, даже если образец содержит одинаковое количество колоранта. Отражение света от поверхности образца зависит от длины световой волны и углов падения света и его наблюдения (что особенно важно для коротковолновой области спектра). Уменьшая угол падения, можно добиться полного отражения падающего света, т. е. образец будет выглядеть непрозрачным. Это явление было рассмотрено Доналдом и Мэтью (*Donald & Mathew*), 1989, которые детально обсудили влияние коэффициента преломления на восприятие цвета. Здесь важно отметить, что коэффициент преломления является физической характеристикой материала (полимера), и взаимодействие света с объектом будет различным, если различны их коэффициенты преломления<sup>1</sup>.

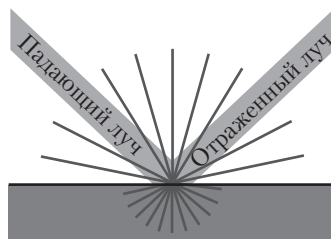


Рис. 2.6. Пример взаимодействия света с поверхностью образца

<sup>1</sup> Прохождение света через границу оптических сред описывается формулами Френеля и подробно рассматривается в каждом учебнике по оптике. — *Примеч. ред.*

### 2.4.2. Поглощение

Другой «сценарий» взаимодействия света с образцом окрашенного полимера заключается в поглощении света, то есть преобразовании энергии видимого света в энергию с большими длинами волн (тепловую) или энергию в видимой части спектра, вызывающую фотохимические процессы деструкции полимера или колоранта. Если образец поглощает свет избирательно, то выглядит окрашенным. Например, если образец поглощает энергию всех длин волн, кроме зеленых, он выглядит зеленым. Разумеется, этот пример справедлив, если свет полихроматический и содержит «зеленую» область спектра. В противном случае образец будет выглядеть как черный или серый. Вот почему так важно знать относительное спектральное распределение энергии источника света. В случае поглощения всех длин волн видимого спектра, излучаемых полихроматическим источником, образец будет выглядеть черным.

Явление поглощения световых волн описывается двумя фундаментальными физическими законами: Бера и Ламберта. Интенсивность света проходящего через слой уменьшается экспоненциально как с *толщиной* слоя, так и с *концентрацией* поглощающего вещества. Первый феномен подтверждается на опыте очень точно и носит название закона Ламберта, второе утверждение выполняется приближенно и носит название закона Бэра.

Оба закона справедливы лишь в отсутствии рассеяния и не применимы к непрозрачным и полупрозрачным материалам. Однако они оказываются крайне полезными при анализе свойств прозрачных окрашенных материалов, в которых рассеяние света, обусловленное наличием колорантов и самими полимерами, незначительно.

### 2.4.3. Рассеяние света

Последний и наиболее сложный вид взаимодействия света с объектом — рассеяние света. В большинстве случаев рассеяние в полимерных материалах обусловлено наличием инородных частиц, например, пигментов наполнителей. Пигменты обладают определенным коэффициентом преломления и могут поглощать и рассеивать падающий на них свет, причем эти характеристики, как правило, отличаются от соответствующих характеристик полимера. Цвет окрашенного пигментом полимера будет зависеть от суммарного рассеяния и поглощения света как полимером, так и пигментом. Если свет практически не поглощается, а лишь равномерно распределяется по всем длинам волн видимого диапазона, объект выглядит белым. Если некоторое количество видимого света поглощается пигментом, объект выглядит окрашенным. В обоих случаях рассеяние света обусловлено его падением на частицы пигмента, имеющего коэффициент преломления, отличный от коэффициента преломления окружающего полимера (рис. 2.6 (Биллмайер и Зальцман)). Количество рассеянного света зависит от двух факторов: 1) различия в коэффициентах преломления пигмента и полимера и 2) размеров частиц пигмента (рис. 2.7). Необходимо отметить, что оба фактора действуют независи-

мо друг от друга. Так, один и тот же пигмент, имеющий частицы разного размера, будет по-разному рассеивать свет. Поэтому способность рассеивать свет (то есть размер частиц) может сильно меняться в различных партиях пигмента и, следовательно, окраска полимера этим пигментом может также существенно варьировать. Другая особенность пигментов, которую следует отметить, — их различные механизмы окрашивания. Так, Нассау (*Nassau*) в своей книге «Физика и химия цвета» приводит 15 причин возникновения цвета. Разумеется, не все они связаны с пигментами. Например, некоторые пигменты (оксид цинка, кадмий желтый, кадмий оранжевый) имеют окраску, поскольку являются полупроводниками. При облучении светом электроны движутся из валентной зоны в проводящую зону через запрещенную энергетическую зону. В зависимости от ее ширины часть энергии видимого света будет поглощаться, а оставшаяся часть — отражаться. Кадмий желтый имеет запрещенную зону шириной 2,6 эВ (электрон-Вольт), в которой поглощается энергия лишь фиолетового и синего диапазонов спектра. Поэтому пигмент имеет характерную желтую окраску. При уменьшении ширины запрещенной зоны до 2,3 эВ поглощается энергия фиолетового, синего и зеленого диапазонов, и пигмент имеет оранжевую окраску. Известны также другие причины, вызывающие окрашивание пигментов, например, переход электрона между молекулярными орбиталями в органических пигментах (Нассау (*Nassau*), 1983). Следовательно, в зависимости от химической природы пигментов возможны различные причины возникновения их окраски.

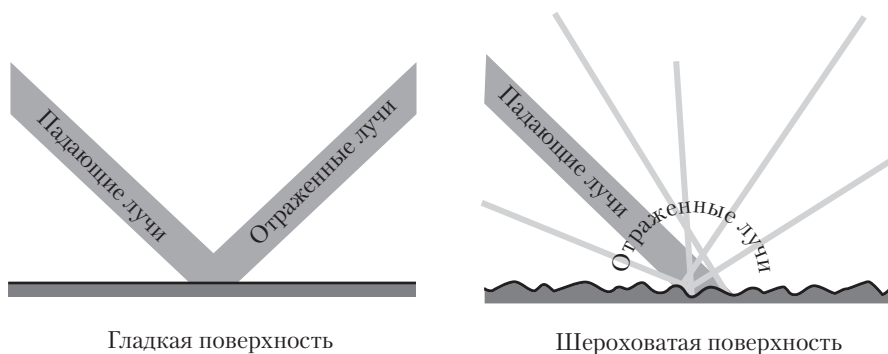


Рис. 2.7. Пример взаимодействия света с объектом

Таким образом, анализ причин, вызывающих возникновение цвета окрашенного полимера, является не такой уж простой задачей. В конце главы приведен перечень вопросов, которые, мы надеемся, окажутся полезными при анализе проблем, связанных с цветовым восприятием окрашенных полимеров. Главный вывод, который читатель должен сделать по прочтении данной главы, заключается в том, что объект (полимер) взаимодействует со светом различным образом, и коэффициент преломления полимера играет при этом существенную роль.



## 2.5. Наблюдатель или детектор

В данном разделе будем рассматривать два типа наблюдателей: человек и прибор. При визуальной оценке цвета источником информации является человеческий глаз, при инструментальном — светочувствительный приемник. Поскольку глаз представляет собой гораздо более сложное устройство, начнем с визуальной оценки света.

### 2.5.1. Наблюдатель: психологический отклик

Признавая важность цветового восприятия, кажется удивительным, как мало мы знаем о цвете. Что же представляет собой цвет? Интуитивно мы понимаем, что цвет не является объективным качеством объекта, а скорее субъективным, связанным с деятельностью человеческого мозга<sup>1</sup>.

Цвет оказывается совершенно неожиданным явлением. Он проявляется только при световом излучении, естественном или искусственном, которое для человеческого глаза является бесцветным. Однако радуга, яблоко, трава или краска выглядят окрашенными. Некоторые объекты обладают присущим им цветом — это пигменты. Цвет возникает тогда, когда видимый свет отражается от объекта и улавливается человеческим глазом. Объект выглядит окрашенным, поскольку поглощает из видимого света лишь волны определенной длины, а остальные отражает. Так, например, лист дерева выглядит зеленым, поскольку при падении на него лучей видимого света лишь зеленые лучи отражаются от его поверхности, а все другие поглощаются.

Восприятие цвета различно у различных людей. Конечно, цвет объекта возникает в соответствии с законами физики, но цветовые ощущения в значительной степени зависят от психологических и физиологических факторов. В широком смысле психология цветового восприятия была понятна уже давно. Однако лишь недавно было обнаружено вещество, входящее в состав человеческого глаза и отвечающее за восприятие трех основных цветов: красного, зеленого и синего. Джереми Нэтанс (*Jeremy Nathans*) из Стэнфордского университета (США), идентифицировал три гена, которые дают возможность человеку видеть цвет. Гены управляют клетками, находящимися в сетчатой оболочке глаза (сетчатке) и генерирующими три пигмента, каждый из которых чувствителен к одному из трех основных цветов. До последнего времени существование таких пигментов только предполагалось.

Свет, отраженный от объекта, через зрачок попадает в глаз, проходит сквозь хрусталик, представляющий линзу, выпуклость которой может рефлекторно меняться, и попадает на сетчатку. В сетчатке, выстилающей дно глазного яблока, имеется два типа светочувствительных рецепторов: палочки и колбочки. Палочки, названные так вследствие своей формы, являются аппаратом сумеречного, бесцветного зрения, в то время как колбочки, требующие для своего функционирования боль-

<sup>1</sup> Здесь уместно привести определение из ГОСТ 13088–67 Колориметрия, термины и обозначения: «Цвет есть аффинная векторная величина трех измерений, выражающая свойство, общее всем спектральным составам излучения, визуально неразличимым в колориметрических условиях наблюдения». — *Примеч. ред.*

ший уровень освещенности, являются аппаратом цветного зрения. Наиболее отчетливое изображение предмета возникает в центральном углублении глаза (фовея), представляющим участок сетчатки с высокой концентрацией светочувствительных рецепторов (рис. 2.8).

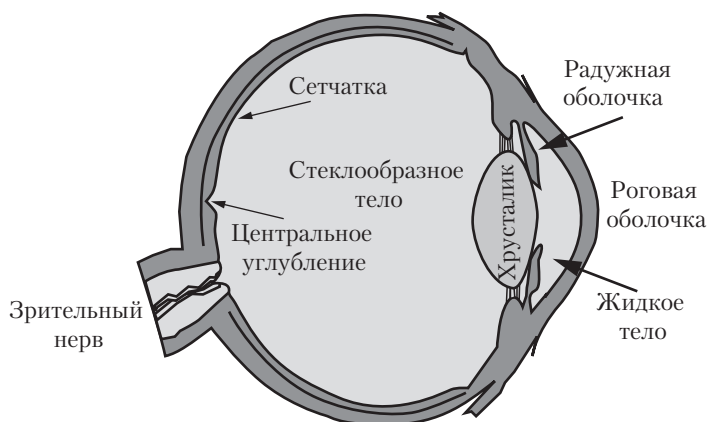


Рис. 2.8. Поперечное сечение человеческого глаза (Бернхэм (Birnham), 1963; Биллмайер и Зальцман, 1981)

На первом этапе преобразования светового излучения в импульс нейронов происходят фотохимические процессы, включающие обратимые превращения пигментов. Одним из таких пигментов является родопсин — фоточувствительное вещество, содержащееся в палочках. В результате фотохимических реакций возникает электрический импульс в палочковых рецепторах, а те, в свою очередь, посылают сигнал в кору головного мозга. Как уже отмечалось, колбочки, отвечающие за цветное восприятие, реагируют на один из трех основных цветов: красный, зеленый и синий. Каждый вид колбочек содержит соответствующий пигмент, чувствительный к световому излучению определенной длины волны. Совместное функционирование колбочек приводит к тому, что человек с нормальным зрением способен различать миллионы цветов и их оттенков. Таким образом, лишь после того как «цветовые» сигналы доходят до коры головного мозга, мы способны ощутить цвет.

### 2.5.2. Наблюдатель: дефекты цветового восприятия и цветовая слепота

Около 8% мужчин и менее 1% женщин рождаются с дефектами цветового восприятия. Уже отмечалось, что человек с нормальным цветовым зрением имеет в сетчатке глаза три вида светочувствительных рецепторов: красные, зеленые и синие. Если человек имеет только два вида рецепторов, это явление называется дихроматизмом.

Цветовая слепота — не совсем точный термин, поскольку он предполагает полную потерю способности видеть цвет, что встречается крайне редко. Поскольку невосприимчивость к некоторым цветам действительно наблюдается у некоторых людей, им следует об этом помнить, особенно при оценке или подборе цвета. Хорошим инструментом для определения отклонений от нормального цветового зрения является тест Фансворта–Манселла (*Farnworth–Munsell*), содержащий 100 цветов. Поскольку наблюдатели часто расходятся в оценке цвета, необходимо предварительно проверить возможности их цветового зрения с помощью такого теста.

### 2.5.3. «Приборный» наблюдатель

По сравнению со сложностью цветового зрения человека, устройство детекторов для определения цвета может показаться более простым. Задачей колориметрии является численное выражение того, что видит человеческий глаз. Сейчас трудно найти область деятельности человека, где бы цвет не играл заметной роли и где бы не использовались колориметрические оценки цвета. Одна из серьезных проблем, с которой постоянно сталкиваются специалисты по окрашиванию полимеров, заключается в попытке минимизировать индивидуальную интерпретацию цвета наблюдателем посредством численного выражения цвета при помощи приборов. Большинство современных спектрофотометров успешно выполняют функцию оценки результата взаимодействия света с объектом, описывая его с помощью кривых пропускания или отражения. Однако для неспециалиста это всего лишь линии, имеющие мало общего с тем, что видит человеческий глаз. Спектральная кривая не может описать красоту красной розы или тайну глубоких черных глаз — все это под силу лишь человеческому мозгу. Как уже отмечалось ранее, реальный цвет возникает лишь в коре головного мозга. Однако человек стремится количественно описать все окружающие его явления и поэтому для оценки цветового восприятия использует спектрофотометры. Возможности и проблемы спектрометрии будут рассмотрены в последующих главах; здесь же мы хотим подчеркнуть существенное различие между «живым» и «приборным» наблюдателем.

Тем не менее производители полимерных изделий часто используют колориметрию для расчета и коррекции состава красителей, а также цветового контроля готовых изделий. Производители и потребители полимерной продукции крайне заинтересованы в использовании этой области науки для сертификации качества изделий. Преимущество колориметрии очевидно: ее использование позволяет существенно снизить временные затраты на составление композиций для окрашивания. Она также является основой для статистического контроля качества продукции и для обсуждения проблем, возникающих между производителем и покупателем. Ограничения колориметрии не столь очевидны. К ним следует отнести то, что приборные измерения не всегда коррелируют, и иногда даже противоречат восприятию цвета.

Даже сейчас, несмотря на огромный прогресс последних лет, численное выражение данных, полученных с помощью детекторов цвета, все еще является предметом обсуждения, и не только потому, что используемые стандартные колориметрические системы содержат ошибки и ограничения. К сожалению, многие производители ко-

лориметров закладывают неопределенности в компьютерные программы и заявляют такую степень точности, которая попросту недостижима.

Недостаток соответствия между математическими моделями, преобразующими данные, полученные с помощью спектрофотометра, в визуальные ощущения является серьезной проблемой колориметрии. Как будет показано далее, эта проблема обусловлена рядом факторов, главным из которых является то, что пространство цветового восприятия не является равноконтрастным, т. е. однородным. Это вызывает необходимость разработки моделей, учитывающих данный фактор, что является сложной математической проблемой.

## 2.6. Описание цвета

Подобно любому языку, язык цвета имеет свои термины и определения. Для характеристики цвета используют три основных термина: цветовой тон, светлота и насыщенность. Понятие цветового тона используется для определения чистого, спектрального цвета: например, красный, зеленый, синий, желтый. Понятие светлоты используют, чтобы определить насколько цвет темный или светлый, а понятие насыщенности — чтобы показать насколько цвет яркий или тусклый. Каждый из параметров может быть измерен независимо от остальных. На рис. 2.9 показано, как эти характеристики взаимодействуют в трехмерной пространственной системе, называемой также цветовым телом (Минолта (*Minolta*), 1993).

Обычные характеристики цвета, используемые в повседневной жизни (цвет неба, воды, бирюзы), вряд ли можно считать адекватными для промышленного или научного использования. К тому же люди редко сходятся во мнении при оценке оттенка цвета. Одна из наиболее удачных попыток разработать точную номенклатуру цвета принадлежит американскому художнику Альберту Манселлу (*Albert Munsell*). Он изобразил трехмерную систему цвета в форме дерева и классифицировал оттенки, используя три характеристики: цветовой тон, светлоту и насыщенность. Эта система известна в настоящее время как система Манселла. Она содержит 20 опорных цветов, характеризующих цветовой тон, и представляющих горизонтальные «ветви» дерева. Светлота находится на вертикальной оси («ствол» дерева). Насыщенность показывает насколько далеко от «ствола» дерева находится данный цвет. Создав шкалы цветового тона, светлоты и насыщенности, можно упорядочить цвета<sup>1</sup>. Другие способы численного выражения спецификации цвета были разработаны Международной комиссией по освещению (*Commission Internationale de l'Eclairage, CIE*) — международной организацией, имеющей дело со светом и цветом. Два наиболее известных способа описания цвета заключаются в использовании цветового пространства  $Y_{xy}$ , построенного на основе трех координат цвета  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , а также

<sup>1</sup> Обозначение цвета в системе Манселла содержит 6 символов: цифра и буква (цветовой тон), числитель дроби (светлота) и знаменатель дроби (насыщенность). Так, цвет 3R4/8 можно характеризовать как красный с пурпурным оттенком, достаточно темный и высоко насыщенный, а цвет 8G7/2 как зеленый с сильным желтоватым оттенком, очень светлый и мало насыщенный. — Примеч. перев.

в использовании цветового пространства  $L^*a^*b^*$ , созданного для более наглядного представления цвета и цветовых различий. Эти пространства широко используются во всем мире для получения и передачи информации о цвете.

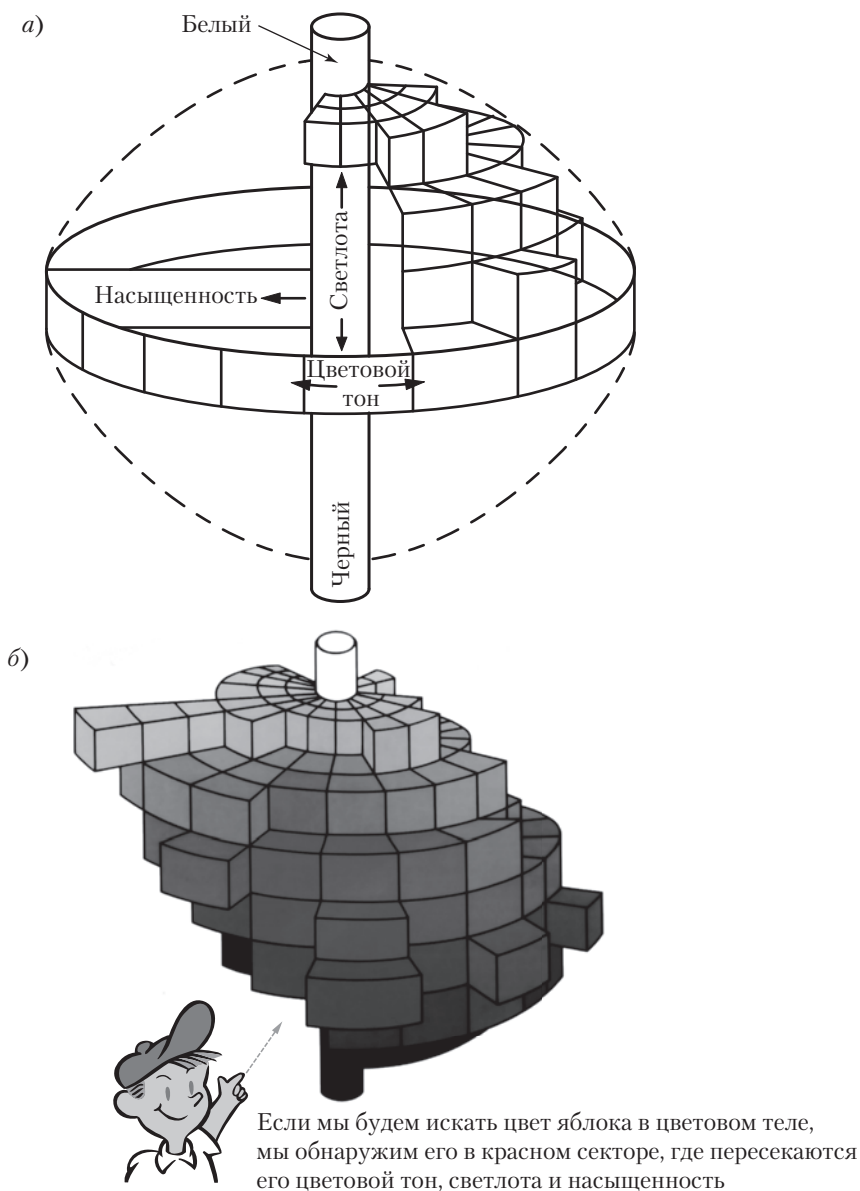


Рис. 2.9. Принцип пространственного расположения цветов (а) и принцип построения цветового тела (б) (Минолта (Minolta), 1993) (см. цветную вклейку после с. 64)

Концепция трех координат цвета  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  основана на выборе трех цветов (красный, зеленый и синий) в качестве основных, или первичных цветов смешением которых можно получить все возможные цвета. Такая система очень полезна для идентификации цвета, но результаты отображения цвета в ней не наглядны и их сопоставление с воспринимаемым цветом затруднительно. С учетом этого в 1931 г. *CIE* определила цветовое пространство для изображения цвета в двух измерениях, без учета его яркости. Такая система известна как график цветности МКОЗ<sup>1</sup>. В ней ахроматические цвета расположены в центре графика, а интенсивность хроматических цветов усиливается по направлению к периферии (рис. 2.10, Минолта (*Minolta*), 1993).

В 1964 г. *CIE* издала новую версию рекомендаций по измерению цвета и ввела понятие «стандартный колориметрический наблюдатель 10°». Эти рекомендации обеспечивают более точные корреляции измеряемого и визуально воспринимаемого цвета и используются в настоящее время в колориметрических измерениях.

Цветовое пространство  $L^*a^*b^*$  (известное также как *CIELAB*) в настоящее время является наиболее распространенным при измерении цвета и широко применяется в различных областях. В этой системе  $L^*$  обозначает светлоту, а  $a^*$  и  $b^*$  — координаты цветности. Направление красного цвета обозначается как  $+a$ , зеленого — как  $-a$ , желтого — как  $+b$  и синего — как  $-b$ . На рис. 2.11 представлено цветовое тело в системе  $L^*a^*b^*$ . Его центр является местоположением ахроматических цветов.

Математические вычисления значений координат  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  в рассмотренных выше системах достаточно хорошо описаны и нет необходимости останавливаться здесь на них. Необходимо отметить, что эти математические вычисления являются попыткой описания визуально воспринимаемого цвета. Однако до сих пор эти попытки нельзя считать совершенными.

## 2.7. Восприятие цвета

### 2.7.1. Фон

Теперь, когда нам стали известны фундаментальные основы возникновения цвета, рассмотрим некоторые дополнительные аспекты, влияющие на восприятие цвета, и влияние одного или нескольких компонентов триады (источник, объект и наблюдатель) на восприятие цвета. Восприятие цвета может быть обусловлено рядом явлений. Например, восприятие цветового тона, а также светлоты цвета зависит от окружающего фона: так, белый цвет кажется ярче на темном или черном фоне.

<sup>1</sup> Возможность перехода к двумерной цветовой диаграмме  $XY$  обусловлена линейной независимостью трех первичных цветов; т. е. зная координаты двух из них ( $X$  и  $Y$ ), координату третьего цвета  $Z$  можно вычислить, используя соотношение  $Z = 1 - X - Y$ . — *Примеч. перев.*

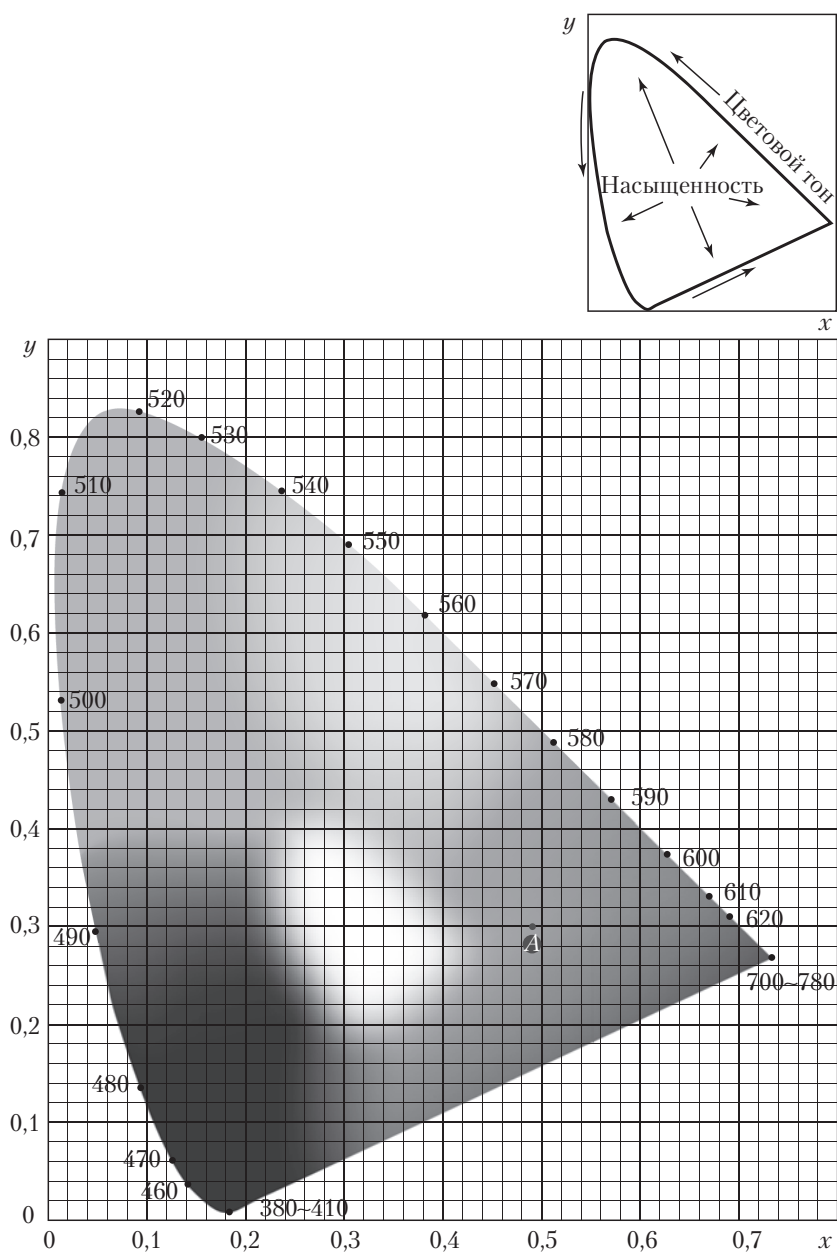


Рис. 2.10. График цветности МКО (Миола, 1993) (см. цветную вклейку после с. 64)

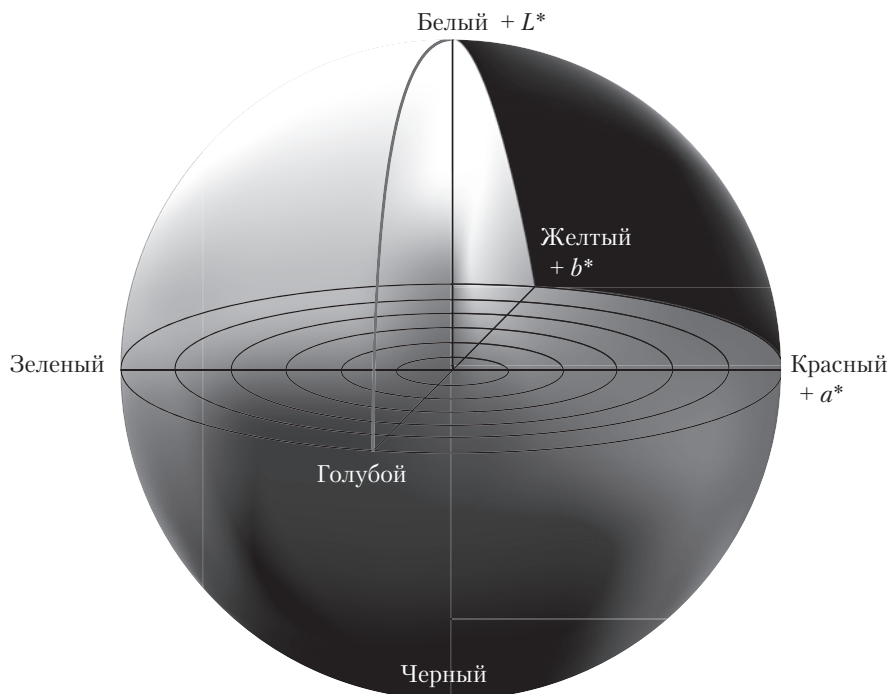


Рис. 2.11. Цветовое тело в системе  $L^*a^*b^*$  (Минолта, 1993). (См. цветную вклейку после с. 64)

### 2.7.2. Блеск

Состояние поверхности предмета влияет на его цветовое восприятие. Цвет предмета может казаться темнее или светлее и иметь слабое смещение цветового тона в зависимости от качества поверхности, поскольку световой поток отражается и поглощается по-разному в зависимости от состояния поверхности. Так, шероховатая поверхность в большей степени рассеивает свет, чем гладкая. Этот эффект следует принимать во внимание в промышленном производстве: если изготовлены два изделия из одинакового материала с различным качеством поверхности, их цвет будет отличаться, что может вызвать серьезные проблемы при аттестации и контроле цвета. Кроме того, присутствие пигментов «металлик», флуоресцирующих пигментов, размер и температура объекта также влияют на восприятие цвета и еще больше усложняют проблемы коммуникации света.

### 2.7.3. Цветопередача и метамеризм

Что произойдет, если изменятся характеристики компонент триады: источника, объекта и наблюдателя? Поскольку компоненты триады взаимосвязаны и подают взаимно согласованный сигнал в кору головного мозга, изменение даже одного



из компонентов вызовет изменение в восприятии цвета. Например, восприятие объекта в различных условиях освещения будет различным. В некоторых случаях при использовании совершенно разных источников освещения, объект может даже изменить цветовой тон; тогда считают, что объект имеет плохую цветопередачу. Подобные эффекты имеют место, если объект и источник освещения одинаковы, а наблюдатели различны, т. е. каждый из наблюдателей имеет специфическую спектральную чувствительность. Наконец, возможна ситуация, когда объекты по-разному взаимодействуют со светом, т. е. имеют различное отражение или преломление. В лучшем случае это приведет к рассогласованию (несоответствию), в худшем — к метамеризму. Последний термин описывает ситуацию, когда цвета двух предметов при одном освещении кажутся идентичными, а при другом освещении — различными. Конечно, метамеризм — отрицательное явление. Если два предмета не идентичны по цвету при любых источниках освещения, то заказчик должен использовать источник света, который вызывает наибольшее отличие в восприятии. Для производителей полимеров метамеризм — одна из наиболее трудно решаемых проблем. Ввиду большого разнообразия полимеров и использования для каждого типа полимера различного набора колорантов появление метамеризма более чем вероятно. Явление метамеризма характерно также для окрашенных тканей и цветной бумаги.

#### 2.7.4. Наблюдатель

Известен также другой вид метамеризма — метамеризм наблюдателя. Он проявляется, когда два объекта кажутся одинаковыми одному наблюдателю, а другому — различными даже при одинаковом освещении. Это происходит в том случае, когда наблюдатели имеют различную спектральную чувствительность, не говоря о случае, когда один из них имеет цветовую слепоту.

### 2.8. Выводы

В данной главе мы попытались показать, что окрашивание полимерных материалов — далеко не простой процесс. С другой стороны, любые проблемы, возникающие при окрашивании, можно решить при фундаментальном научном подходе, заключающемся в расчленении этих проблем на набор независимых друг от друга проблем. Следует определить, понять и изучить столько независимых проблем, сколько возможно. Начните с решения простейшей проблемы и далее двигайтесь к более сложным: такой подход сократит вам время и будет научно обоснованным. Ниже приведены простые вопросы, которые помогут вам разобраться в проблемах, возникающих при окрашивании полимеров. Разумеется, они не являются исчерпывающими, особенно при решении сложных проблем, но это, скорее, исключение, чем правило.

- Одинаковы ли источники освещения? Назовите их (например, *D65*, *D75*, *A*, *B*, *C*, холодный белый свет и т. д.).

- Одинакова ли освещенность всех участков объекта?
- Одинаковы ли объекты?
- Являются ли наблюдаемые объекты стандартными?
- Одинаковы ли наблюдатели (эксперты)?
- Имеют ли наблюдатели (эксперты) нормальное цветовое зрение?
- Используется ли в приборных оценках цвета один и тот же стандартный наблюдатель?
- Если используются различные инструменты, совместимы ли они?
- Имеют ли объекты на одинаковый фон?
- Имеют ли объекты одинаковую поверхность?
- Рассматриваются ли объекты под одинаковым углом?
- Сделаны ли объекты из одинакового полимера?
- Не возникает ли метамеризм? Имеют ли объекты одинаковые спектральные кривые?
- Чувствительны ли материалы к температуре? Являются ли они термохромными?

# **Глава 3. Колориметрия, спецификация цвета и цветовых допусков визуальными и инструментальными методами**

Дэнни К. Рич

## **3.1. Введение**

В предыдущей главе рассматривались основные понятия колориметрии. В данной главе мы расширим возможности использования этих понятий в области технологии и методологии измерения цвета. Как и все инженерные дисциплины, технология измерения цвета основана на метрологии. Метрология цвета, называемая обычно колориметрией, представляет собой связующее звено на пути от цветоведения к технологии производства окрашенных полимеров. Технологи полимерных изделий имеют дело с химическими и механическими характеристиками полимеров, а также вспомогательных материалов, перерабатывающего оборудования, и, кроме того, с различными аспектами внешнего вида конечного продукта. Последнее является сферой деятельности Секции цвета и его восприятия, входящей в состав Общества по переработке полимеров. Применяя принципы цветоведения к технологии производства окрашенных полимеров, неизбежно придется воспользоваться понятиями и законами колориметрии, а также последними достижениями в области исследования цвета. Путь к объективному численному описанию допускаемых отклонений в цвете промышленно выпускаемых изделий и процесс статистического контроля окрашенных изделий не возможен без преодоления препятствий явных и скрытых. Одна из целей данной главы — научить читателя преодолевать такие препятствия. Надеемся, что в данной главе читатель откроет для себя новые возможности и приемы быстрой и успешной реализации своих проектов в области окрашивания полимерных изделий.

## 3.2. Колориметрия

Задачей колориметрии является количественное описание цвета. Эта дисциплина основана на принципах фотометрии — науки об измерении световых характеристик<sup>1</sup>. Цветоведение использует численные значения цветовых характеристик, а фотометрия показывает как выполнять эти измерения. Поскольку объектом исследования колориметрии является цвет, а световое излучение является видимым, должно быть совершенно очевидно, что основной прибор колориметрии — человеческий глаз. Действительно, колориметрия с использованием визуальных наблюдений берет свое начало с тех времен, когда человек стал отбирать и сортировать драгоценные камни, вино и пищу на основе их цвета. Подбор цвета полимерных изделий и его восприятие визуальной системой человека, очевидно, относится к области визуальной колориметрии.

## 3.3. Визуальная колориметрия

Классическая визуальная колориметрия является наиболее фундаментальным и наиболее точным способом измерения цвета предмета. Художники и ремесленники использовали принципы визуальной колориметрии в течение столетий. Ее приемы могут быть как простыми (разглядывание окрашенной пряжи на просвет и ее одобрение, если пряжа содержит удачно смешанные красители), так и сложными: ученые в первой половине XX века установили, что, смешивая три монохроматических световых луча (т. е. лучи с тремя различными длинами волн), можно получить любой другой цвет, имеющийся в спектре видимого света. На рис. 3.1 приведена схема промышленно выпускаемого в 1960-е гг. в Англии визуального колориметра, конструкция которого разработана Дональдсоном [1]. Одна из последних разработок промышленного визуального колориметра — модель VCS-10, выпускавшаяся в 1980-е гг. фирмой *Applied Color System* [2]. В настоящее время визуальные колориметры в США не выпускаются, однако успешное использование жидкокристаллических дисплеев может изменить ситуацию в недалеком будущем. Яркость современного жидкокристаллического дисплея приближается к яркости белого пластика на промышленном стенде для подбора цвета [3]. Потому вполне вероятно в будущем использование такого экрана и трех первичных цветов в описанных выше колориметрических устройствах.

Наиболее важным как преимуществом, так и недостатком визуального колориметра является то, что он использует орган зрения человека для непосредственного измерения цвета. Организм человека подвержен усталости, смене настроения, погодным факторам и т. д. В результате визуальный колориметр, являясь точным прибором для измерения цвета, не является достаточно согласованным и надежным при работе с человеком. К тому же наблюдатели имеют существенные различия в цветовом восприятии, и результаты их измерений могут существенно отличаться.

<sup>1</sup> «Классическая колориметрия образует замкнутую, внутренне последовательную область знания». — Е. Н. Юстова. Классическая колориметрия связана с фотометрией лишь опосредованно. См.: Юстова Е. Н. Цветовые измерения (колориметрия). — СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. — *Примеч. ред.*

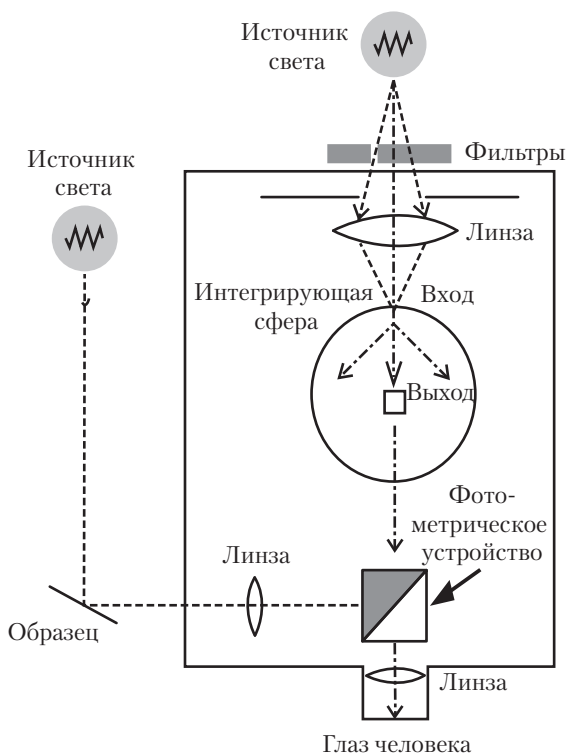


Рис. 3.1. Схема визуального колориметра (Выщетский и Стайлз)

### 3.4. Колориметрические измерения с использованием «аналогового»<sup>1</sup> колориметра

Поскольку задача цветового контроля состоит не в установлении абсолютных значений координат цвета, а в сравнении цветовых характеристик текущего образца с эталонным, то для повышения качества контроля окрашенных изделий воспроизводимость измерений важнее, чем их абсолютная точность. Повысить воспроизводимость цветовых характеристик можно, если в качестве цветового анализатора использовать не глаз человека, а физическое устройство.

В главе 2 было показано, что для нормального функционирования визуальной системы измерения цвета необходимы три компонента: источник света, объект и наблюдатель. Поэтому создание прибора для измерения цвета предполагает исполь-

<sup>1</sup> В русскоязычной специальной литературе это называется просто колориметром. Тут «визуальный» означает, что подбором светофильтров спектральная чувствительность трех фотоприемников подогнана под «стандартного наблюдателя». — *Примеч. ред.*

зование стандартного источника освещения, держателя для образца и детектора, имеющего свойства стандартного наблюдателя. Как упоминалось в главе 2, в 1931 г. Международная комиссия по освещению (*CIE*, МКО) рекомендовала к использованию стандарт, определяющий «функции сложения (кривые сложения) цветов. Эта совокупность трех кривых, характеризующих спектральную чувствительность трех рецепторов среднего человеческого глаза, представляет собой стандартного колориметрического наблюдателя. В качестве источника в колориметрах обычно используются полихромные источники «белого» света. Отраженный от образца свет поступает в фотоприемник, проходя через три светофильтра, спектры пропускания которых подогнаны (корректированы) под кривые спектральной чувствительности стандартного наблюдателя. Таким образом, колориметр, измеряя фототок после трех светофильтров, непосредственно дает значения трех координат цвета (*RGB*). В некоторых современных аналоговых системах для освещения образцов используют скорректированные красный, зеленый и синий световые диоды. После определения первичных значений *R*, *G* и *B*, дальнейший анализ полученных результатов очень напоминает последовательность действий на визуальном колориметре. Используя принципы линейной алгебры, разработанные МКО, набор значений *R*, *G* и *B* должен быть преобразован в стандарт *XYZ*, т. е. изображен в виде цветовой диаграммы. Если первичные цвета конкретного колориметра не являются точным линейным преобразованием данных *RGB*, что определяется качеством корректирующих светофильтров, то с помощью такого визуального колориметра на выходе получим значительные ошибки. Это обычное явление для видеокамер и дешевых сканеров, где ошибки в измерении цвета могут достигать 15–20 порогов цветоразличения. Для предотвращения ошибок в большинстве фотоэлектрических колориметров используют фильтры, позволяющие максимально приблизиться к стандартным спектральным распределениям. Современные колориметры, снабженные качественными фильтрами, позволят проводить измерения с точностью не хуже 3-х порогов цветоразличения. На рис. 3.2 показан принцип работы такого колориметра с фильтром, а на рис. 3.3 сопоставлены спектральные характеристики светофильтров реального колориметра со стандартными функциями сложения цветов.

Измерения с применением колориметра с качественными светофильтрами демонстрируют хорошую воспроизводимость результатов, что дает возможность технологам в точности воспроизводить и контролировать цвет материала или конечного продукта. В настоящее время полимерные изделия часто используются в сочетании с изделиями из других материалов. Рассмотрим, например, состав материала для одежды, состоящего из хлопчатобумажной или шерстяной ткани (наружная часть материала), нейлоновой ткани (подкладка), пластиковых застежек или молнии, украшенных металлической фурнитурой. Цвет каждого из этих элементов можно получить, используя различный набор реальных цветов (красителей или пигментов). Как будет выглядеть цвет такой одежды на улице в пасмурную погоду, при освещении лампами накаливания в прихожей дома и на кухне, освещенной флуоресцентными лампами? Согласно законам цветоведения, в таких условиях метамеризм в восприятии цвета более чем вероятен. Визуально можно проверить наличие метамеризма, изменив источник освещения объекта и затем вновь определив

цветовой состав первичных цветов. Если он будет отличаться, следует изменить состав колоранта таким образом, чтобы различие в цвете, определенное с использованием визуальной колориметрии, было минимальным. Колориметры имеют сочетания источника и фильтров, подогнанные лишь под одно из многих возможных сочетаний двух стандартных колориметрических наблюдателей и нескольких стандартных источников. По этой причине колориметры имеют дополнительное ограничение: их нельзя использовать для оценки метамеризма. Если окрашенный предмет демонстрирует явно выраженный метамеризм, следует произвести новые измерения с использованием визуального колориметра или применить спектрофотометр.

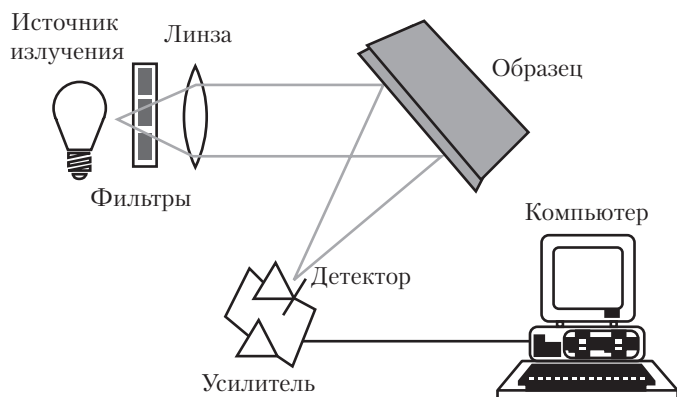


Рис. 3.2. Принцип работы колориметра

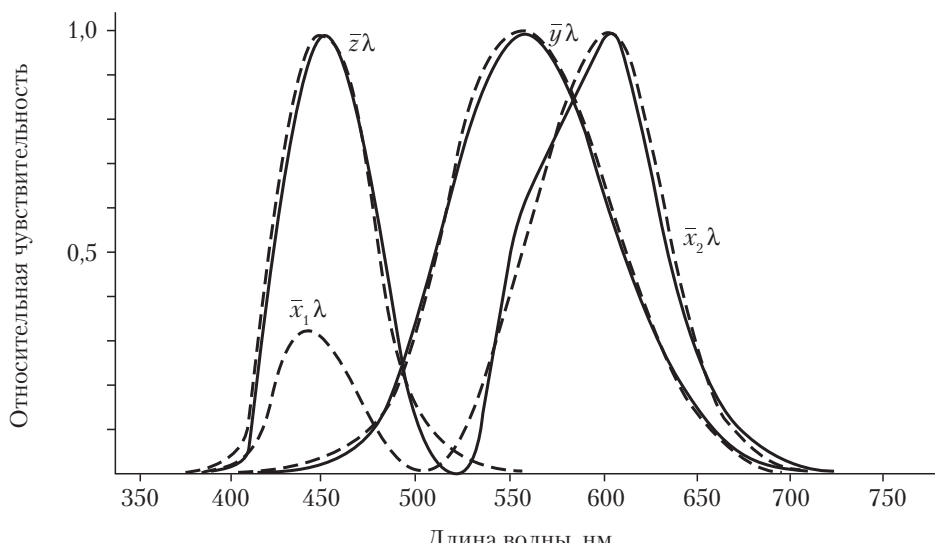


Рис. 3.3. Сравнение спектральных характеристик светофильтров реального колориметра со стандартными функциями сложения цветов (Биллмайер и Зальцман)

### 3.5. Численные колориметрические измерения с использованием спектрофотометра

Использование спектрофотометра является наилучшим методом исследования окрашенного образца, заключающемся в вычислении характеристик источника света, образца и детектора на основе спектрального распределения света с использованием таблицы весовых коэффициентов, представляющих стандартные функции. В то время как колориметр с фильтрами был создан для аналогового моделирования цвета, для численного моделирования цвета используют другой специальный прибор — спектроколориметр (спектрофотометр). Он также содержит источник излучения, держатель для образца и детектор. Но вместо интегрального измерения, прошедшего через фильтр светового потока во всем видимом интервале, измерения проводятся дискретно на нескольких выделенных при помощи спектрального анализатора волновых интервалах. Таким образом измеряется спектр отражения или пропускания образца. На рис. 3.4 представлена схема измерения цвета с использованием спектроколориметра, который имеет бесспорные преимущества для контроля цвета. Этот метод точен настолько, насколько точно определены весовые функции стандартных колориметрических наблюдателей и источников МКО, и характеристики прибора. Недостатками спектроколориметров являются их относительно высокая стоимость и сложность устройства; однако успехи промышленной оптоэлектроники позволяют надеяться на их быстрое преодоление. В следующем параграфе будут подробно рассмотрены характеристики спектроколориметра.

### 3.6. Спектроколориметр

Спектроколориметр представляет собой модификацию классического аналитического спектрофотометра. Результатом такой модификации явилось появление семейства приборов, обладающих новыми уникальными возможностями. Термин «спектроколориметр» впервые был использован в конце 1970-х гг. для описания новой серии приборов [4], которые выглядели и функционировали подобно традиционным колориметрам с фильтрами, однако вместо набора фильтров содержали интерференционные фильтры, подразделяющие видимый спектр на 16–18 волновых интервалов. Координаты цвета вычислялись микропроцессором, и полученные результаты выводились на такой же дисплей, как у обычного колориметра с фильтрами. Прибор не имел возможности построения спектральных графиков и не позволял передавать полученные данные на внешние устройства. До этого времени колориметрические измерения выполнялись с использованием традиционных самопишущих аналитических спектрофотометров, снабженных отражательными приставками, или сканирующих спектрофотометров с аналоговыми выходными данными. Три технических достижения позволили изменить устройство цифрового колориметра [5]. Во-первых, разработка голографических решеток позволила получать требуемое линейное преобразование без искажений со стороны управляющего



механизма, т. е. решетка давала спектр без искажений. Во-вторых, с использованием методов фотолитографии стало возможным получать силиконовые фотодиоды на одном носителе или подложке, благодаря чему диоды стали иметь очень точные размеры. В-третьих, развитие микроэлектроники сделало возможным производство недорогих вычислительных устройств, помещающихся на одной небольшой электронной плате. Все эти технические достижения способствовали появлению спектроколориметров, имеющих твердотельные детекторы с несколькими порядками линейности и снабженных широкополосными спектральными анализаторами, позволяющими пропускать большие количества света каждой длины волны, сохраняя отношение сигнал/помехи достаточно высоким, в то же время поддерживая очень точное положение выбранной длины волны. Последнее является преимуществом по сравнению со сканирующими системами, имеющими мотор, ходовой винт и синусную линейку. Использование встроенного микропроцессора позволило значительно повысить точность измерений, упростив конструкцию устройства и снизив стоимость узлов и деталей. Современные спектроколориметры имеют эксплуатационные характеристики, на порядок превышающие характеристики первых приборов, выпущенных 20 лет назад [6].

### 3.6.1. Устройство и принцип действия спектроколориметров

Как отмечалось выше, спектроколориметр имеет три основных компонента: источник света, спектральный анализатор и детектор. Рассмотрим более подробно устройство каждого из этих элементов.

Классический аналитический спектрофотометр имеет источник излучения на входе спектрального анализатора для освещения образца светом с определенной длиной волны. Такая система является оптимальной для измерения спектрального диффузного отражения или коэффициента диффузного отражения. Однако если образец флуоресцирует, становится невозможным точно охарактеризовать ни флуоресценцию, ни отражение: при коротких длинах волн свет будет поглощаться, а затем излучаться в виде свечения, и детектор зарегистрирует отсутствие потерь в свете в области поглощения. Поэтому все спектроколориметры используют полихромный (белый) свет и записывают отраженный или прошедший сквозь образец свет в спектральном анализаторе. В качестве источников освещения используют небольшие и недорогие приборы: лампы накаливания или светодиоды. Для измерения образцов, содержащих флуоресцирующие красители или пигменты, предпочтительно использовать специальные источники освещения, соответствующие естественному свету. С этой целью обычно используют ксеноновые или импульсные лампы. Последние имеют то преимущество, что активно работают в течение десятка миллисекунд и практически не нагревают поверхность образца; вообще же нагрев образца источниками освещения является серьезной проблемой в работе прибора [7].

Условия освещения и наблюдения объектов могут варьировать в широком диапазоне. Органы зрения человека имеют способность адаптации к этим условиям, поэтому цвет и его восприятие для человека практически остаются неизменными. Детектор спектроколориметра такой возможностью не обладает, поэтому кон-

структоры прибора должны учитывать условия освещения и принимать во внимание его различные условия. МКО рекомендовала к использованию две конструкции колориметров: со сферическим диффузным освещением, имеющим угол освещения, близкий к нормальному углу зрения ( $d/8^\circ$ ), и с направленным освещением ( $45^\circ/0^\circ$ ) [8]. Согласно закону сохранения энергии в применении к оптическим системам, инверсия ориентации не должна влиять на результаты измерений, т. е. измерения при  $d/8^\circ$  эквивалентны измерениям при  $8^\circ/d$ , а при  $45^\circ/0^\circ$  — эквивалентны  $0^\circ/45^\circ$ . К сожалению, как выяснилось, такое простое описание геометрии осветительных устройств не достаточно для достижения хорошей согласованности измерений. Нужно точнее определять насколько диффузным является «диффузное освещение» и угловое распределение интенсивности светового потока в оптических каналах освещения и измерения. Теоретически прибор должен выдавать характеристики образца независимо от его физической природы; на практике это положение выполняется далеко не всегда. Поэтому образцы с развитой поверхностной текстурой или дефектами лучше исследовать, используя сферический диффузный прибор, который способен регистрировать поверхностно (зеркально) отраженный свет наряду с общим отражением образца. В литературе сообщается, что даже при кольцевой схеме освещения приборы с направленной геометрией освещения более чувствительны к качеству образца, чем диффузные, и даже малые отклонения в геометрии освещения и наблюдения приводят к значительным отличиям в результатах, полученных с использованием различных приборов [9, 10]. Кроме того, измерение цвета, используемое для расчета состава колоранта, будет более надежным с диффузной геометрией, поскольку она, в отличие направленной геометрии, позволяет лучше контролировать состояние поверхности за счет сопоставления результата измерений образца в режимах с включением и исключением зеркальной составляющей. Однако ни одна из геометрий прибора не может полностью исключить зеркальное отражение от поверхности. Тем не менее было установлено, что прибор с направленной геометрией освещения обеспечивает исключение зеркального отражения от поверхности образца в широком диапазоне отражающей способности, в отличие от прибора со сферической геометрией, хотя теоретического обоснования этого явления в литературе не имеется.

Конструкция и принцип действия спектральных анализаторов в целом проработана лучше, чем для осветительных систем. МКО определяет область видимого света в диапазоне от 360 нм (вблизи границы УФ-излучения) до 830 нм (вблизи границы ИК излучения). Ряд приборов способен определять отражательную способность образца в этом диапазоне длин волн. Для практических целей МКО допускает возможность использования диапазона от 380 до 780 нм без существенной потери информации. Некоторые промышленно выпускаемые спектроколориметры действительно работают в этой области спектра. Однако подавляющее большинство спектроколориметров имеют рабочий диапазон лишь в области от 400 до 700 нм. Некоторые из высококачественных приборов могут работать в области, превышающей базовую, на 40–50 нм (обычно со стороны УФ-излучения, обеспечивая возможность работы в области от 360 до 750 нм). Как показано в работе Стирнса [11] и стандартах *ASTM* [12], разбиение видимого интервала спектра должно быть приблизительно

равномерным. Поэтому 16-точечный прибор, работающий с интервалами 20 нм, должен иметь для каждой полосы пропускания ширину около 20 нм. МакКэми [13] рекомендовал в качестве оптимальной ширины полосы пропускания (интервала длин волн на которых измеряется сигнал) 80 %-ный диапазон от интервала разбиения.

Еще со времени появления первых самопишущих спектрофотометров было известно, что при спектральной ширине полосы пропускания, немного меньшей, чем диапазон измерений, обеспечивается более надежная запись результатов [14]. Современные численные алгоритмы дают возможность сжать или расширить спектральные данные и привести их к стандартизованным диапазонам и ширинам спектрального пропускания с использованием процедур интерполяции и свертывания, однако большинство этих алгоритмов является коммерческой тайной. Как интерполяция, так и свертывание облегчают работу по определению характеристик отражения и, в меньшей степени, пропускания. Многократное рассеяние приводит к уширению полос поглощения; например, ширина полосы Нюквиста составляет более 10 нм. Для описания вида спектральной кривой в некоторых исследованиях была предпринята попытка уменьшения рабочего интервала прибора до 5 нм и даже ниже [15–17].

Наиболее исчерпывающие данные приведены Фэйрманом [18], в которых показано, что уменьшение рабочего диапазона ниже 5 нм не дает практических преимуществ, и даже различие между 10 и 5 нм достаточно мало влияет на точность измерений. Однако из работ Стирнса [11] и Фэйермана [18] следует, что численное интегрирование полученных результатов следует производить в области, не превышающей 1 нм. Показано, что интерполяция результатов, полученных в интервале 5–10 нм со спектральной шириной полосы порядка 6–8 нм, на интервал порядка 1 нм дает достаточно надежные спектральные результаты для получения значений трех первичных цветов на уровне, соответствующем воспроизводимости прибора.

Устройство детекторной системы спектроколориметра является наиболее стандартизованным. С внедрением высокопроизводительных микропроцессоров и связанных с ними преобразователей аналоговых измерений в численные (дискретные) было выявлено, что расположение аналоговой электроники возможно ближе к детектору приводит к существенному повышению стабильности работы прибора. В классическом аналитическом спектрофотометре, содержащем фотоумножительные трубки, аналоговые электронные устройства должны располагаться там, где находится высоковольтный усилитель фотоумножительной трубки. После размещения основных устройств становится довольно трудным заэкранировать длинный кабель, соединяющий их с моторами, выключателями и соленоидами. При использовании новых твердотельных диодов, усилители с большим коэффициентом усиления должны размещаться на защищенном контуре непосредственно за диодами. Они преобразуют малый фототок в напряжение и усиливают его до уровня, когда окружающие помехи становятся меньше 1/10 000. Таким образом, использование спектроколориметров ограничено не только шумами в оптической системе, но также системой, преобразующей аналоговые измерения в численные. Исследования воспроизводимости коэффициента отражения показали, что статистические распределения результатов не описываются теоремой о центральном пределе, а имеют значительно больше максимумов (пиков),

асимметричны и бимодальны [19]. Последнее показывает, что показания прибора попадают в интервал между двумя значениями в преобразователе аналоговых результатов в численные. В последнее время электронные устройства конструируют таким образом, что преобразование фототока в напряжение происходит внутри интегрирующего устройства цепи — новом типе специализированной интегральной схемы (*Applications specific integrated circuit, ASIC*) [20]. На рис. 3.5 показана такая компоновка детектора [21].

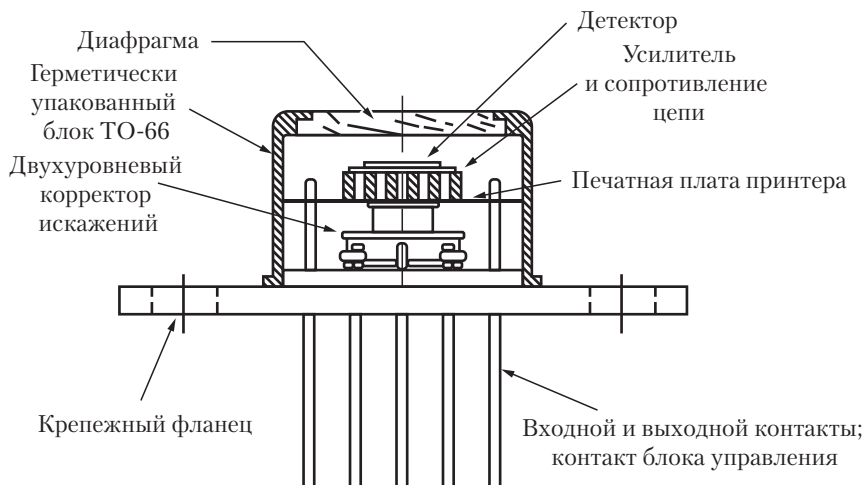


Рис. 3.5. Схема твердофазного фотодетектора с усилителем, преобразователем тока и устройством управления температурой

### 3.6.2. Калибровка и поверка спектроколориметров

Калибровка и поверка спектроколориметров часто вызывают сложности; обычно они связаны. Калибровка заключается в настройке прибора или приборной шкалы с использованием определенного физического стандарта [22]. Шкалы длин волн калибруются путем сравнения шкалы прибора со спектральной линией, значение которой известно из фундаментальных научных данных или базового стандарта. Фотометрическая шкала прибора обычно калибруется по отношению к стандарту диффузного пропускания или диффузного отражения. В настоящее время фундаментальными физическими стандартами являются: метр (как мера длины), секунда (как мера времени), Вольт (как мера электрического напряжения), килограмм (как мера массы), и кандела (как мера силы света). Приведенный список не включает отражательную способность тела, поэтому спектроколориметр не может быть откалиброван в абсолютных единицах.

Перед калибровкой прибора следует определить его характеристики, которые также должны быть откалиброваны. Для промышленно выпускаемых спектроколо-

риметров этими характеристиками являются фотометрическая шкала и шкала длин волн, причем обе шкалы калибруются производителями прибора. Как указывалось выше, при калибровке требуется значение известного физического стандарта, и регулировка шкалы прибора производится в соответствии с этим значением стандарта. Стандарты для длины волны определяются с использованием газоразрядных лазеров непрерывного излучения, электрических дуговых ламп, наполненных парами при низких давлениях, или катодных газоразрядных ламп, содержащих металлы, которые испаряются при разряде. В каждом из этих устройств длина волны излучения известна с высокой степенью точности, и ее спектральная линия очень узкая. Процедура использования набора спектральных линий от различных ламп подробно описана в литературе.

Фундаментальным определением отражательной способности является отношение светового потока, отраженного от тела, к световому потоку, падающему на тело. Отражательная способность тела учитывает излучение во всем видимом диапазоне спектр. В отличие от отражательной способности вообще, коэффициент отражения определяется как отношение светового потока, отраженного от тела, к световому потоку, отраженному от стандартного тела в стандартизированных условиях освещения измерения [23]. Абсолютное значение отражательной способности тела трудно определить, поскольку для этого стандартным телом должен быть объект, идеально рассеивающий свет; такой объект является физической абстракцией. По этой причине отражательная способность реального тела нормируется по реальному физическому образцу с максимальной отражающей способностью с использованием математических коррекций для компенсации систематических ошибок. Используя такой подход, прибор проверяют по рабочему стандарту, который имеет пригодную для контроля шкалу коэффициента отражения. Случайные ошибки в операции переноса данных от теоретического стандарта к приборному рабочему стандарту являются наиболее существенными источниками ошибок при отнесении значений коэффициента отражения к белому или нейтральному объекту. Другой существенный источник ошибок — систематические ошибки в геометрической компоновке оптического блока прибора, которая не специфицируется в рекомендациях МКО и Международной организации по стандартизации (ISO) [24]. Как было показано, эти ошибки приводят к различиям при измерении цвета одного и того же объекта с использованием приборов, полученных от различных производителей [25] или от двух различных национальных лабораторий по стандартизации [26], причем эти расхождения могут быть большими, чем производственный допуск при производстве изделий.

### 3.6.3. Проверка работы спектроколориметров

Колориметрические измерения содержат множество источников систематических ошибок. Как показано выше, главным источником ошибок может являться неопределенность при определении стандарта. Для высоко насыщенного цвета, особенно красного, оранжевого и желтого, ошибки в области малых длин волн автоматически приводят к колориметрическим ошибкам [27]. Погрешность измерения длины волны, равная 0,1 нм, приводит к ошибке в измерении цвета, равной 0,1 единицы цвето-

вого различия *CIELAB* [28]. Аналогично, ошибка, равная 0,1% фотометрической шкалы, приводит к ошибке, равной 0,1 единицы цветового различия *CIELAB* для высоко насыщенного цвета, а при измерении нейтрального цвета — даже большей ошибке.

Если образец содержит флуоресцирующие колоранты, источник излучения прибора должен быть достаточно близким к стандартному источнику света, при котором определяются значения трех первичных цветов. По этой причине традиционные аналитические спектрофотометры обычно не используются для колориметрических измерений. При измерении цвета термопластичных полимеров, содержащих неорганические (в частности, керамические) пигменты для повышения термостойкости полимеров при экструдировании или литье, могут возникать неожиданные проблемы. Некоторые из неорганических колорантов флуоресцируют в ближней инфракрасной области. Современные аналитические приборы с детекторами, чувствительными в этой области спектра, могут обнаружить излучение в ближней ИК-области как отражение в видимом диапазоне волн. Эта ошибка может вызвать проблему, если люминесцирующие под действием УФ-излучения пигменты излучают энергию в видимой области спектра. Особенно часто такая проблема возникает при использовании приборов с источниками накаливания, не имеющими фильтра, т. е. с избыточным излучением в ближней ИК-области. Для источников дневного света соответствие источников стандартным источникам излучения может быть достигнуто при использовании процедуры, описанной в Публикации МКО № 51 [29]. Как известно из литературы, высококачественными источниками дневного света являются ксеноновые дуговые лампы непрерывного излучения с фильтрами [30], вольфрамогалогеновые лампы циклического действия с фильтрами и УФ-источником [31] и ксеноновая лампа-вспышка с фильтрами.

Геометрия осветительной и приемной оптики является решающим фактором в определении различия между приборами. Согласно недавним исследованиям Национальной физической лаборатории (*NPL*) в Теддингтоне (Великобритания), на которые уже ссылались в предыдущем параграфе, национальные лаборатории по стандартизации в Западной Европе демонстрируют существенную несогласованность данных даже при регулярном проведении сличения. [26]. Таким образом, неэффективный контроль освещения образцов или условий наблюдения может приводить к колориметрическим ошибкам, в 2–4 раза превышающим допускаемые отклонения в цвете. В настоящее время высокая воспроизводимость и согласованность измерений на различных приборах могут быть достигнуты лишь путем приобретения и использования оборудования для измерения цвета от одного производителя<sup>1</sup>. МКО учредила техническую комиссию (ТС 2–39), разрабатывающую рекомендации по конструированию оборудования для измерения цвета.

<sup>1</sup> В настоящее время эта проблема решается путем удаленного «профилирования» спектрофотометра через Интернет. «Профилирование» заключается в промере на конкретном спектрофотометре набора стабильных керамических образцов цвета, эталонные значения которых, полученные на эталонном приборе, хранятся на сервере. Сервер сличает текущие и эталонные данные и отправляет локальному пользователю набор поправочных коэффициентов. Эти коэффициенты автоматически применяются в каждом текущем измерении. В результате согласованность данных между разными приборами даже различных производителей оказывается не хуже чем воспроизводимость конкретного прибора. Примером этой технологии является программа *NetProfiler* компании *X-Rite*. — *Примеч. ред.*

Влияние способа приготовления образца на результаты измерений также очень велико. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что большинство случайных ошибок и неопределенностей при измерении цвета связаны с самим образцом [33, 34]. Восприятие человека настроено на распознавание цельного образа, а не отдельных элементов, поэтому необходима постоянная тренировка экспертов на распознавание локальных оптических дефектов образца для их исключения. Спектрофотометры еще менее совершенны. Царапины и трещины на поверхности, а также технологические ошибки при производстве изделия (например, неоднородность распределения компонентов) приводят к получению нерепрезентативных результатов.

Один из наибольших вкладов в ошибку при измерении цвета, связанную с образцом, является термохромизм — явление, при котором цвет объекта обратимо изменяется в зависимости от температуры его поверхности. Эффект может проявляться вследствие изменения температуры окружающей среды или во время измерений, когда поверхность образца нагревается лампами накаливания или горячим воздухом, циркулирующим между электронными блоками. Даже стандартные материалы обнаруживают термохромизм. Согласно отчетам Британской ассоциации исследователей керамики (*CERAM*), ошибки в цвете порядка 0,1 единиц *CIELAB* на 1 °C встречаются достаточно часто [35]. Промышленные образцы также в той или иной степени проявляют термохромизм. Конечно, идеальным был бы случай, когда колорант имеет и окрашивающую способность, и высокую термостойкость, что, однако, встречается не слишком часто при производстве термопластичных полимеров. Следует обращать внимание на то, чтобы при измерении цвета поверхность образца всегда имела одну и ту же температуру.

### 3.6.4. Применение колориметрии для задания цветовых допусков

Наиболее старым и проверенным методом установления и контроля цветовых допусков изделия является визуальная оценка. При этом необходимо удостовериться, что большая партия окрашенных изделий удовлетворяет техническим требованиям и успешно продается в течение длительного времени. Однако нет абсолютно никакой гарантии в том, что контролер оценивает изделие так же, как покупатель [36]. Стандарт *ASTM* в разделе *D3134* [37] содержит указания по оценке допускаемых отклонений в цвете, а в разделе *D1729* [38] детально описывает требования к оборудованию помещения, в котором происходит визуальная оценка цвета окрашенных изделий. К сожалению, в современных условиях не всегда можно найти опытного эксперта-контролера. В этом случае мало опытным экспертам могут прийти на помощь приборы. Чтобы это стало возможным, необходим цветоизмерительный прибор и некоторая формула для численного выражения цветового допуска на основе измеренных координат цвета. Задача расчета цветового допуска является водоразделом между классической («элементарной» по определению Э. Шредингера колориметрией и высшей метрикой цвета.



### 3.6.5. Методы оценки допустимых отклонений в цвете на основе визуальных оценок и приборных измерений цвета

Применению последних достижений в области математической и статистической оценки допускаемых отклонений в цвете с использованием визуальных и инструментальных методов посвящена работа Бернса [39]. В работе Лю и Ригга [40] показано, что такие методы оценки приводят к хорошему согласованию численных расчетов с оценками экспертов. Однако согласование никогда не бывает идеальным, поскольку, как установил Рич с соавт. [41], часто не согласованы оценки даже одного и того же эксперта, сделанные в предположении о поставке одной продукции разным клиентам с разными требованиями к качеству. Элстон [42] показал, что безошибочная оценка допускаемых отклонений в цвете могла бы проводиться с использованием искусственного интеллекта. Область допуска построенная этой системой является несимметричной, в отличие от рекомендаций стандарта *ASTM D3134*. Однако существенным недостатком методов Бернса и Элстона является то, что обучение экспертной системы требует непомерно большого объема экспериментальных данных и экспертных оценок производимой продукции.

## 3.7. Использование колориметрии для определения цветовых различий

«Священным Граалем» колориметрии является уравнение, которое позволяло бы точно и надежно одним числом определить пороговое цветовое различие, уравнение в которое для любого цвета в любое время позволяло бы предсказать визуальную оценку цветового различия. Тогда граничные значения допусков можно было бы задать либо в виде величины порогового цветоразличия, либо другого какого-либо промышленного допуска, так что различие, превышающее предварительно заданное граничное значение, означало бы визуально неприемлемое отклонение по цвету и наоборот. Наиболее ранние из известных исследований в области оценки пороговых отличий в цвете были выполнены МакАдамом [43], Хантером [44] и Никерсон и Штульцем [45] в конце 1930-х — начале 1940-х гг.

Эти первые попытки ввести метрику цветовых различий, т. е. нормировать (ввести правило определения единичного расстояния) неметрическое аффинное пространство исходной системы координат цвета МКО, были весьма далеки по результатам от заявленной цели. В 1976 г. МКО рекомендовала два уравнения для дальнейшего анализа их пригодности для определения расстояния между точками в цветовом пространстве<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Базовый эксперимент колориметрии, определивший стандартного колориметрического наблюдателя или, что то же, среднюю спектральную чувствительность глаза человека, заключался в том, что испытуемым людям предлагалось при помощи некоторого приспособления уравнивать по цвету две смежные половинки поля зрения. При этом испытуемые констатировали только равенство или неравенство цветов. Вопрос о том, *насколько* отличаются между собой по цвету два поля зрения, не ставился. Таким образом, в результате появилось *неметрическое* пространство XYZ МКО, в котором каждой точке соответствует некоторый цвет и наоборот, но в котором *не определено* математическое правило нахождения расстояния между этими точками, то есть различие между цветами. — *Примеч. ред.*



Новые уравнения, известные как *CIELAB* и *CIELUV*, использовали новые концепции в определении различий в цвете. Изначально эти уравнения были восприняты специалистами с оптимизмом, поскольку они использовали исторически сложившиеся системы цвета, например, систему Манселла, и объясняли не слишком хорошее соответствие с результатами исследований МакАдама и др., опубликовавших данные исследований малых отличий в цвете. Но вскоре обнаружились проблемы с использованием и этих уравнений. Еще в 1971 г. МакЛарен [46] утверждал, что формулы Адамса–Никкерсон нуждаются в значительной корректировке координат в зависимости от цвета стандарта. В 1976 г., используя упомянутое уравнение для описания набора данных, касающихся оценки различий в цвете промышленно выпускаемых изделий, МакЛарен [47] показал, что доля ошибочных цветовых оценок, сделанных на основе этих уравнений, практически такая же, как у обычных колористов.

МакЛарен предлагал разбивать цветовое пространство на локальные области, внутри которых было бы легче добиться однородности, т. е. найти единообразное правило определения расстояний, которое хорошо бы коррелировало с визуальным восприятием цветовых различий. И хотя МКО в итоге рекомендовало формулу *CIELAB* для практического применения, практически сразу же начались исследования по поиску новой формулы. Наиболее известные в настоящее время формулы цветовых различий были предложены Тэйлором [48], работавшим с торговой фирмой *Marks & Spensers*, МакДоналдом [49], обработавшим результаты десятков тысяч визуальных оценок различий в цвете колористов фирмы *J&P Coates* [50], производящей нитки, и Ронером и Ричем [50], обобщившими данные по результатам работы экспертов по тканям текстильного концерна *AMANN*. К концу десятилетия число уравнений для оценки отличий в цвете превысило разумный предел. Новые формулы были предложены и *J&P Coates* [51], и Брэдфорским университетом [52], и *Marks & Spensers*. Наконец, комиссия по измерению цвета (*СМС*) Общества красильщиков и колористов в Великобритании опубликовала формулу на основе работ *J&P Coates* с применением координат *CIELAB* [53]. На основе этой формулы был разработан британский стандарт *BS 6923*, который в адаптированном виде был принят ассоциациями производителей текстиля во всем мире. Практическая польза этого уравнения была неоднократно отмечена в исследованиях производителей текстиля и текстурированного полипропилена.

Уравнение *СМС* имеет достаточно сложный вид и содержит много параметров, определяющих размер пороговых отклонений. Эти параметры были введены для исключения систематических ошибок между воспринимаемым и допускаемым размером отклонений в цвете.

Для вычисления цветового допуска по формуле *СМС*, определяются координаты *CIELAB* ( $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$ ) стандартного и исследуемого образцов с использованием формул (3.1)

$$F_x = \left( \frac{X}{X_n} \right)^{1/3} \quad \text{если } F_x > 0,008856, \text{ для других значений } F_x = 7,787 \frac{X}{X_n} + \frac{16}{116};$$

$$\begin{aligned}
 F_Y &= \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} \quad \text{если } F_Y > 0,008856, \text{ для других значений } F_Y = 7,787 \frac{Y}{Y_n} + \frac{16}{116}; \\
 F_Z &= \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3} \quad \text{если } F_Z > 0,008856, \text{ для других значений } F_Z = 7,787 \frac{Z}{Z_n} + \frac{16}{116}; \\
 L^* &= 116F_Y - 16 \quad a^* = 500(F_X - F_Y) \quad b^* = 500(F_Y - F_Z); \\
 C^* &= \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad h^*_{ab} = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right).
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Далее координаты *CIELAB* преобразуются в различное по шкале отклонение от стандарта в светлоты ( $\Delta L^*$ ), насыщенности ( $\Delta C^*$ ) и цветовом тоне ( $\Delta H^*$ ). Эти параметры определяют размер сферической области допуска в прямоугольных координатах с радиусом  $\Delta E^*_{ab}$ :

$$\begin{aligned}
 \Delta L^* &= L^*_{Test} - L^*_{Std}; \\
 \Delta a^* &= a^*_{Test} - a^*_{Std}; \\
 \Delta b^* &= b^*_{Test} - b^*_{Std}; \\
 \Delta C^* &= C^*_{Test} - C^*_{Std}; \\
 \Delta C^* &= \sqrt{2(C^*_{Test}C^*_{Std} - a^*_{Test}a^*_{Std} - b^*_{Test}b^*_{Std})}; \\
 \Delta E^*_{ab} &= (\sqrt{L^*})^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2; \\
 h^* &= \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right).
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Каждая составляющая цветового различия уравнения (3.2) затем корректируется в зависимости от цвета стандартного образца. Эти корректирующие поправки ( $S_L$ ,  $S_C$  и  $S_H$ ) являются частью уравнения пороговых отклонений и трансформируют сферическую область допуска в эллиптическую:

$$\begin{aligned}
 S_L &= \frac{0,040975L^*}{1 + 0,01765L^*} \quad \text{для } L^* \geq 16; \\
 S_L &= 0,511 \quad \text{для } L^* < 16; \\
 S_C &= \frac{0,0638C^*}{1 + 0,0131C^*} + 0,638; \\
 S_H &= S_C(Tf + 1 - f),
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

где

$$f = \left(\frac{(C^*)^4}{(C^*)^4 + 1900}\right)^{1/2};$$

$$T = \begin{cases} 0,56 + |0,2 \cos(h + 168)| & \text{для } 164^\circ < h < 345^\circ, \\ 0,36 + |0,4 \cos(h + 35)| & \text{в ином случае.} \end{cases}$$

Наконец, вводятся поправочные параметры ( $l:c$ ), меняющие соотношение весов (значимость) для составляющих светлоты и насыщенности в общем цветовом различии. Таким образом, определяется форма и ориентация в цветовом пространстве области допуска окружающую точку стандартного цвета. Размер области допуска в свою очередь определяется коммерческим фактором  $cf$ :

$$\Delta E_{CMC}(l:c) = cf \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{IS_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{IS_C}\right)^2 + \frac{\Delta H^*}{S_H}}. \quad (3.4)$$

В оригинальной статье, посвященной формуле  $CMC$ , эти поправки рассматривались как средство учета различий в психологических оценке между «едва воспринимаемым» и «приемлемым» цветовым различием. Более поздние работы трактуют необходимость этих поправок как средство учета влияния фактуры поверхности и природы образцов. Так, масштабные статистические исследования листового полипропилена показали хорошие результаты использования уравнения при  $l:c = 2:1$ . Это значение поправочного параметра ранее рекомендовалось использовать для текстильных изделий и текстильных нитей. Приведенные далее рисунки показывают форму и ориентацию эллипсоидов пороговых отклонений при  $l:c = 2:1$ . На рис. 3.6 эллипсоиды допускаемых значений приведены в координатах  $a^* - b^*$  ( $\Delta L^* = 0$ ), а на рис. 3.7 — в координатах  $L^* - C^*$  ( $\Delta H^* = 0$ ). Следует отметить, что ни уравнения  $CMC$ , ни какие-либо другие уравнения для цветовых различий не дают зависимости светлоты или насыщенности от цветового тона. Поэтому мы вынуждены показывать одну координату (цветовой тон) постоянной для иллюстрации формы области пороговых отклонений. Аналогичным образом, уравнения не описывают зависимости насыщенности и цветового тона от светлоты. Поэтому эллипсы пороговых отклонений изображают также в координатах  $C^* - H^*$  при постоянном значении  $L^*$ .

Далее возникает вопрос корректности значений поправочного параметра  $l:c$  для других материалов. Техническая комиссия  $TC\ 1-28\ CIE$  в циркуляре № 101 [54] дает рекомендации по использованию этого параметра. Для образцов с гладкой блестящей поверхностью должны быть приняты небольшие поправки в светлоте: в зависимости от вида материала параметр  $l:c$  для таких объектов должен меняться в пределах от 2,5:1 до 0,5:2. На рис. 3.7 показано влияние параметра  $l:c$  на размер и форму области пороговых отклонений. В общем случае соотношение влияет на размер и форму области порогового различия в координатах  $L^* - C^*$ . Однако если значение  $c$  отличается от 1,0, то соотношение будет влиять и на пороговое значение по цветовому тону. На практике редко возникает необходимость в подборе специальных соотношений этих поправочных коэффициентов.

Они предназначены для двух целей. Во-первых, задать относительное значение трех различных составляющих общего цветового различия. Поскольку различие по цветовому тону в формуле *CMC* не шкалируется отдельно, то, например, соотношение ( $l:c$ ), равное 2:1, на самом деле означает соотношение 2:1:1, то есть различию между образцом и эталоном по светлоте придается в два раза меньшее психологическое значение (т. е. область допуска растягивается в направлении оси светлоты), чем различиям по насыщенности и цветовому тону. Во-вторых, коммерческий фактор позволяет изменить размер области психофизиологического порогового допуска до области коммерчески приемлемого допуска. Желательно, чтобы этот предел всегда имел значение 1,0. Значения ниже 1,0, определяются как допускаемые, а выше 1,0 — как неприемлемые, то есть такие изделия подлежат отбраковке. Следует, однако, иметь в виду, что требования, предъявляемые к полимерам, используемым для оборудования салонов автомобилей или компьютерного оборудования, гораздо более высокие, чем требования, предъявляемые к игрушкам или одноразовым изделиям. Это различие в требованиях следует отразить, установив область допускаемых отклонений ниже 1,0 для высококачественных полимеров и выше 1,0 для полимеров низкого качества. С этой целью используют коммерческий фактор  $cf$ , который увеличивает или уменьшает область пороговых отклонений, но базовым значением все же остается значение  $cf = 1,0$ .

Наблюдая за быстрым ростом популярности формулы *CMC*, МКО учредил технический комитет для оперативной оценки достоинств формулы *CMC* и возможности ее улучшения. Было изготовлено большое количество различных образцов для проведения визуальных оценок на основе автомобильных покрытий. Образцы имели идеально гладкую поверхность. Визуальные оценки производились студентами университетов и опытными колористами. Согласованность оценок студентов оказалась больше, чем оценок выполненных с применением формулы *CMC*. Поэтому МКО предложил очередное улучшение формулы порогового цветового различия, правда, базирующуюся на формуле *CMC*. Новое уравнение содержит корректирующие параметры  $S_L$ ,  $S_C$  и  $S_H$ . Результат деятельности комиссии опубликован в виде рекомендаций [56] по использованию улучшенной формулы, которой пользовались до тех пор, пока не появилось новое уравнение *CIE94*. Проверка использования уравнения *CIE94* показала его существенное улучшение по сравнению с предыдущими. Выполненная работа имела большое значение по двум причинам. Это была первая акция, предпринятая *CIE* с 1976 г., показавшая значительный интерес к оценке области пороговых отклонений. Во-вторых, это была наиболее серьезная оптимизация уравнения. Статистическая проверка для каждого компонента уравнения была очень тщательной. Комиссия серьезно сопротивлялась искушению подправить результаты и включила лишь параметры, которые демонстрируют существенное статистическое улучшение между имеющимися и предсказанными результатами, т. е. комиссия пыталась минимизировать число расхождений до уровня отдельных экспертов. Рекомендации *CIE* содержат также ограничения по использованию этого уравнения и условия определения параметров; последние представлены в табл. 3.1. Уравнение *CIE94* имеет вид:

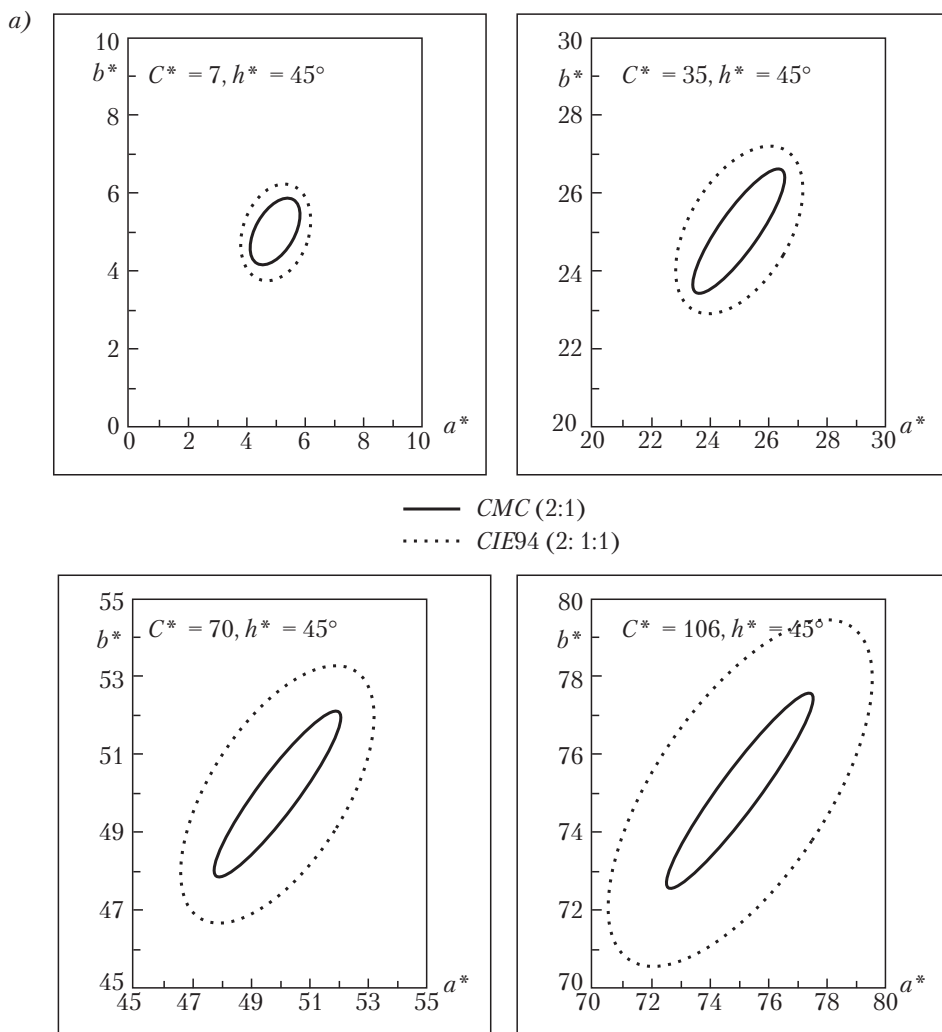
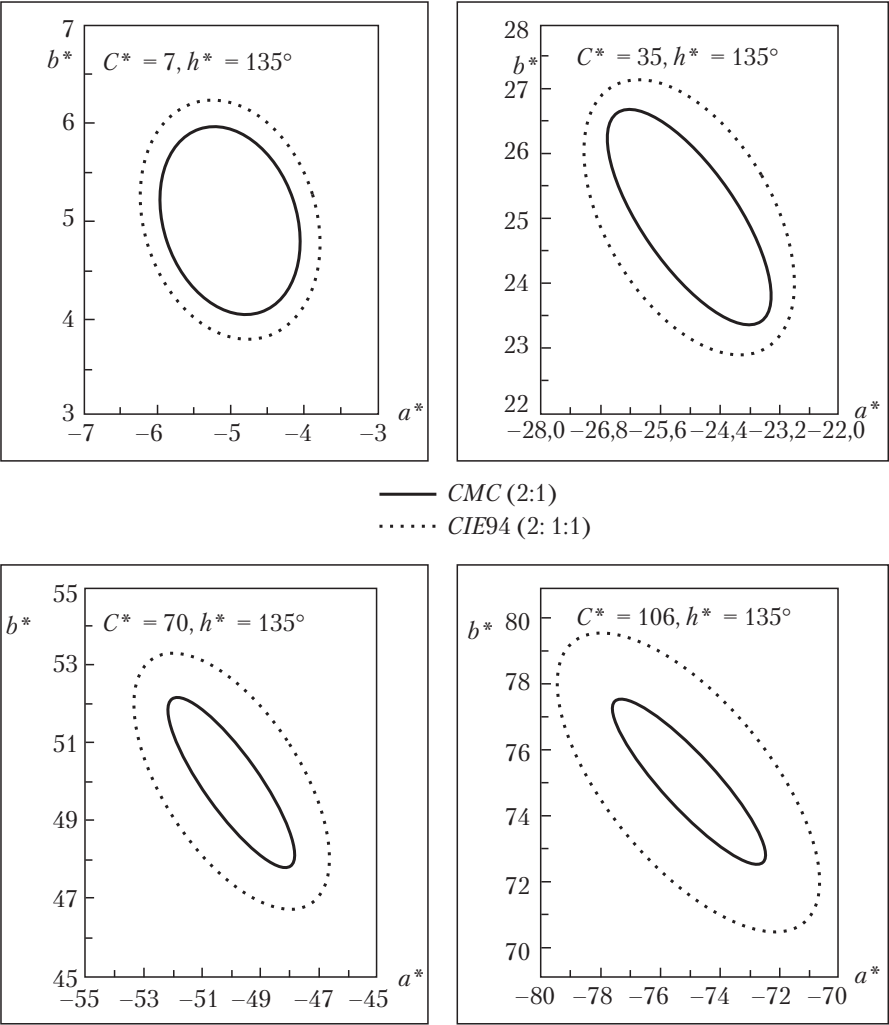


Рис. 3.6. Эллипсы пороговых отклонений в координатах  $a^*$ – $b^*$  для значений цветового тона  $45^\circ$  (a) и  $135^\circ$  (б)

б)



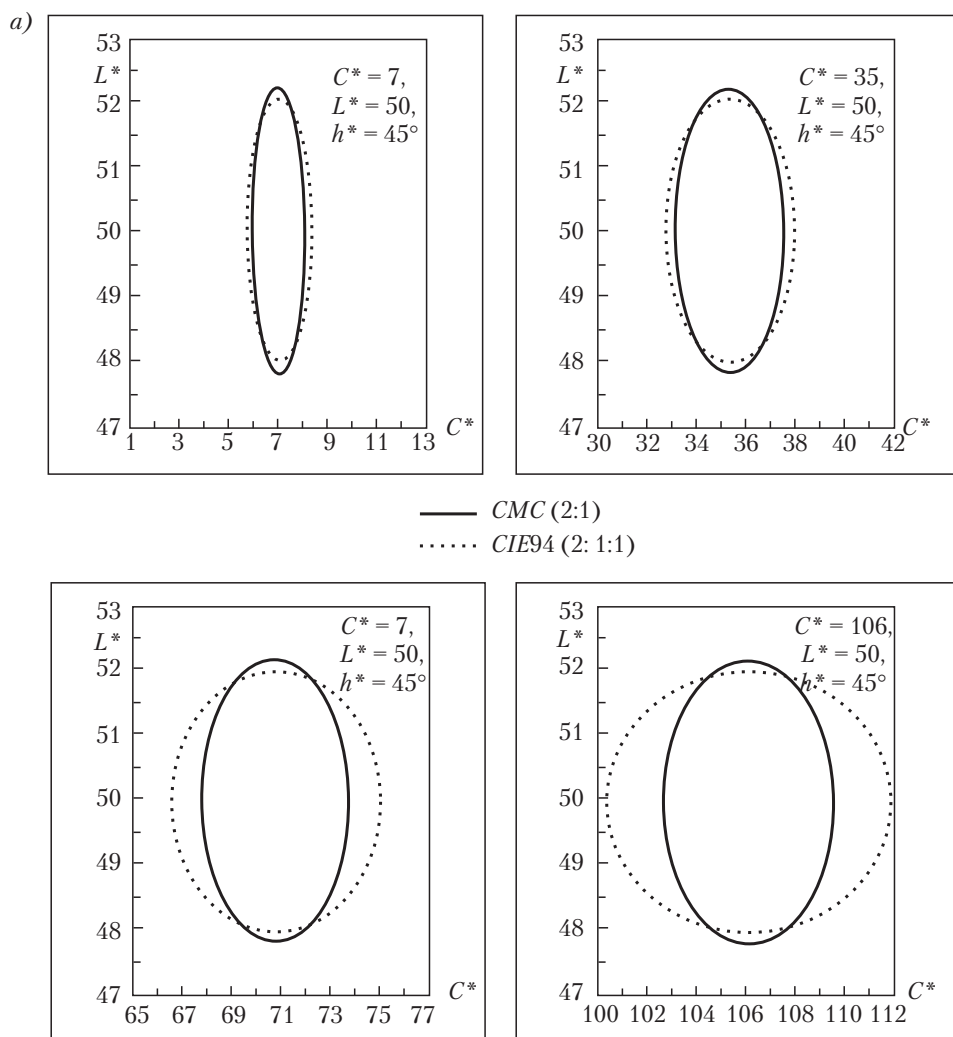
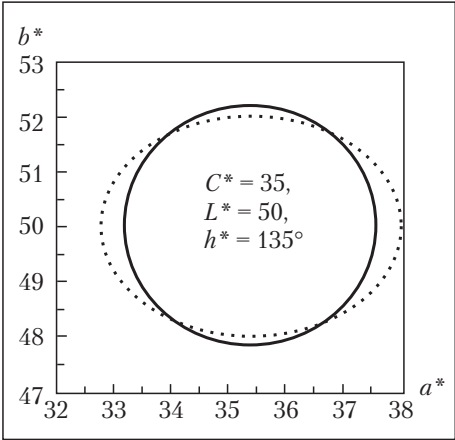
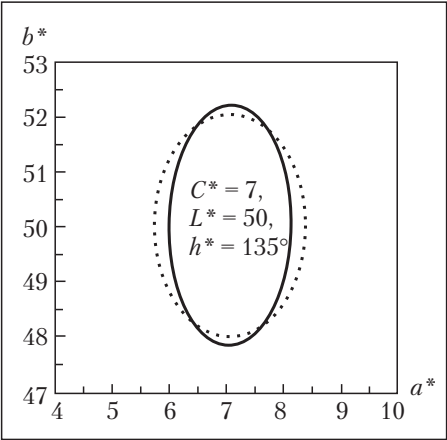
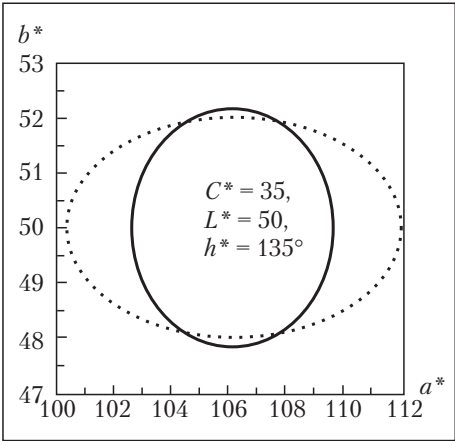
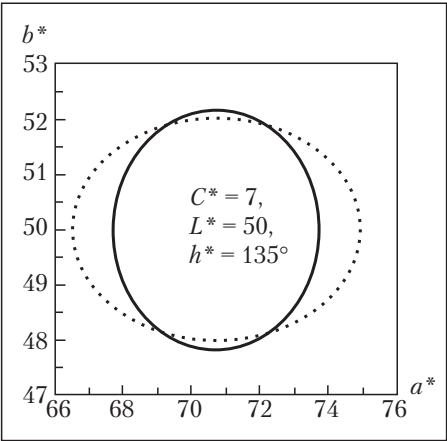


Рис. 3.7. Эллипсы пороговых отклонений в координатах  $C^*$ – $L^*$  для значений цветового тона  $45^\circ$  (a) и  $135^\circ$  (б)

б)



— CMC (2:1)  
..... CIE94 (2: 1:1)





$$\Delta E^*_{94} = k_v \left[ \left( \frac{\Delta L^*}{k_L S_L} \right)^2 + \left( \frac{\Delta C^*}{k_C S_C} \right)^2 + \left( \frac{\Delta H^*}{k_H S_H} \right)^2 \right]^{1/2}; \quad (3.5)$$

где  $k_L$ ,  $k_C$  и  $k_H$  — параметры, аналогичные по смыслу  $k_c$ ;  $k_v$  — подгоночный параметр для согласования вычисляемых и визуально наблюдаемых значений области пороговых отклонений;  $S_L$ ,  $S_C$  и  $S_H$  — поправки для перевода результатов в систему *CIE-LAB*:

$$S_L = 1; \quad S_C = 1 + 0,045 C^*; \quad S_H = 1 + 0,015 C^*. \quad (3.6)$$

Таблица 3.1. Условия определения параметров уравнения *CIE94*

Источник излучения	D65
Мощность излучения	100 люкс
Наблюдатель	Нормальное цветовое зрение
Фон	Однородный нейтрально-серый, $L^* = 50$
Размер образца	Угол зрения $> 4^\circ$
Делимость образца	Минимально возможная
Величина отклонений в цвете	0–5 единиц <i>CIELAB</i>
Структура образца	Визуально однородная

Сразу же после публикации уравнения *CIE94* технологи в области цвета стали проверять это уравнение. До сих пор обсуждается правомерность формул для  $S_L$  и  $S_H$ . Как для уравнения *CMC*, так и для уравнения *CIE94*, области пороговых отклонений имеют главную ось в направлении  $C^*$ , однако в исследованиях Брэдфордского университета [52] и университета Гранады (Испания) [53] эллипсоиды в области пурпурно-синих цветов (при значениях угла цветового тона от  $290$  до  $325^\circ$ ) расположены иначе. Самые последние исследования [58] показали, что функция  $S_L$  должна быть не линейной или гиперболической, а квадратичной, ось которой проходит через значение светлоты, равное примерно половине различий в светлоте между образцом и его фоном (результат впервые получен Земмельротом [59, 60]). Исследования Ронер и Рича [50] показали, что для сглаживания локальных неоднородностей в цвете следует использовать логарифмическую, а не линейную или гиперболическую, функцию, поскольку функция вида  $1/(1+x)$  является первым членом разложения Тейлора логарифмической функции. Используя логарифмические координаты *CIELAB*, они предложили новое уравнение, которое в адаптированном виде было одобрено Немецким обществом по стандартизации (*DIN*) [61].

Все перечисленные выше результаты и те, которые еще не опубликованы, вероятно, найдут отражение в новых рекомендациях МКО и, возможно, будет предложено новое уравнение для описания области допускаемых отклонений [62]. Можно ожидать, что в этих рекомендациях предсказания воспринимаемых и до-

пускаемых различий в цвете будут статистически обоснованы с учетом ошибки измерения, не превышающей ошибку опытных экспертов по оценке качества изделий.

### 3.8. Заключение и рекомендации

Точность приборных измерений цвета и связанная с ней область пороговых отклонений в цвете могут обеспечить систему контроля, сопоставимую с работой опытных экспертов. Для достижения этой цели стандартный и исследуемый образцы должны иметь высокое качество. Более двух десятилетий назад «слабым местом» в приборном контроле цвета был образец. При визуальной оценке качества образец может иметь не связанные с цветом производственные дефекты, которые человек не принимает во внимание. Цветоизмерительный прибор не в состоянии игнорировать эти дефекты. Второй наиболее важной проблемой является создание прибора по контролю цвета, позволяющего избежать как недостатка, так и избытка данных. Восприятие предмета, включающее прозрачность, форму, текстуру, условия наблюдения будут влиять на визуальное восприятие предмета, но не даст информацию о координатах цвета. До сих пор нет достаточно надежных моделей восприятия цвета, поэтому попытка анализировать огромное количество визуальных данных приводит к массе ошибок. Каждый элемент восприятия должен быть идентифицирован и охарактеризован с помощью приборов и затем использован для определения области допускаемых отклонений<sup>1</sup>.

При определении области допускаемых отклонений важен не сам размер этой области, а возможность ее грамотного использования, поскольку, просто уменьшая размер области цветового допуска, мы не улучшим качество изделия. Поэтому необходимо работать в реальной области допускаемых отклонений области и не выходить за пределы этих отклонения в различных партиях изделий. Наконец, установление значений поправочных параметров можно производить лишь после тщательного анализа экспериментальных результатов, которые дают основания для измерения того или иного параметра.

### Литература

1. R. Donaldson, *proc. Phys. Soc. (London)*, 59, 544 (1947).
2. VCS-10 is a trade name of Applied Color Systems, Inc., Lawrenceville, New Jersey.

---

<sup>1</sup> Авторы, по-видимому, сознательно не рассматривают такой сложный вопрос как контроль цвета покрытий и пластиков, полученных с применением эффектных пигментов. Обычные приборы, описанные в книге, оказываются недостаточными для контроля качества подобных изделий. Для этой цели должны применяться «многоугловые» спектроколориметры. В 2008 г. компанией *X-Rite* предложена совершенно новая методология контроля цвета и внешнего вида в целом для изделий и покрытий, использующих эффектные пигменты. Технология получила название *xDNA*. На момент издания этой книги данная технология являлась единственным промышленным способом контроля качества материалов, использующих интерференционные пигменты. Цвет таких изделий меняется в зависимости от условий наблюдения. — *Примеч. ред.*

3. S.L. Wright, R.W. Nywening, S.E. Millman, J. Larimer, J. Gille, and J. Luszcz, *Sixth Color Imaging Conference: Color Science, Systems, and Applications*, November 17–20, 1998, pp. 100–105.
4. F.W. Billmeyer, Jr., and D.C. Rich, *Plastics Eng.*, 34(12), 35–39 (1978).
5. D.C. Rich, *Die Farbe*, 37, 247–261 (1990).
6. D.C. Rich and D. Battle, «Obtaining Excellence in the Color of Decorative Coatings through the Use of Innovative Spectrocolorimeters», paper presented at the Annual Meeting of the Federation of Societies for Coatings Technology. October 13 1994.
7. D.C. Rich and J.M. Jalijali, «Numerical Standards: Are the Materials Ready?», paper presented at the AIC Silver Jubilee Meeting, Princeton, NJ, June 23–24, 1992.
8. *Colorimetry*, Publication CIE 15.2, 2nd ed., CIE Central Bureau, Vienna, Austria, 1986.
9. B.M. Mulholland, *Color and Appearance Div. Newslett.*, 24(2), 1, 4–5 (1993).
10. T.F. Chong, «Reproducibility of Color Difference Measurements on Textile Samples», in *Proceedings of 1993 American Association of Textile Chemists & Colorists International Conference*, Montreal, Canada, Oct 3–6, 1993, pp. 323–332.
11. E.I. Stearns, *Color Res. Appl.* 6(2), 78–84 (1981).
12. ASTM E 308, *Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System*, ASTM, West Conshohocken, PA 1999.
13. C.S. McCamy, personal communication.
14. F.W. Billmeyer, Jr., «Precision and Accuracy of Industrial Color Measurements», in M. Richter, ed., *Proceedings of the International Colour Meeting, Lucerne (Switzerland)*, Musterschmidt, Gottingen, 1965, pp. 445–456.
15. A.R. Robertson, *J. Opt. Soc. Am.*, 57, 691 (1967).
16. K.D. Chickering, *J. Opt. Soc. Am.*, 60, 1027 (1970).
17. W.H. Venable, *Color Res. Appl.*, 14, 260–267 (1989).
18. H.S. Fairman, *Color Res. Appl.*, 20, 44–49 (1995).
19. F.W. Billmeyer, Jr., and P.J. Alessi, «Assessment of Color-Measuring Instruments for Objective Textile Acceptability Judgement», Natick Technical Report TR-79/044, U.S. Army Natick Research and Development Command, Natick, MA, 1979.
20. Active Pixel Technology Primer, Photon Vision Systems LLC, Cortland, NY.
21. Detector schematic provided by EG&G Electro Optics. Division of Perkin Elmer Optoelectronics, 2175 Mission College Blvd, Santa Clara, CA 95054.
22. «International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM), ISO/IDE/OIML/BIPM (1984)», International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
23. «Standard Terminology of Appearance», ASTM E 284, ASTM, West Conshohocken, PA.
24. D.C. Rich, «Geometric Specifications and Tolerances for Color Measurement», CSIR, Pretoria, South Africa, September 1997.
25. J.F. Verrill, P.J. Clarke, J. O'Halloran, and P.C. Knee, «NPL Spectrophotometry and Colorimetry Club, Intercomparison of Colour Measurements», NPL Report QU 113, National Physical Laboratory, Teddington, United Kingdom, 1995.
26. J.F. Verrill, «Intercomparison of Colour Measurements Synthesis Report», Report EUR 14982 EN, European Commission, Brussels, 1993.
27. D.C. Rich, *J. Electron. Imaging*, 2(3), 231–236 (1993).

28. «The Relationship between Digital and Colorimetric Data for Computer-Controlled CRT Displays», CIE Publication 122, CIE Central Bureau, Vienna, Austria, 1996.
29. «A Method for Assessing the Quality of Daylight Simulators for Colorimetry», CIE Publication 51, CIE Central Bureau, Vienna, Austria, 1981.
30. G. Wyszecki, *Die Farbe*, 19, 43-76 (1970).
31. D.C. Rich and J.M. Jalijali, *Textile Chemist Colorist*, 22(3), 23-28 (1990).
32. D.C. Rich and D. Battle, «Obtaining Excellence in the Color of Decorative Coatings through the Use of Innovative Spectrocolorimeters», paper presented at the Annual International Conference and Exposition of the Federation of Societies for Coatings Technology, October 13, 1994. Atlanta, GA.
33. R. Stanziola, «Color Difference Calculations – Are the Samples Ready?» paper presented at the Inter-Society Color Council Judd Memorial Conference on Color Metrics, February 11–14, 1979. Williamsburg, VA.
34. D.C. Rich and J.M. Jalijali, «Numerical Standards: Are the Materials Ready?» paper presented at the AIC Silver Jubilee Meeting, Princeton, NJ, June 23–24, 1992.
35. J.F. Verrill and F. Malkin, «Thermochromic Behavior of the Ceramic Colour Standard», paper presented at the AIC Silver Jubilee Meeting, Princeton, NJ, June 23–24, 1992.
36. D.C. Rich and J.M. Jalijali, *Color Res. Appl.*, 20, pp. 29–34 (1995).
37. «Standard Practice for Establishing Color and Gloss Tolerances», ASTM D 3134, ASTM, West Conshohocker, PA.
38. «Standard Practice for Visual Evaluation of Color Differences of Opaque Materials», ASTM D 1729, ASTM, West Conshohocker, PA.
39. R.S. Berns, *Color Res. Appl.*, 21, 459–472 (1996).
40. M.R. Luo and B. Rigg, *J. Soc. Dyers Colourists*, 103, 126–132 (1987).
41. R.M. Rich, F.W. Billmeyer, Jr., and W.G. Howe, *J. Opt. Soc. Am.*, 65, 956–959, 1389 (1975).
42. D.L. Alston, «New and Improved Tools for Color QC», paper presented at the Annual Meeting of the InterSociety Color Council, April 24–26, 1994. Troy, Michigan.
43. D.L. MacAdam, *J. Opt. Soc. Am.*, 27, 294 (1937).
44. R.S. Hunter, *J. Opt. Soc. Am.*, 32, 509-538 (1942).
45. D. Nickerson and K.F. Stultz, *J. Opt. Soc. Am.*, 34, 550–570 (1944).
46. K. McLaren, *J. Soc. Dyers Colourists*, 86, 354–366 (1970).
47. K. McLaren, *J. Soc. Dyers Colourists*, 92, 317 (1976).
48. P.F. Taylor, *Am. Soc. Quality Control*, 5, 67 (1977).
49. R. McDonald, *J. Soc. Dyers Colourists*, 96, 372-377 (1980).
50. E. Rohner and D.C. Rich, *Die Farbe*, 42(4-6), 207–220 (1996).
51. R. McDonald, *J. Soc. Dyers Colourists*, 96, 486–497 (1980).
52. M.R. Luo and B. Rigg, *J. Soc. Dyers Colourists*, 103, 86-94 (1987).
53. F.J.J. Clarke, R. McDonald, and B. Rigg, *J. Soc. Dyers Colourists*, 100, 128–132 (1984).
54. «Parametric Effects in Colour-Difference Evaluation», CIE Publication 101, CIE Central Bureau, Vienna, Austria, 1993.
55. A.L. Liebeknecht and J. Suthers, «It Takes More Than Right Factors to Make CMC Work», paper presented at the InterSociety Color Council Interest Group II: Symposium on Industrial Applications of Color, April 19, 1993. Cleveland OH.

56. «Industrial Colour-Difference Evaluation», CIE Publication 116, CIE Central Bureau, Vienna, Austria, 1995.
57. M. Melgosa, J.J. Quesada, and E. Hita, *Appl. Opt.*, 33, 8069-8077 (1994).
58. «Industrial Color Differences», CIE Technical Committee 1-46, Meeting held in Warsaw, Poland, June 24-30, 1999.
59. C.C. Semmelroth, *J. Opt. Soc. Am.*, 60, 1685 (1960).
60. C.C. Semmelroth, *Appl. Opt.*, 10, 14 (1971).
61. K. Witt, «DIN 99» A Poster paper presented at the CIE Quadrennial Meeting, Warsaw, Poland, June 24-30, 1999.
62. «Improvement to Industrial Colour-Difference Evaluation», Publication CIE 142, CIE Central Bureau, Vienna, Austria, 2001.

# Глава 4. Современные методы расчета цветовых рецептур

Роберт Олмстед

## 4.1. Введение

### 4.1.1. Компьютерный подбор цвета

Системы компьютерного подбора цвета включают спектроколориметр, персональный компьютер и компьютерную программу, содержащую базу данных для пигментов и полимеров. Назначение такой системы заключается в получении точной рецептуры цвета более эффективным способом, чем при эмпирическом подборе цвета. Кроме того, система компьютерного подбора цвета служит как инструмент для анализа стоимости рецептур, уработки остатков продукции, сохранения наработанного опыта и средством контроля исходных качества материалов.

Калибровочная база данных, которая характеризует оптические свойства используемых колорантов и связующих определяет точность вновь рассчитываемых и корректируемых рецептур. Калибровочная база данных создается путем измерения образцов с известной рецептурой приготовленных по определенному плану.

Для получения рецептуры цвета образец должен быть измерен с использованием спектрофотометра, а затем компьютер на основе калибровочной базы данных рассчитывает рецептуру цвета, наиболее близкого к цвету измеренного образца. Первые системы предназначались для расчета рецептур полностью непрозрачных или прозрачных образцов и оптимизация рассчитываемых рецептур велась по колориметрическому методу, когда алгоритм расчета нацелен на получение минимальных значений различия координат цвета  $L^*a^*b^*$  между выбранным эталоном и рассчитываемой рецептурой.

Современные системы позволяют измерять и рассчитывать рецептуры образцов с промежуточными значениями оптической толщины от прозрачных до непрозрачных,

с учетом толщины окрашенного слоя. Как правило, современные системы используют спектральный алгоритм оптимизации рассчитываемых рецептов, когда программа стремится получить минимальное различие между эталонным и расчетным спектрами во всем видимом интервале длин волн. Только спектральный алгоритм расчета позволяет вести расчет рецептов с учетом заданной непрозрачности/прозрачности образца и его толщины.

## 4.2. Классический метод расчета рецептов<sup>1</sup>

### 4.2.1. Визуальная оценка цвета

Подбор цвета до сих пор является насколько наукой настолько и искусством, поэтому важность визуальной оценки трудно переоценить. Надежной замены визуальной оценке все еще нет, хотя в настоящее время она чаще используется при контроле качества и реже при определении состава исходных рецептов.

Эмпирический подбор исходной рецептуры практически неизбежно ведет к большому количеству проб и ошибок. В большинстве организаций колористы используют приборные и компьютерные методы в сочетании с визуальными оценками. Кроме вычисления точных рецептов для окрашивания, наибольшим преимуществом использования системы компьютерного подбора является значительное сокращение времени на поиск исходной рецептуры. За счет снижения временных затрат на разработку рецептуры система компьютерного подбора повышает рентабельность конечного продукта.

### 4.2.2. Требования, предъявляемые к визуальной оценке

Для успешного визуального подбора цвета необходимо выполнение трех критериев. Главный критерий — нормальное цветовое зрение. Однако цветовое зрение экспертов проверяется далеко не всегда, хотя при использовании тестов (например, теста *Farnsworth-Munsell 100-hue test*) уровень цветового зрения может быть легко определен. Условия наблюдения и использование стандартных источников освещения — также важная составная часть визуальной оценки. И наконец, третьим критерием является опыт. В настоящее время становится все труднее найти квалифицированного колориста, хотя, конечно, инструментальные методы способствуют снижению требований к опыту и требований к уровню обучения при освоении искусства визуальной оценки цвета.

### 4.2.3. Принцип аддитивности

Принцип аддитивности означает, что если смешаны два пигмента в одном образце, то общее поглощение света, падающего на образец, можно определить путем сложения поглощения каждого из пигментов, то есть

<sup>1</sup> Здесь классический означает основанный на уравнениях Кубелки–Мунка. — *Примеч. ред.*

$$(K/S)a + b = (K/S)a + (K/S)b,$$

где  $K$  — коэффициент поглощения;  $S$  — коэффициент рассеяния; символы  $a$  и  $b$  относятся к первому и второму пигментам.

Согласно экспериментальным данным принцип аддитивности, как правило, не всегда выполняется точно при смешении двух и более пигментов [1]. Из рис. 4.1, *a* следует, что принцип аддитивности справедлив, а из рис. 4.1, *б* — что не справедлив.

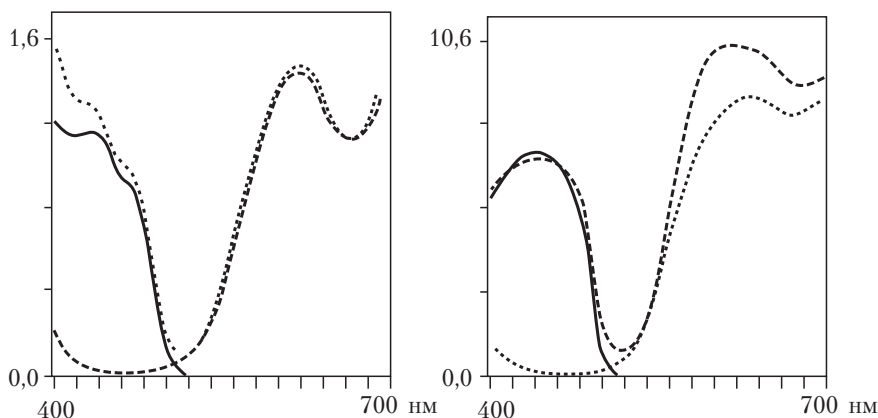


Рис. 4.1. Зависимость отношения  $K/S$  от длины волны

#### 4.2.4. Теория Кубелки–Мунка

Теория Кубелки–Мунка используется для расчета отражающей способности и последующих вычислений. В первоначальном виде теория описывала распространение света в созвездиях. Однако она оказалось пригодной и для описания взаимодействия света с частицами пигмента в красках, полимерах и чернилах. Хотя в обоих случаях рассматривается видимый свет, расстояния между звездами и частицами пигмента, разумеется, совершенно различные [1].

В 1930-е гг. Пауль Кубелка и Франц Мунк предложили уравнение, описывающее поглощение и пропускание света образцами в зависимости от соотношения поглощения и рассеяния ( $K$  и  $S$  соответственно). Теория Кубелки–Мунка является двухпотоковой упрощенной версией многопотокового метода решения задачи переноса излучением [2]. Допущения теории о том, что образец имеет тот же коэффициент преломления, что и воздух, не позволяли использовать эти уравнения для подбора цвета непосредственно. Однако в 1940-е гг. уравнения Кубелки–Мунка были дополнены поправочными коэффициентами Саундерсона и после этого смогли быть практически использованы для расчета отражения непрозрачных образцов. Упрощения и допущения сделанные при выводе окончательных уравнений Кубелки–Мунка ограничили их применимость в основном



непрозрачными образцами. Но для таких образцов и колориметрического алгоритма расчета эти уравнения нашли широкое применение и используются и поныне.

#### Одно- и двухконстантные методы расчета

В зависимости от областей применения, уравнения Кубелки–Мунка могут быть применены по двум методам: одно- и двухконстантному.

1. Одноконстантный вариант расчета предполагает, что колоранты не дают существенного вклада в рассеяние образца. Примером таких объектов являются окрашенные водорастворимыми красителями текстильные материалы.

2. Если причиной рассеяния являются и колорант(ы), и матрица (основа), то следует использовать теорию с двумя константами. Примером таких объектов являются непрозрачные образцы, в которых диоксид титана смешан с другими пигментами. В этом случае диоксид титана является вторым источником рассеяния.

#### Поправочные коэффициенты Саундерсона

Более сложный вариант уравнения Кубелки–Мунка был предложен Саундерсоном для учета феномена поверхностного отражения, который всегда имеет на оптической границе фаз с разным показателем преломления. Формула Саундерсона вводит два дополнительных параметра — поправочные коэффициент внешнего ( $K_1$ ) и внутреннего поверхностного отражения ( $K_2$ ). Благодаря коррекции Саундерсона, уравнения Кубелки–Мунка стали более соответствовать реальности и нашли широкое практическое применение.

#### Недостатки теории Кубелки–Мунка

Хотя теория Кубелки–Мунка оказалась адекватной во многих случаях, она имеет существенные недостатки, препятствующие окончательному решению проблемы подбора цвета. Тем не менее теория остается достаточно популярной, поскольку дает простое аналитическое описание и разумные результаты [2].

**Допущения теории Кубелки–Мунка.** В теории Кубелки–Мунка предполагается, что слой колоранта имеет однородный состав и протяженность, достаточную для того, чтобы не учитывать потери света на краях слоя [2].

Отражение в теории Кубелки–Мунка рассчитывается в предположении, что коэффициенты  $K$  и  $S$  одинаковы для прямого и обратного потоков света, что соответствует полностью диффузному, равномерному распределению света в образце. Однако из теории многократного отражения следует, что угловое распределение прямого и обратного потоков света не одинаково [2].

В теории Кубелки–Мунка предполагается линейная связь между коэффициентами  $K$  и  $S$  и концентрацией колоранта. Тем не менее было обнаружено, что в общем случае эта зависимость нелинейна [3], что означает невозможность адекватного описания поведения колоранта. На рис. 4.2, *а* показана линейная аппроксимация зависимости между  $K/S$  и концентрацией для длины волны 420 нм, а на рис. 4.2, *б* — нелинейная зависимость этих параметров для длины волны 520 нм.

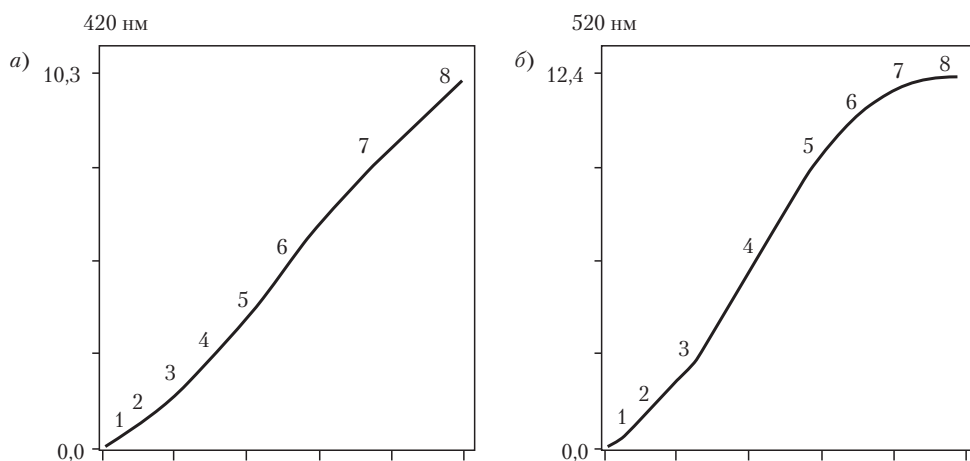


Рис. 4.2. Зависимость параметра  $K/S$  от концентрации пигмента для длин волн 420 (а) и 520 нм (б)

В теории Кубелки–Мунка также предполагается, что частицы пигмента ведут себя независимо друг от друга [1].

#### 4.2.5. Теория Ламберта–Бера

Теория Ламберта–Бера используется для расчета пропускания света через прозрачные образцы. Установленный еще в XVIII–XIX вв., закон Ламберта–Бера утверждает, что поглощение света ( $\log(1/T)$ ) прозрачным образцом пропорционально толщине и концентрации колоранта [4].

Было, однако, обнаружено, что этот закон справедлив лишь при низкой и умеренной концентрации колорантов в прозрачных материалах. Для выполнения закона при любых концентрациях коэффициент поглощения должен быть постоянным, т. е. не зависящим от концентрации [5]. Поскольку все слои колоранта рассеивают некоторое количество света, эти уравнения даже в случае слегка мутной среды в общем случае несправедливы.

### 4.3. Современные методы расчета цветовых рецептов

#### 4.3.1. Теория мутных сред

Хотя теория Кубелки–Мунка относится к общей теории мутных сред, ее применимость ограничена. Поэтому представляют интерес другие достижения в области теории мутных сред с целью определить возможность их использования для различных типов образцов.

### Мутные среды

Выделяют три типа оптических систем, относящихся к мутным средам: системы с оптически тонким, средним (промежуточным) и толстым слоем. Каждую из них можно обнаружить в повседневной жизни. Лишь общая теория мутных сред успешно оперирует всеми тремя типами оптических систем.

*Оптически тонкий слой.* Рассеянный свет, наблюдаемый в оптически тонких системах, рассеивается лишь один раз; при этом большая часть нерассеянного света проходит сквозь образец [6]. Примером таких систем являются прозрачные красители в полимере текстильного волокна.

*Оптически средний слой.* Большая часть света многократно рассеивается, однако часть света все же проходит сквозь образец [6]. Типичным примером такой среды является окрашенный полистирол. Большинство систем, которые относят к категории оптически тонких или оптически толстых сред, на самом деле относятся к оптически промежуточному слою. Полиграфические офсетные краски считаются оптически тонким слоем, а краски для трафаретной печати — оптически толстым. Однако и ту и другую краску следует все же отнести к среднему слою.

*Оптически толстый слой.* Весь свет многократно отражается [6]. Примером оптически толстого слоя являются непрозрачные покрытия, в которых диоксид титана смешан с другими рассеивающими пигментами.

Биллмайер и Ричардс изучали различные теории мутных сред на предмет их применения к трем типам оптических сред [7]. Обнаружилось, что из всех теорий лишь многопоточный метод может быть применен ко всем типам оптических сред (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Применимость теорий мутных сред

Метод расчета	Оптически тонкий слой	Оптически средний слой	Оптически толстый слой
Кубелки–Мунка	Нет	Нет	Да
Четырех потоковый	Да	Ограниченно	Да
Многопотоковый	Да	Да	Да
Удвоения слоев	Да	Да	Ограниченно
Монте-Карло	Да	Ограниченно	Нет
Порядков рассеяния	Да	Ограниченно	Нет
Диффузионный	Нет	Нет	Да

Многопотоковая теория является математической моделью для описания всех типов оптических сред независимо от их толщины. При использовании теории для определения параметров  $K$  и  $S$  нет необходимости знать, присутствует ли в составе красителя белый пигмент. Подбор цвета ведется в пределах единой базы данных. Нет необходимости создавать две калибровочных базы как в случае использования одних и тех же колорантов по одно и двухконстантному методам Кубелки–Мунка.

## 4.4. Современные системы подбора цвета

### 4.4.1. Многопоточная теория

В настоящее время скорость процессоров персональных компьютеров позволяет реализовать сложные алгоритмы, например, рассчитывать многократное рассеяние и осуществить спектральный подбор цвета. Новые методы вычислений обеспечивают возможность составления как сложных, так и простых рецептов цвета. Этим методам нетрудно научиться и опытному, и начинающему эксперту.

Компьютерная система подбора цвета, основанная на многопоточном методе расчета многократного рассеяния, может автоматически, с использованием единой базы данных, составить рецепты цвета как с использованием белого цвета, так и без него, а также для любой степени прозрачности материала. Кроме того, дополнительные программы могут предложить расчет других параметров для достижения высококачественной рецептуры с низкой стоимостью как системы в целом, так и отдельных ее компонентов.

### 4.4.2. Сравнение результатов вычислений с использованием уравнений Кубелки–Мунка и многопоточного метода

#### Использование двух констант

Хотя некоторые составляющие окрашенных полимеров характеризуются небольшим поглощением (наполнители, полимеры и т. п.) или рассеянием (некоторые пигменты, колоранты и т. п.), эти характеристики все же не могут нулевыми. Поскольку поведение всех образцов описывается двумя константами, поэтому расчеты должны предусматривать это [1]. Хотя известна теория Кубелки–Мунка с двумя константами, ее применимость ограничена упрощающими допущениями относительно характеристик образца и колоранта сделанными при выводе уравнений.

#### Вычисления в абсолютных единицах измерения

$K$  и  $S$ . Вследствие математических ограничений уравнений Кубелки–Мунка значения параметров  $K$  и  $S$  вычисляются по отношению к эталонному образцу (обычно белый пигмент) [1]. Как правило, значения  $K$  и  $S$  для белого пигмента можно определить в двух измерениях (на отражение/пропускание или измерением отражения на двух полях контрастной подложки). Для этой цели используют несколько образцов либо с постоянной концентрацией белого пигмента, но с разной толщиной, либо постоянной толщины но с разной концентрацией. Хотя последнее технически осуществимо довольно легко, измерения таких образцов может привести к неточностям при расчете прозрачности и (или) концентрации пигмента при наличии в системе других колорантов.

В многопоточной модели значения  $K$  и  $S$  вычисляются в абсолютных единицах. Кроме того, вычисление  $K$  и  $S$  производится без относительно белого колоранта и применимо абсолютно к любым колорантам, дополнительно представляя точную

информацию о непрозрачности и концентрации пигмента. На рис. 4.3 приведены результаты вычислений значения  $K$  и  $S$  во всем диапазоне видимого спектра в виде графика и в виде таблицы.

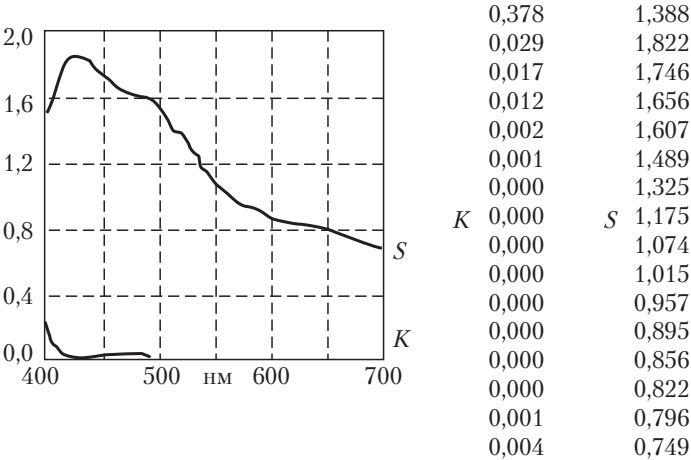


Рис. 4.3. Значения  $K$  и  $S$  при различных длинах волн

$K_1$  и  $K_2$ . Уравнение Кубелки-Мунка было выведено в предположении, что введение пигмента в матрицу не приводит к его дальнейшей эволюции. Определение количества света, входящего в образец и выходящего из него после рассеяния, связано с поправочными коэффициентами Саунденсона:  $K_1$  и  $K_2$  [8]. Однако большинство имеющихся компьютерных программ использует фиксированные значения  $K_1$  и  $K_2$ ; пользователь просто вводит их (например, по умолчанию использует значения 4% для  $K_1$  и 60% для  $K_2$ ). Эти значения постоянны для всех длин волн. Такой подход к вычислениям не является эффективным, поскольку известно, что  $K_1$  и  $K_2$  зависят и от показателя преломления материала, и от длины волны (см. рис. 4.4). Используя фиксированные значения  $K_1$  и  $K_2$ , можно получить неправильно вычисленные значения  $K$  и  $S$ .

Нелинейные соотношения

Теория Кубелки-Мунка предполагает линейную зависимость отношения  $K/S$  от концентрации, и от толщины; кроме того, она использует принцип аддитивности. В многопотоковой модели все эти зависимости рассматриваются как существенно нелинейные. Их не пробуют преобразовать линейные функции, используемые теорией Кубелки-Мунка при помощи кусочно-линейной аппроксимации.

Невыполнение принципа аддитивности

Компьютерная программа должна использовать нелинейную функцию зависимости  $K$  и  $S$  от концентрации. При смешении в образце двух и более пигментов необходимо вычислить их взаимодействие [1].

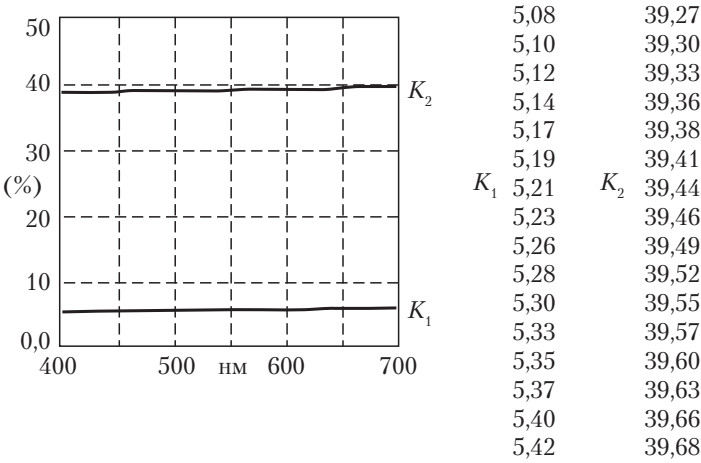


Рис. 4.4. Значения  $K_1$  и  $K_2$  при различных длинах волн

4.4.3. Методика использования многопотокового метода

Многопотоковая теория может быть использована для образцов с любой оптической толщиной (рис. 4.5), причем все вычисления могут быть произведены в пределах одного пакета компьютерных программ. Теория рассматривает поток света внутри системы колорант–полимерная матрица как в прямом и обратном направлении (теория Кубелки–Мунка), так и по нескольким боковым направлениям.

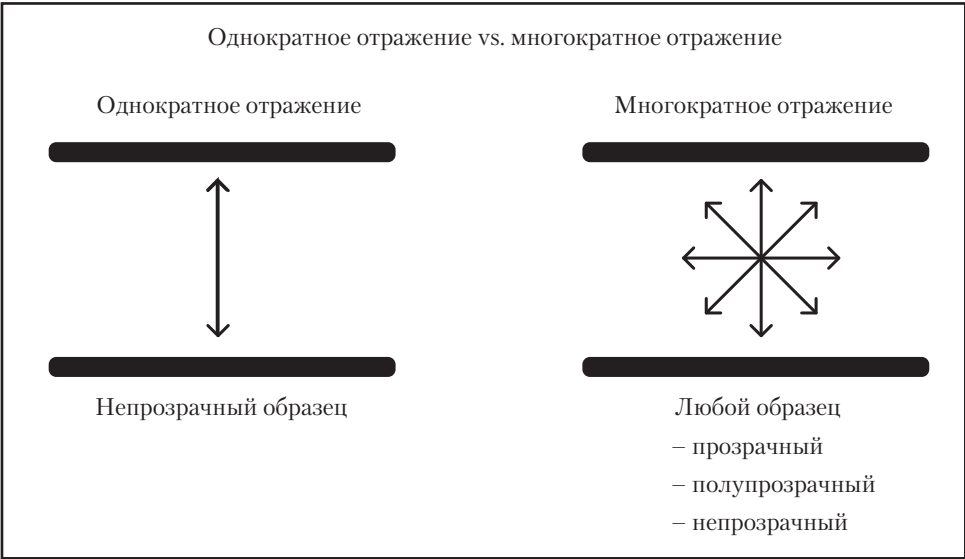


Рис. 4.5. Сравнение теорий однократного и многократного рассеяния

#### 4.4.4. Спектральный расчет цвета и расчет по координатам цвета

Подбор цвета на основе координат цвета

*Алгоритм подбора цвета на основе координат цвета*

Программа подгонки под координаты цвета эталона  $X$ ,  $Y$  и  $Z$

Необходимо решить три уравнения

3 неизвестных = 3 концентрации = 3 пигмента

*Недостатки.* Поскольку неизвестны три параметра, в формулах должны присутствовать характеристики трех пигментов. При наличии одного или двух пигментов подбор цвета не возможен.

Спектральный подбор цвета

Вычисления основаны на методе итерации. Точный подбор координат цвета не предусмотрен, вместо этого подгоняется все спектральная кривая выбранного эталона.

*Алгоритм спектрального подбора цвета*

Программа подбора стандартных спектральных данных  $R_i$

Методом итерации достигаются наилучший подбор

*Преимущества*

1. Обеспечивается лучший подбор пигмента, поскольку подбор ведется по нескольким точкам.
2. Нет ограничения по числу пигментов.
3. Вероятность метамеризма минимальна (спектральный подбор обеспечивает высокое качество при любых источниках освещения).
4. В общем случае получается более точная рецептура цвета.

#### 4.4.5. Редактируемая калибровочная база данных

Калибровочная база данных является составной частью компьютерной системы по расчету цветовых рецептур. Она содержит характеристики всех пигментов и полимеров, с использованием которых вычисляется рецептура, а также характеристики их уже известных смесей. После ввода всех имеющихся параметров база данных калибруется (оптимизируется).

Современные системы по расчету рецептур имеют возможность добавления новых образцов в базу данных. Кроме того, набор калибровочных образцов для каждого колоранта может быть различен. Для достижения приемлемой точности расчета может потребоваться, например, 5 калибровочных образцов желтого пигмента и 12 образцов синего. Отметим, что калибровочные образцы используются только для описания оптических свойств колорантов путем вычисления абсолютных значений  $K$  и  $S$ . Рецептуры калибровочных образцов не используются как известные в обычной для систем расчета функции поиска ближайшей рецептуры и коррекции ее до цвета текущего эталона.

Полная калибровка данных предусматривает использование все отобранных образцов и оптимизирует  $K$  и  $S$  для всех колорантов. Результаты всех подборов будут

улучшать рецептуру, а не только подбирать то, что близко по цвету или рецептуре к дополнительным образцам.

### Состав калибровочной базы данных

Рассмотрим пример состава калибровочной базы данных для многопоточного метода расчета:

1. Математический минимум — 2.
  - а. В этом случае получаем линейную зависимость оптических коэффициентов от концентрации колоранта.
  - б. Невозможна оценка репрезентативности образцов.
  - в. Оптически характеристики колоранта получаются сильно зависящими от выбранной концентрации колоранта в калибровочном образце.
2. Нелинейная зависимость (более двух цветовых образцов):
  - а. «Неправильные» образцы можно легко обнаружить.
  - б. Увеличение числа цветовых образцов приводит к улучшению рецептуры.
3. Различные типы цветовых образцов для каждого колоранта:
  - а. Различная концентрация в полимере.
  - б. Смеси с белым пигментом (помогают в определении содержания белого цвета при использовании окрашенных образцов).
  - в. Смеси с черным пигментом (более низкое отражение поможет определить характеристики поглощения).
4. Число калибровочных образцов образцов.
  - а. В зависимости от предъявляемых требований.
  - б. Обычно 7–10 образцов для каждого колоранта.
5. Дополнительные цветовые образцы:
  - а. Готовую калибровочную базу можно дополнять новыми образцами при необходимости повысить точность расчетов.
  - б. Для этого надо просто измерить новые образцы и повторно выполнить операцию оптимизации (калибровки) всей базы данных.

### *Характеристика калибровочных образцов*

Во многих системах расчета с использованием уравнений Кубелки–Мунка обязательно наличие в калибровочной базе данных непрозрачных образцов. В зависимости от типа образцов этого можно достичь различными путями. Для покрытий обычно используется метод последовательного нанесения слоев колоранта до достижения полной непрозрачности. Если количество слоев велико, может оказаться, что толщина покрытия в калибровочном образце будет сильно отличаться от практически применяемой, что снижает точность расчета по уравнениям Кубелки–Мунка [7].

Образцы для многопоточковой системы должны иметь оптимальную толщину для наиболее точной характеристики каждого колоранта. В отличие от образцов, которыми оперирует уравнение Кубелки–Мунка, многопоточковая система дает лучшие результаты для непостоянно укрывистых/непрозрачных образцов. Толщина калибровочного образца является необходимым параметром при калибровке, что особенно важно при выпуске изделий одинакового состава, но различной толщины.



### Влияние набора цветowych образцов

В табл. 4.2 показано как количество калибровочных образцов может влиять на начальную рецептуру цвета. В этом примере полный набор для каждого колоранта состоит из 9-ти образцов (6 образцов различного цветового тона, один — белого цвета, один — черного цвета и один — серого цвета), а ограниченный набор состоит из трех образцов (один цветной, один — белый и один — черный). База данных на основе 9-ти образцов дает начальную рецептуру цвета, очень близкого к реальному.

Таблица 4.2. Полный и ограниченный набор цветowych образцов

Набор образцов	Полимер	Белый	Черный	Желтый	Красный	Зеленый	Синий
1 Реальный	90	300	30	60	0	60	60
Полный	90	302	37	61	0	67	46
Ограниченный	90	301	0	77	24	40	69
2 Реальный	60	120	120	0	60	0	240
Полный	60	118	125	0	53	0	244
Ограниченный	60	106	155	0	13	0	266
3 Реальный	120	0	0	180	240	0	60
Полный	120	1	0	192	242	0	45
Ограниченный	120	0	82	199	197	2	0
4 Реальный	300	30	30	0	180	60	0
Полный	300	27	33	0	189	52	0
Ограниченный	300	25	39	27	168	442	0

### 4.4.6. Применение

Поскольку основные свойства пигментов вычисляются с использованием абсолютных единиц, их использование в алгоритме увеличивает гибкость алгоритма расчета цветowych рецептур.

#### Отражение и пропускание

Для одних и тех же калибровочных образцов могут использоваться совместно данные измерений на отражение и пропускание. Для полимеров и полупрозрачных жидкостей, а также для красок или покрытий, используемых на прозрачных поверхностях, эти результаты очень важны, поскольку недостаточно подобрать стандарт лишь для отражения; стандарт для пропускания также очень важен. Современные системы расчета рецептур цвета могут комбинировать и характеристики отражения, и характеристики пропускания в одном вычислении с использованием одной базы данных. Для этого необходимо иметь результаты спектрофотометрических измерений как отражения, так и пропускания<sup>1</sup>; также допускают совместное применение

<sup>1</sup> Уравнения, предложенные в статье Кубелки (*New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I - J.O.S.A. V. 38, N. 5? may, 1948*). — Примеч. ред.

данных по отражению и пропусканию калибровочных образцов. Однако главное допущение, использовавшееся при выводе этих уравнений, — допущение о диффузном характере распределения света в образце — ограничивает точность и применение этих уравнений для полупрозрачных образцов.

### Измерение контраста

Подобно использованию в базе данных результатов измерения отражения и пропускания, результаты измерения контраста (иногда даже в комбинации с данными по отражению и пропусканию для калибровки базы данных) там также могут быть использованы. При этом для каждого калибровочного образца выполняются два измерения (на белой и черной подложке). Обычно такой прием применяют к покрытиям и печатным краскам для бумаги или пигментным печатным пастам для тканей (белого и черного цветов).

## 4.5. Выводы. Современный подход к расчету рецептов цвета

При практическом подборе цвета возникает много ошибок, обусловленных не только неточностью теории, но также субъективных, приборных, связанных с разбросом свойств колоранта между партиями, технологическими отклонениями в процессе окрашивания и т. п. [2]. Разумеется, следует свести к минимуму все возможные ошибки и лишь после этого использовать компьютерную программу для подбора цвета.

Обнаружилось, что далеко не во всех областях применения классический расчет по теории Кубелки–Мунка приводил к приемлемым результатам. Современные системы расчета цветовых рецептов, использующие многопотоктовую теорию и спектральный оптимизационный алгоритм, являются шагом вперед, обеспечивающим решение задач, связанных с подбором рецептуры цвета, которые раньше считались неразрешимыми.

## Литература

1. Mark Maes, «Advanced Color Formulation», Colourplas Conference, Manchester, 1996.
2. J.H. Nobbs, *Rev. Prog. Color.*, 15, 66–75 (1985).
3. G. Wyszecki and W.S. Stiles, *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, 2nd ed., Wiley, New York, 1982.
4. Anni Berger-Schunn, *Practical Color Measurement*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
5. Deane B. Judd and Gunter Wyszecki, *Color in Business, Science and Industry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1975.
6. Fred W. Billmeyer, Jr. and Max Saltzman, *Principles of Color Technology*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981.
7. Fred W. Billmeyer, Jr. and L.W. Richards, «Scattering and absorption of radiation by lighting materials», *J. Color and Appearance* 2(2), 4–15 (1973).
8. D. Mowery, «A Complete Solution for Computer Color Formulation», *Color and Appearance Division RETEL* Charleston, NC Sept. 24–26, 1995.

# Глава 5. Визуальный подбор цвета для полимерных материалов

Фрэнсис А. Лейби

## 5.1. Введение

Процесс определения и описания цвета является сложной задачей и остается предметом исследований и темой многочисленных публикаций. Начнем с того, что световой поток падает на поверхность предмета, где преобразуется, отражается и фиксируется органом зрения человека. Полученная информация с помощью импульсов нейронов передается в мозг, где обрабатывается, в результате чего возникает восприятие цвета. Таким образом, восприятие цвета является результатом трех взаимосвязанных процессов [1]. Первый процесс — взаимодействие светового потока с колорантами, находящимися в поверхностном слое окрашенного предмета; второй — восприятие светового потока органом зрения человека, и третий — психологический процесс, заключающийся в интерпретации мозгом человека нейронных импульсов, поступающих от периферийного органа зрения. Психологический процесс, посредством которого воспринимается световое излучение и передается в мозг в виде нейронных импульсов, обусловлен работой палочек и колбочек — специальных клеток, расположенных в сетчатой оболочке глаза. Установлено, что палочки отвечают за сумеречное зрение человека, то есть они могут работать при низкой освещенности и не играют никакой роли в процессе восприятия цвета. Считается, что первичными элементами цветового зрения человека являются колбочки. Известны три типа колбочек, каждый из которых чувствителен к определенным длинам волн, соответствующих красному, зеленому и синему хроматическим излучениям. В рамках данной главы не представляется возможным описание механизма их действия, однако способность мозга воспринимать и интерпретировать реакцию глаза на различные длины волн, вызывая цветовые ощущения, вызывает восхищение.

Детальные исследования, посвященные различным психологическим аспектам восприятия цвета, а также его измерению, выполняются в настоящее время в различных научных центрах, возглавляемых Стивеном А. Бернсом [2–16] (Научно-исследовательский институт глаза (*Schepens Eye Research Institute*), Бостон, штат Массачусетс, США), Карлом-Хайнцем Баумлем [17–20] (Институт психологии Регенсбургского университета, Германия), Джоном А. Уэтлингтоном (Лаборатория систем связи (*MIT Media Laboratory TVOT Group*)) и Майклом Д'Змурой [21–39] (Калифорнийский университет, Ирвин, США). Исследования упомянутых центров проводятся в двух направлениях: во-первых, исследуются психологические аспекты передачи информации о цвете от глаза к мозгу, и, во-вторых, развиваются системы для объективной идентификации цвета с целью уменьшить и даже полностью исключить субъективность восприятия цвета человеком.

Субъективный фактор, влияющий на визуальное восприятие цвета, обусловлен состоянием органов зрения человека, его психологическим настроением и индивидуальной способностью различать цвета. Поскольку восприятие цвета является результатом психологической реакции на световое излучение, такие изменения в психологическом состоянии человека, как усталость, болезнь, употребление медицинских препаратов и возраст существенно влияют на визуальное восприятие цвета. Что же характеризует индивидуальную способность человека к восприятию цвета и можно ли ее оценить? В общем случае различия в восприятии цвета могут быть вызваны такими психологическими факторами, характерными для каждого человека, как наследственность, заболевания глаз и возраст. Возрастные изменения обычно вызывает дистрофию желтого пятна в сетчатке глаза, что, в свою очередь, изменяет траекторию движения света на пути к ямке (фове), выстилающей дно глазного яблока. Таким образом, физиологические особенности являются существенным фактором при оценке индивидуального цветового зрения.

Тест Фансвортна–Манселла [40], содержащий 100 цветов и стандартизованные источники излучения, является основой для определения индивидуальных возможностей цветового зрения и оценки остроты цветового зрения человека. С помощью теста оценивают возможность человека различать нюансы в оттенках цвета, что обеспечивает оценку индивидуальной способности к восприятию цвета. В настоящее время этот метод широко используется при подборе экспертов по цвету.

Для спецификации цвета были предложены различные модели. В одной из наиболее распространенных — модели Бика–Гарднера — в трехмерном пространстве размещены так называемые оппонентные цвета (см. рис. 5.1). В этой модели координаты  $L$ ,  $a$  и  $b$  определяют цветовое пространство, в котором  $a$  является координатой красного-зеленого цветов,  $b$  — координатой желтого-синего цветов, а  $L$  — координатой светлоты. На рис. 5.1 показано, какой цвет в каждой цветовой паре соответствует положительным и отрицательным значениям  $a$  или  $b$ . Знаки «плюс» и «минус» особенно важны при оценке цвета с помощью колориметров, поскольку «правильное» расположение цветов на двух противоположных координат обеспечивает коррекцию цвета в нужном направлении в процессе визуального подбора цвета.

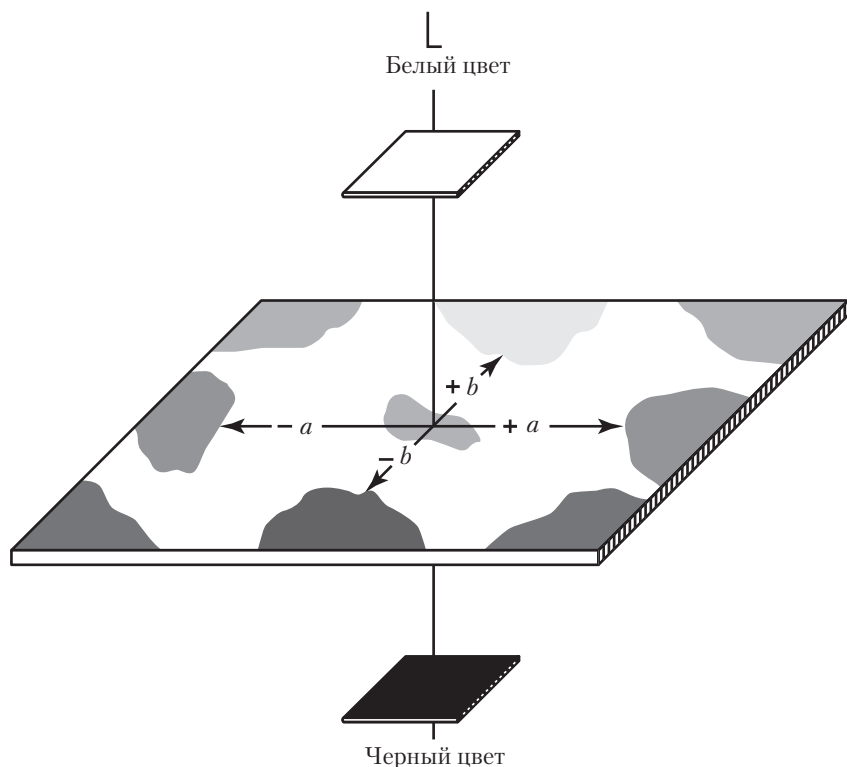


Рис. 5.1. Пространственное расположение цветов в координатах  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$

Под колорантами обычно понимают пигменты и красители, которые при смешении с полимером дают определенный цвет. Колорантам посвящены многочисленные исследования и монографии. В контексте данной главы краситель будем рассматривать как вещество, растворимое в расплаве полимера, и генерирующее цвет при поглощении светового потока без его рассеяния. Пигменты не растворимы в полимере и поэтому смешиваются с полимером путем диспергирования. Характеристики пигмента, такие как размер частиц и способность к смешению или диспергированию, напрямую влияют на конечный цвет полимера. Кроме того, многие пигменты рассеивают свет, уменьшая прозрачность окрашенного полимера. Размер частиц некоторых органических пигментов настолько мал, что такие пигменты ведут себя подобно красителям. Поэтому часто достаточно трудно идентифицировать тип окрашивающего вещества (краситель или пигмент) по их цветовым эффектам в окрашенном полимере. Цветовой тон колоранта, предназначенного для окрашивания полимера, определяется как воспринимаемый наблюдателем цвет, возникающий при добавлении определенного количества колоранта в определенный полимер. «Полный тон» колоранта в окрашенном полимере определяется как воспринимаемый цвет, возникающий при добавлении некоторого количества индивидуального колоранта. Под «разбавленным тоном» обычно

подразумевают восприятие цвета, обусловленного присутствием в полимере колоранта и диоксида титана (белого пигмента). Различение подобных характеристик в целостном цветовом восприятии является повседневной задачей в подборе колорантов и цветовых рецептов окрашивания полимеров. С учетом расширения областей применения полимерных материалов, создаются новые и совершенствуются уже известные пигменты и красители для удовлетворения всех предъявляемых к ним современных требований.

Успешный визуальный подбор цвета требует хорошего понимания природы цвета, механизмов его восприятия, влияния психологических и физиологических аспектов восприятия, а также объективных и субъективных возможностей человека к восприятию цвета. Далее мы определим и обсудим основные аспекты, необходимые для визуального подбора цвета полимерных материалов.

## 5.2. Основы визуального подбора цвета

Визуальный подбор цвета обусловлен многими факторами. Цветовой эталон, источник освещения, тип полимера, области использования, термо-, свето- и хемотройкость, прозрачность и непрозрачность, состояние поверхности, область допустимых отклонений в цвете, выбор колорантов и адгезивов, их стоимость, процесс смешения, оборудование для смешения и подготовка образцов для испытаний требуют четкого понимания поставленных задач и способов их реализации как до, так и во время процесса визуального подбора цвета. Перед началом процесса визуального подбора цвета необходимо заполнить форму запроса на подбор цвета, которая содержит и определяет все перечисленные выше факторы, а также устанавливает четкие границы целенаправленного подбора цвета.

### 5.2.1. Цветовой эталон

Цветовой эталон является одним из наиболее важных элементов в процессе подбора цвета, поскольку он является стандартом, с которым сравниваются подбираемые цвета на каждом этапе подбора цвета. Необходимо четко определить, является ли эталон «истинным», т. е. одобрен ли он заказчиком. Очень часто оказывается, что подбор цвета осуществляется с использованием лишь части изделия или одной его детали, которые нельзя рассматривать как эталон. Хотя цвет этой части или детали может находиться в пределах цветовой гаммы одобренного («истинного») эталона, все же он может отличаться от «истинного», делая, таким образом, невозможным подбор цвета.

Физическое состояние и внешний вид эталона всегда важны. А если эталон грязный, имеет следы пальцев, поцарапан, физически поврежден или, наконец, просто старый? Если хотя бы на один из поставленных вопросов вы отвечаете утвердительно, попытайтесь добиться получения нового эталона. Использование чистого эталона, имеющего хороший внешний вид, является важным фактором успешного визуального подбора цвета. Также очень важно, чтобы эталон хранился в оптимальных

условиях, предполагающих отсутствие светового и теплового воздействия, в чистых сухих помещениях, и вынимался лишь в случае необходимости с использованием чистых, сухих хлопчатобумажных перчаток.

Необходимо ли, чтобы эталон был изготовлен из того же материала, что и образец, для которого подбирается цвет? Подбор цвета значительно усложняется, если цветовой эталон изготовлен из полимера, отличного от материала образца. В качестве цветowego эталона до сих пор часто используют эталоны *Pantone*, напечатанные на плотной бумаге, которые, однако, не дают сведений в отношении прозрачности, глянцежитости и поверхностной текстуры, что очень важно при подборе цвета для полимерного изделия. В качестве эталона используют также окрашенные металлические пластины. Обычно они имеют характерную гладкую поверхность, блеск которой часто превосходит возможный блеск поверхности полимера. Этот фактор также затрудняет визуальный подбор цвета для полимеров. Поэтому, по возможности, используйте цветовой эталон, изготовленный из того же материала, что и образец, цвет которого вы подбираете.

Какой внешний вид имеет эталон? Имеет ли он текстурированную поверхность? Какова его толщина и прозрачность? Может ли быть достигнут такой же блеск поверхности эталона при подборе цвета? Все эти вопросы относятся к внешнему виду цветowego эталона, который необходимо достичь при подборе цвета изделия, полученного путем экструзии, литья, выдувного формования или другими способами переработки полимеров. Текстура поверхности существенно влияет на цветовой восприятие эталона, в частности, на его блеск. Цветовые эталоны, имеющие структурированную поверхность, обычно выглядят светлее, что связано с более слабым блеском, чем эталоны с гладкой поверхностью, обнаруживающей блеск, характерный для некоторых полимеров. Одной из основных причин текстурирования поверхности полимерных материалов является необходимость снижения блеска. Текстурированные цветовые эталоны подобрать достаточно трудно даже для изделия из того же полимера. Тем не менее считается, что текстура полимера, полученного методом литья, является наиболее подходящей для подбора цвета, по крайней мере, на начальных этапах подбора. Искривленные поверхности цветowych эталонов существенно осложняют процесс визуального подбора цвета. Воспринимаемый цвет, наблюдаемый на искривленной поверхности, кажется иным по сравнению с цветом, наблюдаемым на гладкой поверхности вследствие различия углов, под которыми световой поток падает и отражается от поверхности образца. Таким образом, становится ясным, что внешний вид эталона так же важен, как и все другие факторы, влияющие как на качество цветowego эталона, так и на возможность успешного визуального подбора цвета с использованием эталона.

### 5.2.2. Источник излучения

Визуальное восприятие цвета непосредственно связано с источником излучения. Известно, что спектр излучения зависит от природы источника света. Естественный солнечный свет отличается от света ламп накаливания, а тот — от света люминесцентных ламп. Поскольку глаз человека видит лишь отраженный и преломленный свет, источник освещения играет основную роль в восприятии цвета. Нарушение

цветового восприятия двух объектов при смене источника освещения, называется метамеризмом. Метамеризм является скорее правилом, чем исключением, если сравниваемые объекты окрашены разными колорантами. Поэтому колоранты следует использовать с осторожностью, чтобы избежать проявления метамеризма в окрашенных изделиях. Особенно высокие требования к проявлению метамеризма предъявляются в автомобильной промышленности. Чтобы добиться хорошего визуального подбора цвета по отношению к цветовому эталону, заказчик до начала подбора цвета обязан специально оговорить источник освещения, при котором будет рассматриваться образец. В противном случае визуальный подбор цвета с использованием цветового эталона будет ненадежным.

Угол зрения, под которым рассматривается эталон и происходит подбор цвета, является следующим по важности, после выбора источника излучения, фактором. Необходимо помнить, что воспринимаемый цвет представляет собой световой поток, фиксируемый органом зрения человека при отражении от поверхности окрашенного предмета. Поэтому при различных углах зрения угол отражения будет различным, и блеск поверхности предмета также будет различным. Если цветовой эталон отражает прямой видимый свет, в то время как подбор цвета происходит в условиях отражения непрямого излучения, и, если углы, под которыми рассматривается эталон и подбирается цвет, различны, все это приводит к различию в восприятии цвета. Следовательно, необходимо следить за тем, чтобы оба объекта (эталон и образец, цвет которого подбирается) рассматривались под одним и тем же углом зрения и при одном и том же источнике освещения.

Отделение *Macbeth* корпорации *Kollmorgen* [41] определило три основных источника освещения: естественный свет, свет ламп накаливания и холодный белый свет люминесцентных ламп. Стандартизация этих источников, используемых при подборе цвета, привела к значительному улучшению взаимопонимания между заказчиком и экспертом по подбору цвета.

### 5.2.3. Полимерные системы

Любой визуальный подбор цвета для полимерного материала начинается с выбора базовой полимерной системы. Каждый полимер имеет характерные, присущие только ему блеск, прозрачность, термостойкость, устойчивость к переработке, набор добавок для термо- и УФ-стабилизации, а также физические (включая реологические) характеристики, которые должны быть одобрены до начала подбора цвета и сохраняться после завершения подбора цвета. Является ли полимер прозрачным или непрозрачным, беловатым или желтоватым, с гладкой или шероховатой поверхностью? Какая температура необходима для его переработки? Нужно ли подсушивать полимер перед переработкой? Изменится ли базовый цвет полимера после переработки? Эти вопросы требуют ответа перед началом подбора цвета, чтобы убедиться в том, что визуальные изменения, фиксируемые при подборе цвета, не являются результатом изменения базового цвета полимера вследствие температурного воздействия при переработке. Обычно для исключения возможности изменения цвета в полимер вводят термо- и цветовые стабилизаторы. Большое значение



при этом имеет информация о полимерах, представленная производителями полимеров. Эта информация не только служит источником для определения параметров термической переработки или смешения полимеров, но также часто содержит дополнительные сведения, касающиеся их термостойкости и реологических свойств.

Замедлители горения (антипирены) и наполнители полимеров также затрудняют подбор цвета. Перед началом подбора цвета необходимо учесть возможное изменение прозрачности и огрубления поверхности полимера в результате введения наполнителей и изменения базового, естественного цвета полимера. Необходимо также иметь информацию о химической совместимости колорантов с замедлителями горения, поскольку термические и реологические характеристики полимеров часто изменяются в присутствии замедлителей горения и наполнителей. Наполнители, например, в виде стекловолокна, повышают вязкость полимера и, следовательно, увеличивают напряжения сдвига при смешении, что часто сопровождается изменением базовой окраски полимера.

Таким образом, перед началом подбора цвета полимера необходимо знать все его характеристики, в том числе предельные условия переработки, физические свойства и т. д. Чем больше информации известно о полимере, тем более успешным будет визуальный подбор цвета.

#### **5.2.4. Области использования окрашенных полимеров**

При подборе цвета изделия очень важно иметь представление об области его использования: производство игрушек, упаковки, садового инвентаря, мебели, спортивных товаров, автомобильная, косметическая промышленность и т. д. Как это влияет на подбор цвета? Для каждой области использования имеются свои ограничения в возможном выборе колорантов и добавок. Эксплуатация изделий на открытом воздухе требует наличия УФ-стабилизаторов, многие из которых имеют желтоватый цвет. Этот факт следует учитывать при подборе цвета полимерного изделия. Кроме того, колоранты должны иметь высокую светостойкость. При производстве игрушек и пищевых упаковок необходимо использование колорантов, одобренных продовольственными и медицинскими комитетами. В косметической промышленности часто используют колоранты с высокой насыщенностью цвета для достижения эффекта глубины цвета, с высоким уровнем блеска и высоким уровнем селективной отражательной способности, т. е. способностью частиц колоранта, находящихся на поверхности окрашенного изделия, к отражению под определенным углом зрения и при специальном освещении.

Учет особенностей процесса получения изделия также важен при выборе колорантов. Способы переработки — ротационное литье, выдувное и компрессионное формование, литье под давлением, экструзия и другие — определяют область температур переработки полимеров и ее продолжительность. В свою очередь, продолжительность и температура переработки материала часто ограничивают круг доступных колорантов. Поэтому выбор способа переработки играет важнейшую роль при подборе цвета, и каждый способ должен быть тщательно рассмотрен в каждом конкретном случае.

### 5.2.5. Процесс смешения колорантов с полимером

Известны различные способы смешения колорантов с полимерными материалами. Использование лабораторного метода смешения, который бы в наибольшей степени отражал реальные процессы получения полимерных изделий, является идеальным случаем, который, к сожалению, не всегда возможен. Поскольку дисперсия колоранта в полимере определяет воспринимаемый цвет, выбор производственного метода смешения, который бы в наибольшей мере отражал процессы дисперсии при лабораторном методе переработки, является решающим для успешного визуального подбора цвета.

Для диспергирования колорантов обычно используют небольшие двухшнековые экструдеры, резиносмесители, двухвалковые мельницы и одношнековые экструдеры. Для смешения часто используют также литье под давлением смеси сухого пигмента с полимером. Каждый из перечисленных процессов часто «размывает» или, напротив, усиливает цвет колоранта. Поэтому важно использовать один и тот же метод смешения при получении изделия, цвет которого подбирается, то есть корреляция при подборе цвета изделия, полученного лабораторным способом, и изделия, полученного промышленным способом, наблюдается лишь в том случае, когда используется одно и то же смешивающее оборудование. Например, подбор цвета, осуществляемый на небольшом лабораторном смесителе, часто может прямым образом моделировать процессы, происходящие в большом смесителе. Напротив, подбор цвета, осуществляемый на литьевой машине (термопластавтомате), вряд ли может прямым образом моделировать процесс, происходящий в двухшнековом экструдере. Причиной этого, вероятнее всего, может быть различие в процессах диспергирования или смешения, происходящих в литьевой машине и экструдере. При качественном смешении обычно достигается хорошее распределение частиц колоранта, что снижает необходимое для окрашивания количество пигмента и в итоге снижает стоимость визуального подбора цвета. Однако очень часто оказывается невозможным подобрать оптимальное лабораторное оборудование для смешения, позволяющее моделировать процессы, происходящие при промышленном получении полимерных изделий. Тем не менее четкое понимание ограничений, накладываемых при смешении, очень важно при проектировании ожидаемого цвета, особенно на начальных этапах производства полимерных изделий. Разумеется, личный опыт оператора играет существенную роль в предвидении различий между подбором цвета в лабораторных условиях и воспринимаемым цветом промышленно выпускаемого изделия еще до начала производства.

## 5.3. Научные основы визуального подбора цвета

Научные основы визуального подбора цвета заключаются в определении требований, ограничений, области использования, способе и технологии подбора цвета. Каждый этап визуального подбора цвета должен быть четко определен, чтобы сделать правильный выбор на следующем этапе. Конечным результатом должен явиться подбор цвета, удовлетворяющий всем требованиям.

Первым основополагающим этапом подбора цвета является определение требований, предъявляемых к цвету изделия. При этом рекомендуется заполнение специальной формы, вид которой представлен на рис. 5.2. Форма содержит пункты, заполнение которых поможет определить область использования, тип полимера и добавок, объем партии, стоимость и т. д. Лишь после заполнения данной формы можно переходить ко второму этапу подбора цвета.

Выбор полимера, пигментов, красителей и добавок является следующим этапом подбора цвета. Для этой цели необходимо заполнить карту подбора цвета, форма которой приведена на рис. 5.3. Тип полимера, его естественный цвет и условия переработки определяют выбор пигментов или красителей. УФ-стабилизаторы и некоторые термостабилизаторы придают некоторым полимерам слабый желтоватый оттенок; это явление следует учитывать при подборе цвета. Другим осложняющим работу фактором является то, что при переработке некоторые полимеры меняют свой естественный цвет. Гигроскопичные полимеры, требующие сушки перед переработкой, необходимо обрабатывать в соответствии с рекомендациями производителя до начала подбора цвета.

Окрашенный полимерный эталон является стандартом, с которым следует сравнивать визуально подбираемый цвет. В некоторых случаях эталон подлежит возврату после подбора цвета, однако в идеальном случае эталон с кодом заказчика, номером заказа, датой и типом полимера остается у производителя. Условия, срок хранения, текстура, состояние поверхности, форма, размер и физическая форма определяют состояние окрашенного эталона при получении и хранении.

Выбор пигментов или красителей из палитры цветов, которые могут быть использованы для визуального подбора цвета, определяется типом полимера, условиями его переработки и требованиями к эксплуатации. Пигменты и красители, помимо их собственного цвета, характеризуются красящей силой (окрашивающей способностью), соответствием требований Управления по контролю за продуктами и лекарствами, наличием или отсутствием тяжелых металлов, прозрачностью, светостойкостью, природой (органические или неорганические), термостойкостью, термостабильностью, способностью к диспергированию и химической совместимостью (друг с другом и с полимерами). Заполненная карта запроса на подбор цвета автоматически определяет и ограничивает выбор пригодных колорантов.

Каждый колорант индивидуален по цветовому восприятию, которое определяется его цветовым тоном, насыщенностью и светлотой. Попросту говоря, цветовой тон есть то, как воспринимается цвет предмета [42]. Более точно цветовой тон определяется его местоположением в цветовом круге. Важными характеристиками цвета являются также светлота и насыщенность. Светлота определяет степень отличия данного цвета от белого или черного. Наконец, насыщенность цвета определяет его блеск и тусклость. Принцип построения трехмерного цветового тела приведен на рис. 5.4 [42]. Он наглядно показывает соотношение между цветовым тоном, светлотой и насыщенностью, которое определяет восприятие цвета.

## ЗАПРОС НА ПОДБОР ЦВЕТА

Номер запроса \_\_\_\_\_

Заказчик _____		Дата заполнения _____	
_____		Дата передачи в лабораторию _____	
_____		Дата поступления материала _____	
_____		Заказчик _____	
Адрес _____		<b>ИСХОДНЫЕ СВЕДЕНИЯ ДЛЯ ПОДБОРА ЦВЕТА</b> <input type="checkbox"/> Гранулы <input type="checkbox"/> Деталь (указать: какая) <input type="checkbox"/> Другое (указать: что)	
Телефон _____			
Факс _____			
<b>УСЛОВИЯ ПОДБОРА ЦВЕТА</b>		<b>ПОДБОР ЦВЕТА В ПОЛИМЕРЕ</b>	
<input type="checkbox"/> Новый подбор Код Окрашенный стандарт _____ <input type="checkbox"/> Повторный подбор Код Окрашенный стандарт _____ <input type="checkbox"/> Тип колорантов _____ <input type="checkbox"/> Концентрат для окрашивания <input type="checkbox"/> Сухой колорант <input type="checkbox"/> Исходный цвет <input type="checkbox"/> Жидкий колорант		<b>ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ</b> <input type="checkbox"/> Литье под давлением <input type="checkbox"/> Горячеканальное литье <input type="checkbox"/> Экструзия <input type="checkbox"/> Экструзия пленок <input type="checkbox"/> Выдувное формование <input type="checkbox"/> Ротационное формование <input type="checkbox"/> Другое	
<b>СВОЙСТВА ОКРАШИВАЕМОГО ПОЛИМЕРА</b> Поставщик _____ Название полимера _____ Марка полимера _____ Код заказчика _____ Цвет _____		<b>ГЛЯНЦЕВОСТЬ</b> <input type="checkbox"/> Высокая <input type="checkbox"/> Низкая <b>НЕПРОЗРАЧНОСТЬ</b> <input type="checkbox"/> Полная <input type="checkbox"/> Меньше <input type="checkbox"/> Больше	
<b>СВЕТСТОЙКОСТЬ</b> В помещениях На открытом воздухе В помещениях/На открытом воздухе <input type="checkbox"/> УФ-стабилизатор		<b>ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ</b> максимальная температура переработки <input type="checkbox"/> 400–450 °F <input type="checkbox"/> 550–600 °F <input type="checkbox"/> 450–500 °F <input type="checkbox"/> 600 °F + <input type="checkbox"/> 500–550 °F	
<b>ТРЕБОВАНИЯ К ПОДБОРУ ЦВЕТА</b> Автомобили или косметика Промышленное изделие <input type="checkbox"/> Только для идентификации цвета		<b>ОСОБЫЕ ТРЕБОВАНИЯ</b> <input type="checkbox"/> Администрации по контролю за продуктами питания и лекарствами <input type="checkbox"/> Национального научного фонда <input type="checkbox"/> Наличие стекловолкна (наполнитель) <input type="checkbox"/> Наличие замедлителей горения	
Объем производства _____ Стоимость _____ Дополнительные сведения _____		<b>ХАРАКТЕРИСТИКА ИСТОЧНИКА ОСВЕЩЕНИЯ</b> <input type="checkbox"/> Лампы накаливания <input type="checkbox"/> Флуоресцентные лампы (холодный белый свет) <input type="checkbox"/> Стандартный источник D65 <input type="checkbox"/> Солнечный свет <b>СИСТЕМА ИЗМЕРЕНИЯ ЦВЕТА</b> <input type="checkbox"/> CIELAB <input type="checkbox"/> CMC <input type="checkbox"/> FMC II <input type="checkbox"/> Иная	
<b>СТОИМОСТЬ ОКРАШИВАНИЯ</b> <input type="checkbox"/> Стандартное окрашивание <input type="checkbox"/> Улучшенное окрашивание		<input type="checkbox"/> FOB <input type="checkbox"/> DLVD	
<b>РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> Наименование одобренного цвета или изделия _____ Дата заполнения _____ Форму заполнил _____		<b>СВЕДЕНИЯ О ЗАКАЗЕ</b> Стоимость _____ Дата поставки _____ Вид транспортировки _____	
Образец одобрен _____		Кредитное разрешение _____	

Рис. 5.2. Карта запроса на подбор цвета

КАРТА ПОДБОРА ЦВЕТА

Оператор \_\_\_\_\_

Дата \_\_\_\_\_

Цвет № \_\_\_\_\_

Эталон \_\_\_\_\_

Заказчик \_\_\_\_\_

Цвет \_\_\_\_\_

Полимер \_\_\_\_\_

Срок хранения \_\_\_\_\_

Общего назначения  
или одобрен FDA \_\_\_\_\_

№ распоряжения \_\_\_\_\_

Материал	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Комментарии \_\_\_\_\_

Цвет подобрал \_\_\_\_\_

Дата \_\_\_\_\_

Местонахождение \_\_\_\_\_

Рис. 5.3. Карта подбора цвета

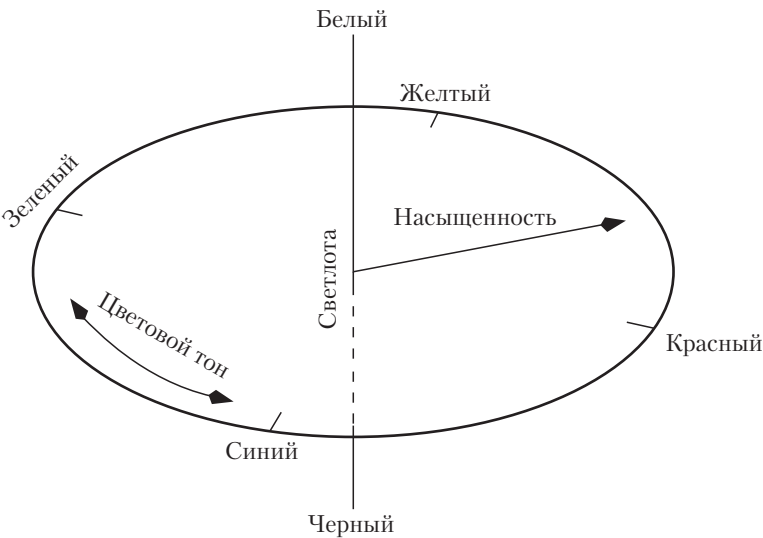


Рис. 5.4. Принцип построения трехмерного цветового тела

При подборе цвета можно пользоваться также двумерным сечением трехмерного цветового тела с использованием координат светлоты и насыщенности при постоянном цветовом тоне (рис. 5.5), где выбранный цвет описывается в терминах «светлее», «темнее», «слабее», «сильнее», «чище», «грязнее». Эти понятия помогают при подборе цвета подобрать цвет, наиболее близкий к эталонному.

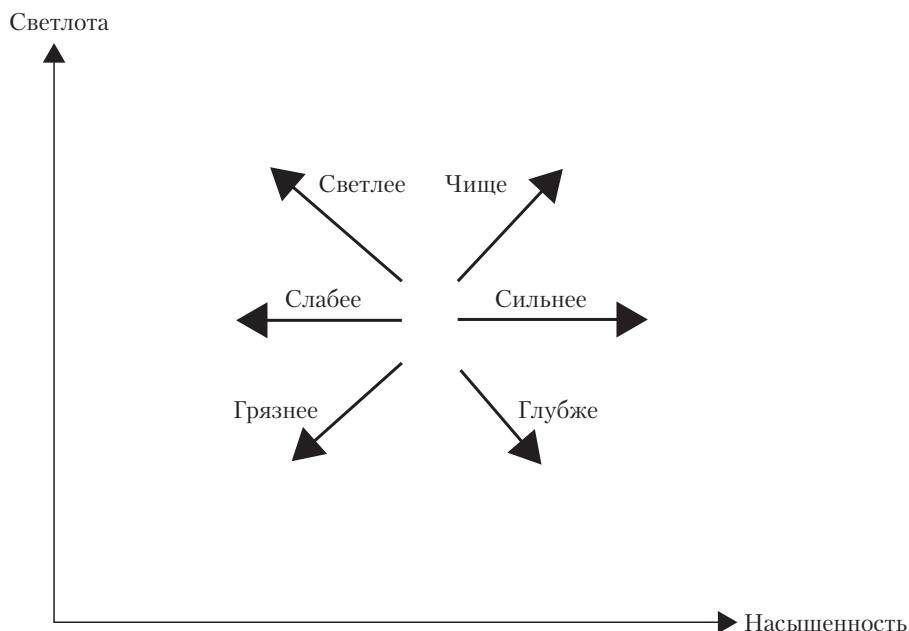


Рис. 5.5. Двумерное рабочее пространство для подбора цвета

Имеющиеся в электронном и печатном виде данные о тоне, оттенках и ранее изготавливавшихся рецептурах для окрашивания различных полимеров (библиотеки образов) могут оказать существенную помощь в подгонке нового цвета.

Как правило, производители колорантов предоставляют подобную информацию. В большинстве случаев оптимально подобранный цвет содержит четыре-пять колорантов. При этом белый и черный колоранты необходимы для придания цвету светлых и темных оттенков, а выбор других колорантов обычно определяется информацией, содержащейся в карте-запросе на подбор цвета. Красящая сила колоранта и его стоимость — также важные факторы подбора цвета. После определения приблизительной рецептуры следующим этапом подбора цвета является достижение визуальной близости выбранного цвета эталонному путем последовательных попыток небольших вариаций концентрации колорантов с использованием карты-запроса на подбор цвета.

Известно несколько способов смешения колорантов с полимером в лабораторных условиях при разработке рецептуры. К ним относятся, во-первых, смешение

сухих материалов и, во-вторых, диспергирование колорантов (и добавок) в расплаве полимера в процессах литья под давлением, размола и экструзии (одно- и двухшнековой). При использовании литья под давлением, ротационного и выдувного формования предпочтительнее использование гранулированных материалов. Наименьшие временные затраты при подборе цвета достигаются при литье под давлением. Однако различия в методах диспергирования колорантов на различных этапах часто приводят к различиям в цвете полученного изделия. Именно эти различия вызывают необходимость повторных попыток подбора цвета, чтобы убедиться в воспроизводимости визуального подбора и избежать увеличения стоимости и возникновения непредвиденных проблем.

После каждой попытки подбора цвета необходимо визуальное сравнение с эталонным цветом. Существует хорошая методика, заключающаяся в ответе на вопросы после каждого подбора цвета (при этом необходимо постоянно помнить о требованиях, содержащихся в карте-запросе):

1. Как подобранный цвет выглядит по отношению к эталону при различных источниках освещения? Проявляется ли метамеризм?
2. Не выглядит ли подобранный цвет темнее или светлее цвета эталона?
3. Не имеет ли подобранный цвет голубоватого или желтоватого оттенка по отношению к цвету эталона?
4. Не имеет ли подобранный цвет зеленоватого или красноватого оттенка по отношению к цвету эталона?
5. Не выглядит ли подобранный цвет более ярким или тусклым по отношению к цвету эталона?
6. Не выглядит ли подобранный цвет «грязноватым» по отношению к цвету эталона?
7. Приводит ли измерение угла зрения или расположения эталона по отношению к подобранному цвету к различию в воспринимаемом цвете?
8. Сказывается ли различие в состоянии поверхности эталона и подобранного цвета на восприятии цвета?
9. Есть ли различие в состоянии поверхности подобранного цвета и эталона?
10. Количество каких компонентов колоранта должно быть увеличено, уменьшено или заменено другими цветовыми тонами?

Ответив на все 10 вопросов, касающихся визуального подбора цвета, легче достигнуть желаемого результата. Визуальное восприятие цвета, тренированность и опыт оператора минимизируют число попыток подбора цвета. Первоначальный цвет колоранта может несколько измениться в присутствии других колорантов и технологических добавок, что усложняет процесс подгонки. Возможность предсказать или оценить эти вторичные (побочные) изменения приходит лишь с опытом. При отсутствии опыта рекомендуется в подборе первоначальной рецептуры сначала стараться попасть в некоторую область, ограниченную набором эталонов с известными рецептурами, затем пробовать выполнить точную подгонку рецептуры. Однако, как показывают приведенные ниже примеры, такая операция не всегда возможна ввиду непредсказуемости вторичного взаимодействия между колорантами.

### Пример 1. Подбор серого цвета

В приведенном ниже примере покажем влияние побочных цветовых эффектов колорантов при визуальном подборе серого цвета. После первой попытки подобранный серый цвет визуально выглядит достаточно темным, с оттенками зеленого и синего по отношению к эталону, однако его прозрачность вполне удовлетворительна. Добавка белого при следующей пробе осветлит цвет, но при этом синий оттенок усилится. В следующей попытке для компенсации синего оттенка добавим желтый цвет; при этом появится зеленоватый оттенок. Теперь в следующей попытке добавим красный для компенсации зеленого и синего оттенков; подобранный цвет будет казаться темнее эталонного. Будут ли успешными попытки при добавлении белого и красного? Будет ли пригодна подобранная смесь колорантов для окрашивания? Какова будет ее стоимость? На поставленные вопросы ответит успешная попытка подбора цвета.

### Пример 2. Подбор красного цвета

При первой попытке получения непрозрачного красного цвета будем использовать лишь красный и белый пигменты. При сравнении с эталоном визуально подобранный цвет будет выглядеть достаточно темным, красным и иметь синеватый оттенок, но в необходимой степени непрозрачным. Добавка белого пигмента в следующей попытке сдвинет цвет в сторону красного и синего, сделав его еще темнее. Уменьшив количество красного в следующей попытке, цвет станет светлее, однако синеватый оттенок не исчезнет. Добавим желтый для компенсации синего и осветления цвета; подобранный цвет приобретет грязноватый зеленый оттенок. Не достигнув успеха, попытаемся использовать другие колоранты. Вместо желтого введем чистый оранжевый с оттенком красного; цвет станет легче, менее красным и приобретет желтоватый оттенок. Поместим подобранный цвет между полученными ранее попытками. Тогда станет видно, что красный, оранжевый и белый пигменты добавлены в необходимом количестве. Если подобранный цвет все еще не совпадает с цветом эталона, следует поработать с другими пигментами. Красный и чистый зеленый или синий с оттенком красного могут быть добавлены для точной регулировки цвета. При этом удачный или неудачный подбор, а также доступность пигмента, определяют последующие шаги, необходимые для достижения заданного цвета.

### Пример 3. Подбор коричневого цвета

В соответствии с эталоном необходимо подобрать коричневый цвет с желтоватым оттенком. В первой попытке подбора возьмем черный пигмент (технический углерод) и красный с желтоватым оттенком. Результатом подбора будет коричневый цвет с оттенками красного и желтого, по прозрачности совпадающий с эталоном. Во второй попытке увеличим количество черного; цвет визуально станет темнее и приобретет зеленоватый оттенок, однако желтоватый оттенок ослабнет. В третьей попытке добавим фиолетовый с красноватым оттенком и уменьшим количество красного с желтоватым оттенком, оставив неизменным количество черного. Подумаем, как избавиться от зеленоватого оттенка, снизив достигнутый уровень светлоты, поскольку подобранный цвет слишком темный с сильным зеленоватым



и слабым синеватым оттенками (т. е. желтоватого оттенка уже нет). Целью четвертой попытки является снижение достигнутых показателей в третьей попытке. Для этого необходимо сместить синий в сторону желтого и увеличить светлоту. Результатом попытки является цвет с сильным зеленоватым оттенком. В пятой попытке уменьшим содержание фиолетового и черного, оставив неизменным количество красного; в результате зеленоватый оттенок ослабнет, и цвет приблизится к эталонному. В шестой попытке слегка увеличим количество красного, достигнув тем самым желаемого результата.

#### Пример 4. Подбор синего цвета

Цветовой эталон визуально непрозрачен и имеет высоко насыщенную окраску синего цвета с зеленоватым оттенком. В первой попытке возьмем синий из промежутка между красным и зеленым, а также белый. Результатом будет цвет, промежуточный между малонасыщенным красным и синим. Уберем белый пигмент и добавим во второй попытке к умеренно синему синий с зеленым оттенком. Получим слишком темный цвет с избытком красного и синего. В третьей попытке добавим белый в количестве, в два раза меньшем, чем в первой попытке, исключим умеренно синий и заменим его синим с зеленоватым оттенком. В результате светлота окажется приемлемой, однако избыток красного и синего остается. В четвертой попытке исключим белый, а умеренно синий заменим синим с красноватым оттенком и оставим синий с зеленоватым оттенком, поменяв местами их пропорции; получим цвет слишком темный с избытком красного и синего, но уже ближе к стандарту. Пятую композицию составим на основании четвертой, введя дополнительно желтый с зеленоватым оттенком для увеличения светлоты и внесения зеленоватых и желтоватых оттенков; визуально цвет оказывается близким к эталонному, но все еще с избытком синего. В шестой попытке увеличим количество желтого с зеленоватым оттенком. В результате чего получим цвет, визуально совпадающий с эталонным.

#### Выводы

Приведенные выше примеры показывают, как на практике реализуется визуальный подбор цвета. Мы убедились, что на каждом этапе подбора цвета методом проб и ошибок возникают вопросы выбора колорантов, их количества и стоимости. Опытный специалист по подбору цвета, хорошо знающий пигменты, красители и полимеры, довольно быстро подберет цвет, близкий к цвету эталона. Его опыт в понимании побочных процессов, происходящих при смешении колорантов с различными полимерами, обычно значительно снижает количество попыток при составлении цветowych композиций, близких к эталонной.

Все полимеры различаются по степени пропускания видимого света: от совершенно прозрачных до полностью непрозрачных. Прозрачные полимеры не рассеивают свет, полупрозрачные — рассеивают, отражают и пропускают, создавая эффект «молочной белизны», а непрозрачные отражают практически весь световой поток, пропуская лишь малую долю светового потока. Аналогичным образом могут быть классифицированы и колоранты, смешиваемые с полимером. Колоранты (например, красители), растворенные в полимере, мало влияют на прозрачность окра-

шенного полимера. Однако колоранты, которые не растворяются, а диспергируются в полимере, могут существенно влиять на прозрачность окрашенного полимера. При этом большое значение имеет прозрачность исходного полимера.

Используются различные приемы подбора цвета по отношению к прозрачному окрашенному эталону. Во-первых, сам полимер должен быть прозрачен. Во-вторых, все колоранты, используемые для его окрашивания, также должны быть прозрачны. Это условие существенно сужает круг возможных колорантов, ограничивая его, в основном, органическими пигментами и красителями. Другой проблемой визуального подбора прозрачного цвета является толщина окрашенного эталона, поскольку при изменении толщины, согласно закону Бугера–Ламберта–Бера, воспринимаемый цвет будет различен. Поэтому для подбора цвета крайне важно точно знать толщину изделия. База данных, содержащая информацию о цвете прозрачных органических пигментах и красителях, растворенных в полимере, может существенно помочь и снизить временные затраты при подборе цвета. При отсутствии такой информации отправной точкой для подбора может служить исходная попытка подбора цвета. Выбор «правильного» органического пигмента или красителя будет зависеть от «правильного» подбора цветового тона малой концентрации в прозрачном полимере. Прозрачные полимеры, такие как поликарбонаты, полиакрилаты и полистирол, характеризуются различиями в температурах переработки, прозрачности и собственного цвета (от желтоватого до кристально белого). Эти вариации определяют выбор возможных колорантов, используемых при подборе цвета. Однако часто пигменты с интенсивной окраской смешиваются с коммерческими полимерами, влияя на прозрачность последних. Побочные цветовые эффекты выходят на первый план при подборе прозрачного цвета, и иногда приходится полностью менять базовый подбор цвета. Поэтому визуальный подбор прозрачного цвета требует хорошего понимания и знания органических пигментов и красителей, их побочных эффектов, их цветового тона, укрывистости и прозрачности.

Некоторые специальные виды колорантов и добавок вследствие их особых цветовых эффектов, существенно влияют на процесс подбора цвета. Металлические, флуоресцентные, фосфоресцирующие, перламутровые колоранты, так же как и оптические отбеливатели, а также термические и УФ-стабилизаторы, могут заметно влиять на цвет окрашиваемого полимера. Пигменты, содержащие алюминиевые хлопья (металлические пигменты) и перламутровые пигменты меняют прозрачность и цвет полимера в зависимости от размера частиц, в особенности в сочетаниях с белым, черным и некоторыми другими колорантами. Флуоресцентные и фосфоресцирующие колоранты также влияют на цвет полимера в сочетаниях с белым, черным и многими другими колорантами, осложняя процесс визуального подбора цвета. Оптические отбеливатели, как известно, подавляют желтые тона или сдвигают белый цвет полимера в область синих тонов. Эффект имитации гранита в колорантах достигается обычно путем использования частиц слюды различных размеров, поверхность части которых окрашена специальными колорантами для достижения дополнительного визуального эффекта. При подборе цвета с использованием таких пигментов следует обращать внимание на размер частиц слюды. При использовании пигментов или добавок со специальными эффектами визуальный

подбор цвета часто оказывается единственно возможным путем достижения цвета, близкого к цвету эталона.

Научные основы визуального подбора цвета достаточно сложны. Они включают полное определение всех аспектов, связанных с подбором цвета. Заявка запроса на подбор цвета является основой для специалиста по подбору цвета и обеспечивает выбор «правильных» колорантов. Также важным является точность записей попыток подбора цвета, демонстрирующих прогресс в подборе цвета. Полный обзор всех попыток иногда определяет выбор, который в настоящий момент не очевиден, но может предложить альтернативный путь достижения желаемого результата. Системный подход к подбору цвета заключается в сравнении цвета, подбираемого в очередной попытке, с цветом эталона. Использование колорантов со специальными эффектами требует больших знаний и внимания при подборе цвета.

## 5.4. Заключение

Визуальный подбор цвета окрашиваемых полимеров с использованием колорантов и добавок является наукой формулирования способов достижения визуально приемлемого цвета, который наиболее близко соответствовал бы визуально воспринимаемому цвету эталона, а также удовлетворял требованиям, содержащимся в запросе на окрашивание. Процесс подбора цвета имеет много аспектов, простирающихся от основ физиологического и психологического восприятия цвета до путей достижения цвета, визуально близкого к цвету эталона. В данной главе эти аспекты подробно рассматриваются с точки зрения их влияния на подготовительную стадию визуального подбора цвета.

Тем не менее при каждом подборе цвета присутствует вероятностный фактор. Воспроизводится ли подбор цвета в лаборатории? Оптимальна ли стоимость подобранного цвета? Воспроизводим ли цвет при промышленно выпуске изделия? Все ли используемые колоранты знакомы специалисту по подбору цвета? На все ли вопросы теста даны положительные ответы? Один ключевой фактор — время — снижает оптимальное число попыток подбора цвета до минимального. В одних случаях подбор цвета требует гораздо большего времени, чем в других, а в некоторых случаях оказывается и вовсе невозможно подобрать цвет, идентичный цвету эталона. Число пигментов и красителей в настоящее время приближается к астрономическим величинам и все еще продолжает расти. В этой ситуации становится необходимой сбор информации в базе данных существующих и новых пигментов и красителей. Хорошим инструментом самоконтроля при всех попытках подбора цвета является сравнение каждой попытки подбора цвета с цветом эталона. Следуя этим путем, можно достичь полной идентичности подобранного цвета с цветом эталона. Соблюдение требований, содержащихся в запросе на окрашивание, практически всегда приводит к соблюдению фактора конфиденциальности.

В течение последних нескольких лет компьютерные программы подбора цвета значительно усовершенствованы и продолжают улучшаться по мере того, как программисты ведут разработки, приводящие к полной аналогии действия челове-

ского глаза и мозга. Все же до сих пор глаз человека оказывается незаменимым инструментом, но как долго это положение дел останется неизменным?

## Литература

1. B.M. Mulholland, *Plastics Eng.* 33–36 (1997).
2. A.E. Eisner, S.A. Burns, and R.H. Webb, *J. Opt. Soc. Am.*, 10, 52–58 (1993).
3. S.A. Burns and A.E. Eisner, *J. Opt. Soc. Am.*, 10, 221–230 (1993).
4. S.A. Burns, S. Wu, F. Delori, and A.E. Eisner, *J. Opt. Soc. Am.*, 12, 2329–2338 (1995).
5. S.A. Burns and A.E. Eisner, «Cone Photoreceptor Directionality and the Optical Density of the Cone Photopigments», in *Vision Science and its Applications*, Vol. 1, Optical Society of America Technical Digest Series, Washington, DC, 1996.
6. S.A. Burns, J. He, and F.C. Delori, «Do the Cones See Light Scatter from the Deep Retinal Layers?» in *Vision Science and its Applications*, Vol. 1, Optical Society of America Technical Digest Series, Washington, DC, 1997.
7. S.A. Burns, J. He, and A.E. Eisner, *J. Opt. Soc. Am.*, 14, 2033–2040 (1997).
8. Y. Chang, S.A. Burns, and M.R. Kreitz, *J. Opt. Soc. Am.*, 10, 1413–1422 (1993).
9. S. Wu, S.A. Burns, and A.E. Eisner, *Vision Res.*, 35, 2943–2953 (1995).
10. S.A. Burns and A.E. Eisner, *J. Opt. Soc. Am.*, 13, 667–672 (1996).
11. S. Wu and S.A. Burns, *J. Opt. Soc. Am.*, 13, 649–657 (1996).
12. S. Wu, S.A. Burns, S. Reeves, and A.E. Eisner, *Vision Res.*, 36, 1573–1582 (1996).
13. S. Wu, S.A. Burns, A.E. Eisner, R.T. Eskew, and J. He, *J. Opt. Soc. Am.*, 14, 2367–2378 (1997).
14. S.A. Burns and R.H. Webb, «Optical Generation of the Visual Stimulus, in M. Bass, E.W. van Stryland, D.R. Williams, and W.I. Wolfe, Eds., *The Handbook of Optics*, McGraw-Hill, New York, 28, 1994, pp. 1–27.
15. A.E. Eisner, S.A. Burns, J.J. Weiter, and F.C. Delori, *Vision Res.*, 36, 191–205 (1996).
16. F.C. Delori and S.A. Burns, *J. Opt. Soc. Am.*, 13, 215–226 (1996).
17. K.-H. Bauml and B.A. Wandell, *Vision Res.*, 36, 2849–2864 (1996).
18. K.-H. Bauml, *J. Opt. Soc. Am.*, 12, 261–271 (1995).
19. K.-H. Bauml, *J. Opt. Soc. Am.*, 11, 531–543 (1994).
20. K.-H. Bauml, *Perception & Psychophys.* 53, 338–344 (1993).
21. M. D’Zmura and K. Knoblauch, Spectral Bandwidths for the Detection of Color. *Vision Res.*, 38, 3117–3128 (1998).
22. M. D’Zmura, K. Knoblauch, M.-A. Henaff, and F. Michel, Dependence of Color on Context in Case of Critical Vision Deficiency. *Vision Res.*, 38, 3455–3459 (1998).
23. M. D’Zmura and B. Singer, «Contrast Gain Control», in L.T. Sharpe and K.R. Gegenfurtner, Eds., *Color Vision: From Genes to Perception*, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 369–385 (1999).
24. M. D’Zmura and G. Iverson, «A Formal Approach to Color Constancy: The Recovery of Surface and Light Source Spectral Properties Using Bilinear Models», in C. Dowling, F. Roberts, and P. Theuns, Eds., *Recent Progress in Mathematical Psychology*, Lawrence Erlbaum, Mahwah, NJ, 99–132 (1998).
25. M. D’Zmura, «Color Contrast Gain Control», in W. Backhaus, R. Kliegl, and J. Werner, Eds., *Color Vision*, Walter de Gruyter, New York: 251–266 (1997).

26. M. D'Zmura, P. Colantoni, K. Knoblauch, and B. Laget, *Perception*, 26, 471–492 (1997).
27. M. D'Zmura, P. Lennie, and C. Tiana, *Percept. Psychophys.*, 59, 381–388 (1997).
28. M. D'Zmura and B. Singer, Contrast gain control. In *Color Vision: From Genes to Perception*, L.T. Sharpe and K.R. Gegenfurtner, Eds., New York: Cambridge University Press, pp. 369–385 (1999).
29. M. D'Zmura, P. Colantoni, K. Knoblauch, and B. Laget, Color transparency. *Perception* 26, 471–492 (1997).
30. M. D'Zmura and B. Singer, *J. Opt. Soc. Am.*, 13, 2135–2140 (1996).
31. M. D'Zmura, *Perception*, 25, 1223–1234 (1996); translation of C. Bergmann» *Anatomisches und Phys-iologisches ueber die Netshaur des Auges*», *Seitschrift fure rationelle Medicin II*, 1857, 83-108.
32. B. Singer and M. D'Zmura, *J. Opt. Soc. Am.*, 12, 667–685 (1995).
33. M. D'Zmura, G. Iverson, and B. Singer, «Probabilistic Color Constancy», in R.D. Luce, M. D'Zmura, D.D. Hoffman, G. Iverson, and K. Romney Eds., *Geometric Representations of Perceptual Phenomena*, Lawrence Erlbaum, Mahwah, NJ, 1995, pp. 187–202.
34. G. Iverson and M. D'Zmura, «Color Constancy: Spectral Recovery Using Trichromatic Bilinear Models», in R.D. Luce, M. D'Zmura, D.D. Hoffman, G. Iverson, and K. Romney, Eds., *Geometric Representations of Perceptual Phenomena*, Lawrence Erlbaum, Mahawah, NJ, 169–185 (1995).
35. R.D. Luce, M. D'Zmura, D.D. Hoffman, G. Iverson, and K. Romney, Eds., *Geometric Representations of Perceptual Phenomena. Articles in Honor of Tarow Indow's 70th Birthday*, Lawrence Erlbaum, Mahwah, NJ, 1995.
36. B. Singer and M. D'Zmura, *Vision Res.*, 34, 3111–3126 (1994).
37. M. D'Zmura and A. Mangalick, *J. Opt. Soc. Am.*, 11, 543–546 (1994).
38. M. D'Zmura and G. Iverson, *J. Opt. Soc. Am.*, 11, 2389–2400 (1994).
39. G. Iverson and M. D'Zmura, *J. Opt. Soc. Am.*, 11, 1970–1975 (1994).
40. D. Farnsworth, «The Farnsworth-Munsell 100-Hue Test for the Examination of Color Discrimination», Munsell Color, Macbeth, Division of Kollmorgen Instruments Corporation, New Windsor, NY, 1957.
41. «The Broadest Choice of Standard Light Sources in the World's Most Advanced Color Matching Booth», New Windsor, NY, Macbeth, Division of Kollmorgen Instruments Corp. (6/93), Spectra light II.
42. «A Guide to Understanding Color Communication», August 1980, p. 6, Grandville, MI X-Rite Corporation Brochure.

# Глава 6. Стандарт *ISO* 9000 и другие стандарты для испытаний

Чарлз Т. Брэдшоу

## 6.1. Введение

Возрастающее качество товаров способствует удовлетворению запросов потребителя, и награды за качество товаров получают как крупные, так и мелкие компании-производители. Необходимость сертификации товаров и услуг, соответствующих стандартам Международной организации по стандартизации (*ISO*), подтверждает важность этой процедуры для улучшения качества производимой продукции, независимо от типа продукта и оказанной услуги. В лабораториях, имеющих дело с окрашенными полимерами, данные, касающиеся физических свойств, цвета и его восприятия, обычно сообщаются в виде результатов анализа, и достоверность этих сведений одинаково важна и для определения стоимости окрашенных изделий, и для их пригодности к использованию.

Агентство, издающее стандарты *ISO*, находится в Женеве (Швейцария). Недавно Европейское сообщество (ЕС) адаптировало стандарты *ISO* и разъяснения к ним для устранения торговых барьеров между государствами-участниками ЕС. В то же время предполагалось, что стандарты *ISO* создадут барьеры в торговле с США, поскольку для успешной деятельности европейского рынка становится необходимой регистрация производителей. Сертификат качества должен быть получен от регистрационного бюро *ISO* и агентства по аккредитации лабораторий. Обе организации осуществляют оценку деятельности различных компаний-производителей в целях защиты прав потребителя. При наличии аккредитаций отпадает необходимость систематической проверки компаний-производителей. Однако периодические проверки компаний и качества их продукции все же должны осуществляться.

## 6.2. Тестирование с использованием стандартов ISO

В дополнение к общим стандартам и руководствам, ISO разработала специальные процедуры испытания полимерных изделий. В основном они подобны стандартам Американского общества по испытанию материалов (*ASTM*) по оценке физических свойств, таких как прочность на растяжение и изгиб, ударная прочность по Шарпи и Изоду, изменение температуры при нагружении (температура размягчения по Вика) и т. д. Основное различие в стандартах ISO и *ASTM* заключается в измерении веса и объема упаковок материалов, производимых в США с использованием метрической системы мер. Например, 50-фунтовая упаковка полимера считается в настоящее время эквивалентной 25-килограммовой упаковке. Однако еще несколько лет назад 50 фунтов были эквивалентны 22,7 кг, а затем был установлен эквивалент 25 кг = 55,1 фунтов. Для размера образцов при испытаниях на растяжение установлен стандарт 150×10×4 мм, в то время как при испытаниях на изгиб предпочтительные размеры образцов были определены в виде другого стандарта: 80×10×4 мм, а также, что особенно важно, был определен стандарт критического размера толщины, поскольку последний параметр входит в расчетные формулы в степени 2 или 3. При испытаниях по методу Изода образец должен иметь те же размеры, что и при испытаниях на изгиб, а радиусы надрезов определяются как 0,25 или 1 мм. В тесте ISO по изменению температуры при растяжении при испытаниях плашмя используются те же стандарты для размеров образца, что и при испытаниях на изгиб или по Изоду. Однако при испытаниях в боковом положении стандарт на ширину образца определяет размеры в диапазоне от 9,8 до 15,0 мм.

Существуют также и другие второстепенные несоответствия между испытаниями по стандартам ISO и *ASTM*, однако определение различий в цвете в соответствии со стандартом ISO 105 не имеет аналога в стандартах *ASTM*. Тесты, разработанные Комиссией по измерению цвета (*CMC*), особенно при отношении светлота/цвет = 2/1, гораздо лучше, чем в любой другой известной системе. Уравнения системы *CMC* допускают использование лишь одного значения допускаемых отклонений в цвете —  $\Delta E_{cmc}$  — в пределах однородного цветового пространства. Формула системы *CMC* является модификацией формулы, используемой в системе *CIELAB*. Она широко применяется и в данной книге, но ее использование требует специальных разъяснений, поскольку является процедурой, включенной в стандарт ISO. Уравнение *CMC* основано на Британском стандарте BS 6923 «Вычисления малых отличий в цвете». В 1989 г. Американская ассоциация химиков и колористов в области текстильной промышленности (*AATCC*) разработала тест № 173 «*CMC*: Вычисления малых отличий в воспринимаемом цвете». Компания *Ford Motor* отдает предпочтение тесту *CMC* 2/1 при тестировании отделочных полимерных материалов.



### 6.3. Стандарты *ISO 9000*

Система стандартов *ISO 9000* является долговременной программой, рассчитанной не только на настоящей момент, но и на обозримое будущее. Преамбула стандарта содержит обязательства топ-менеджеров, выраженные в политике качества корпорации, отделения и лаборатории. Эти короткие документы разрабатываются путем стратегического планирования по результатам оценки ситуации, установления поручений и достижения соответствующих целей. Политика улучшения качества определяет реальные и достижимые задачи, соответствующие деятельности организации, в том числе и в отношении потребителя. Эти задачи являются механизмами выражения целей организации и усилены критическим обзором руководства организации, которое проводится ежегодно для оценки ситуации и эффективности системы качества. Регулярные проверки должны проводиться руководством ежедневно. Надлежащим образом документированные результаты проверок также должны осуществляться с определенными временными интервалами группами аудиторов, независимыми от руководства проверяемого подразделения. Таким образом, соответствующие установки руководства и своевременные поправки обеспечивают самокоррекцию деятельности на уровне учреждения. При такой организации производства проверка сторонних учреждений не вызовет проблем.

### 6.4. Стандарт *ISO 17025* для стандартизации лабораторий

До последнего времени стандарт *ISO 17025* был известен как стандарт *ISO 25* для аккредитации лабораторий. Он касается как исследовательских лабораторий, так и лабораторий по стандартизации. В данном параграфе рассмотрим применение стандарта к деятельности лабораторий по стандартизации. Аккредитация лабораторий является важным следствием стандарта *ISO 9001/9002*. Отметим, что процесс сертификации называется аккредитацией, когда он применяется к деятельности лабораторий, и регистрацией при использовании процесса в других целях. В частности, при оценке деятельности лаборатории проверяется соответствие стандарту методов испытаний, измерений и приготовления образцов, а также имеющегося в лаборатории оборудования. В качестве эксперта обычно выступает специалист, знакомый с полимерами, исследуемыми в лаборатории. В ходе проверки определяется степень исправности и изношенности оборудования, а также его калибровка, регулярность проверок и наличие стандартизованных образцов для проверки. Такие проверки обеспечивают бесперебойную цепь оперативного контроля со стороны Национального института стандартизации и измерений (*NIST*) или других национальных или международных агентств.

Для измерения цвета обычно используется двойная калибровка с использованием стандартов черного и белого цветов, что не может обеспечить оперативного контроля измерений со стороны *NIST* и проверки точности измерения цвета. В спектрофотометрах предыдущего поколения для проверки длины волны и фотометрических измерений использовался набор окрашенных стеклянных фильтров,



калиброванных Национальным бюро стандартов (*NBS*). Однако затем необходимость такой калибровки отпала, поскольку современные спектрофотометры имеют дифракционные решетки для стабильного монохроматического источника света, в то время как принцип действия спектрофотометра Харди был основан на действии кратковременного потока света вследствие наличия механических частей, управляющих щелью, зеркалами и призмами. На протяжении более чем 25 лет ежеквартальные проверки осуществлялись Объединенным сервисным центром измерений (*CTS*) в Хердоне, штат Вирджиния. Подписавшись на эту программу проверки, лаборатория может сравнивать свои результаты с аналогичными результатами ряда лабораторий, включенных в программу. Результаты приводятся в виде статистических значений с 99 %-ным доверительным интервалом на графиках цветовых измерений, длины волны и отражения.

## 6.5. Требования, содержащиеся в стандарте QS 9000 по оценке качества

В 1994 г. автомобильная промышленность выпустила согласованный набор требований, предъявляемых к поставщикам деталей и материалов. Первые две трети этого документа включают 20 положений стандарта *ISO 9001*, а последняя треть содержит специфические требования, касающиеся автомобильной промышленности. Представители компании *Chrysler*, *Ford* и *General Motors* стандартизировали процесс аттестации деталей, инструментов и требований к качеству. Заключительная часть документа фиксирует специфические требования, касающиеся каждой из компаний.

Окрашенные полимерные детали и материалы описаны стандартом *QS 9000*, и большинство поставщиков этой продукции или уже прошли регистрацию, или проходят ее в настоящее время.

## 6.6. Стандарт ISO 14000 для контроля окружающей среды

В первый год после издания стандарта *ISO 14000* было зарегистрировано более 200 его подписчиков в Европе, Азии и США. Некоторые, подобно компании *Ford Motor*, подписались в качестве абонентов; другие, подобно *IBM*, выбрали корпоративный режим использования стандарта. Стандарт *ISO 14000* содержит 20 различных документов, касающихся маркировки и долговечности материалов и изделий. В настоящее время стандарт *ISO 14000* рассматривается Американским агентством по защите окружающей среды (*EPA*) наряду с инициативами отдельных штатов в различных частях США: от Калифорнии до Нью-Хэмпшира и от Северной Каролины до Висконсина. Группа из 10 штатов объединила усилия работы 15 федеральных агентств, работающих в области защиты окружающей среды для содействия в переговорах, касающихся конфликтов, возникающих в производственной деятельности.

Большинство крупных компаний одобряют принципы, заложенные *ISO 14000*, хотя их использование в отношении новых технологий и экономических стимулов требует дополнительных капиталовложений. В США треть зарегистрированных участников программы еще не полностью соответствует стандарту, в отличие от участников программы из Европы и Азии. Стандарт *ISO 9001* содержит 20 документов, стандарт *ISO 14001* — 62 документа, стандарт *ISO 9000* — 5 документов и стандарт *ISO 14000* — 20 документов.

## 6.7. Контроль документации

В 1994 г. при переработке стандарта *ISO 14000* было сделано специальное определение: каждый новый или переработанный документ должен быть одобрен уполномоченным лицом до опубликования.

В отношении проблем, касающихся цвета, сообщения от потребителей часто поступают в устном или электронном виде. При этом потребители далеко не всегда выражают свои претензии понятными терминами, и их сообщения обычно не документированы надлежащим образом.

## 6.8. Процедуры оценки качества

Какие бы сертификационные системы качества не рассматривались — *ISO 9000*, *ISO 17025*, *QS 9000* или *ISO 14000* — необходимо начать с подготовки документации и приведения подготовленных документов в исполнение. Можно попытаться засекретить услуги консультанта, но на практике это не всегда удастся. Компетентный консультант действует лишь как посредник. Он не протоколирует каждое действие, а лишь обеспечивает общий контроль сертификации, в то время как технический работник выполняет конкретные операции. Заявители, искушенные в подаче заявок и требований, могут составить заявление самостоятельно, другим же необходима помощь.

## 6.9. Превентивные действия

До появления стандартов *ISO* руководители низшего уровня не имели эффективного механизма предотвращения возможности повторения проблем и ошибочных действий операторов. Очевидно, действия оператора следует осудить, если работник неправильно взвесил ингредиенты окрашивающей смеси. Однако обычно осуждают конкретную ошибку вместо того, чтобы критически обсудить проблему в целом. С введением в действие стандартов *ISO 14000* появилась надежда на улучшение ситуации. Если какая-либо производственная операция постоянно приводит к ошибкам, надо искать ошибку в работе механизма. Если при использовании тренировочных программ не достигается требуемого результата — возможно, необходимо

внести коррективы в программное обеспечение. Если регулярно обнаруживается отсутствие необходимых материалов, могут потребоваться новые подходы к созданию эффективной системы закупок. Описанные ситуации не возникают, когда превентивные действия руководства эффективны.

## 6.10. Процедура проверки

Процесс проверки тесно связан с превентивными действиями и является частью оценки деятельности лаборатории при аккредитации. Процесс тестирования продукции определяется не только требованиями стандарта *ISO 17025* (или *ISO 25*), но также других стандартов *ISO* или *ASTM*. Как минимум, лаборатория должна иметь откалиброванное оборудование, современный метод исследования и опытный персонал. Кроме того, выборочные проверки должны обнаружить: правильно лиготавливаются образцы для исследования, правильно ли используются корректирующие параметры и вычисляется окончательный результат. Когда операторы и технические работники поймут свою ответственность при таких проверках, они будут стремиться улучшить свою работу. Необходимо помнить: реальное улучшение ситуации может наступить в результате улучшения на всех уровнях производства и контроля качества продукции.

## 6.11. Будущее стандарта *ISO 14000* и других стандартов

Для окрашенных полимеров предпочтительным методом контроля являются комбинированные проверки в соответствии со стандартами *ISO 9001* или *ISO 9002* с лабораторной проверкой согласно стандарту *ISO 14000*. При тестировании продукции, предназначенной для использования в автомобильной промышленности, необходимо использовать стандарт *QS 9000*. Крайне важно то, что сертификация продукции по стандарту *ISO* устраняет необходимость проверок сторонних организаций.

## Глава 7. Общие сведения о колорантах

Роберт А. Чарват

Технология окрашивания полимерных материалов стремительно развивается, что особенно отчетливо видно при сравнении современных работ с первыми публикациями, появившимися более 18 лет назад. Первая научно-техническая конференция, посвященная окрашиванию полимеров, проходила в Рочестере, штат Нью-Йорк, в апреле 1962 г. Можно полагать, что технологии окрашивания берут начало с наскальных рисунков, сделанных древним человеком. До последнего времени информация о цвете и физических свойствах колорантов представляла интерес для узкого круга специалистов в области производства покрытий и печатных красок. Ситуация изменилась с появлением окрашенных термо- и реактопластов — материалов, широко используемых в быту и технике. Окрашивание полимеров бурно развивающаяся область деятельности. Новые и улучшенные колоранты производятся теперь в промышленном масштабе. Информация о колорантах, предназначенных для окрашивания полимеров, появляется практически в каждом номере научно-технических журналов. Находиться на уровне последних достижений в области производства колорантов — вот задача для тех, чья деятельность связана с производством полимеров.

В данной главе мы будем использовать термин «колорант» для обозначения материалов, которые при введении в полимер придают ему окраску. В более широком смысле под колорантом понимают любой окрашивающий материал. При окрашивании полимеров используют два типа колорантов: пигменты и красители. Попробуем установить различия между ними. Пигмент можно определить как сыпучий материал, вид и цвет которого не претерпевают изменений при переработке и эксплуатации полимерного изделия. Напротив, краситель является колорантом, растворимым в полимере или каком-либо компоненте перерабатываемого полимера. Кажется, что приведенные определения показывают четкое различие между пигментами и красителями. Как бы не так! На самом деле, провести четкую границу между пигментами и красителями очень трудно. Иногда колоранты ведут себя в полимере и как пигменты, и как красители в зависимости, например, от условий переработки полимера, но не только. Функционирование пигментов и красителей в полимере будет детально описано в других главах книги. Можно полагать, что успешное

окрашивание полимеров колорантами происходит в отсутствие протекания химических реакций между колорантами и компонентами перерабатываемого полимера, включая сам полимер. В общем, если при переработке или в процессе эксплуатации полимерное изделие меняет цвет — значит, произошла химическая реакция с участием колоранта, то есть была нарушена технология окрашивания. Изменение цвета изделия может быть связано не только с колорантами, но именно они являются первыми индикаторами этих изменений. Если цвет изделия изменился, то сразу трудно выявить причины этого изменения. Поэтому первой реакцией технолога будет замена колорантов. Это, однако, не является решением проблемы, поскольку не известно, что в действительности произошло в окрашенном полимере. Технологи всегда должны помнить, что изменение цвета изделия может быть результатом не только химических реакций с участием колорантов.

В данной главе мы дадим ряд определений, необходимых для понимания материала последующих глав. Эти определения относятся к свойствам цвета и свойствам колорантов.

## 7.1. Характеристики цвета

Правильно подобранный цвет улучшает внешний вид изделия или материала. Технологи-колористы описывают цвет тремя характеристиками: 1) цветовой тон; например, красный, синий или зеленый; 2) светлота, показывающая насколько цвет темный или светлый; ее значения меняются от черного до белого и 3) насыщенность, характеризующая степень отличия цвета от спектрального, высоко насыщенного; например, цвет железной руды — мало насыщенный, а цвет пожарного автомобиля или красной розы — высоко насыщенный. Указанные характеристики цвета широко используют технологи-колористы, но вряд ли вы услышите их от художников.

## 7.2. Свойства колорантов

Колоранты, подобно другим материалам, имеют широкий диапазон внешнего вида: от высоко прозрачных до совершенно непрозрачных. К первому типу можно, безусловно, отнести красители. Полимеры также могут быть как абсолютно прозрачными, так и полностью непрозрачными. Степень прозрачности колорантов и полимеров является важнейшим фактором при выборе колорантов для окрашивания полимера.

## 7.3. Насыщенность цвета и окрашивающая способность

Понятия насыщенности цвета и окрашивающей способности, обычно использующиеся на производстве как синонимы, являются относительными характеристи-

ками. Насыщенность цвета определяется относительным количеством колоранта в полимере. Окрашивающая способность свидетельствует о том, какова степень окрашиваемости данного колоранта по сравнению с другими подобными колорантами. Последнее понятие не следует путать с экономичностью использования колоранта, которая определяется как стоимость единицы веса (упаковки) колоранта.

## 7.4. Диспергируемость

Диспергируемостью называется возможность разделения (разъединения) частиц и кластеров колоранта, называемых также агломератами и агрегатами, до мельчайших частиц, поверхность которых можно полностью покрыть связующим (обычно, полимером). Такое определение представляет идеальный случай, редко выполнимый на практике. В настоящее время имеются технологии разъединения агломератов на мельчайшие частицы, однако и современные технологии, и технологии будущего вряд ли смогут разъединить агрегаты, которые являются плотно слипшимися агломератами. Движущей силой диспергирования является энергия сдвига<sup>1</sup>. Если эта энергия недостаточно велика для раздробления агломератов и покрытия полученных частиц полимером, то, вне зависимости от продолжительности воздействия, диспергируемость будет неполной. Если же, напротив, энергия сдвига будет слишком велика, может произойти физическое повреждение колоранта или полимера, т. е. частицы могут разрушиться или подвергнуться истиранию, что визуально можно определить как изменение цвета или прозрачности материала. Таким образом, как недостаток, так и избыток энергии сдвига приводят к негативным последствиям. Обработка поверхности органических и неорганических колорантов является одним из путей решения проблемы диспергируемости. Поверхность многих колорантов покрывают также для решения других задач, которых так много, что перечислять их здесь не имеет смысла. Согласно определению, приведенному в начале главы, растворимые красители не подвергаются диспергированию.

## 7.5. Термостойкость

Термостойкостью называется способность колоранта сохранять устойчивость при нагреве в процессе переработки, получения готового изделия и эксплуатации. Многие технологи-колористы под термостойкостью понимают температуру, ниже которой его характеристики материала остаются неизменными, но такое определение не является точным. В определении термостойкости присутствует время<sup>2</sup>, в течение которого полимер подвергается температурному воздействию. Правильное определение термостойкости включает совместное действие температуры и времени.

<sup>1</sup> Здесь и далее уместнее было бы использовать термин «напряжение сдвига». — *Примеч. перев.*

<sup>2</sup> В предположении, что процессы переработки, получения готового изделия и эксплуатации протекают во времени. — *Примеч. перев.*

Для примера: колорант должен быть устойчив к тепловому воздействию в течение 90 с при температуре 175 °С или 15 с при температуре 300 °С<sup>1</sup>.

## 7.6. Хемостойкость

Хемостойкость является ключевым фактором для колоранта, диспергированного в полимере. При низкой хемостойкости колоранта происходит изменение цвета окрашенного изделия, что свидетельствует о протекании химических реакций с участием колоранта. Поэтому колоранты, используемые для окрашивания полимеров, должны быть химически устойчивыми на всех этапах переработки и эксплуатации.

## 7.7. Устойчивость к растворимости

Под растворимостью колорантов обычно понимают потерю цвета (выцветание), шелушение, перенос красителя на другую поверхность, миграцию, отслаивание, сублимацию и выход колоранта на поверхность изделия. На самом деле, с растворимостью колоранта связаны лишь выцветание и окрашивание соприкасающихся поверхностей. Другие перечисленные выше явления обусловлены способностью колоранта к подвижности в полимере, несовместимостью колорантов или способностью к испарению (летучестью) и конденсацией на поверхности полимера или окружающих материалов. По определению, красители растворимы в полимере. Они должны оставаться в растворе и не переходить в полимер в процессе переработки или эксплуатации. Неорганические колоранты обычно считаются нерастворимыми. Органические колоранты могут растворяться или не растворяться в полимере. На растворимость колорантов оказывают влияние многие факторы, например, температура, доля содержания колоранта в полимере и свойства самого полимера.

## 7.8. Светостойкость и атмосферостойкость

Понятия светостойкость и атмосферостойкость обычно используют как синонимы, но это не одно и то же. Под светостойкостью понимают устойчивость материала к интенсивному или продолжительному воздействию УФ-излучения и видимого света, полной темноты, циклически меняющейся температуры и влажности, но в отсутствие прямого контакта с водой. Светостойкость обычно предполагает стойкость материала, эксплуатируемого внутри помещений. Атмосферостойкость определяет устойчивость материала к интенсивному или продолжительному воздействию УФ-излучения и видимого света, теплового воздействия, полной темноты, циклически

---

<sup>1</sup> Для определения термостойкости колоранта температуру ступенчато (с выдержкой на каждой ступени в течение 5-ти мин) увеличивают до значения, вблизи которого окрашенный полимер начинает проявлять признаки обесцвечивания; ее принимают за предел термостойкости колоранта в окрашенном полимере. – *Примеч. перев.*

меняющейся температуры и влажности в условиях прямого контакта с водой, а также газами, аэрозолями и другими загрязнителями окружающей среды. Атмосферостойкость обычно предполагает стойкость материала на открытом воздухе<sup>1</sup>.

## 7.9. Токсичность и защита окружающей среды

В течение длительного времени все колоранты считались безвредными для человека. Однако в последние годы ситуация изменилась, и технологи-колористы перед началом работы с колорантами должны изучить все аспекты безопасности колорантов и полимеров для человека. В отличие от настоящего времени, в прежние годы понятия «безопасный» и «разрешенный» при окрашивании полимеров были идентичными. На протяжении многих лет многие колоранты использовались без учета вреда, который они наносили. Однако даже тогда они имели ограниченное применение или запрет на использование в промышленности. Для технологов-колористов ситуация с использованием разрешенных колорантов меняется очень быстро, поскольку государственные законы быстро меняются. Одновременное исполнение всех предписаний и всех законов представляется в настоящее время затруднительным. Поскольку общество становится более требовательным к безопасности, палитра колорантов, доступных технологам, становится все уже, что, безусловно, усложняет их работу.

В дополнение к положениям, обсуждаемым в разделе 8.3, в данной главе рассматриваются важнейшие основные свойства колорантов. Однако в некоторых случаях колоранты могут проявлять и дополнительные свойства. В данной обзорной главе невозможно охватить все свойства колорантов, однако дополнительную информацию можно будет почерпнуть в последующих главах.

## 7.10. Цвет колорантов при переработке полимеров

Термин «переработка полимеров» включает не только процесс составления полимерной смеси, но и получение готового полимерного изделия. Поскольку полимеры также обладают термо-, хемо-, свето- и атмосферостойкостью, часто оказывается, что колорант, успешно используемый для окрашивания одних полимеров, будет неприменим для окрашивания других полимеров. Поэтому каждая новая система, предназначенная для окрашивания, должна быть тщательно проанализирована, проверена и испытана с тем, чтобы убедиться, что она удовлетворяет всем целям и условиям, под которыми понимают все технологические аспекты: от пере-

---

<sup>1</sup> Для определения свето- и атмосферостойкости проводят как натурные (с использованием солнечного света), так и лабораторные (с использованием искусственного освещения) испытания. Для количественной оценки светостойкости используют так называемую «синюю шкалу». Окрашенные образцы полимера подвергаются воздействию солнечной радиации до тех пор, пока сопоставление со стандартом («синей шкалой») не обнаружит существенного изменения цвета. — *Примеч. перев.*



работки сырья до получения готового изделия, а также аспекты, связанные с его эксплуатацией. Колоранты обычно поставляются на рынок в виде тонко измельченных порошков с размером частиц от 0,02 до 30 мкм и выше [1]. Низшая граница относится обычно к органическим пигментам. Некоторые неорганические пигменты могут иметь частицы, размер которых превышает 30 мкм [1], хотя для большинства пигментов характерно распределение размера всех частиц в диапазоне от 4 до 10 мкм [1]. Средний размер частиц также важен, как и их распределение по размеру. Обычно чем уже это распределение, тем качественнее колорант. Кроме того, более узкое распределение по размеру дает более чистый и более интенсивный цвет, а более широкое распределение приводит к более тусклому цвету. Вот почему химически идентичные колоранты, полученные от различных производителей, могут приводить к различным цветовым эффектам при окрашивании полимеров. Таким образом, наряду с химическим составом, распределение частиц по размеру и средний размер частиц оказывают существенное влияние на диспергируемость колоранта в полимере.

### **7.11. Цветостойкость окрашенного изделия при эксплуатации**

Стабильность и высокие эксплуатационные характеристики изделия являются результатом правильного выбора колоранта и правильности технологических решений. В отношении колорантов эти показатели часто относятся к способности противостоять воздействию химических реактивов, растворителей, температуры, атмосферных явлений, а также газов и аэрозолей, содержащихся в атмосфере. Влияние этих факторов на полимерное изделие должно проверяться в лабораторных условиях. Совместное действие этих факторов трудно оценить количественно не только при эксплуатации, но и в лабораторных условиях. Поэтому тщательная разработка и проверка технологии является необходимым условием технического и коммерческого успеха окрашенного полимерного изделия.

### **7.12. Факторы, влияющие на функционирование колорантов**

Химическая агрессивность некоторых полимеров, особенно расплавленных термопластов, может привести к быстрой деструкции колорантов. Многие колоранты также чувствительны к кислотности или щелочности (т. е. pH) полимеров. Классическим примером агрессивности полимеров является расплавленный полиамид (найлон), который активен в отношении многих колорантов. Поликарбонаты также вступают в реакцию с колорантами и другими добавками. Некоторые полимеры могут выступать в качестве растворителей для определенных органических коло-

рантов. Температура переработки подобной системы должна быть такой, чтобы не допустить растворимости этих колорантов в полимере. Для нее также следует специально подбирать количество колорантов, поскольку при очень низком или очень высоком их содержании в полимере может быть достигнут порог растворимости. На растворимость колорантов могут также оказывать влияние добавки. Так, колорант может быть нерастворим в полимере, но растворим в одной из добавок, например, пластификаторе, стабилизаторе или лубриканте (смазке). Некоторые лубриканты могут, кроме того, изменить цвет и интенсивность окраски колоранта. Известно, что некоторые неорганические и органические колоранты могут изменять цвет при наличии добавок (диспергаторов, УФ-стабилизаторов, антистатиков, регуляторов вязкости, антиоксидантов, антипиренов, вспенивающих агентов, биоцидов и т. д.) и особенно — смазок.

### 7.13. Колоранты

Как отмечалось, все колоранты могут быть отнесены к двум классам: красители и пигменты. Последние подразделяются на органические и неорганические. Органические пигменты содержат атомы углерода, водорода, кислорода, азота и серы<sup>1</sup>. Химический анализ многих органических пигментов обнаруживает в них наличие металлов в качестве осаждающих агентов или поверхностных добавок. Неорганические пигменты содержат атомы металлов или металлоидов в соединении с кислородом, серой или селеном. Красители представляют обширный класс химических соединений, которые будут подробно рассмотрены в главе 12. При визуальной оценке различных семейств колорантов обнаруживается следующая особенность. Среди органических и неорганических пигментов можно выделить особый класс, цвет которых попадает в узкую область видимого спектра излучений. Например, среди хиनाкридоновых соединений известны лишь красные и фуксиновые пигменты, а зеленые и синие — неизвестны. Подобные примеры можно найти в других семействах органических и неорганических соединений. С другой стороны, красителей одного семейства могут демонстрировать любые цвета спектра. Так, среди антрахиноновых соединений можно обнаружить красители практически любого цвета. Семейства органических и неорганических соединений не в состоянии обеспечить такой широкий набор цветов.

### 7.14. Важнейшие семейства органических пигментов

**Диариллиды желтые и красные.** Первоначально известные как бензидиды, красные и желтые, это семейство насчитывает 6 производных: AAA, AAOA, AAOT, AAMX и  $HR^2$  [1]. Пигменты обнаруживают различные степени устойчивости к миграции

<sup>1</sup> В общепринятой классификации органических соединений сера не является органическим элементом. — *Примеч. перев.*

<sup>2</sup> Расшифровка производных приведена в разделе 8.4.3. — *Примеч. перев.*

и стойкости к внешним факторам: от невысокой (AAA) до приемлемой (HR). Пигменты находят применение в производстве печатных красок на полимерной основе. Наименее популярен пигмент ААМХ, хотя по цветовым характеристикам и свойствам он подобен пигментам ААОА, ААОТ и HR.

**Ганза желтые.** По сравнению с другими семействами желтых органических пигментов, ганза желтые совершенно непрозрачны. Способны к миграции, что препятствует их использованию в термопластах. Применяются, преимущественно, в реактопластах и при производстве покрытий.

**Никелевый желтый азо-пигмент.** Один из наиболее популярных пигментов. Используется для окрашивания производных целлюлозы, ПВХ и полиолефинов. В последнее время этот желтый с зеленоватым оттенком пигмент вытесняется более стабильным и эффективным органическим желтым пигментом. В настоящее время имеет, скорее, историческое, чем практическое значение.

**Бензимидазолон желтый, оранжевый и красный.** Наиболее качественные пигменты для окрашивания полимеров. Желтый имеет зеленоватый оттенок, оранжевый — желтоватый, а красный — синеватый. Имеют отличную устойчивость к миграции, термостойкость (от хорошей до очень хорошей) и высокую светостойкость. Все это делает пигменты высокоэффективными при окрашивании полимеров.

**Изоиндолиноны и изоиндолины желтые, оранжевые и красные.** Высококачественные пигменты с окраской от желтого с зеленоватым оттенком до красного с желтоватым оттенком. Обладают отличной термо- и светостойкостью, устойчивы к миграции. Более популярны при использовании в покрытиях, чем в полимерах.

**Кубовые пигменты желтый и оранжевый.** Высоко эффективны при окрашивании полимеров. Семейство включает такие пигменты, как флавантрон и антрапиримидин. Обладают хорошей термо-, свето- и атмосферостойкостью. Эти довольно дорогие пигменты широко используются в покрытиях, окрашивая их в более яркие и чистые цвета, чем при использовании в полимерах.

**Флавантрон желтый.** Высокоэффективный желтый пигмент с красноватым оттенком. Используется главным образом в покрытиях. Считается наиболее светостойким среди желтых пигментов при использовании в полимерах. Среди других высокоэффективных желтых пигментов для полимеров флавантрон желтый используется сравнительно реже.

**Диазопигменты желтый и красный.** Имеют лучшие характеристики по сравнению с традиционными азо-пигментами. Их цвет варьирует от желтого с оттенками от зеленоватого к красноватому и от красного с оттенками от желтоватого к синеватому до фиолетового и даже коричневого с красноватыми оттенками. Конденсационная химия дает возможность получения азо-пигментов с большими молекулярными массами. В результате получают пигменты, устойчивые к миграции, термо- и светостойкие, имеющие улучшенные характеристики по сравнению с классическими азо-пигментами.

**Хинакридоны красный, фуксиновый и фиолетовый.** Цвета данного семейства варьируют от красного с легким желтоватым и синеватым оттенками до фиолетового. Обладают отличной термо- и светостойкостью, в большинстве случа-

ев не проявляют миграции. Хорошо зарекомендовали себя в покрытиях, особенно в автомобильной промышленности, а также в полимерах.

**Тиоиндигоиды красный и фиолетовый.** В некоторых полимерах эти пигменты дают необычные оттенки. Демонстрируют отличные свойства, однако имеют ограниченное использование. Хотя они и не проявляют миграции, они растворимы в некоторых полимерах, например, полистироле.

**Дикето-пирроло-пироллы красный и оранжевый.** Эти высококачественные пигменты содержат новые хромофорные группы. Характеризуются отличной устойчивостью к миграции, термо- и атмосферостойкостью. Очень широко используются в автомобильной промышленности в качестве покрытий. К ним проявляется повышенный интерес с точки зрения использования в полимерах.

**Дианизидин оранжевый.** Классический оранжевый пигмент. Имеет желтоватый оттенок. Используется, главным образом, при производстве печатных красок, а также — ограниченно — в полимерах, поскольку обладает весьма умеренной термо- и светостойкостью и умеренной устойчивостью к миграции.

**Динитроанилин оранжевый.** Другой ограниченно используемый классический органический пигмент с оттенком от желтоватого до красноватого. Имеет низкую стоимость и умеренно высокие характеристики. Используется в покрытиях и печатных красках, главным образом, для придания оттенка, где проявляется его умеренная устойчивость к внешним факторам.

**Нафтолы красные.** Наиболее распространенное семейство пигментов. Имеет оттенки от желтоватого до синевато-красноватого и красновато-коричневатого. Характеристики простираются от низких до сравнительно высоких. Ввиду широкой вариации цветов и оттенков требуют проверку перед окрашиванием. В противном случае возможны неожиданности и даже неудачи.

**Красный крапак С.** Имеет теплый цвет, иногда с желтоватым оттенком. Подобно другим пигментам этой классической группы, он используется, главным образом, в производстве печатных красок. Вследствие низкой стоимости он также широко используется в полимерах. Достоинства пигмента — относительно высокая термостойкость, устойчивость к миграции и непрозрачность. Пигмент содержит сульфат бария, который небезопасен для здоровья.

**Перманентный (стойкий) красный пигмент 2В.** В этой классической группе пигментов красный 2В является наиболее используемым колорантом. Имеет оттенки от желтоватого до синеватого в зависимости от наличия соли металла. Соли стронция придают желтоватый оттенок, соли бария — нейтральный, а соли кальция — синеватый. Некоторые пигменты содержат соли марганца и магния; такие пигменты достаточно редко используются в полимерах, поскольку эти металлы отрицательно влияют на физические свойства многих полимеров. Колоранты данной группы обладают термо- и светостойкостью и устойчивостью к миграции на уровне выше среднего. Пигменты, содержащие соли стронция и бария, безопасны, в отличие от солей бария.

**Пигмент алый (скарлет).** Классический органический красный пигмент с синеватым оттенком, используемый в течение длительного времени. Обладает высокой термостойкостью и прекрасной светостойкостью. Широко используется для окрашивания ПВХ вследствие отсутствия миграции в этом полимере. Умеренная

стоимость является его преимуществом по сравнению с другими, более устойчивыми, но и более дорогими красными пигментами.

**Ализарин коричневый.** Имеет интенсивный красный цвет с синеватым оттенком. В прежние годы был известен как диоксазин карбозола фиолетовый. Умеренная термостойкость в сочетании со стойкостью к миграции обеспечивает устойчивый интерес к этому пигменту.

**Диоксазин карбозола фиолетовый.** Высококачественный пигмент, имеющий истинный фиолетовый цвет. Обладает отличной термо- и светостойкостью, устойчивостью к миграции. К сожалению, он плохо диспергируется, что, наряду с высокой стоимостью, ограничивает его применимость, несмотря на высокие цветовые характеристики.

**Индантроны синие.** Пигменты этого семейства имеют красный цвет с высокоинтенсивным синеватым оттенком, так что его цвет можно считать сливовым или глубоким синим. Пигменты обладают высокой термо- и светостойкостью и устойчивостью к миграции. Используются, когда необходимо получить глубокий синий цвет со сливовым оттенком. Несмотря на высокую стоимость, эти пигменты широко используются вследствие высоких цветовых качеств.

**Фталоцианины синие.** Имеют синий цвет с оттенками от красноватого до зеленоватого. Стабильность пигментов различна в зависимости от типа кристаллической структуры. Широко используемые и востребованные синие пигменты. Обладают отличной термо- и светостойкостью, устойчивы к миграции. Однако термо- и светостойкость колорантов с красноватым оттенком ниже, чем у колорантов с зеленоватым оттенком. Первые также склонны к растворению, что ограничивает их применение в полимерах. Обладают плохой диспергируемостью, типичной для всех фталоцианинов. Их использование в полиолефинах может вызвать деформацию изделия, для предотвращения чего используют специальный раствор. Это может вызвать удорожание изделия, изменить его физические характеристики и цвет.

**Фталоцианины зеленые.** Принадлежат к тому же семейству фталоцианинов. Имеют оттенки от синеватого до желтоватого. Зеленый пигмент с синеватым оттенком считается наиболее стабильным в семействе фталоцианидов. Бромированный фталоцианин зеленый с желтоватым оттенком также достаточно стабилен, но не в той степени, как вышерассмотренный. Устойчивы к миграции. Подобно другим фталоцианинам, плохо диспергируются.

## 7.15. Важнейшие семейства неорганических пигментов

**Технический углерод (сажа).** В отношении сажи до сих пор не существует единого мнения: считать ли ее органическим или неорганическим колорантом. В данной главе будем рассматривать ее как неорганическое соединение на том основании, что ее свойства типичны для неорганических пигментов. Впрочем, это не играет принципиального значения при использовании ее для окрашивания полимеров. В настоящее время большая часть технического углерода производится в процессах горения.

В прошлом для его производства использовались те же процессы, однако экологические и экономические аспекты заставили внести изменения в технологию производства. Технический углерод в настоящий момент известен как один из наиболее стабильных пигментов, устойчивых к различного рода воздействиям, и используется в полимерах очень широко, причем не только как окрашивающий агент. Она применяется для тонирования и придания насыщенности хроматическим цветам, а также для получения серого цвета. Другое применение сажи — защита от УФ-лучей при эксплуатации полимерных изделий в атмосферных условиях. Кроме того, сажа используется как наполнитель в резиновых изделиях, например, в автомобильных покрышках.

**Диоксид титана.** С давних времен этот пигмент использовался для получения белого непрозрачного цвета, а также придания мягких, пастельных тонов. В полимерах рутиловый кристаллический диоксид титана является наиболее широко применяемым белым пигментом. Используется также атаназный диоксид титана<sup>1</sup>, правда, не так широко. В большинстве случаев диоксид титана производят по так называемой хлоридной технологии. В прежнее время более распространенным был сульфатный способ получения диоксида титана. Физико-химические, экономические и экологические аспекты определяют выбор этого пигмента при использовании в полимерах. Известен ряд модификаций диоксида титана, обладающих различной твердостью; в зависимости от этого он используется либо для обработки поверхностей, либо в качестве пигмента. Диоксид титана обладает отличной термо-, свето-, хемо- и атмосферостойкостью, устойчивостью к миграции. Наличие различных модификаций диоксида титана дает возможность его оптимального использования в различных целях.

**Оксиды железа желтый, коричневый, красный и черный.** Пигменты на основе оксида железа имеют сравнительно тусклый цвет и низкую стоимость. Однако их использование в полимерах, таких как ПВХ, требует осторожности ввиду наличия ионов железа. Имеют достаточно высокую термостойкость, зависящую от цвета пигмента. Так, черный оксид железа имеет наименее низкую термостойкость, которая повышается в ряду желтый, красный и, наконец, цинковый и магниевый ферриты<sup>2</sup>. Атмосферо- и хемостойкость этих пигментов меняется от умеренной до очень высокой. Оксид железа повсеместно встречается в природе, и некоторые его природные соединения могут быть использованы в полимерах, что, однако, встречается достаточно редко. Гораздо чаще используют синтетически полученные оксиды железа, такие как сиена и умбра. Они применяются также для производства художественных красок и покрытий.

**Оксид хрома зеленый.** Уникален по уровню термо-, атмосферо- и хемостойкости, устойчивости к миграции. Имеет сравнительно тусклую окраску. Промышлен-

---

<sup>1</sup> Рутил, имеющий тетрагональную структуру, и атаназ, имеющий тетрагональную структуру, представляют кристаллические модификации диоксида титана. Известна также третья кристаллическая модификация — брукит с ромбической структурой, которая не используется в виде пигмента. — *Примеч. перев.*

<sup>2</sup> Феррит — смешанный оксид железа и другого металла (например, цинка или магния). — *Примеч. перев.*

но используемый пигмент представляет соединение трехвалентного хрома. В отличие от него, соединения шестивалентного хрома представляют опасность для здоровья человека и окружающей среды. Пигмент широко используется в изделиях, подвергаемых атмосферному воздействию. Зеленый оксид хрома не следует путать с гидроокисью хрома зеленой и хромом зеленым. Первый имеет более чистый, синеватый оттенок. Поскольку он содержит гидроксильные ионы, он менее термостоек, чем оксид. Хром зеленый является физической смесью железа синего (фталопигмент синий) с хроматом свинца (органический желтый пигмент). Первоначально преимуществом использования хрома зеленого очень интенсивный зеленый цвет и умеренно высокие физические характеристики, несмотря на то что он содержит ионы свинца и хрома. Ранее пигменты, содержащие свинец, широко использовались в промышленных целях.

**Хромат свинца желтый, хром оранжевый и молибдат свинца оранжевый.** В течение продолжительного времени эти пигменты красного цвета с оттенками от оранжевого до зеленоватого широко использовались в полимерах. Однако их применение в настоящем и будущем ограничено токсикологической и природоохранной проблемами, возникающими в связи с наличием в них свинца и хрома. Пигменты имеют интенсивный непрозрачный цвет. Обладают термо-, свето- и атмосферостойкостью, а также устойчивостью к миграции в пределах от умеренной до очень высокой. Капсулирование частиц пигментов двуокисью кремния значительно повышает их термостойкость и несколько повышает другие физические характеристики. В будущем значение этих пигментов будет, вероятно, снижаться вследствие токсикологических и природоохранных проблем.

**Кадмиевые пигменты желтый, оранжевый, красный и коричневый.** Очень широко распространенные пигменты, несмотря на токсикологические и природоохранные проблемы, возникающие вследствие наличия кадмия и селена в этих соединениях. Обладают исключительно высокой термостойкостью и высокой светостойкостью, что способствует их использованию в полимерах, особенно конструкционного предназначения, обеспечивая их долговечность. Имеют интенсивный, чистый, непрозрачный цвет. Легко диспергируются. Различают два типа кадмиевых пигментов. К первой группе относят литопоны, впервые полученные в результате соосаждения кадмиевых пигментов и сульфата бария. Они имеют низкую стоимость и высокие цветовые характеристики как в чистом виде, так и при тонировании. Вторая группа представляет смесь кадмиевых пигментов и сульфата бария. По цветовым характеристикам и физическим свойствам они уступают первой группе.

**Пигменты на основе ртути и кадмия оранжевые, красные и коричневые.** По цвету и оттенку подобны кадмиевым пигментам. В отличие от последних, содержат ртуть вместо селена. Наличие ртути снижает их применимость по токсикологическим и природоохранным соображениям. В настоящее время имеют незначительное промышленное использование.

**Ультрамарины синий, фиолетовый и розовый.** Известны своей интенсивной непрозрачной окраской, умеренной термо-, атмосферо- и хемостойкостью, устойчивостью к миграции. Привлекательны с экономической точки зрения. Чувствительны к кислым средам, что ограничивает их возможную применимость. Ультрамарино-



вые пигменты известны очень давно: первоначально их получали из органического сырья в странах Среднего Востока. В качестве компонента эти пигменты содержат калий, который не встречается в других колорантах.

**Пигменты железа синие.** Имеют синий цвет с интенсивным зеленоватым оттенком. Химически представляют собой ферро-феррицианиды<sup>1</sup>. В течение длительного времени были известны под названиями прусская лазурь, берлинская лазурь, парижская лазурь, милори. В настоящее время используется, пожалуй, лишь последнее название. В прошлом пигменты широко использовались при производстве покрытий и печатных красок. Имеют стоимость от низкой до умеренной. Обладают умеренными характеристиками при использовании в полимерах. До недавнего времени широко использовались в качестве синего окрашивающего компонента при производстве зеленых мусорных баков. Однако в настоящее время даже в этом качестве они вытесняются фталопигментами.

**Комплексные неорганические пигменты.** Эти высоко устойчивые пигменты пришли из керамической промышленности. Комплексные неорганические окрашенные пигменты (КНОП) и комплексные неорганические пигменты (КНП) раньше назывались пигментами на основе смешанных оксидов металлов (ПСОМ). Впоследствии пигменты перестали называть по номенклатуре ПСОМ, чтобы избежать представления о том, что они являются физической смесью оксидов металлов. На самом деле они являются едиными химическими соединениями, не имеющими отношения к оксидам металлов или другим веществам, существующим в свободном виде. Цвет КНП варьирует от фиолетового, синего и зеленого до желтого, темно-желтого, коричневого и черного, т. е. покрывает большую часть видимого спектра, за исключением оранжевого и красного. Эти непрозрачные пигменты обладают исключительно высокой термо-, хемо- и атмосферостойкостью, устойчивы к миграции. С давних пор они были известны как наиболее устойчивые колоранты, хотя интенсивность их цвета не так высока, как у имеющихся в настоящее время на рынке современных пигментов.

**Сульфиды и оксиды цинка.** Имеют белый цвет, не достигающий, однако, уровня диоксида титана. В полимерах их используют для осветления хроматических цветов с учетом того, что их абразивность ниже, чем у диоксида титана. При использовании в производстве резинотехнических изделий оксид цинка не только осветляет, но катализирует процесс вулканизации. Использование в качестве катализаторов химических реакций значительно повышает их значение, хотя при их использовании для осветления и придания непрозрачности они, конечно, уступают диоксиду титана.

## 7.16. Важнейшие семейства специальных пигментов

**Металлические пигменты.** Представляют собой металлические хлопья различного размера. В качестве металлов используют алюминий, медь, цинк и их сплавы. Алюминиевые хлопья имеют серебристый металлический цвет, в то время как медные,

<sup>1</sup> В отечественной литературе известны как цианоферраты железа. — *Примеч. перев.*



цинковые хлопья и хлопья из сплавов алюминия имеют золотистый, медный, латунный и бронзовый цвета. Эффект металлического блеска можно изменять, варьируя не только форму и размер хлопьев, но также путем вариации распределения их размера. Поскольку, в особенности, алюминий используется в виде пудры тонкого помола, он может образовать с воздухом взрывоопасную смесь. Поэтому в промышленности эти пигменты используют в виде пастообразных или жидких концентратов. Кроме того, обработка поверхности хлопьев улучшает их внешний вид и расширяет возможности их использования. Хлопья других металлов, например, нержавеющей стали, используются для протекторных покрытий вследствие коррозионной стойкости и электропроводности.

**Искрящиеся пигменты.** Отличаются цветом, размером и формой составляющих их элементов. Обычно их получают путем нарезки многоцветной пленки *Mylar*<sup>1</sup>. Размер и форма элементов определяются лишь дизайнерскими идеями и способностью к переработке пигментов при сохранении физических свойств и формы изделия.

**Флоп-пигменты и перламутровые пигменты.** Эта группа колорантов включает пигменты, придающие перламутровую и (или) многоцветную перламутровую окраску. Первоначально для этих целей использовали рыбью чешую. В настоящее время продукты, применяемые для производства таких пигментов, столь многочисленны, что нет возможности всех их упомянуть в данной главе. Первые синтетические перламутровые пигменты были получены на основе карбоната свинца и оксихлорида висмута. В настоящее время на рынке имеются пигменты, полученные на основе тонких слоев оксида железа и (или) диоксида титана, нанесенных на поверхность хлопьев слюды. Технология получения таких пигментов достаточно сложна: поскольку размер частиц и распределение размера частиц очень сильно влияют на функциональные свойства пигментов, необходимо нанести оксиды металлов слоем определенной толщины, размером в несколько ангстрем. Пигменты имеют уникальный вид, цвет которых зависит от освещения и угла зрения.

**Люминесцентные пигменты.** Производство данной группы пигментов включает ряд технологий: от технологии изготовления телевизионных трубок цветного изображения до технологии изготовления светящихся в темноте игрушек. В полимерах используют пигменты флуоресцирующего и фосфоресцирующего типов. Пигменты первого типа растворимы, они вводятся в полимер и затем распределяются в виде дискретных пигментных форм. Пигменты этого типа преобразуют энергию УФ-излучения в энергию видимого света, что усиливает цвет пигмента и дает возможность светиться в темноте. Флуоресцирующие пигменты имеют органическое происхождение. Пигменты второго типа функционируют подобным же образом, за исключением того, что излучение видимого света происходит с задержкой по времени. Для производства таких пигментов используют неорганические материалы с ограниченным набором цветов.

---

<sup>1</sup> Коммерческое название полиэтилентерефталата. В России известен под коммерческим названием «лавсан». — *Примеч. науч. ред.*

## 7.17. Важнейшие растворимые красители

Красители в полимерах начинают использовать все чаще в связи с тенденцией удаления металлов из компонентов полимерной смеси, в том числе колорантов. Семейства органических и неорганических пигментов обычно имеют характерную гамму цветов и схожие свойства. Например, для семейства органических хинакридоновых пигментов характерны красно-оранжевый, красный и фуксиновый цвета, в то время как для семейства неорганических кадмиевых пигментов характерны желтый, оранжевый, красный и коричневый цвета. С растворимыми красителями для полимеров все обстоит сложнее. В большинстве химических семейств красителей весь спектр цветов можно получить сочетанием красного, оранжевого, желтого, зеленого, голубого, синего и фиолетового. Известно около 40 различных растворимых в полимере красителей, позволяющих получить без больших проблем перечисленную выше гамму цветов. Большинство растворимых в полимере промышленных красителей можно отнести к 9-ти группам: антрапиридоны, антрахиноны, азо-соединения, нигрозины, периноны, пиразолы, хинолины, хинофталоны и ксантены. Теперь необходимо сделать несколько общих замечаний. Большинство растворимых красителей обладают низкой светостойкостью при введении в полимеры. Однако в чистом виде они работают достаточно хорошо. Действительно, красные красители, используемые для окрашивания стекол задних сигнальных огней автомобилей обнаруживают исключительно высокую свето- и атмосферостойкость без потери цвета. Другим примером является использование специальных красителей для полимеров, которые могут быть нерастворимы в полимере, но растворимы в компонентах перерабатываемого полимера, например, лубрикантах, стабилизаторах, антиоксидантах и т. д. Растворимые красители обычно обладают насыщенным цветом даже в небольших количествах. Все это позволяет рассматривать красители как перспективные заменители пигментов. Многие из полезных качеств колорантов передаются полимеру, как, впрочем, и отрицательные качества, например, склонность к миграции. Таким образом, успешное использование красителей в полимерах возможно, но к этому нужно относиться с осторожностью.

## 7.18. Тестирование и оценка свойств колорантов

При тестировании и оценке свойств колорантов следует иметь в виду, что тестирование абсолютно необходимо, чтобы быть уверенным в том, что окрашенное полимерное изделие отвечает всем требованиям, предъявляемым к компонентам полимерной системы, условиям переработки и эксплуатации. Только в этом случае можно быть уверенным, что изделие прослужит долго. Если это условие выполняется на практике, то, значит, была соблюдена технология его производства, и изделие успешно прошло тестирование. Тестирование не имеет смысла, если при этом не исследуются эксплуатационные характеристики изделия. Неудачное тестирование имеет три причины: 1) при тестировании не исследуются эксплуатационные свойства, 2) тестирование не воспроизводимо и 3) тестирование осуществляется без

статистического анализа. Неправильное тестирование все еще имеет место в ряде случаев, но так не должно быть.

## 7.19. Здоровье и безопасность

Здоровье и безопасность человека, наряду с защитой окружающей среды, становятся важными факторами человеческой жизни. Колоранты являются объектами пристального внимания со стороны местных, региональных и государственных органов, а также ряда организаций и учреждений. Большинство законов не относится исключительно к колорантам, однако колоранты как химические соединения принадлежат к категории веществ, использование которых напрямую регулируется законами. Эти законы, в частности, ограничивают технологов-колористов в выборе колорантов. Вернувшись к теме тестирования, со всей определенностью следует констатировать, что лишь после адекватного, полного тестирования производитель продукции может выставлять изделия на продажу, будучи уверенным, что изделие будет использоваться по назначению в предусмотренном регламентом режиме эксплуатации.

## Литература

1. R. A. Charvat. internal private data. Charvat & Associates. Cleveland, Ohio.

# Глава 8. Органические колоранты

Питер А. Льюис

## 8.1. Определения

Большинство органических колорантов, используемых для окрашивания полимеров, имеют характеристики, такие как светостойкость и термостабильность, на уровне требований, предъявляемых к окрашенным полимерным изделиям. Однако прежде чем приступить к обсуждению органических колорантов, необходимо дать им определение и выявить их отличие от неорганических колорантов и красителей. Органические пигменты можно определить как синтетические химические соединения, содержащие в основной цепи атомы углерода, водорода и азота, а также как те органические производные, которые при нагревании свыше температуры разложения образуют малое количество золы.

Термин «пигмент» наилучшим образом определен Ассоциацией производителей окрашенных пигментов (*CPMA*, Александрия, штат Вирджиния): «Пигменты — это окрашенные белые, черные или флуоресцирующие частицы органического или неорганического происхождения, которые обычно *нерастворимы*, а также физически и химически не взаимодействуют с растворителем или веществом, в которое они помещены. Они меняют внешний вид среды, в которую помещены, путем селективного поглощения и (или) рассеяния видимого света». Это определение, как видно, устанавливает также различие между пигментами и красителями

Пигменты, используемые для придания окраски печатным и художественным краскам, а также полимерам, обычно *диспергированы* в среде, в которую они помещены. Пигменты *сохраняют* свое физическое строение в процессе окрашивания.

Пигменты и красители отличаются по своим физическим и химическим характеристикам. Красители используются в *растворимой* форме, которая, будучи помещенной в некоторую среду, может быть как растворима, так и нерастворима. Пигменты используются для окрашивания или придания непрозрачности среде, в которую они помещены, оставаясь в ней нерастворимыми.

## 8.2. Международная номенклатура пигментов

В современных публикациях, посвященных пигментам, обычно используется номенклатура, разработанная Обществом красильщиков и колористов (*SDC*, Великобритания) и Американской ассоциацией химиков и колористов в текстильной промышленности (*AATCC*). Она известна также как система Индексации цвета (*Colour Index, CI*), имеющая зарегистрированный товарный знак. Указатель идентифицирует каждый пигмент путем присвоения ему химического названия и номера, наличие которых однозначно определяет химическое строение пигмента. Например, динитроанилин оранжевый по номенклатуре Индексации цвета обозначается как пигмент оранжевый 5 и имеет порядковый номер 12075. В приведенной ниже таблице приведены полные названия пигментов, их аббревиатуры и номера.

Название пигмента по номенклатуре индексации цвета	Химическое название	Сокращенное название
Пигмент синий 15	Фталоцианин меди синий	<i>PB 15</i>
Пигмент черный 7	Угольная сажа	<i>PBk 7</i>
Пигмент коричневый 6	Оксид железа коричневый	<i>PBr 6</i>
Пигмент зеленый 7	Фталоцианин меди зеленый	<i>PG 7</i>
Пигмент оранжевый 5	Динитроанилин оранжевый	<i>PO 5</i>
Пигмент красный 38	Пиразолон красный	<i>PR 38</i>
Пигмент фиолетовый 23	Карбозол фиолетовый	<i>PV 23</i>
Пигмент желтый 14	ААОТ* желтый	<i>PY 14</i>
Пигмент белый 6	Диоксид титана	<i>PW 6</i>
Пигмент металлический 1	Алюминиевые хлопья	<i>PM 1</i>

\* Расшифровку аббревиатуры см. в разделе 8.4.3.

Все окрашенные органические пигменты, рассматриваемые в данной главе, имеют характеристические группы атомов, называемые хромофорами и придающими веществу специфическую окраску. Кроме того, молекулы пигмента содержат группы атомов, называемые ауксохромами, которые слегка меняют исходный цвет пигмента, например, придавая красному оттенки желтоватого или синему оттенки зеленоватого, не меняя при этом исходный цвет<sup>1</sup>. Пожалуй, наиболее распространенными хромофорами являются азо-хромофорные группы ( $-N=N-$ ), содержащиеся во всех нафтолоновых красных пигментах, моноариллидных и диариллидных желтых пигментах, а также в бензимидазолоновых, пиразололоновых и азо-конденсированных пигментах.

Термин «светостойкость», используемый в данной главе, характеризует способность пигмента противостоять воздействию света естественного (солнечного) или искусственного, без существенных видимых изменений. Наиболее «опасными» компонентами света для пигментов являются УФ-лучи; реакцию пигмента на продолжительное воздействие света можно оценить, используя УФ-излучатели. Многие высококачественные пигменты подвергаются воздействию света в специальных

<sup>1</sup> Основной функцией ауксохромов является фиксация молекул пигмента на молекулах окрашиваемого вещества путем химического взаимодействия. – *Примеч. перев.*

устройствах, установленных во Флориде или Аризоне<sup>1</sup>, для определения их свето- и атмосферостойкости. Данные по светостойкости, содержащиеся как в технической литературе, так и в коммерческих рекламных изданиях, оценивают, используя «синюю шерстяную шкалу»<sup>2</sup> в соответствии со стандартами *ISO 105*, *BSS 1006* и *DIN 16525*.

### 8.3. Выбор пигментов

После выбора цвета изделия необходим подбор соответствующих пигментов. Бессмысленно приступать к производству окрашенного полимерного изделия, которое будет подвергаться атмосферным воздействиям, например, садовую мебель, зная, что выбранный пигмент не будет устойчив к воздействию компонентов перерабатываемой полимерной смеси или к температуре, при которой происходит выдувное формования. Следует уделять большое внимание технической информации производителей пигментов, чтобы быть уверенным в том, что выбранный пигмент удовлетворяет эксплуатационным критериям устойчивости к воздействию света, растворителей, температуры, кислотности и т. д.

Соответствующее внимание должно быть также уделено тому факту, что на стойкость пигмента влияет среда, в который он помещен. Поэтому, даже если сам по себе пигмент удовлетворяет требуемым характеристикам, очень важно, чтобы окрашенный этим пигментом полимер был также испытан как на стадии переработки, так и на стадии эксплуатации.

## 8.4. Классификация пигментов по цвету

### 8.4.1. Органические красные пигменты

#### Металлсодержащие азо-пигменты красные

Большинство красных пигментов, используемых для окрашивания полимеров, содержит в своих молекулах азо-хромофор ( $-N=N-$ ) и поэтому называются красными азо-пигментами. Они подразделяются на моноазо-металлосодержащие пигменты, например, кальциевые и бариевые соли перманентного (устойчивого) пигмента красного 2В (по классификации Индексации цвета – пигменты красные 48:2 и 48:1 соответственно) и не содержащие металлов азо-пигменты красные, например, пи-

<sup>1</sup> Штаты с повышенной круглогодичной солнечной радиацией. — *Примеч. перев.*

<sup>2</sup> «Синяя шерстяная шкала» представляет собой восемь окрашенных в синий (как наименее светостойкий) цвет образцов шерсти в виде полосок, различающихся по светостойкости. № 1 характеризует низшую, а № 8 — высшую светостойкость. При испытании на светостойкость окрашенных объектов они подвергаются воздействию света до тех пор, пока не обнаружат существенных изменений в цвете, определяемых при сопоставлении с полосками «синей шерстяной шкалы». — *Примеч. перев.*

разолон красный (по классификации индексации цвета — пигмент красный 38). Обычно любой металлсодержащий пигмент содержит кислотную группировку, например, сульфоновую ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) или карбоксильную ( $-\text{COOH}$ ), которая в ионизованном состоянии связывает катион металла, например, кальция, бария или марганца, с образованием металлсодержащих азо-пигментов. Напротив, не содержащие металлов азо-пигменты не содержат анионных групп и поэтому не могут образовывать такие продукты реакции с катионами металлов. Пигменты, содержащие марганец, редко используются для окрашивания полимеров, поскольку неизбежно присутствующие в пигменте свободные ионы марганца могут вызывать проблемы при введении пигмента в полимер.

По определению, все азо-пигменты красные содержат, как минимум, одну азо-группу. Эти пигменты получают путем последовательных реакций, включающих химическую реакцию диазотирования и следующую за ней реакцию взаимодействия. Диазотирование включает реакцию первичного ароматического амина с азотистой кислотой, приводящую к получению диазониевой соли, которая затем соединяется с другой частью молекулы, в результате чего образуется осадок в виде ярко окрашенного красного пигмента.

На рис. 8.1 представлено строение некоторых металлсодержащих азо-пигментов красных, имеющих промышленное значение, в том числе используемых для окрашивания полимеров. Каждый из приведенных пигментов получают путем взаимодействия нафталинового и бензольного фрагментов. Кроме того, каждая из приведенных химических структур содержит, как минимум, одну анионную сульфоновую группу ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), способную ко взаимодействию с катионом металла. Ниже приведено краткое описание наиболее известных металлсодержащих азо-пигментов красных.

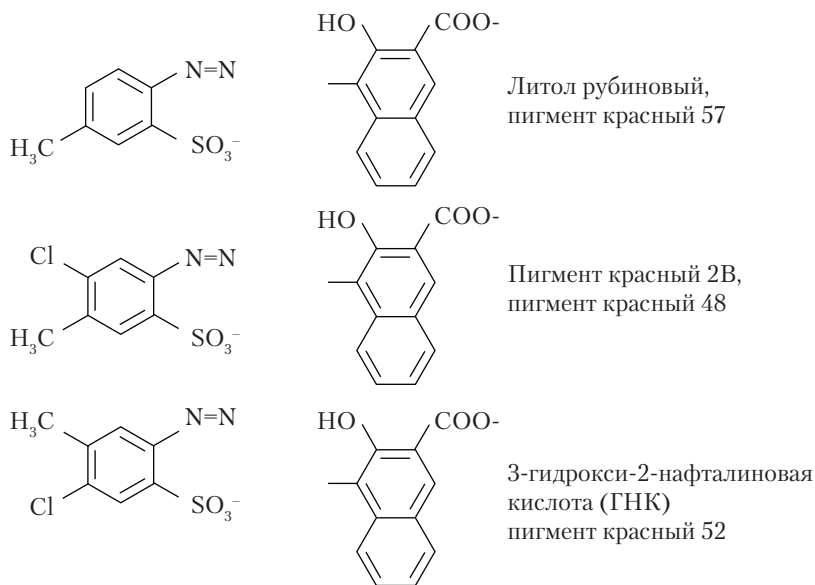


Рис. 8.1. Химическое строение металлсодержащих красных азо-пигментов

**Литолы красные** (литол бария, пигмент красный 49:1, № 15630:1 и литол кальция, пигмент красный 49:2, № 15630:2). Впервые полученные в 1899 г., эти пигменты в настоящее время используются при производстве печатных красок и — ограниченно — для окрашивания полимеров. С точки зрения химического строения, они представляют продукт реакции взаимодействия 2-нафтола с диазотированной 2-нафталамином-1-сульфокислотой (кислота Тобиаша). Соли соответствующих металлов получают путем взаимодействия полученных выше продуктов с хлоридом кальция или бария.

Литолы красные имеют ярко-красную окраску, обладают высокой окрашивающей способностью и умеренной диспергируемостью. Соль бария имеет более желтоватый оттенок по сравнению с солью кальция, которую можно характеризовать как умеренно красную. Использование этих пигментов для окрашивания полимеров обусловлено их низкой стоимостью и доступностью на рынке. Пигменты, однако, не рекомендуется использовать для окрашивания полимерных изделий, эксплуатирующихся на открытом воздухе, поскольку они обладают низкой атмосферостойкостью. Хорошо диспергирующиеся марки пигментов находят применение в резиновой промышленности.

**Перманентные (устойчивые) красные пигменты 2В** (бариевый красный 2В, пигмент красный 48:1, № 15865:1; кальциевый красный 2В, пигмент красный 48:2, № 15865:2; марганцевый красный 2В, пигмент красный 48:4, № 15865:4). Впервые полученные фирмой *DuPont* в начале 1920-х гг., пигменты красные 2В являются азо-пигментами, полученными путем взаимодействия диазотированной 1-амино-3-хлор-4-метилбензосульфокислоты с 3-гидрокси-2-нафтолиновой кислотой (ГНК). Соль бария характеризуется чистым красным тоном в отличие от синеватого оттенка соли кальция, а также имеет более низкую светостойкость и более слабую окрашивающую способность, однако более термостойка в полимерах.

Использование перманентных красных пигментов в полимерах обусловлено экономическими соображениями, а также отсутствием миграции, характерной для всех пигментов этой группы. Пигменты имеют чистый, яркий, сильный и сравнительно прозрачный цвет. Обладают хорошей свето- и термостойкостью, устойчивы к кратковременному воздействию температуры (232 °С для соли кальция и 246 °С для соли бария). В прежнее время эти пигменты часто использовали в смеси с другими неорганическими пигментами и пигментами, содержащими свинец (например, с молибдатом свинца оранжевым (пигмент красный 104) для получения экономичных ярко-красных пигментов. В настоящее время такая смесь не используется по экологическим соображениям в связи с наличием в ней свинца. Перманентные красные пигменты используются для окрашивания следующих полимеров: поливинилхлорида (ПВХ), полиэтиленов высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП) и — реже — полистирола (ПС). Соль стронция (пигмент красный 48:3) находит ограниченное применение для окрашивания волокон полипропилена (ПП). Этот пигмент имеет оттенок, промежуточный между оттенками солей бария и кальция.

**Литол рубиново-красный** (литол кальция рубиновый, пигмент красный 57:1, № 15850:1). Получаемый путем взаимодействия 3-гидрокси-2-нафтолиновой кислоты (ГНК) с диазотированной 2-амино-5-метил-бензол сульфоновой кислотой, этот



красный с синеватым оттенком пигмент был впервые получен в 1903 г. и впоследствии нашел широкое применение при производстве печатных красок в качестве компонента «фуксии» в четырехцветной печати<sup>1</sup>. Пигмент экономичен в использовании, имеет чистый цвет с синеватым оттенком, легко диспергируется и имеет высокую окрашивающую способность, высокую светостойкость, устойчив к миграции. Использование пигмента ограничено лишь сравнительно низкой термостойкостью: он кратковременно (в течение 1 мин) способен выдерживать температуру 218 °С без видимых изменений цвета. Поэтому он преимущественно используется в гибких полимерах (ПВХ, ПЭНП), перерабатываемых при низких температурах и в пластизолах<sup>2</sup>, предназначенных для использования в помещениях и имеющих необычайно яркий красный светостойкий цвет. Для придания дополнительной светостойкости литол рубиновый часто смешивают с белыми пигментами, такими как диоксид титана или оксид цинка.

**ГНК красные** (ГНК кальция красный, пигмент красный 52:1, № 15860:1; ГНК марганца красный, пигмент красный 52:2, № 15860:2). Получаемые путем взаимодействия 3-гидрокси-2-нафталиновой кислоты (ГНК) с диазотированной 1-амино-4-хлоро-3-метил-бензол сульфоновой кислотой, эти красные пигменты стали промышленно производиться с 1910 г. Обладая исключительной яркостью и чистотой цвета, пигмент на основе соли марганца имеет глубокий синеватый оттенок и обладает лучшей светостойкостью по сравнению с солью кальция. Оба пигмента обладают высокой механической твердостью, плохо диспергируются и по этой причине редко используются в производстве полимеров. Для улучшения диспергирования пигментов используют шаровые мельницы с циркониевыми шарами.

**Пигмент скарлет** (соль бария, пигмент красный 60:1, № 16105:1). Впервые полученный в 1902 г., этот пигмент остается одним из немногих, до сих пор промышленно производимых без существенных модификаций. Пигмент получают путем взаимодействия морданта<sup>3</sup> красного (соль бария) с гидратом алюминия. Антралиновая кислота (2-аминобензойная кислота) диазотируется в водной соляной кислоте<sup>4</sup> и затем вступает в реакцию со щелочным раствором 2-нафтол-3,6-дисульфоновой кислоты с образованием ярко-красного красителя, известного как мордант красный 9, который затем осаждается под действием хлорида натрия и образует конечный продукт с гидратом алюминия путем соосаждения хлоридом бария в среде с контролируемой кислотностью.

Пигмент имеет чистый цвет с синеватым оттенком и обладает достаточной светостойкостью. Выдерживает кратковременно (в процессе переработки) температуру до 260 °С. Используется для окрашивания резин, а также виниловых полимеров

<sup>1</sup> В полиграфии используют следствие закона субтрактивного (механического) смешения, согласно которому все многообразие цветового восприятия можно достичь, используя путем последовательного наложения (лессировки) три цвета: фуксиновый, желтый и голубой. Поскольку ахроматические (серый и черный) цвета получаются при этом малонасыщенными, в полиграфии, наряду с тремя основными, используют черную краску. — *Примеч. перев.*

<sup>2</sup> Поливинилхлоридная паста. — *Примеч. науч. ред.*

<sup>3</sup> Мордант — вещество, усиливающее связывание краски с определённой структурой при гистохимическом или цитологическом анализе. — *Примеч. перев.*

<sup>4</sup> Имеется в виду раствор нитрита натрия в соляной кислоте. — *Примеч. перев.*

и производных целлюлозы. В пластицированном ПВХ имеет меньшую склонность к миграции, чем перманентный красный 2В.

**Лак красный С** (соль бария, пигмент красный 53:1, № 15585:1). Впервые полученный в 1902 г., пигмент лак красный С имеет красный цвет с желтоватым оттенком. Его натриевую соль получают путем диазотирования 2-амино-5-хлор-партолуолсульфоновой кислоты с последующей реакцией полученного диазо-продукта с  $\beta$ -нафтолом в среде с контролируемой кислотностью и температурой. Нерастворимая соль бария, соответствующая пигменту красному 53:1, образуется путем замещения катиона натрия на катион бария при повышенной температуре.

Основная область использования этого пигмента — производство печатных красок, где лак красный С известен как «теплый красный» благодаря наличию желтоватого оттенка. В области производства полимеров лак красный С известен как экономичный красный азо-пигмент, используемый для окрашивания ПЭНП и полиуретана, в которых пигмент проявляет сравнительно низкую стойкость. Умеренная светостойкость и низкая атмосферостойкость в сочетании с низкой термостойкостью, не превышающей 240 °С, ограничивают использование этого пигмента.

### Не содержащие металл азо-пигменты красные

Как следует из названия, не содержащие металл азо-пигменты красные не содержат ионов металлов и поэтому более устойчивы к гидролизу в кислых и щелочных средах по сравнению с металлсодержащими азо-пигментами красными, описанными выше.

**Пиразолон красный** (пигмент красный 38, № 21120). Строение этого пигмента типично для не содержащих металл азо-пигментов красных. Пигмент получают в жидкой фазе путем тетразотирования 3,3'-дихлорбензидина и последующей реакцией полученной тетразониевой соли с фенил-карбэтоксипиразолоном в среде с контролируемой кислотностью.

Пиразолон красный — мягкий, легко диспергируемый материал. Пигмент экономичен в использовании, обладает умеренной свето- и термостойкостью и устойчивостью к миграции в сочетании с высокой окрашивающей способностью. В области производства полимеров находит применение при окрашивании резин и виниловых полимеров, имеющих низкие температуры переработки. При малых концентрациях пигмент обладает низкой светостойкостью и, кроме того, низкой термостойкостью, что не позволяет использовать его в большинстве термопластов.

**Нафтолы красные.** Нафтолы красные определяются с точки зрения химии как моноазо-соединения 2-гидрокси-нафталиновых кислот N-ариламидов, не содержащих солеобразующих групп. Их свойства зависят от особенностей строения пигмента, а также от способов их получения. Как правило, эти пигменты обладают хорошей окрашивающей способностью в сочетании с умеренной термо- и светостойкостью и устойчивостью к растворителям. На рис. 8.2 приведена общая формула нафтоловых красных пигментов, имеющихся в настоящее время на рынке пигментов. Нафтоловые пигменты красные обладают исключительной стойкостью к кислотам, щелочам и детергентам. Качество цвета каждого из них можно характеризовать

как умеренное, в промежутке между высококачественным пиразолом и низкокачественным хинакридоном, что соответствует их стоимости. Впервые были получены в 1880 г. в результате попытки синтеза нерастворимых красителей для хлопчатобумажных нитей.

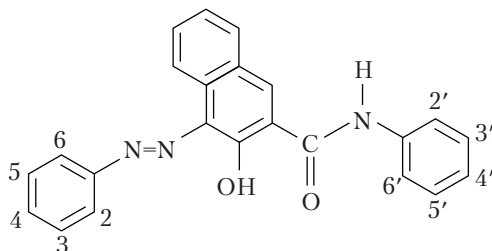


Рис. 8.2. Общая химическая формула нафтоловых пигментов

Лишь нафтолы красные, содержащие амидные группы в молекуле, демонстрируют свойства, приемлемые для их использования в области производства полимеров. Большинство нафтолов красных имеют тенденцию к миграции в присутствии пластификаторов, применяемых обычно при производстве ПВХ, за исключением пигмента красного 187. Даже в количестве 0,01% пигмент красный 170 склонен к миграции, особенно при наличии пластицирующих систем. Нафтолы красные не могут быть рекомендованы к использованию в полипропилене, так как температура его переработки 274 °С. Для полиэтилена, имеющего более низкую температуру переработки, предпочтительнее использовать пигменты оранжевый 38 и красный 187. При использовании в больших количествах пигмент красный 187 имеет светостойкость на уровне 6-7 баллов по «синей шерстяной шкале». Хотя пигмент красный 170 используется для окрашивания некоторых типов полипропиленовых волокон, при больших концентрациях он склонен к миграции. Пигменты красные 170 и 187 используются для окрашивания полипропиленовых волокон в массе; при этом пигменты вводятся в расплав до начала вытяжки волокон из фильеры.

Пигмент оранжевый 38, № 12367 — пигмент ярко-красного цвета с интенсивным желтоватым оттенком, обладает хорошей устойчивостью к растворителям.

Пигмент красный 170, № 12475 — широко используемый пигмент умеренного красного цвета, умеренной стоимости, имеется на рынке пигментов в двух модификациях: прозрачный с легким желтоватым оттенком и непрозрачный с более низкой окрашивающей способностью.

Пигмент красный 187, № 12486 — прозрачный пигмент с отличной светостойкостью, умеренной долговечностью и хорошей устойчивостью к растворителям.

## Высококачественные красные пигменты

Эти пигменты удовлетворяют требованиям экологии и могут эксплуатироваться в климатических условиях Флориды и Аризоны от двух до пяти лет. Они подразделяются на 4 класса: хинакридоны красные и фиолетовые, кубовые красители крас-

ные (например, перилены), бензимидазолы красные и диазо-конденсированные пигменты красные.

**Хинакридоны красные.** Пигменты содержат конденсированные гетероциклические (азотсодержащие) кольца. На рис. 8.3 в качестве примера приведена формула химическая трансизомера линейного хинакридона (пигмент фиолетовый 19). Введение различных ауксохромных групп, таких как метиловой ( $-\text{CH}_3$ ) и хлора ( $\text{Cl}-$ ) в положениях 2 и 0, приводит к образованию пигмента красного 122 и пигмента красного 202, имеющих фуксиновый цвет. Теоретическое объяснение исключительной долговечности этих пигментов заключается в том, что между карбонилем ( $\text{C}=\text{O}$ ) и имином ( $=\text{N}-\text{H}$ ) возникают межмолекулярные водородные связи.

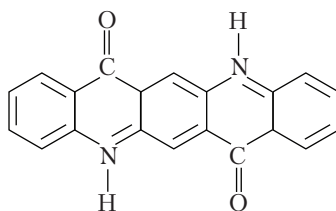


Рис. 8.3. Химическая формула хинакридона (пигмент фиолетовый 19)

Рассмотренные пигменты сочетают отличные окрашивающие свойства с исключительной долговечностью, устойчивостью к растворителям, свето-, термо- и хемостойкостью. В табл. 8.1 перечислены промышленно выпускаемые хинакридоны.

Таблица 8.1. Хинакридоновые пигменты

Название пигмента	Цвет	Химическое название
Пигмент оранжевый 49	Золотой	Хинакридона хинон
Пигмент красный 122	Фуксиновый	2,9-диметилхинакридон
Пигмент красный 202	Фуксиновый	2,9-дихлорохинакридон
Пигмент красный 206	Коричневый	Твердый раствор
Пигмент красный 207	Алый (скарлет)	4,11-дихлорохинакридон
Пигмент красный 209	Красно-желтый	3,10-дихлорохинакридон
Пигмент фиолетовый 19	Красно-желтый, фиолетово-синий	линейный транс-
Пигмент фиолетовый 42	коричневый	хинакридон
		Твердый раствор

Хинакридоновые пигменты производятся либо конденсацией 2,5-диариламино-терефталевой кислоты, либо окислением дигидрохинакридонов в соответствующих условиях с получением пигментов в виде коллоидных растворов. Например, в первом процессе использование 2,5-дианилинотерефталевой кислоты приводит

к образованию линейного трансхинакридона (пигмент фиолетовый 19), в котором вода выделяется в качестве побочного продукта. Замена анилина приводит к образованию диариламинотерефталиевой кислоты, являющейся основой для получения таких пигментов, как, например, пигмент красный 122, в котором на стадии конденсации используется дитолуидинотерефталиевая кислота.

Линейный трансхинакридон (пигмент фиолетовый 19) может быть использован для получения красных или фиолетовых кристаллов. Хотя они обладают высокой твердостью и плохо диспергируются в полимерных материалах, все же они широко используются в производстве гибких и жестких ПВХ, ПЭНП, ПЭВП и ПС в силу их исключительной стойкости и окрашивающей способности. Пигмент фиолетовый 19 широко используется в автомобильной промышленности, где он известен как «автомобильный пигмент». Другие промышленно производимые хинакридоны также имеют высокую твердость, но, тем не менее, широко используются для окрашивания полимеров, например, 2,9-дихлорхинакридон (пигмент красный 202) и 2,9-диметилхинакридон (пигмент красный 122). Перед введением в полимер необходимо их дополнительное измельчение.

**Кубовые красные.** Кубовые красные пигменты на основе антрахинонов включают антрахинон красный (пигмент красный 177), перидон красный (пигмент красный 194), бромированный пирантрон красный (пигмент красный 216) и пирантрон красный (пигмент красный 226), химическое строение которых приведено на рис. 8.4. Термин «кубовые пигменты» свидетельствует о том, что данный класс пигментов относится к кубовым красителям, первоначально использовавшимся для окраски хлопчатобумажных нитей. Лишь их высокая стоимость (в 1999 г. \$ 45–50 за один фунт) сдерживает широкое применение этих пигментов для окрашивания полимеров. Все промышленно производимые кубовые красные пигменты обладают хорошей термо-, атмосферо- и светостойкостью, устойчивы к действию кислот и щелочей и поэтому могут эксплуатироваться на открытом воздухе. Некоторые кубовые пигменты используются для окрашивания термопластов, другие — для окрашивания волокон (полиэфир, полипропилен) в расплаве, то есть там, где стоимость пигментов не препятствует их использованию. Тенденция некоторых кубовых пигментов к миграции в мягком ПВХ и полиолефинах требует предварительной проверки перед их промышленным использованием.

**Дибромантрон красный** (пигмент красный 168, № 59300). Ярко-красный с желтоватым оттенком пигмент, обладает отличной стойкостью к внешним воздействиям, не проявляет тенденции к миграции при продолжительном атмосферном воздействии при любой концентрации. Тем не менее в гибком ПВХ и полиолефинах проявляет склонность к миграции и по этой причине не рекомендуется к использованию в этих полимерах.

**Антрахинон красный** (пигмент красный 177, № 65300). Умеренно ярко-красный пигмент с отличной стойкостью к внешним воздействиям. Идеально подходит для окрашивания термопластов, где оправдана его высокая стоимость.

**Бромированный пирантрон красный** (пигмент красный 216, № 59710). Красный с желтоватым оттенком высококачественный пигмент с отличной устойчивостью к внешним факторам, в частности, продолжительному световому воздействию

в атмосферных условиях. Аналогично предыдущим пигментам, используется в полимерах, когда высокая стоимость пигментов оправдана высоким качеством.

**Перилены красные.** Эти пигменты можно отнести к кубовым, в том числе и потому, что они были специально разработаны для рынка пигментов, а не для рынка красителей. Общая формула химического строения периленов приведена на рис. 8.5, из которой видно, что в их основе лежит N,N'-замещенный перилен-3,4,9,10-тетракарбоксил диимид. Перилены получают из бисимид перилентеракарбоновой кислоты или ее ангидрида, то есть пигмента красного 224. Синтез начинается с окисления аценафтена до 1,8-нафталинового ангидрида с его последующим превращением в нафталимид под действием аммония. Затем нафталимид конденсируется в щелочной среде, приводя к образованию диимида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты. Пигмент фиолетовый 29 получают непосредственно из диимида, в то время как пигмент красный 179 получают метилированием диимида. Диимид можно также гидролизовать с образованием диангидрида, который затем конденсируется под действием ароматических или алифатических аминов, приводя к получению, например, пигмента красного 178.

Перилены обычно имеют широкую гамму оттенков: от желтоватого до синеватого или коричневатого. Они обладают отличной термо-, свето- и атмосферостойкостью и высокой окрашивающей способностью. Могут быть использованы для окрашивания большинства полимеров, в том числе ПВХ, ПЭНД, ПЭВД и ПП.

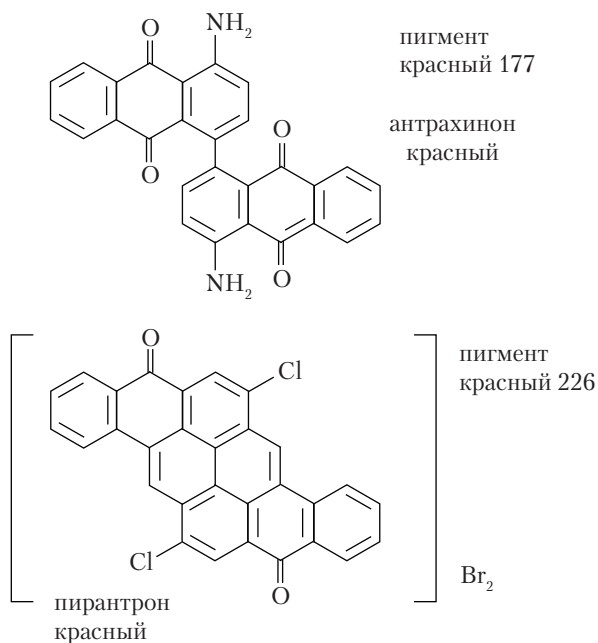


Рис. 8.4. Химическое строение красных кубовых пигментов

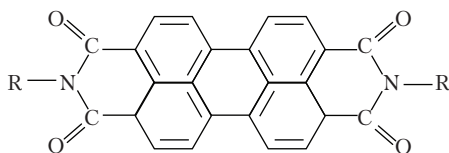


Рис. 8.5. Общее химическое строение периленов красных (R — метиловая группа для пигмента красного 179).

**Пигменты на основе бензимидазолона, красные.** Это семейство красных пигментов включает такие колоранты как пигменты красные 171, 175, 176, 185 и 208. Красные пигменты на основе бензимидазолона и азо-пигменты красные, содержащие бензимидазолон, также относятся к этому семейству. Каждый из этих пигментов содержит молекулу нафтола АС, химическое строение которого приведено на рис. 8.6. Именно она вносит наибольший вклад в высокий молекулярный вес пигмента и влияет на его стойкость. Все пигменты получают путем диазотирования описанными выше реакциями.

Бензимидазолон красные используются для окрашивания всех типов полимеров вследствие их исключительно высокой термо- и светостойкости при любых концентрациях и хорошей атмосферостойкости. Пигмент красный 175 высоко прозрачен и имеет хорошую светостойкость; пигмент красный 171 также прозрачен, имеет коричневатый оттенок. Пигменты красные 176, 185 и 208 используются при производстве высококачественных печатных красок, но не используются для окрашивания полимеров и волокон.

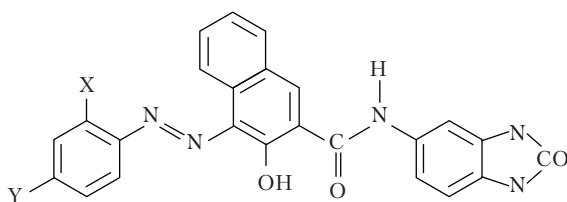


Рис. 8.6. Химическая формула бензимидазолонов красных (для пигмента красного 171: R — метокси-группа, Y — нитрогруппа; для пигмента красного 175: X — ацетил, Y — H).

**Диазоконденсированные красные пигменты.** Промышленное производство этих пигментов началось в Европе с 1957 г., а в США — с 1960 г. Исключительно высокая стойкость к внешним воздействиям является причиной их широкого использования. На рис. 8.7 приведены две типичные химические формулы диазоконденсированных красных пигментов и общая химическая формула этого класса пигментов. Пигмент красный 144 получают путем диазотирования 2,5-дихлоранилина с последующей реакцией с 3-гидрокси-2-нафтоловой кислотой. Полученный продукт обрабатывают соляной кислотой и конденсируют с хлор-пара-фенилендиамином. В промыш-

ленности синтезируют из моноазокарбоновой кислоты, получаемой путем диазотирования и взаимодействия ароматического амина с 2,3-гидроксинафталиновой кислотой. Диазоконденсированные продукты получают путем реакции хлорида моноазокарбоновой кислоты с ароматическим диамином. Для иллюстрации размера молекулы и химического строения пигментов этого класса на рис. 8.7 и 8.8 приведена химическая формула пигмента красного 214, ярко-красного диазоконденсированного пигмента с желтоватым оттенком, имеющего отличную стойкость к внешним факторам.

Этот класс пигментов находит использование при окрашивании ПВХ и полиолефинов вследствие устойчивости к миграции и высокой термостойкости. Малый размер частиц пигмента красного 144 является причиной его использования для окрашивания синтетических волокон. Недавно диазоконденсированные красные пигменты нашли новое использование в полимерной промышленности, заменяя кадмий содержащие (т. е. содержащие тяжелые металлы) неорганические красные пигменты.

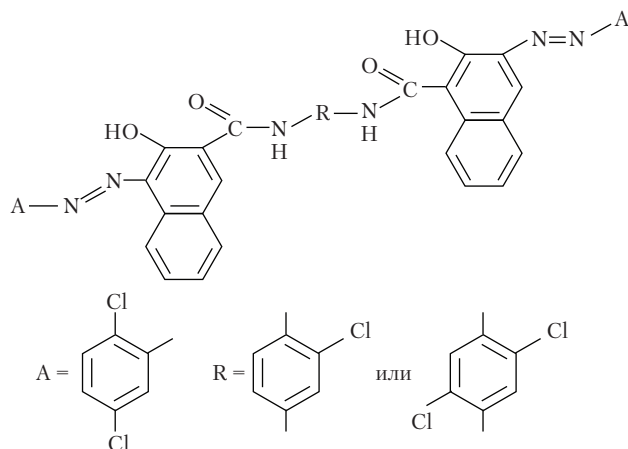


Рис. 8.7. Химическая формула азо-конденсированных пигментов красных

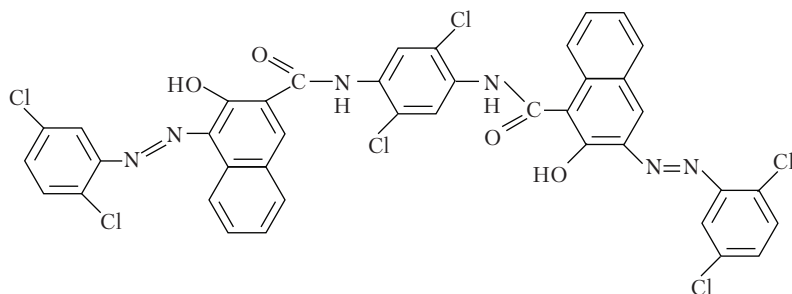


Рис. 8.8. Химическая формула диазоконденсированного пигмента красного 214



## 8.4.2. Органические синие пигменты

### Фталоцианин меди синий

В настоящее время на рынке пигментов наиболее важным и наиболее распространенным синим пигментом универсального назначения является фталоцианин меди синий (пигмент синий 15), химическое строение которого приведено на рис. 8.9. Впервые описанный в 1928 г. химиками, работающими в компании *Scottish Dye Works* (в настоящее время — часть компании *ICI Americas, Inc.*), пигмент приобрел все большую популярность, пока не стал наиболее известным синим колорантом. Он стал единственным производным металлом, имеющим коммерческое значение, поскольку производные других металлов, как оказалось, обладают худшими цветовыми характеристиками и меньшей устойчивостью к внешним воздействиям. Не содержащий металл пигмент синий 16 имеет синий цвет с зеленоватым оттенком, обладает низкой термо- и хемостойкостью, что, в сочетании со стоимостью, почти в три раза превышающей стоимость медь содержащего комплекса, привело к его использованию лишь в исключительных случаях.

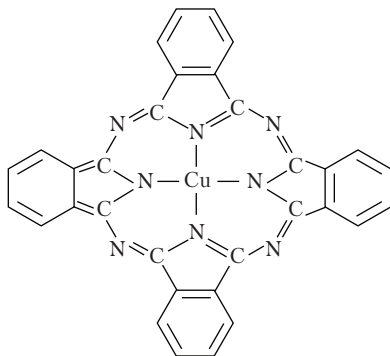


Рис. 8.9. Химическая формула фталоцианина меди синего, пигмент синий 15

Фталоцианин меди — ярко-синий пигмент, имеющий чистый цвет, хорошую окрашивающую способность, отличную стойкость к внешним факторам, экономичен в использовании. Недостаток этого пигмента — его склонность к превращению в кристаллическую непигментарную форму при использовании в сильных растворителях, если кристаллы пигмента не стабилизированы. Еще один недостаток — явление поверхностного бронзирования при высокой концентрации пигмента в полимере.

Фталоцианин меди дает отличные результаты при окрашивании полимеров, однако технологи должны помнить о значительной вариации свойств  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллических модификаций, имеющих промышленное значение. При окрашивании полимеров этим пигментом могут возникнуть две проблемы: 1) усадка и коробление при высокоскоростном литье под давлением и 2) степень реакционной способности, что видно по взаимодействию пигмента с окисляющими и восстанавливающими агентами.

Как уже отмечалось, фталоцианин меди на рынке пигментов представлен двумя модификациями:  $\alpha$  и  $\beta$ . Другие кристаллические модификации, например,  $\epsilon$ -форма (пигмент синий 15:6), выпускаются в ограниченном количестве.  $\alpha$ -Модификация представлена пигментами синими 15:1 и 15:2, имеющими чистый ярко-синий цвет с красноватым оттенком.  $\beta$ -Модификация представлена пигментами синими 15:3 и 15:4, имеющими чистый синий цвет с зеленоватым оттенком.  $\beta$ -Форма более устойчива, в отличие от  $\alpha$ -формы, имеющей тенденцию к превращению в более стабильную  $\beta$ -модификацию. По этой причине использование  $\alpha$ -формы требует ее специальной обработки в целях предотвращения кристаллизации и флокуляции.

Фталоцианин меди дает отличные результаты при окрашивании большинства полимеров, хотя, в зависимости от используемой кристаллической модификации, результаты окрашивания могут отличаться. Этот факт следует иметь в виду технологом. Использование нестабилизированных марок пигмента в полимерах при высоких температурах переработки может вызвать появление зеленоватого оттенка и ослабление окрашивающей способности вследствие кристаллизации.

Пигмент синий 15, № 74160, является  $\alpha$ -модификацией фталоцианина меди синего, имеет красноватый оттенок и меньшую стойкость к внешним воздействиям, чем  $\beta$ -модификация. Используется наиболее часто в резинах и гибком ПВХ. Пигмент следует применять для окрашивания с осторожностью, поскольку он имеет низкую термостойкость, а при температуре выше 218 °C превращается в более устойчивую  $\beta$ -форму, приобретая зеленоватый оттенок.

Пигмент синий 15:1 является модифицированной формой  $\alpha$ -кристаллов, также имеющих красноватый оттенок, однако модификаторы препятствуют его превращению в  $\beta$ -форму. Большинство молекул пигмента хлорировано в пропорции одна молекула хлора на одну молекулу фталоцианина меди. В таком виде пигмент имеет номер 74250. Обработка поверхности молекул может привести к снижению растворимости пигмента и, следовательно, приданию структуре стабильности. Этот пигмент является наиболее востребованным фталоцианином синим в области производства полимеров вследствие его высокой окрашивающей способности, исключительно высокой термостойкости и чистому синему цвету с красноватым оттенком. Пигмент выдерживает температуру переработки 260 °C при использовании стабилизирующих добавок, имеющихся на рынке добавок.

Пигмент синий 15:2 известен как некристаллизующийся и нефлокулирующий синий пигмент с красноватым оттенком. Он является  $\alpha$ -кристаллической формой, которая стабилизирована специальными агентами для предотвращения флокуляции и кристаллизации. Эти агенты вводятся в процессе производства или смешения и, как правило, являются производными фталоцианина меди, который придает устойчивость кристаллам за счет стерических препятствий. Наличие этого агента не является обязательным при переработке полимеров, за исключением процесса отливки пленок с использованием растворителя.

Пигмент синий 15:3 является наиболее устойчивой кристаллической  $\beta$ -формой фталоцианина меди с зеленоватым оттенком. Пигмент высоко ценится в области переработки полимеров. Он демонстрирует отличную светостойкость и термостой-

кость в пределах от 232 до 288 °С в зависимости от концентрации. Для максимальной реализации цвета пигмента в полимере, многие коммерческие марки пигмента синего 15:3 содержат небольшое количество  $\alpha$ -кристаллов, повышающих его термостойкость. Пигмент, содержащий исключительно  $\beta$ -форму кристаллов, имеет более тусклую и слабую окраску по сравнению с пигментом, содержащим небольшое количество  $\alpha$ -кристаллов.

Пигмент синий 15:4 представляет собой кристаллы  $\beta$ -формы, модифицированные производными фталоцианина для предотвращения флокуляции. Поэтому он может быть использован для окрашивания систем, содержащих сильные растворители и (или) подвергаемых воздействию высоких температур. Некоторые марки пигмента синего 15:4 способны выдерживать температуру переработки от 288 до 316 °С.

Известны также специальные, более дорогие, модификации пигмента синего 15, такие как пигмент синий 15:5 ( $\gamma$ -кристаллы, имеющие красноватый оттенок) и пигмент синий 15:6 ( $\epsilon$ -кристаллы с интенсивным красноватым оттенком).

Производство фталоцианина меди включает две стадии. На первой стадии исходное сырье отделяется от примесей и затем кондиционируется с использованием различных методов для реализации цвета пигмента. Переработка исходного сырья происходит при высоких температурах, иногда при повышенном давлении и, как правило, в присутствии органических растворителей, где и происходит его конденсация. Производные фталиевой кислоты конденсируются с производными азота (например, мочевиной) и соли меди (например, хлорида меди) в присутствии металлического катализатора (например, молибдена или ванадия). Неочищенный фталоцианин меди имеет средний размер частиц 15–25 мкм, площадь поверхности  $< 3 \text{ м}^2/\text{г}$ , чистоту  $> 92\%$  и слабую окраску.

Вторая стадия производства пигмента включает следующие процессы.

*Измельчение соли.* Полу пигмент измельчается в шаровой мельнице или двухлопастном миксере в присутствии избытка хлорида натрия и органического растворителя (например, диэтилгликоля или ксилола) для придания зеленоватого оттенка  $\beta$ -форме фталоцианина меди синего.

*Измельчение соли, очищенной от растворителя.* Полу пигмент измельчается в шаровой мельнице или двухлопастном миксере в присутствии избытка хлорида натрия и в отсутствие органического растворителя для придания красноватого оттенка  $\alpha$ -форме фталоцианина меди синего.

*Обработка кислотой (пастирование).* Полу пигмент растворяется в избытке серной кислоты и затем осаждается в контролируемых условиях путем помещения полученного раствора в ледяную баню для придания красноватого оттенка  $\alpha$ -форме фталоцианина меди синего.

*Набухание в кислоте.* Полу пигмент подвергается воздействию меньшего объема менее концентрированной серной кислоты, путем помещения полученного раствора в ледяную баню для придания красноватого оттенка  $\alpha$ -форме фталоцианина меди синего.

## Другие синие пигменты

**Индантрон синий** (пигмент синий 60, № 69800). Принадлежащий к классу пигментов, известных как кубовые красители, индантрон синий имеет интенсивный красноватый оттенок. Является небронзирующим пигментом с исключительно высокой светостойкостью. Однако сравнительно низкая термостойкость (232 °C) в сочетании с высокой стоимостью ограничивает использование пигмента синего 60 в полимерах.

**Карбозол фиолетовый** (пигмент фиолетовый 23, № 51319). Молекулы этого пигмента имеют сложное гетероциклическое строение, обеспечивающее синюю окраску с интенсивным красноватым оттенком. Пигмент обладает отличной стойкостью к внешним факторам. Однако высокая стоимость и твердость ограничивают его использование в полимерах. Пигмент применяют в очень малых количествах для осветления белого цвета, т. е. придания ему синеватых тонов. Его использование при окрашивании полимеров также ограничено высокой стоимостью и сравнительно низкой стойкостью к агрессивным пластификаторам.

**Не содержащий металл фталоцианин меди синий** (пигмент синий 16, № 74100). Этот синий пигмент с зеленоватым оттенком, более интенсивным, чем у пигмента синего 15:3, имеет крайне ограниченное использование в полимерной промышленности. Главным образом пигмент используется в процессе литья под давлением; полученные изделия могут иметь усадку и коробление. Полупигмент производится из фталонитрила, а затем пастуруется кислотой. Термостойкость пигмента варьирует от 246 до 260 °C.

## 8.4.3. Органические желтые пигменты

### Моноарилиды желтые

Моноарилиды желтые являются азо-пигментами, производство которых основано на диазотировании и последующих реакциях, аналогичных производству азо-пигментов красных. Химическое строение основных моноарилидов желтых представлено на рис. 8.10. Эти желтые пигменты используются, главным образом, в декоративных и архитектурных красках. Вследствие их растворимости в пластицирующих системах и тенденции к миграции на поверхность большинства полимеров, моноарилиды желтые редко используются в полимерной промышленности. Исключением, пожалуй, является пигмент желтый 97, № 11767, который иногда используют для окрашивания ПВХ, АБС, полиолефинов и полистирола. Пигмент желтый 97 является моноарилидным желтым пигментом, получаемым путем взаимодействия диазо-4-амино-2,5-диметоксибензол сульфанилида с 4-хлор-2,5-диметоксиацетоацетанилидом. Пигмент имеет более высокую стойкость к миграции и светостойкость, особенно в небольших количествах, по сравнению с более широко распространенными моноарилидами желтыми, находящими применение, главным образом, в покрытиях.

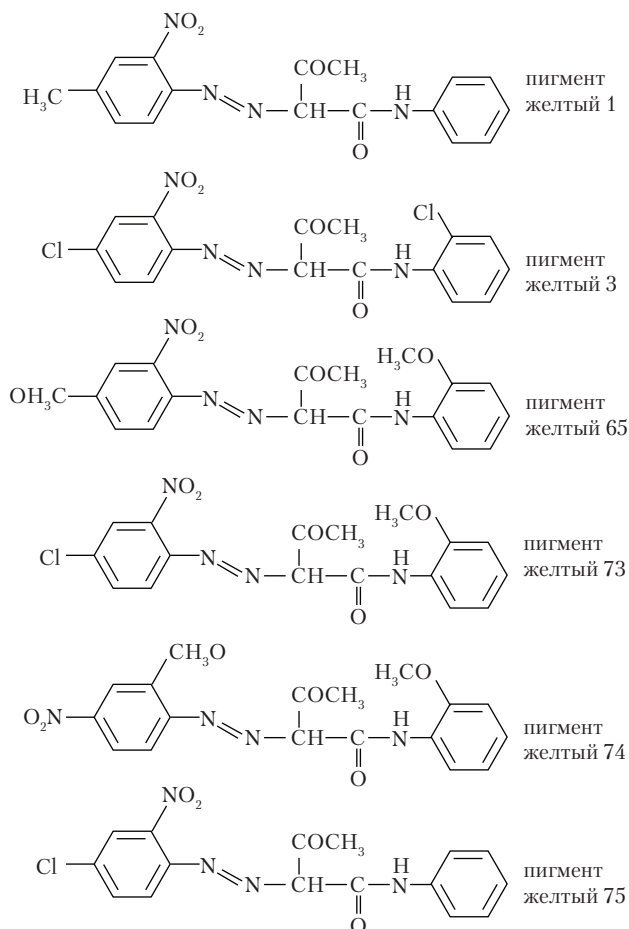


Рис. 8.10. Химическое строение моноариллидов желтых

### Металлсодержащие азо-пигменты желтые (пигмент желтый 62, № 13940, соль кальция)

Пигмент желтый 62 является типичным металлсодержащим желтым азо-пигментом, используемым для окрашивания резин, ПЭВП, ПВХ и волокон ПП. Пигмент получают диазотированием с последующим взаимодействием 4-амино-3-нитробензолсульфоновой кислоты с ацетоацет-о-толуидидом (ААОТ) и дальнейшей конверсией соли натрия в соль кальция. Использование этого пигмента в полимерной промышленности возросло за последние несколько лет в результате замены диариллидов желтых, проявляющих тенденцию к вытеканию вследствие термодеструкции. Пигмент имеет зеленоватый оттенок, высоко экономичен, умеренно стоек к свету, кислотам и щелочам. Его термостойкость составляет 246 °С при содержании пигмента 0,1%, диоксида титана — 1,9% и времени 5 мин.

## Диарилиды желтые

Химическое строение промышленно используемых органических желтых пигментов приведено на рис. 8.11. В основе их химического строения лежит цепь 3,3'-дихлорбензидина с различными заместителями, определяющими оттенок и свойства пигмента. Табл. 8.2 дает представление о свойствах основных представителей диарилиденов желтых, имеющих промышленное значение. Диарилены желтые имеют низкую стоимость, приемлемую термостойкость и умеренную хемотройкость. Главным образом пигменты используются в производстве печатных красок. Они приблизительно в два раза устойчивее моноарилитов желтых, имеют большую стойкость к миграции и лучшую термостойкость. Тем не менее ни один из диариленов желтых не обладает атмосферостойкостью, позволяющей использовать их на открытом воздухе. Имеется крайне ограниченное число глухенных пигментов, полученных путем обработки, снижающей площадь поверхности частиц пигмента. Такие марки пигментов обнаруживают улучшенную светостойкость по сравнению с необработанными пигментами. Последние исследования обнаружили тенденцию диарилитных пигментов к инициированию разложения в процессах переработки некоторых полимеров при температурах, превышающих 200°C. Вследствие этой тенденции диарилиты должны быть тщательно проверены в реальных условиях переработки перед их крупномасштабным промышленным использованием.

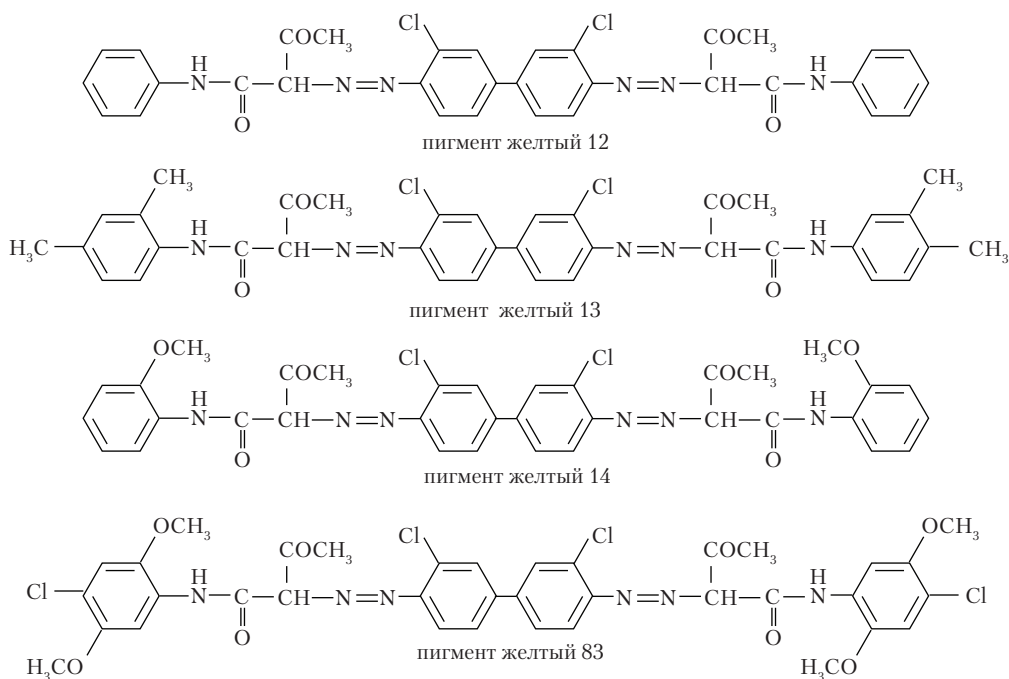


Рис. 8.11. Химическое строение диарилитов желтых

**Таблица 8.2. Свойства диарилидов желтых, используемых в полимерной промышленности**

Наименование пигмента	Свойства
Пигмент желтый 12	Низкая светостойкость и устойчивость к миграции; редко используется в полимерах
Пигмент желтый 13	Имеет более красный оттенок по сравнению с пигментом желтым 12, имеет лучшую термостойкость и устойчивость к растворителям; используется в полиолефинах и ПВХ
Пигмент желтый 14	Имеет зеленоватый оттенок, низкая светостойкость ограничивает применение; используется в полиолефинах и ПВХ
Пигмент желтый 16	Имеет яркий зеленоватый оттенок, обладает улучшенной термостойкостью и устойчивостью к растворителям; использование в полимерах крайне ограничено
Пигмент желтый 17	Имеет интенсивный зеленоватый оттенок, обладает низкой светостойкостью, улучшенной устойчивостью к миграции, используется в полиолефинах и ПВХ
Пигмент желтый 84	Имеет интенсивный красноватый оттенок, обладает улучшенной устойчивостью к миграции, свето- и термостойкостью, выше чем у пигмента желтого 12, используется в полиолефинах и ПВХ

### Бензимидазолы желтые

Эти желтые пигменты, химическое строение которых приведено на рис. 8.12, берут свое название от 5-ацетоацетил-аминобензимидазола, входящего в состав их молекул. Они относятся к азо-пигментам с ацетоацетилариламидными ядрами. Их исключительно высокая стойкость к свету, температуре и растворителям связана с наличием бензимидазолоновых групп. Пигменты впервые описаны в 1964 г. и появились на рынке в 1969 г. Пигменты начинают широко использовать для окрашивания полимеров и волокон, для которых требуется повышенная светостойкость. В табл. 8.3 приведены важнейшие свойства пигментов этого класса, которые получают путем диазотирования первичных ароматических аминов и последующих реакций, аналогичных описанным ранее.

**Табл. 8.3. Свойства бензимидазолонов желтых**

Наименование пигмента	Свойства
Пигмент желтый 120, № 11783	Умеренный оттенок, отличная устойчивость к миграции, хорошая светостойкость и устойчивость к растворителям; термостойкость 520 °F; используется в полиолефинах и ПВХ

Окончание табл. 8.3.

Пигмент желтый 151, № 13980	Имеет зеленоватый оттенок, термостойкость 425 °F, хорошую светостойкость и устойчивость к растворителям; используется в полиолефинах и ПВХ
Пигмент желтый 154, № 11781	Имеет красноватый оттенок, отличную светостойкость, хорошую устойчивость к растворителям; термостойкость ниже, чем у пигмента желтого 151; используется в полиолефинах и ПВХ
Пигмент желтый 175, № 11784	Имеет интенсивный зеленоватый оттенок, отличную светостойкость, хорошую устойчивость к растворителям; термостойкость 375–400 °F; используется в полиолефинах и ПВХ

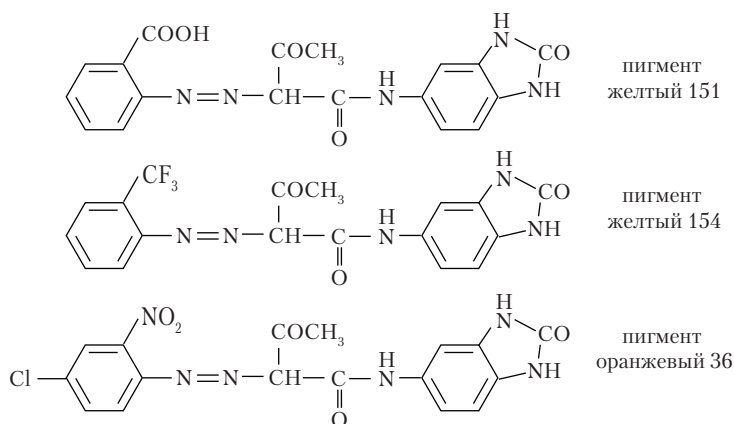
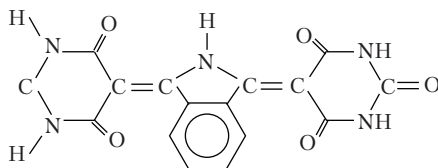


Рис. 8.12. Химическое строение бенимидазолонов, желтых и красных

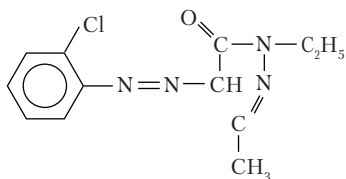
### Гетероциклические желтые пигменты

Все пигменты этой группы, как показано на рис. 8.13, содержат гетероциклические молекулы. Несмотря на очевидную сложность их строения, эти высококачественные пигменты удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым полимерной промышленностью, и вытесняют более экономичные диарилыды желтые. Изоиндолин желтый (пигмент желтый 139) и хинофталон желтый (пигмент желтый 138) являются типичными представителями этой группы пигментов, содержащих новые хромоформные группы и полученных, соответственно, в 1979 и 1974 гг. Пигменты находят применение в высококачественных полимерах и волокнах, где стоимость, в отличие от качества, не имеет большого значения. В табл. 8.4 приведены свойства гетероциклических желтых пигментов.

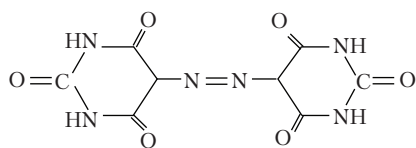




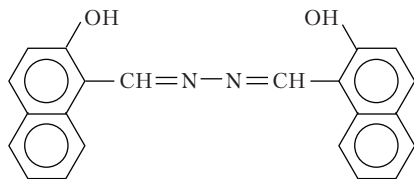
пигмент желтый 139,  
изоиндолин желтый



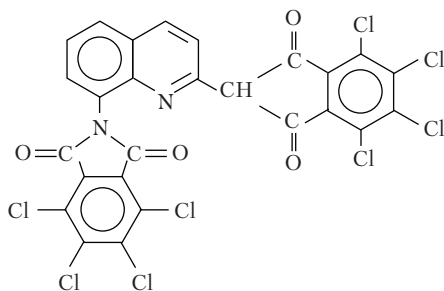
пигмент желтый 60,  
арилид желтый



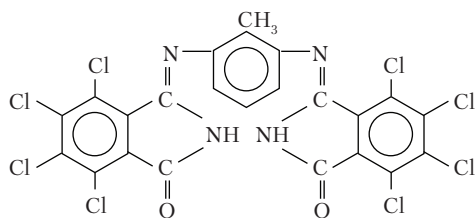
пигмент желтый 150,  
комплекс никеля желтый



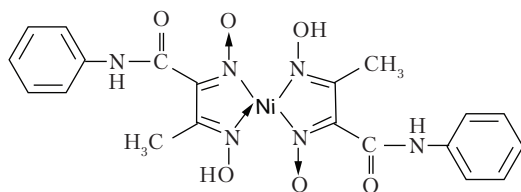
пигмент желтый 101,  
метин желтый



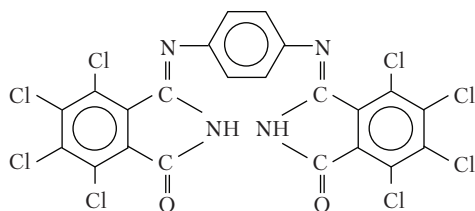
пигмент желтый 138,  
хинофталон желтый



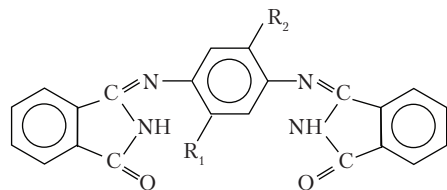
пигмент желтый 109,  
тетрахлоризоиндолинон желтый



пигмент желтый 153,  
диоксин никеля желтый



пигмент желтый 110,  
тетрахлоризоиндолинон желтый



30%  $R_1 = R_2 = \text{Cl}$       пигмент желтый 173,  
70%  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Cl}$       изоиндолон желтый

Рис. 8.13. Химическое строение гетероциклических желтых пигментов

Окончание рис. 8.13

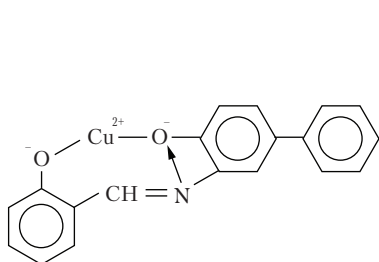
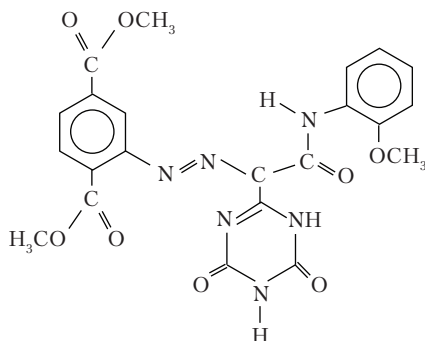
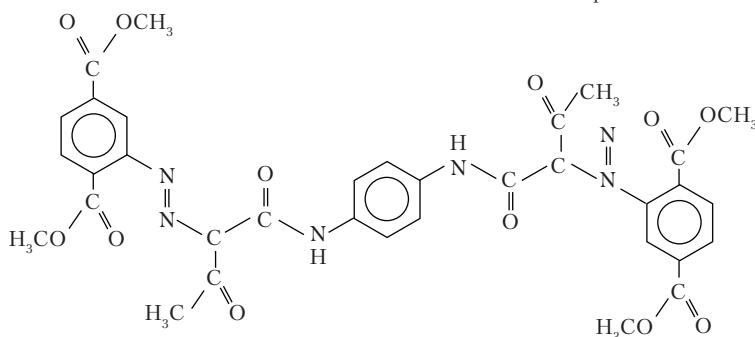
пигмент желтый 117,  
азометин желтыйпигмент желтый 182,  
триазирил желтыйпигмент желтый 155,  
азо-конденсационный пигмент желтый

Табл. 8.4. Свойства гетероциклических желтых пигментов

Название пигмента по номенклатуре CI	Химическое название пигмента	Свойства
Пигмент желтый 60	Ариlid желтый	Интенсивный красноватый оттенок; умеренная светостойкость и устойчивость к растворителям
Пигмент желтый 101	Метин желтый	Ярко-желтый пигмент; умеренная стойкость к миграции
Пигмент желтый 109	Изоиндолинон желтый	Зеленоватый оттенок; отличная стойкость
Пигмент желтый 110	Изоиндолинон желтый	Красноватый оттенок; отличная стойкость
Пигмент желтый 117	Азометин меди желтый	Зеленоватый оттенок; отличная стойкость
Пигмент желтый 129	Азометин желтый	Интенсивный зеленоватый оттенок; отлич- ная стойкость
Пигмент желтый 138	Хинофталон желтый	Зеленоватый оттенок; отличная стойкость
Пигмент желтый 139	Изоиндолин желтый	Красноватый оттенок; подобен пигменту желтому 34; отличная стойкость

Окончание табл. 8.4

Название пигмента по номенклатуре CI	Химическое название пигмента	Свойства
Пигмент желтый 150	Комплекс никеля желтый	Интенсивный зеленоватый оттенок; хорошая термо- и светостойкость
Пигмент желтый 153	Диоксазин никеля желтый	Красноватый оттенок; отличная стойкость; слабая устойчивость к кислотам
Пигмент желтый 155	Азо-конденсационный пигмент желтый	Зеленоватый оттенок; отличная стойкость; применим внутри помещений и на открытом воздухе
Пигмент желтый 173	Изоиндолон желтый	Интенсивный зеленоватый оттенок; отличная стойкость
Пигмент желтый 182	Триазинил желтый	Умеренный оттенок; отличная стойкость; применим внутри помещений и на открытом воздухе

### Диазо-конденсированные желтые пигменты

Примерами диазо-конденсированных желтых пигментов являются промышленно используемые пигмент желтый 93 и пигмент желтый 128, хотя лишь первый находит применение в полимерной промышленности. Пигменты производят оригинальным способом, вначале получая моноазокарбоновую кислоту путем взаимодействия диазо первичного ароматического амина с 2,3-гидроксинафталиновой кислотой. Гидрохлорид моноазокарбоновой кислоты затем конденсируется с соответствующим диамином посредством обеих аминогрупп, приводя к получению окрашенного вещества очень большой молекулярной массы. Для желтых пигментов этой группы молекулярная масса порядка 1000 является типичной. Для производства конденсированных азо-производных может быть использована простая вариация диазо-взаимодействия и распределение арилида в молекуле. Как правило, увеличение молекулярной массы пигмента приводит к улучшению его стойкости и интенсивности цвета. Пигменты данной группы характеризуются высоким качеством, демонстрируя отличную стойкость к свету, атмосферным воздействиям, растворителям и другим химическим агентам, а также нагреву. Технолог, использующий данные колоранты, должен сохранять баланс между стоимостью пигментов и эксплуатационными характеристиками окрашенных изделий. Особенно популярны данные пигменты при окрашивании ПВХ и полиолефинов вследствие их светостойкости. Кроме того, некоторые марки данных пигментов, имеющие малый размер частиц, используются для окрашивания синтетических волокон.

#### 8.4.4. Оранжевые пигменты

##### Оранжевые пигменты на основе азо-соединений

Эти оранжевые пигменты, как следует из рис. 8.14, значительно различаются по химическому строению. Однако все они имеют азо-хромофорную группу ( $-N=N-$ ). Кроме того, все бензимидазолы оранжевые получают с использованием 5-ацетоацетиламино-бензимидазона.

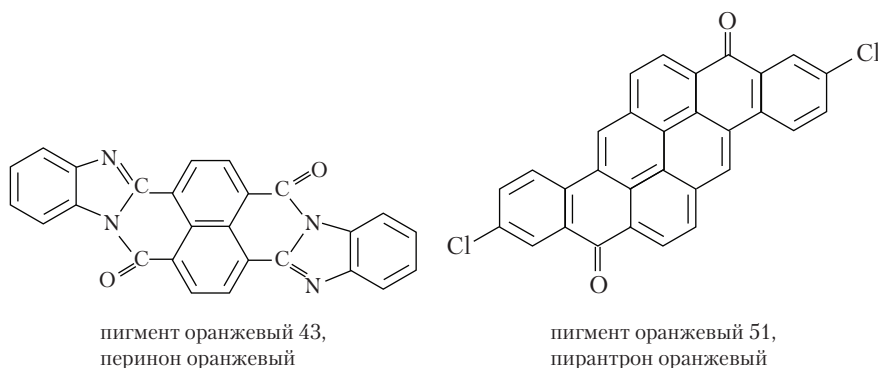


Рис. 8.14. Химическое строение гетероциклических оранжевых пигментов

**Ортонитроанилин оранжевый** (пигмент оранжевый 2, № 12060). Получают по классической технологии диазотирования, типичной для всех азо-пигментов. Данный пигмент является продуктом взаимодействия диазо-ортонитрилоагалина с  $\beta$ -нафтолом. Его главные области использования: покрытие бумаг, мелков и краска для флексографической печати. Он не используется для окрашивания полимеров, так как не обладает достаточной стойкостью к растворителям, свету и неустойчив к миграции.

**Динитроанилин оранжевый** (пигмент оранжевый 5, № 12075). Получаемый путем взаимодействия диазо-2,4-динитроаналина с  $\beta$ -нафтолом, данный пигмент демонстрирует хорошую светостойкость и умеренную устойчивость к растворителям. Пигмент оранжевый 5 используется для окрашивания резин и полимеров лишь в том случае, когда температура переработки не превышает  $149^\circ\text{C}$  и при минимальном количестве введенного пластификатора.

**Пиразолон оранжевый** (пигмент оранжевый 13, № 21110). Синтезированный путем взаимодействия тетразотированного 3,3'-дихлорбензидина с 3-метил-1-фенил-пиразол-5-оном, этот пигмент имеет ярко-оранжевый чистый цвет с желтоватым оттенком. Пигмент находит применение в полимерах в связи с его экономичностью, высокой окрашивающей способностью и приемлемой во многих случаях термостойкостью (до  $300^\circ\text{F}$ ).

**Толил оранжевый** (пигмент оранжевый 34, № 21115). Диариллидный пигмент, получаемый путем взаимодействия тетразо-3,3'-дихлорбензидина с 3-метил-1-(4'-

метилфенил)-пиразол-5-оном. Пигмент имеет ярко-оранжевый цвет с красноватым оттенком. Обладает умеренной светостойкостью, хорошей стойкостью к щелочам и слабой стойкостью к растворителям. Используется в резиновой промышленности при отсутствии растворителей при температурах переработки, не превышающих 149 °С.

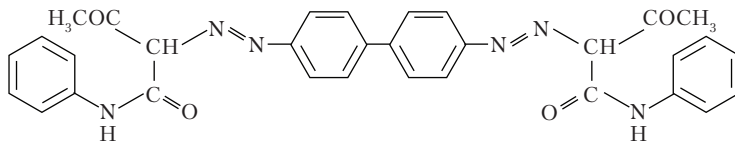
**Нафтол оранжевый** (пигмент оранжевый 38, № 12367). Получают путем взаимодействия диазо-3-амино-4-хлор-бензамида с 4'-ацетамидо-3-гидрокси-2-нафтанилидом. Пигмент имеет ярко-оранжевый цвет с красноватым оттенком. Демонстрирует отличную стойкость к щелочам и кислотам. При использовании в больших концентрациях пигмент обладает высокой светостойкостью, однако при концентрациях 0,3% в большинстве полимеров пигмент проявляет склонность к миграции. Используется для окрашивания полистирола и полипропиленовых волокон.

**Чистый (clarion) красный пигмент** (пигмент оранжевый 46, № 15602). Металлсодержащий пигмент, получаемый путем взаимодействия диазотированной 2-амино-5-хлор-4-этил бензолсульфоновой кислоты с β-нафтолом и последующей реакцией продукта с барием. Полученная соль бария, чистый красный пигмент, не рекомендуется для использования в изделиях, эксплуатирующихся в атмосферных условиях ввиду слабой светостойкости. Пигмент оранжевый 46 имеет оранжевый цвет с интенсивным желтым оттенком. Имеет термостойкость 260 °С. В полимерах используется редко. Его главная область использования — производство печатных красок.

**Бензимидазолон оранжевый** (пигмент оранжевый 36, № 11780). Получаемый путем взаимодействия диазо-4-хлор-2-нитроанилина с 5-ацетоацетиламинобензимидазолоном, этот ярко-оранжевый пигмент с сильным красноватым оттенком обладает высокой окрашивающей способностью. В виде заглушенной формы пигмент демонстрирует превосходную стойкость к температуре и растворителям. Его цвет подобен цвету молибдената свинца оранжевого (пигмент оранжевый 104). Основные области использования — производство красок и покрытий. Химическое строение пигмента приведено на рис. 8.12.

### Смешанные оранжевые пигменты

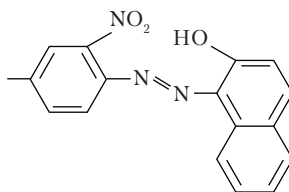
На рис. 8.15 приведено химическое строение тех оранжевых пигментов, которые попадают в разряд смешанных.



пигмент оранжевый 16,  
дианизидин оранжевый

Рис. 8.15. Химическое строение смешанных азо-пигментов оранжевых

Окончание рис. 8.15



пигмент оранжевый 5,  
DNA оранжевый

### 8.4.5. Органические зеленые пигменты

#### Фталоцианин меди зеленый

Когда возникает потребность в чистом зеленом цвете, в противовес зеленому, полученному путем смешения синего и желтого, фталоцианин зеленый оказывается весьма подходящим пигментом. Различают две его модификации: зеленый с синеватым оттенком (пигмент зеленый 7 на основе хлорированного фталоцианина меди) и зеленый с желтоватым оттенком (пигмент зеленый 36 на основе галогенированного фталоцианина меди синего).

Пигмент зеленый 7 имеет синеватый оттенок за счет введения 13–15 атомов хлора в молекулу фталоцианина меди, в то время как пигмент зеленый 36 имеет желтоватый оттенок вследствие замещения хлора в молекуле фталоцианина бромом. Химическое строение обоих пигментов приведено на рис. 8.16. Наиболее bromированный пигмент — пигмент зеленый 36 — содержит 12–13 атомов брома и имеет интенсивный желтоватый оттенок. Оба пигмента обнаруживают исключительно высокую стойкость к растворителям, температуре, свету и атмосферным воздействиям. Они могут быть эффективно использованы также при малых концентрациях, т. е. при использовании для придания оттенка.

Оба зеленых пигмента могут перерабатываться при температурах, превышающих 260 °С, с незначительными изменениями цвета, демонстрируя даже лучшую химическую и цветовую стойкость, чем фталоцианины меди синие. Как правило, bromированный пигмент зеленый 36 имеет менее интенсивную матовую окраску по сравнению с пигментом зеленым 7. В области переработки полимеров использование пигмента зеленого 36 составляет менее 5% от общего количества фталоцианинов меди зеленых.

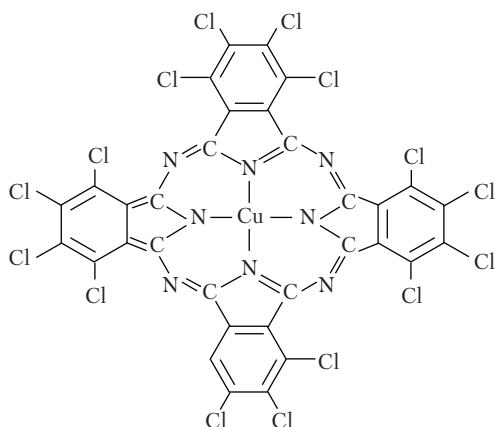
### 8.5. Дисперсия органических пигментов

В сухом виде пигменты являются смесью частиц, агрегатов и агломератов, которые необходимо увлажнить и измельчить перед тем как они будут диспергированы в вы-

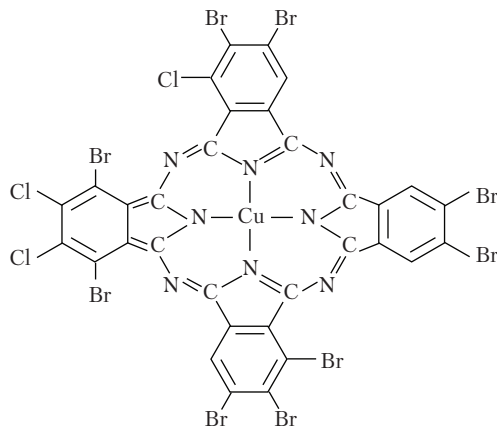
бранном полимере. Целью измельчающих устройств является снижение размера агрегатов до мельчайших частиц пигмента размером порядка 0,15–0,25 мкм.

В процессе измельчения вначале воздух выдавливался из частиц для достаточного увлажнения каждой частицы, а затем происходит разрушение агрегатов до мельчайших частиц. Однако слишком сильное измельчение пигмента также нежелательно. Усилия, необходимые для увлажнения, разъединения и измельчения, определяются диспергируемостью пигмента, которая зависит от типа пигмента и полимерной системы.

Стадия увлажнения или дисаэрации является физическим процессом, поскольку требует перемещения воздуха, связанного с поверхностью каждой частицы пигмента. Измельчение требует больших затрат энергии. Известны различные типы диспергаторов или мельниц, требующих различных затрат энергии для получения оптимального измельчения пигментов. Описание оборудования, такого как смесители с сигмаобразным ножом, одно- и двухшнековые экструдеры, двухвалковые вальцы и резиносмеситель (смеситель Бенбери) можно найти в литературе, описывающей процесс введения колорантов в полимерные системы. Все перечисленные устройства являются высоко энергоемким оборудованием, различающимся методом контакта полимера с пигментом при введении колоранта в полимерную систему.



пигмент зеленый 7



пигмент зеленый 36

Рис. 8.16. Химическое строение фталоцианинов меди зеленых

## 8.6. Характеристики термостойкости

При нагревании пигмента выше температуры разложения или вблизи температуры разложения в течение длительного времени органический колорант претерпевает ряд физических и химических изменений. Самый простой случай — химическое разложение, которое можно обнаружить по потере интенсивности окраски

предмета в сочетании с потускнением и появлением пятен. Температуру разложения имеют все органические пигменты. Другой случай связан с изменением кристаллического строения пигментов, сопровождаемого сдвигом цвета и снижением окрашивающей способности пигмента. Например, фталоцианин меди синий (пигмент синий 15), имеющий красноватый оттенок, при изменении типа кристаллической решетки (менее устойчивого  $\alpha$ -типа на более устойчивый  $\beta$ -тип) в процессе нагрева до 220 °С приобретает зеленоватый оттенок. Повышение температуры приводит также к изменению растворимости пигмента, визуальной определяемой как изменение окраски и (или) оттенка. Такое явление наблюдается у диарилидов желтых, особенно при введении в гибкий ПВХ и ПЭНП, в виде миграции к поверхности и отшелушивания. Повышенная температура провоцирует химические реакции между пигментом и добавками. Классическим примером ситуации является перерабатываемый гибкий ПВХ, в состав смеси которого входят барий и кадмий содержащий стабилизатор и пигмент красный 2В (пигмент красный 48:2). С повышением температуры барий будет замещать кальций в пигменте, в результате чего произойдет сдвиг цветового тона в желтую область спектра.

Параметры процесса переработки окрашенного полимера также влияют на стабильность цвета и пигмента. В то время как большинство термопластов перерабатываются при температурах, превышающих 177 °С, а некоторые — в диапазоне от 204 до 240 °С, при наличии пигментов необходимо поддерживать минимально возможную температуру, обеспечивая при этом экономичность процесса. Большое значение имеет также время пребывания пигмента под воздействием повышенной температуры. Очевидно, скорость любой реакции возрастает экспоненциально с повышением температуры и, разумеется, в системе с гораздо большей вероятностью будут происходить процессы, если она подвергнется воздействию высокой температуры в течение 5–15 мин, чем при кратковременном воздействии порядка 1 мин. Концентрация пигмента в полимере также может влиять на его стабильность. Некоторые пигменты, такие как хинакридоны, обнаруживают большую стабильность при большой концентрации. Эффективность диспергирования может также повлиять на стабильность колоранта при повышенных температурах. Разница в термостойкости хорошо и плохо диспергированного в полимере пигмента может достигать 24 °С. На термостойкость пигмента оказывает влияние тип используемого полимера. Некоторые полимеры, такие как АБС и гибкий ПВХ, сами чувствительны к температуре. Маловероятно, что пигмент, диспергированный в полимерной матрице, будет стабилен при повышенных температурах, если термостабильность самого полимера невелика.

Таким образом, выбор органического пигмента, предназначенного для окрашивания полимера, должен производиться на основе информации о свойствах пигмента и полимера. Если пигмент или полимер разрушается при повышенных температурах или воздействии окружающей среды, вряд ли можно получить окрашенное изделие, устойчивое к воздействию указанных факторов. Только путем тщательного контроля параметров переработки и правильного выбора пигмента может быть достигнут разумный компромисс между экономичностью производства и качеством выпускаемого окрашенного полимерного изделия, сохраняющего свойства в течение всего периода его эксплуатации.



# Глава 9. Неорганические окрашенные пигменты

Джордж Рэнгос

## 9.1. Введение

Технологи в переработке полимеров давно и успешно используют неорганические пигменты. Как правило, неорганические пигменты безопасны в использовании, легко диспергируются, термо-, свето- и атмосферостойки, нерастворимы, непрозрачны и дают хорошие результаты при их использовании. В данной главе будет предпринята попытка широкого обзора большого количества неорганических окрашенных пигментов, доступных технологам, и оценки их эксплуатационных свойств.

Окрашенные неорганические пигменты могут быть классифицированы различным образом. Далее будем использовать классификацию Ассоциации производителей окрашенных пигментов (CPMA).

Оксиды металлов	Комплексные неорганические пигменты	Соли металлов	Другие пигменты
Оксиды железа	Шпинели	Кадмиевые пигменты	Металлические
Оксиды хрома	Рутилы	Смешанные ртутно-кадмиевые пигменты	Блестящие
	Цирконы	Хроматы свинца желтые	Ультрамарины
		Молибдаты свинца	Золотисто-розовые
		оранжевые	
		Цианиды железа синие	
		Хромовые зеленые	
		Ванадаты висмута	

В таблице приведены только те характерные пигменты каждой категории, которые используются для окрашивания полимеров. Например, в категории комплексных (смешанных) неорганических пигментов приведены лишь три из четырнадцати известных соединений, используемых для окрашивания стекол и керамики. Из категории «другие пигменты» далее будут обсуждаться лишь ультрамарины. Отдельный раздел будет посвящен пигментам со специальными эффектами.

За последние десять лет в области использования окрашенных неорганических пигментов для полимеров произошли существенные изменения. К сожалению для технологов использование некоторых широко распространенных в прошлом неорганических пигментов, имеющих высокую термо- и атмосферостойкость — кадмиевые и ртутно-кадмиевые пигменты, хроматы и молибдаты свинца — в настоящее время запрещено. В связи с невозможностью их дальнейшего использования, у технологов возникла потребность больших знаний в области свойств и поведения неорганических пигментов, а также их сочетаний с органическими пигментами, для удовлетворения требований, предъявляемых к окрашенным ими полимерным изделиям. В отличие от неорганических пигментов, поведение органических колорантов в полимере весьма специфично, зависит от их концентрации и наличия диоксида титана. При низких концентрациях пигмента и (или) высоком содержании диоксида титана свето-, атмосферо- и термостойкость органических колорантов существенно ухудшается. Кроме того, наиболее широко используемые неорганические окрашенные пигменты — оксиды и комплексные (смешанные) неорганические пигменты — имеют низкую насыщенность цвета, чистоту цвета и (или) окрашивающую способность и часто не могут обеспечить необходимую интенсивность окраски полимера. Как следствие, на практике сейчас все чаще используют комбинацию органических и неорганических колорантов, имеющую преимущество в свойствах. Органические колоранты обеспечивают основной цвет, насыщенность и окрашивающую способность, а неорганические придают непрозрачность и стойкость, обеспечивая стабильность окраски полимера в течение длительного времени.

## 9.2. Оксиды железа

### 9.2.1. Природные оксиды железа

Оксиды железа могут быть получены из солей железа, встречающихся в природе. Природные соединения железа — одни из наиболее древних известных пигментов. В настоящее время их доля в используемых в качестве пигментов оксидах железа составляет 30%. С химической точки зрения природные оксиды железа являются оксидами или гидратами оксидов трехвалентного железа. В промышленности используют следующие пигменты на основе природных оксидов железа:  $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})_3$  — гетит желтый,  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  — лепидокрокит оранжевый,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — красный железняк

и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — коричневый магемит. Земная кора содержит 7% оксидов железа. Наиболее важным источником природных оксидов железа являются гидросиликаты алюминия, залежи которых рассыпаны по всему миру.

Оксид железа красный добывают на острове Ормуз в Персидском заливе. Красный железняк содержит около 72%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и является наиболее насыщенным по цвету природным оксидом железа. Испанский оксид железа красный получают из месторождений красного железняка вблизи Малаги, Испания. Он содержит около 90%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , имеет менее насыщенный цвет, чем персидский, и содержит карбонаты, что ограничивает его использование в кислых средах.

Природную сиену получают из бурого железняка (лимонита), залежи которого имеются в Джорджии, Вирджинии и Италии. Обычно руда этого минерала содержит от 40 до 60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и от 25 до 45% нерастворимого силиката ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ). Цвет сиены в чистом виде варьирует от светло-желтого до темного красно-коричневого или даже желтого с зеленовато-коричневыми оттенками. В окрашенном изделии природная сиена имеет цвет от интенсивного и чистого до грязноватого и малоинтенсивного, иногда совершенно отличающегося от цвета пигмента в чистом виде. Обычно сиена с зеленовато-коричневыми оттенками дает при окрашивании интенсивный чистый цвет, в то время как сиена с красновато-коричневыми оттенками дает при окрашивании грязноватый цвет.

Прокаленная (жженная) сиена имеет коричневый цвет с красноватым оттенком, а в окрашенных изделиях — оранжево-розовым (лососевый) цвет. Отличие в цвете природной и прокаленной сиены вызвано превращением оксида железа желтого в оксид железа красный в процессе кальцинирования, в ходе которого удаляется связанная вода. Прокаленная сиена обычно содержит от 55 до 80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Охра имеет более светлую окраску в чистом виде, а в окрашенных изделиях приобретает грязноватый оттенок. Залежи природной охры имеются в Джорджии, Вирджинии, Франции, Индии и Южной Африке. Ее добывают из лимонитовой руды с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пределах от 20 до 60%.

Природная умбра добывается на Кипре и содержит от 40 до 60%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и от 6 до 25%  $\text{MnO}_2$ . Она имеет зеленовато-коричневую окраску в чистом виде, а при введении в полимер — цвет в диапазоне от серого с зеленовато-желтым оттенком до сине-серого.

Прокаленная (жженная) умбра имеет темно-коричневый цвет, возникающий при превращении оксида железа желтого в оксид железа красный при кальцинировании. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  варьирует от 47 до 63%,  $\text{MnO}_2$  — от 12 до 19%, а силикатов — от 23 до 28%.

Природные оксиды железа широко используются для окрашивания полимеров, поскольку они химически инертны по отношению к компонентам полимерной смеси. По сравнению с синтетически полученными оксидами железа, химически они менее чистые, имеют менее интенсивную краску, менее однородны по размеру частиц и их распределению и вдвое меньшую окрашивающую способность. Однако жженные сиена и умбра термостойки вплоть до 525 °С. Непрокаленные (сырые) сиена и умбра менее пригодны для окрашивания полимеров, поскольку выделяют связанную воду при температурах, превышающих 200 °С.

### 9.2.2. Синтетические оксиды железа

Около 70% всех используемых пигментов на основе оксида железа производят синтетически. Источником железа является железный купорос или гептагидрат сульфата железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), который является побочным продуктом при производстве диоксида титана и в процессах травления стали. Другими источниками железа являются сульфат железа, хлориды двух- и трехвалентного железа и оксиды железа в виде отходов, образующихся при производстве анилина путем восстановления нитробензола.

Обычно синтетические оксиды железа красные получают одним из перечисленных ниже четырех методов:

- 1) двухстадийное кальцинирование  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2) окисление соли двухвалентного железа до трехвалентного состояния и последующее щелочное осаждение из водных растворов;
- 3) термическая дегидратация гетита желтого  $\text{FeO}(\text{OH})$ ;
- 4) окисление компонента синтетического оксида железа черного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Результатом процессов будет получение  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Однако в зависимости от способа получения цвет синтезированного пигмента будет варьировать от оранжевого до красного и даже фиолетового. Также будет различаться размер частиц, их форма и свойства. Например, плотность будет варьировать от 4,5 до 5,2 г/см<sup>3</sup>, размер частиц — от 0,3 до 4 мкм, коэффициент преломления — от 2,94 до 3,22, а маслосмолоспособность — от 17 до 75 г/100 г.

Желтые оксиды железа могут быть получены одним из трех перечисленных ниже способов:

- 1) процесс щелочного осаждения сульфата железа и окисление образующего гидроксида (реакция Пенимана–Дзофа);
- 2) прямой гидролиз раствора соли железа в присутствии щелочи;
- 3) процесс восстановления нитробензола до анилина с использованием металлического железа в присутствии хлорида алюминия или хлорида железа.

Результатом процессов будет получение  $\text{FeO}(\text{OH})$  с плотностью 4,05 г/см<sup>3</sup> и коэффициентом преломления 2,3. В зависимости от способа получения размер частиц будет варьировать от 0,1 до 0,8 мкм, маслосмолоспособность — от 30 до 60 г/100 г, а цвет — от интенсивного чистого светло-желтого до темно-желтого с красноватым оттенком.

И красные, и желтые оксиды железа обладают отличной атмосферостойкостью, поглощают УФ-излучение, непрозрачны, дают хорошие результаты при использовании. Однако их цветовой тон и насыщенность далеки от идеальных.

Красный оксид железа имеет отличную термостойкость и может использоваться для окрашивания любых полимеров.

В противоположность ему желтый оксид железа начинает выделять связанную воду при температурах, превышающих 177 °С, превращаясь в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Следовательно, его использование в полимерах ограничено низкими температурами переработки. В частности, он является подходящим пигментом для окрашивания гибких виниловых полимеров, изделия из которых подвергаются атмосферному воздействию при эксплуатации. Одно время желтый оксид железа использовали как компонент для окрашивания полиэтилена низкой плотности, из которого изготавливали зеленые мусорные баки.

Ни красный, ни желтый оксиды железа не рекомендуется использовать для окрашивания изделий из жесткого ПВХ, подвергающихся атмосферным воздействиям. Железо может вызвать термическую деструкцию ПВХ в процессе переработки и значительно снизить атмосферостойкость компонентов смеси ПВХ.

Использование красного оксида железа в полимерах стало возрастать по мере того, как кадмиевые красные пигменты и молибдаты свинца оранжевые были запрещены к использованию. В сочетании с соответствующими органическими красными тонерами, красный оксид железа вполне может их заменить. Использование красного оксида железа в органонеорганических смесях снижает стоимость окрашенного изделия, придает непрозрачность и повышает устойчивость полимерной смеси к УФ-излучению.

### 9.3. Комплексные неорганические окрашенные пигменты

Неорганические окрашенные пигменты на основе смешанных оксидов металлов (иначе — комплексные неорганические окрашенные пигменты) представляют собой твердые растворы или соединения, содержащие более одного оксида металла, причем первый оксид считается основным, а другой (или другие) — диффузионными включениями в основной оксид. Эта диффузия происходит обычно при температурах, превышающих 1000 °С. Из 14-ти известных смешанных кристаллических структур наибольшее значение для окрашивания полимеров имеют две: рутил и шпинель. Еще одна структура — циркон — используется значительно реже.

Цвет смешанных неорганических пигментов возникает в результате внедрения катионов переходных металлов, таких как железо, хром, марганец, никель, кобальт, медь и ванадий, в основной оксид, например,  $\text{TiO}_2$  (рутил),  $\text{TiZn}_2\text{O}_4$  (шпинель) или  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (шпинель). Большинство из основных оксидов встречается в природе в виде минералов, обычно бесцветных в чистом виде. Стабильность основных оксидов обуславливает исключительно высокую термо- и хемостойкость, типичную для пигментов этого класса.

Формула шпинели имеет вид  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , а кристаллы шпинели обладают кубической структурой. Из более чем ста известных видов шпинели в качестве неорганических пигментов используются лишь те, которые содержат анионы кислорода. Ниже приведены шпинели, применяющиеся для окрашивания полимеров.

Пигмент	Индекс пигмента	Химическая формула
Алюминат кобальта, синий	Пигмент синий 28	$\text{CoAlO}_4$
Смешанный алюминат-хромит кобальта, сине-зеленый	Пигмент синий 36	$\text{Co(Al,Cr)}_2\text{O}_4$
Хромит кобальта зеленый	Пигмент зеленый 26	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$
Титанат кобальта зеленый	Пигмент зеленый 50	$\text{CoTiO}_4$
Смешанный феррит-хромит железа коричневого	Пигмент коричневый 29	$\text{Fe(Fe,Cr)}_2\text{O}_4$

*Продолжение*

Пигмент	Индекс пигмента	Химическая формула
Титанит железа коричневого	Пигмент черный 12	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$
Смешанный феррит цинка и железа коричневого	Пигмент желтый 119	$(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
Смешанный хромит-феррит цинка и железа	Пигмент коричневого 33	$(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
Хромит меди черный	Пигмент черный 28	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$
Смешанный феррит-хромит-марганец и железа коричневого	—	$(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Cr,Mn})\text{O}_4$
Смешанный хромит-феррит железа и никеля черный	Пигмент черный 30	$(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$
Смешанный хромит марганца и цинка коричневого	Пигмент коричневого 39	$(\text{Zn,Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$
Смешанный феррит-хромит железа черный	Пигмент зеленый 17	$\text{Fe}(\text{Fe,Cr})\text{O}_4$

Большинство шпинелей содержат небольшое количество других оксидов металлов, меняющих лишь цвет, но не кристаллическое строение. В качестве примера приведем пигмент зеленый 26, содержащий также цинк; пигмент зеленый 50, содержащий никель и цинк; пигмент черный 30, содержащий марганец.

Все рутиловые пигменты содержат диоксид титана в рутиловой форме. Рутилы как комплексные неорганические пигменты использовались в полимерах с давних пор. Наиболее распространенные рутилы приведены в таблице.

Пигмент	Индекс пигмента	Химическая формула
Смешанный оксид титана, никеля и сурьмы	Пигмент желтый 53	$(\text{Ti,Ni,Sb})\text{O}_2$
Смешанный оксид титана, никеля и ниобия	Пигмент желтый 161	$(\text{Ti,Ni,Nb})\text{O}_2$
Смешанный оксид титана, никеля и вольфрама	Пигмент желтый 189	$(\text{Ti,Ni,W})\text{O}_2$
Смешанный оксид титана, хрома и сурьмы	Пигмент коричневого 24	$(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$
Смешанный оксид титана, хрома и ниобия	Пигмент желтый 162	$(\text{Ti,Cr,Nb})\text{O}_2$
Смешанный оксид титана, хрома и вольфрама	Пигмент желтый 163	$(\text{Ti,Cr,W})\text{O}_2$
Смешанный оксид титана, марганца и сурьмы	Пигмент желтый 164	$(\text{Ti,Mn,Sb})\text{O}_2$
Смешанный оксид титана, марганца и ниобия	Пигмент коричневого 37	$(\text{Ti,Mn,Nb})\text{O}_2$
Смешанный оксид титана, марганца, хрома и сурьмы	Пигмент коричневого 40	$(\text{Ti,Mn,Cr,Sb})\text{O}_2$

По своей стойкости к внешним воздействиям неорганические окрашенные пигменты существенно различаются. Кальцинирование в процессе их производства при высоких температурах обеспечивает их термостойкость до 1000 °С, высокую атмосферно- и хемостойкость.

Именно окрашенные неорганические пигменты используются для окрашивания оплеток электрических проводов и виниловых строительных панелей, срок службы которых 20–30 лет. Наиболее подходящими для окрашивания изделий из жесткого ПВХ считаются пигменты желтый 53, коричневый 24, желтый 164, зеленый 17, коричневый 30 и коричневый 29. Помимо высокой атмосферо- и хемостойкости, эти пигменты обладают способностью отражать инфракрасные (ИК) лучи, что в последнее время становится крайне актуальным. Кроме того, виниловые строительные панели (сайдинг) темных тонов становятся более популярными, поскольку поглощают больше тепла. Использование перечисленных выше пигментов способствует снижению температуры поверхности панелей, что препятствует термодеструкции сайдинга, а также уменьшает температуру в помещениях, что снижает энергозатраты на их кондиционирование.

Интерес к материалам, отражающим ИК-излучение, стимулирует модификацию окрашенных неорганических пигментов, особенно зеленого и черных цветов. В зеленом цветовом спектре в настоящее время очень популярен камуфляжный пигмент зеленый 26, не содержащий кобальта. На рынке черных пигментов в последнее время появился модифицированный хром и железосодержащий пигмент, обеспечивающий лучшую отражательную способность, и пигмент черный 30, часто использующийся для окрашивания изделий из ПВХ, подвергающихся атмосферному воздействию. Также ведутся работы по модификации отражающих ИК-излучение черных пигментов, не содержащих хрома и железа. Все они находят применение на рынке пигментов, предназначенных, в первую очередь, для окрашивания жестких ПВХ. Интерес к ним проявляют также военные ведомства.

В связи с запретом на использование кадмийсодержащих пигментов и капсулированных хроматов свинца, то есть смешанных неорганических пигментов, ранее широко использовавшихся для окрашивания полимеров, технологи применяют теперь термостойкие органические красители или не подлежащие запрету неорганические пигменты в диапазоне цветов, занимаемых кадмиевыми пигментами. Их использование резко возросло в полиолефинах и сополимерах акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС), то есть там, где требуется повышенная долговечность окрашенных полимеров, например, для отделки салонов автомобилей. Пигмент желтый 53 и пигмент коричневый 24 особенно часто используются в этих целях, поскольку оксид железа желтый, наиболее очевидный претендент на замену кадмиевых пигментов и капсулированного хромата свинца желтого, к сожалению, недостаточно термостоек.

Опять же, в контексте замены кадмиевых пигментов и хроматов, в настоящее время возрастает спрос на использование смешанного никель-титанового пигмента желтого и смешанного хром-титанового пигмента желтого<sup>1</sup> (в качестве замены диоксида титана в комбинации органический колорант-диоксид титана) для покрытия цветового пространства, занимаемого кадмиевыми или смешанными хром-молибденовыми пигментами. При разработке окрашивающих атмосферостойких композиций использование рутилового титана желтого вместо диоксида титана мо-

---

<sup>1</sup> С точки зрения законодательства данный пигмент является безопасным, так как содержит трехвалентный хром в отличие от шестивалентного хрома в хромате свинца и молибдате свинца.

жет привести к частичной замене или снижению содержания одного или нескольких высококачественных органических пигментов. Такая замена представляется экономически более целесообразной, чем комбинация органический колорант–диоксид титана. Введение титана желтого в композицию может также улучшить атмосферостойкость композиции.

Кобальтовые пигменты синие (пигменты синие 28 и 36) занимают особое место в полимерной промышленности. Они являются удачной альтернативой фталоцианину синему, все еще используемому для окрашивания полиэтилена высокой плотности, перерабатываемому методом литья и иногда вызывающему коробление окрашенных изделий. Кроме того, использование фталоцианина синего в полимерах может вызвать проблемы с растворимостью и термостойкостью. Также при очень низких концентрациях фталоцианина синего или при его разбелке диоксидом титана долговечность окрашенного изделия может существенно уменьшиться. Однако высокая стоимость кобальт содержащих пигментов синих заставляет использовать эти пигменты не в чистом виде, а в композициях, особенно в то время, когда высококачественные синие органические пигменты типа фталоцианина синего доступны по цене.

Пигмент зеленый 50 также занимает особое место в полимерной промышленности, подобное тому, что занимают кобальтсодержащие синие пигменты по отношению к фталоцианину синему. Его возможности сдерживаются широким использованием оксида хрома зеленого, обладающим схожими, но все же не идентичными, свойствами и имеет подобную, но менее интенсивную грязноватую окраску при соотношении в цене 1:7.

Пигмент зеленый 26 обладает уникальной цветовой характеристикой. Именно это, а также возможность отражения ИК-лучей, делает его главным компонентом при разработке камуфляжных окрашивающих композиций зеленого цвета.

Третья структура, циркон, имеет ограниченное применение в полимерах. Тетрагональный силикат циркония является основной решеткой при введении ионов различных переходных металлов, таких как ванадий, празеодим и железо. Цирконий и празеодим содержащий пигмент желтый (пигмент желтый 159) является одним из важнейших колорантов для керамики. Иногда он используется для окрашивания изделий из полиэтилена высокой плотности, перерабатываемых методом литья, где кадмиевые пигменты и хроматы свинца могут вызвать коробление изделия и где комплексные неорганические пигменты на основе никеля, хрома или сурьмы также не употребляются. Пигмент желтый 159 имеет очень высокую термостойкость, но крайне низко насыщенный цвет, даже по сравнению с комплексными неорганическими пигментами, используемыми для окрашивания полимеров.

При использовании комплексных (смешанных) неорганических пигментов следует принимать во внимание следующие ограничивающие их применение факторы. Их низкая интенсивность окраски связана с большим средним размером частиц (обычно от 1 до 4 мкм). Это ограничение имеет следующие последствия. Низкая интенсивность окраски препятствует их экономичному расходу при окрашивании, т. е. возникает необходимость повышения концентрации пигмента, что иногда отрицательно сказывается на физических свойствах полимера. За последние пять лет



интенсивность окраски наиболее часто используемых кальцинированных неорганических пигментов удалось повысить на 20–40%, но это все еще очень далеко от интенсивности окраски органических пигментов. Другим ограничением использования комплексных неорганических пигментов является их высокая абразивность, которая, в частности, не позволяет их использовать для окрашивания химических волокон, приводя к разрушению последних.

## 9.4. Кадмийсодержащие пигменты

Кадмиевые пигменты представляют собой класс желтых, оранжевых, красных и коричневых пигментов чистого насыщенного интенсивного цвета. В основе их строения сульфид кадмия ( $\text{CdS}$ ), соосажденный с сульфидом цинка ( $\text{ZnS}$ ) для достижения зеленоватых оттенков желтого или соосажденный с селеном ( $\text{Se}$ ) для достижения глубокого красного цвета. Содержащие селен кадмиевые пигменты называют кадмиевыми сульфоселенидами. Кадмиевые пигменты известны в двух формах: литопон и концентрат. Литопоны содержат до 60% сульфата бария. Соосаждение с сульфатом бария является более эффективным способом использования чистого кадмиевого пигмента, чем его простое физическое смешение с сульфатом бария. Литопоны появились в целях снижения стоимости пигмента. Кристаллические решетки сульфида кадмия, сульфида цинка и сульфоселенида кадмия представляют собой гексагональный вюрцит.

Кадмиевые пигменты получают в результате прямого кальцинирования либо путем осаждения и последующего кальцинирования. В первом случае смесь карбоната кадмия и серы (а также оксида цинка и селена, если это необходимо для придания специальных оттенков) кальцинируется при 520–600 °С в течение 1–2 ч. Процесс прямого кальцинирования осложняется летучестью оксида кадмия и селена — токсических веществ, требующих специального обращения с ними. Во втором случае при осаждении к раствору сульфида и (в случае необходимости придания зеленоватых оттенков) соли цинка или к раствору соли кадмия и (в случае необходимости придания глубокого оранжевого, красного или коричневого цветов) селенида металла добавляется щелочной раствор сульфида для осаждения образующегося продукта. Осадок промывается, высушивается и кальцинируется при 600–700 °С в инертной атмосфере для превращения образующейся при осаждении кубической структуры в более стабильный вюрцит. При кальцинировании осуществляется контроль размера частиц пигмента в диапазоне от 0,2 до 1,0 мкм.

С точки зрения функционирования в окрашенных полимерах, кадмиевые желтые, оранжевые и красные пигменты являются практически идеальными колорантами. Они имеют насыщенный чистый цветовой тон, непрозрачны, свето-, хемо- и термостойки (до 400 °С). В связи с этими качествами они востребованы на рынке пигментов и широко используются в промышленности. Кадмиевые пигменты имеют тенденцию к потемнению при одновременном воздействии УФ-излучения и влаги. Поэтому долговечность изделий, окрашенных этими пигментами и эксплуатирующимися на открытом воздухе, зависит от способности полимера создавать эффек-

тивный барьер на пути атмосферной влаги. Желтые кадмиевые пигменты вообще не рекомендуется использовать для окрашивания полимеров, эксплуатирующихся на открытом воздухе, а оранжевые и красные пигменты достаточно атмосферостойки, так что их можно использовать в качестве альтернативы органическим пигментам. Долговечность пигментов в окрашенном полимере возрастает при движении от красноватых к синеватым оттенкам.

Ртутно-кадмиевые пигменты были разработаны еще в 1950-е гг. в качестве эффективной альтернативы сульфоселенидам кадмия. Ртуть частично замещает кадмий в сульфиде кадмия, что исключает необходимость использования селена. Цвет этих пигментов варьирует от глубокого оранжевого до коричневого, имея более яркую окраску, чем кадмиевые аналоги. Их производство аналогично производству сульфидов кадмия за исключением того, что соли ртути вводятся в раствор соли кадмия, которая, реагируя с щелочным раствором сульфида, образует осадок.

В окрашенных полимерах ртутно-кадмиевые пигменты функционируют несколько хуже, чем кадмиевые пигменты. Они хуже сульфоселенидов по светостойкости и не рекомендуются к использованию в изделиях, эксплуатирующихся на открытом воздухе. Они также менее термостабильны: максимальная температура переработки для них составляет лишь 320 °С. Они используются для окрашивания АБС, но недостаточно термостойки для окрашивания поликарбонатов и полиамида-6.6.

Как упоминалось ранее в этой главе, использование кадмиевых и ртутно-кадмиевых пигментов для окрашивания полимеров ограничено законодательствами и, как следствие, технологи редко используют их для составления окрашивающих композиций. Органические колоранты, аналогичные по цвету кадмиевым и ртутно-кадмиевым пигментам, как правило, не обладают разнообразием оттенков последних.

## 9.5. Пигменты на основе хроматов и молибдатов свинца

Хромат свинца встречается в природе в виде крокоита — красно-оранжевого минерала. Синтетически полученный хромат свинца и его твердые растворы в сульфате свинца и молибдате свинца имеют цветовой спектр от желтого до красного, причем различие в цвете хромата желтого, хромата оранжевого и молибдата оранжевого зависят не только от химического состава, но также от кристаллической модификации и размера частиц пигмента.

Пять химических соединений представляют класс этих пигментов. Пигмент желтый на основе  $\text{PbCrO}_4$  имеет наиболее сильный красноватый оттенок среди всех пигментов желтых. Твердые растворы  $\text{PbCrO}_4$  с  $\text{PbSO}_4$  в различных пропорциях дают бледно-желтый и лимонный цвета. Различие в цвете этих пигментов также зависит от их кристаллической модификации: для орторомбической кристаллической структуры характерен бледно-желтый цвет, а для моноклинной структуры —

лимонный. Менее стойкие орторомбические кристаллы обрабатываются в процессе получения бледно-желтого пигмента для предотвращения сдвига цвета и (или) полиморфных превращений в процессе переработки полимера.

Молибдаты оранжевые и твердые растворы хромата свинца, молибдата свинца и сульфата свинца имеют цветовой спектр в диапазоне от оранжевого с желтоватым оттенком до умеренно красного. Комплекс хромата свинца с оксидом свинца (хромат свинца оранжевый), имеющий химическую формулу  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , имеет цвет от оранжевого с желтоватым оттенком до оранжевого с красноватым оттенком (при обработке частиц пигмента).

Различные композиции окрашивающих составов на основе хроматов и молибдатов свинца приведены в следующей таблице.

	Хромат свинца бледно-желтый (%)	Хромат свинца лимонный (%)	Хромат свинца умеренно- желтый (%)	Молибдат свинца оранжевый (%)	Хромат свинца оранжевый (%)
$\text{PbCrO}_4$	65–71	61–75	90–94	69–80	58
$\text{PbMoO}_4$	0	0	0	9–15	0
$\text{PbSO}_4$	23–30	20–38	0–6	3–7	0
$\text{PbO}$	0	0	0	0	39
Другие	3–8	1–6	4–6	3–13	2

Хромат свинца и молибдат свинца получают путем осаждения из растворимых солей в воде. Сырьем для производства пигментов на основе соединений свинца являются оксид свинца (свинцовый глет), нитрат свинца, основной ацетат свинца и карбонат свинца, а также другие ингредиенты, включая кислоты, щелочи, бихромат натрия и хромат натрия. Кроме того, при производстве молибдата свинца используют молибдат натрия и сульфат натрия.

Условия осаждения определяют тип кристаллической структуры получаемых соединений. Хромат свинца лимонной окраски, имеющий моноклинную кристаллическую структуру, осаждается из горячего раствора, содержащего избыток свинца. Хромат свинца бледно-желтой окраски осаждается при более низких температурах с образованием орторомбических кристаллов. Комплекс хромата свинца оранжевый, содержащий  $\text{PbO}$ , осаждают в щелочной среде, причем чем ниже кислотность среды, тем больше размер осаждаемых частиц пигмента. Осаждение молибдата свинца оранжевого осложняется полиморфной природой двух компонентов осаждаемого твердого раствора: хромата свинца и сульфата свинца. Для предотвращения полиморфных превращений кристаллы стабилизируют после осаждения.

Для конечной обработки осажденных кристаллов используют два приема, повышающие эксплуатационные свойства хромата свинца и молибдата свинца при введении в полимеры. Поверхность так называемого затемненного хромата свинца обрабатывается сурьмой для улучшения атмосферостойкости. Однако более существенная обработка заключается в капсулировании хроматов желтого и молибдатов

оранжевых двуокисью кремния для значительного повышения их термостойкости и хемотройкости.

Подобно кадмиевым пигментам, хромат желтый и молибдат оранжевый одно время широко использовались для окрашивания полимеров. Однако, так же как и соединения кадмия, использование соединений хрома и молибдена в последние 10 лет ограничено законодательно, что связано с токсичностью свинца и канцерогенностью шестивалентного хрома. Тот факт, что пигменты обладают низкой растворимостью и поэтому представляют минимальный риск для здоровья, не принимается во внимание законодательствами. И так же как случае кадмиевых пигментов, технологам приходится исключать легко диспергируемые, с ярким высоко насыщенным цветом, чистым цветовым тоном и высокой окрашивающей способностью пигменты на основе хроматов и молибдатов свинца из употребления. Пигменты не вызывают проблем при смешении с полимером; они непрозрачны, термостойки (235 °C для бледно-желтого хромата и 275 °C для оранжевого молибдата). Среди их недостатков следует отметить чувствительность к щелочам и склонность к потемнению на свету. Также пигменты с большими размерами частиц (хромат оранжевый и молибдат оранжевый с красноватым оттенком) перед использованием следует подвергать дополнительному размолу, приводящему к разрушению частиц пигмента и снижению интенсивности окраски. Ограничение на использование хромата оранжевого уже не имеют большого значения, поскольку он практически не производится несмотря на его более чистый тон и большую светостойкость по сравнению с молибдатом оранжевым.

Капсулированные марки хромата желтого и молибдата оранжевого демонстрируют лучшую атмосферо-, хемо- и термостойкость. В то время как хроматы и молибдаты пригодны для переработки с ПЭВП и ПП, капсулированные марки пригодны для переработки с ПП и АБС (при температурах 300–310 °C). Главная опасность, подстерегающая капсулированные пигменты, — возможность разрушения защитной оболочки при интенсивном размолу, что сводит на нет усилия, затраченные на повышение их эксплуатационных характеристик.

## 9.6. Ванадат висмута

Запатентованный в 1978 г., ванадат висмута ( $\text{BiVO}_4$ ) желтый лишь недавно стал привлекать интерес технологов в качестве пигмента для окрашивания полимеров. Обладая насыщенным, чистым желтым цветом с зеленоватым оттенком, высокой окрашивающей способностью, непрозрачностью и высокой светостойкостью, этот пигмент имеет низкую термостойкость, что ограничивает его широкое использование для окрашивания полимеров. Капсулирование двуокисью кремния значительно улучшает его термостойкость. В течение последних 10 лет существенные законодательные ограничения на использование менее дорогих капсулированных хроматов свинца и кадмиевых желтых пигментов существенно повысили спрос на значительно более дорогой ванадат висмута.

Ванадат висмута может производиться либо в водном растворе, либо высокотемпературным кальцинированием. В первом случае водный раствор нитрата висмута

$(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$  смешивается со щелочным раствором ванадата натрия ( $\text{NaVO}_4$ ). Образующийся гель затем фильтруется, промывается и переводится в кристаллическую форму путем высокотемпературного кальцинирования (при 200–500 °С). Мультифазные пигменты могут производиться соосаждением ванадата висмута с соединениями молибдена, титана или ниобия.

Во втором случае смесь  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  подвергается размолу и кальцинируется при 750–950 °С. Далее рекомендуется размол образовавшегося  $\text{BiVO}_4$  в щелочной среде для удаления непрореагировавшей соли ванадата, которая может негативно повлиять на свойства пигмента.

По сравнению с альтернативными желтыми неорганическими пигментами, такими как хроматы желтые и кадмиевые пигменты желтые, ванадат висмута имеет гораздо более высокую стоимость. Поэтому там, где смешанные неорганические желтые пигменты, подобные оксиду железа, уже успешно используются, замена на ванадат висмута вряд ли будет эффективна с экономической точки зрения. Однако с использованием ванадата висмута можно получить более широкую цветовую гамму. Ванадат висмута имеет гораздо более насыщенный цвет по сравнению со смешанными желтыми неорганическими пигментами и оксидами железа, и по этому показателю он является, пожалуй, единственной альтернативой хроматам желтым и кадмиевым желтым пигментам. Он не обладает такой высокой атмосферостойкостью, как смешанные оксиды никеля и титана желтого, хрома и титана желтого или оксида железа желтого, но, все же, может быть использован, например, для окрашивающих покрытий автомобилей. Его термостойкость достигает 300 °С, что вполне достаточно для использования в большинстве полиолефинов и АБС, но недостаточно для окрашивания поликарбонатов и полиамида-6.6.

Ограничение на использование ванадата висмута связано с его диспергируемостью. Так же как в случае других капсулированных оксидом кремния пигментов, повреждение оболочки капсулированных частиц ванадата висмута может значительно снизить его термостойкость и долговечность.

## 9.7. Ультрамариновые пигменты

Ультрамарины получают из лазурита, являющегося полудрагоценным камнем. Они могут иметь различные оттенки, среди которых наибольшее коммерческое значение имеют синий, фиолетовый и розовый.

С химической точки зрения ультрамарины — смешанные алюминаты натрия, имеющие цеолитную структуру. Кристаллическая решетка ультрамарина имеет формулу  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$  с внедренными в нее ионами натрия и серы ( $\text{S}_2$  и  $\text{S}_3$ ). Именно ионы серы отвечают за цвет пигмента.

В состав ультрамарина синего входят также  $\text{Na}_2\text{O}$  (19–23%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  23–29%),  $\text{SiO}_2$  (37–50%) и S (8–14%). В промышленности его получают из смесей каолина, карбона натрия, двуокиси кремния и углеродсодержащих восстановителей, таких как древесный уголь или древесная смола. Каолин (белая глина) активируется путем

нагревания до 700 °С перед смешением с другими ингредиентами. Затем смесь нагревают в муфельной печи до 760–780 °С в течение 20 ч. В результате образуется зеленый ультрамарин. Далее продукт нагревают в течение 40–150 ч, охлаждают в присутствии кислорода. При этом выделяется диоксид серы и цвет пигмента из зеленого становится синим. Размер частиц и химический состав пигмента существенно влияют на его цвет. Частицы большего размера (3–5 мкм) придают пигменту более темную окраску с красноватым оттенком. Более светлую окраску пигменту с зеленоватым оттенком придают частицы пигмента размером от 0,5 до 1 мкм.

Фиолетовые и красные ультрамарины получают обработкой ультрамарина синего хлороводородом или хлором при 255–260 °С или реакцией с хлоридом аммония. Интенсивность окраски красных и фиолетовых ультрамаринов зависит от концентрации реагентов и режима процесса.

Ультрамарины синие, красные и фиолетовые чувствительны к воздействию кислот. Поэтому их термо- и атмосферостойкость существенно снижается при эксплуатации в кислых средах. Капсулированные диоксидом кремния ультрамарины, имеющиеся на рынке пигментов, обладают повышенной термо- и атмосферостойкостью, что расширяет круг их использования, в том числе и в полимерах, таких как поликарбонат, и позволяет использовать в автомобильной промышленности. Все же атмосферостойкость даже капсулированных пигментов зависит от кислотности среды.

Ультрамарин синий является достойной заменой фталоцианина синего при окрашивании ПЭВП, где использование фталоцианина ограничено его тенденцией вызывать коробление окрашенного изделия, и при окрашивании АБС и других полимеров, где использование фталоцианина ограничено его тенденцией к вытеканию при низких концентрациях. Ультрамарины, в отличие от фталоцианина, также не чувствительны к сдвиговым напряжениям в процессе переработки полимеров. При эксплуатации окрашенного изделия внутри помещений в нейтральной среде ультрамарин синий является более экономичной заменой фталоцианина синего, чем, скажем, кобальт синий.

## 9.8. Пигменты на основе трехвалентного хрома

Пигментами на основе трехвалентного хрома являются оксид хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и его гидрат ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Оксид хрома получают кальцинированием или восстановлением бихромата натрия ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) в присутствии серы или углерода при 750–900 °С, а также восстановлением бихромата натрия в присутствии хлорида аммония или сульфата аммония при 700 °С. Гидрат оксид хрома получают гидролизом смешанного бората хрома, который, в свою очередь, получают путем нагрева бихромата натрия в присутствии борной кислоты на горелке.

Оксид хрома используется, прежде всего, вследствие его высокой устойчивости. Он обладает исключительно высокой атмосферо- и термостойкостью, устойчив к действию щелочей и кислот, непрозрачен. Эти качества делают его незаменимым при окрашивании виниловых полимеров, изделия из которых эксплуатируются

на открытом воздухе. Его способность отражать ИК-излучение часто используется при камуфляжном окрашивании. Главными недостатками оксида хрома являются ограниченная цветовая гамма, низкая окрашивающая способность и абразивность. Легитимность его использования подтверждена Управлением по контролю продуктов и лекарств США.

Оксид хрома в больших количествах используется для окрашивания полимеров. В качестве сырья он используется при производстве кальцинированных неорганических окрашенных пигментов, предназначенных для окрашивания полимеров, например, пигмента коричневого 24, пигмента зеленого 26, пигмента коричневого 29, пигмента зеленого 17 и пигмента черного 30.

Гидратированный оксид хрома имеет более чистый тон с синеватым оттенком, чем оксид хрома, и также обладает исключительно высокой атмосферо- и хемотойкостью. В отличие от оксида хрома, он полупрозрачен и имеет ограниченную термостойкость: до 280 °С. При более высоких температурах пигмент теряет воду и превращается в оксид хрома, приобретая более тусклую, грязноватую окраску. В последнее время этот пигмент значительно потеснил фталоцианин зеленый как более экономичный пигмент с высокой окрашивающей способностью.

## 9.9. Цианиды железа синие

Синие пигменты на основе железа или цианиды железа синие являются ферриферроцианидами, смешанными с катионами аммония, калия или натрия. Обычно их получают по двухстадийной схеме. На первом этапе ферроцианиды аммония, калия или натрия  $M_4[Fe(CN)_6]$  реагируют с сульфатом железа  $FeSO_4$ , образуя  $M_2Fe[Fe(CN)_6]$ . На втором этапе от гидролизует горячей серной кислотой и окисляется хлоратом натрия или бихроматом натрия до ферриферроцианида  $M\{Fe[Fe(CN)_6]\}$ .

Синие пигменты на основе железа имеют хорошую атмосферостойкость, чистый цветовой тон, высокую окрашивающую способность. Они устойчивы к действию кислот, но неустойчивы к действию щелочей. Это одни из наиболее трудно диспергируемых неорганических пигментов, имеющих ограниченную термостойкость (до 200 °С) вследствие наличия связанной воды (до 4–7%). Исторически использование этих пигментов ограничено полиэтиленом низкой плотности. Они широко используются в сочетании с оксидом железа желтым для окрашивания пластиковых контейнеров для мусора. В настоящее время эти пигменты редко используются технологиями, поскольку фталоцианин синий лучше совместим с полимерами и обнаруживает лучшие эксплуатационные характеристики.

## 9.10. Хромовые пигменты зеленые

Зеленые хромовые пигменты получают путем соосаждения хромата свинца желтого и цианида железа синего. В силу своего химического строения они обладают



теми же недостатками, что хромат свинца желтый и цианид железа синий: ограниченной термостойкостью и восприимчивостью к кислотам, то есть их использование в полимерах весьма ограничено. Цвет этих пигментов варьирует от светло-зеленого до темно-зеленого.

### 9.11. Пигменты, содержащие редкоземельные металлы

В последние годы большой интерес проявляется к пигментам, содержащим редкоземельные металлы, в первую очередь — к сульфиду церия. Эти пигменты вытесняют кадмиевые пигменты, законодательно запрещенные к использованию, в то время как равнозначной замены им до сих пор не существует.

Пигменты на основе сульфида церия были разработаны для замены кадмиевых пигментов в диапазоне желтого, оранжевого и красного цветов. Однако желтые пигменты сульфида церия до сих пор еще не используются в промышленных масштабах, хотя оранжевые и красные пигменты сульфида церия уже достигли уровня насыщенности и окрашивающей способности кадмиевых пигментов; все же с экономической точки зрения они проигрывают кадмиевым пигментам.

Пигменты на основе сульфида церия получают из гидратированного оксида или оксалата церия путем кальцинирования в свободной от кислорода сульфидной среде. Их капсулируют диоксидом кремния для предотвращения реагирования с водой и для улучшения термостойкости и хемостойкости. Пока эти пигменты используются не очень широко, главным образом, в полиамидах, для окрашивания которых ощущается недостаток высококачественных органических колорантов и других неорганических пигментов.

### 9.12. Легитимность использования окрашенных неорганических пигментов

Использование подавляющего большинства окрашенных неорганических пигментов одобрено Управлением по контролю продуктов и лекарств США (*FDA*). Так, оксид железа желтый, оксид железа красный, оксид железа черный, феррит цинка, умбра жженая, сырая и жженая сиена, канальная сажа черная, оксид хрома зеленый, ультрамарин синий, кобальт синий и хромит меди черный одобрены *FDA* (см. Свод федеральных нормативных законов (*CFR*), том 21, закон 178.3297 «Колоранты для полимеров»). Недавно было принято положительное решение в отношении смешанных оксидов никеля и титана желтых, смешанных оксидов хрома и титана желтых, а также хромата и титаната кобальта зеленых (см. Свод федеральных нормативных актов, том 21, закон 170.39 «Пределы использования веществ в изделиях, контактирующих с пищей»).



### 9.13. Федеральные законы в отношении использования тяжелых металлов

Использование неорганических пигментов контролируется различными законами. В таблице, представленной ниже, приведен список металлов, использование которых контролируется американскими законами. Закон Фонда поправок и разрешений (*SARA*) в главе III регулирует использование токсичных веществ и их выброс в окружающую среду. Закон о сохранении природных ресурсов и их восстановлении (*RCRA*) регулирует сбор и захоронение опасных веществ. Закон комиссии по охране труда и здоровья (*OSHA*) регулирует использование химикатов на рабочем месте. Закон о чистой воде (*CWA*) ограничивает концентрацию металлов в воде. Закон о чистом воздухе (*CAA*) регулирует концентрацию различных веществ в воздухе.

Металл	<i>SARA</i>	<i>RCRA</i>	<i>OSHA</i>	<i>CWA</i>	<i>CAA</i>
Алюминий				x	
Сурьма	x	x		x	
Мышьяк	x	x		x	x
Барий	x	x		x	
Бериллий	x			x	
Кадмий	x	x	x	x	x
Кобальт	x			x	x
Хром	x	x		x	x
Медь	x			x	
Свинец	x	x	x	x	x
Ртуть	x	x		x	x
Марганец	x				x
Молибден				x	
Никель	x			x	
Селен	x	x		x	
Серебро	x	x			
Титан				x	
Цинк				x	

Две инициативы на государственном уровне также относятся к использованию неорганических пигментов: Инициатива Коалиции губернаторов северо-восточных штатов (*CONEG*) и Инициатива Калифорния-65. *CONEG* юридически обязывает руководство своих штатов регулировать количество кадмия, шестива-

лентного хрома, свинца и ртути в упаковочных материалах. Как минимум 20 штатов имеют законодательства, аналогичные законодательству *CONEG*, и в настоящее время Конгресс США разрабатывает подобный закон на федеральном уровне.

Калифорнийский закон об охране питьевой воды, наблюдении за токсичными веществами 1986 г. (Инициатива Калифорния–65) ограничивает использование и захоронение сурьмы, мышьяка, бериллия, кадмия, шестивалентного хрома, свинца и никеля, не устанавливая предела их содержания.

Как уже отмечалось в данной главе, большинство ограничительных и регулирующих законов касаются кадмиевых и ртуть-кадмиевых колорантов, хромата свинца и молибдата свинца. Как правило, в этих законах устанавливается различие между шестивалентным хромом, обладающим канцерогенным действием, и безопасным трехвалентным хромом. Вследствие этого использование смешанных оксидов хрома, сурьмы и титана желтого не ограничено, в отличие от хромата свинца и молибдата свинца.

## 9.14. Выводы

В заключение приведем две таблицы (табл. 9.1 и 9.2), позволяющие судить об использовании окрашенных неорганических пигментов в полимерах.

Таблицы требуют замечаний и комментариев. При облучении пигментов УФ-лучами большинство из них демонстрирует сдвиг цветового тона с течением времени. Неорганические пигменты обычно темнеют при облучении, особенно те, что содержат элементы, способные к различным степеням окисления, например, свинец, ртуть, хром, медь, железо. В противоположность им органические колоранты обычно тускнеют при УФ-облучении.

Термическое разложение в неорганических пигментах обычно проявляется как потемнение. Органические пигменты также темнеют при термодеструкции. Однако в органических пигментах изменение цвета может происходить и по другим причинам. Изменение цветового тона или потемнение может явиться результатом действия больших сдвиговых напряжений при допустимых температурах переработки (особенно в случае узкого литьевого канала). Изменения в окраске или насыщенности цвета могут происходить также в результате повышающейся растворимости органических пигментов в АБС и других полимерах в процессе переработки. Следует отметить, что перечисленные выше причины не относятся к неорганическим пигментам, которые не чувствительны к сдвиговым напряжениям (за исключением капсулированных марок) и нерастворимы ни в одном из полимеров. В связи с этим неорганические пигменты не проявляют миграции.

Обычно неорганические пигменты легче диспергируются, чем органические колоранты, что связано с большим средним размером их частиц (приблизительно в 5–20 раз больше, чем размер частиц органических пигментов). Они также не проявляют тенденции к слипанию в процессе смешения и обнаруживают меньший сдвиг цветового тона при возрастании интенсивности диспергирования.

Таблица 9.1. Использование неорганических окрашенных пигментов в полимерах

[illegible]



Окончание табл. 9.1

Пигмент полимер	ГПВХ	ЖПВХ	ПС	ПЭНП	ПЭВП	ПП	АБС	ПЭТФ	ПК	ПА-6	ПА-6.6
Хром- марганец- цинковый пигмент коричневый	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Медь- хромовый пигмент черный	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Хром- железистый пигмент черный	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2
Хром- железо- никелевый пигмент черный	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2
Ванадат висмута	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1

*Обозначения.* 2 — достаточная термостойкость и ограниченная реакционная способность с полимером обуславливает широкое использование; 1 — недостаточная термостойкость ограничивает использование; 0 — использование не рекомендуется; ГПВХ — гибкий поливинилхлорид; ЖПВХ — жесткий поливинилхлорид; ПС — полистирол; ПЭНД — полиэтилен низкого давления; ПЭВД — полиэтилен высокого давления; ПП — полипропилен; АБС — сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола; ПЭТФ — полиэтилентерефталат; ПА — полиамид; ПК — поликарбонат.

Таблица 9.2. Свойства неорганических окрашенных пигментов

Название пигмента	Цветовой индекс	Термостойкость, °С	Окрашивающая способность	Прозрачность	Светостойкость	В окрасочном шенном виде			Атмосферостойкость	Стойкость к щелочам	Стойкость к кислотам	Стойкость к окислителям
						В окрасочном шенном виде	В окрасочном шенном виде	В окрасочном шенном виде				
Оксид железа желтый	Пигмент желтый 42	200	Низкая	НП	5	5	5	5	1	5	5	2
Оксид железа красный	Пигменты красные 101 и 102	350	Низкая	НП	5	5	5	5	1	5	5	2
Феррит цинка	Пигмент желтый 119	260	Низкая	НП	5	5	5	5	1	5	5	2
Хромат свинца желтый	Пигмент желтый 34	250	Умеренная	НП	3	3	2	2	2	1	2	1
Молибдат свинца оранжевый	Пигмент красный 104	275	Умеренная	НП	3	3	2	2	2	1	2	1
Капсулированный хромат свинца желтый	Пигмент желтый 34	320	Умеренная	НП	5	5	5	5	3	3	2	2
Капсулированный молибдат свинца, оранжевый	Пигмент красный 104	320	Умеренная	НП	5	5	5	5	3	3	2	2
Сульфид кадмия желтый и комплекс сульфида кадмия и цинка, желтый	Пигмент желтый 35 и 37	425	Умеренная	ПП	5	5	3*	0	2	5	2	5

Продолжение табл. 9.2

Название пигмента	Цветовой индекс	Термостойкость, °С	Окрашивающая способность	Прозрачность	Светостойкость	Атмосферостойкость			Стойкость к щелочам	Стойкость к кислотам	Стойкость к окислителям	Стойкость к восстановителям
						В чистом виде	В окраске полимеров	В окраске шпона				
Комплекс сульфата кадмия, оранжевый	Пигмент 20	425	Умеренная	НП	5	5	4*	4*	2	5	5	5
Комплекс сульфата кадмия, красный	Пигмент 108	425	Умеренная	НП	5	5	5*	5*	2	5	5	5
Комплекс ртуть-кадмия, оранжевый	Пигмент 23	350	Умеренная	НП	5	5	0	0	2	5	5	5
Комплекс ртуть-кадмия, оранжевый	Пигмент 113	350	Умеренная	НП	5	5	0	0	2	5	5	5
Хром зеленый	Пигмент 15	200	Умеренная	НП	3	2	3	2	1	1	2	1
Оксид хрома	Пигмент 17	400	Низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	2
Гидратированный оксид хрома	Пигмент 18	280	Низкая	ПП	5	5	5	5	3	5	5	5
Цианид железа, синий	Пигмент 27	200	Умеренная	НП	2	2	0	2	2	1	5	5
Ультрамарин синий	Пигмент 29	350	Низкая	ПП	5	5	2**	2**	1	2	5	5

Алюминат кобальта и комплекс алюмината и хромата кобальта, синие	Пигмент синий 28 и 36	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	5
Комплекс оксидов никеля и титана, желтый	Пигмент желтый 53	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	5
Комплекс оксидов хрома и титана, желтый	Пигмент коричневый 24	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	5
Комплекс оксидов марганца и титана, коричневый	Пигмент желтый 164	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	2
Хромат и титанат кобальта, зеленые	Пигмент зеленый 26 и 50	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	5
Комплекс железа и титана, коричневый	Пигмент коричневый 12	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	2
Комплекс оксидов железа и хрома, коричневый	Пигмент коричневый 29	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	2
Комплекс ферритов и хромитов железа и цинка, коричневый	Пигмент коричневый 33	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	2
Комплекс хромитов марганца и цинка, коричневый	Пигмент коричневый 39	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	2
Хромит меди, черный	Пигмент черный 28	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5	5	5



Окончание табл. 9.2

Название пигмента	Цветовой индекс	Термостойкость, °С	Окрашивающая способность	Прозрачность	Светостойкость	Атмосферостойкость	Стойкость к щелочам	Стойкость к кислотам	Стойкость к окислителям	Стойкость к воздействию
Комплекс хромита и феррита железа, черный	Пигмент черный 17	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5
Комплекс хромитов и ферритов железа и никеля, черный	Пигмент черный 30	500	Очень низкая	НП	5	5	5	5	5	5
Ванадат висмута	Пигмент желтый 184	300	Умеренная	НП	5	5	5	5	5	5

**Примечания и обозначения.**

Термостойкость показывает максимальную температуру переработки при оптимальной концентрации пигмента и оптимальном времени переработки. Приведенные значения не предполагают взаимодействия с другими компонентами смеси. Номинальная термостойкость зависит также от способности пигмента скрывать изменения цвета в окрашенном полимере вблизи верхней границы температурного диапазона переработки полимера.

Окрашивающая способность пигментов определяется по отношению к органическим колорантам. Обычно она в 5–20 раз ниже, чем окрашивающая способность органических колорантов, поэтому последние классифицируются как имеющие высокую или очень высокую окрашивающую способность.

Прозрачность определяется при оптимальном содержании пигментов. При низкой концентрации окраска полимера может быть полупрозрачной.

Атмосферостойкость определяется как: 5 — отличная, 4 — очень высокая, 3 — высокая, 2 — умеренная, 1 — низкая, 0 — не рекомендуется к использованию. Знаком (\*) отмечены кадмиевые пигменты, атмосферостойкость которых зависит от способности полимера к поглощению. Кадмиевые желтые и ртутно-кадмиевые пигменты не рекомендуются для окрашивания изделий, эксплуатирующихся на открытом воздухе. Функционирование ультрамарин синих, отмеченных знаком (\*\*), сильно зависит от кислотности окружающей среды. Хемостойкость определяется как 5 — отличная, 4 — очень высокая, 3 — высокая, 2 — умеренная, 1 — низкая.

# Глава 10. Пигменты на основе диоксида титана

Дуайт А. Хольцен и Остин Х. Рейд

## 10.1. Введение

Пигменты на основе диоксида титана (далее — «титановые пигменты»), зарегистрированные под названием «пигмент белый 6» (идентификация по цветовому индексу — № 77891) являются наиболее предпочтительными белыми пигментами для окрашивания полимеров [1]. Их преимущества по сравнению с другими белыми пигментами бесспорны. Они исключительны по яркости, белизне и непрозрачности; обладают высоким коэффициентом отражения, обеспечивая высокую непрозрачность при относительно низкой концентрации; нетоксичны; при наличии поверхностной обработки хорошо диспергируются и не флокулируют в большинстве полимеров и других жидких систем. Они относительно недороги, особенно по сравнению с другими белыми пигментами. Правильно подобранные титановые пигменты могут обеспечить эффективную защиту полимеров от УФ- и других видов излучения. Широко доступны марки диоксида титана, обладающие хорошими реологическими характеристиками, обеспечивающими высокую перерабатываемость полимеров. Титановые пигменты не мигрируют в полимерной матрице и обычно не требуют значительных сдвиговых напряжений для их диспергирования. На рынке пигментов имеются диоксиды титана, поставляемые различными производителями, многие из которых оказывают техническую поддержку своей продукции.

Другие белые пигменты, такие как литопон, оксид цинка, сульфид цинка и оксид мышьяка, используются гораздо реже, чем диоксид титана. Поэтому в дальнейшем мы не будем останавливать на них свое внимание, а сосредоточимся на титановых пигментах, широко и успешно использующихся в области переработки полимеров.

## 10.2. Производство титановых пигментов

Титан занимает девятое место по распространенности химических элементов в земной коре. Обширные залежи соединений титана в виде ильменитов (титанат железа) обнаружены в качестве намывных отложений, образованных в результате отступления древних морей [2]. Эти отложения возникли вследствие высокой плотности ильменитов по сравнению с плотностью алюмосиликатных минералов. Ильмениты являются готовым сырьем для горнодобывающей промышленности, производящей титановые пигменты. Шлак, образующийся при производстве титаносодержащей железной руды, часто содержит достаточные количества (до 95 %вес.) оксидов титана. Природный рутиловый титан (100% диоксида титана) также используется горнодобывающей промышленностью для производства диоксида титана, хотя это производство экономически менее значимо и поэтому более дорогое.

Диоксид титана чаще всего встречается в виде двух кристаллических модификаций: рутил и атаназ. С помощью дифракции рентгеновских лучей можно обнаружить, как минимум, семь кристаллических модификаций [3], однако для диоксида титана характерны лишь две, упомянутые выше. Рутил обладает большим коэффициентом отражения, чем атаназ; он также менее фотоактивен. По этим причинам рутил стал главной полиморфной модификацией диоксида титана, используемой для окрашивания полимеров.

Известны два основных метода производства диоксида титана: сульфатный и хлоридный. В первом способе титано-железистая руда нагревается и вываривается в серной кислоте, затем фильтруется. Образующийся осадок сульфата титанила гидролизуются с образованием промежуточного продукта, который затем кальцинируется и промывается потоком воды (рис. 10.1). При хлоридном процессе титано-железистая руда обрабатывается хлором при высокой температуре в присутствии углерода для получения тетрахлорида титана и хлоридов других металлов. Затем тетрахлорид титана очищается и сжигается в токе кислорода с получением промежуточного продукта — керамического оксида титана, промываемого струей воды (рис. 10.2). Заключительным этапом в обоих процессах является обработка поверхности образующихся частиц диоксида титана — в зависимости от дальнейшего назначения — неорганическими гидроксидами и (или) органическими соединениями.

## 10.3. Обработка поверхности титановых пигментов

Как отмечалось в предыдущем разделе, во многих случаях — в зависимости от конечных целей использования — поверхность частиц титановых пигментов обрабатывается. В частности, уже давно используется гидроксидование и покрытие поверхности частиц диоксида титана органическими веществами [4] (рис. 10.3), причем технология процесса защищена патентами [5]. Обычно покрытие поверхности используется для повышения диспергируемости и, если необходимо, для фотостабилизации. Обе характеристики будут детально рассмотрены ниже.

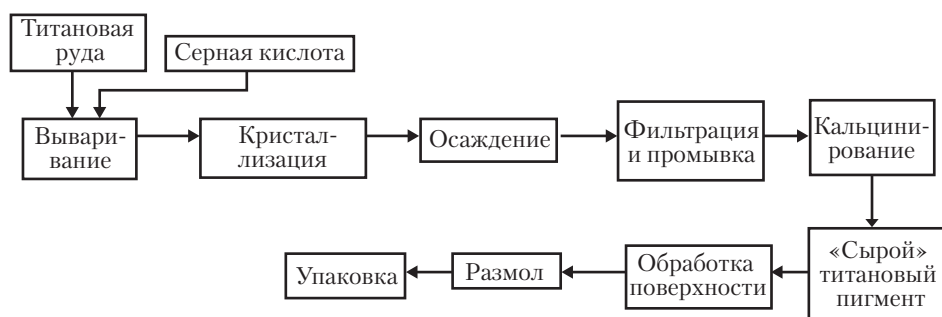


Рис. 10.1. Схема сульфатного процесса производства пигментов на основе диоксида титана

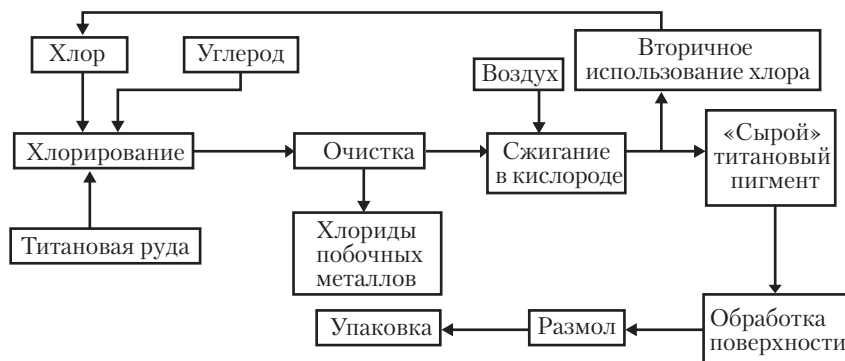


Рис. 10.2. Схема хлоридного процесса производства пигментов на основе диоксида титана

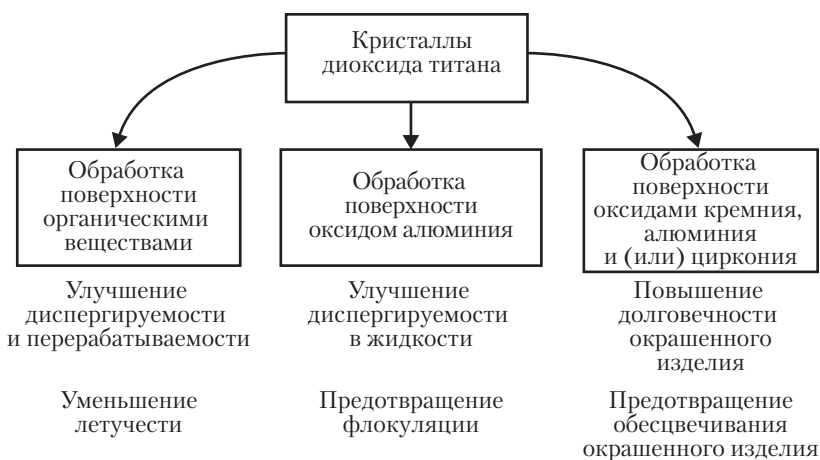
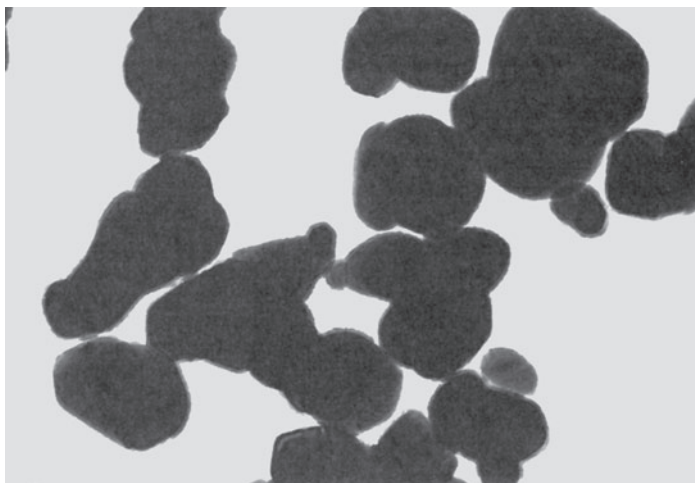
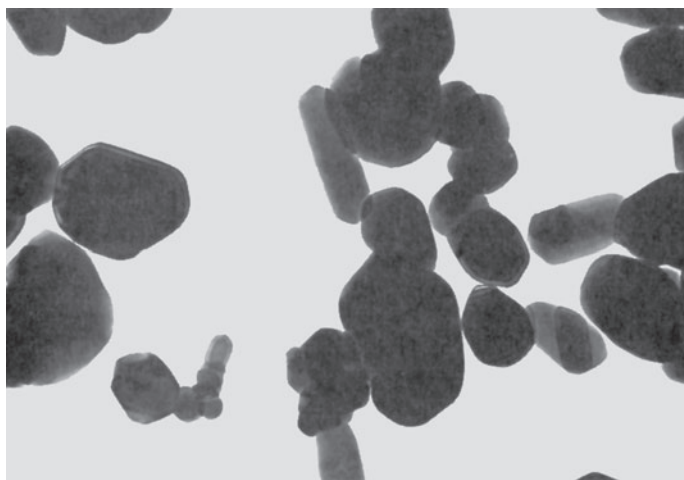


Рис. 10.3. Обработка поверхности частиц диоксида титана

На рис. 10.4 и 10.5 приведены характерные микрофотографии частиц рутиловой модификации диоксида титана, обработанных различными органическими и неорганическими покрытиями. Микрофотографии получены с использованием сканирующего электронного микроскопа.



*Рис. 10.4.* Микрофотография частиц диоксида титана, обработанных оксидами кремния и алюминия, полученная с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Покрытие, повышающее долговечность пигмента, обнаруживается в виде тени по периметру кристаллов (увеличение  $\times 300\,000$ )



*Рис. 10.5.* Микрофотография частиц диоксида титана, обработанных органическими веществами, полученная с использованием просвечивающего электронного микроскопа (увеличение  $\times 240\,000$ )

Покрытие поверхности частиц диоксида титана является завершающей операцией в процессе получения пигмента. Она обычно используется для повышения диспергируемости и улучшения реологических характеристик в процессе переработки полимеров. Используемые для этих целей органические вещества коммерчески доступны и известны из патентной литературы [6]. Они удерживаются на поверхности частиц пигмента электростатическими силами [7], а также ковалентными связями [8]. Последние препятствуют развитию диффузионных процессов, которые могут вызвать проблемы при эксплуатации окрашенного полимерного изделия.

#### **10.4. Распределение частиц по размеру и оптические свойства титановых пигментов**

В литературе большое внимание уделяется оптическим свойствам титановых пигментов и зависимости их свойств от распределения частиц по размеру [9]. При анализе распределений обычно используют такие характеристики, как средний диаметр частиц и количество частиц на крыльях распределения.

Вычисления, основанные на теории Ми [10], показывают, что оптимальный диаметр частиц, отражающих видимый свет, равен приблизительно 0,25 мкм. Этот результат был подтвержден экспериментально [11]. Следовательно, задачей производителей диоксида титана является получение частиц пигмента размером ~0,25 мкм.

Частицы, размер которых лежит на левом крыле распределения, не отражают видимый свет. Так, известно, что быстрое уменьшение рассеяния света происходит при достижении частицами размера ~0,15 мкм.

Аналогичное явление наблюдается для частиц, размер которых лежит на правом крыле распределения. Однако дополнительный эффект — уменьшение блеска поверхности частиц пигмента — наблюдается для частиц с размером, превышающим номинальный, а именно 0,6 мкм.

При анализе размера частиц диоксида титана необходимо, чтобы для различных партий пигмента кривые распределения размера частиц были подобны, поскольку отклонения в распределении могут вызвать проблемы с соответствием цвета и привести к непредсказуемым изменениям в концентрации пигмента, необходимой для достижения требуемой непрозрачности.

#### **10.5. Введение титановых пигментов в полимер**

Известны различные способы введения диоксида титана в полимер. Принципы их реализации представлены в табл. 10.1.

Для окрашивания большинства полимеров желательно использовать диоксид титана в виде концентрата, причем для полиэтилена и полипропилена предпочтительны твердые концентраты. Обычно концентраты содержат от 30 до 80 %вес.

пигмента. Твердые концентраты вводятся в полимер с использованием закрытых смесителей или многошнековых экструдеров.

*Таблица 10.1. Способы окрашивания полимеров с использованием диоксида титана*

Полимеры	Способ введения	Оборудование
Полиолефины: ПЭНП, ЛПЭНП, ПЭВП, ПП	Использование сухих концентратов	Смесители непрерывного действия, многошнековые экструдеры
Поливинилхлориды: жесткий ПВХ, пластифицированный ПВХ	Смешение порошков Использование жидких и пастообразных дисперсий	Высокоскоростные смесители Вальцы или дисковые смесители
Полистиролы: ПС, УППС, САН, АБС	Использование твердых концентратов	Закрытый смеситель, смесители непрерывного действия, многошнековые экструдеры
Другие полимеры: ПФА, ПК, ПА, ПЭТФ	Введение в расплав	Многошнековые экструдеры

*Сокращения:* ПЭНП — полиэтилен низкой плотности, ПЭВП — полиэтилен высокой плотности, ПП — полипропилен, ПВХ — поливинилхлорид, ПС — полистирол, УППС — ударопрочный полистирол, САН — сополимер стирола и акрилонитрила, АБС — сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола, ПК — поликарбонат, ПА — полиамид, ПЭТФ — полиэтилентерефталат.

Диоксид титана обычно интенсивно смешивается в высокоскоростных смесителях на конечной стадии переработки жесткого поливинилхлорида совместно с добавками, используемыми для придания атмосферостойкости, ударопрочности и улучшения перерабатываемости. Обычно содержание пигмента не превышает 15 %вес., даже если изделие будет подвергаться атмосферным воздействиям. В то время как для окраски непластифицированного поливинилхлорида многие цветные пигменты используются в виде концентратов, подобные концентраты, содержащие диоксид титана, не существуют. Введение диоксида титана в пластифицированный ПВХ обычно начинается с производства жидкой или пастообразной дисперсии пигмента в пластификаторе или низкомолекулярном полимере. Такие дисперсии обычно производят путем смешения пигмента, пластификатора и ПАВ с последующим смешением компонентов под действием сдвиговых напряжений в трех-, четырех- или пяти высокоскоростных вальцовых устройствах или в дисковых лопастных мельницах. Выбор марок полимера, не подверженных флокуляции, и наличие необходимого количества ПАВ очень важны для экономного расхода пигмента. ПАВ, используемые при смешении с диоксидом титана, подбираются в каждом случае индивидуально в зависимости от площади поверхности частиц пигмента.

Кривые для определения вязкости расплава в зависимости от количества ПАВ для трех марок диоксида титана, определенные по методу Брунауэра, Эммета и Теллера, представлены на рис. 10.6.

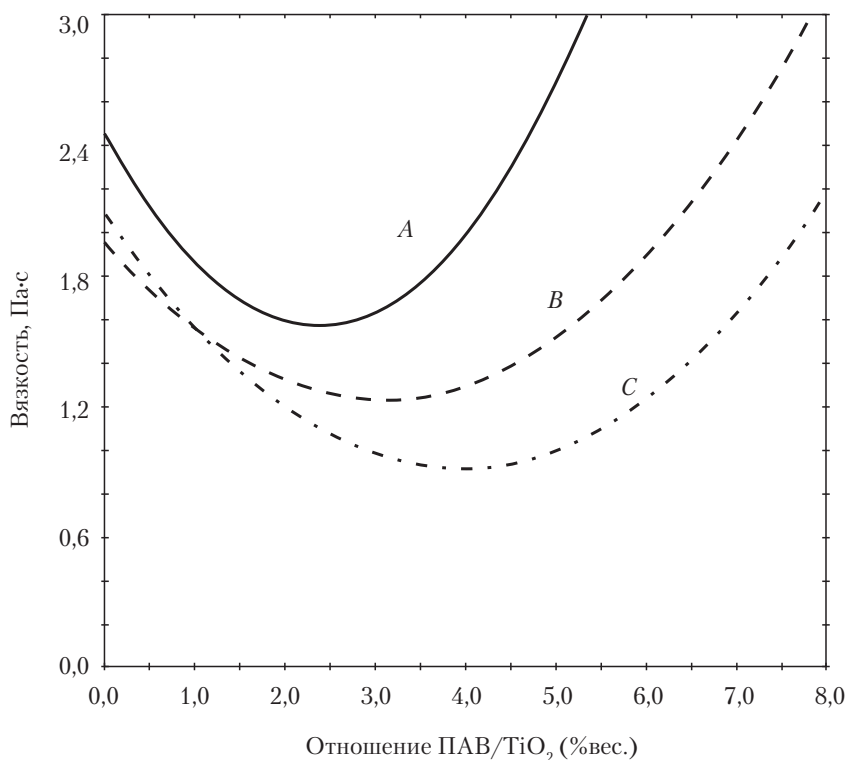


Рис. 10.6. Кривые для определения необходимого количества ПАВ для 70%-ной дисперсии диоксида титана, поверхность частиц которого обработана оксидом алюминия. Дисперсии были приготовлены с использованием пластификатора на высокоскоростной дисковой мельнице. В качестве ПАВ использовался *Disperbyk I*. Пигмент A: поверхность частиц диоксида титана не обработана. Пигмент B: поверхность частиц диоксида титана содержит 1,5% оксида алюминия; минимум вязкости достигается при содержании ПАВ, равным 2,36% от веса пигмента. Пигмент C: поверхность частиц диоксида титана содержит 3,0% оксида алюминия; минимум вязкости достигается при содержании ПАВ, равным 3,9% от веса пигмента

Введение диоксида титана в полистирол, сополимеры стирола с акрилонитрилом и сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола, а также подобных сополимеров, обычно производится путем приготовления концентратов, получаемых на оборудовании, подобном тому, что используется для приготовления концентратов для окрашивания полиэтилена. Этот этап необходим для достижения высококачественной дисперсии для полного проявления цветовых характеристик и физических свойств полимерного изделия.

Таким образом, пигменты на основе диоксида титана вводятся в полимер различными способами, в том числе с использованием твердых концентратов, сухого смешения и жидких концентратов.



## 10.6. Долговечность титановых пигментов с точки зрения фотохимии

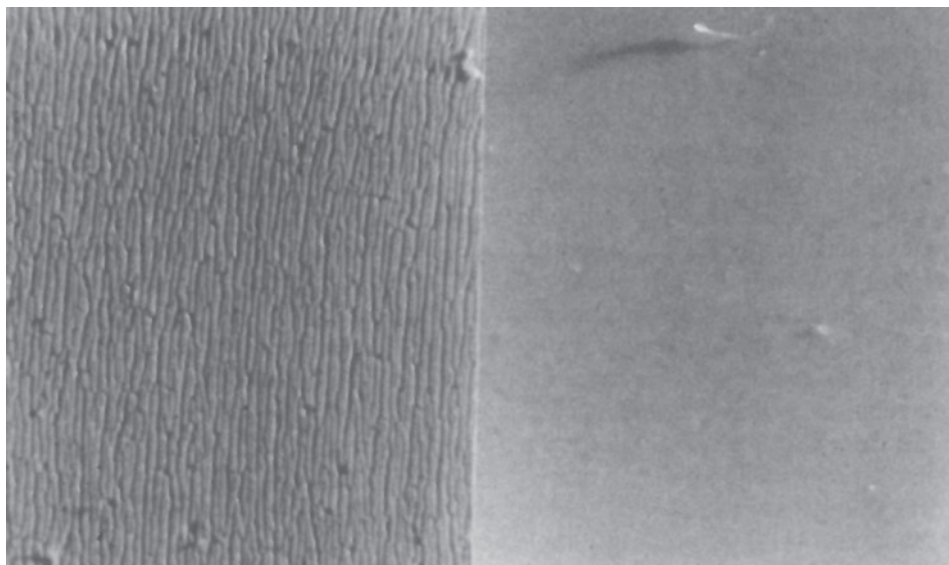
По мере того как привычные материалы заменяются полимерными, разработка полимерных композиций, способных противостоять воздействию света, становится весьма актуальной. Выбор соответствующих марок диоксида титана является одним из главных факторов в балансе повышенная светостойкость—стоимость окрашенного изделия. При окрашивании следует принимать во внимание марку пигмента, химическое строение окрашиваемого полимера, а также его спектральные характеристики. Марки пигмента, приемлемые в одном случае, могут при других обстоятельствах привести к нежелательному результату. Все это связано с влиянием различных марок диоксида титана на долговечность жесткого ПВХ, полиолефинов и ароматических полимеров.

Неокрашенные изделия из жесткого поливинилхлорида обычно имеют низкую долговечность. Пигменты на основе диоксида титана, вводимые в ПВХ (например, при производстве наружных отделочных материалов), выполняют роль не только колорантов, но и стабилизаторов. Рекомендуются к использованию марки диоксида титана содержат предварительно обработанные частицы. Например, требуется предотвратить окисление поверхности полимера при воздействии желтых хромофоров на ранних стадиях дегидрохлорирования ПВХ. Продукты окисления полимера и пигмента обычно выделяются на поверхности изделия в виде белого порошка. Если этот эффект нежелателен, то следует использовать марки диоксида титана, в которых поверхность частиц покрыта диоксидом кремния.

В отличие от ПВХ, полиолефины, окрашиваемые диоксидом титана, при деструкции обычно не выделяют белый порошок на поверхность. Деструкция в них обнаруживается в виде ухудшения механических характеристик (например, уменьшения прочности) и появления трещин. При отсутствии светостабилизаторов, присутствие стабилизированных титановых пигментов и их концентрации будут являться важнейшими факторами, определяющими долговечность изделия. Особенностью олефиновых полимеров является отсутствие поглощения в УФ-диапазоне до тех пор, пока в них не появятся карбонильные группы. Изучение влияния различных марок диоксида титана в полимерах, подвергающихся атмосферному воздействию, например, сельскохозяйственной пленки для мульчирования, показало, что марки диоксида титана, капсулированные диоксидом кремния или оксидом алюминия могут значительно увеличить срок службы окрашенного полимера. Образование микротрещин в результате УФ-облучения изделий из полипропилена, окрашенного диоксидом титана, поверхность частиц которого покрыта органическими веществами и оксидами кремния и алюминия, показано на рис. 10.7.

Полистирол и сополимеры на его основе в настоящее время находят широкое применение. Для них важной характеристикой является светостойкость по отношению как к солнечному, так и к искусственному свету. При излучениях с дли-

ной волны 300 нм фотолиз полистирола может вызвать изменение цвета (пожелтение) и снизить физические характеристики полимера [12]. Пигменты на основе диоксида титана могут существенно влиять на скорость обесцвечивания в зависимости от обработки частиц пигмента и спектрального распределения светового излучения. Под воздействием солнечной радиации, вызывающей колебания бензольных колец в полимере, почти все марки диоксида титана дают положительный эффект, так как пигмент является сильным поглотителем УФ-излучения. Различие в марках диоксида титана обнаруживается лишь при продолжительном облучении. Однако в некоторых случаях (например, в офисных помещениях) световое излучение может возбуждать колебания бензольных колец под действием света, прошедшего сквозь оконные стекла, или света флуоресцентных ламп. При этом относительная интенсивность длины волны, которая может фотовосстановить атом титана в пигменте, увеличивается. Таким образом, выбор определенной марки диоксида титана для предотвращения пожелтения полимера под действием искусственного освещения или фильтрованного солнечного света требует полного понимания всех аспектов поведения окрашенного полимера [13]. Зависимость скорости обесцвечивания полистирола от содержания пигмента представлена на рис. 10.8.



*Рис. 10.7.* Образование микротрещин в полипропилене, подвергаемых УФ-облучению в течение 650 ч при содержании диоксида титана 5 %вес. На левом снимке представлен полипропилен, окрашенный необработанным диоксидом титана, на правом – обработанным оксидами кремния и алюминия для повышения долговечности

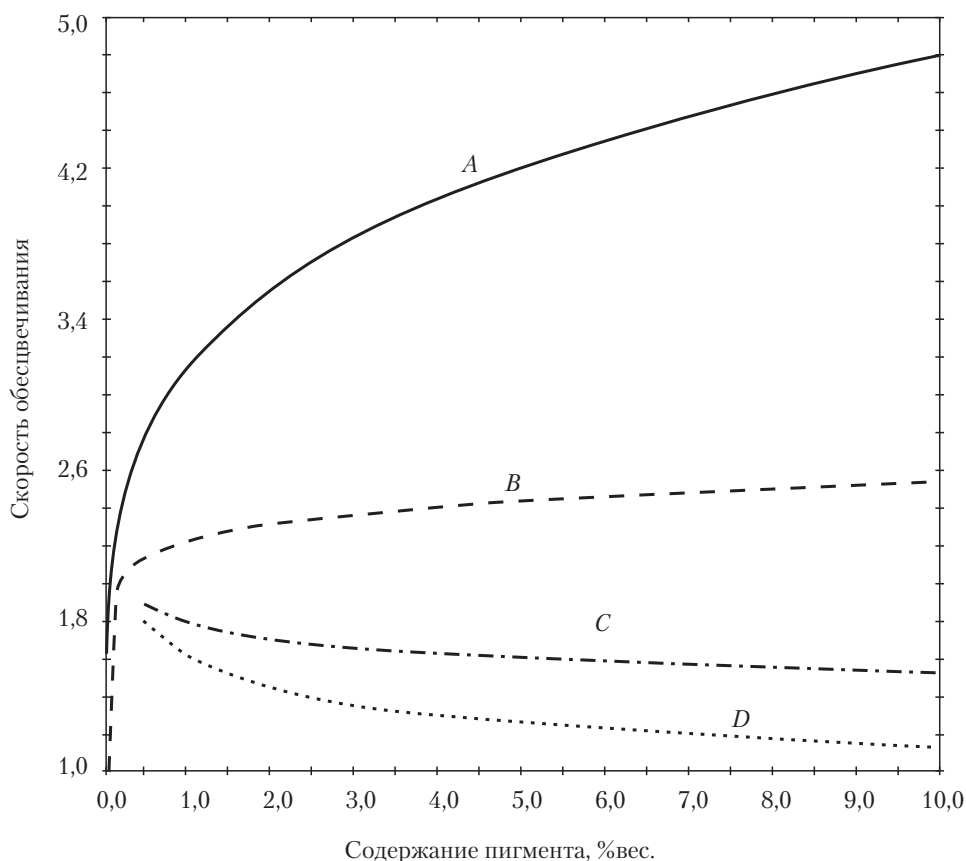


Рис. 10.8. Скорость обесцвечивания полистирола, окрашенного различными марками диоксида титана, как изменение параметра  $b^*$  (умноженного на 1000) в системе  $L^*a^*b^*$  при облучении солнечным светом (г. Уилмингтон, штат Делавэр) в течение 7000 ч. Пигмент A: частицы пигмента обработаны органическими веществами. Пигмент B: частицы пигмента обработаны оксидом алюминия. Пигменты C и D: частицы пигмента обработаны оксидами алюминия и кремния

Фотохимия диоксида титана изучалась на протяжении многих лет [14]. Интересно, что большая часть исследований касалась конечных стадий фотохимических процессов. Поскольку титан легко вступает в химические реакции, катализируемые УФ-излучением, большое внимание уделялось исследованию поведения пигмента в различных веществах: от безвредных для окружающей среды [15] до органических хлорсодержащих загрязняющих продуктов [16]. Как указывалось выше, именно фотохимические процессы являются наиболее опасными в окрашенном полимере (так называемые фотодеградирующие пленки, запрограммированно выделяющие фотоактивный титан, относятся к фотохимически активным материалам и представля-

ют совершенно иной случай). По этой причине большое число исследований посвящено проблеме снижения фотоактивности титановых пигментов [17]. Прекрасные обзоры, рассматривающие фотохимическое поведение титановых пигментов, были недавно опубликованы Диболдом [18] и другими авторами [19].

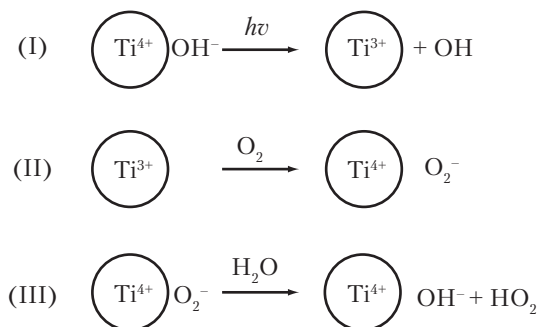
Ионы титана со степенью окисления IV под действием УФ-излучения взаимодействуют с органическими соединениями в присутствии воды и кислорода с образованием свободных органических радикалов и неорганических высокоэнергетических веществ, таких как гидропероксидные радикалы. Эти радикалы обладают энергией, достаточной для разрыва химических связей в молекуле полимера. В ходе этого процесса органические вещества минерализуются до диоксида углерода и воды. Это механистическое объяснение явления, известного как образование белого порошка на поверхности полимера (см. выше). Белым порошком является диоксид титана, образующийся после превращения полимера в диоксид углерода и воду. Другие явления, возникающие при фотопроцессах в каталитическом цикле, — сдвиг цветового тона, снижение механических характеристик и потеря формы.

Описанный выше механизм (см. также схематичную иллюстрацию процесса на рис. 10.9) происходит на поверхности окрашенных полимеров при наличии воды и кислорода. В отсутствие последних (например, в ламинированных пластиках), преимущественным механизмом фотоактивности является фотоинициирование перехода  $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$ . Поскольку  $Ti(III)$  находится в пигментированной системе, нестабилизированный диоксид титана будет обесцвечиваться в зависимости от величины светового потока и продолжительности воздействия. Это изменение цвета визуально ощущается как посерение. Хотя рассмотренные системы могут восстанавливаться после прекращения облучения, исходной окраски полимер все же не достигает. Поэтому для предотвращения обесцвечивания окрашенного полимера в присутствии воды и кислорода необходимо использовать фотостабилизированные марки диоксида титана.

Из двух типов титановых пигментов, описанных выше, рутил менее фотоактивен по сравнению с атаназом. Именно по этой причине рутиловые пигменты используются для окрашивания полимеров, требующих высокой фотостабильности. Атаназные пигменты используются в фотодеградируемых окрашенных системах, в которых энергия солнечного света воздействует на фотоактивный атаназ с образованием радикалов, превращающих полимер в углекислый газ, воду и другие продукты (в зависимости от природы полимера).

Известны различные способы фотостабилизации рутиловых пигментов [20]. Обычно процесс их модификации завершается кальцинированием, хотя при этом несколько снижается их диспергируемость и интенсивность цвета. Использование окислительно-восстановительных процессов также является способом фотостабилизации [21]. Однако наиболее распространенным способом фотостабилизации является обработка поверхности частиц рутилового пигмента гидроксидами металлов, иногда в сочетании с органическими материалами. Таким образом, покрытие частиц диоксида титана гидроксидами кремния, алюминия, циркония и других элементов, иногда в сочетании с органическими соединениями,

используется для снижения фотоактивности белых пигментов; в этом и заключается стратегия капсулирования [23]. Обратной стороной стратегии является то, что наиболее устойчивые материалы (то есть покрытые оксидами) содержат достаточное количество воды, что вызывает образование шнурообразных структур или волнистых неровностей в процессе получения тонких пленок из окрашенных полимеров. Причиной образования шнурообразных структур являются частицы пигмента, покрытые органическими веществами и оксидами (см. рис. 10.10). Используя специальные технологические приемы, можно добиться снижения этого эффекта [24].



*Рис. 10.9.* Фотохимические реакции, происходящие на поверхности частиц диоксида титана: (I) фотовосстановление атомов титана, приводящее к появлению гидроксильных радикалов; (II) восстановленный атом титана реагирует с кислородом с образованием нестабильных комплексов; (III) комплекс реагирует с водой с образованием пероксидных радикалов. Как гидроксильные, так и пероксидные радикалы могут взаимодействовать с молекулами полимеров и инициировать разрыв их межмолекулярных связей

Процесс обесцвечивания полимеров достаточно хорошо исследован [25]. Некоторые марки титановых пигментов могут взаимодействовать с некоторыми органическими соединениями, в том числе с бутиловым эфиром гидрокси-толуола [26], пирокатехином [27], стабилизаторами на основе свинца [28] и светостабилизаторами [29]. Эти взаимодействия могут вызывать изменение цвета окрашенного полимера (пожелтение, порозовение, посерение) и имеют механизм, отличный от рассмотренных выше. Этих изменений можно избежать или, по крайней мере, снизить выбором соответствующего фотоустойчивого рутилового диоксида титана.

Измерение долговечности рассматриваемых систем под действием излучения имитирует поведение полимерных изделий при эксплуатации и, будучи определенными по изменению физических свойств, эти измерения характеризуют фотостойкость окрашенной полимерной системы. Хотя существуют различные методы измерения фотоактивности, все они недостаточно точно отражают поведение окрашенного полимерного изделия при эксплуатации.

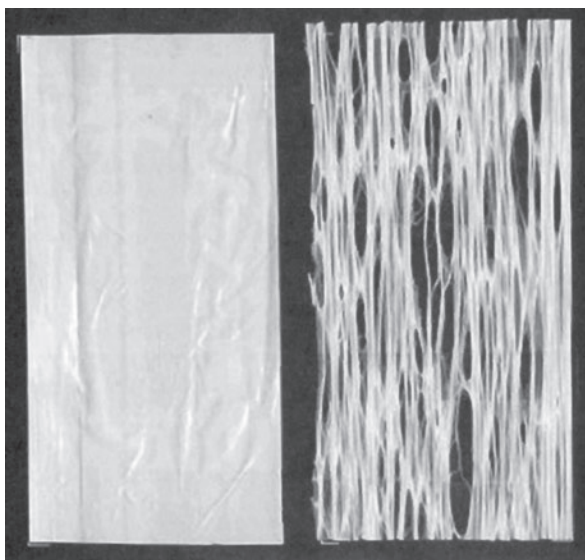


Рис. 10.10. Пленки полиэтилена, окрашенные диоксидом титана, поверхность частиц которого обработана устойчивыми к появлению шнуровидных структур органическими соединениями (слева) и оксидами кремния и алюминия (справа). Пленки, содержащие 15 %вес. диоксида титана, изготовлены из полиэтилена низкой плотности методом экструзии и отлиты при 316 °С

## 10.7. Заключительные замечания

Важнейшими характеристиками пигментов являются низкие энергозатраты при их диспергировании и полная реализация цвета в окрашенном изделии. В то же время реологические характеристики титановых пигментов не слишком высоки. Новые технологии обработки поверхности частиц титановых пигментов позволяют преодолеть этот недостаток, что расширят область их использования в полимерных системах и повышает эксплуатационные характеристики окрашенных полимерных изделий.

## Литература

1. L. Leonant, Ed., *Plastics Compounding 1995/96 Redbook*, Advanstar Communications, Cleveland, OH, 1995.
2. J. Barksdale, *Titanium: Its Occurrence, Chemistry and Technology*, Roaald, New York, 1966.
3. D.T. Cromer and K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4708 (1955); H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, and K. Kusaba, *Science*, 251, 786 (1991).
4. H.B. Clark, in R.R. Myers and J. S.Lang, Eds., *Treatise on Coatings, Vol. 3: Pigments, Part 1*, Marcel Dekker, New York, 1975, Chapter 10; A.S. Ritter, in T.C. Puttnam, Ed., *Pigment*

- Handbook*, Vol. II: *Properties and Economics*, 2nd ed., Wiley-Interscience, 1973.
5. H.W. Jacobsen, U.S. Patent 4,460,655; W.A. West, U.S. Patent 4, Nov. 4 1978, 125,412; W.J. McGuinness, U.S. Patent 3,410,708 Nov. 12, 1968; K.A. Green and T.I. Brownbridge, U.S. Patent 5,203,916 April 20, 1993.
  6. J.R. Brand and P.M. Story, U.S. Patent 4,752,340 June 21, 1988.
  7. W. Carr, in T.C. Patton, Ed., *Pigment Handbook*, Vol. III, Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 29.
  8. P.M. Niedenzu, A.H. Reid, Jr., and P.A. Tooley, U.S. Patent 5,562,990 Oct. 8, 1996.
  9. J.G. Balfour, Journal of the Oil and Colour Chemists Association (*JOCCA*), June 1990.
  10. H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York, 1981.
  11. P.A. Tooley and Q.K. Le, Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers, ANTEC 1995. Boston, MA May 7–11, 1995 Volume III.
  12. J.F. McKellar and N.S. Allen, *Photochemistry of Man-Made Polymers*, Applied Science Publishers, London, 1979.
  13. D.A. Holtzen, Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers, ANTEC 1988, pp. 28–32. Atlante, Georgia April 18–21.
  14. S.P. Pappas and R.M. Fischer, *J. Paint Technol.*, 46 (599), 65 (1974).
  15. T. Ibusuki and K. Takeuchi, *J. Mol. Catal.* 88, 93 (1994).
  16. M.A. Fox, *Chemtech* Vol. 22,680 (1992); A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, 28, 503 (1995).
  17. D.A. Holtzen and A.H. Reid, Jr., Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers, ANTEC 1991, pp. 24–29. Montreal, Canada May 5–9, 1991.
  18. M.P. Diebold, *Surface Coatings Int.*, 7, 294 (1995).
  19. R. Siddle, *Surface Coatings Australia*, April 1991, p. 6.
  20. U. Kaluza and H.P. Boehm, *J. Catal.*, 22, 347 (1971); F.K. McTaggart and J. Bear, *J. Appl. Chem.*, 5, 643 (1955).
  21. H.W. Jacobson, U.S. Patent 4,461,810 July 24, 1984; B. Barnard and W.T. Laverick, U.S. Patent 4,239,548.
  22. L. Chromy and J. Kudela, Journal of the Oil and Colour Chemists Association (*JOCCA*), 52, 687 (1969).
  23. A.J. Werner, U.S. Patent 3,437,502.
  24. P.A. Tooley, D.A. Holtzen, and J.A. Musiano, U.S. Patent 5,607,994.
  25. D.A. Holtzen, Conference Proceedings, Society of Plastics Engineers, ANTEC 1991, pp. 19–23. Montreal, Canada May 5–9, 1991.
  26. D.A. Holtzen, *Plastics Eng.* 43, p. 42 (1977).
  27. K.C. Smeltz, *Textile Chemist and Colorist*, 15, 1983 (1983).
  28. J.H. Braun, *Prog. Org. Coatings*, 15, 249 (1987).
  29. N.S. Allen, J.F. McKellar, and D.G.M. Wood, *J. Polym. Sci.* 13, 2319 (1975).
  30. D. Corless, *Paintindia*, January 1991, p. 83; J.R. Brand, Society of Plastics Engineers Color and Appearance Division RETEC Preprint, 1996; R. Poission, J. Petit, and J. Fischer, *Peintures, Pigments and Vernis*, 40, 277 (1964); A. Mackor and T.P.M. Koster, *Farbe Lack*, 95(8), 566 (1989).
  31. Cleveland Society for Coatings Technology Technical Committee, Journal of Coatings Technology, 66(837), 49 (1994); J.H. Colling and T.W. Wilkinson, *JOCCA*, 58, 377 (1975).

# Глава 11. Пигменты на основе технического углерода (сажи)

Скотт А. Брюер

## 11.1. Введение

Термин «технический углерод» описывает группу промышленно производимых углеродов, получаемых путем частичного сжигания или термического разложения углеводородов. Технический углерод (сажа) — уникальный пигмент в том смысле, что имеет частицы наименьшего размера и обладает наилучшим маслопоглощением среди всех коммерчески производимых пигментов для полимеров. Эти характеристики объясняют, почему сажа обладает отличной окрашивающей способностью, экономичностью, стойкостью к УФ-излучению и является наиболее широко используемым черным пигментом для окрашивания термопластичных полимеров.

В данной главе будет показано как размер и форма частиц технического углерода влияют на качество диспергирования и эксплуатационные характеристики окрашенных полимеров. Хотя основное внимание в данной главе будет уделено рассмотрению сажи как пигмента, будет рассмотрено также влияние технического углерода на такие эксплуатационные свойства окрашенных полимеров, как устойчивость к УФ-излучению, механические свойства и электропроводность. Надеемся, что знакомство с данной главой поможет читателю выработать принципы подбора соответствующей марки технического углерода для окрашивания полимеров.

### 11.1.1. Основы производства технического углерода

Первые попытки получения технического углерода были предприняты более 3000 лет назад в древнем Китае, где для этой цели использовали масляные лампы. Копоть от горящего масла осаждалась на керамических крышках в виде сажи, которую затем использовали при изготовлении чернил и лаков.



Современный вариант этого древнего метода известен как процесс производства ламповой или сажи. В открытую неглубокую чашу наливают масло или другой нефтепродукт и поджигают в токе кислорода (достехиометрическое горение, то есть горение с недостатком кислорода). Образующая при этом сажа проходит через ряд осадительных камер и фильтров, где она флокулирует и накапливается. Подобная процедура является основой всех современных способов получения технического углерода.

Процесс горения нефтепродуктов в настоящее время является наиболее часто используемым методом получения сажи: более 95% пигмента получают именно таким принципом. В этом процессе тяжелые ароматические фракции дистиллата нефти распыляются над горелкой, температура в которой достигает 1200–1900 °С. Исходный углеводород разлагается с образованием технического углерода и горючих газов, которые немедленно охлаждаются брызгами воды для теплообмена (для прекращения реакции горения) и охлаждения. Технический углерод отделяется от горючих газов в рукавных фильтрах и направляется для последующего уплотнения путем таблетирования или в резервуар с мешалкой, где она накапливается в порошкообразном виде. Схема процесса представлена на рис. 11.1.

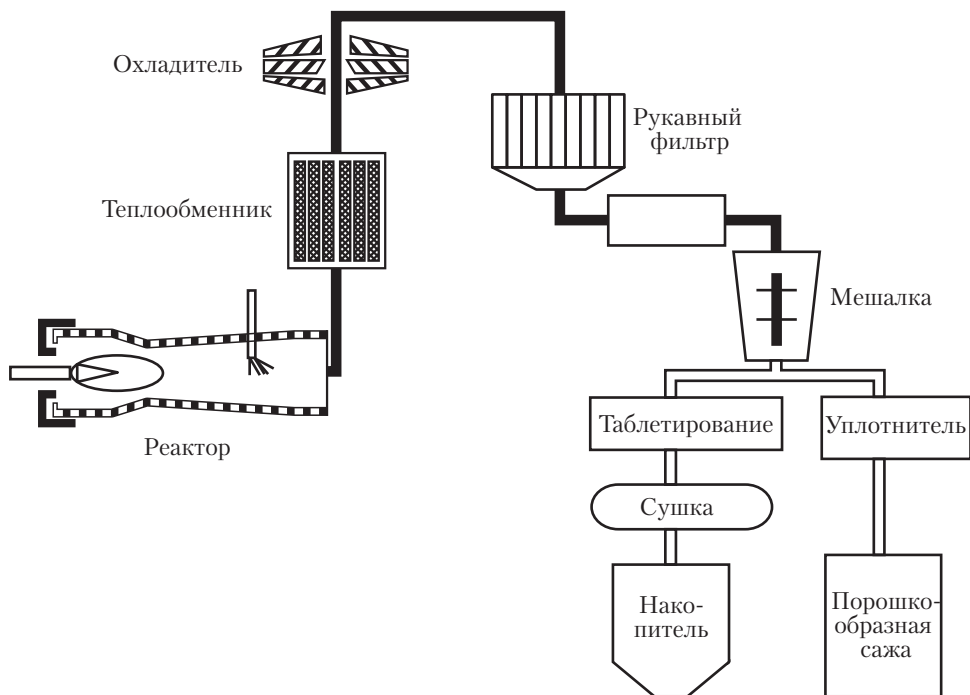


Рис. 11.1. Схема получения технического углерода

В процесс горения образуется химически чистая, малолетучая сажа в виде мелких частиц с кислотностью рН в диапазоне от 6 до 10, пригодная для окрашивания большинства полимеров. Процесс позволяет контролировать размер и форму частиц; обе характеристики чрезвычайно важны для получения однородности окраски и реализации высоких физических свойств окрашенных полимеров.

Полученная порошкообразная сажа имеет низкую плотность. Процесс уплотнения включает удаление воздуха путем перемешивания и последующее таблетирование сухим или мокрым способом. В обоих случаях образуются таблетки или шарики сферической формы, обычно содержащие более 99% углерода, а также следы включений, например, серы. Таким образом, технический углерод, предназначенный для окрашивания полимеров, выпускается в форме порошка низкой плотности или таблеток. Выбор формы зависит от выбора оборудования, используемого при переработке полимера. Например, технический углерод в таблетированной форме наиболее часто используется при производстве маточной смеси; в порошкообразной форме — для составления хроматических композиций.

## 11.2. Структура технического углерода

Частицы технического углерода имеют сферическую форму и обладают гексагональной слоистой структурой, построенной на элементарных атомах углерода. В свою очередь, сферы объединяются, образуя агрегаты (рис. 11.2). Химическая чистота сажи по сравнению с другими углеродными формами, такими как каменный уголь, обуславливает возможность ее широкого использования не только для окрашивания полимеров, но также при производстве чернил, красок и покрытий [1]. Технический углерод может быть использован для производства полимеров черного цвета, а также полимеров, окрашенных в хроматические цвета (в виде агента, усиливающего цвет).

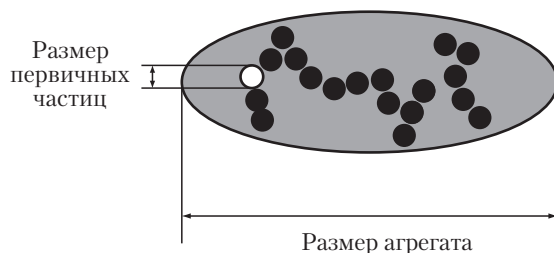


Рис. 11.2. Агрегация технического углерода

Кроме реализации черного цвета, угольная сажа используется также для получения цветовых оттенков. В зависимости от размера частиц, в полимерах она может давать оттенки синего или коричневого-оранжевого цветов. Обычно частицы сажи малого размера при высокой концентрации в полимере, перерабатываемом литьем

под давлением, придают синеватый оттенок. При тонировании синеватый оттенок придают, напротив, частицы большого размера. Отметим, что в зависимости от наличия наполнителей, типа полимера и качества диспергирования цвет окрашиваемого изделия может меняться. При тонировании хроматический цвет полимера всегда становится более темным.

Три фактора влияют на поведение частиц технического углерода в полимерах: размер частиц, их структура, а также полимер, в котором она диспергирована. Марки технического углерода классифицируются на основе размера и формы частиц. Обычно частицы коммерчески производимых марок технического углерода имеют диаметр от 10 до 100 нм. Зная размер частиц, можно предсказать степень насыщенности черного цвета при высоком качестве дисперсии сажи в полимере. Частицы малого размера лучше поглощают видимый свет, поскольку обладают большей площадью удельной поверхности. Поэтому они дают более глубокий черный цвет при окрашивании [2].

Агрегаты представляют собой мельчайшие частицы технического углерода невидимые глазом. При условиях нормального диспергирования они будут распадаться, причем этот процесс будет влиять на эксплуатационные свойства изделия, например, электропроводность. Агрегаты являются объединением первичных частиц и представляют собой структуру, которую можно характеризовать числом первичных частиц, а также пространством между ними, т. е. свободным объемом. Высокоструктурированные агрегаты содержат большое число первичных частиц, обладают разветвленной структурой и большим свободным объемом. Слабоструктурированные агрегаты содержат меньшее количество первичных частиц. Агрегаты могут быть построены из мелких или крупных частиц, однако структурирование не зависит от размера частиц. Как правило, слабоструктурированная сажа дает более глубокий черный цвет при окрашивании, однако при тонировании структурирование не оказывает такой роли как размер частиц.

Наконец, агрегаты объединяются в агломераты, представляющие кластеры агрегатов, между которыми возникает физическое взаимодействие. Задачей диспергирования является уменьшение размера агломератов и максимальное реализация цвета (рис. 11.3).

### 11.3. Выбор марки технического углерода для окрашивания

«Правильный» выбор марки технического углерода требует тщательного анализа методов ее введения и диспергирования в полимере, а также эксплуатационных требований, предъявляемых к готовому изделию. Подобно другим пигментам, сажа может вводиться в полимер в виде компонента, содержащегося в концентрате или маточной смеси. В зависимости от эксплуатационных требований, предъявляемых к окрашенному полимерному изделию, например, устойчивости к УФ-излучению, необходимо ввести от 0,25 до 3,0% технического углерода. Для предварительного окрашивания некоторых полимеров, например, полистирола, используется низкая концентрация технического углерода, реализуемая путем его прямого введения.

В таких случаях необходим тщательный подбор марки технического углерода и хорошо технологически проработанный процесс диспергирования для достижения высокого уровня окрашивания.

Для достижения наибольшей насыщенности черного цвета технолог должен выбрать марку технического углерода с минимальным размером частиц (то есть с максимальной площадью удельной поверхности) для максимального отражения видимого света и умеренной структурированностью для улучшения ее диспергирования (см. табл. 11.1).


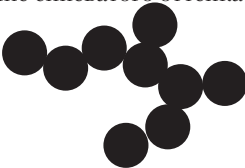


<u>Большой размер, слабое структурирование</u> минимальная вязкость максимальная концентрация минимальная электропроводность	<u>Большой размер, сильное структурирование</u> хорошая диспергируемость минимальная окрашивающая способность наличие синеватого оттенка
	
<u>Малый размер, слабое структурирование</u> плохая диспергируемость максимальная окрашивающая способность наличие коричневатого оттенка	<u>Малый размер, сильное структурирование</u> максимальная вязкость минимальная концентрация
	

Рис. 11.3. Влияние размера частиц технического углерода и ее структурирования на физические свойства

Табл. 11.1. Влияние размера частиц технического углерода на его функциональные свойства

Свойство	Частицы малого размера	Частицы большого размера
Тонирование	Темнее	Светлее
Вязкость	Выше	Ниже
Диспергируемость	Хуже	Лучше
Смачиваемость	Ниже	Выше
Окрашивающая способность	Выше	Ниже
Электропроводность	Выше	Ниже
Поглощение УФ-излучения	Лучше	Хуже
Стоимость	Выше	Ниже

Структура сажи влияет также на процесс тонирования. При высокой концентрации частицы сажи малого размера придают синеватый оттенок, а частицы большего размера — коричневатый оттенок. Оттенок цвета полимера, окрашенного техническим углеродом, зависит от коэффициентов поглощения и отражения в зависимости от длины волны. При совместном использовании с другими пигментами мелкие частицы технического углерода способны к эффективному подкрашиванию основного (хроматического) тона. Однако, в отличие от процесса окрашивания полимера в черный цвет, когда мелкие частицы технического углерода придают синеватый оттенок, при подкрашивании синий оттенок придают высокоструктурированные частицы большого размера. Наличие такого эффекта часто вызывает необходимость использования в маточной смеси двух-трех типов частиц сажи: мелких частиц ( $<17$  нм) для придания интенсивного черного цвета, средних частиц ( $\approx 19$  нм) для поглощения УФ-излучения и частиц большого размера ( $>45$  нм).

Для достижения высокого уровня блеска поверхности окрашенного полимерного изделия необходимо выполнение специальных условий. Известно, что больший блеск при прочих равных условиях достигается при использовании слабоструктурированных марок технического углерода. Блеск в сильной степени зависит также от качества диспергирования. Кроме того, улучшению качества поверхности полимерного изделия способствует отсутствие примесей и остаточных загрязнений сажи.

### **11.3.1. Влияние диспергирования технического углерода на цвет изделия**

Степень диспергирования технического углерода в полимерной системе оказывает одинаково сильное влияние как на цвет, так и на эксплуатационные свойства окрашенного изделия. В свою очередь, диспергирование определяется структурой технического углерода. Наилучшее диспергирование и, как следствие, наилучшие эксплуатационные свойства изделия достигаются выбором наиболее подходящей марки технического углерода и соответствующего диспергирующего оборудования. Если угольная сажа не полностью диспергирована в полимере, то результатом будет ухудшение окраски и снижение физических характеристик изделия.

Размер первичных частиц сажи оказывает противоположное влияние на реализацию цвета и качество диспергирования. Хотя мелкие частицы сажи могут улучшить качество окраски за счет большего поглощения падающего света, они хуже диспергируются, чем частицы большего размера, что связано с необходимостью приложения больших усилий при диспергировании за счет удаления воздуха и разрыва физических связей между частицами.

Структура технического углерода, как следует из табл. 11.2, также влияет на качество диспергирования. Чем больше число физических зацеплений между высокоструктурированными агрегатами, тем легче плавится полимер. Хотя сильное структурирование приводит к увеличению вязкости и ужесточению компонентов, процесс удаления воздуха и разрыв физических связей происходит быстрее.

*Табл. 11.2. Влияние структурирования технического углерода на ее функциональные свойства*

Свойство	Сильное структурирование	Слабое структурирование
Диспергируемость	Выше	Ниже
Смачиваемость	Хуже	Лучше
Качество цвета	Ниже	Выше
Блеск	Ниже	Выше
Электропроводность	Выше	Ниже
Вязкость	Выше	Ниже
Количество пигмента	Меньше	Больше
Окрашивающая способность	Хуже	Лучше

#### 11.4. Диспергирование технического углерода: определение и методы

Как уже упоминалось при описании процесса производства технического углерода, агломераты частиц технического углерода образуются при таблетировании. Это повышает плотность сажи и уменьшает ее летучесть. Однако для производителей маточных смесей успешное разьединение агломератов является решающим при получении изделий с высокими эксплуатационными характеристиками. Для разьединения сил между частицами в агломерате необходимо приложить достаточно большую энергию с тем, чтобы получить первичные агрегаты. Идеальное диспергирование сажи является условием, при котором все агломераты раздроблены до первичных разьединенных агрегатов, поверхность каждого из которых покрыта полимером. На практике такой случай возможен лишь при очень низком содержании сажи. Более реальной является оценка размера диспергированных агломератов. Так, например, для окрашивания тонких волокон характерен размер частиц <2–5 мкм.

Количество вводимой в полимер сажи может существенно сказываться на качестве диспергирования: большее количество сажи улучшает диспергирование при прочих равных условиях. Однако необходима осторожность, чтобы убедиться в том, что вязкость концентрата не слишком превышает вязкость полимера: соотношение концентрат/полимер должно быть приблизительно равным 3/1. Это поможет избежать плохого распределения концентрата в полимерной матрице.

Использование концентрата или маточной смеси, как было установлено, является наиболее эффективным способом введения сажи в полимер. В полимерной промышленности под маточной смесью понимают состав, содержащий большое количество пигмента (от 20 до 50%) и других наполнителей, используемых для улучшения качества конечного изделия.

Традиционно считалось, что добавки существенно не улучшают диспергирование частиц технического углерода в полимере. Однако недавно в качестве диспергирующего агента для полиолефинов были успешно использованы воскообразные эфиры

акриловой кислоты [3]. Отметим, что такие эфиры и лубриканты (скользящие добавки) в различных формах присутствуют в качестве компонентов маточной смеси. Преимущество, заключающееся в том, что такие добавки могут действовать и как диспергаторы, очевидно, однако добавки могут существенно влиять на перерабатываемость полимера, например, при литье под давлением, или на эксплуатационные свойства, например, устойчивость к УФ-облучению. В любом случае, технологически хорошо проработанный процесс диспергирования должен приводить к наилучшему окрашиванию и проявлению наивысших эксплуатационных характеристик (см. рис. 11.4).

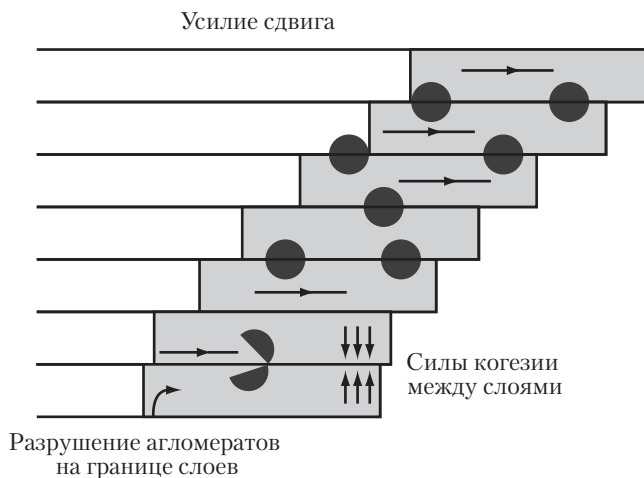


Рис. 11.4. Поведение частиц технического углерода в полимере при сдвиге

#### 11.4.1. Влияние диспергирования технического углерода на свойства окрашенного полимера

Как отмечалось ранее, качество диспергирования оказывает существенное влияние на цвет окрашенного изделия. Если сажа диспергирована не полностью, то, как видно из оптических микрофотографий, при содержании угольной сажи  $< 2\%$  обнаруживаются агломераты, содержащие от 10 до 100 агрегатов. При наличии агломератов возрастает доля отраженного видимого света, что визуальнo делает материал светлее. Плохая дисперсия может также приводить к возникновению полос или других дефектов окрашивания полимерных изделий и повлиять на долговечность, особенно в условиях воздействия УФ-излучения.

Влияние качества смешения на окраску полимера иллюстрируется рис. 11.5. Приведенные кривые являются зависимостями параметра  $L^*$  окрашенного полимерного изделия, полученного литьем под давлением, при высокой и низкой интенсивностях смешения сажи, от площади удельной поверхности сажи. Как видно из рис. 11.5, высокоинтенсивное смешение при содержании сажи  $1\%$  способствует улучшению окрашивания полимера (более низкие значения  $L^*$ ), чем низкоинтен-

сивное смешение. Разность между значениями  $L^*$ , соответствующими двум типам смешения, возрастает с увеличением площади удельной поверхности сажи, в первую очередь, в связи с усилением ван-дер-ваальсовых взаимодействий между первичными агрегатами.

Как следует из рис. 11.5, влияние низко- и высокоинтенсивного смешения на цвет полимеров, содержащих 3% технического углерода, подобны тем, что были установлены для полимеров, содержащих 1% пигмента. Как и ожидалось, образцы, содержащие 3% технического углерода, выглядят темнее.

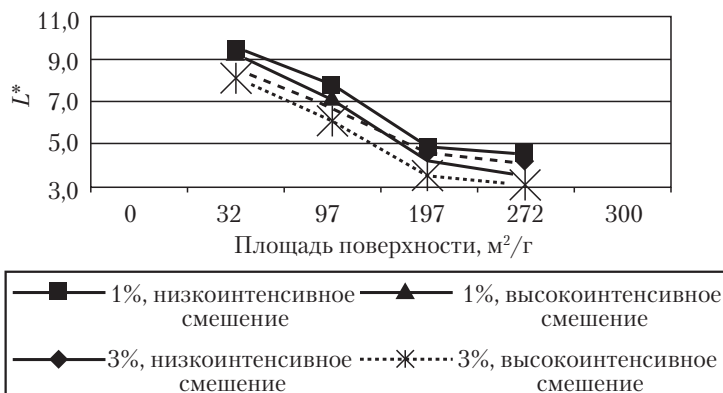


Рис. 11.5. Значения цветового параметра  $L^*$  для отлитого сополимера акрила, бутадиена и стирола, содержащего 1 и 3% технического углерода, в зависимости от площади удельной поверхности технического углерода

## 11.5. Использование технического углерода для других целей

Помимо окрашивания, угольная сажа может быть использована для защиты от УФ-излучения, придания электропроводности, а также в качестве наполнителя.

### 11.5.1. Использование технического углерода для защиты от УФ-излучения

Недавние исследования, выполненные фирмой *Cabot Corporation*, установили влияние структуры технического углерода, диспергированной в тонкой (толщина 75 мкм) пленке полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). В результате исследований была определена оптимальная структура технического углерода, обеспечивающая максимальную атмосферостойкость окрашенного полимера в натурных испытаниях на открытом воздухе, под действием ксеноновых ламп и УФ-излучения. Исследовалось также влияние содержания сажи (1,5, 2,5 и 3,5%) на атмосферостойкость.

Установлено, что устойчивость к УФ-излучению увеличивается с уменьшением



размеров частиц и их агрегатов вследствие увеличения площади удельной поверхности сажи. Выявлено что тенденция к стабилизации наблюдается для частиц, размер которых менее 20 нм. Эта тенденция обусловлена уменьшением рассеяния видимого света вследствие уменьшения размера первичных агрегатов. Поскольку более мелкие агрегаты обнаруживают меньшее рассеяние, чем крупные агрегаты, при введении в полимер они не смогут обеспечивать устойчивость полимера к УФ-излучению.

### Лабораторные испытания устойчивости к УФ-излучению

Рис. 11.6 иллюстрирует связь между устойчивостью к УФ-излучению и размером частиц сажи при содержании последней в полимере, равной 1,5% (частицы большого размера), 2,5% (частицы среднего размера) и 3,5% (частицы малого размера). Марки технического углерода, имеющие частицы малого размера (*ELFTEX TP*, *VULCAN 9A32*, *BLACK PEARLS 700* и *BLACK PEARLS 800*), как следует из рис. 11.6, увеличивают долговечность изделия при облучении УФ-светом в лабораторных условиях.

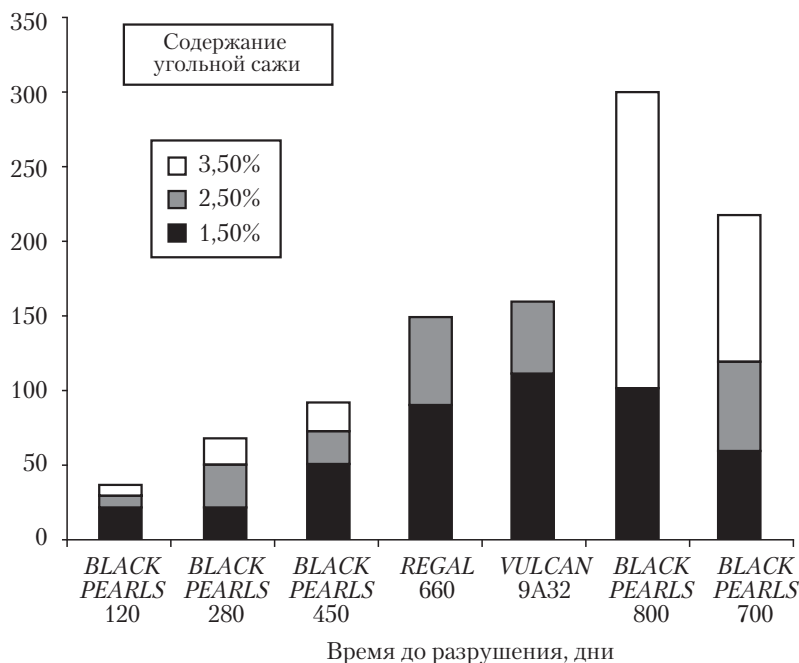


Рис. 11.6. Результаты испытаний пленки полиэтилена низкой плотности (толщина 75 нм), окрашенной техническим углеродом, в виде времени до разрушения (долговечности) при деформации, равной половине разрывного удлинения, для различных марок технического углерода и их при различном содержании в полимере

### Натурные испытания атмосферостойкости

Результаты натурных испытаний образцов, выполненные в г. Феникс, штат Аризона, обнаружили влияние размера частиц сажи на атмосферостойкость окрашенной пленки полиэтилена (см. рис. 11.7). Марки технического углерода с боль-

шим размером частиц (*United 120* и *BLACK PEARLS 280*) обнаруживают низкие показатели для пленки, в которой они диспергированы. Для частиц среднего размера (*BLACK PEARLS 450* и *460*) обнаруживаются лучшие показатели, для частиц меньшим размером (*VULCAN 9A32* и *ELFTEX TP*) — еще более высокие показатели. Однако наилучший результат дают марки угольной сажи с наименьшим размером частиц (*BLACK PEARLS 700* и *REGAL 660*). Отметим, что контрольные образцы полимера, не содержащие угольной сажи, демонстрировали гораздо худшие свойства, чем наполненные угольной сажей образцы.

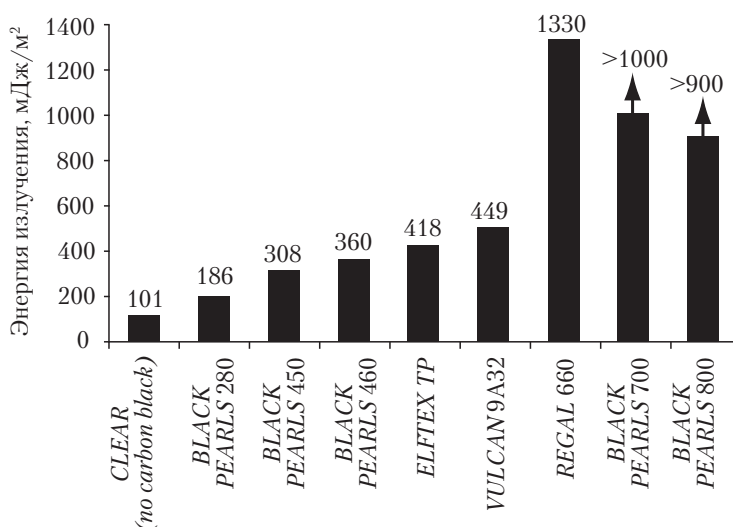


Рис. 11.7. Результаты испытаний пленки полиэтилена низкой плотности (толщина 75 нм), окрашенной сажей, в виде энергии излучения, воздействие которой уменьшает разрывную деформацию образцов не более чем в два раза. Данные приведены для различных марок технического углерода при ее содержании в полимере, равным 1%

### **Влияние диспергирования технического углерода на устойчивость к УФ-излучению**

Качество диспергирования сажи в полимере влияет на стойкость полимера к УФ-излучению. Оптимальным считается диспергирование, при котором угольная сажа диспергирована до частиц наименьшего размера (т. е. до состояния агрегатов). Наихудшее диспергирование соответствует состоянию, когда агломераты содержат два или более агрегата. Агломераты, размеры которых больше размеров агрегатов, интенсивно рассеивают падающее на них излучение, что приводит к пониженному поглощению УФ-радиации. Приведенные примеры поясняют влияние степени диспергирования на поглощение и рассеяние УФ-излучения и, как следствие, на сохранение физических свойств окрашенных сажей полимеров (рис. 11.8).

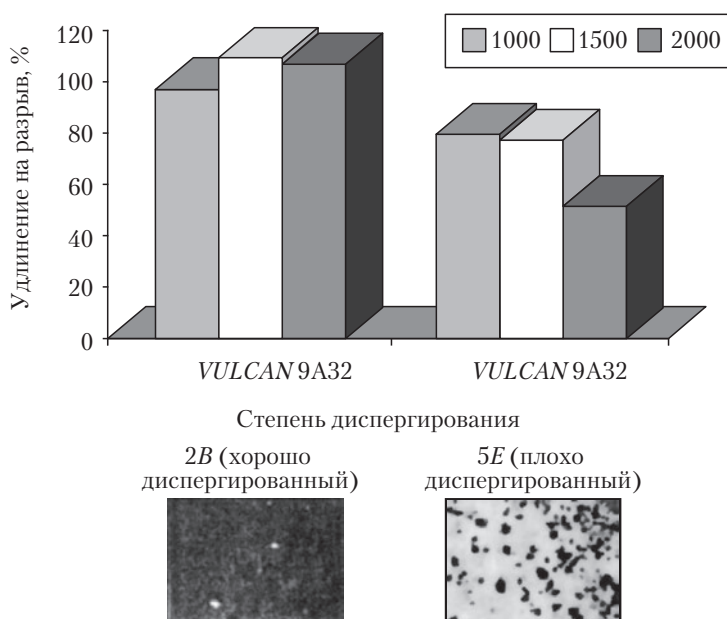


Рис. 11.8. Относительные значения разрывного удлинения (по отношению к необлученным образцам) при облучении дуговой лампой с угольными электродами пленки ПЭНП, содержащей 2,5% технического углерода

### 11.5.2. Использование технического углерода для возникновения электропроводности

Технический углерод обладает гораздо меньшим электрическим сопротивлением, чем полимер, в котором он диспергирован. По этой причине сажу используют для снижения электрического сопротивления полимера и придания ему антистатических, полупроводниковых или проводниковых свойств. Использование электропроводящей сажи простирается от материалов для ленточных носителей и накопителей информации в электронной промышленности до компонентов топливных систем и полупроводниковых изоляторов кабеля в кабельной промышленности.

Для достижения необходимой электропроводности материала обычно используют марки технического углерода с малым размером частиц. В этом случае в объеме полимера распределяется больше агрегатов на единицу веса сажи, а уменьшение расстояния между агрегатами обеспечивает лучший перенос электрического заряда от одного агрегата к другому. Поэтому частицы малого размера (мелкие агрегаты) снижают электрическое сопротивление при диспергировании в полимере. В высокоструктурированных марках технического углерода образуются агрегаты неправильной формы, что способствует более интенсивному переносу электрических зарядов по поверхности технического углерода, введенного в полимер. Поэтому

улучшение структурирования сажи при ее диспергировании в полимере приводит к уменьшению электрического сопротивления. Отметим, что в технических приложениях, где требуется умеренная электропроводность и сохранение физических свойств, могут быть использованы новые специальные марки технического углерода. На рис. 11.9 и 11.10 представлено влияние содержания сажи в полимере на механические свойства (ударная прочность) и поверхностную электропроводность. Из рис. 11.10 следует, что с увеличением количества сажи электропроводность полимера возрастает.

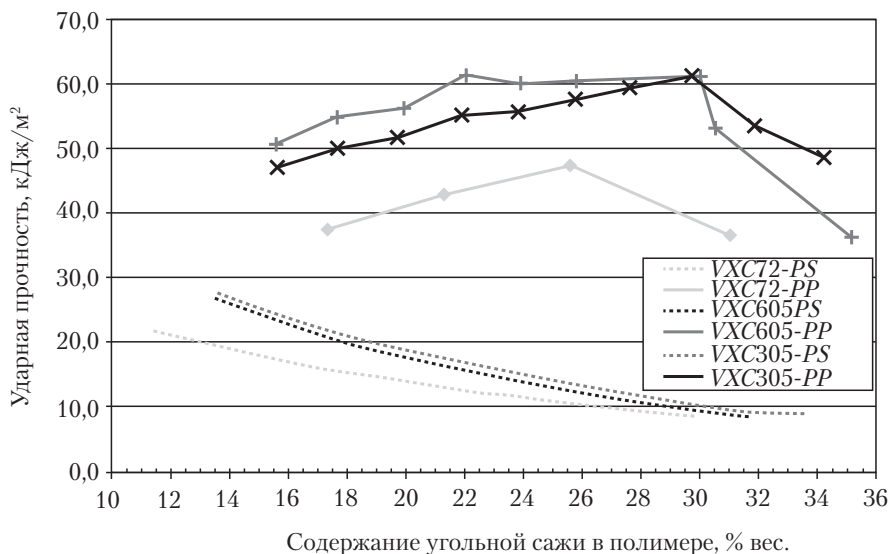


Рис. 11.9. Зависимость ударной прочности наполненного полимера от количества диспергированного технического углерода

### 11.5.3. Использование угольной сажи для улучшения физических свойств полимера

Поскольку сажа содержит частицы малого размера, имеющих высокую площадь удельной поверхности, она, по сравнению с другими минеральными наполнителями, оказывает существенное влияние на физические свойства полимера. Введение сажи приводит обычно к увеличению жесткости, разрывной прочности, модуля упругости при растяжении и температуры охрупчивания.

#### **Прочность на разрыв**

При использовании сажи в качестве наполнителя прочность полимера при испытаниях на разрыв зависит от межфазного взаимодействия между полимером и наполнителем. Эти взаимодействия усиливаются при увеличении концентрации агрегатов сажи и при уменьшении их размера.

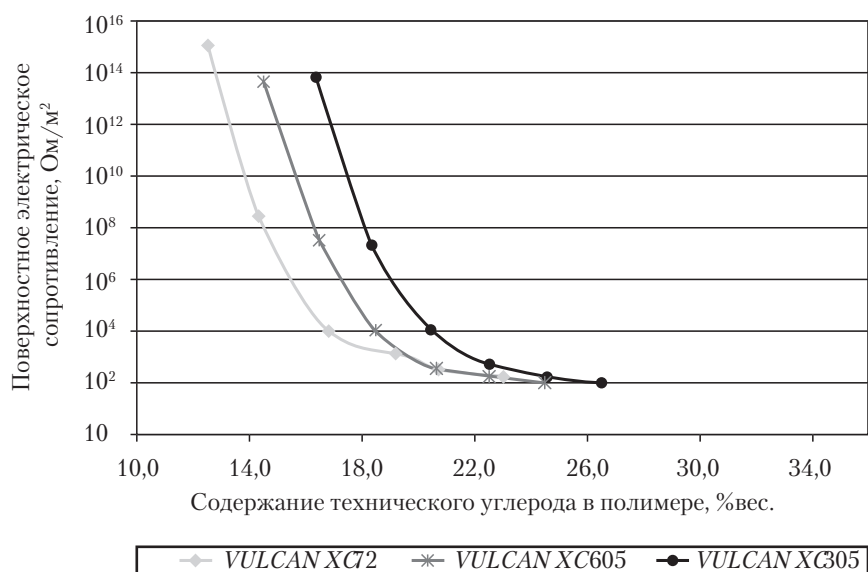


Рис. 11.10. Зависимость поверхностного электрического сопротивления наполненного полимера от количества диспергированного технического углерода

Качество диспергирования сажи также влияет на прочность полимера. В хорошо диспергированных системах межфазное взаимодействие равномерно распределено по всему объему образца, что способствует увеличению его прочности. Плохое диспергирование приводит к образованию агломератов большего размера и возникновению концентраторов напряжений, что негативно сказывается на прочности.

#### **Ударная прочность**

Ударная прочность является важной характеристикой саженасыщенных полимеров. Проиллюстрируем это положение на примере сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС). Физические свойства АБС сильно зависят от качества и продолжительности диспергирования. Как следует из рис. 11.11, предварительно окрашенные образцы не обнаруживают улучшения диспергирования по сравнению с окрашиванием в процессе смешения. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что улучшение диспергирования приводит к повышению ударной прочности.

#### **11.5.4. Проблемы, возникающие при использовании технического углерода в качестве наполнителя**

Сравнительно высокая химическая чистота, приемлемый экологический уровень и возможность контроля свойств сажи, полученной путем сжигания углеводородов, — все эти положительные факторы не следует переоценивать. Технический

углерод, имеющий высокий уровень остаточных загрязнений может отрицательно влиять на эксплуатационные свойства окрашенных полимерных изделий. К полимерам, используемым для изготовления волокон и некоторых других изделий, предъявляются особые требования, касающиеся низкого уровня химических и остаточных загрязнений.

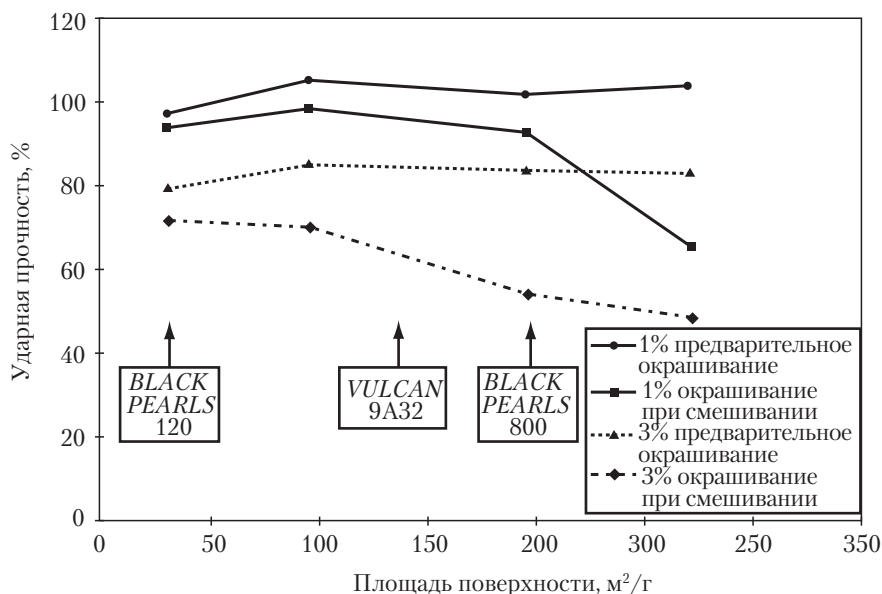


Рис. 11.11. Влияние содержания технического углерода на ударную прочность по методу Изода (в процентах по отношению к контрольному образцу) наполненных образцов сополимера АБС, полученных методом литья под давлением

### Остаточные загрязнения

Для сажи обычно характерен низкий уровень остаточных загрязнений, которые, тем не менее, они могут негативно влиять на физические свойства, качество поверхности и цвет готового полимерного изделия. Этими загрязнениями могут быть влага, углеродистые остатки, сера и свободные ионы.

Например, в процессе производства химических волокон используют фильтры, задерживающие загрязнения, которые могут закупоривать отверстия фильеры, вызывая обрыв или повреждение волокна. Однако загрязнения малого размера, которые проходят через фильеру, также могут вызвать разрыв волокна, особенно малого диаметра. В случае засорения фильтра, необходима его замена и чистка. Обе операции вызывает увеличение затрат на производство и, следовательно, стоимости готового изделия. Поэтому при формовании окрашенных волокон следует использовать очищенную от остаточных примесей сажу.

Наличие загрязнений в саже обычно определяют путем ее введения в полимер и последующим экструдированием полученного концентрата через фильеру,

содержащую, например, 325 отверстий. Остаточные загрязнения определяются как повышение давления за экструзионной головкой в течение определенного периода времени ( $\Delta P$ ), хотя и другие факторы, например, качество диспергирования, могут также влиять на исследуемый процесс. Результаты измерения параметра  $\Delta P$  представлены на рис. 11.12 для различных марок угольной сажи с низким содержанием остаточных загрязнений. Низкие значения  $\Delta P$  означают лучшие характеристики перерабатываемости полимеров, содержащих технический углерод, при производстве волокон и других изделий.

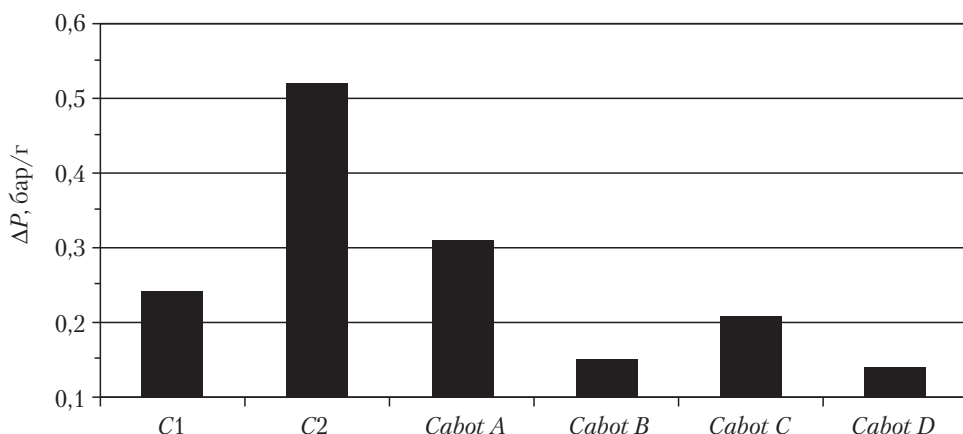


Рис. 11.12. Результат определения параметра  $\Delta P$  для ряда марок технического углерода, размер частиц которых 17 мкм

### ***Вязкость расплава (перерабатываемость)***

Введение сажи сильно влияет на вязкость расплава концентрата для окрашивания полимеров. Основными факторами здесь являются площадь удельной поверхности частиц сажи и ее содержание в полимере. Повышение обоих факторов влияет на вязкость, которая, в свою очередь, влияет на качество диспергирования и перерабатываемость. Напомним, что вязкость является характеристикой сопротивления течению. Производители концентратов и маточных смесей обычно добавляют от 30 до 50% сажи в полимер. При введении такого концентрата или маточной смеси в перерабатываемый полимер содержание сажи снижается до 0,5–3,0%. Технологи в области производства полимеров предпочитают использовать маточные смеси с высоким содержанием сажи и низким содержанием полимера. Однако увеличение содержания сажи повышает вязкость, вызывая большие различия в вязкости маточной смеси и полимера. Следствием этого различия может быть плохое смешение, негативно влияющее на цвет, качество диспергирования и эксплуатационные свойства полученного изделия.

Для промышленно перерабатываемых полимеров используют такую характеристику как относительная вязкость, которая определяется как отношение вязкости кон-

центра к вязкости полимера при той же температуре. Относительная вязкость может предсказать интенсивность окраски полимера (определяемую подобным же образом) более точно, чем просто содержание сажи в концентрате. Различие в вязкости маточной смеси и полимера вызывает неполное смешение и является причиной того, что интенсивность окраски понижается с увеличением относительной вязкости [5].

### **Влагопоглощение**

Влагопоглощение означает сорбцию влаги из атмосферы. Технический углерод, обладающая низким влагопоглощением, может в качестве компонента полимерной смеси перерабатываться при высокой температуре, минимизируя дефекты поверхности, вызванные наличием воды в смеси. Будучи материалом с развитой поверхностью, технический углерод обладает гигроскопичностью. Площадь поверхности частиц сажи определяет количество влаги, адсорбируемой при хранении и транспортировке. Об этом следует помнить, поскольку наличие влаги в угольной саже может вызвать проблемы при переработке полимеров. Некоторые влагопоглощающие материалы перед использованием следует подвергать сушке.

## **11.6. Заключение**

Задачей данной главы являлось установление связи между размерами и формой частиц технического углерода и его поведением в полимерах. Например, выбор марки технического углерода с малым размером низкоструктурированных частиц приведет к реализации интенсивного черного цвета в изделиях, полученных литьем под давлением и предназначенных для использования в автомобильной промышленности. При формовании волокон или производстве тонкостенных полимерных изделий методом литья важным параметром для сажи является высокая чистота, как химическая, так и физическая. Для обеспечения наилучшего функционирования выбранной марки технического углерода необходим диалог между производителем и потребителем, результатом которого будет установление баланса между ценой и эксплуатационными свойствами.

## **Литература**

1. Dannenburg, Carbon Black, p. 1, Part 2.
2. 53rd ANTEC, M.C. Yu, M.A. Bissell, and R.S. Whitehouse, «The Effect of Carbon Black Dispersion on Polymer Performance», society of Plastics Engineers ANTEC Boston, MA May 7–11, 1995 Volume 3 pg 3246. Cabot Corporation, 1995.
3. Baltimore RETEC, A. Knebelkamp, H. Buskies-Keup, G.E. Hahn, and W. Schafer, «High Performance Dispersing Waxes for Polyolefin Color Concentrates», Technical Service Polymer Additives, 1997.
4. «The Role of Carbon Black Morphology In Reducing UV Oxidation of Linear Low Density Polyethylene Films», Cabot Technical Report S-115, 1997.
5. M.C. Yu, J. Menashi, and D.J. Kaul, «Carbon-Black Morphology: Its Effect on Viscosity and Performance», *Plastics Compounding*, November/December, 1994.



# Глава 12. Растворимые красители

Крэйг Вейдон  
Уолтер Мартин

## 12.1. Введение

Растворимые красители используются в прозрачных полимерах, например, в полиакрилатах, кристаллическом полистироле и поликарбонатах, в целях придания им чистой, яркой окраски и прозрачных оттенков. Красители используются также в других полимерах для придания им интенсивного чистого цвета. В присутствии диоксида титана окрашенные полимеры приобретают пастельные цвета вследствие поглощения красителями лишь определенных длин волн видимого света. Рассеяния света не происходит, поскольку красители прозрачны.

Применительно к полимерам красители используются очень широко. По определению они должны быть растворимы в полимере в отличие от пигментов, которые в полимере нерастворимы.

Красители легко диспергируются и обычно легко растворяются в полимерной матрице. Красители, используемые для окрашивания полимеров, обычно растворимы в нефтепродуктах или растворителях, хотя некоторые из них растворимы лишь в полимере. Большинство водорастворимых красителей не используются для окрашивания полимеров, за исключением случаев, когда готовые полимерные изделия окрашиваются путем окунания в краситель. В некоторых случаях, например, при производстве текстильных волокон и солнцезащитных линз, красители наносят на поверхность изделия. Некоторые водорастворимые красители используют как колоранты, сертифицированные для использования в пищевых продуктах и косметике; обычно их получают в виде лаков, осажденных в присутствии сульфата бария или других неорганических соединений. В данной главе будут обсуждаться различные области использования красителей.

Начнем с истории возникновения и получения красителей, а затем рассмотрим их области применения.

## 12.2. Историческая справка

В течение длительного времени ягоды и листья некоторых растений успешно использовались для окрашивания шерсти, хлопка, льна, шелка, придавая им приятный натуральный цвет. Окрашивание обычно производилось в кипящей воде, куда помещали волокна или ткани. Было обнаружено, что дополнительные процессы, такие как охлаждение раствора и (или) добавки извести, карбонатов (мела) или уксуса, оказывают положительное воздействие на процесс окрашивания, «закрепляя» цвет и обеспечивая его стойкость.

Красители также получали из некоторых морских животных, таких как пурпурные (королевские) моллюски. Производство этих красителей, известных еще во времена древних римлян, было ограничено ввиду их высокой стоимости. Поэтому они были доступны, главным образом, знатным особам.

Для производства красителей на основе растительного сырья требовались обширные плантации. Необходимо было положить много сил на выращивание этих растений и экстрагирование красителей, что, естественно, делало их очень дорогими.

Работы по производству красителей на основе производных угольной смолы (дегтя) были начаты в Англии и Шотландии. Древесный уголь получали путем сжигания древесины в ограниченном количестве кислорода. На дне емкостей, в которых производилось сжигание древесины, обнаруживали смолистый осадок. Такой же осадок, который называется дегтем, образовался при производстве кокса для сталелитейных заводов в Англии. Около 1850 г. были начаты эксперименты по возгонке дегтя и получению различных продуктов на основе образующегося дистиллата. Один из них — керосин — широко использовался в качестве горючего вещества в лампах для оснащения домов и общественных зданий. Длительное время продукты возгонки древесного угля использовались лишь как горючие вещества, пока Уильям Генри Перкин, знаменитый химик, не предложил способ получения красителя из дегтя. При попытках создания красителей на основе дегтя Перкин синтезировал также хинин, широко использующийся в медицине. Эксперименты Перкина явились основой для создания химии красителей в Англии.

Французы не производили в то время синтетических красителей, однако имели развитую промышленность по производству природных красителей. На тысячах акрах полей они культивировали марену<sup>1</sup> для получения красителя, производство которого достигло таких размеров, что в 1868 г. было получено около 80 млн франков от его экспорта. Однако производство синтетических красителей в Англии развивалось столь стремительно, что уже в 1888 г. их стоимость была в сотни раз меньше, чем природных красителей. К тому же синтетические красители имели высокую химическую чистоту продукта. Синтетические красители получили широкое распространение и на Востоке, значительно снизив стоимость окрашенной ими одежды.

Далее были синтезированы ализарин и мовеин, а вслед за ними — сотни других ярких красителей. Производство синтетических красителей стало промышленным

---

<sup>1</sup> Марена (*Rubia*) — растение, относящееся к роду многолетних трав семейства мареновых. Используется для производства красителя ярко-красного цвета. — *Примеч. перев.*

в Англии и Германии, однако антрацен — продукт, широко использующийся при производстве красителей — долгое время был доступен лишь в Англии. В Германии удалось наладить промышленное производство красителей лишь благодаря экспорту этого продукта из Англии.

Три мощнейшие химические компании Германии — *Bayer*, *BASF*, *Hoechst* — приступили к промышленному производству красителей в середине XIX века, причем *Hoechst* специализировался на красителях для кожи. В попытках улучшить качество красителей химики делали интересные открытия. Так, осаждаемая форма зеленого альдегида использовалась для окрашивания шелковой одежды императрицы Евгении. Раньше шелк, окрашенный зелеными красителями, приобретал синеватый оттенок при искусственном освещении. Лишь новый краситель не менял оттенка окрашенной зеленой одежды, поэтому он получил название «императорский зеленый». Несколькоми годами позже он был вытеснен зеленым метиловым красителем, который, в свою очередь, был вытеснен малахитовым зеленым. Все эти красители производились компанией *Hoechst*.

Более 5000 лет назад, задолго до промышленного производства красителей, в качестве окрашивающего вещества использовали индиго — овощное растение, произрастающее только в Индии. Синтетический способ производства индиго, предложенный Адольфом Байером, принес ему звание Нобелевского лауреата по химии в 1879 г. После этого синтетический индиго практически полностью вытеснил природный краситель.

Искусственный (ацетатный) шелк был впервые получен из хлопковой целлюлозы в начале XX века. Три англичанина впервые открыли способ переработки природной целлюлозы. Во времена Первой мировой войны подобный способ переработки целлюлозы использовался для производства ружейного пороха и других взрывчатых веществ. Для окрашивания искусственного шелка были разработаны специальные (кислотные) красители.

В то время процесс переработки полимеров относился лишь к природным полимерам. Лишь в начале 1930-х гг. были получены первые синтетические полимеры.

Считается, что поливинилхлорид (ПВХ) и поливинилацетат (ПВА) были первыми синтетическими полимерами. За ними последовали полиакрилонитрил и полиамиды, производимые в промышленном масштабе фирмой *DuPont*. В Англии был предложен метод полимеризации эфиров.

Полиэтилен и полипропилен были получены в Англии в конце 1930-х гг., однако до окончания Второй мировой войны они не нашли промышленного применения. Методом сополимеризации были получены стирол-бутадиеновые каучуки. При добавлении этого сополимера к прозрачному полистиролу последний приобретал лучшие механические свойства, в первую очередь, ударную прочность, теряя, впрочем, прозрачность. Сополимеризацией были получены другие промышленные полимеры, например, сополимеры акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС).

В середине XX века стали промышленно производиться полипропилен и поликарбонаты. Затем получили распространение другие полимеры: полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), полисульфоны и т. д.

### 12.3. Окрашивание полимеров красителями

В связи с началом крупномасштабного производства химических волокон возникла необходимость в их окрашивании. Многие из красителей, использовавшихся прежде для окрашивания природных волокон, оказались для этой цели непригодными. Поэтому химические компании, такие как *Hoechst* (Германия), *ICI* (Англия) и *DuPont* (США), разработали специальные красители для окрашивания синтетических волокон. Обычно окрашивание производилось в водном растворе.

Для окрашивания полимеров, производимых методом литья, требовались красители с гораздо большей термостойкостью, чем для окрашивания химических волокон. Кроме того, они должны были быть растворимы в полимерной матрице. Развитие полимерной промышленности требовало использования эффективных, экономичных красителей в количествах, которые до этого трудно было представить.

Различные полимеры требуют для своей переработки различных температур, то есть область температур переработки полимеров весьма широка. Полимеры могут также содержать кислотные или основные группы, способные ко взаимодействию с красителями. Эту особенность следует иметь в виду при выборе красителей для окрашивания полимеров. Краситель должен оставаться внутри окрашенного полимера и не мигрировать на поверхность изделия. Именно по этой причине для окрашивания полиэтилена и полипропилена красители не пригодны. Миграция красителя, вызывающая шелушение красочного слоя на поверхности, происходит также при окрашивании химических волокон. Аналогичное явление возникает при введении в полимер красителя в количестве, превышающем предел его растворимости в полимере.

### 12.4. Классификация красителей

Различают три основные группы красителей для полимеров: растворимые, диспергируемые и кубовые. Понятно, что растворимые красители растворяются в полимере. Однако растворимые красители могут растворяться и в других средах: нефтепродуктах, ароматических и алифатических растворителях, парафинах и спиртах. Как уже упоминалось, красители, используемые для окрашивания полимеров, являются органическими веществами и растворимы в нефтепродуктах, ароматических и (или) алифатических растворителях; однако главное их качество — растворимость в полимере. Красители, растворимые в спиртах, обычно используются исключительно для окрашивания целлюлозных волокон; они плохо растворимы в полистироле, поликарбонатах и акриловых полимерах. Другую группу растворимых красителей составляют металлосодержащие органические соединения, в состав которых входит атом хрома. Хотя они растворимы во многих растворителях и обладают высокой светостойкостью и прозрачностью, их недостатками является относительно низкая окрашивающая способность и высокая стоимость. Поэтому их использование ограничивается окрашиванием волокон, где стоимость красителя не имеет решающего значения.

Диспергируемые красители первоначально разрабатывались для окрашивания ацетатных волокон. Они используются также для окрашивания полиамидов, полиэфиров и акриловых полимеров. Поскольку эти красители были специально созданы для смешения (диспергирования) с диспергирующим агентом, при работе с ними следует соблюдать осторожность, поскольку диспергаторы не связываются с полимером, что значительно снижает яркость и прозрачность окраски полимера. В чистом виде (без диспергаторов) диспергирующиеся красители могут рассматриваться как растворимые красители, т. е. такие красители обычно имеют два цветовых индекса. Многие диспергируемые красители, разработанные для окрашивания полистирола, используются для окрашивания других полимеров.

Кубовые красители подразделяются на две группы: индигоиды и антрахиноны. Они нерастворимы в воде, но в присутствии окислителей в полимере могут превращаться из красителя в пигмент. Эти колоранты могут также снова стать бесцветными в процессе переработки полимера при повышенных температурах. Часто технологи недоумевают по поводу такого обесцвечивания, думая, что цвет «выгорел» при повышенной температуре. Использование добавок предотвращает окисление и защищает колорант. Кислые соли, использующиеся при эмульсионной полимеризации, могут также способствовать их превращению или нерастворимости. Этот эффект «сдвига цвета» возникает при окрашивании в растворе. При использовании кубовых красителей следует соблюдать осторожность, поскольку процесс обесцвечивания растянут во времени и тормозится при добавках солей, которые могут вызывать коррозию металлического оборудования.

В табл. 12.1–12.3 перечислены полимеры, окрашиваемые красителями (см. табл. 12.1); полимеры, которые могут быть окрашены красителями (табл. 12.2) и полимеры, которые не могут быть окрашены красителями.

*Таблица 12.1. Полимеры, окрашиваемые красителями*

Полимеры стирола	Полиэфиры, чистые и наполненные
Кристаллический полистирол	Жесткий ПВХ
Ударопрочный полистирол	Полисульфон
Сополимер стирола с акрилонитрилом	Полипропилен, только вспененный, некоторые красители
Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС)	
Полиакрилаты	Термореактивные полимеры
Сополимер бутадиена и стирола	Эпоксидные смолы
Поликарбонаты, чистые и наполненные	Полиэфирные смолы
Полиамиды, чистые и наполненные	Фенольные смолы

Таблица 12.2. Полимеры, которые могут быть окрашены красителями

---

Термопластичные полиуретаны
Ацетали, только сополимеры
Термопластичные каучуки, только некоторые
Термопластичные полиолефины, только некоторые
Производные целлюлозы, только некоторые красители

---

Таблица 12.3. Полимеры, которые не могут быть окрашены красителями

---

Пластифицированный гибкий ПВХ
Полиэтилен, все типы
Полипропилен, за исключением пен
Большинство каучуков
Сополимер этилена, винилацетата
Сополимер этилена и метилацетата

---

## 12.5. Флуоресцентные красители и оптические отбеливатели

В настоящее время флуоресцентные добавки находят все большее применение для создания ярких, бросающихся в глаза, цветов при производстве рекламной продукции, предостерегающих знаков и игрушек. Эти красители вторично излучают видимый свет, поглощенный вблизи УФ-области. Интенсивность вторичного излучения не всегда воспринимается человеческим глазом; в этом случае они выступают в роли оптических осветлителей (отбеливателей). При освещении объекта интенсивным УФ-облучением он излучает видимый свет в отсутствии внешнего освещения.

При наличии рассеивающих свет неорганических пигментов, таких как диоксид титана или оксид железа, эффект флуоресценции снижается. Повышенная концентрация колоранта также затрудняет вторичное излучение.

Флуоресцентные осветлители используются для удаления естественной желтизны, присущей некоторым полимерам. Осветлители обычно бесцветны. Они поглощают видимый свет вблизи УФ-области и повторно излучают его в синефиолетовой области. При использовании этих красителей следует соблюдать осторожность, поскольку при воздействии УФ-излучения они желтеют. Оптические осветлители используются также для усиления эффекта других флуоресцентных красителей, излучая свет той длины волны, которую поглощает флуоресцентный краситель. Это значительно повышает интенсивность света, излучаемого флуоресцентным красителем.

## 12.6. Химические классы красителей

Коммерчески производимые красители подразделяются на классы, некоторые из которых представлены в табл. 12.4. Среди приведенных наиболее многочисленны азо-красители и антрахиноны. В каждом из перечисленных классов промышленно значимы, по крайней мере, несколько красителей.

*Таблица 12.4. Основные классы красителей, использующихся для окрашивания полимеров*

Азо-красители (моно- и диазо-красители)	Ксантены
Антрахиноны	Фталоцианины
Хинолины	Метины
Периноны	Триарилметаны
Перилены	Аминокетоны
Индиголины	Азины

Азо-красители характеризуются высокой прочностью, высокой яркостью и термостойкостью от низкой до умеренной. Они используются, главным образом, для окрашивания изделий большого объема из полимеров, имеющих низкую температуру переработки. Имеется широкая гамма цветов азо-красителей, за исключением синих и зеленых.

Производные антрахинона относятся к семейству колорантов, получаемых из продуктов возгонки продуктов горения древесного угля. Имеется широкая гамма цветов, особенно синих, зеленых и фиолетовых, а также — менее широкая — желтых и оранжевых. Большинство антрахинонов устойчивы к воздействию света и температуры. Главным образом, они используются для окрашивания полимеров, перерабатываемых при высоких температурах. Многие флуоресцентные красители производятся на основе антрахинонов, а также ксантанов и индигоидов.

## 12.7. Светостойкость колорантов

Кроме растворимости в органических растворителях, красители обладают теми же свойствами, что и другие окрашивающие вещества. Растворимость в воде является важным свойством при экструзионном гранулировании полимеров, что предотвращает миграцию красителя при покрытии металлических поверхностей и снижение эффективности окрашивания.

Светостойкость колорантов обычно определяют, используя интенсивный источник УФ-излучения в сочетании с атмосферным воздействием (наличие влажности и паров солей). Производители полимеров должны выработать критерии оценки светостойкости в зависимости от условий эксплуатации полимерного изделия. Считается, что светостойкость колоранта должна быть такой, чтобы экспозиция в течение 100 ч не приводила к видимым изменениям цвета. При наличии диоксида титана изменение в окраске колорантов обычно становятся более заметным, что, ве-

роятно связано с тем, что изменение цвета происходит вблизи поверхности непрозрачного полимера. Как правило, светостойкость определяют для образца следующего состава: краситель — 0,01%, диоксид титана — 1,0% и полимер — 98,99%.

Термическое воздействие может привести к сублимации или плавлению красителя, а также к его разложению. Наиболее полно воздействие температуры на краситель можно характеризовать тремя показателями: 1) температура, до которой краситель обнаруживает устойчивость; 2) температура плавления; 3) температура, при которой наступает сублимация.

Важно отметить, что не все красители ведут себя одинаково при введении в различные полимеры, а также при эксплуатации окрашенных полимеров в различных условиях. Цвет красителя может также меняться в зависимости от природы окрашиваемого полимера вследствие различной степени растворимости красителя в полимере и вследствие наличия характерного собственного цвета полимера. Остаточные летучие компоненты, содержащиеся в полимере, а также катализаторы и другие добавки, могут оказывать влияние на свойства красителя. Кроме того, остаточные загрязнения, содержащиеся в красителе, могут повлиять на поведение красителя в полимерах.

Следует помнить, что при оценке термостойкости красителей важным фактором является продолжительность нагрева при заданной температуре.

Миграция колоранта из полимера, особенно контактирующего с пищевыми продуктами, требует тщательной проверки, чтобы удостовериться, что мигрирующий колорант безопасен для людей и животных. Химическое строение красителя и его чистота в этом контексте являются крайне важными факторами.

Полимеры одинакового химического строения обычно ведут себя подобным образом при использовании красителей. Изменения в концентрации, так же как и растворимость, могут влиять на интенсивность окраски полимера. Окрашивание в массе скрывает имеющиеся загрязнения и искажает кривые поглощения. Для красителей характерно явление дихроизма, заключающееся в различии кривых поглощения в зависимости от концентрации красителя<sup>1</sup>. Эффект характерен особенно для красных и розово-красных красителей, а также при сопоставлении оптических свойств сухих концентрированных колорантов и окрашенного изделия.

## 12.8. Практические рекомендации

Никакая литература не в состоянии предвидеть и учесть все требования, предъявляемые к эксплуатации окрашенного полимерного изделия, а также заменить тестирование компонентов и тщательную проработку рецептуры окрашивающего состава. Рекомендации по использованию конкретного красителя при окрашивании конкретного полимера могут оказаться бесполезными при использовании, скажем, ряда функциональных добавок. Перечислим основные предостережения, которые следует принимать во внимание при использовании красителей.

---

<sup>1</sup> Различают интерференционный дихроизм, дихроизм кристаллов и круговой дихроизм. Ни один из них не имеет отношения к описанному явлению, поэтому используемый термин вряд ли можно считать корректным. — *Примеч. перев.*



- Неточное определение условий функционирования окрашенного полимерного изделия может привести к неадекватно завышенной устойчивости или повторному поиску окрашивающего состава, что, конечно же, повышает стоимость изделия и снижает его конкурентоспособность.
- Если краситель используется для окрашивания полимера, контактирующего с продуктами питания, необходимо исследовать краситель на отсутствие миграции.
- Необходимо тщательно подбирать добавки.
- Необходимо подбирать компоненты окрашивающей смеси так, чтобы они могли быть смешаны без опасения их возможного взаимодействия.

Список предостережений может быть бесконечным. Понимая это, мы все же приводим табл. 12.5 и 12.6 с тем, чтобы дать представление о красителях, используемых при окрашивании различных термопластичных полимеров. Они отсортированы по цвету и по химическому типу. Табл. 12.7 дает подобную информацию для термореактивных полимеров. В приведенных таблицах широко используемые красители обозначены индексом «И», ограниченно используемые красители — индексом «О» и неиспользуемые красители — индексом «Н».

*Таблица 12.5. Красители, используемые для окрашивания термопластичных полимеров*

Цвет	Химический класс красителя	ПС	ПЭНП	ПЭВП	ПП	АБС	Акри-лы	Гибкий ПВХ	Жест-кий ПВХ
Фиолетовый	Антрахинон	И	Н	Н	О	И	И	О	О
Синий	Антрахинон	И	Н	Н	О	И	И	Н	О
Зеленый	Антрахинон	И	Н	Н	О	И	И	Н	О
Желтый	Антрахинон	И	Н	Н	О	И	И	Н	О
	Азо-краситель	И	Н	Н	О	Н	И	Н	Н
	Пиразолон	И	Н	Н	Н	И	И	Н	Н
	Пиридон	И	Н	Н	Н	О	И	Н	Н
	Хинолин	И	Н	Н	Н	И	И	Н	Н
	Хинофталон	И	Н	Н	Н	И	И	Н	Н
	Ксантен	И	Н	Н	Н	О	И	Н	Н
	Антрахинон	И	Н	Н	О	И	И	Н	О
Красный	Азо-краситель	И	Н	Н	О	О	И	Н	Н
	Бензопиран	И	Н	Н	Н	И	И	Н	Н
	Перинон	И	Н	Н	Н	И	И	Н	Н
	Азо-краситель	И	Н	Н	О	О	И	Н	Н
Оранжевый	Перинон	И	Н	Н	Н	И	И	Н	Н
	Полиметин	И	Н	Н	Н	И	Н	Н	Н
	Метин	И	Н	Н	Н	И	И	Н	Н
	Индигоид	И	Н	Н	Н	О	И	Н	Н
	Тиоксантен	И	Н	Н	Н	О	И	Н	Н
	Азин	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Черный	Азин	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

*Обозначения:* ПС — полистирол; ПЭНП — полиэтилен низкой плотности; ПЭВП — полиэтилен высокой плотности; ПП — полипропилен.

Таблица 12.6. Красители, используемые для окрашивания термопластичных полимеров

Цвет	Химический класс красителя	Ацетали	Полиамиды	Производные целлюлозы	Полиэфиры	Поликарбонаты	Фторсодержащие полимеры
Фиолетовый	Антрахинон	Н	И	О	И	И	О
Синий	Антрахинон	Н	И	О	И	И	О
Зеленый	Антрахинон	Н	И	О	И	И	О
Желтый	Антрахинон	Н	И	О	И	И	О
	Азо-краситель	Н	Н	О	И	Н	Н
	Пиразолон	Н	Н	Н	И	И	Н
	Пиридон	Н	Н	Н	И	И	Н
	Хинолин	Н	Н	О	И	И	Н
	Хинофталон	Н	О	О	И	И	О
	Ксантен	Н	О	О	И	И	Н
Красный	Антрахинон	Н	И	О	И	И	О
	Азо-краситель	Н	Н	О	И	Н	Н
	Бензопиран	Н	О	Н	И	И	Н
	Перион	Н	И	О	И	И	Н
Оранжевый	Азо-краситель	Н	Н	О	И	Н	Н
	Перион	Н	И	О	И	И	Н
	Полиметин	Н	Н	О	И	И	Н
	Метин	Н	О	Н	И	И	О
	Индигоид	Н	Н	Н	И	И	Н
	Тиоксантен	Н	Н	Н	И	И	Н
Черный	Азин	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Таблица 12.7. Красители, используемые для окрашивания термореактивных полимеров

Цвет	Химический класс красителя	Эпоксидные смолы	Полиэфиры	Фенольные смолы	Силиконы	Полиуретаны
Фиолетовый	Антрахинон	О	О	Н	Н	О
Синий	Антрахинон	О	О	Н	Н	О
Зеленый	Антрахинон	О	О	Н	Н	О
Желтый	Антрахинон	О	О	Н	Н	О
	Азо-краситель	Н	Н	Н	Н	Н
	Пиразолон	Н	Н	Н	Н	Н
	Пиридон	Н	Н	Н	Н	Н
	Хинолин	Н	Н	Н	Н	Н
	Хинофталон	О	О	Н	Н	Н
	Ксантен	Н	Н	Н	Н	Н
Красный	Антрахинон	О	О	Н	Н	О
	Азо-краситель	Н	Н	Н	Н	Н
	Бензопиран	Н	Н	Н	Н	Н

Окончание табл. 12.7

Цвет	Химический класс красителя	Эпок- сидные смолы	Поли- эфир ы	Фе- нольные смолы	Сили- коны	Поли- уретаны
Оранжевый	Перион	О	О	Н	Н	О
	Азо-краситель	Н	Н	Н	Н	Н
	Перион	О	О	Н	Н	О
	Полиметин	Н	Н	Н	Н	Н
	Метин	Н	Н	Н	Н	Н
	Индигоид	Н	Н	Н	Н	Н
	Тиоксантен	Н	Н	Н	Н	Н
	Азин	Н	Н	Н	Н	Н

## Литература

1. Colour Index, rev. 3rd ed. Vol. 1–6, *Society of Dyers and Colourists*, 1975. Bradford, England.
2. Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists, Vol. 39, AATCC, 1963. Research Triangle Park, NC.
3. M. Ahmed, *Coloring of Plastics*, Van Nostrand Reinhold Company, 1971. New York, NY.
4. E. Baumer, *A Century of Chemistry*, Econ Verlag Gmbtt Dusseldorf, Germany, 1968. Druckerei, 1968.

# Глава 13. Фотохромные и термохромные колоранты

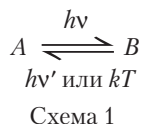
Джон Дж. Лютерн

## 13.1. Фотохромные материалы

Существует много различных типов фотохромных и термохромных материалов. Вследствие ограниченного объема и ознакомительного характера данной главы ниже будут рассмотрены лишь некоторые аспекты получения и использования этих материалов. Представленные сведения могут представлять интерес для технологов, химиков и технических работников, специализирующихся на окрашивании полимеров.

В 1899 г. Марквальд обнаружил, что некоторые органические соединения, такие как 2, 3, 4, 4-тетрахлор-1-(4*H*)-нафталенон и бензо-[с]-1, 8-нафтиридин гидрохлорид, являются окрашенными при солнечном свете и теряют окраску в его отсутствие. С этого явления и началось исследование фотохромных материалов.

Фотохромные вещества способны находиться в двух состояниях, в которых они имеют различные спектры поглощения. Переход, по крайней мере, в одном направлении, вызывается поглощением электромагнитного излучения. Переход в направлении другого состояния вызывается поглощением излучения другой длины волны и (или) термическим воздействием. Такое поведение фотохромных веществ представлено на схеме 1.



В данной главе фотохромные вещества будут рассматриваться и классифицироваться в соответствии с механизмом, посредством которого реализуется их фотохромное поведение. Глава не является исчерпывающим обзором всех семейств фотохромных веществ; к тому же в настоящее время доступны прекрасные работы, детально описывающие строение и поведение фотохромных веществ. В данной

главе будут рассмотрены следующие аспекты, касающиеся фотохромных материалов, которые могут быть потенциальными колорантами для полимеров: химические типы и классификация, получение, процессы активации цвета, использование.

Начнем наше знакомство с явления фотохромизма, при котором происходит гетеролитический разрыв химических связей. В соединениях, принадлежащих к этой группе веществ, при возникновении окраски происходит гетероциклический разрыв химических связей, вызванный электромагнитным излучением. В частности, разрыв химических связей в них происходит в результате поглощения определенной дозы УФ-излучения, которое превращает бесцветное вещество в окрашенное. Такие вещества иногда называются мероцианиновыми ввиду структурной схожести с мероцианиновыми красителями. Во всех соединениях, принадлежащих к этому семейству, заряженные ионы образуются в результате поглощения УФ-излучения.

1,3-электроциклизация является фотохимической реакцией, способной к генерированию фотохромных веществ. Примером такой реакции, происходящей в моноциклическом арилоксиране, является взаимное превращение *цис*-стильбен оксида в соответствующий карбонил илд, изображенное на схеме 2 [1].

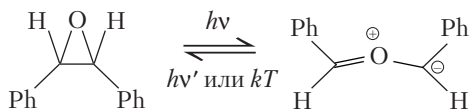


Схема 2

Отметим, что стереорегулярность реакции, изображенной на схеме 2, следует из симметрии орбиталей, предсказываемой правилом Вудворда–Хоффмана [2]; оксид и илд взаимопревращаются посредством дисротационной моды. Как и в случае упомянутых трехчленных гетероциклов, УФ-излучение гетероцикла приводит к образованию ярко окрашенного промежуточного продукта в виде илida. К сожалению, илidy, образующиеся из моноциклических оксиранов, мало устойчивы, и их фотохромные свойства проявляются лишь под действием излучения при низких температурах (77 К) [3]. Этот недостаток был отчасти преодолен в некоторых случаях путем циклизации илida, повышающей его стабильность. Например, 5-оксабицикло[2.1.0]пентан становится пурпурным при облучении длиной волны, равной 253,7 нм, при комнатной температуре [4]. Эта реакция приведена на схеме 3.

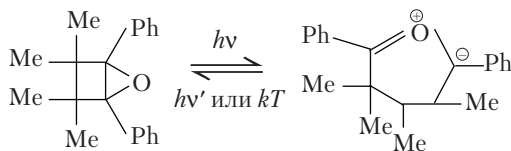


Схема 3

Оксиды инденона и оксиды циклопентадиенона являются двумя типами полициклических оксиранов, которые образуют стабильные илidy в процессе УФ-облучения при соответствующих температурах [5]. Фотохромное поведение оксида инденона показано на схеме 4.

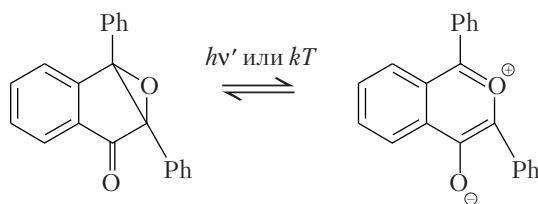


Схема 4

Другим классом трехчленных гетероциклических соединений, которые обладают фотохромной активностью посредством 1,3-электроциклизации, являются азиридины. Для большинства из них, так же как и для оксиранов, необходимы низкие температуры для реализации фотохромного эффекта [6]; как и для оксиранов, фотохромные превращения в них обратимы лишь частично. Однако для азиридинов, имеющих общую формулу, представленную на схеме 5, где  $X$  и  $Y$  могут быть комбинацией нитро-, метокси- и водородных групп, известно несколько илидных структур, устойчивых при комнатной температуре [7]. В оксалитовых солях некоторых бициклических азиридинов под действием УФ-излучения образуются окрашенные в красный цвет протонированные азометиновые илиды, причем их окраска сохраняется в течение нескольких недель в отсутствие света [7]. Эти материалы используют в производстве фотохромных стекол, в том числе автомобильных.

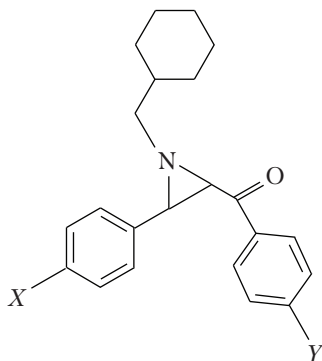


Схема 5

В основе следующего подкласса фотохромных соединений лежит реакция 1,5-электроциклизации. В качестве примера на схеме 6 представлена  $4n + 2$  1,5-электроциклизация.

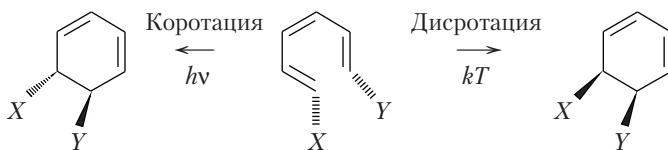


Схема 6

В углеводородах все реакции  $4n + 2$  1,5-электроциклизации (то есть замыкание колец в случае восьмичленных колец и открытие колец в случае семичленных колец) необратимы. Однако обратимые фотохромные реакции 1,5-электризации приводят к образованию молекул с открытой цепью и циклическими формами, обладающими приблизительно равными энергиями. Таким новым классом фотохромных соединений являются полициклические вещества, содержащие  $\delta^2$ -пиролиновые звенья [8]. Они носят название спиро[1,8a]дигидроиндолизинов (ДГИ). При УФ-облучении или коротковолновом (до  $\approx 440$  нм) облучении в видимой области спектра они приобретают яркий цвет [8, 9], обусловленный присутствием *цис*- и *транс*-амфотерных (например, бетаиновых) изомеров, возникающих при облучении циклического ДГИ. Эта фотохромная реакция приведена на схеме 7.

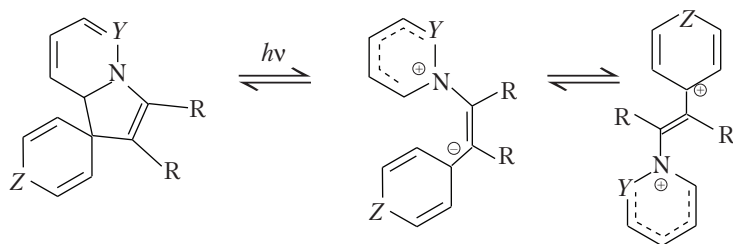


Схема 7

В литературе считается, что ДГИ являются такими же эффективными фотохромными соединениями, как фульгиды и анилы. Однако ДГИ быстро разлагаются синглетным кислородом, и для их использования необходим барьер, препятствующий воздействию кислорода. При растворении в некоторых полимерах эти материалы обнаруживают фотохромизм в течение 600–5000 циклов [10].

Симметрично замещенные ДГИ могут быть синтезированы двумя путями. При введении в ДГИ электроакцепторных групп, таких как  $-\text{CN}$ , необходимо облучать соответствующие спиропиразоли в смеси с гетероциклом и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [11]. Такими гетероциклами могут быть азины, в частности пиридины, пиридазины, хинолины и изохинолины. Выход реакции составляет от 40 до 70%. Пример такого синтеза приведен на схеме 8.

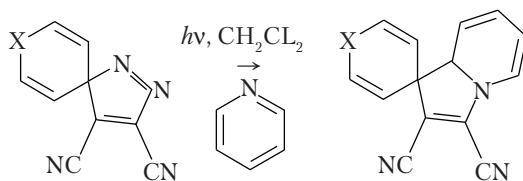


Схема 8

Известны три альтернативных способа получения ДГИ: реакция азинов со спироциклопропенами [12], ретро-1,5-электроциклизация [13] и посредством диазосоединений [14].

ДГИ могут абсорбироваться на поверхности полимеров. Так, диэтиленгликоль-бис-алкилкарбонат с абсорбированным на его поверхности ДГТ может быть использован в качестве светофильтра [15]. ДГИ могут вводиться в определенные полимеры, перерабатываемые методом литья. Примерами фотохромных литьевых полимеров являются полиметилметакрилат, поли-*n*-бутил-метакрилат, сополимер винилиден-хлорида с акрилонитрилом, поликарбонат и сополимер стирола с бутадиеном.

Спиропираны (например, спирохромены) являются важными соединениями, в которых осуществляется гетеролитическое расщепление. Спиропираны состоят из двух изолированных гетероциклических половин, не имеющих сопряжения. В неактивном (бесцветном) состоянии две половинки разделяет общий спироатом углерода с  $sp^3$  гибридизацией. При УФ-облучении связь  $C_{spiro}-O$  расщепляется по гетеролитическому механизму, и две половинки молекулы приобретают планарную геометрию, что способствует перекрытию  $\pi$ -облака индолиновой и пирановой частей молекулы, и такая форма, называемая мероцианиновой, имеет электронный переход в видимой области, т. е. обладает окраской. Открытая мероцианиновая форма может существовать в качестве одного из восьми стереоизомеров; однако *транс*-изомеры энергетически предпочтительны вследствие стерических препятствий в *цис*-изомерах. Термический барьер взаимопревращений изомеров составляет порядка нескольких ккал/моль [16]. Фотохромный эффект типичного спиропирана — 6-нитро-1',3'3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин](6-нитро-БИПС) — показан на схеме 9.

Спиропираны получают реакцией конденсации ортогидроксиформалина с метилиндолинами (то есть основаниями Фишера) [17]. Реакция приведена на схеме 10. Иодоиндолиновая соль основания Фишера может быть также использована в качестве основания Фишера для очистки полученного соединения.

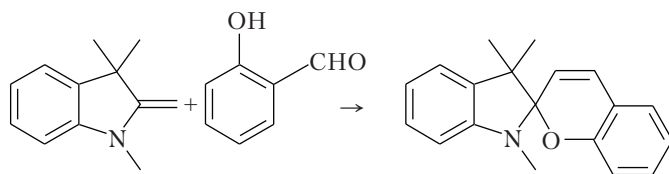
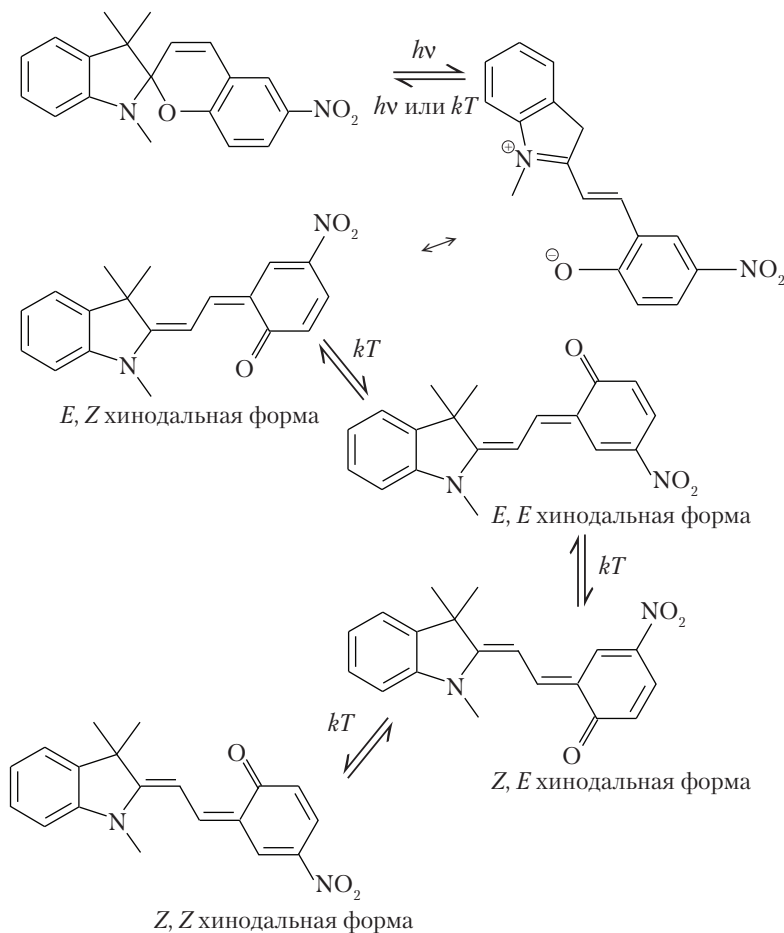
Для типичного спиропирана цикл окрашивание—обесцвечивание может повторяться от 100 до 1000 раз. Типичные значения молярного поглощения окрашенного метацианина лежат в диапазоне от 10 000 до 50 000 л/моль/см. Некоторые спиропираны, являющиеся фотохромными соединениями, обнаруживают так называемую «обратимую фотохромность», проявляющуюся когда раствор спиропирана приобретает мероцианиновую форму в отсутствие УФ-облучения; окрашенная форма обесцвечивается под действием УФ-облучения [18].

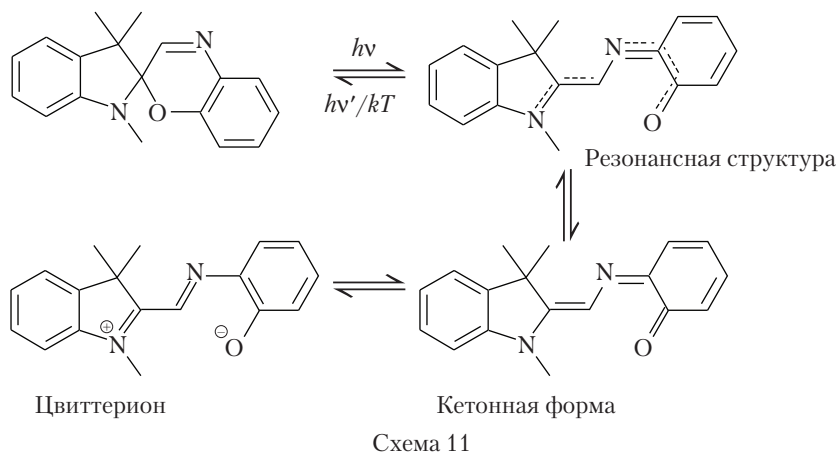
Спиропираны в твердом состоянии не являются фотохромными веществами; они обнаруживают фотохромный эффект лишь при растворении в растворителях, гелях, пленках, пластицированных каучуках и полимерах.

Другим важным представителем соединений, проявляющих гетеролитическое расщепление, является спирооксазин (СО). Химическое строение СО подобно строению спиропиранов; лишь пирановое кольцо в них заменено оксазиновым. По этой причине механизм проявления фотохромного эффекта в СО такой же, как и в спиропиранах. Для реализации этого эффекта СО, прежде всего, должны быть растворены в растворителе или полимерной матрице. В деактивированном виде (то есть в отсутствие УФ-излучения) бесцветные СО существуют подобно спиро-соединениям, в виде двух электронно-изолированных половин. Под действием УФ-излучения связь  $C_{spiro}-O$  гетеролитически разрывается, и повышается степень сопряжения в расчете на молекулу. Открытая мероцианиновая форма может существовать в одной



из трех мезомерных форм: резонансной, кето- и амфотерной [19]. Общая схема фотохромного эффекта СО представлена на схеме 11. СО получают реакцией конденсации ортонитрозоароматического спирта с алкилидовым гетероциклическим соединением. Например, эквимольное количество 1-нитрозо-2-нафтола и основания Фишера растворяют в течение двух часов, и после очистки получают 1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3-[3*H*]нафт[2,1-*b*][1,4]оксазин (НИСО) [20].





Время, в течение которого происходит потеря цвета, активированного УФ-излучением, лежит в диапазоне от 0,02 до 1,51 моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> в зависимости от температуры среды и природы полимера. Так, при 0 °С скорость обесцвечивания СО составляет 2,67·10<sup>-2</sup>, а при 50 °С — 3,3221. Обычно, обесцвечивание СО прекращается при -60 °С.

СО используются для окрашивания растворителей, водных растворов, гелей, покрытий и полимеров. В последнем случае возможно получение изделий одним из следующих способов: литье с катализированным мономером (в частности, акрилы с диазокатализатором) и литье под давлением (ограничение: СО стабильны при 200 °С лишь в течение нескольких минут) [22]. Они активно применяются в полимерных фотохромных линзах, а также декоративных, облицовочных и осветительных изделиях.

Другую важную категорию фотохромных соединений предоставляют вещества, в которых механизм фотоокрашивания включает реакции электроциклизации — фульгиды и хромены.

Хромены — фотохромные вещества, которые с точки зрения химического строения относятся к классу 2-*H*-хроменов. На схеме 12 [23] представлен принцип реализации фотохромного эффекта хроменов, который еще в середине 1960-х гг. установил Беккер, в том числе и для производных хромена, в частности, 2,2-дифенилхромена и 6,6-дифенилнафто(2,1:2,3)пиран-4-*d* [25]. Впоследствии Ван Гемерт синтезировал многочисленные хромофорные молекулы — диарилнафтоопираны [26] — обладающие высокой квантовой эффективностью фотоинициированного окрашивания в ближней УФ-области и недостатком структурных особенностей, вызывающих довольно слабое сопротивление к усталости по сравнению с ранее рассмотренными хромофорами.

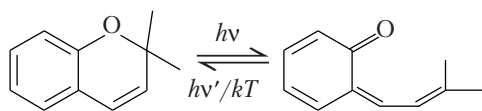


Схема 12

В активированном состоянии диарилнафтопираны обычно имеют красный, оранжевый или желтый цвет, хотя коммерчески доступны и более холодные цвета. С некоторыми ограничениями они могут перерабатываться с любыми термопластами при температурах, долговременно не превышающих 200 °С.

Фульгиды были впервые синтезированы Штоббе в начале XX века. Поскольку они представляют собой яркие, блестящие кристаллы, Штоббе назвал их фульгидами (лат. *fulgere* — блестящий, искрящийся). Однако коммерчески доступными они стали лишь в начале 1980-х гг., когда были синтезированы фульгиды, обладающие высокой долговечностью и высоким фотохромным эффектом. Способ их получения представлен на схеме 13 [27].

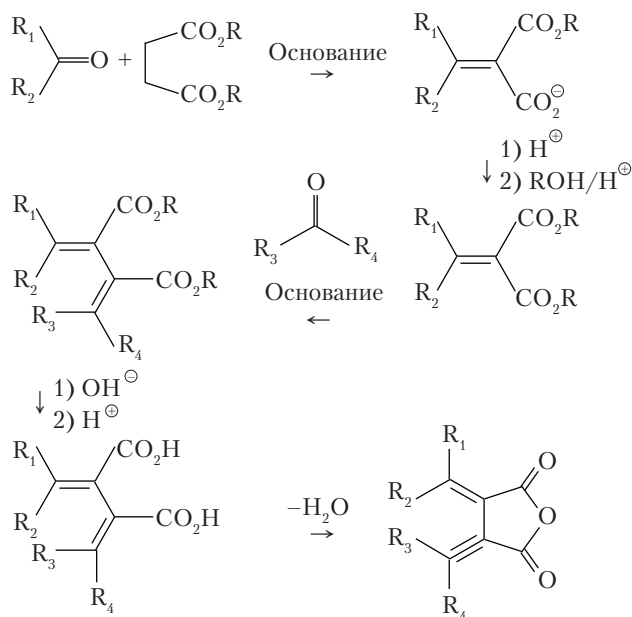


Схема 13

В основе фотохромного эффекта фульгидов лежит фотохимическая реакция, результатом которой является образование 1,8а-дигидронафталины. Нагрев инициирует реакцию термического электроциклического раскрытия цикла, в ходе которой окрашенная часть молекулы превращается в фульгид [28]. Эти реакции приведены на схеме 14. Фотохимическая циклизация и термическое электроциклическое раскрытие кольца посредством коротационной и дисротационной мод, происходят в соответствии с правилами отбора Вудворда–Хоффмана [29].

В деактивированном состоянии фульгиды представляют желтые или оранжевые кристаллы. Однако под действием УФ-излучения они приобретают красный, оранжевый или синий цвет. Скорость обесцвечивания фульгидов варьируется от десятков минут до нескольких часов [30]. Известен, по крайней мере, один фульгид, демонстрирующий полифотохромность, когда при УФ-облучении образуются два

1,8а-дигидронафталина, имеющие различные спектры поглощения: один изомер красный, другой — синий. Облучение смесью более длинных волн в видимой области раскрывает кольцо лишь синего изомера [30].

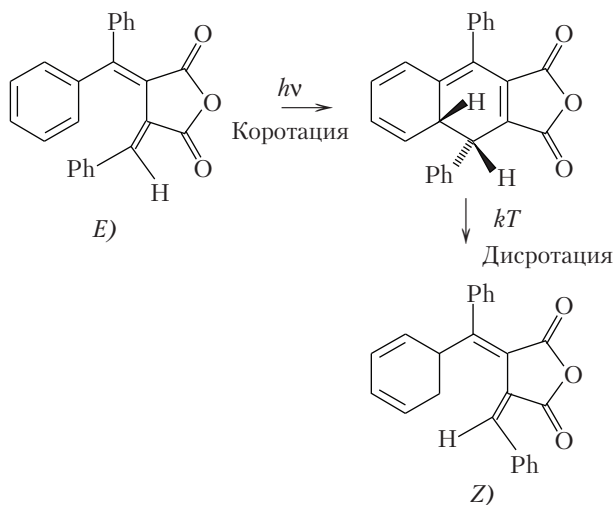


Схема 14

Фульгиды используются при производстве фотохромных линз, модуляторов света [31], оптических световодов [32], нелинейных оптических переключателей [33], чернил и красок.

Еще одним классом фотохромных веществ являются соединения, проявляющие *транс-цис* изомерию под действием электромагнитных излучений, то есть в результате поглощения различных длин волн, включая ИК-область. Обычно термическая изомеризация описывается кинетическими кривыми первого порядка с константой реакции в пределах от  $2 \cdot 10^{-7}$  до нескольких десятков л/моль·с [34]. Полосы поглощения обоих изомеров достаточно широки и перекрываются, что обеспечивает 100%-ный переход *цис*-изомера в *транс*-изомер. Другими классами соединений, в которых реализуется *цис-транс* (другое обозначение: *E-Z*) изомеризация вокруг этиленовой связи, являются стильбены, индиго- и азосоединения, а также полиены. *E-Z*-изомеризация непланарных стильбенов катализируется в обоих направлениях поглощением видимого света. Здесь этот процесс не будет рассматриваться, поскольку на этот счет имеется обширная литература [35–40]. Этиленовые связи, содержащие 1,2-арильные группы с полярными заместителями, поглощают электромагнитное излучение в видимом диапазоне; их окраска сильно зависит от полярности субстрата.

В азосоединениях *цис-транс* изомеризация происходит под действием УФ-, видимого и ИК-излучений [41] (схема 15). В современной литературе *транс*-изомер называют *E*-формой, а *цис*-изомер — *Z*-формой. Поглотив порцию электромагнитного излучения, *E*-форма переходит в *Z*-форму. Переход сопровождается увеличением интенсивности исходного цвета, обусловленного термическим равновесием

*цис*- и *транс*-изомеров. *Z*-форма переходит в *E*-форму при поглощении ИК- или видимого излучения.

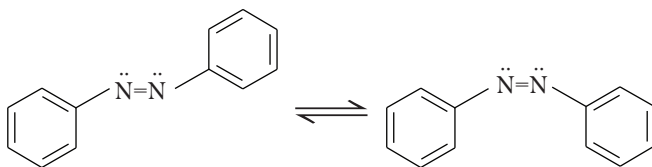


Схема 15

Простые азо-бенzeny имеют желтый, оранжевый или красный цвет. В отсутствии кислорода, они демонстрируют высокую светостойкость.

Азо-бенzeny используются для измерения свободного объема полимеров и подвижности сегментов макромолекул [42, 43]. Азо-бенzeny, ковалентно связанные с цепью полимера, могут существенно влиять на свойства полимеров. Фотоизмеризация таких соединений влияет на влагопоглощение [44], вязкость [45], растворимость [46], проницаемость [47] и набухание [48] полимеров.

Еще одним важным классом фотохромных материалов являются соединения, испытывающие таутомерные превращения за счет переноса водорода. Два подкласса этих веществ — триазолы и метилсалицилаты. Поглотив порцию УФ-излучения, молекула переходит в возбужденное состояние, в котором вклад заряженных переходных состояний усиливается, что повышает кислотность ароматических гидроксисоединений и основность кислорода карбонильной группы. В молекуле, содержащей оба типа функциональных групп, конечным результатом будет облегчение внутримолекулярного переноса протона. Процесс фотовозбуждения метилсалицилата иллюстрируется схемой 16.

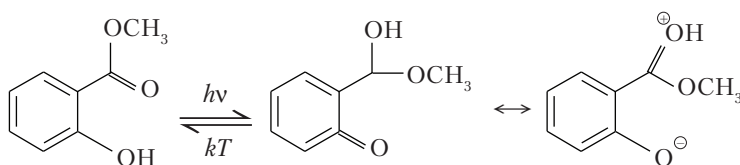


Схема 16

Кроме метилсалицилата, эффективными поглотителями УФ-излучения являются гидроксифенилтриазолы, способные быстро рассеивать поглощенную энергию, переходя к основному колебательному состоянию. В качестве ингредиентов эти соединения являются хорошими стабилизаторами, используемыми для предотвращения фоторазложения как полимерной основы, так и добавок. Фотохромный эффект 2-(2-гидрокси-5-метилфенил)бензотриазола показан на схеме 17. Поскольку деактивация возбужденного состояния триазолов и салицилатов не связана с поглощением видимого света, в процессе таутомерных превращений изменения цвета не происходит.

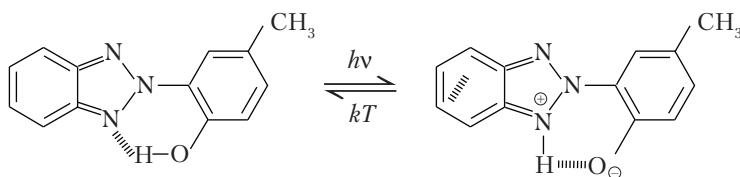


Схема 17

## 13.2. Термохромные материалы

Термохромные соединения принадлежат к материалам, обнаруживающим обратимые изменения в цвете в определенном интервале температур. Термохромные системы обычно состоят, как минимум, из двух компонентов: 1) электронно-донорные хромогены и 2) акцепторы электронов. При взаимной изоляции как доноры, так и акцепторы электронов бесцветны или слабо окрашены. Цвет комплекса возникает лишь при их смешении. В отсутствие других ингредиентов цвет меняется необратимо. Результатом смешения двух упомянутых выше компонентов является возникновение цвета в течение времени, зависящего от фото- и окислительного сопротивления окрашенного комплекса.

При необходимости получить материал с обратимым измерением цвета следует ввести в материал дополнительный компонент — растворитель или, как его еще называют в последнее время, десенсибилизатор. Температура плавления десенсибилизатора определяет температурный диапазон, в котором происходит измерение цвета. При плавлении десенсибилизатора доноры и акцепторы электронов окрашенного комплекса диссоциируют, и возникает цвет. При температурах, ниже температуры плавления, десенсибилизатор не оказывает влияния на цвет комплекса.

При практическом использовании обратимых термохромных систем достаточно трудно поддерживать необходимую близость донора и акцептора электронов, а также десенсибилизатора. Кроме того, один из компонентов может испариться из системы при функционировании или хранении материала. Использование термохромных систем в литевых полимерных изделиях будет придавать их термохромность; однако в отсутствие специальных модификаторов при циклических измерениях температуры многократное плавление системы будет вызывать выцветание (миграцию) по прошествии некоторого времени, что приведет к разрушению полимера. Кроме перечисленных недостатков, полимер, окрашенный термохромными системами, будет иметь большой температурный диапазон изменения цвета. Обоих нежелательных явлений можно избежать микрокапсулированием термохромной системы и последующим ее введением в полимер.

Согласно патенту [49], описывающему способ изготовления термохромных термопластичных волокон, микрокапсулированные материалы с меняющимся цветом следует считать неудачными по следующим причинам. После введения микрокапсул в волокно 1) оно становится нестабильным, 2) микрокапсулы могут выделяться

из изделия при его деформации, 3) светостойкость термохромных материалов низка, 4) поверхность волокна неровная, 5) неровность поверхности волокна вызывает диффузионное отражение падающего света, выражающееся в побелении волокна. Эти проблемы можно преодолеть путем создания волокна, содержащего две фазы. Одна фаза (фаза *A*) содержит микрокапсулированные термохромные системы и некапсулированный термопластичный материал с температурой плавления ниже 230 °C. Другая фаза (фаза *B*) представляет термопластичный полимер, например полиэфир или полиамид. Далее две фазы перерабатываются таким образом, что фаза *A* оказывается окруженной фазой *B*, то есть фаза *B* является защищающим покрытием для фазы *A*.

Индикаторы температур на основе комплексных солей, таких как  $\text{Ag}_2\text{Hg}_2\text{I}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ , уже созданы [50]. Однако их промышленное использование сдерживается вследствие гистерезиса, возникающего в цикле окрашивание–обесцвечивание. Другими словами, при охлаждении термохромного комплекса изменения цвета не будут происходить в том же интервале температур, что и при нагревании. Насколько нам известно, число комплексных солей, реализующих термохромное окрашивание ниже 100 °C, крайне невелико. Например, в случае  $\text{Ag}_2\text{Hg}_2\text{I}_4$  изменение цвета происходит при повышении температуры от комнатной до 50 °C, а  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  претерпевает изменение цвета (от красного до коричневого) при повышении температуры до 70 °C.

С некоторыми ограничениями термохромными становятся полиэфирные при введении в них раствора хлорида кобальта в метаноле. Полиэфир, раствор хлорида кобальта и пероксид (как катализатор и ускоритель реакции) смешиваются и сшиваются при низкой температуре. Система бесцветна при 10 °C, однако при нагреве до 40 °C постепенно приобретает синий цвет, причем это изменение цвета обратимо. Однако при нагреве свыше 70 °C система деструктурирует [51].

Недавно были предприняты попытки синтеза термохромных соединений, содержащих сурьму и мышьяк [52]. Было установлено, что соединения мышьяка обнаруживают постепенное изменение цвета от зеленого до желтого в интервале от –200 °C до комнатной температуры. Соединения сурьмы меняют цвет от желтого до красного в гораздо меньшем диапазоне температур: в пределах от 1 до 6 °C. Все изменения цвета в соединениях мышьяка происходит в диапазоне температур от 116 до 295 °C. Обычно температурный диапазон изменения цвета соответствует области плавления вещества. Большой недостаток при использовании этих соединений заключается в том, что они быстро разлагаются под воздействием влаги и кислорода. В американском патенте, выданном Японскому агентству промышленной науки и технологии [53], описаны неорганические вещества, обратимо меняющие цвет от светло-зеленого (при температуре выше –130 °C) до светло-красного (при температуре ниже –130 °C). Термохромными веществами являются смеси оксидов стронция и марганца. Они синтезируются путем нагрева  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{MnO}_2$  до 900–1200 °C в течение 15 мин в атмосфере воздуха. Предполагаемое использование этих веществ включает визуальный температурный контроль в криоёмкостях, а также температурный контроль и контроль утечек в трубопроводах, по которым перекачивают низкотемпературные жидкости. Термохромные материалы в этих случаях используются в виде красок и наклеек.

Другим важным классом термохромных материалов являются жидкие кристаллы. Это органические вещества, которые могут находиться как в твердом (кристал-

лическом), так и в жидком состоянии, причем в жидкой фазе, в отличие от простых жидкостей, имеются области упорядочения. Жидкие кристаллы делятся на два класса: 1) смектические, в которых упорядоченные молекулы образуют слоистые структуры и 2) нематические, в которых длинные геометрические оси молекул параллельны. Подклассом нематических жидких кристаллов являются холестерические жидкие кристаллы; иногда их относят к самостоятельному классу. Они имеют протяженные упорядоченные спиральные области и линейный порядок, типичный для нематической мезофазы. Холестерические жидкие кристаллы принадлежат к оптически активным (хиральным) соединениям, имеющим планарную, единообразно скрученную спиральную структуру. Шаг спирали определяется как расстояние, на протяжении которого спираль поворачивается на  $360^\circ$ . Пленки холестерических жидких кристаллов обнаруживают высокую оптическую активность и селективное отражение УФ-, ИК- и видимого света. Если селективно отраженный свет относится к видимой области спектра, пленка имеет окраску. Селективное отражение света и оптическая активность обусловлены наличием спирального протяженного порядка в холестерических молекулах и связаны с шагом спирали. Часто величина шага сильно зависит от температуры и, следовательно, визуально наблюдаемый цвет также зависит от температуры. Холестерические жидкие кристаллы могут менять цвет в диапазоне  $10^\circ\text{C}$ . Изменение цвета может быть как позитивным, так и негативным, то есть при изменении температуры в пределах, где цвет зависит от температуры, наблюдается позитивное изменение цвета, например, от фиолетового к красному или негативное изменение: от красного к фиолетовому. Холестерические жидкие кристаллы проявляют термотропность в диапазоне температур от  $-10$  до  $200^\circ\text{C}$ . Холестерики — довольно дорогие материалы, которые легко разрушаются при воздействии химических веществ.

Пленки холестерических жидких кристаллов получают путем распыления или нанесения на поверхность. Они используются для измерения микроволновой энергии, поверхностной термографии и как детекторы, реагирующие на присутствие химических загрязнений в атмосфере [49].

Далее речь пойдет о растворимых красителях, относящихся к категории собственно термохромных красителей. В этих веществах химическое строение молекулы изменяется под воздействием тепла, и вещество при этом меняет цвет. В фирме *Akzo Nobel* синтезировали азометиновые красители, которые поглощают ИК-излучение; их химическое строение представлено на схеме 18.

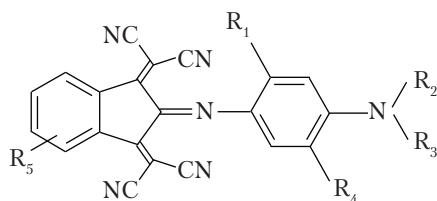


Схема 18



Эти красители растворяются в любом пленкообразующем полимере и растворителе, а затем отливаются на подложку в один или несколько слоев. Поскольку азометиновые красители претерпевают необратимые термохромные изменения, очень важно, чтобы высыхание слоя происходило ниже температуры, при которой происходят термохромные превращения [54]. Имеются также сведения о необратимых термохромных превращениях в азолиловых соединениях [55].

Рассмотренные выше фотохромные спиропираны также обнаруживают термохромность при плавлении [56–58]. Их расплавы обычно обратимо приобретают пурпурный, красный или синий цвет [59]. Однако стабильность спиропиран-мероцианиновых композиций обычно невелика в области температур термохромных превращений, поэтому время жизни таких термохромных спиропиранов также невелико. Как фотохромную, так и термохромную активность проявляют также оксиды индена, анилы, спирооксазины и хромены.

В настоящее время некоторые группы исследователей изучают собственную обратимую термохромность некоторых полимеров, например силоксанов [59, 60], обусловленную конформационными переходами, возникающими при изменении температуры. Этот переход меняет делокализацию электрона в цепи полимера и приводит к сдвигу максимума поглощения в УФ- и видимой области.

Поли-3-алкилтиофены обнаруживают обратимые термохромные изменения, вызванные переходом между низко- и высокотемпературными твердотельными структурами. Термохромный механизм включает конформационные изменения алкильной группы, зависящие от температуры. При низких температурах алкильные боковые группы принимают полностью вытянутую ступенчатую конформацию. При повышении температуры число *gauche*-конформаций алкильных боковых групп возрастает, вызывая структурное разупорядочение в исходном планарном тиофеновом скелете. Это нарушение сопряжения в цепи влияет на электронную структуру полимера и вызывает сдвиг максимума поглощения в УФ- и видимом спектре материала [61, 62].

## Литература

1. T. DoMinh, A. Trozzolo, and G. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1402 (1970).
2. R.B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8, 781 (1969).
3. R.S. Becker, R.O. Bost, J. Kolc, N. Bertoniere, R. Smith, and G.W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1402 (1970).
4. D.R. Arnold and A. Karnischy, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1404 (1970).
5. G.H. Brown, *Photochromism, Techniques of Photochemistry*, Vol. 43, Wiley-Interscience, New York, 1971.
6. A. Padwa and L. Hamilton, *J. Heterocycl. Chem.*, 4, 118 (1967).
7. A.M. Trozzolo, A. Sarpotdar, and T.M. Leslie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 50, 201 (1979).
8. H. Durr, *Angew. Chem.*, 101, 427 (1989); *Int. Ed. Engl.*, 28, 413 (1989).
9. H. Gross and H. Durr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 18, 216 (1982).
10. H.P. Jonsson, Thesis, Universitat des Saarlandes, Saarbrücken, 1985; P. Spang, Thesis, Universitat des Saarlandes, Saarbrücken, 1985.

11. H. Gross and H. Durr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 21, 216 (1982).
12. G. Hauck and H. Durr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 18, 945 (1979).
13. H. Durr et al., DOS P 35 21 432.5 (1985).
14. H. Durr et al., DEOS P 35 21 432.5 (1988).
15. H. Starkeather et al., *Ind. Eng. Chem.*, 47, 302 (1955).
16. M. Aoto et al., *MRS Int. Mtg. Adv. Mats.*, 12, 219 (1989).
17. E. Inoue et al., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, 1228 (1986).
18. R.E. Fox, «Research Reports on Test Items Pertaining to Eye Protection of Air Crew Personnel», Final Report on contract AF41 (657) 215 April (1961) AD440226.
19. R.C. Bertelson, «Photochromic Processes Involving Heterolytic Cleavage» in G.H. Brown, Ed., *Photochromism – Techniques of Chemistry*, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York, 1971.
20. H. Ono and C. Osada, U.K. Patent 1, 186, 987, 1970.
21. N. Chu, *Can. J. Chem.*, 61, 300 (1983).
22. J. Crano et al., «Spiroxazines and Their Use in Photochromic Lenses», in C.B. McArdle, Ed., *Applied Photochromic Polymer Systems*, Blackie & Son, Glasgow and London, 1992.
23. Padwa et al., *J. Org. Chem.*, 40(8) (1975).
24. R.S. Becker, *J. Michl. Am. Chem. Soc.*, 88, 5931, 24 (1966).
25. J. Cottam and R. Livingstone, *J. Chem. Soc.*, 6646 (1965).
26. B. VanGemert et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 246, 67 (1994).
27. W.S. Johnson and G.H. Daub, *Org. Reactions*, 6, Ch.1 (1951).
28. R.J. Hart and G. Heller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 1321 (1972).
29. P.J. Darcy, R.J. Hart, and H.G. Heller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 571 (1978).
30. J. Whittall, « $4n + 2$  Systems: Fulgides», in H. Durr and H. Bouas-Laurent, Eds., *Photochromic Molecules and Systmes*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
31. C. Kirby and I. Bennion, *IEE Proc.*, 133J, 98 (1986).
32. I. Bennion and A. Hallam, *Radio Electron. Eng.*, 53, 313, (1983).
33. R. Cush et al., *Electron. Lett.*, 23, 419 (1987).
34. G.M. Wyman, *Chem. Rev.*, 55, 625 (1955).
35. R.H. Dyck and D.S. McClure, *J. Chem. Phys.*, 36, 2326 (1962).
36. D. Gegiou et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3907 (1968).
37. D. Schulte-Frohlinde et al., *J. Phys. Chem.*, 66, 2486 (1962).
38. E. Lippert et al., *Angew. Chem.*, 73, 695 (1961).
39. G. Fischer et al., *J. Chem. Soc. B*, 1156 (1968).
40. C.M. Anderson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1263 (1950).
41. H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry*, Wiley-Interscience, New York and London, 1961.
42. J.G. Victor and J.M. Torkelson, *Macromolecules*, 21, 3491 (1988).
43. C.D. Eisenbach, *Photographic Sci. Eng.*, 23, 183 (1979).
44. K. Ishihara et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 21, 1551 (1983).
45. M. Irie et al., *Macromolecules*, 14, 262 (1981).
46. M. Irie et al., *Macromolecules*, 16, 210 (1983).
47. T.I. Anzani et al., *J. Chem. Soc. Perkin*, 2, 903 (1985).
48. K. Ishihara et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 22, 121 (1984).
49. Tanaka et al., U.S. Patent 5, 153, 066, assigned to Kuraray Co. and Pilot Ink Co., Japan October 6, 1992.

50. T. Kito et al., U.S. Patent 4, 723, 810, assigned to Pilot Ink Company, Japan, March 22, 1988.
51. R.W. Heseltine and J.B. Dawson, U.S. Patent 3, 723, 349, assigned to Pilkngton Brothers, Liverpool, England, March 27, 1973.
52. A.J. Arduengo, U.S. Patent 4, 710, 576, assigned to E.I. Du Pont de Nemours, Wilmington, DE, December 1, 1987.
53. M. Kuroda and M. Araki, U.S. Patnet 5, 165, 797, assigned to Japan's Agency of Industrial Science and Technology, Tokyo, November 24, 1992.
54. P. de Wit et al., U.S. Patent 5, 426, 143, assigned to Akzo Nobel, Arnhem, Netherlands, June 20, 1996.
55. W. Fischer et al., U.S. Patent 5, 481, 002, assigned to Ciba-Geigy Corp., Tarrytown, NY, January 2, 1996.
56. J.H. Day, *Chem. Rev.*, 63, 65 (1963).
57. P. Rumpf and O. Chaude, *Compt. Rend.*, 233, 1274 (1951).
58. O. Bloch-Chaude et al., *Compt. Rend.*, 240, 1426 (1955).
59. W. Welsh, Antec'93, Conference Proceedings, New Orleans, LaMay, 1993, Vol. 1, pp. 298–300.
60. E. Karikari et al., *Macromolecules*, 26(15), 3937 (1993).
61. K. Tashira et al., *Synthetic Metals*, 55–57, 321 (1993).
62. M. Ahlskog et al., *Synthetic Metals*, 57(1), 3830 (1993).

# Глава 14. Металлические пигменты

Бернхард Кляйн

## 14.1. Введение

Металлические пигменты принадлежат к одному из старейших из известных классов пигментов со специальными эффектами (рис. 14.1). Еще в Древнем Египте порошкообразное золото, являющееся побочным продуктом производства листового золота, вводили в лак и использовали для облагораживания дерева и камня. Золотая пыль использовалась также для приготовления чернил, которыми писались дорогие книги. В связи с повышением спроса на золото, возник интерес к использованию менее дорогих металлических пигментов, таких как серебро, олово, медь и их сплавы. К концу XIX века металлические пигменты на основе меди и латуни производились уже в промышленном масштабе, главным образом для изготовления чернил и красок.



*Рис. 14.1.* Полимерные изделия, окрашенные металлическим пигментами (см. цветную вклейку после с. 64)

В начале XX века на рынке металлических пигментов доминировали сплавы меди. Однако в связи массовым производством алюминиевых пигментов в 1920-х гг. популярность медных пигментов упала. Алюминиевые пигменты сочетают химическую инертность с низкой плотностью, что обуславливает их широкое использование

в различных отраслях промышленности. Кроме окрашивающего эффекта, они обладают электро- и теплопроводностью, повышают плотность полимера, в котором они диспергированы, обеспечивают защиту от электромагнитных излучений и коррозии.

#### **14.1.1. Отличие металлических пигментов от перламутровых**

Частицы любых пигментов, в том числе, металлических, рассеивают свет на своей поверхности. Однако отличие металлических пигментов от перламутровых заключается в том, что их частицы имеют большую поверхность и рассеивают свет в определенном направлении. Металлические пигменты действуют как микроскопические зеркала. Поэтому металлический эффект возможен лишь при наличии ламеллярных светоотражающих частиц и в сильной степени зависит от угла между источником излучения, ориентацией частиц и положением наблюдателя. Перламутровые пигменты обнаруживают свой специальный эффект за счет интерференции.

#### **14.1.2. Оптический эффект металлических пигментов**

Металлические пигменты обычно используются для придания металлического блеска неметаллическому объекту. Имитация блеска металла становится особенно важной в конце XX века. Так, начиная с середины XX века и до настоящего времени, окраска «металлик» для автомобилей становится все более популярной.

#### **14.1.3. Другие эффекты металлических пигментов**

В связи с возрастающим интересом к полимерам, окрашенным металлическими пигментами, другие эффекты, проявляемые металлическими пигментами, становятся все более значимыми. Одним из таких эффектов является оптический барьер (при определенной толщине порядка нескольких микрометров), создаваемый металлическими пигментами на пути ИК- (то есть тепловых) и УФ-излучений; для этих целей обычно используют алюминий. Для защиты от излучений с меньшими длинами волн (например, ядерной радиации) используют тяжелые металлы, например свинец.

Электро- и теплопроводность металлических пигментов используются для придания полимерам — типичным изоляторам — электропроводящих свойств. Электропроводность металлических пигментов позволят использовать их частицы как антенны путем повышения поглощения микроволновых излучений полимера. Для оптимизации свойств окрашенного металлическими пигментами полимера необходима координация размера частиц пигмента, диэлектрических свойства полимера и длины волны излучения. Такая координация становится необходимой, если перечисленные факторы улучшают электромагнитный резонанс поглощения в его максимуме.

Другими важными свойствами металлических пигментов являются антистатические свойства и экранирование электромагнитных излучений. При введении специальных металлических пигментов в полимер можно добиться проявления обоих эффектов. Главными факторами здесь являются состояние поверхности металлических частиц пигмента и его концентрация.

## 14.2. Производство металлических пигментов

### 14.2.1. Сырье

Сырьем для производства металлических пигментов является медь и ее сплавы, а также алюминий. На долю этих металлов приходится более 99,7% производимых металлических пигментов. Металлы для производства пигментов поставляются в виде отливок весом по несколько килограммов каждая. Затем металл плавят и распыляют с использованием газа или превращают в тонкую фольгу (рис. 14.2), причем для производства пигментов использование распыленного металла предпочтительнее. Форма частиц и их распределение по размеру в сильной степени зависят от способа получения, реакционной способности металла и вида газа, используемого для распыления. Воздух будет окислять поверхность металла, в особенности алюминия, что препятствует образованию термодинамически наиболее выгодных частиц сферической формы (рис. 14.3). Однако при использовании инертного газа, например, гелия, частицы металла имеют практически идеальную сферическую форму. Они используются для производства высококачественных пигментов, частицы которых имеют вид пластинок или специальных типов сферических металлических пигментов.

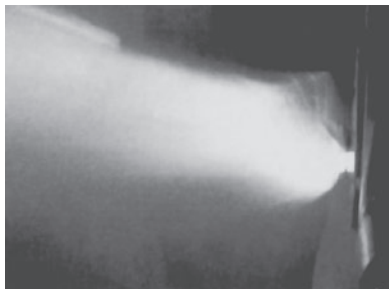


Рис. 14.2. Процесс распыления металла (см. цветную вклейку после с. 64)

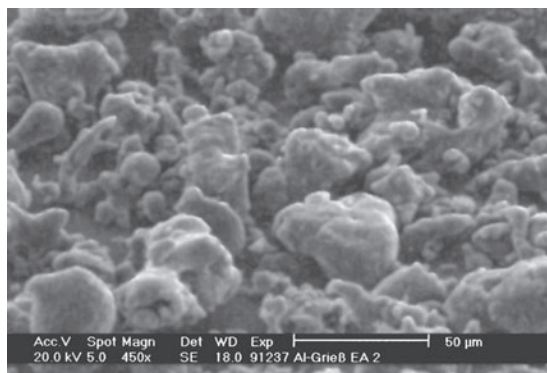


Рис. 14.3. Микрофотография поверхности распыленного металла

### 14.2.2. Технология производства металлических пигментов

Для получения металлических пигментов используют различные типы дробильно-оборудования (мельниц) в зависимости от количества и размера исходных агломератов, а также от требуемого размера частиц пигмента. Кроме того, имеет значение время, температура и скорость размол. Все эти параметры определяет ноу-хау производства металлических пигментов (рис. 14.4).

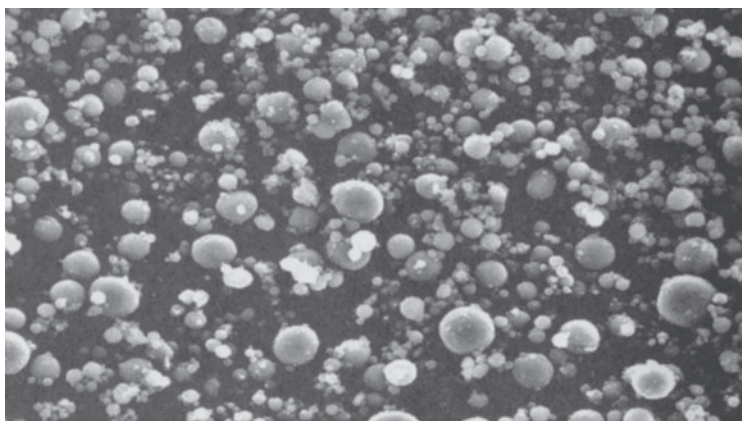


Рис. 14.4. Микрофотография сферических частиц распыленного алюминия

Процесс размол может быть мокрым и сухим. Мокрый размол более безопасен для производителя, особенно в случае алюминия, поскольку алюминиевая пудра, как известно, взрывоопасна.

Однако и сухой размол в современном технологическом варианте в присутствии инертного газа также считается безопасным.

Описанные технологии позволяют получать металлические пигменты с широкой вариацией оптических свойств.

#### ***Сухой размол***

Для сухого размол распыленный металл разделяется на фракции, к которым добавляются жирные кислоты для предотвращения плавления частиц (рис. 14.5). Размол может осуществляться как в непрерывном (когда образующиеся частицы металла накапливаются в наполнителе), так и в периодическом режимах. Затем частицы фракционируются по размерам путем просеивания.

#### ***Мокрый размол***

В классической технологии распыленный алюминий диспергируется в уайт-спирите в присутствии жирных кислот. Затем распыленный алюминий раскатывается или осаждается в результате размол (рис. 14.6). Образующийся осадок в виде пластинок имеет характерный металлический блеск.

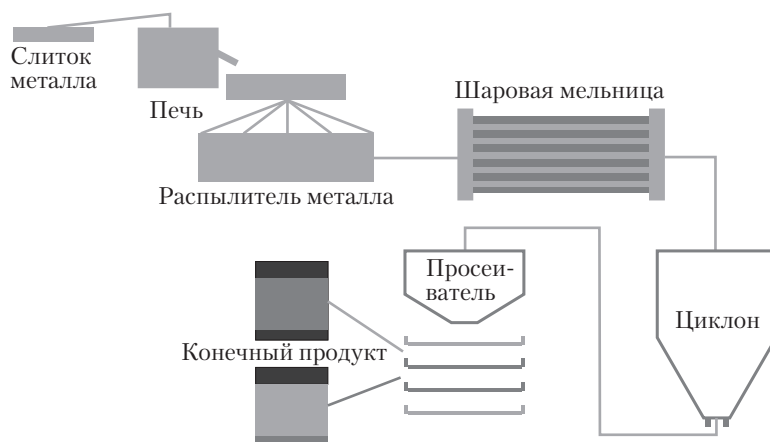


Рис. 14.5. Производство металлических пигментов по сухому способу

Осадок затем фракционируется по размеру частиц, а содержащийся в нем уайт-спирит удаляется путем фильтрования. Образующийся полупродукт содержит 70–90% металла и подвергается впоследствии следующим операциям:

- удаление остатков уайт-спирита приводит к образованию порошка;
- добавка ароматических растворителей или уайт-спирита приводит к образованию паст, использующихся для покрытий;
- замена уайт-спирита другими растворителями или пластификаторами приводит к получению материала в виде крошек, свободных от пыли.

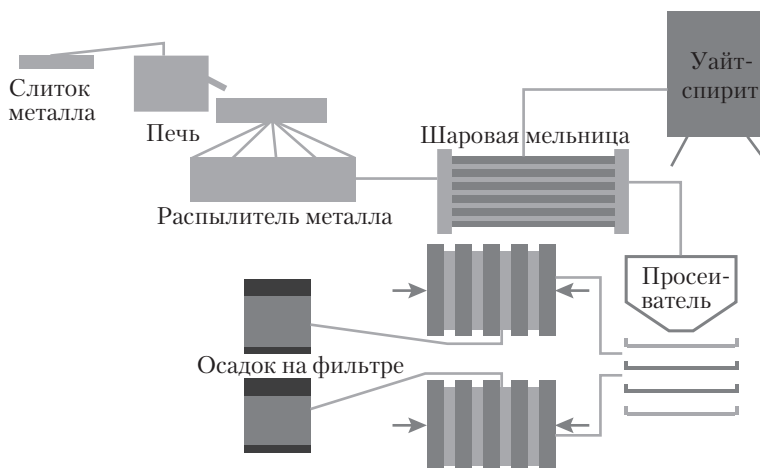


Рис. 14.6. Производство металлических пигментов по мокрому способу



Среди используемых для размол шаровых мельниц различают мельницы горизонтального (классического) типа и более эффективные мельницы смешивающего типа. Последние аналогичны крупношлифовальным машинам и используются для размол материалов повышенной твердости. Традиционные молотковые мельницы в настоящее время уже не используются, поскольку они не отвечают требованиям безопасности. Фотография шаровой мельницы представлена на рис. 14.7.

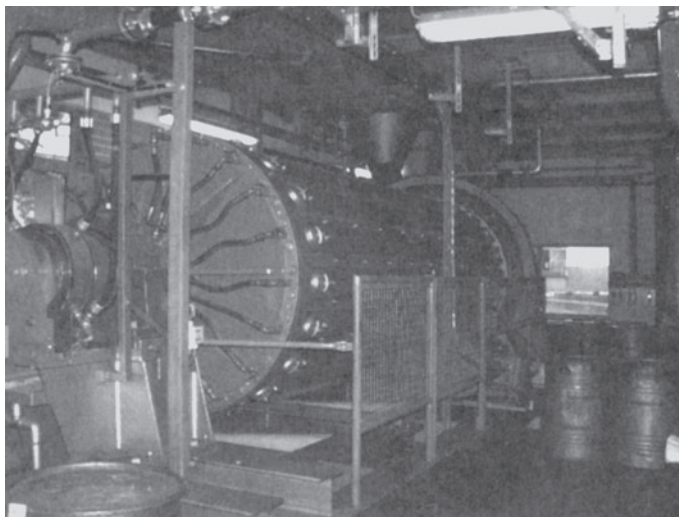


Рис. 14.7. Шаровая мельница для размол по мокрому способу

### ***Гранулирование***

Начиная с середины 1980-х гг., металлические пигменты производятся в гранулированном виде, что имеет ряд преимуществ. Они более безопасны по сравнению с содержащими растворители пастами или взрывоопасными порошками. Поскольку они содержат меньшее количество связующего, объем пигмента снижается так же, как и количество содержащихся в нем примесей.

Вначале гранулы содержали около 70% металлического пигмента, в то время как пасты уже содержали его в количестве до 80%. В дальнейшем содержание металла в гранулах удалось довести до 80–90%, что позволило использовать их практически в любых полимерных системах. Эти концентрированные гранулы имели оптимизированную дисперсию частиц, что является преимуществом для производителей концентратов, поскольку перерабатывающее оборудование сконструировано для реализации оптимального сдвига, необходимого для достижения максимально хорошей дисперсии обычных колорантов. Такие деформации сдвига будут, однако, повреждать пластинки металлических пигментов.

Процесс гранулирования иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 14.8. Гранулы получают либо из отфильтрованного осадка, либо из порошка. В некоторых процессах используется добавки, повышающие текучесть; эти добавки затем удаляются путем испарения.

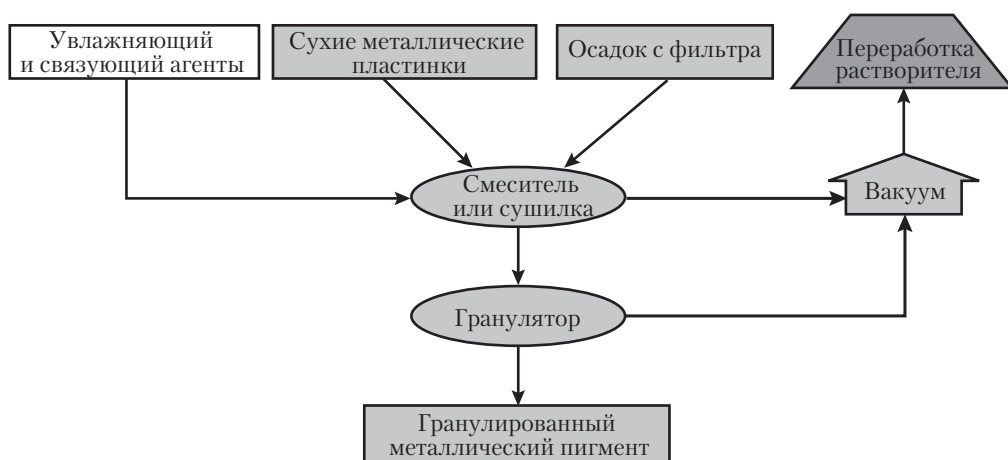


Рис. 14.8. Схема производства гранулированных металлических пигментов

### ***Производство металлических пигментов с повышенным блеском***

Для производства частиц металлического пигмента большего размера, реализующих повышенный блеск, используются совершенно другой способ. Заготовкой для них является полированная алюминиевая фольга; алюминий наносится на полимерную пленку вакуумным распылением. Далее поверхность металла покрывается защитной прозрачной краской для получения окрашенного металлического блеска.

Пленка затем режется в двух направлениях для получения квадратных или прямоугольных пластинок. Для получения пластинок сложной формы (звездочка, сердечко и т. д.) используются трафареты. Процесс получения таких пигментов приводит к большим отходам.

## **14.3. Форма частиц металлических пигментов**

### **14.3.1. Частицы неправильной формы**

Частицы в виде пластинок неправильной формы получают из распыленного металла (рис. 14.9). Они имеют высокое характеристическое отношение (отношение диаметра к толщине) и непрозрачны. Неправильная форма существенно влияет на светорассеяние, что выражается в появлении сероватого оттенка.

Частицы алюминиевого пигменты малого размера имеют сероватый оттенок, если они не ориентированы параллельно поверхности изделия, что часто случается при производстве полимерных изделий литьем под давлением. Поэтому такие частицы предпочтительнее использовать в пленках и процессах соэкструзии, поскольку они непрозрачны, способны к ориентации и имеют высокую отражательную способность.

Для частиц алюминиевого пигмента большого размера производители пигментов стремятся увеличить толщину частиц для повышения их сопротивления сдвигу в процессе переработки полимеров. Для достижения желаемого металлического блеска при использовании частиц большого размера рекомендуется повышать их концентрацию в полимере.

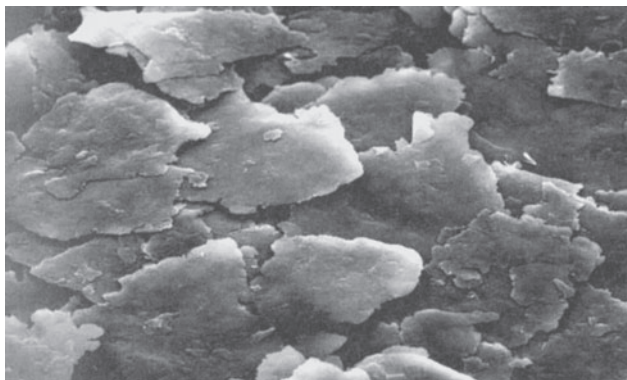


Рис. 14.9. Частицы алюминиевого пигмента неправильной формы («кукурузные хлопья»)

### 14.3.2. Частицы чечевицеобразной формы

Чечевицеобразные частицы алюминиевого пигмента получают из распыленных сферических частиц алюминия с узким статистическим распределением их размера (рис. 14.10). Изменяя условия просеивания, можно добиться того, чтобы пигмент состоял только из частиц чечевицеобразной формы. Они имеют гладкие края и содержат лишь небольшое число мелких частиц. В результате они выглядят очень блестящими и имеют чистый цвет без сероватого оттенка, который обычно возникает при наличии мелких частиц. Часто такие пигменты имеют низкое характеристическое отношение, снижающее возможность их использования в полимерах.

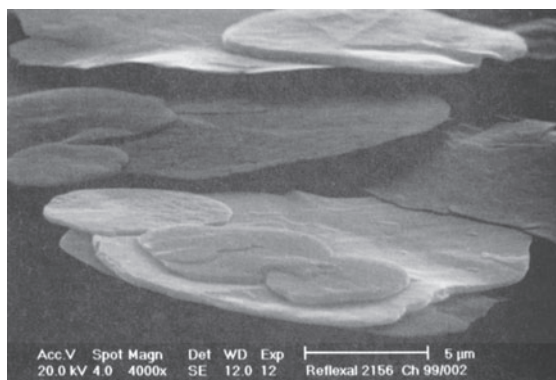


Рис. 14.10. Чечевицеобразные частицы алюминиевого пигмента («серебряные доллары»)

### 14.3.3. Частицы сферической формы

Металлический пигмент со сферическими частицами получают полировкой частиц распыленного металла (рис. 14.11) [3]. Их оптические свойства такого пигмента отличаются от свойств пигмента с пластинчатыми частицами, поскольку лишь малая часть поверхности (по существу, одна точка) сферической частицы отражает свет. При получении окрашенных полимерных изделий методом литья при наличии частиц металлического пигмента сферической формы изделия часто приобретают сероватый оттенок с блестками. В этом случае такой пигмент можно использовать лишь в прозрачных полимерах относительно большой толщины для достижения трехмерного эффекта. Однако даже в этом случае невозможно реализовать ожидаемый металлический блеск, характерный для алюминиевых пигментов.

Можно лишь надеяться на то, что сферические частицы не будут подвергнуты изотропизации при течении расплава, и в окрашенном изделии не появятся окрашенные прожилки, вызванные линиями течения. Однако эти надежды далеко не всегда оправдываются.

Для сферических частиц также наблюдается явление обратного течения. Поскольку сфера имеет наименьшую площадь поверхности по сравнению с телами другой формы, реализовать непрозрачную окраску полимера представляется затруднительным. Совсем другая ситуация реализуется в установившемся режиме. Сферические частицы будут располагаться вдоль одной линии, в то время как пластинчатые частицы текут взад и вперед, как листья на воде. Этот эффект можно наблюдать в реактопластах, в которых продолжительность течения полимера достаточна, чтобы почувствовать разницу в концентрации алюминия в различных частях изделия.

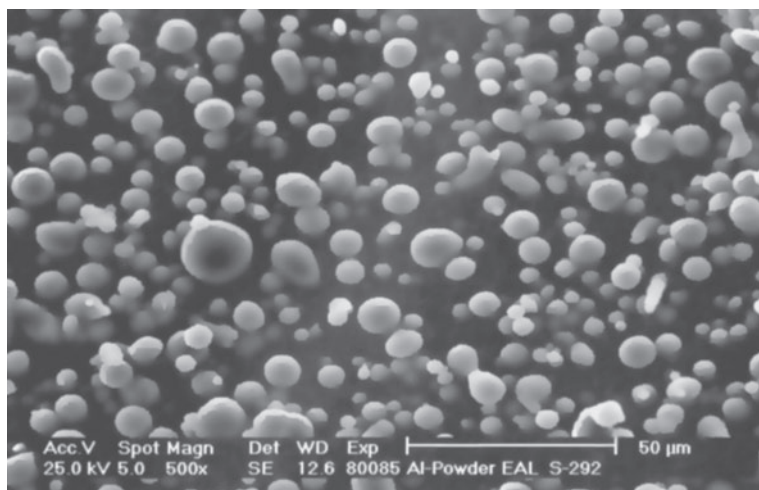


Рис. 14.11. Частицы алюминиевого пигмента сферической формы

#### 14.3.4. Частицы с повышенным блеском

Промышленно производимые частицы с повышенным блеском могут иметь различную форму (рис. 14.12). В некоторых случаях они могут быть просто разбрызганы по липкой поверхности, поскольку достаточно надежно защищены собственным покрытием. Однако при использовании в полимерах такие частицы обладают одним существенным недостатком: в более экономичной версии основу их защитного покрытия составляет полиуретан или эпоксидная смола. В более дорогих версиях используется чистая, совершенно прозрачная, густосшитая эпоксидная смола. Поэтому максимальная термостойкость экономичной марки составляет 230 °С, а более дорогой — 250 °С. Термостойкость высоко полярных полимеров, таких как полиамид, оставляет желать лучшего. Поэтому такие пигменты используются для окрашивания полимеров с низкой температурой плавления — поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), термопластичного полиуретана и ненасыщенного полиэфира — и могут быть введены лишь при очень небольших напряжениях сдвига. Лишь в случае, если покрытие не содержит колорантов, его отслоение от поверхности алюминиевых частиц может считаться допустимым, поскольку это покрытие бесцветно. В последующем параграфе такие пигменты этого типа рассматриваться не будут, в том числе и потому, что классические алюминиевые пигменты предлагают эквивалентное или более экономичное решение.

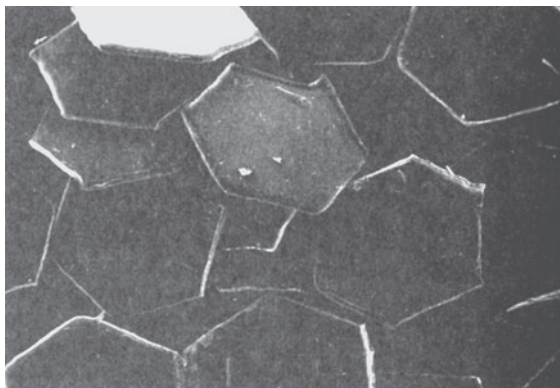


Рис. 14.12. Микрофотография частиц металлического пигмента с повышенным блеском

#### 14.3.5. Обработка поверхности частиц пигмента

Поскольку на металлический блеск пигментов сильно влияет состояние поверхности частиц пигмента, необходима ее модификация. Необходимость улучшения по отношению к химическим и физическим воздействиям вынуждает производителей пигментов постоянно модифицировать обработку поверхности с тем, чтобы оптимизировать ее свойства. Эта модификация включает механическую обработку, а также нанесение физических и химических покрытий.

### ***Полировка***

Полировка является важным способом повышения блеска металлических пигментов. Цель этой операции состоит в уничтожении неровностей поверхности и уменьшения рассеяния света, что приводит к увеличению отражательной способности.

### ***Обработка неорганическими агентами***

Наиболее часто для обработки поверхности неорганическими агентами используют диоксид кремния [4], фосфаты [5], молибдаты [6] и хроматы [7] в целях снижения химической реакционной способности металлических пигментов (рис. 14.13). Процесс включает коррозионное и каталитическое ингибирование частиц пигмента, а также изменение характеристик физического состояния поверхности.

Совершенно другой способ обработки используется, если частицы алюминиевого пигмента покрыты окрашенными оксидами металлов. Используя этот метод, можно получить высокотермостойкие окрашенные металлические пигменты различных цветовых оттенков в зависимости от использованного оксида металла. Однако эти оттенки менее интенсивны и менее блестящи [8] по сравнению с алюминиевыми пигментами, окрашенными органическими колорантами [9].

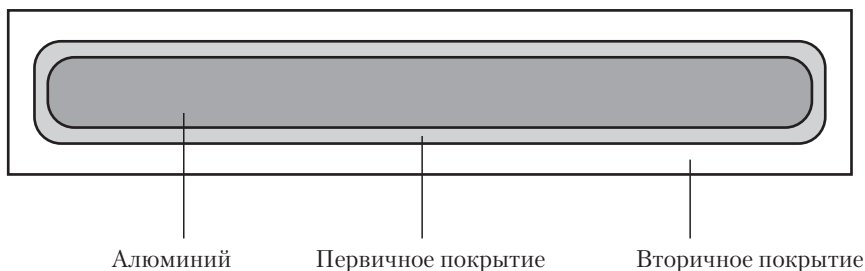


Рис. 14.13. Пластинчатые частицы металлического пигмента с покрытием

### ***Обработка органическими агентами***

Нанесение органического покрытия на частицы металлического пигмента можно рассматривать как процесс окрашивания системой, высыхающей после испарения растворителя или сшивания. Первый слой покрытия обычно обеспечивает адгезию с металлом, на который наносится второй слой густо сшитого термостойкого лака [8].

## **14.3.6. Формы, в которых выпускаются металлические пигменты**

Для потребителя имеет большое значение поведение пигмента, в особенности в реальных условиях. По этой причине в течение продолжительного времени металлические пигменты выпускаются в самых разнообразных формах. Позже выяснилось, что стоимость конечного продукта в значительной степени зависит от используемой формы пигмента. Все же специальные эффекты, реализуемые металлическими

пигментами, играют более существенную роль, и стоимость пигмента становится менее значимой.

### ***Порошки***

Первоначально металлические пигменты использовали в виде порошков (рис. 14.14). Однако особенно для алюминиевой пудры вследствие ее высокой реакционной способности к кислороду безопасное использование таких пигментов становится главной проблемой.

Металлический порошок не так-то просто ввести в полимер, не повреждая пластинчатых частиц пигмента. Плохие реологические характеристики частиц усложняют переработку наполненных ими полимеров экструзией. Кроме того, порошки в виде взвеси остаются в воздухе в течение длительного времени, что вызывает проблемы безопасного обращения с ними.

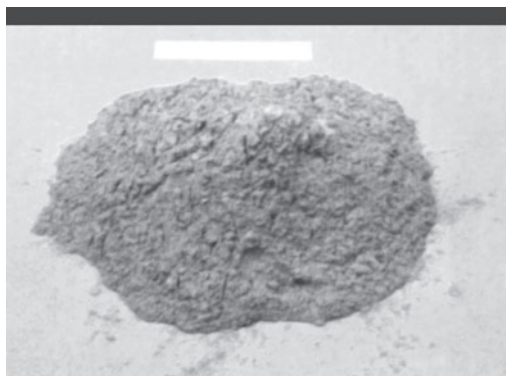


Рис. 14.14. Микрофотография порошка металлического пигмента (см. цветную вклейку после с. 64)

### ***Пасты***

Пасты производят либо диспергированием порошка в жидкой матрице, либо повышением концентрации твердого компонента основного пигмента.

*Первичные пасты.* Для пигментации систем, использующихся в качестве покрытий, используют пасты на основе уайт-спирита. Для получения паст, производимых путем мокрого размола (см. раздел 14.2.2), добавляют растворители с целью доведения концентрации алюминиевого пигмента до приблизительно 65%.

*Вторичные пасты.* Значительным шагом в развитии технологии производства пигментов явилось получение вторичных паст. Их производят путем как сухого, так и мокрого размола пигментов, из которых удаляется уайт-спирит, а затем совмещением с матрицей, например, растворителем, маловязким связующим или пластификатором. Таким образом, используя лишь несколько базовых пигментов, можно получить широкую гамму пигментных паст для различных целей. В таких пастах концентрация пигмента составляет от 60 до 75% (для окрашивания полимеров, использующихся в качестве покрытий) и от 80 до 90% (для окрашивания полимеров).



### **Гранулы**

Одним из последних достижений в области производства пигментов является производство гранулированных пигментов (рис. 14.15), являющихся очередным технологическим этапом переработки вторичных паст. Основное отличие гранул от паст заключается в том, что, по крайней мере, часть матрицы является твердой при комнатной температуре или становится твердой за счет химических или физических процессов. В роли матриц обычно выступают воски, олигомеры (и со-олигомеры), а также ПАВ.

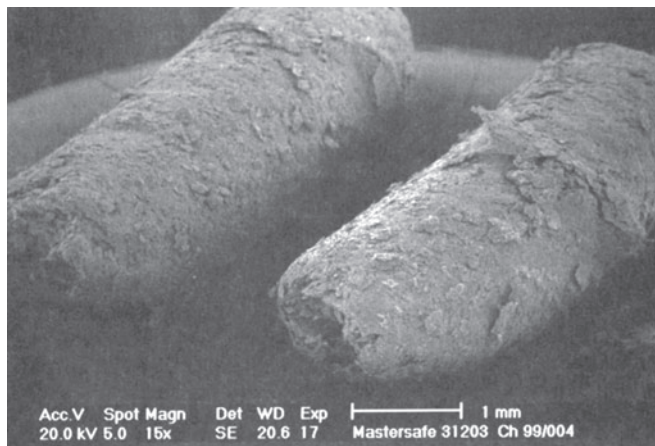


Рис. 14.15. Микрофотография гранул алюминиевого пигмента

## **14.4. Технология производства металлических пигментов**

Введение металлических пигментов в термопласты и duroпласты немного отличается. В данном параграфе будут рассмотрены лишь некоторые отличия, связанные с особенностью материалов. Наилучший эффект при введении металлических пигментов достигается при использовании прозрачных полимеров.

Следует также отметить, что большинство металлических датчиков, используемых при производстве, обычно не реагируют на очень низкое содержание металлических пигментов, и по этой причине их следует заменить более чувствительными приборами.

### **14.4.1. Маточные смеси**

Все ингредиенты, включая полимеры, добавки, наполнители, армирующие материалы и колоранты, в том числе, черные и белые пигменты, должны быть пластифицированы и измельчены перед смешением с алюминиевыми пигментами. Последние



вводятся в маточную смесь в виде предварительно диспергированных гранул или паст.

В многостадийном процессе смешения металлический пигмент вводится лишь на последней стадии. При использовании двухшнековых экструдеров металлический пигмент желательно вводить в третью секцию экструдера, причем шнек экструдера должен быть спроектирован так, чтобы сдвиговые деформации реализовывались лишь в этом месте. При возникновении проблем, связанных со смешением, рекомендуется использовать смеситель с небольшими деформациями сдвига. В последнее время все большую популярность приобретает специальный тип смесителей [10] для производства металлических маточных смесей, сочетающий небольшие деформации сдвига с высоким качеством смешения [11]. Увеличение сдвиговых деформаций приводит к деформации и разрушению пластинок металлического пигмента, что визуально проявляется в виде посерения и утрате блеска окрашенного полимера.

#### 14.4.2. Смешение

Как отмечалось в предыдущем параграфе, все ингредиенты предварительно должны быть измельчены, и металлический пигмент в виде диспергированных гранул или паст смешивается с образованием однородной смеси, причем при многостадийном процессе алюминиевый пигмент следует добавлять на последней стадии. При использовании двухшнекового экструдера смесь следует вводить в последнюю треть цилиндра экструдера через клапан. Если не удастся достигнуть однородности смеси, ее необходимо дополнительно подвергнуть смешению в смесителе с малыми деформациями сдвига. В некоторых случаях положительное воздействие оказывает повышение температуры в средней секции экструдера.

При окрашивании полиметилметакрилата (ПММА) и сверхвысокомолекулярных полиолефинов возникают схожие проблемы. Вследствие большой разницы в вязкостях окрашивающего концентрата и полимера рекомендуется использовать специальные маточные смеси на основе сверхвысокомолекулярного полимера.

#### 14.4.3. Окрашивание поливинилхлорида

Ввиду широкого использования ПВХ в различных областях, рассмотрим отдельно процесс окрашивания ПВХ металлическими пигментами. В большинстве случаев порошкообразный ПВХ диспергируется в высокоскоростном смесителе с красителями, стабилизатором, пластификатором и другими наполнителями. При этом материал может нагреваться до температуры 120 °С и даже выше. Металлические пигменты следует вводить на завершающей стадии смешения при малых скоростях смешения (рис. 14.16).

ПВХ эмульсионного типа, содержащий до 2,5% эмульгатора, и ПВХ с наполнителем требуют большей концентрации пигмента вследствие их непрозрачности. Поскольку эмульгаторами обычно являются щелочи, для достижения высокого качества окрашенного изделия рекомендуется использовать пигменты, капсулированные диоксидом кремния.

При переработке ПВХ экструзией, маточную смесь, содержащую металлический пигмент, непосредственно вводят в экструдер.

Промышленно выпускаемые универсальные концентраты содержат от 50 до 95% металлического пигмента. Они непосредственно вводятся в количестве  $\approx 1\%$  и в большинстве случаев снижают стоимость изделия и придают ему блестящую окраску.

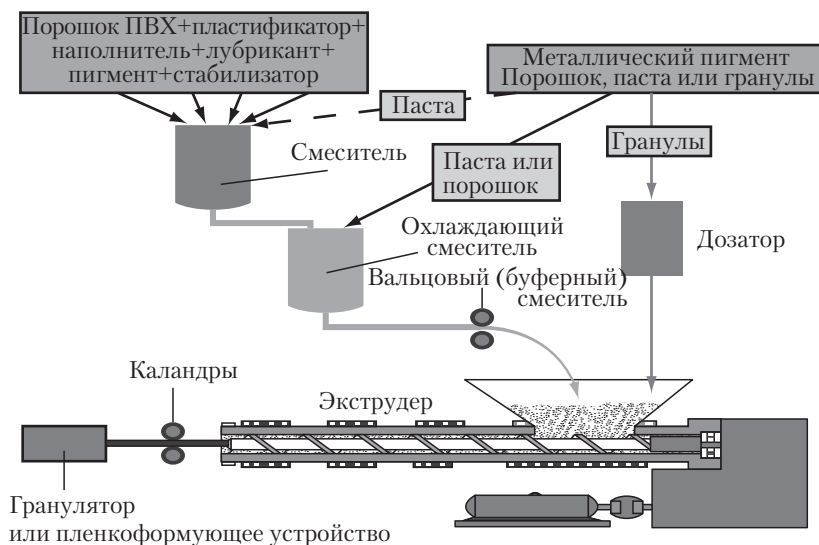


Рис. 14.16. Схема смешения ПВХ

#### 14.4.4. Окрашивание полимеров в непрерывных процессах переработки

В процессе непрерывного производства полимерных изделий диспергированный пигмент добавляется в перерабатывающее оборудование с помощью дозирующих устройств. Дальнейшее смешение происходит в одно- или двухшнековых экструдерах.

Другим часто используемым методом является сухое смешение маточных смесей. Смесь, содержащая металлические концентраты, загружается непосредственно в перерабатывающее оборудование. При использовании пигмента в виде порошка с размером частиц от среднего до крупного могут возникнуть проблемы при высокой концентрации пигмента. Добавка адгезива в количестве от 0,5 до 1% обычно способствует сцеплению частиц металлического пигмента с полимером. Поскольку окрашивающие концентраты (гранулы), так же как не содержащие растворителя пасты, уже хорошо диспергированы, пластифицирующего действия перерабатывающего оборудования оказывается достаточным для достижения однородной смеси. В критических случаях пасты вначале растворяют в полимере в соотношении 1:1 перед снижением концентрации пигмента до нужного значения.

### ***Литье под давлением***

Для оптимизации металлического эффекта при использовании литьевых машин необходима большая скорость вращения шнека, более продолжительная пластификация, достаточное противодавление и специальная конструкция шнека. Пигмент вводится в виде готового к использованию компонента, то есть маточной смеси или порошка.

Использование грубых механических фильтров (решеток, экранов) и (или) торпед может значительно повысить качество смешения. Использование обогреваемых точечных литников также крайне необходимо, поскольку запирающее сопло с иглой может вызвать нагрев материала до различных температур при слиянии потоков расплава полимера, что может привести к появлению видимых линий течения на изделии. Специальная конструкция форм поможет избежать данного эффекта. Кроме того, размер впускного литника должен быть достаточным, чтобы исключить возможность его засорения слипшимися частицами пигмента.

### ***Экструзия и соэкструзия***

При использовании этого метода можно достичь возникновения металлического эффекта, сопоставимого с эффектом окрашенной поверхности. В будущем можно ожидать дальнейшего распространения этого способа переработки, в том числе потому, что экструдированный продукт обнаруживает оптические свойства, даже превосходящие качество окрашенной поверхности.

### ***Каландрование***

При переработке полимера каландрованием пигменты могут быть использованы в виде паст, либо порошков при соблюдении правил безопасности (например, во взрывобезопасных помещениях). При использовании гранулированных форм материал вначале пластифицируют с целью избежать опасности нанесения выбоин от ударов вальца каландра. Вальцы обеспечивают высокое качество смешения с пигментом. Для хорошего распределения пластифицированный материал должен быть прокатын несколько раз.

При использовании бронзовых пигментов очищенный материал не следует вторично перерабатывать, поскольку дополнительный нагрев окисляет пигмент, что сказывается на его оттенке. Кроме того, наличие ионов меди способствует появлению паров хлороводорода, что, в свою очередь, приводит к деградации ПВХ с образованием двойных связей в цепях полимера, негативно влияющей на свойства перерабатываемого материала.

### ***Выдувное формование***

Выдувное формование — один из наиболее подходящих процессов при использовании металлических пигментов, поскольку расширение полимера в ходе выдувного формования вызывает дальнейшую ориентацию частиц металлического пигмента параллельно поверхности.

Для оптимизации металлического эффекта необходимо соблюдение условий, перечисленных в параграфе 14.4.4. Пигменты вводятся в расплав полимера в виде

маточной смеси или порошка. Использование смесителя или специальных смесительных шнеков может улучшить однородность смеси. Для данного процесса переработки необходима высокая вязкость расплава при изготовлении маточной смеси.

### ***Вакуумное термоформование***

Этот способ переработки также является подходящим для получения металлического эффекта. Для его реализации используют листы с гладкими поверхностями, полученные каландрованием или экструзией. Предварительно ориентированные частицы металлического пигмента дополнительно ориентируются в процессе переработки. Различие в расширении поверхностных сегментов еще более улучшает оптический эффект. В зависимости от процесса продукты, полученные соэкструзией с прозрачной поверхностью, могут проявлять оптический эффект покрытия с очень высоким блеском. При использовании полимеров и колорантов, устойчивых к атмосферному воздействию, можно получать высококачественные полимерные изделия и детали, в том числе и для автомобильной промышленности [11].

### ***Литье на основание***

Данный способ переработки позволяет избежать появления окрашенных прожилок, характерных для традиционного литья под давлением. В ходе процесса пленка с однородной ориентацией термофиксируется на поверхности изделия, полученного литьем под давлением.

Пленки либо соэкструдированы [12], либо припечатываются на поверхности прозрачного материала. Связующее красочного (припечатываемого) слоя должно иметь высокую температуру плавления или сшивки для образования упругой пленки на поверхности еще не остывшего отлитого полимера. Возможно также покрытие поверхности пленки адгезивом, обеспечивающим непосредственный контакт области припечатывания и полимером. Покрытие может также улучшить адгезию между пленкой и отлитым полимерным изделием [13].

### ***Ламинирование***

Ламинирование относится к производству упругих материалов с большой площадью плоской поверхности и ее отличными свойствами. Эти продукты могут перерабатываться в изделия термоформованием или литьем на основание. Метод позволяет избежать использования красок с их негативным краевым эффектом, то есть влиянием растворителя на физические свойства изделий, полученных методом литья под давлением (напряжение и пластифицирующий эффект). Процесс ламинирования также позволяет обойти оптическую проблему линий течения и стыковых швов.

### ***Нанесение покрытий и печать***

Это специальные технологии, лишь отчасти относящиеся к переработке полимеров, но имеющие большое значение при использовании металлических пигментов. Наиболее часто используемыми для этих целей полимерами являются ПВХ, термопластичный и термореактивный полиуретаны, полиакрилаты и, в меньшей степени, силиконовые полимеры. Покрытия обычно получают, используя высокоскоростные

миксеры или диссольтеры. В обоих случаях деформации сдвига должны быть минимально возможными, особенно при использовании бронзовых пигментов. В некоторых случаях агрессивные химические агенты, содержащиеся в материале покрытия, могут негативно влиять на металлические пигменты.

Пленка непрерывно покрывается от начала до конца валком или разравнивающим ножом. Для изделий небольшого объема часто используют устройство для нанесения покрытий рифленным валиком или роликовое устройство для нанесения покрытий. Эти операции проводят к дополнительной ориентации металлических хлопьев параллельно поверхности. Недостаток часто используемой техники напыления в этом случае заключается в том, что вследствие высокой вязкости металлический пигмент обнаруживает слабую ориентацию.

Для нанесения покрытий на изделия больших габаритов используется валковый метод нанесения расплавленных покрытий. Технология нанесения подобна технологии каландрования пленок и их ламинирования на текстильной основе (см. раздел 14.4.4).

### ***Прессование***

При прессовании не достигается достаточного уровня диспергирования металлических пигментов. Предварительно смешанные компоненты помещаются в емкость и спекаются (агломерируются) или плавятся. Гомогенность такой смеси определяется исключительно условиями предварительного смешения компонентов.

### ***Реактопласты***

В термореактивных системах большую роль играют процессы химического взаимодействия металла и полимера. Во многих случаях каталитические свойства металла могут изменить реакционную способность полимера.

В некоторых случаях кислотные меламиноформальдегидные или щелочные полиуретаны и кислотные отвердители (эпоксидные смолы) могут вызвать коррозию и даже полное растворение металлических пигментов. При использовании бронзовых пигментов возможен также сдвиг цветового тона. Для использования в реактопластах рекомендованы специальные металлические пигменты с органическими или неорганическими покрытиями [14].

## **14.5. Проблемы использования металлических пигментов**

С учетом особенностей химических и физических свойств металлических пигментов требуются особые приемы их введения в полимер. Эти приемы отличны от способов введения обычных пигментов.

### **14.5.1. Введение в полимер**

Металлические пигменты необходимо вводить в полимер, используя минимально возможные деформации сдвига во избежание повреждения их структуры и реализации оптимального металлического блеска.

***Продолжительность смешения***

Продолжительность смешения должна быть минимально короткой, не превышающей 10–15 мин. Если смеситель имеет систему обогрева или охлаждения, металлические пигменты следует вводить в режиме охлаждения. Если режим охлаждения технически невозможен, пигменты следует вводить непосредственно перед стадией охлаждения. При использовании гранул смеситель должен быть нагрет до температуры, превышающей 100 °С, в течение достаточно продолжительного времени для получения однородной смеси.

***Максимальная температура смешения***

При введении бронзовых пигментов не следует превышать следующих температур:

- для обычных бронзовых пигментов — 190 °С;
- для термостойких бронзовых пигментов с покрытием диоксидом кремния — 260 °С.

Для алюминиевых пигментов ограничения по температуре не столь строги. В этом случае необходим анализ химической активности, особенно в отношении галогенсодержащих полимеров. В экстремальных случаях, когда происходит высвобождение галогена, можно ожидать интенсивного химического взаимодействия (синтез Вюрца [15]).

***Влажность***

Обычно металлические пигменты не гигроскопичны. При необходимости полимер можно подсушить вместе с пигментом при температуре 60–80 °С. В особых случаях (например, полиэфир) сушку следует производить в вакууме.

***Продолжительность переработки***

Время пребывания обычных бронзовых пигментов в перерабатывающем оборудовании не должно превышать 5 мин. Для обеспечения оптимального блеска время переработки рекомендуется снижать.

***Концентрация пигмента в полимере***

Ниже представлены рекомендации по содержанию пигмента (по отношению к полимеру)

Тип пигмента	Размер частиц, мкм	Концентрация пигмента
Алюминиевые пигменты:		
мелкий	5–30	0,01–1,0
средний	30–60	0,5–2,0
крупный	70	2,0–5,0
Бронзовый пигмент:		
мелкий	8–30	0,3–1,0
крупный	30–80	1,0–3,0

Рекомендуется оптимизировать содержание пигмента в каждом конкретном случае. Избыток пигмента не только увеличит стоимость изделия, но может также снизить его ударную прочность.

### ***Диспергирование***

Проблемы, возникающие при диспергировании или неоднородном смешении, могут быть решены следующими путями:

- заменой стандартного шнека смешивающим шнеком;
- снижением вязкости полимера;
- использованием статического смесителя или введением торпеды в экструдер;
- увеличением продолжительности смешения или пластикации;
- использованием двухшнекового экструдера или специального смесителя.

Качество диспергирования можно повысить также повышением противодавления и (или) крутящего момента.

## **14.5.2. Переработка литьем под давлением**

Анизотропия формы частиц пигмента способствует их ориентации вдоль линий течения. Если поверхность частиц пигмента параллельна течению полимера, достигается повышенный блеск, сопоставимый с блеском окрашенной поверхности. В то же время неравномерность течения и слияние потоков, имеющих различную температуру, может приводить к появлению цветowych прожилок.

### ***Вероятность появления цветowych прожилок***

Снижения вероятности появления цветowych прожилок можно достичь следующими путями.

- Увеличением размера частиц металлического пигмента и повышением его содержания в полимере.
- Увеличением вязкости полимера и, следовательно, уменьшением ориентации частиц пигмента.
- Введением других пигментов, например, угольной сажи, «закрашивающих» цветowych прожилки.
- Созданием турбулентности расплава полимера путем увеличением размера литникового канала и повышением скорости впрыска полимера в форму. Щелевая фильера для производства пленок дает наилучшие результаты, а прямоугольный литниковый канал предпочтительнее круглых. Однако наилучшими следует признать конические литники. Их недостаток, однако, состоит в том, что отлитые изделия требуют дополнительной механической обработки; при использовании цилиндрических каналов такой проблемы не возникает.
- Оптимизацией толщины стенок изделия и помещением литников в наиболее выгодном месте. Удачно спроектированная литьевая форма уничтожает эффект оптической интерференции или, по крайней мере, снижает его.
- Увеличением количества мест впуска при литье крупногабаритных изделий.
- Для изделий сложной формы со множеством пустот и для достижения оптимального оптического эффекта необходимо литье под давлением с противопотоком или технология с контролируемой сдвиговой ориентацией (*SCORIM*), предлагаемая *British Technology Group*.

- Повышение температуры расплава полимера и горячеканальные формы увеличивают продолжительность течения расплава, в том числе слоев расплава вблизи поверхности, что способствует ориентации алюминиевых хлопьев и улучшению качества изделия.

Обычно сочетание двух и более рекомендаций приводит к получению качественных изделий, даже в сложных ситуациях.

*Технология SCORIM.* Блок *SCORIM* присоединяется к литьевой форме для управления процессом заполнения формы полимером. Потоки расплавленного полимера смешиваются [16], что повышает структурную однородность изделия и предотвращает нежелательную ориентацию металлических пигментов. Процесс протекает при температуре, превышающей обычную температуру переработки на 10–15 °C и основан на принципе продолжительного течения полимера.

Блок *SCORIM* помещается между соплом термопластавтомата и формой (рис. 14.17–14.19). Литниковая система расположена таким образом, что все линии течения полимера располагались между ними от точки течения.

Использование этой технологии существенно улучшает качество поверхности литьевых полимерных изделий, содержащих ламеллярные пигменты и волокна.

На стадии *A* основная порция пластифицированного полимера впрыскивается в блок *SCORIM*, и устройство начинает работу (см. рис. 14.17).

В конце процесса (80–90% литьевой формы заполнено) два поршня гидравлически отделяют форму от термопластавтомата. Отсутствующее количество полимера добавляется из малых цилиндров, разделяющих фазы в литьевой форме и различные отливки секции 5 пластифицированного полимера движутся назад и вперед от двух до трех раз над теоретическими линиями течения (стадия *B*) (см. рис. 14.18).

В процессе сжатия (компрессии) и декомпрессии плотность расплава повышается и более тесный контакт со стенками формы улучшает теплоотдачу. Поверхность отлитого изделия значительно улучшается и как пустоты, так и области повышенной плотности полимера исчезают. Улучшенная теплоотдача снижает время цикла до 15% в зависимости от природы полимера.

В течение стадии сжатия (стадия *C*) два цилиндра компенсируют усадку полимера, поскольку гидравлически разъединяется с формой (см. рис. 14.19) [17].

С момента окончания стадии *A* форма и термопластавтомат разделены, позволяя пластифицировать полимер в соответствии с заданными требованиями.

*Конструкция формы.* При использовании металлических пигментов конструкция литьевой формы имеет очень большое значение [18]. Это касается конструкции литниковой системы — количества мест впуска и их положения. По возможности, линии течения должны быть перемещены к задней части изделия или его стенкам. Шероховатая поверхность формы не только улучшает процесс выталкивания из формы, но также уменьшает блеск больших алюминиевых частиц, давая таким образом вклад в более однородное оптическое поведение.

Расположение сопла литьевой машины также следует тщательно спланировать, поскольку различные скорости течения в различных областях внутри полости могут быть обнаружены как линии течения. Процесс экструзионного выдувного



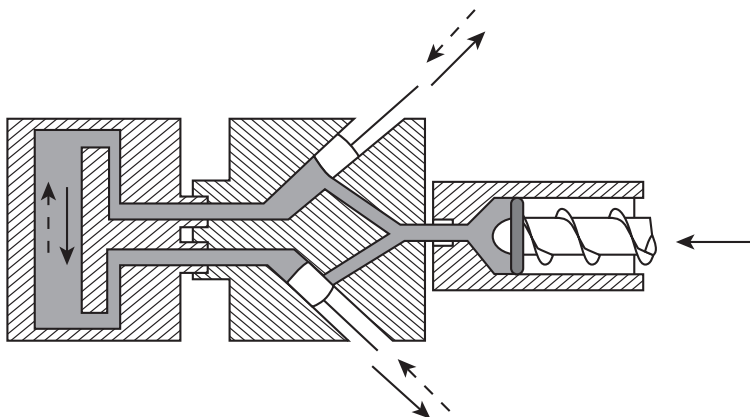


Рис. 14.17. SCORIM, стадия А

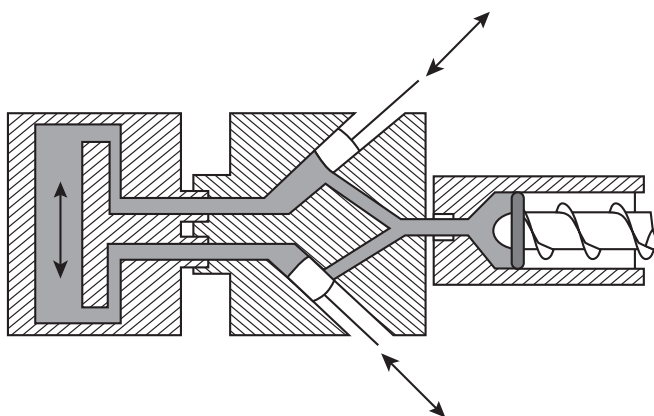


Рис. 14.18. SCORIM, стадия В

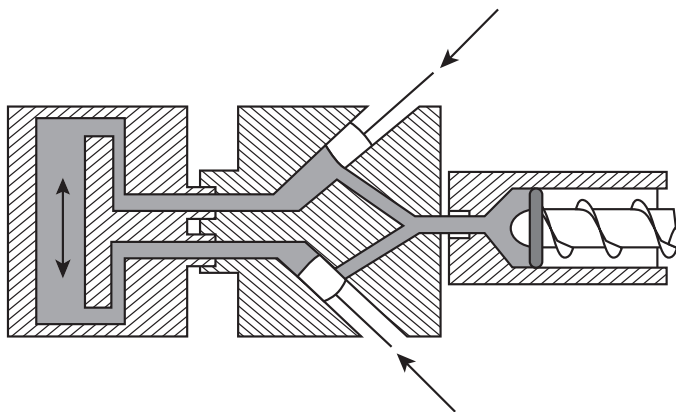


Рис. 14.19. SCORIM, стадия С

формования с накопительными устройствами может быть также причиной появления линий течения. Обычно входящий расплав разделяется торпедой, что вызывает линии течения за ним. Это может иногда быть сдвинуто к линиям разъема формы, где они становятся практически невидимыми. В случаях, где это неосуществимо, возможно создать спиральное движение (турбулентность) при наполнении накопительной системы. Результирующие потоки затем смешиваются.

### ***Заполнение формы***

При заполнении формы высокие скорости течения расплава благоприятно влияют на однородность поверхности отлитого изделия. В то же время металлические частицы подвергаются более сильному сдвиговому воздействию, что может снизить их блеск.

При соэкструзии листовых материалов толщина и вязкость верхнего слоя по отношению к размеру частиц пигмента и его толщине влияют на качество поверхности. Разумеется, степень вытяжки и крутой изгиб являются критическими факторами.

### ***Свойства отлитого изделия***

Как упоминалось ранее, окрашивание металлическими пигментами, особенно с большими частицами, значительно снижает деформационные и ударные свойства изделия, что вызвано режущими кромками.

При заполнении формы полимером в процессе литья для наилучшего блеска отлитого изделия линии течения должны быть параллельны поверхности визуально наблюдаемой области. Это позволяет преимущественную ориентацию пластинок пигмента в этой области и, следовательно, лучшему отражению видимого света.

## **14.6. Типичные примеры использования полимеров, окрашенных металлическими пигментами**

В табл. 14.1 и 14.2 дан краткий обзор областей применения полимеров, окрашенных металлическими пигментами.

**Таблица 14.1. Области технического использования полимеров, окрашенных металлическими пигментами**

Антистатическое, электропроводящее и электромагнитное взаимодействие	Детали электронных устройств, имеющих электростатическое покрытие, коробки и футляры для взрывоопасных веществ на химических производствах
Повышение плотности	Письменные принадлежности, разновесы, игрушки, подставки

## Окончание табл. 14.1

Защита от света (оптические барьеры, неокрашенные светофильтры)	Светозащитные пленки, оправы для очков технического назначения, соэкструдированные многослойные пленки
Материалы для металлов и металлических отливок	Детали машин, ящики для инструментов, колпачки вентилей, масляные поддоны, всасывающие трубопроводы, охлаждающие элементы, украшения
Поглотители микроволновой энергии	Секционные детали из полиэтиленфталата с различными требованиями к теплопоглощению, испарительные активаторы
Теплопроводность	Снижение времени цикла, замена теплопроводящих элементов
Защита от теплового излучения	Пены для термоизоляции зданий, отопительные трубы, тепловые барьеры, пленки для защиты крыш зданий, теплоизолирующие ставни и жалюзи

Таблица 14.2. Области декоративного использования полимеров, окрашенных металлическими пигментами

Приборы для офиса, кухни и домашняя утварь	Письменные принадлежности, емкости, ящики, ручки и чаши
Электрические детали	Пылесосы, выключатели, ручки, кухонные электрические детали
Детали ходовой части автомобилей	Колпаки, покрышки, бамперы, спойлеры, ручки, поручни, металлические накладки (шильды)
Электрические детали для дома	Полимерные корпуса аудио- и видеосистем, пульты дистанционного управления
Металлические отливки	Украшения, детали автомобилей (колпаки колес), маслосборники, всасывающие трубы, охладители
Детали мебели	Вакуум-сформованные или экструдированные декоративные полоски, крышки столов
Ювелирные украшения и игрушки	Клипсы, браслеты, ожерелья
Спортивные принадлежности и товары для отдыха	Мячи, модели, игрушечные автомобили
	Лодки, бутылки, упаковки, рамы велосипедов и другие аксессуары

## Литература

1. Н.-Н. Bunge and B. Klein, *Injection Molding Int.*, Nov./Dec., 38 (1996).
2. J.D. Kerr and B. Klein, *Kunststoffe Plast. Eur.*, Aug., 34, 1130 (1995).
3. WO 94/02551.
4. R. Besold, *Paint & Ink Int.*, (3) (1994).
5. WO 95/04783.
6. EP 0653 465 A1.

7. US 5.028.639.
8. DE 4.030.727.
9. EP 0668 392 A2.
10. I.F. Johannaber, *Kunststoffmaschinenfuhrer*, Seite 690–691, Carl Hanser Verlag, Munchen, Germany, 1992.
11. H. Kappacher, *Kunststoffe*, 86 (4), 388 (1996).
12. A. Grefenstein, *Kunststoffe*, 87 (10), 1332 (1997).
13. E. Buerkle, *Kunststoffe*, 87 (3), 320 (1997).
14. DE 2.630.731, DE 4.030.727, US 5.028.639, WO 95/04783.
15. Langenbeck/Pritzkow, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Verlag T. Steinkopf, Dresden, Germany, (1996).
16. UK 8.531.374.
17. *BTG London*, “News Release SCORIM”, 1995–1997.
18. H.H. Bunge and B. Klein, *Kunststoffe*, 86 (9), 1342 (1996).

# Глава 15. Перламутровые пигменты

Герхард Пфафф  
Иоахим Вайтцель

## 15.1. Введение

Перламутровые пигменты представляют собой пигменты природного или синтетического происхождения, используемые для достижения яркой, блестящей или переливчатой окраски за счет интерференции света. Перламутровые пигменты состоят из пластинчатых частиц, диаметр которых существенно превосходит размер частиц обычных пигментов: для последних характерен субмикронный размер, в то время как диаметр частиц перламутровых пигментов обычно лежит в диапазоне от 1 до 200 мкм.

Первоначально перламутровые пигменты использовали для имитации окраски натурального жемчуга (перламутра). Однако визуальный эффект, достигаемый отражением и преломлением видимого света в тонких многослойных пленках, не ограничивается лишь имитацией жемчуга и морских раковин. Другой широко распространенный эффект, обнаруживаемый в природе, — переливчатая окраска птичьих перьев, рыбьей чешуи, панцирей насекомых, драгоценных камней и минералов (рис. 15.1). Исследование законов и механизмов этих природных явлений показывает, что наблюдаемая переливчатая яркая окраска характерна для структурированных биополимеров или ламинированных структур, полученных путем биоминерализации [1].

Натуральный жемчуг и перламутровые раковины использовались как украшения в течение столетий. История использования перламутровых пигментов восходит к 1656 г., когда французский садовник Жакен сумел выделить шелковистую блестящую суспензию, известную под названием «перламутровая эссенция», из рыбьей чешуи [2]. Этой суспензией окрашивали бусины для создания перламутрового эффекта. Однако потребовались годы для создания качественных синтетических перламутровых пигментов на основе как органических, так и неорганических сое-

динений. Возрастающие потребности рынка в полимерах и покрытиях, имитирующих перламутровый блеск, требовали создания качественно новых перламутровых пигментов. Настоящий прорыв в технологии изготовления перламутровых пигментов связан с изобретением слюдяных пластинок, покрытых оксидами металлов [3]. В настоящее время более 80% производимых в мире перламутровых пигментов создаются на основе слюды. Перламутровые пигменты используются для придания перламутрового, переливчатого (радужного) или металлического эффектов. Стало возможным получение двухцветных перламутровых пигментов, а также флоппигментов, меняющих цвет при изменении угла зрения. Такие пигменты широко используются в полимерах, покрытиях, автомобильных и печатных красках, а также в косметических изделиях.

Оптические свойства перламутровых пигментов характеризуются явлениями отражения и интерференции света. Металлический блеск, интерференция или интерференционное отражение могут наблюдаться в зависимости от прозрачности, степени поглощения, толщины и (или) строения частиц пигмента. Фундаментальное определение перламутровых пигментов дал Гринстайн [4]: «Тонкие пластинки с высоким коэффициентом преломления, частично отражающие и частично преломляющие свет». К перламутровым относят также материалы, которые полностью не поглощают видимый свет (например, двуокись титана), а также материалы с высоким коэффициентом преломления и дополнительным поглощением света (например, оксид железа) [5, 6].

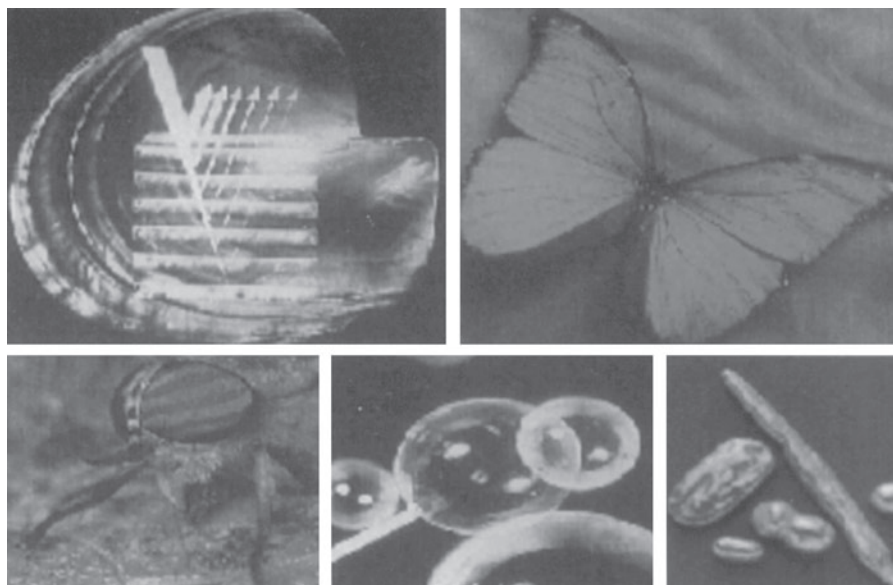


Рис. 15.1. Примеры перламутровой окраски природных организмов, вызванной интерференцией света (см. цветную вклейку после с. 64)

На рис. 15.2 приведено сравнение оптических свойств обычных и специальных пигментов. Обычные пигменты взаимодействуют со светом путем его поглощения и (или) диффузного рассеяния. Специальные (блестящие) пигменты состоят из перламутровых или металлических частиц [3, 4]. Пигменты, обладающие металлическим блеском, содержат тонкие металлические пластинки (например, алюминия или сплава меди и цинка), которые действуют как маленькие зеркала и отражают практически весь падающий на них световой поток; зеркальный блеск таких пигментов очень сильный. Перламутровые пигменты создают для имитации переливчатого блеска природного жемчуга. Они состоят из прозрачных слоев материалов, одни из которых обладают высоким, а другие — низким коэффициентами преломления. Маленькие тонкие пластинки перламутровых пигментов с высоким коэффициентом преломления могут быть ориентированы параллельно поверхности матрицы с низким коэффициентом преломления, например лака, полимера или косметического состава. Перламутровый эффект наблюдается при соответствующем расстоянии между различными слоями или соответствующей толщине пластинок. Синтетические перламутровые пигменты содержат либо полностью прозрачные, либо частично поглощающие пластинчатые кристаллы. Они имеют многослойное строение, причем слои обладают разными коэффициентами преломления и поглощения.

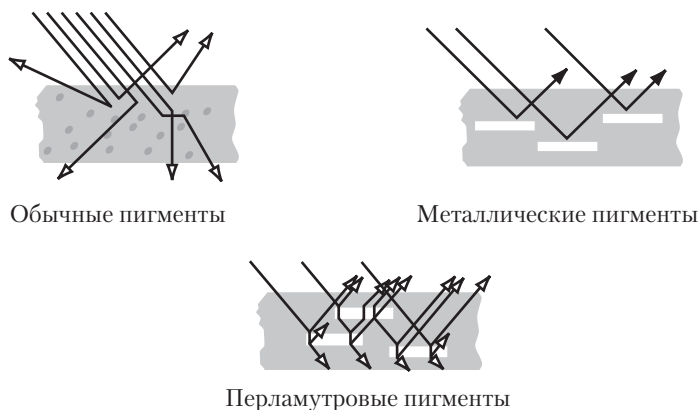


Рис. 15.2. Оптическое поведение обычных, металлических и перламутровых пигментов

В табл. 15.1 представлен обзор пигментов со специальными эффектами. Это металлические пластинчатые пигменты; металлические пластинчатые пигменты, покрытые оксидами; пигменты на основе слюды, покрытой оксидами; монокристаллические пластинчатые пигменты; отвержденные (сшитые) термохромные жидкие кристаллы и измельченные тонкие пленки, полученные конденсацией из паровой (газовой) фазы.

Таблица 15.1. Обзор пигментов со специальными (излучающими) эффектами

Тип пигмента	Примеры
Металлические пластинчатые	Al, сплав Zn+Cu, Cu, Ni, Au, Ag, Fe (сталь), C (графит)
Металлические пластинчатые, покрытие оксидами	Пластинки Cu и сплава Zn+Cu, поверхность которых покрыта оксидами; пластинки Al, покрытие $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Пластинки слюды, покрытые оксидами	Непоглощающие покрытия: $\text{TiO}_2$ (рутил), $\text{TiO}_2$ (атаназ), $\text{ZrO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{SiO}_2$ Частично поглощающие покрытия: $\text{FeOOH}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_{2-x}$ , $\text{TiO}_x\text{N}_{x-y}$ , $\text{CrPO}_4$ , $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , Полностью поглощающие покрытия: $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{TiO}$ , $\text{TiN}$ , $\text{FeTiO}_3$ , C, Ag, Au, Fe, Mo, Cr, W
Монокристаллические пластинчатые	$\text{BiOCl}$ , $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ , $\text{Mn}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_3$ , $\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , восстановленные смешанные фазы, Cu-фталотианин
Измельченные тонкие пленки, полученные конденсацией из паровой (газовой) фазы	Al, Al (полупрозрачный) / $\text{SiO}_2$ / Al / $\text{SiO}_2$ / Al (полупрозрачный)

### 15.1.1. Оптические законы

Оптические принципы, лежащие в основе функционирования перламутровых пигментов, изображены в упрощенном виде на рис. 15.3. На границе раздела  $P_1$  двух оптически различных сред с коэффициентами преломления  $n_1$  (например, слой лака) и  $n_2$  (например, единичный слой тонкой кристаллической пластинки пигмента) одна часть светового потока  $L_1$  отражается ( $L'_1$ ), а другая — преломляется ( $L_2$ ). Отношение интенсивностей  $L'_1/L_2$  зависит от  $n_1$  и  $n_2$ . В многослойной системе (перламутр) на каждой границе раздела сред происходит частичное отражение светового потока [5, 6, 8, 9]. После прохождения видимого света сквозь ряд слоев в зависимости от их толщины и соотношения между  $n_1$  и  $n_2$  можно обнаружить полное отражение света при условии достаточной прозрачности материала.

Пигменты, которые реализуют эффект блеска натурального жемчуга, в простейшем случае состоят из пластинчатых частиц с двумя границами раздела фаз  $P_1$  и  $P_2$  на каждой (верхней и нижней) поверхности частиц с высоким коэффициентом преломления (большим, чем коэффициент преломления окружающей среды). К пластинчатым частицам перламутрового пигмента толщиной около 100 нм могут быть применены физические законы, справедливые для тонких, твердых, оптически прозрачных пленок [5, 6]. Многократное отражение света от поверхности твердых пленок с высоким коэффициентом преломления (см. рис. 15.3) вызывает явление интерференции отраженного и дополнительно преломленного света. Интенсивность отраженного светового потока зависит от коэффициентов преломления  $n_1$  и  $n_2$ , толщины слоя  $d$  и длины волны  $\lambda$  в слое при угле падения света, близком к нормальному, и может быть описана с использованием формул [10]:



$$I = \frac{A^2 + B^2 + 2AB \cos \theta}{1 + A^2 B^2 + 2AB \cos \theta};$$

$$A = \frac{n_1 - n_2}{n_2 + n_1}; \quad B = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1};$$

$$\theta = 4\pi \frac{n_2 d}{\lambda}.$$

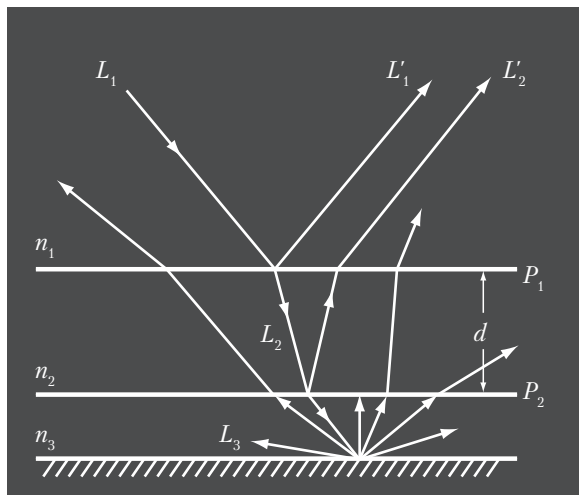


Рис. 15.3. Упрощенная схема, иллюстрирующая падение луча видимого света  $L_1$  из оптической среды с показателем преломления  $n_1$  на тонкую твердую пленку толщиной  $d$  с показателем преломления  $n_2$  ( $L'_1$  и  $L'_2$  — обычное отражение от границ раздела  $P_1$  и  $P_2$ ,  $L_3$  — диффузионное рассеянное отражение луча, прошедшего сквозь слой с показателем преломления  $n_3$ )

Если известны коэффициенты преломления, можно вычислить максимальную и минимальную интенсивности отраженного света, которые придают интерференционную окраску, причем результаты расчетов обычно хорошо совпадают с экспериментальными данными. Коэффициенты преломления материалов, играющие важнейшую роль в реализации перламутрового эффекта, приведены ниже.

Вакуум или воздух	1,0
Вода	1,33
Белки	1,4
Полимеры, лаки	1,4–1,7
Слюда	1,5
CaCO <sub>3</sub> (арагонит)	1,68
Натуральный жемчуг (гуанин, гипоксантин)	1,85
Pb(OH) <sub>2</sub> ·2PbCO <sub>3</sub>	2,0

## Окончание

BiOCl	2,15
TiO <sub>2</sub> (атаназ)	2,5
TiO <sub>2</sub> (рутил)	2,7
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	2,9

Пластинчатые кристаллические материалы, используемые в качестве перламутровых пигментов, имеют толщину слоя, необходимую для реализации интерференционных цветов (радужности) [11]. Большинство из синтезированных перламутровых пигментов содержат, по меньшей мере, три слоя двух материалов с различными коэффициентами преломления. Схематическое изображение таких пигментов и их взаимодействие со световым потоком приведены на рис. 15.4. Эти пигменты состоят из тонких пластинок слюды (толщиной около 500 нм и сравнительно низким коэффициентом преломления (1,5)), покрытых оксидами металлов с высоким коэффициентом преломления (например, диоксидом титана или гематитом с толщиной слоя от 50 до 250 нм). Таким образом, частицы пигмента имеют четыре границы раздела фаз и поэтому являются более сложными, чем рассмотренные ранее. Однако для них оказываются справедливыми оптические законы, выведенные для тонких пленок. Оптическое поведение еще более сложных многослойных пигментов, содержащих дополнительные тонкие светопоглощающие слои, также могут быть рассчитаны, если известны соответствующие параметры [12].

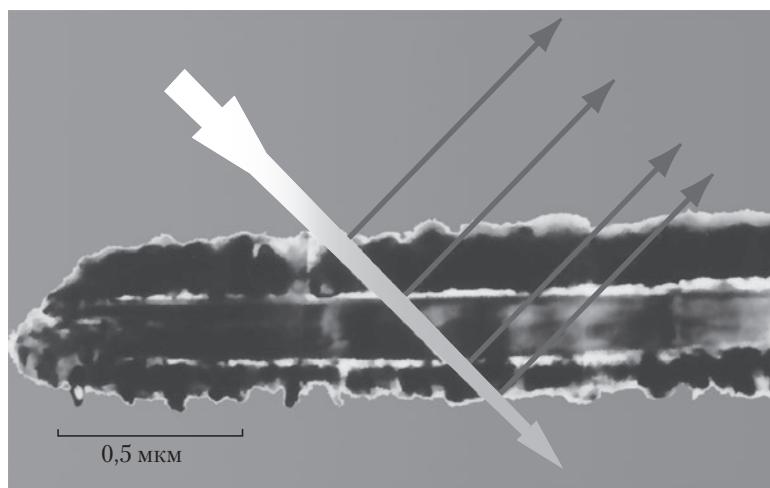


Рис. 15.4. Микрофотография перламутрового пигмента на основе слюды, покрытой диоксидом титана, полученная с использованием электронного микроскопа. Стрелки схематически показывают направление прошедшего через пигмент (желтый) и интерферированного (синий) световых потоков (см. цветную вклейку после с. 64)

Цвет перламутровых пигментов зависит от угла зрения. При оптимальной толщине пластинок пигмента и оптимальном соотношении показателей преломления частицы пигмента разлагают видимый свет на два взаимно дополнительных<sup>1</sup> окрашенных световых потока. Отраженный (интерференционный) цвет доминирует при обычном отражении, то есть при наблюдении объекта под обычным углом отражения. Преломленный цвет доминирует при углах зрения, обеспечивающих диффузионное отражение в случае непоглощающей (белой) или отражающей подложки. Поэтому изменение угла зрения приводит к возникновению окрашенного отраженного блеска, который может быть измерен гониометрически при различных углах зрения [11, 13]. К сожалению, до сих пор отсутствует общий стандарт для различных геометрий измерения. Однако как при обычном отражении, так и в условиях диффузионного отражения можно производить колориметрические измерения. Колориметрические результаты представляются в координатах  $L^*a^*b^*$  в системе CIE. Перламутровые пигменты можно характеризовать набором трех измерений в координатах  $L^*a^*b^*$ , выполненных при различных условиях (например, 0°/45° черный фон, 22,5°/22,5° черный фон, 0°/45° белый фон). Анализ полученных результатов дает характеристические цветовые свойства перламутровых пигментов, например, кроющую способность, блеск и цветовой тон [14].

Имеется множество вариантов смешения перламутровых пигментов с другими колорантами. Например, в смеси с техническим углеродом преломленный свет поглощается, а отраженный интерферирующий цвет воспринимается как объемный цвет материала. Для смесей перламутровых пигментов с поглощающими колорантами необходимо поддерживать размер частиц последних ниже рассеивающего предела для сохранения прозрачности. Это означает, что перламутровый эффект может уничтожаться кроющими пигментами. Обнаруженное явление также проявляется в смесях с металлическими пигментами, обладающими сильным отражающим эффектом. Смеси пигментов с различными интерференционными цветами подчиняется закону аддитивного смешения (например, синий и желтый дают белый) в противоположность закону субтрактивного смешения цветов поглощающих пигментов (например, синий и желтый дают зеленый). В случае смешения интерферирующих пигментов с поглощающими перламутровый эффект обычно доминирует при обычных условиях наблюдения, а поглощающий эффект — в условиях диффузионного рассеяния [11].

## 15.2. Классы перламутровых пигментов

### 15.2.1. Натуральная перламутровая эссенция

Натуральная перламутровая эссенция (*Essence d'Oriente*) — это пигментная суспензия, производимая обычно из рыбьей чешуи. Она состоит из смеси пуринов, гуанина и гипоксантина, причем количество пуринов зависит от вида рыбы

<sup>1</sup> Взаимно дополнительные цвета световых потоков, согласно законам аддитивного смешения, дают в сумме белый свет. — *Примеч. перев.*

(например, сельдь, сардина) и места ее обитания (например, Япония, Норвегия, северо-восток США). Эссенция кристаллизуется в виде игольчатых или вытянутых пластинок с шириной от 1 до 10 мкм, длиной от 20 до 50 мкм и толщиной от 0,025 до 0,075 мкм. Для получения пигмента водная суспензия измельченной рыбной чешуи экстрагируется с использованием органических растворителей для растворения и удаления протеина. Остаток суспензии содержит кристаллы пурина и чешуйки, которые отделяются друг от друга многократным промыванием и фазовым разделением. Натуральная перламутровая эссенция имеет очень высокую стоимость и поэтому используется исключительно для производства косметических препаратов. В сухом виде она имеет сильную тенденцию к агломерации. Некоторые из преимуществ натурального перламутрового пигмента над синтетическими заключаются в его меньшей хрупкости, низкой плотности ( $1,6 \text{ г/см}^3$ ) и очень интенсивном «мягком» блеске ( $n = 1,8\text{--}1,9$ ).

### 15.2.2. Пигменты на основе оксидов металлов и слюды

Большая часть перламутровых пигментов в настоящее время создается на основе тонких пластинок слюды (рис. 15.5). Слюда является природным минералом и относится к пластинчатым силикатам. Перламутровые пигменты обычно создают на основе природной прозрачной слюды и лишь в некоторых случаях — на основе синтетического флогопита. Слюда широко распространена в земной коре, однако лишь несколько месторождений дают пригодное сырье для производства пигментов. Слюда биологически инертна и не представляет опасности для человека при ее использовании в качестве наполнителя или колоранта.

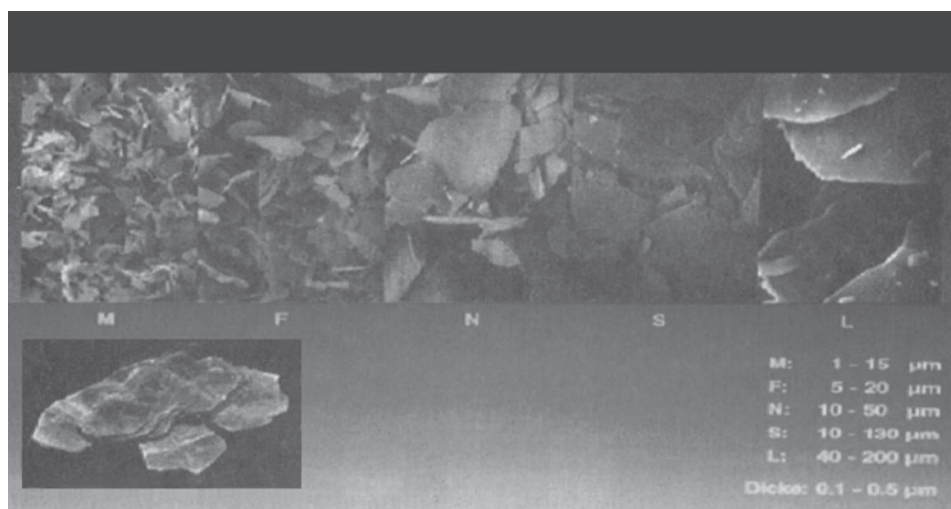


Рис. 15.5. Пластинчатые частицы слюды с различным распределением размера

Отбор и обработка слюды для производства тонких пластинок — один из ключевых факторов, отвечающих за качество пигментов, производимых на основе слюды и оксидов металлов. Характеристическое отношение частиц готового пигмента зависит от распределения размера пластинчатых частиц, имеющих толщину от 300 до 600 нм и диаметра, меняющегося в следующих диапазонах: от 1 до 15 мкм, от 5 до 20 мкм, от 10 до 50 мкм, от 10 до 130 мкм, от 40 до 200 мкм (рис. 15.5). Свет отражается от поверхности частиц оксида металла, покрывающего слюду, и рассеивается на их боковых гранях. Поэтому блеск и кроющая способность таких пигментов обратно пропорциональны друг другу.

Частицы слюды, покрытые оксидом металла, имеют три слоя с различными коэффициентами преломления (причем первый и третий слои одинаковы — оксид металла, а второй слой — слюда) и четыре границы раздела (см. 16.2). Интерференция света происходит при отражении от четырех границ раздела во всех шести возможных комбинациях, причем некоторые из них приводят к одинаковым эффектам. Кроме того, толщина пластинок слюды меняется в зависимости от характерного статистического распределения. В результате интерференционные эффекты, возникающие на границе раздела фаз пластинок слюды и слоями оксида, складываются и дают суммарное отражение от поверхностей раздела. По этой причине интерференционный цвет большого числа пластинок пигмента зависит лишь от толщины верхнего и нижнего слоев покрытия оксида металла [4, 8]. Производство перламутровых пигментов, покрытых оксидами металлов, началось с использования диоксида титана. Следующим поколением перламутровых пигментов были блестящие, объемно окрашенные пигменты, состоящие из слюды, диоксида титана и других оксидов металлов. Эти пигменты были одноцветными (интерференционный цвет совпадает с объемным цветом пигмента) и двухцветными (интерференционный цвет отличается от объемного цвета пигмента) в зависимости от состава и угла зрения. Дальнейшее развитие технологии привело к созданию пигментов на основе слюды, покрытой прозрачными слоями оксида железа или хрома. Для использования в атмосферных условиях (например, для автомобильных покрытий) поверхность частиц пигмента дополнительно модифицировали для придания долговременной атмосферостойкости. На рис. 15.6 приведены основные типы перламутровых пигментов на основе слюды, покрытой оксидами металлов.

### 15.2.3. Пигменты на основе слюды, покрытой диоксидом титана

Покрытые диоксидом титана пластинки слюды были первыми многослойными пигментами, появившимися на рынке в 1960-х гг. Технология их получения заключается в осаждении на поверхность слюды гидратированного диоксида титана, последующей сушке и кальцинировании при температуре от 700 до 900 °С. Для производства интерферирующих пигментов с относительно толстым слоем диоксида титана предпочтителен хлоридный процесс, поскольку он легче поддается контролю. Было обнаружено, что небольшие количества диоксида олова способствуют превращению атаназной формы диоксида титана в рутиловую. Последняя обладает большим коэффициентом преломления, большим блеском, большей интенсивностью цвета и отличной атмосферостойкостью.

**Интерференционные цвета**

Серебряный	Желтый	Красный	Синий	Зеленый
$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Слюда	Слюда	Слюда	Слюда	Слюда

**Комбинированные (двухцветные) пигменты**

Золотой	Бежевый	Серебристо-серый	Зеленый
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeTiO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Слюда	Слюда	Слюда	Слюда

**Металлические цвета**

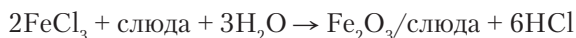
Бронзовый	Медный	Красный	Красно-фиолетовый	Красно-зеленый
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Слюда	Слюда	Слюда	Слюда	Слюда

Рис. 15.6. Схематичное представление различных пигментов на основе слюды, покрытой оксидами металлов

Микрофотография пигмента на основе слюды, покрытой оксидом титана, полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа, приведена на рис. 15.7. Набор интерференционных цветов, получаемых при увеличении слоя диоксида титана, находится в соответствии с теоретическими расчетами в цветовом пространстве  $L^*a^*b^*$  [5, 6]. Пигменты на основе слюды, покрытой диоксидом титана, часто используют в смеси с обычными пигментами для придания блеска и переливчатости хроматическим цветам. Главные области применения слюдяных пигментов, покрытых диоксидами титана: полимеры, покрытия, печатные краски и косметические препараты. Серебристо-белые пигменты (перламутровые пигменты, «белый металлик») используют, главным образом, для окрашивания полимеров.

#### 15.2.4. Пигменты на основе слюды, покрытой оксидом железа

Оксид железа III также используется для покрытия пластинок слюды. Он сочетает высокий коэффициент преломления (характерный металлический блеск) с высокой кроющей способностью и атмосферостойкостью. Пигменты на основе оксида железа получают осаждением ионов железа II или железа III в жидкой (водной) суспензии слюды с последующим кальцинированием при температуре 700–900 °C [5, 6, 8, 9]:



Блестящий интенсивный цвет пигмента реализуется при толщине слоя оксида железа от 50 до 250 нм. Цвет, возникающий в результате интерференции, и цвет, возникающий в результате преломления, меняются в зависимости от толщины слоя оксида железа. Красные оттенки в этих пигментах особенно интенсивны, поскольку интерференционный и преломленный цвета взаимно усиливаются. Возможно также получение красно-зеленых флоп-пигментов, цвет которых меняется в зависимости от угла зрения при толщине слоя оксида, соответствующей «зеленой» интерференции [16]. На рис. 15.8 приведена микрофотография пигмента на основе слюды, покрытой оксидом железа, полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа.

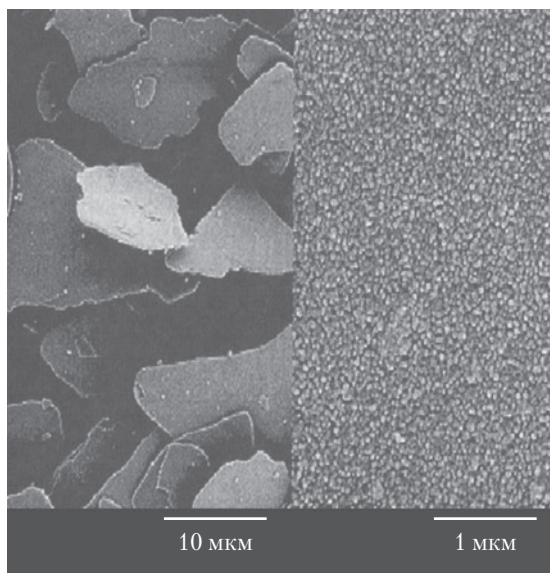


Рис. 15.7. Микрофотография пигмента на основе слюды, покрытой оксидом титана, полученного по «мокрому» способу

### 15.2.5. Комбинированные пигменты на основе слюды

Одним из способов получения новых цветовых эффектов является простое смешение прозрачных окрашенных пигментов с перламутровыми пигментами. Возможно также покрытие перламутровых пигментов слоем прозрачных окрашенных пигментов. В последнем случае реализуется более блестящий цвет с флоп-эффектом, т. е. изменением цвета пигмента в зависимости от угла зрения наблюдателя. Дополнительным преимуществом этих пигментов является отсутствие проблемы диспергирования, возникающей в процессе смешения вследствие малости размеров частиц прозрачных окрашенных пигментов и их высокой удельной поверхности.



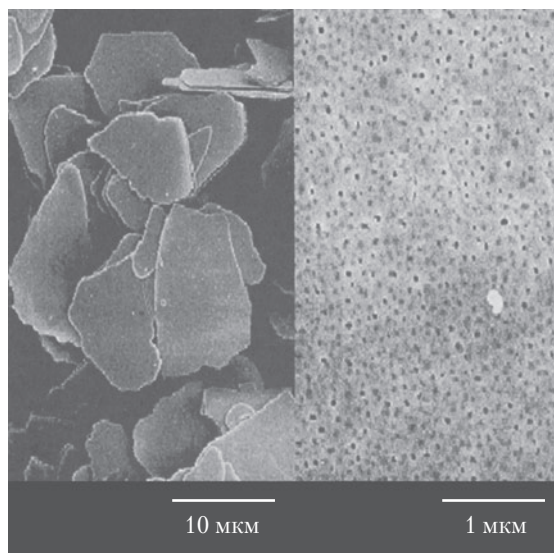


Рис. 15.8. Микрофотография пигмента на основе слюды, покрытой оксидом железа, полученного по «мокрому» способу

Толщина слоя диоксида титана имеет большое значение для блеска и интерференционного эффекта при обычных условиях наблюдения, поскольку цвет прозрачных окрашенных колорантов доминируют при всех углах зрения. Глубокий насыщенный цвет с флоп-эффектом при всех углах зрения может быть достигнут, если интерференционный цвет и собственная окраска колоранта отличаются. Тогда цветовой флоп-эффект (двухцветные пигменты) наблюдается наряду с блестящим флоп-эффектом.

При покрытии пластинок слюды оксид железа III обычно используют в сочетании с диоксидом титана, что приводит к реализации блестящей золотистой перламутровой окраски. Известны два способа получения таких пигментов, приводящие к двум различным структурам [5, 6, 8, 9]. В первом способе тонкий слой оксида железа наносят на поверхность пластинок слюды, уже покрытой диоксидом титана. В этом случае общий интерференционный эффект обусловлен совместным действием обоих оксидов, а объемная окраска пигмента определяется слоем оксида железа, т. е. пигмент имеет золотистый (или красновато-золотистый) цвет. Во втором способе гидроксиды железа и титана сосаждаются на поверхность пластинок слюды. Последующее кальцинирование придает пигменту зеленовато-золотистый цвет. Объемный цвет в дальнейшем изменяется вследствие дополнительного образования титаната железа (псевдобрукита) [17].

Нанесение органических колорантов на поверхность частиц слюды, покрытых диоксидом титана, для объемного окрашивания пигмента или для получения двухцветного пигмента производится путем осаждения или нанесения на поверхность



пигмента водных суспензий в присутствии ПАВ, то есть происходит фиксация органического колоранта в виде механически устойчивого слоя с использованием соответствующих добавок.

### 15.2.6. Пигменты на основе гидроксикарбоната свинца

Гидроксикарбонат свинца был одним из первых коммерчески производимых синтетических перламутровых пигментов. В общем случае синтетические перламутровые пигменты должны удовлетворять следующим требованиям: они должны иметь высокий коэффициент преломления, быть прозрачными, не иметь окраски, иметь пластинчатое строение с гладкой поверхностью, причем толщина пластинок должна быть оптимальной. Химическое строение гидроксикарбоната свинца – идеального неорганического перламутрового пигмента – выражается формулой  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ . Его получают в виде монокристаллов путем осаждения водных растворов либо ацетата свинца, либо пропионата свинца с диоксидом углерода. При соответствующих условиях реакции могут быть получены гексагональные пластинки правильной формы толщиной около 50 нм и диаметром 20 мкм. Оптические свойства гидроксикарбоната свинца подобны свойствам натуральной перламутровой эссенции (а иногда даже превосходят ее) вследствие высокого коэффициента преломления ( $n = 2,0$ ), высокому характеристическому отношению ( $>200$ ) и очень гладкой поверхности.

Требуемая толщина пластинок пигмента для получения необходимых интерференционных цветов может быть достигнута контролем условий проведения реакции. Кристаллы пигмента чувствительны к механическим воздействиям и быстро осаждаются вследствие их высокой плотности ( $6,4 \text{ г/см}^3$ ). Поскольку  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$  склонен к агломерации и токсичен, он не производится в порошковой форме, а осаждается из жидкой (водной) фазы с использованием соответствующих органических растворителей или полимеров и используется в виде стабилизированных дисперсий. В настоящее время применение гидроксикарбоната свинца ограничено декоративными целями: искусственный жемчуг, пуговицы и бижутерия.

### 15.2.7. Пигменты на основе оксихлорида висмута

Оксихлорид висмута, имеющий химическую формулу  $\text{BiOCl}$ , был первым промышленно производимым синтетическим нетоксичным перламутровым пигментом. Его производство в виде монокристаллов происходит путем гидролиза растворов кислых солей висмута в присутствии ионов хлора. Качество производимых кристаллов можно контролировать изменением условий осаждения (концентрация, температура, кислотность среды, давление, добавка ПАВ). В результате тетрагональные бипирамидальные кристаллы трансформируются в плоские пластины.

В настоящее время пигменты на основе  $\text{BiOCl}$  доступны в трех формах, причем перламутровый эффект в каждой из них зависит от характеристического отношения и размера кристаллов:

- порошки с блеском от слабого до умеренного и характеристическим отношением в пределах от 10 до 15 используются главным образом в виде белых блестящих наполнителей;
- дисперсии с высоким блеском (характеристическое отношение от 20 до 40), состоящие из квадратных или восьмигранных пластинок в нитроцеллюлозном лаке (лак для ногтей) или касторовом масле (губная помада);
- дисперсии с очень высоким блеском (характеристическое отношение, превышающее 50), состоящие из чечевицеобразных пластинок в нитроцеллюлозном лаке, касторовом масле или бутилацетате.

На рынке имеются также пигменты на основе слюды или талька, покрытые оксихлоридом висмута и его смесями с органическими или неорганическими колорантами.

Пигменты на основе оксихлорида висмута используются, главным образом, в косметических препаратах, а также при производстве пуговиц, бижутерии, печатных красок и в медицинских катетерах как рентгено-контрастное вещество. Ограничениями для его использования являются низкая светостойкость (на солнечном свете цвет пигмента меняется от серебристо-белого до серого металлика), быстрое осаждение (плотность 7,73 г/см<sup>3</sup>), чувствительность к механическим воздействиям и сравнительно высокая стоимость. В настоящее время имеются марки BiOCl с низким блеском с улучшенной светостойкостью.

В табл. 15.2 приведен обзор пигментов на основе диоксида титана, гидроксикарбоната свинца, оксихлорида висмута и натуральной перламутровой эссенции, а в табл. 15.3 представлены их физические характеристики.

*Таблица 15.2. Свойства и области применения перламутровых пигментов [15]*

Перламутровый пигмент	Достоинства	Недостатки	Основные области применения
Натуральная перламутровая эссенция	Очень низкая плотность, высокий блеск, нетоксичность, светостойкость	Высокая стоимость, низкая укрывистость, ограниченный объем производства	Лак для ногтей
Гидроксикарбонат свинца	Очень высокий блеск, хорошая укрывистость, низкая стоимость, светостойкость	Высокая плотность, ограниченная хемо- и термостойкость, токсичность	Пуговицы, бижутерия
Оксихлорид висмута	Очень высокий блеск, хорошая укрывистость, нетоксичность	Низкая светостойкость, высокая плотность	Декоративная косметика, пуговицы, бижутерия
Слюда, покрытая диоксидом титана	Высокий блеск, хорошая укрывистость (зависит от размера частиц), наивысшая термостойкость и устойчивость к механическим воздействиям, нетоксичность, низкая стоимость, низкая плотность	Меньший блеск по сравнению с лучшими марками гидроксикарбоната свинца и оксихлорида висмута	Полимеры, лаки, косметика, печатные краски, керамика

Таблица 15.3. Технические характеристики перламутровых пигментов

Перламутровый пигмент	Форма	Размер частиц, мкм	Толщина, нм	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Натуральная перламутровая эссенция	Игольчатые пластинки	10–40	40–50	1,6
Гидроксикарбонат свинца	Гексагональные кристаллы	4–30	40–70	6,4
Оксихлорид висмута	Плоские тетрагональные бипирамидальные кристаллы	5–30	100–700	7,7
Слюда, покрытая диоксидом титана	Пластинки	1–200	200–500	3,0

### 15.3. Преимущества использования перламутровых пигментов для окрашивания полимеров

Использование перламутровых пигментов значительно расширяет возможности цветового дизайна. По сравнению с другими пигментами органическими и неорганическими перламутровые пигменты обладают переливчатым блеском. Во всех типах перламутровых пигментов (серебристо-белые, радужные, золотистые, серебристые), изменяя размер частиц слюды, можно добиться переливчатого эффекта в диапазоне от мягкого (атласного) до жесткого (сверкающего). Перламутровые пигменты часто используют в чистом виде, однако в сочетании с другими прозрачными пигментами возможности получения переливчатого цвета полимеров практически безграничны. Металлический блеск может быть усилен добавкой небольшого количества технического углерода для получения серебристо-белого перламутрового эффекта. Перламутровые пигменты нетоксичны и не содержат тяжелых металлов. Пигменты обладают высокой термо- и светостойкостью и не мигрируют в полимере. Перламутровые пигменты могут быть использованы для окрашивания термопластов и — ограниченно — реактопластов. Окрашенные перламутровыми пигментами полимеры обычно используют для производства упаковок и тары (бутылки и другие емкости), а также и для домашней утвари. Пигменты легко перерабатываются методами экструзии, литья под давлением и выдувного формования. Перламутровые пигменты находят также применение при переработке полимеров методами ротационного формования, термоформования и получения пленок раздувом рукава.

Поскольку перламутровые пигменты отличаются от обычных пигментов особыми физическими свойствами и геометрическими характеристиками, для оптимизации перламутрового эффекта необходимо соблюдать особые условия их производства. Перламутровый блеск является оптическим явлением преломления и отражения света в оптически плотной среде. Чем более прозрачна среда, тем ощутимее этот эффект. Окрашивание менее прозрачных и непрозрачных полимеров снижает блеск и радужность пигмента. Равномерное распределение диспергированного пигмента в полимере является важным условием. Если частицы пигмен-

та распределены неравномерно, могут появиться полосы или возникнуть посерение окраски. Для достижения наилучшего перламутрового блеска пластинки пигмента должны быть уложены параллельно друг другу и параллельно поверхности изделия. Перламутровые пигменты можно безбоязненно вводить в состав жидких или твердых концентратов для окрашивания в количестве от 10 до 40%. В большинстве случаев содержание перламутровых пигментов в готовом полимерном изделии варьируется от 0,5 до 2% от веса полимера.

Перламутровые пигменты могут быть также использованы при создании окрашивающих составов для имитации мрамора и инея. При использовании перламутровых пигментов, имеющих кристаллическую решетку, подобную кристаллической решетке натурального мрамора, и имитация мрамора становится вполне реалистичной. Эффект инея легко реализуется при введении перламутровых пигментов в малых количествах (около 0,2%) в прозрачные полимеры.

### 15.3.1. Функциональные перламутровые пигменты

Пигменты на основе слюды, покрытой оксидами металлов, были разработаны исключительно для реализации необычных колористических эффектов. Однако позже обнаружили интересные функциональные свойства этих пигментов. В покрытиях с высоким содержанием пластинчатых частиц пигмента становится возможным перекрытие частиц, приводящее к их взаимодействию, возникновению барьерного эффекта и плотному покрытию. Состав оксидного слоя на поверхности частиц слюды и его толщина определяют физические свойства покрытия, такие как электропроводность, магнетизм, отражение ИК-излучения и возможность лазерной маркировки.

Известно, что качественная лазерная маркировка может быть нанесена лишь на весьма ограниченное число полимеров (например, на ПВХ). Однако большинство полимеров, использующихся в качестве упаковочных материалов, в том числе полиолефины и полистирол, до сих пор с трудом или вообще не поддавались лазерной маркировке. Полимеры, обладающие низкой поглощательной способностью лазерного луча, практически не реагируют на его воздействие. Введение перламутровых пигментов в эти слабопоглощающие полимеры повышает их восприимчивость к лазерному излучению, и даже при относительно слабой интенсивности лазерного излучения становится возможной высококонтрастная лазерная маркировка.

Хотя перламутровые пигменты обычно используются в полимерах в декоративных целях, в последнее время их применяют в качестве функциональных материалов. Благодаря постоянной модификации перламутровых пигментов и тесному сотрудничеству с производителями лазерной техники стала возможной лазерная маркировка окрашенных полимерных материалов. Качество маркировки зависит от природы полимера, типа лазера, марки и количества перламутрового пигмента. Рекомендуемое содержание перламутровых пигментов (0,5–1%) вполне достаточно для лазерной маркировки. Повышение содержания пигмента приводит к увеличению четкости лазерной надписи, в то время как проникающая способность

лазерного луча при этом снижается. Оптимальное содержание пигмента для высококонтрастной, отчетливой маркировки зависит от природы полимера и толщины полимерного изделия.

В табл. 15.4 приведены сведения о функциональных свойствах некоторых перламутровых пигментов на основе слюды, покрытой оксидами металлов.

**Таблица 15.4. Функциональные пигменты на основе слюды, покрытой оксидами металлов**

Состав пигмента	Свойство	Применение	Литературные ссылки
$(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2/\text{слюда}$ $\text{Sn}(\text{O}, \text{F})_2/\text{слюда}$	Электропроводность	Обогреваемые полы; антистатические упаковочные материалы; слабоокрашенные поверхности полимерных изделий, на которые наносится окрашенное антистатическое покрытие; слабоокрашенные антистатические поверхности полимерных изделий	[18]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{слюда}$	Магнетизм	Магнитные поверхности	[9]
$\text{TiO}_2/\text{слюда}$	Отражение ИК-излучения	Листовые полимерные материалы, предназначенные, например, для кровельных покрытий	[19]
$\text{TiO}_2/\text{слюда}$ $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2/\text{слюда}$	Чувствительность к лазерному излучению	Лазерная маркировка, покрытия	[20]

## 15.4. Новые разработки перламутровых пигментов, не содержащих слюды

В последние годы был выполнен ряд исследований по поиску заменителя слюды в качестве субстрата для производства перламутровых пигментов. Оказалось, что такими материалами могут быть каолин и тальк, покрытие которых смешанными оксидами олова и сурьмы ( $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$ ) приводит к появлению перламутровых проводящих пигментов [21]. Выяснилось, что новые пигменты на основе прозрачных пластинок диоксида кремния обнаруживают прекрасные оптические свойства, отличающиеся от аналогичных свойств пигментов на основе слюды [22]. Зависимость от угла зрения и другие эффекты, достигаемые при покрытии пластинок диоксида кремния смешанными оксидами олова и титана или оксидом железа, свидетельствуют о появлении нового поколения перламутровых пигментов, которые открывают новые возможности для цветового дизайна с использованием перламутровых полимеров.

## Литература

1. H. Simon, «The Splendor of Iridescence», Dodd, Mead and Co., New York, 1971.
2. H.F. Taylor, *Drugs Oil Paints*, 3 (1937) 106.
3. H.R. Linton (DuPont), US 3 087 828 (1963) and US 3 087 829 (1963).
4. L.M. Greenstein, «*Pigment Handbook*», 2nd ed., Vol. 1, Wiley, New York, 1988, p. 829–858.
5. G. Pfaff and P. Reynnders, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1963.
6. G. Pfaff, K.D. Franz, R. Emmert and K. Nitta, in «*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*»: Pigments, Inorganic, Section 4.3, 6th ed. (electronic release), VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 1998.
7. W. Ostertag, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 42 (1994) 849.
8. W. Baumer, *Farbe + Lack* 79 (1973) 747.
9. R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff and J. Weitzel, «*Special Effect Pigments*», Vincentz Verlag, Hannover, Germany, 1998.
10. C. Schmidt and M. Friz, *Kontakte (Darmstadt)*, (2) (1992) 15.
11. F. Hofmeister, *Eur. Coat J.*, 1 (1987) 400.
12. A.M. Gaudin, *J. Phys. Chem.*, 41 (1937) 811.
13. J.A. Dobrowolski, E.C. Ho, and A. Waldorf, *Appl. Opt.*, 28 (1989) 2702.
14. R. Emmert, *Cosmet. Toiletries*, 104 (1989) 57.
15. G. Pfaff and R. Maisch, *Farbe + Lack*, 101 (1995) 89.
16. G. Gehrenkemper, F. Hofmeister, and R. Maisch, *Eur. Coat. J.*, 3 (1990) 80.
17. R. Emmert and M. Weigand (Merck KGaA), EP 307 747 (1989).
18. D. Bruckner, R. Glausch, and R. Maisch, *Farbe + Lack*, 96 (1990) 411.
19. T. Daponte, P. Verschaeren, M. Kieser, and G. Edler, (Merck KGaA/Hyplast), WO 94/05727.
20. G. Pfaff and P. Reynnders, *Chem. Rundschau Jahrbuch*, (1993) 31.
21. R. Glausch, G. Pfaff, and R. Maisch, XXIst FATIPEC Congr., Amsterdam, Vol. 2, 1992, 33.
22. S. Teaney, G. Pfaff and K. Nitta, *Eur. Coat. J.*, 1999 (4) 90.

# Глава 16. Флуоресценция

Кристофер Ньюбейкер и Аппарао Джалта

## 16.1. Теория и механизм флуоресценции

Флуоресценцию можно описать как уникальное свойство вещества поглощать световые потоки различных волн и излучать эту энергию в виде световых волн с большей длиной волны, вызывая блестящее яркое излучение вещества. Иными словами, флуоресцирующее тело обладает способностью превращать коротковолновые (высоко энергетические) фотоны света в фотоны с большей длиной волны и большей энергией. По этому свойству флуоресцентные колоранты отличаются от обычных пигментов, которые лишь отражают малые порции (то есть менее 100%) видимого света (рис. 16.1).

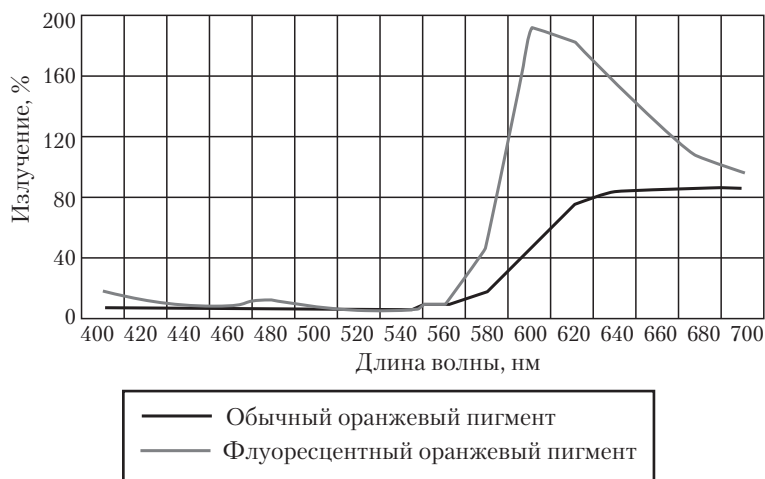


Рис. 16.1. Сравнение спектра излучения обычного и флуоресцентного оранжевых пигментов

Например, обычный оранжевый пигмент может поглощать видимый свет и отражать лишь оранжевые лучи с длиной волны 600 нм; все другие лучи (красные, желтые, зеленые, голубые, синие, фиолетовые) при этом рассеиваются. Флуоресцентный оранжевый пигмент поглощает видимый свет, превращая световые лучи с меньшими длинами волн (желтые, зеленые, голубые, синие, фиолетовые), а также УФ-лучи, в один более интенсивный поток оранжевого света. В этом заключается принцип действия флуоресцентных колорантов.

### 16.1.1. Теория флуоресценции

Для флуоресцентного тела справедливы три закона флуоресценции.

Первый закон был открыт в 1942 г. Дж. Де Ментом [1], попытавшимся описать природу люминесценции. Согласно этому закону, излучению люминесцентной системы должно предшествовать поглощение.

Второй закон флуоресценции, открытый в 1852 г., известен как закон Стокса [2]. Согласно этому закону, энергия, излучаемая телом при флуоресценции, всегда меньше предварительно поглощенной энергии. Другими словами, длины волн, излучаемых флуоресцирующим веществом, всегда больше и поэтому имеют меньшую энергию, чем предварительно поглощенные лучи, то есть первый закон флуоресценции является необходимым для выполнения второго закона. Любая большая длина волны воспринимается человеческим глазом как более яркая.

Причина снижения излучаемой энергии при флуоресценции может быть объяснена следующими соображениями.

Как видимый, так и УФ-свет, излучаются определенными порциями — квантами. Каждый квант обладает энергией  $E$ , равной

$$E = h\nu,$$

где  $h = 6,6208 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка;  $\nu$  — частота, выражаемая в Гц.

Соотношение между частотой и длиной волны описывается как

$$\nu\lambda = c,$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $c$  — скорость света в вакууме.

Подстановка  $\nu = c/\lambda$  в первое выражение приводит к результату

$$E = hc/\lambda,$$

согласно которому увеличение длины волны вызывает уменьшение энергии.

Третий закон флуоресценции [3] касается интенсивности люминесцентного излучения, известного также как квантовый выход. Для выполнения этого закона необходимо выполнение первого закона (закон поглощения де Мента) и второго закона (закон излучения Стокса). Тогда квантовый выход можно рассчитать следующим образом:

$$E_{em}/E_{ab} = 1,$$

где  $E_{em}$  — энергия, излученная веществом;  $E_{ab}$  — энергия, поглощенная веществом.



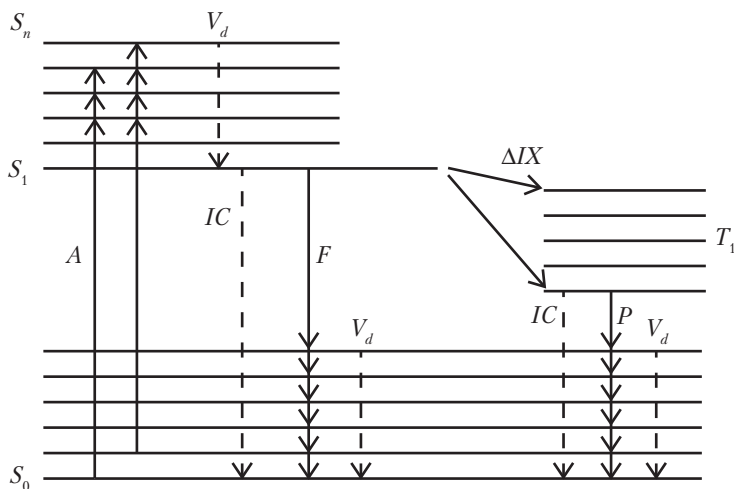
Последнее соотношение выполняется при 100 %-ном превращении энергии (то есть при излучении каждого из поглощенных квантов). Поскольку часть энергии теряется на термическое возбуждение, последний процесс можно рассчитать как

$$E = h(\nu_{ab} - \nu_{em})$$

при соблюдении законов люминесценции в рамках закона сохранения энергии.

Из рассмотренных выше законов мы узнали, что молекула должна вначале поглотить, а затем излучить энергию в виде кванта. Эффективность квантового выхода молекулы можно также определить, если измерить ее поглощение и излучение. Однако для полного понимания процесса люминесценции необходимо рассмотреть энергетические уровни в молекуле.

Состояние молекулы до поглощения энергии называется основным (нулевым) синглетным состоянием. Синглетное состояние относится к электронному состоянию, в котором все электроны в молекуле спарены. Положение электронов на стационарной орбите вокруг ядра атома, например, в молекуле красителя, может быть представлено графически. Область пространства, в котором имеется вероятность обнаружения электрона, называется орбиталью. Все электроны стремятся занять орбиталь с наименьшим из возможных энергетических уровней. На рис. 16.2 этот уровень обозначен как  $S_0$ .

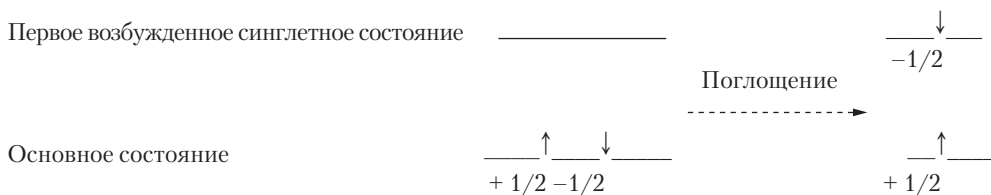


Электронные состояния (уровни)	Переходы	Время перехода, с
$S_0$ — основное синглетное состояние	A — поглощение энергии	$10^{-15}$
$S_1$ — первое возбужденное синглетное состояние	IC — внутреннее превращение	$10^{-13} \div 10^{-11}$
$S_n$ — другие возбужденные синглетные состояния	$V_d$ — колебательная деактивация	$10^{-13} \div 10^{-11}$
$T_1$ — первое возбужденное триплетное состояние	F — флуоресценция	$10^{-8}$
	IX — межсистемный переход	$10^{-8} \div 10^{-7}$
	P — фосфоресценция	$10^{-4} \div 10$

Рис. 16.2. Схема энергетических уровней в молекуле флуоресцентного вещества

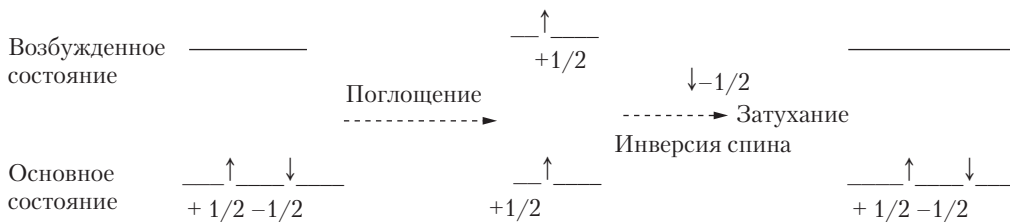
В молекуле различные колебательные уровни энергии связаны с основным состоянием. При поглощении молекулой УФ или видимого излучения электромагнитного спектра электрон из основного состояния практически мгновенно (то есть за время порядка  $10^{-15}$  с) перескакивает на следующий энергетический уровень. Это новое положение электрона в пространстве называется первым возбужденным уровнем. При этом могут быть поглощены только кванты определенной частоты в зависимости от строения молекулы. Частота кванта зависит от ряда факторов: типа и длины межатомных связей, симметрии молекулы и сложности ее строения. Необходимо отметить, что процесс поглощения может повториться, и, в зависимости от частоты света и поглощательной способности тела, электрон может занять еще более высокие энергетические уровни.

Синглетное состояние графически может быть представлено в виде следующей схемы:



В соответствии с принципом Паули, электроны, занимающие одну и ту же орбиталь, должны обладать противоположными спинами, обозначаемыми как  $+1/2$  и  $-1/2$ . Если при поглощении кванта энергии спин электрона меняется, новое возбужденное состояние называется триплетным (см. следующую схему). Переход из наиниžшего возбужденного синглетного состояния в возбужденное триплетное состояние называется межсистемным переходом (на рис. 16.2 обозначен как IX). Он зависит от колебательного взаимодействия между двумя состояниями с временем жизни от  $10^{-8}$  до  $10^{-7}$  с и является единственной возможностью заселения электронами в триплетных состояниях.

### Триплетное состояние электронов:



Единственная возможность возвращения электрона в основное состояние из триплетного — инверсия спина. Этот процесс, более продолжительный, чем переход из синглетного состояния ( $10^{-4}$  с) в основное, называется фосфоресценцией. Поскольку процесс инверсии спина достаточно продолжителен, вещество фосфоресцирует довольно долго после прекращения облучения светом.

Рассмотрев синглетные и триплетные состояния, перейдем к изучению различных механизмов отвода или передачи энергии из системы. На рис. 16.2 процесс  $A$  обозначает поглощение кванта световой энергии, которое переводит электрон из основного синглетного состояния ( $S_0$ ) на первый возбужденный синглетный уровень ( $S_1$ ). В флуоресцентном красителе именно поглощение  $\pi$ -электроном кванта энергии приводит его в возбужденное состояние:  $\pi \rightarrow \pi^*$ . При возбуждении происходит растяжение связи между соседними атомами с энергией, обеспечивающей понижение  $\pi^*$ -орбитали. Поглощение кванта энергии может позволить  $\pi$ -электрону занять более высокие энергетические уровни, чем  $S_1$ . Эти энергетические уровни обозначаются как  $S_n$ ,  $S_{n+1}$ ,  $S_{n+2}$  и т. д. Имеются также различные возможности понижения энергии возбужденного состояния. Например, энергия может передаваться другим атомам в молекуле с сильно сопряженными связями путем комбинации колебательных и вращательных мод движения. Если, скажем, молекула поглощает квант с достаточным количеством энергии, обеспечивающим переход электрона на уровень  $S_n$ , это может вызвать соединение колебательных уровней различных состояний одинакового типа. Такое явление называется внутренней конверсией (см. рис. 16.2). Возможен также другой способ уменьшения энергии после поглощения. Передача энергии понижает энергетический уровень электрона до почти минимального значения или минимального первого возбужденного синглетного состояния; такой процесс известен как колебательная деактивация ( $V_d$ ). Продолжительность внутренней конверсии и колебательной деактивации составляет от  $10^{-13}$  до  $10^{-11}$  с, в результате чего электрон возвращается к первому возбужденному синглетному состоянию ( $S_1$ ).

Явление затухания энергии, проявляемое в виде флуоресценции (на рис. 16.2 процесс обозначен как  $F$ ), возможно лишь при переходе из минимального первого возбужденного синглетного состояния. Это явление наблюдается лишь для органических соединений особого строения.

## 16.2. Флуоресцентные красители

### 16.2.1. Флуоресцин

Флуоресцентные вещества были впервые синтезированы в конце XIX века. В частности, в 1871 г. Байер получил флуоресцин (1) конденсацией резорцинола с фталиевым ангидридом в присутствии серной кислоты.

В обычных условиях флуоресцин бесцветен, однако при облучении УФ-лучами он начинает флуоресцировать интенсивным зеленым светом. Вслед за флуоресцином были синтезированы другие окрашенные вещества, обладающие флуоресцентными свойствами.

### 16.2.2. Родамин В

В 1887 г. Церезол синтезировал яркий красновато-фиолетовый колорант (фиолетовый 10), который известен в настоящее время под названием родамин В (2а).

### 16.2.3. Родамин А

В 1891 г. Моне этерифицировал родамин В этилхлоридом с образованием родамина А (фиолетовый 11) (26).

Как правило, все важнейшие флуоресцентные красители, подобные рассмотренным выше, содержат сильно сопряженные ароматические кольца. В соответствие с хромофорно-ауксохромной теорией, хромофорные группы, такие как  $-N=N-$ ,  $>C=C<$ ,  $>C=O$ ,  $-N=O$ ,  $-NO_2$ , будучи соединенными с бензольными кольцами, становятся способными к поглощению света, т. е. придают веществу окраску. Ауксохромные группы, также входящие в состав красителя, повышают интенсивность цвета<sup>1</sup>.

Бензольные кольца, содержащие шесть  $\pi$ -электронов, сопрягаясь с электрон-донорными (ауксохромными) и электроно-акцепторными (ненасыщенными) группами, приводят к интенсивному поглощению света в УФ и видимой области, что может вызвать флуоресценцию. Такая система атомов, отвечающих за поглощение фотонов в УФ- или видимой области, называется хромогенами.<sup>2</sup>

Органические красители могут быть разделены на четыре класса в зависимости от типа хромогена или типа ненасыщенной системы: (1)  $n-p^*$  хромогены, (2) донорно-акцепторные хромогены, (3) хромогены цианинового типа и (4) ациклические и циклические полиеновые хромогены. Хромогены класса (1) не способны к флуоресценции.

**Донорно-акцепторные хромогены.** В красителях данного типа бензольное кольцо является носителем донорных и акцепторных групп в пара- или ортоположениях по отношению друг к другу. В конденсированных циклических системах, например, нафталине, для взаимодействия доноров с акцепторами необходимо наличие сопряженной связи между ними.

Например, аминогруппа в 7-амино-4-метилкумарине (3а) обладает электроно-донорными свойствами, в то время как метакриловая эфирная группа — акцепторными. Поскольку эти группы находятся в пароположении относительно друг друга, происходит частичное смещение электрона к карбонильному атому кислорода, и при поглощении УФ-излучения образуется высокоэнергетическая поляризованная форма. Флуоресценция происходит при излучении молекулой красителя фотона света в процессе перехода из первого возбужденного синглетного состояния.

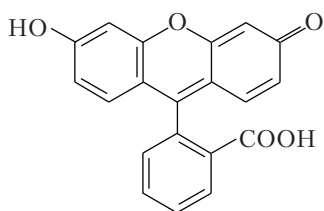
Моно- или диалкилирование аминогрупп усиливает УФ-поглощение и увеличивает длину волны флуоресцентного излучения. Гидроксильные группы являются очень слабыми донорами по отношению к бензольному кольцу. Увеличение интенсивности цвета, обеспечиваемое хромогенами, можно достигнуть, используя более сложную акцепторную группу или несколько акцепторных групп. Поэтому

<sup>1</sup> Другой функцией ауксохромов является способность фиксации красителя на окрашиваемом объекте. — *Примеч. перев.*

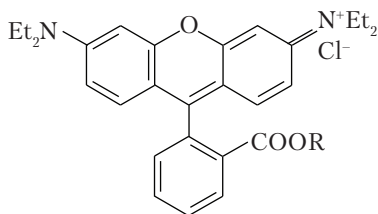
<sup>2</sup> Хромогенами называются вещества, молекулы которых содержат хромофоры. Они окрашены, но не являются красителями, так как не способны связываться с окрашиваемым объектом. Для превращения хромогена в краситель в его молекулы вводят ауксохромы. — *Примеч. перев.*

7-диэтиламинокумарин (3б) бесцветен или флуоресцирует синим светом, в то время как кумарин 7 (4) имеет желтую окраску и флуоресцирует зеленым светом. Красители типа (3б) используются как оптические усилители цветности, а красители типа (4) — как флуоресцентные вещества.

Другим примером красителей донорно-акцепторного типа является растворимый пигмент желтый 44 (5). В нем две карбонильные группы являются акцепторами, нафталиновое кольцо — хромоном, а аминогруппа в положении 4 нафталинового кольца — донором.

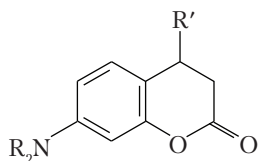


1)



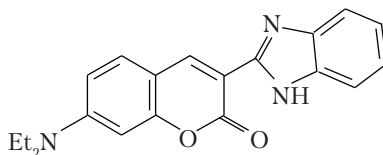
2a) R = H

2b) R = Et

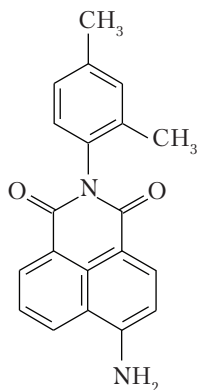


3a) R = H, R' = Me

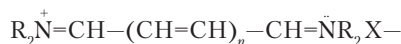
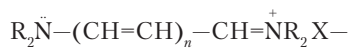
3b) R = Et, R' = H



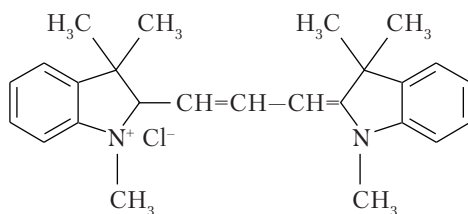
4)



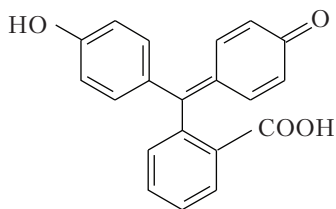
5)



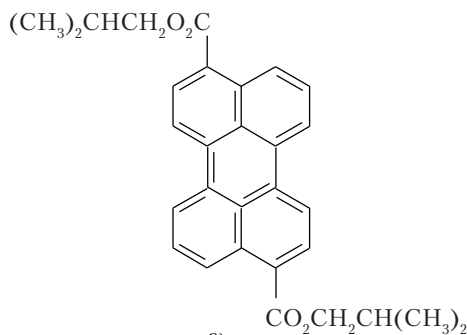
6)



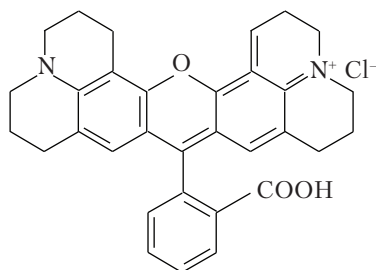
7)



8)



9)



10)

**Цианиновые хромогены.** Хромогены цианинового типа являются нечетно чередующимися системами, имеющими, по крайней мере, две эквивалентные резонансные формы (см. (6)).

В большинстве цианинов атомы азота являются частью гетероциклических колец. Астрафлорксин *FF* (7) является примером таких соединений, проявляющих сильную флуоресценцию в красном диапазоне спектра.

Хорошо известный индикатор фенолфталейн (8) является примером три-арилметанового красителя, который, хотя и содержит хромоген цианинового типа, не обнаруживает флуоресценции. Однако при введении кислородного мостика между верхними бензольными кольцами он флуоресцирует интенсивным зеленым светом.

**Циклические полиены.** Эта группа хромогенов представлена полициклическими ароматическими и гетероароматическими углеводородами. Примером таких соединений является блестящий пигмент желтый 10 (9), флуоресцирующий зеленым светом.

**Жесткость молекулы и флуоресценция.** Чем большей жесткостью обладает молекула, тем менее вероятно, что будут возникать предшествующие флуоресценции низкоэнергетические колебания, инициированные переходом энергии из первого возбужденного состояния. Влияние жесткости молекулы было продемонстрировано на примере родаминовых соединений, в частности, родамина 101 (10), в котором каждый из концевых атомов азота расположен в двух кольцах и имеет флуоресцентный квантовый выход, близкий к 100%.

#### 16.2.4. Использование флуоресцентных красителей

Помимо переработки полимеров, флуоресцентные красители широко используются в других областях. В текстильной промышленности обычно используют четыре класса флуоресцентных красителей.

**Кислотные красители** характеризуются наличием одной или более водорастворимых анионных групп (обычно — сульфоновых кислот). Красители используются для окрашивания азотсодержащих материалов, таких как шерсть, шелк, нейлон или модифицированные акриловые полимеры, но только не хлопка.

**Дисперсные красители** имеют сравнительно короткие молекулы, обладают хорошей водорастворимостью и сродством к гидрофобным волокнам, таким как ацетат целлюлозы, полиэфирные или их смеси. Дисперсные красители используются при трафаретном окрашивании или при окрашивании в высокотемпературном потоке. Азо- и антрахиноновые красители являются основными представителями дисперсных красителей.

**Активные красители** обычно содержат хлортриазинильную группу. Хлорзаместитель может быть замещен гидроксильной функциональной группой от целлюлозных волокон посредством введения молекулы красителя в волокно. Таким путем получают яркие светостойкие цвета. Активные красители для хлопка обычно содержат некоторое число сульфоновых групп для обеспечения водорастворимости, которая необходима при использовании водных растворов красителей.

**Основные красители** характеризуются наличием определенного числа катионных групп. Они используются для окрашивания шерсти, шелка, полиамидных и полиэфирных волокон. Являясь одними из наиболее известных текстильных красителей, основные красители обладают исключительной яркостью и имеют высокую окрашивающую способность. Однако они характеризуются довольно низкой светостойкостью.

**Биохимическое использование.** Флуоресцентные красители в последнее время находят новое применение в биохимии для аффинной хроматографии, для ковалентной фиксации меченых субстратов или гаптенных в активном центре фермента или антитела, анализе ферментов и в гистологии.

**Полимеры.** Флуоресцентные красители используются для окрашивания промышленных полимеров (ПС, ПК, ПММА, ПА и ПЭТФ) для придания им привлекательного вида. Известны два основных способа окрашивания полимеров: поверхностное и объемное. Для подавляющего большинства полимеров используют второй способ. Пигмент или краситель добавляется на определенной стадии пере-

работки полимера для получения однородно окрашенного расплава, при остывании которого (например, в литевой форме) образуется окрашенное изделие. По сравнению с нерастворимыми флуоресцентными пигментами, растворимые флуоресцентные красители облают гораздо лучшей свето- и термостойкостью. В табл. 16.1 и 16.2 приведены сведения о термостойкости и светостойкости некоторых флуоресцентных красителей.

*Таблица 16.1. Термостойкость полимеров, окрашенных флуоресцентными красителями\**

Краситель	Концентрация, %	ПС	ПК	ПММА	ПА	ПЭТФ
Желтый 160 (лактон)	0,05	305 °С	370 °С	305 °С	290 °С	285 °С
Желтый (тиоксантен)	0,05	305 °С	315 °С	305 °С	290 °С	285 °С
Желтый 131 (нафталимид)	0,05	265 °С	NR	NR	NR	NR
Оранжевый (тиоксантен)	0,05	305 °С	370 °С	305 °С	290 °С	285 °С

\* Отсутствуют изменение в цвете при выдержке в течение 10 мин при указанной температуре.

NR — не рекомендуется к использованию.

*Таблица 16.2. Светостойкость (в час) полимеров, окрашенных флуоресцентными красителями, при облучении дуговой лампой с угольными электродами*

Краситель	Концентрация, %	ПС	ПК	ПММА	ПА	ПЭТФ
Желтый 131 (нафталимид)	0,5	510	NR	NR	NR	NR
Желтый 160 (лактон)	0,05	500	500	500	16**	1500**
Желтый (тиоксантен)	0,05	1000*	1000*	1000*	16**	1500**
Оранжевый (тиоксантен)	0,05	1000*	1000*	1000*	1400**	1500*

NR — не рекомендуется к использованию.

\* Выцветание не наблюдается.

\*\* Легкое потемнение окраски.

Жидкие олигомерные диоловые колоранты, в дополнение к эстетическим функциям, могут быть использованы для цветового кодирования полиуретана для идентификации специальной обработки; например, при введении замедлителей горения. Другая важная область их использования — мониторинг содержания воды, особенно при производстве полиуретановых пен. По причине своего яркого блеска флуоресцентные красители интенсивно используются в устройствах, предупреждающих об опасности: знаках, одежде, конструкциях. Еще одной важной



областью применения флуоресцентных красителей является производство детских игрушек.

## 16.3. Флуоресцентные пигменты

### 16.3.1. Пигменты на основе формальдегида

Флуоресцентные составы, предназначенные для окрашивания полимеров, делятся на два больших класса в зависимости от природы полимерных матриц: формальдегидные и прочие, не содержащие формальдегида. Для семейства формальдегидных полимеров флуоресцентные пигменты могут производиться путем «диспергирования окрашивающего материала, например красителя, в полимер, который является продуктом сополиконденсации ароматического моносulfо-намида, циклического триазина или бензогуанамина и альдегида, например, формальдегида» [4]. Таким же способом получают окрашивающие составы на основе меламина и мочеформальдегидных полимеров. Как правило, N-метилольное замещение акрилового триазина и моносulfо-намида вначале происходит в водном растворе с использованием формалина или параформальдегида. Для оптимизации процесса подбирают соответствующие условия: температуру, катализатор и кислотность среды. Затем происходит удаление воды и подкисление реакционной смеси для обеспечения конденсации производных метилола для получения метиленовых структур. Реакция прекращается при охлаждении полимера до твердого состояния. Окрашенный полимер затем осаждается, и путем механического просеивания получают частицы требуемого размера.

Для получения пигментов с повышенной хемотройкостью увеличивают содержание меламина, что способствует образованию поперечных сшивок при нагреве. В результате получают термореактивный полимер с повышенной стойкостью к растворителям. Некоторые из промышленно производимых флуоресцентных формальдегидных пигментов приведены в табл. 16.3.

Таблица 16.3. Флуоресцентные пигменты на основе формальдегида

Флуоресцентные пигменты на основе формальдегида имеют очень яркий и чи-

Тип пигмента	Марка пигмента	
	Пигменты, имеющие яркую окраску	Пигменты, излучающие свет
Стандартная прочность	A	R-105, R-103G
Высокая прочность	AX	R-106
Стандартная прочность (термореактивы)	T	P-1600
Высокая прочность (термореактивы)	GT	P-1700
Стандартная прочность (высокая светостойкость)	D	R-203-G

стый цвет, но используются при переработке полимеров ограниченно вследствие возможного разложения и выделения формальдегида при высокотемпературной переработке. Они также имеют тенденцию к миграции на поверхность при получении изделий методами экструзии, литья под давлением и выдувного формования. По этим причинам при окрашивании полимеров часто используют другие неформальдегидные пигменты.

### 16.3.2. Другие пигменты

Одними из первых полимерных матриц для создания окрашивающих рецептур на основе неформальдегидных флуоресцентных красителей для полиолефинов, были системы, основанные на реакции полифункциональных аминов с полифункциональными карбоновыми кислотами, в результате чего образовались полиамиды, имеющие относительно короткие молекулярные цепи [5]. Эти линейные термопластичные полимеры обнаруживают хорошую растворимость и сыпучесть, что делает их пригодными для введения в красители, которые должны обладать термостойкостью и устойчивостью к УФ-излучению. Окрашивающие рецептуры на основе этих полимеров обладают светостойкостью вплоть до 288 °С (при 10-минутной выдержке при этой температуре). Однако вследствие дефектности строения полярные олигомерные соединения, не введенные в полимерные цепи, обнаруживают миграцию.

Термин «миграция» используется исключительно в области переработки полимеров. Он относится к упомянутым выше соединениям, в которых короткие высокоподвижные молекулярные цепи или полярные олигомерные соединения стремятся выделиться на поверхности металлического перерабатывающего оборудования, например, литьевых форм или иглы для раздува. Затем продукты миграции обнаруживаются в готовом полимерном изделии в виде пятен или блокируют течение воздуха при выдувном формовании, приводя к разрыву сплошности полимера. Преодоление этого недостатка являлось задачей дальнейшей модернизации полимерных систем.

Следующим поколением неформальдегидных флуоресцентных пигментов являлись сравнительно слабо мигрирующие пигменты на основе полиэфира/полиамида. Было установлено, что укрупнение размера частиц с 10–12 до 20–60 мкм приводит к увеличению насыщенности цвета и снижению количества пыли при производстве маточных смесей, которые обеспечивали термостойкость до 300 °С. Хотя миграция в таких рецептурах снизилось, она все же оставалась препятствием при производстве полимерных изделий выдувным формованием. Для производства качественно окрашенных выдувных изделий возникла необходимость создания новых стехиометрически сбалансированных полимерных систем на основе полиамидов [6], что потребовало существенного снижения количества олигомерных компонентов, вызывающих миграцию. Перечень флуоресцентных пигментов на основе неформальдегидных соединений от различных производителей приведен в табл. 16.4.

Таблица 16.4. Флуоресцентные пигменты на основе неформальдегидных полимерных матриц

Свойство пигмента	Пигменты, имеющие яркую окраску	Пигменты, излучающие свет	Способ переработки	Полимерная матрица
Стандартная прочность	Z	K-600	Литье под давлением	Полиолефины, поливинилхлоридная паста
Стандартная прочность	ZQ	K-7000	Литье под давлением, выдувное формование	Полиолефины, другие полимеры
Высокая прочность	NX	—	Выдувное формование	Полиолефины
Стандартная прочность	VC	—	Каландрование, экструзия и литье под давлением	Только ПВХ
Стандартная прочность	122-9168, 122-9046	—	Литье под давлением	Иономеры

Типичная маточная смесь для экструзии и литья под давлением должна состоять из полимерной матрицы, соответствующей перерабатываемому полимеру, флуоресцентного пигмента и парафиновой добавки. Приведенный ниже пример содержит рецептуру для литья под давлением с содержанием окрашивающего концентрата 25%, который снижается до 4% и дает конечную концентрацию колоранта в готовом изделии 1%:

- 70% — полиэтилен низкого давления (полимерная матрица);
- 25% — флуоресцентный пигмент (ZQ, K-7000);
- 5% — парафиновая добавка;
- 100% — всего.

### 16.3.3. Добавки, предотвращающие миграцию, в концентратах или сухих смесях

**Ионы металлов.** Используемые в качестве добавок, предотвращающих миграцию, ионы металлов, как известно, сдвигают цветовой тон флуоресцентных колорантов. В исследованиях, выполненных *Day-Glo Color Corp.* [7], к флуоресцентным пигментам были добавлены стеараты металлов — кальция и цинка, часто используемые для улучшения диспергирования обычных пигментов. В различных количествах они смешивались с флуоресцентными пигментами на основе полиамида и перерабатывались с ПЭВД литьем под давлением при температуре 400 °F. На рис. 16.3 и 16.4 приведены зависимости сдвига цветового тона от содержания стеаратов.

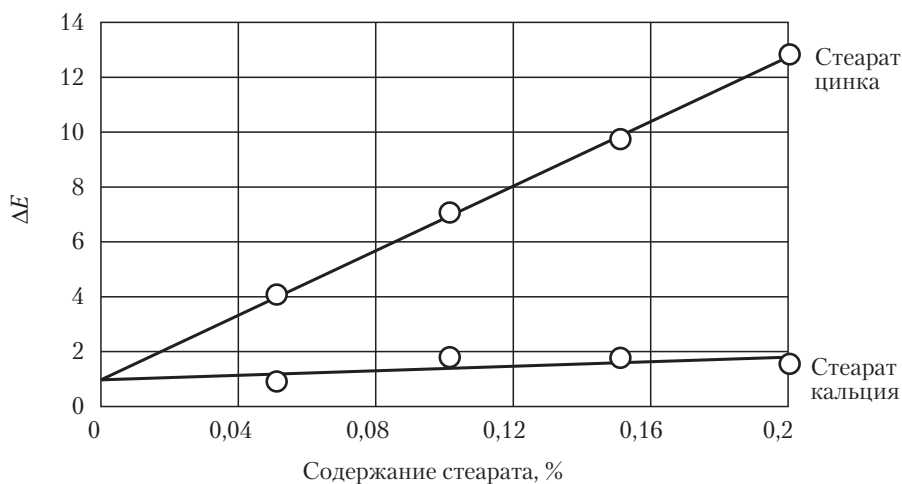


Рис. 16.3. Зависимость  $\Delta E$  от содержания стеаратов при использовании флуоресцентного пигмента Z-17 Saturn Yellow®

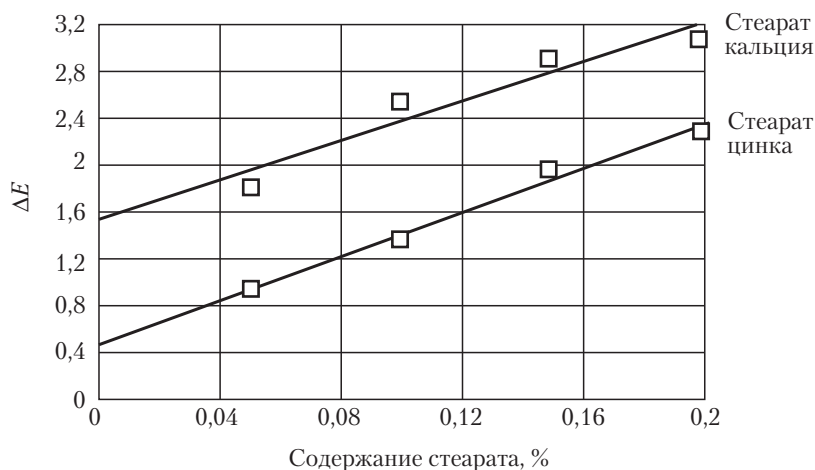


Рис. 16.4. Зависимость  $\Delta E$  от содержания стеаратов при использовании флуоресцентного пигмента Z-11 Aurora Pink®

Как следует из результатов, приведенных на рис. 16.3 и 16.4, при увеличении содержания стеаратов наблюдается отклонение цвета от заданного (0% стеаратов), причем при использовании желтого пигмента стеарат цинка приводит к большему сдвигу цветового тона по сравнению со стеаратом кальция, а при использовании розового пигмента обнаруживается противоположная тенденция. В общем случае, увеличение содержания стеарата, температуры или времени переработки приводит

к сдвигу цветового тона. Кроме того, стеарат цинка сдвигает цвет изделия к синей части спектра, придает грязноватый оттенок и снижает эффект флуоресценции, в то время как стеарат кальция сдвигает цветовой тон к желтой части спектра и также снижает эффект флуоресценции. Приведем другие примеры ионов металлов, которые могут сдвигать цветовой тон: свободные металлы (например, железо в оксиде железа), которые не полностью связываются с обычными пигментами; ионы натрия, используемые в качестве нуклеирующих агентов, таких как бензоат натрия; и остаточные катализаторы в полимере (например, магний в АБС).

#### 16.3.4. Добавки

Для улучшения совместимости флуоресцентных пигментов с различными полимерами был разработан широкий ряд добавок. В исследовании Хейла [8] было показано, что вспененный диоксид кремния, добавляемый в маточную смесь в небольшом количестве (около 4–6%), снижает миграцию колоранта при переработке полимера литьем под давлением и выдувным формованием. Однако вспененный диоксид кремния, обладая очень низкой плотностью, достаточно трудно вводить через дозатор перерабатывающего оборудования (например, экструдера). В другом исследовании Хейл [9] использовал графт-сополимеры полиэтилена и полипропилена с малеиновым ангидридом для улучшения совместимости и диспергируемости флуоресцентных пигментов в полиолефинах. Целью его исследований было изучение влияния графт-сополимеров на миграцию в полиэфире и полиамиде. Для этого Хейл использовал процедуру, описанную в следующем параграфе.

#### 16.3.5. Исследование миграции пигмента при выдувном формовании

Для приготовления маточной смеси была использована следующая рецептура:

- 30% — флуоресцентный пигмент на основе полиэфир/амида;
- 5% — сополимер полиэтилена с малеиновым ангидридом;
- 65% — полиэтилен низкого давления.

Ее применяли для окрашивания полиэтилена высокого давления, перерабатываемого методом выдувного формования с использованием выдувной машины *SPB-2 (Rocheleau)*. Игла для раздувки содержала съемную деталь из нержавеющей стали, на которую мигрировал краситель. Количество мигрировавшего красителя определялось путем взвешивания детали до и после процесса выдувного формования. В общей сложности было использовано 20 фунтов полимера с маточной смесью, из которых было отлито около ста пластиковых бутылок. По завершении процесса литья, игла для раздувки и деталь взвешивались, и количество мигрировавшего красителя определялось путем вычитания из исходного веса детали.

Для изучения миграции красителя в соответствии с вышеописанной процедурой каждая парафиновая добавка исследовалась дважды. В табл. 16.5 показано увеличение по сравнению с контрольным опытом (тест № 1, добавка отсутствует, нулевая миграция) количества мигрировавшего пигмента. Как следует

из таблицы, наблюдается снижение миграции красителя на 35% при использовании добавки *Allied ACX-573* и на 25,6% – при использовании добавки *Eastman G-3003*.

*Таблица 16.5. Снижение количества мигрирующего красителя (в мг) при использовании парафиновых добавок*

№ образца	Марка парафинового аддитива	Опыт № 1	Опыт № 2	Среднее значение	Снижение количества мигрирующего красителя, %
1	Без добавки	2,3	2,0	2,2	0
2	<i>Allied 573</i>	1,2	1,6	1,4	35
3	<i>Eastman G-3003</i>	1,7	1,5	1,6	25,6
4	<i>Allied 597</i>	1,8	1,8	1,8	16

### 16.3.6. Токсичность

Флуоресцирующие пигменты считаются нетоксичными. Однако поскольку их экстрагируемость сильно зависит от марки используемого полимера, на использование этих пигментов нет одобрения Управления по контролю за продуктами и лекарствами США (*FDA*). В табл. 16.6 приведены результаты лабораторных токсикологических тестов на животных обычным образом модифицированных пигментов меламин-формальдегидного типа (серия А) и пигментов полиамидного типа (серия Z).

*Таблица 16.6. Результаты лабораторных токсикологических тестов на животных*

	Пигменты серии А	Пигменты серии Z
Острая пероральная токсичность ( $LD_{50}^*$ ), г/кг	16,0	10,25
Острая дерматологическая токсичность ( $LD_{50}$ ), г/кг	23,0	10,25
Острая дыхательная токсичность ( $LC_{50}$ ), мг/л воздуха	4,4 (4 ч)	1,1
Раздражение зрительных органов	Не обнаружено	Слабое раздражение

\* Параметр  $LC_{50}$  является показателем кратковременной токсичности и показывает количество вещества, отнесенное к живому весу животного (обычно, крыса), которое вызывает летальный исход 50% животных. — *Примеч. науч. ред.*

Компания *Radiant Color Co.* также проводила токсикологические исследования пигментов серии А и не обнаружила их токсичности.

Анализ содержания тяжелых металлов во флуоресцентных пигментах, использующихся для окрашивания полимеров, обнаружил лишь их следы (табл. 16.7). По этому показателю они соответствуют требованиям Ассоциации губернаторов Северо-Восточных штатов США (*CONEG*) от 1 января 1994 г., то есть содержат кадмий, хром, свинец и ртуть в количествах, не превышающих 100 промилле.

Таблица 16.7. Содержание тяжелых металлов в некоторых флуоресцентных пигментах (в промилле)

Химический элемент	Пигменты серии A и AX	Пигменты серии T и GT	Пигменты серии Z	Пигменты серии NX	Пигменты серии ZQ
Sb	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0
As	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0
Ba	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
Cd*	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Cr*	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
Cu	1,0	0,75	1,0	0,75	1,3
Pb*	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Hg*	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Ni	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75
Se	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0
Ag	<0,50	<0,50	1,0	<0,50	<0,50
Zn	136,0	273,0	3980,0	3500,0	26800,0

### 16.3.7. Светостойкость

Флуоресцентные пигменты атмосферостойки при условии эксплуатации в отсутствие прямых солнечных лучей (УФ-радиации). Однако по сравнению с обычными пигментами они все же ограниченно светостойки. Для повышения атмосферостойкости флуоресцентных пигментов необходима их повышенная концентрация в полимере вплоть до точки, при которой происходит подавление флуоресценции. Эффект подавления возникает, когда слишком большое число молекул колоранта одинаковым образом взаимодействуют с падающим на них световым потоком. Тогда флуоресцентное излучение молекул поглощается, и исходное возбуждение рассеивается. В результате наблюдается снижение общего флуоресцентного излучения. Другой путь повышения светостойкости флуоресцентных пигментов — использование стабилизатора, то есть поглотителя УФ-излучения. При этом следует принимать во внимание рекомендации производителей полимеров, а также то, что введение стабилизатора снижает световое поглощение флуоресцентного колоранта. Еще один способ повышения светостойкости заключается в смешении малого количества обычного пигмента, близкого по цветовому тону, с флуоресцентным колорантом. При угасании флуоресценции обычный пигмент будет восстанавливать

предшествующее состояние, т. е. изделие, хотя и не будет флуоресцировать, но все же будет выглядеть окрашенным. Наконец, использование осветлителей, таких как диоксид титана, придает окрашенному изделию чистый пастельный оттенок и снижает затухание флуоресцентного колоранта, поскольку свет будет не только поглощаться, но и отражаться от окрашенного слоя.

### 16.3.8. Использование

Флуоресцентные красители и колоранты являются уникальными вследствие их исключительной различимости на большом расстоянии и способности привлекать внимание. В исследованиях, выполненных в Ксавьерском университете, было показано, что дети в четыре раза чаще предпочитают игрушки, окрашенные флуоресцентными колорантами по сравнению с теми же игрушками, окрашенными обычными колорантами. Также было установлено, что знаки, окрашенные флуоресцентными колорантами, гораздо быстрее привлекают внимание и удерживают его вдвое дольше. Эти особенности флуоресцентных колорантов делают их идеальными для производства упаковочных материалов, знаков опасности, игрушек и многих других изделий, повышающих безопасность и привлекающих внимание покупателей.

### Литература

1. De Ment, «Fluorochemistry», Chemical Publishing Co. Inc., Brooklyn, New York, 1945 P. 2.
2. Calvert and Pitts, «Photochemistry», John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966, P. 192,
3. De Ment, «Fluorochemistry», Chemical Publishing Co., Brooklyn, New York, 1945 PP. 6–9.
4. U.S. Pat. 2,938,873 (May 31, 1960), Zenon Kazenas (to Switzer Brothers. Inc.).
5. U.S. Pat. 3,915,884 (Oct. 28, 1975), Kazenas (to Day-Glo Color Corp.).
6. U.S. Pat. 5,326,621 (Aug. 17, 1993), DiPietro (to Day-Glo Color Corp.).
7. J. Cook, Day-Glo, Plastics Compounding, Vol. 11, No. 7, P. 36 (1988).
8. D. Heyl, Day-Glo, «Improving the Processability of Fluorescent Pigments». Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Oak Brook, IL. (1994) P. 87.
9. K. Hyche, R. Hollis, Eastman Chemical Company, «Preliminary Studies of Improved Dispersing Aids for Fluorescent Pigments in Polyolefin Plastics». Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Oak Brook, IL., P. 148.
10. W.M. Nelson III Ph. D., Department of Psychology, Xavier University.

### Дополнительная литература

1. P.F. Gordon and P. Gregory, «Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes». Ed J. Griffiths, Published for the Society of Chemical Industry, London, Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1984.
2. Odian, «Principles of Polymerization», John Wiley and Sons Inc., New York 1991.



# Глава 17. Основы выбора колорантов и технологии приготовления окрашивающих композиций

Деннис Миэйд

Поставщики колорантов для поддержания и роста своего бизнеса часто оказывают услуги по подбору цвета. Производителям полимерной продукции часто необходима информация о стоимости колорантов для оценки себестоимости производства привлекательной, функциональной и конкурентоспособной продукции. С какой бы целью не производился подбор цвета, всегда важно, чтобы эта процедура выполнялась как можно тщательнее и быстрее.

Целью данной главы является обеспечение составителей окрашивающих композиций базовой системой сбора информации и материалами, необходимыми для производства окрашивающих систем, отвечающих требованиям заказчика. В главе не будут обсуждаться специальные свойства колорантов: эта тема уже рассматривалась в предыдущих главах книги. В данной главе будут предложены методы, помогающие в подборе колорантов и обеспечивающие быстрый надежный подбор цвета. Отметим, что первичный подбор цвета происходит всегда быстрее, чем последующие.

Начнем с базовых определений.

**Внешний вид** полимерного изделия — показатель, складывающийся из визуального восприятия цвета и текстуры поверхности готового изделия. Матовая или текстурированная поверхность приглушают цвет, а гладкая поверхность, напротив, увеличивает интенсивность цвета.

**Связующее вещество** — полимер, парафин или жидкость, используемые для «связывания» или удержания колорантов и добавок в целях получения окрашивающей рецептуры.

**Колорант** — пигмент, краситель или иное химическое соединение, придающее полимеру окраску (в том числе, белую и черную), либо специальный эффект. К специальным эффектам относят металлический или перламутровый блеск, крапчатый эффект, имитацию камня или мрамора, фосфоресцирующее или флуоресцентное свечение, термохромный и фотохромный эффекты.

**Окрашивающая система** — смесь колорантов, добавок и (или) полимеров, которая при добавлении к полимеру вводит и распределяет колоранты и аддитивы в объеме полимера.

**Концентрат для окрашивания** — окрашивающая система, в которой связаны колоранты и добавки. Концентраты выпускаются в виде гранул, крупнозернистого порошка, таблеток, жидкостей и паст.

**Метамерия** — явление, возникающее, когда два окрашенных изделия выглядят одинаково при одном источнике освещения и по-разному при другом источнике освещения. Под источниками освещения обычно понимают дневной солнечный свет, свет ламп накаливания и белый холодный свет люминесцентных ламп.

**Переработка полимеров** — получение готового полимерного изделия методами экструзии, инъекционного, ротационного, выдувного или компрессионного литья.

## 17.1. Окрашиваемые полимеры

При разработке рецептуры для окрашивания первым делом возникает вопрос: какой полимер будет окрашен? Обычно окрашивают следующие полимеры: полистирол; полиэтилен; полипропилен; сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС); поливинилхлорид; акриловые полимеры; поликарбонат; ацетали и т. д. Все они имеют естественный цвет, присущий только им, и различную степень прозрачности даже в пределах одного семейства. Рассмотрим, например, АБС, внешний вид которого меняется от прозрачного до мутновато-желтого в зависимости от марки полимера и производителя. Более яркая и чистая окраска полимерного изделия может быть достигнута с использованием прозрачных марок полимера, а мутновато-желтые марки требуют большего количества колоранта для «закрашивания» естественного цвета. Описанные выше различия являются определяющими для выбора колоранта и его концентрации.

Перед окрашиванием необходимо установить производителя и марку полимера. Операторы перерабатывающих машин хорошо разбираются в технических устройствах, но плохо знакомы с колорантами и их совместимостью с полимерами. Последнее является задачей специалиста по окрашиванию. Обычно очень полезным бывает прямой контакт с производителем полимера для выяснения совместимости полимера с колорантами, особенно в случае экзотических полимеров. Как правило, производители полимеров имеют опыт в этом деле и могут помочь в выборе колоранта или предостеречь от выбора проблематичного колоранта или добавок.

Необходима также информация о таких физических характеристиках полимера, как температура плавления и индекс течения в целях совместимости окрашивающей рецептуры с полимером без ухудшения его физических свойств.

Следует также выяснить, содержит ли полимер, который будет окрашен, какие-либо наполнители, поскольку последние оказывают определенное влияние на окрашиваемость и состояние поверхности полимеров, а также могут выступать в качестве слабо окрашивающих пигментов. Среди наполнителей полимеров наиболее распространены тальк, карбонат кальция, слюда, стеклянные волокна и шарики,

графит, каучук, гидроксид алюминия и триоксид сурьмы. Помимо выявления типа наполнителя, необходима информация о его концентрации. Некоторые окрашивающие составы придают совершенно разные цвета наполненным и ненаполненным полимерам. Например, при использовании одной и той же окрашивающей рецептуры окраска чистого полипропилена отличается от окраски полипропилена, наполненного карбонатом кальция, тальком, стеклом или слюдой, а повышение концентрации талька с 30 до 40% также изменит цвет окрашенного наполненного полимера. Кроме того, цвет окрашенного наполненного полимера зависит от производителя как полимера, так и наполнителя.

Некоторые полимеры перед переработкой методами литья или экструзии требуют подсушки. При этом иногда вместе с полимером подсушивают также таблетированные концентраты для окрашивания. Хотя температура подсушки обычно достаточно низка, длительность сушки может достигать нескольких часов. Эта операция может вызвать потемнение полимера и повредить окрашивающий концентрат, особенно если последний содержит низко термостойкие колоранты.

## **17.2. Выбор колорантов в зависимости от области использования окрашенных полимеров**

При разработке окрашивающей рецептуры большое значение имеет область использования окрашенного полимерного изделия. В зависимости от области использования выбирают те или иные колоранты и добавки.

- В автомобилестроении используют колоранты с очень высоким уровнем светостойкости.
- В электротехнике используют колоранты, обладающие либо проводящими, либо изолирующими свойствами.
- При производстве тонкостенных изделий, а также раздувных или экструдированных пленок используют пигменты с частицами предельно малого размера, не вызывающие появление прожилок.
- При окрашивании волокон используют хорошо диспергируемые колоранты с частицами малого размера.
- При производстве изделий медицинского назначения используют колоранты, прозрачные для рентгеновских лучей.

Таким образом, знание функционального назначения окрашенного полимера помогает выбрать оптимальную окрашивающую рецептуру и подобрать колоранты и добавки, удовлетворяющие конкретным требованиям.

Также необходима информация о среде, в которой будет эксплуатироваться окрашенное полимерное изделие. Если окрашенный поливинилхлорид будет использоваться в качестве материала для изготовления сайдинга, необходимо вводить в окрашивающую рецептуру свето- и атмосферостойкие колоранты. Если полимер будет использоваться для отделки плавательного бассейна, необходимо вводить хе-мостойкие колоранты. Если полимер будет использоваться для изготовления изде-

лий, содержащихся под капотом автомобиля, необходимо использовать колоранты, обладающие долговременной термостойкостью.

Использование колорантов для окрашивания изделий, контактирующих с пищей, игрушек, косметики, фармацевтического и медицинского назначения регулируется государственными законами. Составитель окрашивающих композиций должен быть знаком с этими законами и подбирать колоранты в соответствии с их положениями. Следует помнить также о государственных законах, регулирующих содержание тяжелых металлов в колорантах, предназначенных для окрашивания полимерных упаковочных материалов.

Иногда для улучшения внешнего вида или повышения долговечности окрашивающих систем в них вводят добавки: светостабилизаторы, термостабилизаторы, антиоксиданты, антистатики, лубриканты, фунгициды, антимикробные агенты. Эти добавки также могут влиять на оттенок и функционирование окрашивающих систем.

### **17.3. Влияние способа переработки полимеров на выбор колоранта**

Выбор процесса переработки полимера может казаться очевидным делом. Однако окрашивающие составы, предназначенные для переработки полимеров методом литья, могут оказаться непригодными для пен, получаемых методом инъекционного литья. Окрашивающие составы, предназначенные для инъекционного литья, могут содержать слишком большое количество лубрикантов или диспергирующего агента при использовании их для получения полимеров методом раздувного формования. Окрашивающие рецептуры для раздувного литья могут содержать колоранты с высокой термостойкостью вследствие продолжительного пребывания расплавленного полимера в литьевой форме по сравнению с полиэтиленом, перерабатываемым методом инъекционного литья. При производстве экструдированных или раздувных пленок требуется повышенное содержание колорантов для снижения прозрачности по сравнению с тем же полимером, перерабатываемым методом инъекционного литья или толстостенного экструдированного профиля. Мы привели здесь лишь несколько примеров, показывающих влияние процесса переработки на выбор колорантов для одного и того же полимера.

### **17.4. Влияние условий переработки на выбор колоранта**

Составители окрашивающих рецептур должны иметь полную информацию об условиях переработки полимеров, содержащих колоранты. Особенно важными параметрами являются продолжительность и температура переработки. Обогреваемые литники, использующиеся в современных литьевых машинах, повышают температуру расплава полимера и положительность его пребывания при высокой температуре. Напомним, что термостойкость как колорантов, так и добавок, существенно зависит от температуры и времени. Может быть составлена прекрасная окрашивающая

композиция, но если ее составитель не принял во внимание температурный и временной режимы переработки — его усилия будут напрасными.

Другим параметром переработки, влияющим на полимер и окрашивающую композицию, является напряжение сдвига или отношение длины шнека к его диаметру. Слишком малый диаметр литника или слишком высокое давление приводят к большим сдвиговым напряжениям, оказывающим такое же негативное влияние, как и высокие температуры. Окрашивающие композиции, не обладающие высокой термостойкостью, могут потемнеть или приобрести иной оттенок, а в изделии могут появиться полосы.

Составители окрашивающих рецептур должны выяснить, будет ли подвергаться готовое полимерное изделие последующему декорированию или маркировке. Некоторые пигменты обеспечивают возможность лазерной маркировки. Избыток лубрикантов или диспергаторов может повлиять на возможность лазерной маркировки. Неправильно подобранные колоранты могут мигрировать на поверхность изделия, затрудняя декорирование или маркировку.

## 17.5. Эталон цвета

Составители окрашивающих композиций должны иметь эталон цвета, имеющий ту же форму, размеры и изготовленный из того же материала, что и окрашиваемое изделие. Изготовление цветового эталона является одним из важнейших аспектов правильного подбора цвета. Очень важно, чтобы эталон был одобрен заказчиком.

Начнем с неудачного примера использования эталона. Необходимо изготовить изделие определенного цвета и определенной стоимости. Заказчик находит какой-то предмет в мусорной корзине, поднимает его и говорит: «Вот тот цвет, который мне нужен». Вы спрашиваете заказчика о назначении изделия, полимере, процессе и условиях переработки. Затем вы изготавливаете цветовой эталон, разрабатываете технологические условия, подбираете наиболее экономичные колоранты и добавки. Через две недели вы возвращаетесь в офис заказчика для одобрения цвета изделия. Заказчик опять достает из мусорной корзины тот же предмет, кладет его рядом с вашим эталоном и оказывается, что цвет вашего эталона не соответствует ему. Что же произошло? Как избежать напрасной потери времени, сил и средств?

Разумеется, вы поступили правильно, создав эталон цвета. Проблема в том, что вы использовали один цветовой эталон, а заказчик — совершенно другой. Цветовые отклонения в разных партиях концентрата для окрашивания, изменения технологических параметров процесса со времени изготовления первого эталона привело к существенному изменению цвета.

В этой ситуации возможны два пути решения проблемы. Один из них — доставить заказчику первый цветовой образец и получить одобрение цвета. Затем одобренный цветовой образец может быть использован в качестве эталона. Разумеется, с эталоном нужно обращаться крайне осторожно при его транспортировке. Его следует оберегать от света и механических повреждений.

Другой путь состоит в разрезании оригинального цветового эталона на две части, одна из которых оставляется заказчику. Как специалист по окрашиванию, так и за-

казчик должны подписать и поставить дату на каждой из половин эталона. Та половина, которая осталась у специалиста по окрашиванию, передается в лабораторию для составления окрашивающей композиции.

Во многих областях промышленности используют накраски — стандартные окрашенные пластины. Автомобильные компании регулярно создают набор накрасок и сертифицируют каждую из них. В машиностроении, электротехнической, электронной и других отраслях также разработаны подобные программы изготовления накрасок. Эти программы гарантируют, что цветовые стандарты, разработанные производителями изделий, и стандарты заказчиков совпадают. Некоторые компании, такие как *Panton Inc.* и *Munsell Color Services*, выпускают цветовые стандарты и цветовые каталоги, которые широко используются при переработке полимеров. Федеральные ведомства США также разработали ряд стандартов, перечисленных в федеральном каталоге № 595.

Иногда специалиста по окрашиванию могут попросить подобрать цвет в соответствии с набором коэффициентов отражения или координат  $L, A, B$ , полученных в результате спектрометрических измерений. Другими словами, заказчики просят подобрать цвет, которого они никогда не видели. В то время как методика инструментальных измерений за последние годы существенно улучшилась, между различными спектрофотометрами все еще имеются значительные расхождения. Приборы значительно облегчают качество цветового контроля и количественного определения различий в цвете. Однако их использование сводит значимость цветовых эталонов к набору чисел, которые отправляются затем специалисту по окрашиванию. Использование таких оцифрованных эталонов не всегда приводит к успешным результатам. Все же натуральные цветовые стандарты, которые можно рассматривать под различными углами освещения, предпочтительнее.

## 17.6. Критерии одобрения выбранного цвета

Главная задача составителя окрашивающей композиции заключается в разработке окрашивающей системы, которая удовлетворяет запросам потребителя. Однако далеко не всегда удается достигнуть полной идентичности цвета. В таких случаях составитель должен попытаться определить, какой из критериев — качество (как можно близкий подбор цвета) или стоимость — является для заказчика приоритетным.

Попробуем разобраться с первым критерием — качеством. Составитель композиции должен выяснить у заказчика: является ли цвет, максимально близко подобранный к требуемому, главным фактором подбора цвета. Поскольку составителю приходится выбирать из сотни цветов, требуемого цвета можно достичь различными комбинациями. Может быть, отсутствие метамерии является для заказчика наиболее важным показателем качества подбора цвета? Если полного отсутствия метамерии достичь невозможно, в каких случаях метамерия все же допустима? Какой источник освещения предпочтителен для заказчика при попытке избежать метамерии?

В некоторых случаях основным критерием подбора цвета является стоимость. Если цвет является лишь идентификационным атрибутом изделия, заказчик может

поинтересоваться: какой цвет наиболее близок к эталонному при минимальной стоимости окрашивающей композиции? Примерами такого утилитарного использования цвета может быть полимерное покрытие кабеля или электрического провода, амортизирующий материал в двигателе автомобиля, поддоны, подносы, упаковочные контейнеры и т. д.

## 17.7. Введение окрашивающей композиции в полимер

Известно два основных способа введения окрашивающих композиций в полимер, каждый из которых диктует свой выбор добавок и связующих веществ.

В одном случае смешение окрашивающей композиции с полимером происходит в маломощном смесителе в центральной части цеха, а затем полученная смесь доставляется пневматически или в контейнерах к литейной машине или экструдеру.

В другом случае загрузчик заправляет окрашивающую композицию в расплав полимера непосредственно через дозирующее отверстие литейной машины или экструдера. Дозировка окрашивающей композиции может происходить по объему или по весу. При объемном дозировании объемная плотность окрашивающей системы должна контролироваться от партии к партии. Это необходимо для поддержки постоянного содержания колоранта в расплаве полимера.

Большое значение имеет также установление заказчиком желаемого разбавления, т. е. отношение веса (или объема) окрашивающей системы к полимеру, например, 25:1, 50:1, 100:1 и т. д. Первая цифра отношения выражает количество неокрашенного полимера, а вторая — количество колоранта. Разбавление также выражается в промилле. Например, 1 промилле означает одну часть окрашивающей системы на сто частей неокрашенного полимера.

## 17.8. Выпускные формы окрашивающих композиций

Окрашивающие композиции могут производиться в различных формах, и было бы неплохо обсудить с заказчиком форму и способ введения окрашивающих композиций в расплав полимера. Форма, в которой используется та или иная окрашивающая композиция, зависит от выбора колоранта, добавок и полимерной матрицы. Окрашивающие композиции доступны в следующих формах:

**Сухие смеси** — смесь пигментов и (или) красителей с добавками в виде сухого порошка.

**Порошковая маточная смесь** — смесь пигмента и (или) колорантов с добавками, введенная в парафин или полимерную матрицу, которая затем измельчается или гранулируется.

**Таблетированный концентрат для окрашивания** — смесь пигментов и (или) красителей с добавками, введенная в парафин или полимерную матрицу, которая путем прессования или экструзии превращается в таблетки цилиндрической формы.

**Жидкие или пастообразные концентраты для окрашивания** — смесь пигментов и (или) красителей с добавками, введенная в жидкую полимерную матрицу, которая используется в виде жидкости или вязкой пасты.

**Предварительно окрашенные компоненты** — полимеры, содержащие колорант и добавки в виде таблеток или сухого порошка, готовые к непосредственному введению в литьевую машину или экструдер.

На рис. 17.1 приведена форма запроса на подбор цвета окрашиваемого полимера, которая учитывает ранее рассмотренные положения.

## 17.9. Выбор колоранта

Выбор колоранта является наиболее трудным этапом подбора цвета. Известны сотни пигментов и колорантов, и опытный специалист по окрашиванию должен быть знаком с ними в той или иной мере. Полезными могут оказаться базы данных по колорантам, добавкам и полимерным матрицам. Однако наилучшим источником технической информации является информация непосредственно от производителей. Они представляют информационные листы своих полимерных лабораторий. На основе собранной информации специалист по окрашиванию должен выбрать колоранты и добавки, которые совместимы с полимером, отвечают эксплуатационным требованиям, обеспечивают процесс переработки, не разрушают в процессе переработки, соответствуют цвету эталона и одобрены к использованию.

## 17.10. Подбор цвета, идентичного эталонному

Начальным этапом процесса подбора цвета является смешение различных колорантов и добавок. Отобранные для смешения колоранты и добавки должны соответствовать цветовому эталону (не проявлять метамерии), соответствовать насыщенности цвета, соответствовать светлоте цвета, соответствовать требуемому уровню прозрачности (непрозрачности). Специалист по окрашиванию должен рассмотреть и принять во внимание влияние отобранных добавок на цвет окрашивающей композиции и оценить ее стоимость.

## 17.11. Методика смешивания компонентов окрашивающей композиции

Специалист по окрашиванию должен уметь выполнять следующие действия.

- смешивать выбранные колоранты с добавками для получения сухой смеси;
- смешивать выбранные колоранты с соответствующими добавками и полимерной матрицей для получения маточной смеси или таблетированного концентрата;



Код заказчика	Поставщик	Запрос произвел	Дата
Заказчик		Отправить	
Телефон	Адрес		
Области использования		Новая область использования	Повторная композиция
Композиция № _____			
Цвет _____			
Добавки _____			
Форма использования окрашивающей композиции: Таблетированный концентрат _____ Порошок _____ Предварительно окрашенные компоненты _____ Жидкий концентрат _____		Полимер _____  Наличие полимерной матрицы: _____ да/нет	Способ переработки Экструзия [ ] Другое [ ] Выдувное формование [ ] Центробежное формование [ ] Литье под давлением [ ]
Прозрачность _____ Непрозрачный [ ] Полупрозрачный [ ] Прозрачный [ ]	Толщина стенок _____ мм	Эксплуатация _____ В помещениях _____ На открытом воздухе _____	Термостойкость высокая (>500 °F) [ ] умеренная (400–475 °F) [ ] низкая (380–400 °F) [ ]
Допустимое отклонения цвета _____		Источники освещения солнечный свет лампы УФ-облучение накаливания	
Специальные добавки Защита от УФ-излучения [ ] Слипы [ ] Антиоксиданты [ ] Антипирены [ ] Антистатики [ ] Другие [ ]		Специальные требования Управление по надзору за продуктами и лекарствами США [ ] Министерство сельского хозяйства США [ ] Нетоксичность [ ] Игрушки [ ] Хемостойкость [ ]	
Дата окончания подбора цвета _____		Время окончания подбора цвета _____	
Дата начала подбора цвета _____		Время начала подбора цвета _____	
Оператор _____		Время начала подбора цвета _____	

Рис. 17.1. Запрос на подбор цвета

- смешивать выбранные колоранты с соответствующими добавками и жидкой полимерной матрицей для получения жидкого или пастообразного концентрата;
- смешивать колоранты и добавки непосредственно в расплаве полимера для получения предварительно окрашенного соединения.

На рис. 17.2 вся необходимая информация представлена в виде перечня контрольных вопросов.

- ☐ Определить название окрашиваемого полимера
  - ☐ Определить область применения
  - ☐ Определить процесс переработки
  - ☐ Определить параметры процесса переработки
  - ☐ Изготовить цветовой эталон
  - ☐ Определить ключевые критерии окрашивания
  - ☐ Определить способ введения окрашивающей композиции в полимер
  - ☐ Определить форму использования окрашивающей композиции
  - ☐ Выбрать колоранты
  - ☐ Смешать выбранные колоранты для соответствия цветовому эталону
  - ☐ Составить рецептуру окрашивающей композиции

Рис. 17.2. Перечень контрольных вопросов

## 17.12. Заключение

Для успешного подбора цвета необходима обширная информация о свойствах колорантов и полимеров, способах переработки и областях использования окрашенного полимерного изделия. Наиболее трудным делом является выбор колорантов. Подбор цвета — более простая задача.

# Глава 18. Компаундирование окрашивающих композиций

Скотт Рассел

## 18.1. Введение

Среди технологических инноваций XX века компаундирование (рецептуростроение) полимерных материалов имеет особое значение вследствие своей гибкости и многообразия. Известны тысячи комбинаций материалов, полученных путем компаундирования и использующихся в миллиардах практических приложениях. В данной главе под компаундированием будем понимать смешение и взаимодействие расплавов полимеров с различными добавками (аддитивами) для создания материалов, обладающих ценными свойствами.

Свойства компаундированных полимеров очень сильно отличаются в зависимости от областей использования. Хотя целью главы является описание компаундирования термопластичных материалов, многие принципы и закономерности, обнаруженные для них, оказываются применимыми и к термореактивным полимерам. В главе будут обсуждаться методы компаундирования, роль и значение добавок, а также способы введения окрашивающих композиций в полимеры.

Оптимальное смешение и оптимальное компаундирование полимеров и добавок являются важнейшими операциями при производстве полимеров. Хотя усиливающие полимер добавки улучшают такие физические показатели, как жесткость, ударная прочность, термостойкость и твердость, другие характеристики, такие как защита от УФ-излучения, антистатические, трибологические свойства, также имеют большое значение при эксплуатации полимеров. Для успешного функционирования полимера в заданных условиях, при компаундировании должен быть соблюден баланс свойств, достигаемый формулированием требований заказчика, которые собираются в единую синергетическую формулу. Обычно состав композиции для компаундирования содержит 4–10 ингредиентов, смешан-

ных соответствующим образом для достижения успешного функционирования готового изделия.

Полимерная основа смешиваемых компонентов определяет многие физические свойства компаундов. Не менее 50-ти полимеров различных марок и сотни добавок дают возможность модифицировать набор ключевых свойств полимерного изделия. Как полимеры, так и добавки выпускаются в различных формах (например, таблетки, порошки, жидкости) и имеют широкий диапазон температур плавления и термических свойств. Такое разнообразие материалов и их свойств является причиной разнообразия процессов компаундирования.

## 18.2. Основы компаундирования

Все процессы компаундирования классифицируются в соответствии с базовыми научными законами и параметрами:

- *дисперсионное смешение*, то есть дробление агломератов до уровня порошков;
- *дистрибутивное смешение*, то есть достижение высокой степени однородности в полимерной матрице;
- *термическое регулирование*, то есть установление устойчивого температурно-временного профиля при течении системы, состоящей из полимера и добавок.

Иногда для достижения высокого качества продукции достаточно лишь низко- или высокоинтенсивного смешения. Таким образом, например, получают смесь поливинилхлорида (ПВХ) для экструдирования крупнотоннажных изделий. Однако гораздо более часто необходимо компаундирование для достижения требуемых физических свойств готового изделия. В промышленности используют пять основных процессов компаундирования: одношнековая экструзия (ОШЭ), двухшнековая экструзия (ДШЭ), смесители непрерывного действия, смесители периодического действия и резиносмесители. В табл. 18.1 представлены ключевые характеристики каждого из перечисленных процессов.

Каждый процесс, происходящий при компаундировании, так или иначе связан с тремя основными процессами: дисперсионное смешение, дистрибутивное смешение и термическое регулирование. Очень часто эти процессы происходят одновременно, однако имеются композиции, при компаундировании которых протекает лишь один из перечисленных процессов.

Четвертый ключевой параметр — стоимость, которая включает стоимость оборудования, стоимость процесса и стоимость чистки оборудования. Например, ОШЭ характеризуется плохим дисперсионным смешением, но хорошим дистрибутивным смешением и сравнительно низкой стоимостью оборудования. С другой стороны, ДШЭ предлагает широкий и гибкий подход к возможностям как дисперсионного, так и дистрибутивного смешения, однако характеризуется высокой стоимостью оборудования. Смесители непрерывного действия обеспечивают отличное сдвиговое смешение, но ограничены в возможностях переработки высокотемпературных полимеров.

Таблица 18.1. Сравнение процессов компаундирования

Способ компаундирования	Загрузка	Диспер- сионное смешение	Дистри- бутивное смешение	Верхний температурный режим смешения	
Одношнековая экструзия	Избыточная (свободная)	Плохое	Хорошее	600–650 °F	315–345 °C
Двухшнековая экструзия	Недостаточ- ная	Отличное	Отличное	600–650 °F	315–345 °C
Смеситель периодического действия	—	Отличное	Отличное	450–500 °F	230–260 °C
Смеситель непрерывного действия	Недостаточ- ная	Отличное	Отличное	450–525 °F	230–275 °C
Резиносмеситель	Недостаточ- ная	Хорошее	Отличное	475–525 °F (масляный обогрев) 600–650 °F (электриче- ский обогрев)	245–275 °C (масляный обогрев) 315–345 °C (электриче- ский обогрев)

Все пять перечисленных выше процессов компаундирования имеют следующие стадии: доставка материала, предварительное смешение и (или) предварительная сушка, плавление, смешение, дегазация, получение конечной (выпускной) формы (обычно таблетирование) и упаковка. Выбор оптимального компаундирования зависит от состава компонентов, требований, предъявляемых к готовому изделию, и его стоимости. Для некоторых композиций требуется химически активное компаундирование.

### 18.3. Влияние добавок и других компонентов на компаундирование

Набор исходных компонентов определяет параметры смешения и термического режима компаундирования. Например, использование ПВХ в качестве базового полимера означает, что процесс компаундирования должен происходить при возможно низкой температуре для предотвращения возможного разложения полимера — дегидрогалогенирования. Таким образом, выбор ПВХ в качестве базового полимера снижает возможности вариации параметров компаундирования, определяя режимы, соответствующие малым временам пребывания (короткие машины) и низким температурам переработки, характерным для этого полимера.

Напротив, для высокотемпературных полимерных системы, таких как полиэфирсульфон (ПЭС) или полифениленсульфид (ПФС), необходимо высокотемпературное перерабатывающее оборудование, обеспечивающее достаточно высокий нагрев для контроля вязкого течения и других реологических характеристик при переработке. Высокотемпературные полимеры часто используются в сравнительно простых композициях. В табл. 18.2 приведены типичные температуры переработки для широкого круга полимеров.

**Таблица 18.2. Температурные границы переработки некоторых термопластичных полимеров**

Полимер	°F	°C
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	400–500	205–260
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	350–425	175–220
Полипропилен (ПП)	400–500	205–260
Поливинилхлорид (ПВХ)	350–390	175–200
Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС)	390–500	200–260
Полиоксиметилен (ПОМ)	375–425	190–220
Полибутадиентерефталат (ПБТФ)	450–500	230–260
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	495–570	255–300
Полиамид 6 (ПА 6)	480–580	250–305
Полиамид 6,6 (ПА 6,6)	510–600	265–315
Поликарбонат (ПК)	530–640	275–340

Термопластичные полимеры обычно поставляются либо в виде порошков, либо в гранулированном виде, в то время как добавки поставляются в различных формах: от жидких до твердых. Термостойкость и выпускная форма добавки помогают определить способы сушки, загрузки, плавления и смешения при компаундировании. В табл. 18.3 представлены типичные добавки, используемые при компаундировании полимерных композиций.

**Таблица 18.3. Основные виды добавок для полимеров**

Добавки	Производство в 2000 г. ( $\times 10^6$ )	
	Кг	Фунт
Наполнители	3795	8366
Пластикаторы	929	2050
Усилители	727	1600
Колоранты	302	665

Окончание табл. 18.3.

Добавки	Производство в 2000 г. ( $\times 10^6$ )	
	Кг	Фунт
Добавки, повышающие ударную прочность	91	200
Лубрикаторы	68	150
Термостабилизаторы	46	100
УФ-стабилизаторы	8	17
Антиоксиданты	27	60
Органические пероксиды	32	70
Вспениватели	8	17
Антимикробные добавки	8	17
Антистатические добавки	8	17
Антипирены	439	968
Другие	78	172

Различные выпускные формы, температуры плавления и термостойкость добавок требуют не только широкого диапазона процесса компаундирования, но также новых технических решений при конструировании загрузочных устройств и других приспособлений, необходимых при компаундировании. Многие лубриканты, особенно широко используемые, способствуют скольжению шнека на начальной стадии компаундирования, снижая сдвиговые деформации, необходимые для качественного смешения. В этом случае при заданных параметрах компаундирования необходимо поддержание приемлемых скоростей сдвига для обеспечения необходимого уровня дисперсионного и дистрибутивного смешения.

## 18.4. Окраска полимеров

Визуально наиболее очевидный промах при составлении композиций и компаундировании полимеров проявляется в готовом изделии в виде дефектов окраски. Хотя поверхность такого изделия может быть гладкой и блестящей, дефект окраски прямо укажет на промах в компаундировании. В следующем параграфе будет обсуждаться процесс введения колоранта при компаундировании полимеров.

## 18.5. Компаундирование с использованием колорантов

Рассмотренные выше процессы создания композиций и компаундирования полимеров остаются справедливыми и при использовании колорантов в качестве добавок. Подобно другим добавкам, колоранты выпускаются в различных формах и различаются по размеру частиц, имеют широкий диапазон температур плавления

и термостойкости. Однако средняя стоимость колорантов значительно превышает стоимость других добавок, что требует более внимательного к ним отношения при составлении полимерных композиций.

Известно, что колоранты подразделяются на пигменты и красители. Пигменты, в отличие от колорантов, нерастворимы в полимерной матрице. Колоранты могут существенно влиять на физические свойства полимерной матрицы, в том числе и на ее кислотность. Будучи химическими соединениями, колоранты могут выступать в качестве синергетических добавок в процессе компаундирования. Например, компоненты полимерной смеси подбираются таким образом, чтобы химические взаимодействия между ними стабилизировали полимер при термических воздействиях в процессе переработки. Введение в состав некоторых колорантов может повлиять на ход этих реакций. Более того, колоранты могут повлиять на термо- и УФ-стойкость смеси. Механические свойства, особенно ударная прочность, могут также измениться при введении некоторых колорантов. В частности, известно, что введение диоксида титана может существенно влиять на ударную прочность полимера. При переработке полимера при высокой температуре следует использовать колорант, устойчивый к воздействию температур, превышающих 315 °С.

В качестве пигментов могут выступать как неорганические, так и органические химические соединения. Примерами неорганических пигментов являются ультрамарин, диоксид титана, оксиды железа, оксиды хрома, а примерами органических пигментов — фталоцианины, азо-пигменты, полициклические пигменты и технический углерод<sup>1</sup>. Пигменты, как отмечалось выше, нерастворимы в полимерной матрице; поэтому любые агломераты пигментов должны быть раздроблены до минимальных возможных размеров частиц (дисперсионное смешение) для оптимизации окрашивающего эффекта, снижения содержания колоранта и, следовательно, стоимости, и минимизации негативного влияния на другие свойства полимерной смеси. Выбор «правильных» пигментных систем и максимальная эффективность их диспергирования (в том числе дистрибутивного) являются важнейшими техническими параметрами, определяющими успех компаундирования. Неорганические пигменты обладают теми же характеристиками, что и усиливающие наполнители, имеющие частицы малого размера (например, карбонат кальция, тальк, сульфат бария, слюда).

При использовании пигментов, имеющих достаточную термостойкость, дисперсионное и дистрибутивное смешение являются основными процессами при компаундировании. Если же размер частиц пигментов при компаундировании не уменьшается, цвет пигмента не будет реализовываться в полной мере, и в этом случае необходима замена более эффективным пигментом. При этом, вероятно, повысится стоимость готового изделия и, возможно, ухудшатся его свойства. Например, неорганические фиолетовые пигменты плохо диспергируются и поэтому требуют существенного количества добавок. Напротив, при использовании люминесцентных пигментов необходимы минимальные сдвиговые напряжения для предотвращения повреждения их сравнительно больших частиц.

---

<sup>1</sup> Технический углерод обычно относят к неорганическим пигментам. — *Примеч. науч. ред.*



Проблемы обращения с тонкоизмельченными неорганическими пигментами создают дополнительные сложности. Поэтому производители пигментов постоянно работают над повышением их характеристик.

Органические пигменты, начиная с 1990-х гг., становятся все более популярными, особенно в связи с тем, что некоторые неорганические пигменты (например, кадмий-содержащие) не разрешено использовать по экологическим соображениям. Обычно неорганические пигменты ограниченно используются для окрашивания непрозрачных материалов. В то же время органические пигменты используются для окрашивания как непрозрачных, так и прозрачных систем. Наиболее серьезный недостаток органических пигментов заключается в том, что имеют невысокую термостойкость и плохо диспергируются. Поэтому их предпочтительнее использовать при компаундировании в качестве добавок, а не наполнителей. Составители полимерных композиций должны помнить об этих недостатках при выборе процесса смешения и, по возможности, сводить их к минимуму. За исключением этих особенностей, органические пигменты при компаундировании ведут себя так же, как неорганические пигменты.

Красители относятся к прозрачным материалам и классифицируются в соответствии с цветовым индексом, включающим характеристическое название и порядковый номер. Для окрашивания полимеров обычно необходимо небольшое количество красителей. Поскольку они используются преимущественно для окрашивания прозрачных полимерных материалов, окрашивающая композиция должна быть достаточно простой. В отличие от пигментов, для красителей, смешиваемых с полимерами и добавками, необходим специальный подбор температурных режимов переработки. После этого составитель окрашивающей композиции должен выбрать процесс, соответствующий температурному режиму переработки для обеспечения необходимого качества смешения и контроля для получения готового изделия с заданными свойствами.

Необходимость периодической чистки оборудования в целях предотвращения загрязнения является абсолютно необходимой операцией при компаундировании. Обычно требования к смешению часто бывают достаточно низкими вследствие простоты композиции и низкого содержания красителя. В табл. 18.4 сравниваются три основных типа колорантов.

*Таблица 18.4. Типы колорантов и их сравнительные характеристики*

Тип колоранта	Концентрация в полимере	Растворимость в полимерной матрице	Окрашивающий эффект	Особенности поведения
Неорганические пигменты	Высокая	Нерастворимы	Непрозрачный	Диспергируемость
Органические пигменты	Умеренная	Нерастворимы	Прозрачный и непрозрачный	Диспергируемость, термостойкость, стоимость
Красители	Низкая	Растворимы	Прозрачный	Совместимость, термостойкость

Иногда вместо красителей, органических или неорганических пигментов используют концентраты для окрашивания или маточные смеси. Их преимуществами являются улучшение качества окрашивания, повышение производительности, отсутствие дополнительных проблем и легкость чистки оборудования. Такие концентраты или маточные смеси поставляются на рынок различными производителями. Их использование обеспечивает более простое и экономичное решение проблемы компаундирования.

Единственным недостатком маточных смесей является невозможность достижения полного соответствия окраски изделия цветовому стандарту. Тем не менее этот недостаток может быть преодолен использованием нескольких концентратов, каждый из которых содержит по одному пигменту.

Хотя маточные смеси относительно дороги вследствие высокой стоимости исходных компонентов, их преимуществом является высокое качество окраски, высокая производительность, легкость чистки оборудования и т. д.

Производители полимеров имеют возможность выбора нескольких методов для смешения пигментов, красителей или маточных смесей с полимером. Выбор метода определяется качеством окрашивания и условиями эксплуатации готового изделия.

Первый способ заключается в добавлении колоранта с использованием концентрата или маточной смеси на стадии переработки (литье или экструзия). В этом процессе исходный полимер и концентрированная маточная смесь (жидкая или твердая) в необходимых пропорциях смешиваются под давлением. При этом необходимо следить за качеством предварительного смешения компонентов, качеством смешения и диспергированием, обеспечивающими высокое качество окрашивания.

Второй способ окрашивания заключается в смешении базового полимера с окрашивающим концентратом перед поставкой окрашивающей композиции производителю полимеров. В этом способе следует соблюдать осторожность, чтобы не допустить разделения смеси на две фазы. Эффективность такого способа окрашивания очень высока.

Третий способ окрашивания заключается в использовании предварительно окрашенных компонентов, то есть пигменты и добавки должны быть предварительно компаундированы в расплаве базового полимера, при охлаждении которого образуется однородный однокомпонентный продукт. Предварительное окрашивание обеспечивает производителя полимерных изделий заготовкой, которая уже имеет требуемую окраску, что достигается использованием окрашивающих добавок в процессе смешения с расплавом полимера. В данном способе необходимо поддерживать параметры переработки для обеспечения высокого качества окрашенного полимерного изделия. Характеристики рассмотренных выше способов введения колорантов в полимеры приведены в табл. 18.5.

## 18.6. Контроль качества

Окраска является существенным аспектом качества полимерного изделия. Для достижения желаемого цвета должен быть изготовлен цветовой эталон. После

одобрения подобранного цвета необходимо специфицировать цвет и допускаемые отклонения от эталонного цвета.

Как отмечалось в предыдущих главах монографии, за последние годы значительно улучшились инструментальные методы измерения цвета. Используя стандартный световой источник, устанавливают значения допускаемого отклонения в цвете  $\Delta E$  как основной параметр контроля качества. При этом также устанавливают верхний и нижний пределы отклонения параметров  $L$ ,  $a$  и  $b$  колориметрической системы. Для сравнения с цветовым эталоном обычно используют образцы достаточной толщины, полученные путем прессования и литья под давлением. Эти отлитые цветовые образцы могут быть отправлены заказчику для одобрения. Если имеются подозрения, что колоранты могут влиять на физические свойства полимера, следует передать заказчику также результаты определения важнейших свойств, например, ударной прочности. Для подтверждения хорошего диспергирования колоранта используют образцы, полученные путем выдувного формования. Количество тестируемых образцов зависит от требуемого качества изделия и используемых статистических методов. Заказчик часто требует сертификат испытаний для подтверждения качества окрашенного изделия. Все же визуальная оценка опытного специалиста по окрашиванию в сочетании с инструментальными методами считается наилучшим способом оценки качества окрашенного полимерного изделия.

Таблица 18.5. Выпускные формы колорантов и их сравнительные свойства

Выпускная форма колоранта	Удобство в обращении	Удобство хранения	Способность к достижению заданного цвета	Стоимость
Чистый колорант	— (требуется временных затрат)	—	— (требуется временных затрат)	Низкая
Концентрат, содержащий один колорант	+	+	+	Умеренно высокая
Концентрат, содержащий предварительно окрашенные компоненты	++	++	++	Высокая

# Глава 19. Производство сухих концентратов для окрашивания полимеров

Джозеф Кэмерон

## 19.1. Терминология

При производстве сухих концентратов для окрашивания полимеров частицы пигмента сильно сближаются и образуют кластеры первичных частиц, называемые агломератами. Чтобы полностью реализовать окрашивающую способность пигмента, эти агломераты должны быть раздроблены до уровня индивидуальных частиц, равномерно распределенных в окрашиваемом материале. Термин *дисперсия частиц* определяет, насколько полно произошло дробление частиц, а термин *распределение частиц* определяет, насколько равномерно в объеме материала размещены эти раздробленные частицы.

Термины *реализация цвета* или *цветоотдача* используются для описания степени распределения частиц концентрата в готовом изделии. Концентрат со слабой цветоотдачей дает слабую окраску или вызывает появление цветowych прожилок.

*Переработка полимеров* — способы, использующиеся для превращения полимерного сырья в готовое изделие. Под этим термином понимают литье под давлением, экструзию, ротационное литье и другие.

*Сухое окрашивание* используется для описания окрашивания полимерного изделия на стадии переработки (например, литье под давлением) с использованием концентратов. Этот же термин используется для описания компаундирования с использованием сухих пигментов, а не концентратов.

*Деламинация* — явление расслоения двух совместно расплавленных несовместимых полимерных матриц после охлаждения отлитого изделия. Это явление может проявиться в виде пузырьков на поверхности изделия, при соскабливании которых обнаруживается слоистость материала.

*Гранулированная смесь* обозначает способ смешивания концентрата и гранул полимера до загрузки в перерабатывающее оборудование.

*Предварительно окрашенный полимер* — полимерный материал, содержащий хорошо диспергированный колорант, и готовый для процесса переработки в изделие.

*Монопигментная дисперсия* — концентрат, имеющий только один колорант в качестве окрашивающего компонента.

Термин *разбавление* в области переработки полимеров используют в различных аспектах. Для окрашивающих концентратов этот термин обозначает отношение количества концентрата к количеству полимера, при котором реализуется соответствующая окраска изделия. При компаундировании с участием колорантов этот термин используется для описания разбавленного пигмента в противоположность исходному сухому колоранту; иногда его называют также «разжиженным пигментом». Термин «разбавление» в этом смысле используется для обозначения интенсивности окраски, предполагающей точное дозирование пигмента. Еще одно использование этого термина относится к отношению длины шнека к его диаметру в экструзионных и литьевых машинах.

Термины *смешение* и *компаундирование* используют как синонимы для описания физического взаимодействия ряда различных ингредиентов при образовании единого материала<sup>1</sup>.

## 19.2. Типы и выпускные формы окрашивающих концентратов

Известны различные типы окрашивающих концентратов (называемых также маточными смесями): жидкие, пастообразные, капсулированные, универсальные и так называемые сублимированные смеси с полимером. Каждый из них имеет как сильные, так и слабые стороны, которые следует принимать во внимание при выборе концентрата для окрашивания полимера. В данной главе будет сделана попытка выявить некоторые из этих отличий. Поскольку, жидкие и пастообразные концентраты имеют определенную специфику в приготовлении и использовании, эти концентраты будут предметом рассмотрения в других главах монографии.

Концентраты для окрашивания выпускаются в различных формах:

1. *Жидкие концентраты* сильно напоминают латексные краски, однако их консистенция может варьировать от жидкой до консистенции тиксотропных гелей и паст. Главное достоинство жидких выпускных форм — высокая эффективность распределения частиц колоранта.

2. *Смеси колорантов с полимером* представляют собой сухие порошкообразные смеси пигментов, тонко измельченных добавок и базового полимера, которые смешиваются с гранулами или порошками полимеров либо до загрузки в перерабатывающее оборудование, либо в процессе переработки. Для создания полимерных смесей не требуется специальное оборудование: обычные высоко- или низкоскоростные смесители являются вполне подходящими устройствами.

<sup>1</sup> Термин «компаундирование» предполагает возможность не только физического, но и химического взаимодействия компонентов. — *Примеч. перев.*

3. *Сублимированные концентраты* называются так потому, что первым материалом, полученным по этой технологии, был растворимый (сублимированный) кофе. Это пигмент, диспергированный с парафиновой добавкой, который затем перетирается на терке (как сыр) или отслаивается в виде чешуек или гранул неправильной формы, а затем вводится в полимер в процессе переработки.

4. *Универсальные концентраты* — термин, использующийся скорее для описания базового полимера (полимерного носителя), чем для описания выпускной формы концентрата. Универсальные концентраты представляют собой матричные полимерные системы, совместимые с различными полимерами. Иногда универсальные концентраты содержат в качестве связующих парафины с низкими температурами плавления или твердые стабилизаторы. Универсальные концентраты выпускаются в гранулированном виде. Другими универсальными концентратами являются смеси полистирола с эфирами канифоли, выступающими в роли совместителей.

5. *Концентраты на основе полимера* представляют собой колоранты, диспергированные в том же самом полимере, который затем будет окрашен. Эти концентраты почти всегда выпускаются в виде гранул. Впрочем, при возникновении проблем с цветоотдачей могут быть использованы концентраты в порошкообразной форме. В этом случае используют *монопигментный концентрат*, который предварительно компаундируют, прежде чем вводить в перерабатывающее оборудование. Другое использование данной технологии — ротационное литье, где полимерный компонент, так же как и колорант, дробится до уровня тонко измельченного порошка, смешивается, и отливается в обогреваемую форму, в результате чего получается полое предварительно окрашенное изделие. Причина, по которой исходные компоненты должны быть сильно измельчены, заключается в том, что в процессе ротационного литья практически не происходит течения материала, обеспечивающего равномерное распределение колоранта в полимере. При измельчении ингредиентов до уровня порошка колорант распределяется по всему объему полимера еще до плавления, обеспечивая, таким образом, более однородное распределение колоранта в окрашенном полимерном изделии.

6. *Капсулированные концентраты* представляют собой небольшие гранулы пигмента, который содержит парафиновую добавку или покрыты полимерным материалом. Это покрытие защищает колорант от воздействия окружающей среды и в то же время придает частицам концентрата достаточную хрупкость, обуславливая дробление частиц в процессах смешения или переработки. Примерами материалов, полученных по такой технологии, являются продукты *Holcobatch* и *Holcomax*, выпускаемые, соответственно, компаниями *Holland Suco* и *Holland America*.

### 19.3. Выбор полимерного носителя

Выбор полимерного носителя является более сложной задачей, чем это можно было бы предположить априори, хотя некоторые принципы выбора полимерного носителя кажутся вполне очевидными. Например, в качестве носителя нельзя использовать полимер, несовместимый с полимером, содержащимся в концентрате. Скажем,

полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) несовместим с сополимером акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС). При совместной переработке ПЭНП и АБС в готовом изделии будет наблюдаться расслоение, и изделие будет обладать низкими механическими характеристиками: например, ударной прочностью. Однако небольшие количества ПЭНП оказываются совместимыми с АБС: ПЭНП просто растворяется в матрице АБС без отрицательных последствий. Следует ли в таком случае рекомендовать использование ПЭНП в качестве носителя при его окрашивании концентратом на основе АБС? Определенно — нет. Однако пигменты, взвешиваемые в полиэтиленовых мешках на стадии приготовления окрашивающих концентратов, иногда прорывают их и попадают в маточную смесь на основе АБС. Такое «загрязнение» полимера является допустимым до тех пор, пока количество «загрязнителя» незначительно и «загрязнитель» хорошо распределяется в матрице.

Парафины — другой отличный пример выбора базового полимера. Они могут быть хорошими носителями для окрашивающих концентратов, но в случае использования не по назначению могут вызвать серьезные проблемы в готовом изделии. Например, этилен-бис-стеарамидный парафин (ЭБС) широко используется в качестве носителя. Однако если содержание ЭБС в готовом продукте велико, могут возникнуть проблемы с проскальзыванием шнека экструдера, миграцией пигмента на поверхность изделия, изменением формы изделия, объемным обесцвечиванием, слабой адгезией при трафаретном окрашивании, а также другие проблемы, связанные с внешним декорированием полимерного изделия. ЭБС также реагирует с поликарбонатом (ПК), вызывая разрыв макромолекулярных цепей последнего, что снижает вязкость расплава полимера и приводит к снижению механических характеристик готового изделия.

Парафины и парафиновые добавки типа УФ-стабилизаторов являются хорошими носителями, поскольку имеют низкие температуры плавления и хорошо перерабатываются литьем и экструзией. Они также допускают очень высокую концентрацию пигментов. Однако эти носители не могут быть использованы для создания сухих смесей с полимерами, которые должны загружаться в загрузочный бункер перерабатывающего оборудования в подсушенном виде. Носитель будет плавиться при сушке и может превратиться в один большой комок носителя с полимером.

Для реализации хорошей цветоотдачи концентрат должен плавиться вблизи или ниже температуры конечного компаундирования, а также иметь вязкость, близкую или более низкую по отношению к полимеру, в который она водится. Обычно в предварительно окрашенном полимере концентрация пигмента достаточно низка, поэтому влияние на вязкость полимера ничтожно. При повышении концентрации пигмента и его диспергировании в носителе вязкость системы повышается до тех пор, пока напряжения сдвига и вязкость системы не станут такими большими, что нагрев за счет трения может привести к деструкции полимера при компаундировании. Это явление может произойти потому, что содержание пигмента в полимере столь велико, что полимерных цепей между частицами пигмента оказывается не достаточно для обеспечения скольжения материала. Косвенной мерой площади поверхности пигмента является маслопоглощение; оно может характеризовать степень наполнения полимера пигментом без возникновения проблем с реализаци-



ей цвета. Например, частицы технического углерода имеют площадь поверхности от 20 до 1000 м<sup>2</sup>/г, в то время как для большинства органических пигментов этот показатель лежит в диапазоне от 10 до 100 м<sup>2</sup>/г, а для неорганических пигментов — от 5 до 50 м<sup>2</sup>/г. Для сравнения: фунт фталоцианинового пигмента имеет площадь поверхности 5 акров. Это означает, что полимерный носитель при 50 %-ной концентрации фталоцианинового синего пигмента должен быть распределен по площади 5 акров, чтобы покрыть поверхность всех частиц пигмента. Прикинем, что фунт полимера содержит приблизительно 1 пинту гранул. Представим, каким тонким должен быть слой, чтобы покрыть 5 акров и тогда поймем, почему 30–35 %-ное содержание фталоцианинового пигмента будет его наибольшей реальной концентрацией.

Для предотвращения слишком высокой вязкости некоторых носителей при наполнении пигментом, составители окрашивающих композиций имеют три возможности:

- 1) использовать низкомолекулярные марки полимера, имеющие высокую скорость течения расплава по сравнению с окрашиваемым полимером;
- 2) использовать пластикаторы и другие добавки для улучшения скольжения расплава полимера путем снижения его вязкости;
- 3) удерживать содержание пигмента в концентрате на возможно более низком уровне.

На практике используются все три возможности. Если же низкомолекулярные марки полимера не доступны, полимер обрабатывают добавками для разрыва макромолекулярных цепей, приводящему к большей скорости течения расплава. В случае ПК в качестве носителя концентрата можно использовать вторичный полимерный материал, полученный путем переработки компакт-дисков. Он имеет низкую вязкость, а переработка еще более снижает его молекулярную массу, обеспечивая, таким образом, более высокую скорость течения расплава. К тому же вторичный полимер имеет низкую стоимость и поэтому находит широкое применение при производстве окрашивающих концентратов. Применение пластикаторов также считается высокоэффективным и широко используется при производстве концентратов. Все перечисленные приемы приводят к положительному результату. В то же время они являются причинами всевозможных проблем. Так, снижение молекулярной массы носителя может снизить ударную прочность готового изделия ниже допустимого уровня. Пластикаторы могут мигрировать на поверхность при отливке изделия в форму и вызвать появление поверхностных пятен. Они могут вызвать растворение органических пигментов и их взаимодействие с красителями, приводя к изменению оттенка цвета. Если пластикаторы мигрируют на поверхность концентрата (а они склонны к этому), они могут повлиять на реализацию цвета пигментов путем того, что называют «синдромом арбузных зерен» — если вы сдавите арбузное семечко пальцами по краям, семечко выскользнет из ваших рук. В оборудовании по переработке полимеров происходит нечто подобное. Пластикатор обеспечивает скольжение частиц концентрата по поверхности полимерных гранул вместо того, чтобы дробить их на более мелкие частицы. В результате концентрат плохо распределяется в объеме полимера, и реализуется слабое окрашивание. Однако, вероятно, наибольшей проблемой при использовании пластикаторов является их испарение



и возникновение неприятного запаха при переработке. Пластикаторы могут испаряться в течение всего процесса переработки, вызывая сильную загазованность производственного помещения, что вредно для оператора. Известно, что пластикаторы быстрее растворяются в полимере при повышенных температурах. Если их содержание в концентрате велико, при остывании готового изделия они могут мигрировать на его поверхность. Особенно это становится заметным при окрашивании темными колорантами или при использовании колорантов, мигрирующих одновременно с пластикатором.

Пластикаторы и парафиновые добавки в начале процесса переработки обычно обеспечивают хорошее распределение частиц пигмента в расплаве полимера, однако на стадии отливки в форму они могут вызвать изменение формы изделия вследствие перегрева внутренних областей полимера. Большинство дефектов формы наблюдается при использовании кристаллических или аморфных полимеров, которые рекристаллизуются после плавления. Особенно рекристаллизация заметна в толстостенных изделиях, которые охлаждаются медленнее, чем тонкостенные изделия.

Основное преимущество использования концентратов заключается в том, что они менее загрязнены, чем исходные пигменты и красители.

## 19.4. Оборудование для компаундирования

При изготовлении концентратов для окрашивания доступно все обычно используемое оборудование для смешения как полимеров, так и красок, а именно:

- смесители непрерывного действия;
- смесители периодического действия;
- одношнековые экструдеры (ОШЭ);
- двухшнековые экструдеры (вращающиеся в одном и противоположных направлениях) (ДШЭ);
- резиносмесители;
- конические и барабанные пластикаторы и мельницы (двух- и трехвалковые);
- Z-образные смесители.

Одношнековые экструдеры представляют собой наиболее часто используемые типы смесителя для производства концентратов, к тому же и наиболее дешевый. ОШЭ достаточно гибки в использовании и способны к компаундированию практически всех видов полимеров. ОШЭ с большим отношением длины шнека к диаметру ( $L/D$ ) способны обеспечить дисперсионное смешение при больших скоростях сдвига, необходимое для производства высококачественных концентратов. Для удаления недиспергированного агломерата пигмента из смеси часто используют специальные экранные фильтры. При наличии шестеренчатого насоса, повышающего давление в ОШЭ, можно использовать заслонки, вызывающие извилистое течение расплава, с целью предотвратить чрезмерное дробление частиц пигмента в концентратах, используемых при переработке полимеров методом выдувного формования и при производстве химических волокон.

Смесители периодического действия идеальны для смешения компонентов концентратов вследствие возможности последовательного введения компонентов с низкой объемной плотностью. При производстве концентратов с высоким содержанием колорантов подсушенные ингредиенты часто имеют столь большой объем, что ввести их в смеситель за один раз невозможно. В этой ситуации возникает необходимость повторного смешения в экструдерах, что повышает стоимость производимого продукта. При использовании смесителей периодического действия ингредиенты смеси могут быть загружены за один прием. Однако существенным недостатком смесителей периодического действия является отсутствие противодавления. Для устранения данного недостатка обычно используют специальный нанос для отвода тепла и гранулирования.

Двухшнековые экструдеры (ДШЭ) и смесители непрерывного действия, вероятно, представляют собой наиболее эффективные виды смесителей для производства концентратов. Они практически идеально подходят для полимеров, имеющих низкую вязкость расплава (вызывая так называемое явление «разжижения полимера» при сдвиге), таких как ацетали и нейлоны (полиамид). Конфигурация обоих агрегатов может быть такой, что перед выходом из смесителя весь материал поступает в секцию высокоскоростного сдвигового дисперсионного смешения. Отметим, что другие типы смесителей обеспечивают циркуляцию в области высоких скоростей сдвига лишь части расплавленного материала. По этой причине ДШЭ и смесители непрерывного действия эффективны для производства слабо агломерированных концентратов, использующихся для окраски волокон и пленок. ДШЭ с односторонне вращающимися шнеками — очень гибкие системы для смешения концентратов, однако они не могут развить высокое давление, необходимое для фильтрации недиспергированных агломератов. В случаях, когда фильтрация расплава необходима, используют шнек крестообразного типа или шестеренчатый насос для проталкивания расплава полимера через заградительный фильтр. Главный недостаток ДШЭ — его высокая стоимость, обычно в 2–3 раза превышающая стоимость ОШЭ. ДШЭ небольшого размера стоит примерно столько же, сколько большой ОШЭ.

Резиносмесители являются эффективными устройствами для производства окрашивающих концентратов, поскольку они обеспечивают высокий уровень как дисперсионного, так и дистрибутивного смешения. Главная особенность резиносмесителей — возможность регулирования температуры и времени пребывания материала в оборудовании. В них отсутствуют локальные области высоких сдвиговых деформаций, приводящие к избыточному смешению или перегреву термочувствительных полимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ).

Конические пластикаторы и пластикаторы барабанного типа, так же как двух- и трехвалковые мельницы, широко используются для производства концентратов. Эти устройства, наряду с Z-образными смесителями, вероятно, являются наиболее подходящим оборудованием при использовании полимерных носителей с низкой вязкостью расплава, пластизолой или пастообразных концентратов. На оборудовании такого типа производят также концентраты, содержащие парафины и стабилизаторы.

Известны случаи производства концентратов с использованием смесителя, обычно использующегося для смешения глины в керамической промышленности. В общем, ни один способ получения не является универсальным, и чем более многофункционален процесс смешения, тем труднее он оптимизируется.

## **19.5. Проблемы, возникающие при гранулировании концентратов**

Одним из ключевых моментов при производстве концентратов для окрашивания является выход продукта из смесителя. Полимерные носители с высоким содержанием пигмента часто имеют дефекты сплошности при выходе из смесителя в виде горячей струи. Когда струя станет теплой, но еще достаточно гибкой, ее пропускают через валки в водяной ванне и далее нарезают с помощью ножа. При этом концентрат бывает еще достаточно вязким и может прилипать к лезвию ножа. При большем охлаждении струя может стать хрупкой и при прохождении через водяную ванну может разрушиться; при нарезке ножом она может раскрошиться и вызвать избыточное запыление помещения. Более мягкие полимерные носители могут выходить из смесителя в виде струи высокого качества, которая после остывания легко режется ножом; слипание полученных таблеток концентрата возможно лишь на стадии упаковки, когда в одну упаковку помещают слишком много гранулированного концентрата. Связаны ли описанные явления с компаундированием концентратов? В некоторых случаях они независимы, как, например, в случае гранулирования, таблетирования и производства хлопьев — процессов, типичных для носителей, содержащих парафины. Оборудование для нарезания концентрата в виде кубиков и таблеток используют преимущественно для систем, использующих в качестве носителей особые полимеры. Грануляторы обычно используют при производстве небольших партий концентратов. В последнем случае частицы концентрата могут иметь овальную, круглую или чечевицеобразную гладкую форму, что позволяет частицам концентрата легко скользить между гранулами окрашиваемого полимера. В идеальном случае частицы концентратов должны иметь ту же форму и тот же размер, что и частицы окрашиваемого полимера. Возможность скольжения гладких гранул концентрата вряд ли делает важным фактор размера, поскольку именно размер, а не какой-либо другой параметр, предотвращает сегрегацию концентрата и полимера в процессе транспортировки. Как видно из приведенных примеров, при таблетировании концентратов часто возникают проблемы.

## **19.6. Размер частиц концентрата**

### **19.6.1. Производство концентрата**

При производстве концентратов используют различные дисперганты и увлажняющие агенты. Эти, а также другие ингредиенты, определяют соответствующие технологии производства концентратов. Детально каждую технологию описать не-

возможно, однако наиболее важные моменты, которые необходимо принимать во внимание, заключаются в следующем. Процесс увлажнения определяется относительным поверхностным натяжением пигмента и полимера. Твердые пигменты имеют очень высокое поверхностное натяжение, и увлажнить их поверхность полимером не так-то просто. Для облегчения увлажнения пигменты, предназначенные для окрашивания полимеров, обычно дробят на мелкие частицы, повышая таким образом площадь их поверхности. Как правило, пигменты, предназначенные для окрашивания других (неполимерных) материалов, имеют меньшую площадь поверхности и при использовании их для окрашивания полимеров обнаруживают худшую окрашивающую способность; в особенности это справедливо для органических пигментов. Таким образом, при производстве концентратов необходимо соблюдать баланс между хорошим диспергированием концентратов и эксплуатационными свойствами окрашенного полимерного изделия. Для снижения поверхностного натяжения (и возможности переработки полимера) полимер нагревают до высокой температуры, при которой он переходит в состояние расплава. Колоранты должны при этом обладать достаточной термостойкостью. Многие органические пигменты при нагреве могут расплавиться, особенно если их содержание невелико. Это плавление может быть вызвано плавлением полимера или появлением продуктов разложения, образующихся под действием температуры и деформаций сдвига. Независимо от причин, плавление колорантов может привести к возникновению проблемы миграции и изменения цвета. Красители, используемые для окрашивания полимеров, также должны быть нагреты до температуры, превышающей их температуру сольватации, для распределения частиц красителя в объеме полимера. Использование увлажняющих агентов может вызвать дополнительные проблемы, связанные с растворимостью красителей, что может заставить технолога искать различные ингредиенты для каждого из подобранных цветов.

### 19.6.2. Окрашивание полимеров

При использовании концентратов следует помнить, что на результат окрашивания полимера могут повлиять любые добавки. Если концентрат смешивается с полимером, а затем смесь непосредственно поступает в узел загрузки перерабатывающего оборудования, очень важно, чтобы размеры частиц или гранул полимера и концентрата были близки. В противном случае частицы концентрата будут отделяться от частиц полимера при вибрации оборудования, и через дозатор будут поступать различные по составу порции полимера и концентрата. В особенности это явление характерно для частиц концентрата кубической формы, которые смешиваются с частицами полимера в определенном соотношении и в таком виде поставляются производителю полимерных изделий. Впрочем, проблемы, возникающие в загрузочном узле, не относятся к частицам смеси различных материалов, имеющим одинаковый размер. Так, в смеси стеклянных волокон, имеющих длину до 0,75 дюйма, с гранулированными частицами концентрата высотой около 0,75 дюйма, обеспечивается полная совместимость ингредиентов.

Если колорант поступает в загрузочный узел перерабатывающего оборудования отдельно от полимера (например, через другой загрузочный узел), необходимым требованием является однородность размера и формы частиц в различных партиях колоранта. В идеале для повышения распределения частиц пигмента и снижения уровня необходимого дистрибутивного смешения, частицы окрашивающего агента должны иметь как можно меньший размер и быть размолоты, по возможности, более тонко. Некоторые производители концентратов даже патентуют размер и форму частиц концентрата, что имеет особое значение при малых скоростях подачи концентрата в загрузочный узел.

## 19.7. Распределение или дисперсия?

При производстве концентратов задачей технолога является обеспечение хорошего диспергирования колоранта и составление такой композиции, которая реализует высокую цветоотдачу концентрата. При успешной работе технолога будут производиться полимерные изделия с минимальным количеством брака в виде комков, неровностей, слипшихся агломератов или цветowych прожилок. Распределение концентрата является ключевым моментом получения качественного окрашенного изделия, за которое отвечает и производитель концентратов, и производитель полимерных изделий. При адекватной цветоотдаче концентрата технолог должен быть в состоянии повторить ее в условиях хорошего распределения. Усилия, предпринимаемые по уменьшению стоимости производимой продукции, не должны приводить к ухудшению распределения частиц колоранта. Иногда изменения в технологии кажутся незначительными, а на конечной стадии производства концентрата — нарезке — может обнаружиться его низкое качество. Изменение скорости подачи окрашенного расплава полимера в форму или скорость загрузки гранулированного материала могут приводить к проблемам ухудшения распределения, которое не является недостатком концентрата или его производителя. Все возникающие проблемы должны рассматриваться и решаться в совокупности.

## 19.8. Цветоотдача

Теоретически чем выше содержание колоранта в концентрате, тем меньшее количество последнего (то есть меньшее отношение концентрата к полимеру) необходимо для получения окрашенного полимерного изделия. Однако при меньшем содержании концентрата предъявляются повышенные требования к распределению его частиц: необходимо качественное дистрибутивное смешение на перерабатывающем оборудовании. Закон убывающей доходности<sup>1</sup> справедлив в отношении концентрата

---

<sup>1</sup> Закон убывающей доходности — экономический закон, гласящий, что сверх определенных значений факторов производства (земля, труд, капитал) увеличение одного из этих факторов не обеспечивает эквивалентный прирост дохода, т. е. доход растет медленнее, чем фактор. Иначе говоря, закон убывающей доходности отражает связь между выпуском дополнительной продукции и изменением одного фактора производства при неизменном объеме других факторов.

тов для окрашивания, так же как и для многих других явлений. В некоторых случаях отношение концентрата к полимеру может достигать 1:300, то есть одна гранула концентрата должна быть расплавлена и равномерно распределена среди 300 гранул полимера. Это, безусловно, трудная задача. Предположим, что достигается 100%-ная цветоотдача, а концентрат на 95% состоит из колоранта, то есть содержание пигмента составляет 0,316%. Для красителей и некоторых сильно окрашивающих органических пигментов такое содержание колоранта вполне разумно, однако для большинства колорантов их содержание должно быть не менее 0,5% для получения устойчивого состава, как для надежного окрашивания полимера, так и для возможного сдвига цветового тона при температуре переработки, превышающей номинальную. В большинстве случаев идеальное распределение частиц колоранта не достигается. Окрашивающие составы обычно не содержат сильных окрашивающих пигментов и красителей, поэтому необходимо их более высокое содержание в концентрате.

### **19.9. Содержание колоранта в готовом изделии и концентрате**

Обычно окрашенное полимерное изделие содержит от 0,5 до 2% пигмента. Если необходимо непрозрачное окрашивание и(или) выполнение требований повышенной светостойкости, может потребоваться до 5% пигмента. Чем выше содержание колоранта в готовом изделии, тем ниже должно быть отношение полимер/колорант. Это отношение выражают двумя способами: например, 4/100 или 25:1; оба означают номинальное содержание колоранта 4%. 50%-ное содержание колоранта в концентрате при отношении 25:1 приводит к содержанию колоранта в готовом изделии на уровне 2%. Тот же концентрат, использующийся в отношении 10:1, приводит к содержанию колоранта в готовом изделии на уровне 5%.

### **19.10. Оценка качества концентратов**

Как правило, полимерные изделия, окрашенные с использованием концентратов, выглядят хуже, чем с использованием предварительно окрашенных полимеров. Отчасти это обусловлено требованиями, предъявляемыми к условиям переработки полимеров. Эти требования в большинстве случаев относятся к внешнему виду готового изделия и очень редко предписывают необходимость хорошего распределения частиц концентрата. В то же время отсутствие хорошего распределения частиц концентрата зачастую проявляется в изменении оттенка цвета или появлении цветowych прожилок. Если условия переработки полимера оптимизированы по отношению к распределению концентрата, можно ожидать получения качественно окрашенного полимерного изделия, но при этом на поверхности изделия возможно появление цветowych пятен. Вариация цвета при использовании разных партий концентрата может быть результатом неадекватного тестирования при производстве концентратов. Если контроль оценки качества заключается в сравнении отливки

образца из текущей партии концентрата с цветовым стандартом, отклонения в оттенке, интенсивности или цветовом тоне могут остаться незамеченными. Отклонения в цвете должны тестироваться с использованием полимера, для которого этот концентрат разработан, и при рекомендуемом отношении концентрат/полимер. При таком тестировании цвет окрашенного изделия должен находиться в пределах допускаемых цветовых отклонений. Для проверки интенсивности окраски концентрат должен быть разбавлен, если цвет предмета очень темный, или насыщен, если цвет предмета слишком светлый. Разбавление и насыщение достигается с использованием белого и черного цветов. В первом случае используют белый пигмент с содержанием 0,5–1,0%, а во втором — черный пигмент (технический углерод) с содержанием около 0,02%. Образцы полимеров должны быть окрашены не концентратом, а указанными пигментами, чтобы определить уровень светлоты или темноты окраски. Затем при заданном отношении колорант/полимер с использованием белого и черного пигментов необходимо отлить, как минимум, 12 образцов для уверенности в стабильности процесса литья. Может понадобиться и большее число образцов в зависимости от материала, типа перерабатывающего оборудования и размера изделия. Исследование воспроизводимости последовательно отлитых изделий при вариации окраски, от образца к образцу, позволит отбраковать неподходящие по цвету образцы уже на начальной стадии технологии их изготовления. Может оказаться, что необходимая светлота и насыщенность цвета будут достигнуты после отбора 5–15 образцов. И даже после этого необходимо отлить еще несколько образцов, чтобы достигнуть необходимого уровня статистики. Наиболее важные характеристики оценки качества окрашенного изделия можно определить из тестов на соответствие цвета и интенсивности окраски.

Соответствие цвета можно оценить визуальным сопоставлением образцов, окрашенных концентратом из новой партии с образцом, окрашенным тем же образом с использованием концентрата, цвет которого был одобрен в качестве цветового стандарта. Для устранения субъективности визуальной оценки соответствия цвета используют приборные измерения. Для этого может быть использован цветовой спектрофотометр, который оценит соответствие цвета путем измерения цветового стандарта и образца, окрашенного концентратом из новой партии. Важным этапом измерений является усреднение полученных прибором данных, поскольку спектрофотометр, в отличие от человека, способен определить различие в отражении света от поверхности и прозрачность измеряемых образцов. Также необходимо измерить два последовательно произведенных образца, чтобы убедиться в том, что различия в цвете не обусловлены изменением технологии изготовления.

Наиболее важным аналитическим подходом к оценке интенсивности окраски является теория Кубелки–Мунка, которая оперирует поглощением ( $K$ ) и рассеянием ( $S$ ) смеси плотно упакованных частиц. В основе теории лежит положение: хроматически окрашенный пигмент поглощает падающий на него свет, в то время как белый пигмент его отражает. Чем интенсивнее окраска хроматического пигмента, тем ниже его отражение ( $R$ ) и наоборот. В этих предположениях параметр  $K/S$  для различных образцов, отнесенный к параметру  $K/S$  цветового стандарта и умноженный на 100, дает интенсивность окраски в процентах



$$K/S_{lot} = (1 - 2R)^2/2R;$$

$$K/S_{std} = (1 - 2R)^2/2R;$$

$$\frac{K/S_{lot}}{K/S_{std}} \cdot 100 = \text{интенсивность окраски.}$$

Обычно для тестирования выбирают фиксированную длину волны в области максимального поглощения. Например, для красителя красного 135 выбирают длину волны 520 нм, а для красителя красного 52–540 нм.

При использовании концентрата, содержащего белый колорант, используется образец, насыщенный черным пигментом, поскольку в этом случае измерение отражения белого заменяется постоянным черным. Этот же метод используется также при тестировании светло-желтого цвета. При использовании насыщенного образца для тестирования интенсивности окраски белого или желтого, для оценки интенсивности окраски используется обратная функция:

$$K/S_{lot} = (1 - 2R)^2/2R;$$

$$K/S_{std} = (1 - 2R)^2/2R;$$

$$\frac{K/S_{std}}{K/S_{lot}} \cdot 100 = \text{интенсивность окраски.}$$

поскольку более сильный концентрат, содержащий белый пигмент, будет давать большее отражение, а менее сильный — меньшее отражение.

## 19.11. Концентраты со специальными эффектами

Некоторые специальные эффекты, такие как имитация под мрамор или крапчатый эффект, легко достигаются с использованием концентратов; при этом количество концентрата должно соответствовать типу перерабатывающего оборудования. Исключением являются фосфоресцирующие и металлические пигменты. Алюминиевые хлопья очень чувствительны к деформациям сдвига при смешении, а при изготовлении концентратов необходимо высокоинтенсивное смешение. Фосфоресцирующие пигменты должны добавляться в достаточном количестве, и отношение пигмент/полимер становится нереальным. Прозрачная или полупрозрачная окраска довольно легко может быть достигнута с использованием концентратов. Их содержание должно быть достаточно высоким для хорошего распределения частиц колоранта до плавления в перерабатывающем оборудовании. Многие из прозрачных полимеров, имеющих характерный желтоватый цвет, требуют «закрашивания» естественного тона, поэтому перед окрашиванием необходимо предварительно выяснить, какой полимер будет использован.



## Глава 20. Жидкие концентраты для окрашивания полимеров<sup>1</sup>

Ричард Л. Эбрамс

Жидкие концентраты представляют собой дисперсию пигмента и (или) функциональных добавок в жидкой среде, предназначенную для окрашивания термопластичных полимеров. Они обычно добавляются в полимер в процессе переработки и функционируют практически таким же образом, что и твердые концентраты. Однако наиболее эффективно использование жидких концентратов с низким содержанием колоранта, например, на уровне 0,1%; такое значение характерно, например, для прозрачного окрашенного полиэтилентерефталата (ПЭТФ). К жидким концентратам близки концентраты, содержащие вспенивающие вещества, поскольку последние диспергированы в отсутствие термического воздействия. Жидкие концентраты для окрашивания, помимо колорантов, могут также содержать антиоксиданты, УФ-стабилизаторы и другие виды добавок. Для производства жидких концентратов в качестве носителя не требуется расплавленный полимер, поэтому производство жидких концентратов может происходить при или вблизи комнатной температуры.

### 20.1. История появления и развития жидких концентратов

Первые жидкие концентраты появились в конце 1960-х – начале 1970-х гг. Их первым производителем была компания *Inmont Corporation*. Многие производители полимерной продукции уже тогда оценили их преимущества, особенно экономиче-

---

<sup>1</sup> Глава содержит материалы, представленные в работе *McKinney and Wienckoski, Effects of Various Liquids in Thermoplastics*, 1988, SPE Color and Appearance Division/Polymer Modifier and Additives Division joint RETEC, Newport, RI.

ские, и пытались их использовать для окрашивания различных материалов, хотя в то время жидкие окрашивающие составы были еще несовершенны. В частности, не был разработан контроль процесса введения жидкости в состав концентратов, и возникали проблемы с окрашенными полимерными изделиями бытового назначения, в частности вытекание колоранта на поверхность изделия в процессе эксплуатации.

Позже обнаружили и другие проблемы, связанные с использованием жидких концентратов. Так, на поверхности изделий появлялись цветные пятна, обусловленные слабым диспергированием колоранта. При длительном хранении жидких концентратов выпадал твердый осадок, который было невозможно повторно диспергировать; он обычно и являлся источником появления цветных пятен. Кроме того, некоторые жидкие концентраты были очень скользкими, что вызывало проскальзывание вдоль шнека и приводило к слабому диспергированию колоранта и производству бракованной продукции. Если для загрузки жидкого концентрата в перерабатывающее оборудование использовали насос, очень трудно было синхронизировать работу последнего с работой экструдера: при изменении скорости вращения шнека менялось содержание красителя в полимере, а при остановке экструдера из-за избытка жидкого концентрата возникало жуткое месиво.

Технологи, работавшие с жидкими концентратами в то время, имели много проблем. Однако за последние 25 лет в производстве жидких концентратов произошли значительные улучшения. Так, усовершенствовались процессы размола колорантов. Компьютерное управление наносом обеспечивает согласованную подачу жидких концентратов в перерабатывающее оборудование. Лучшее понимание механизмов окрашивания позволило модифицировать композиции и включать в их состав новые типы носителей и ПАВ. Существенно улучшилось понимание каждого этапа производства жидких концентратов. В настоящее время жидким концентратам уделяют большое внимание при разработке новых и замене существующих технологий окрашивания. Разумеется, окрашивание полимеров с использованием жидких концентратов имеет как преимущества, так и недостатки. Эффективная работа технолога должна быть основана на знании и критическом анализе всех имеющихся технологий окрашивания и выборе наиболее подходящей из них.

## 20.2. Области использования жидких концентратов

Жидкие концентраты могут использоваться в процессах литья под давлением и экструзии. Производство тонких пленок обычно требует их более интенсивной окраски, поэтому жидкие концентраты для данных материалов не используются. Однако толстые пленки и листовые материалы успешно окрашивают с использованием жидких концентратов. Как правило, доля концентрата в окрашиваемом полимере лежит в пределах от 1 до 3%, хотя в некоторых случаях это отношение может достигать 8%. При отношении 1% и ниже использование жидких колорантов является предпочтительным способом окрашивания.

### 20.3. Производство жидких концентратов

Подобно производству других окрашенных жидкостей (красок, чернил и т. д.), известны различные способы производства жидких концентратов. Предварительное диспергирование ингредиентов обычно осуществляется в смесителе, называемом растворителем. Носитель концентрата помещается в емкость, в которую затем опускается смеситель. Смеситель имеет вертикальный вал с приводом на конце, подобно сверлильному станку. Его лопасти часто выглядят как горизонтальный режущий диск, то есть диск с зубьями по периметру. Скорость его вращения составляет около 5000 фут/мин. Твердые ингредиенты, пигменты и (или) добавки постепенно вводятся в процессе смешения. В простейших случаях процесс смешения на этом и завершается. Модификации смесителя (растворителя) могут содержать замедленно движущиеся детали, коаксиальные лопасти и другие приспособления. Кроме упомянутого, процессы качественного диспергирования могут происходить на трехвалковых мельницах, а также на горизонтальных и вертикальных мельницах. Схематическое изображение некоторых из смесителей представлено на рис. 20.1.

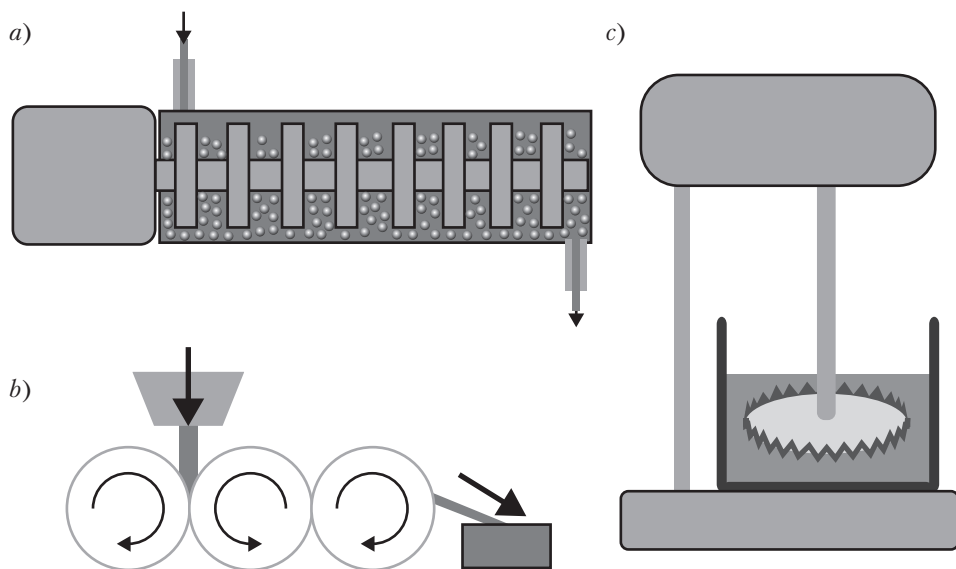


Рис. 20.1. Типичное диспергирующее оборудование для производства жидких концентратов: горизонтальная мельница (a), трехвалковая мельница (b) и смеситель-растворитель (c)

Выбор типа мельницы может зависеть от характеристик, предъявляемых к жидким концентратам. Так, для системы с высокой вязкостью наилучшим образом подходит трехвалковая мельница. Предварительное смешение начинается со сдавливания материала на первом валке. После прохождения первого валка половина смеси слипается и переходит ко второму валку. Затем примерно половина слипшейся сме-

си попадает на третий валок, на выходе с которого смесь соскребается ракельным ножом и собирается. Это и есть жидкий концентрат. Поскольку исходный материал дважды разделяется, около трех четвертей его проходит через первый валок, возвращается и вновь проходит через него.

Диспергирование смеси происходит в двух зазорах: между первым и вторым валками при попадании материала из загрузочного бункера, а также между вторым и третьим валками. Зазоры между валками и скорость их вращения могут регулироваться в целях обеспечения оптимального диспергирования. В зазорах также осуществляется раздавливание агломератов, однако обычно полагают, что диспергирование происходит за счет деформаций продольного сдвига, поскольку частицы разрушаются при попадании в промежуток между потоками материала, движущимися вверх и вниз. Увлажняющие носители снижают качество диспергирования, поскольку позволяют частицам проскальзывать. Отсутствие проскальзывания является очень важным для осуществления передачи деформаций сдвига частицам агломератов и их последующего разрушения. Вязкость носителя также крайне важна для качественного диспергирования, поскольку чем выше вязкость жидкости, тем большее напряжение передается агломерату. Если жидкий концентрат проходит через мельницу более одного раза, во время второго прохода его вязкость обычно возрастает вследствие увеличения площади поверхности пигмента. Предельная тонкость помола на выходе из трехвалковой мельницы может достигать 2 мкм. Для диспергирования менее вязкой жидкости обычно используют мельницы с перетирающей средой, хотя имеется диапазон вязкостей, где оба устройства работают одинаково хорошо. Мельница с перетирающей средой состоит из сосуда, наполненного твердыми элементами — от частиц песка до шариков керамических или стальных достаточно большого размера. Такие мельницы могут быть расположены в пространстве как вертикально, так и горизонтально; оба типа одинаково широко распространены. Жидкость загружается с одного конца и течет через перетирающую среду. Взвешенные в ней твердые частицы перетираются, приводя к измельчению материала. Размер перетирающих элементов и скорость течения могут регулироваться, обеспечивая оптимальное диспергирование.

Известны также и другие типы мельниц, но для производства жидких концентратов они используются редко.

## 20.4. Диспергирование и распределение частиц жидкого концентрата

Дадим определение понятий *диспергирование* и *распределение*. Диспергирование пигмента или какого-либо другого материала в носителе означает дробление больших твердых частиц на частицы малого размера и увлажнение этих частиц носителем. При диспергировании стремятся получить частицы как можно меньшего размера, увлажненные носителем. Распределение означает однородное смешение

носителя и колоранта в окрашиваемом полимере. Плохое распределение приводит к появлению цветowych прожилок и других дефектов окрашивания.

Диспергирование пигментов в жидких концентратах должно быть качественным, т. е. достаточным для окрашивания тонких химических волокон. На одном из предприятий жидкий концентрат, предназначенный для окрашивания нейлона, тщательно изучался на предмет качества диспергирования. В широком диапазоне цветов — от белого до черного (при использовании как органических, так и неорганических пигментов) — в жидких концентратах не были обнаружены агрегаты размером более 2 мкм. Те же концентраты изучались на предмет перерабатываемости с полимером (нейлон) экструзией в течение 24 ч через смесильную заслонку размером 1400×160 мм при минимальном давлении.

Использование жидких концентратов обычно обеспечивает высокий уровень распределения. Жидкий концентрат может плотно покрывать частицы окрашиваемого полимера еще до процесса плавления полимера, поэтому необходимо лишь мелкомасштабное смешение. Проблема возникает, если носитель содержит лубриканты. Тогда возникает проскальзывание шнека — явление, типичное при использовании жидких или парафиновых концентратов. Эта проблема возникает в зоне загрузки экструдера или зоне перемещения расплава, когда шнек теряет силу сцепления с материалом, что не позволяет перемещать материал вперед или выделять достаточное количество тепла за счет трения, необходимое для плавления полимера. В предельном случае полимер просто не будет выходить из экструдера. В других случаях могут появиться цветочные прожилки или снизиться интенсивность окраски. При слабом распределении, вызванном проскальзыванием шнека, образуются линии течения, с которыми связано появление цветowych прожилок и деламинирование в готовом изделии. Проскальзывания шнека можно избежать путем изменения состава композиции. Другой путь — введение жидкого концентрата в конце зоны переработки полимера. В экструдере область введения концентрата может находиться за зоной плавления. Возможны различные варианты введения окрашивающей композиции: через вентиль, под давлением или в канавку цилиндра экструдера вблизи зоны плавления. Приведем один пример последнего варианта, предложенного компанией *Bemis Company (Sheboygan Falls, WI)* и имеющего шифр CC120. Задачей этого способа введения концентрата в перерабатывающее оборудование являлось быстрое окрашивание полимера — менее чем за 2 мин. Жидкий концентрат впрыскивался в сужающуюся канавку в цилиндре экструдера или литейной машины и достигал полимера вблизи зоны плавления.

Другая точка введения концентрата в экструдер или литейную машину — вблизи литейной формы или выпускного канала. Конструкция может быть дополнена смесителем, смешивающим жидкий концентрат с расплавом. Смеситель имеет ряд последовательных каналов, которые разделяют и соединяют потоки расплава, обеспечивая хорошее дистрибутивное смешение. Обычно чем дальше поток жидкого концентрата вводится в расплав полимера, тем менее вероятно их разделение. Для ввода концентрата в расплав может потребоваться высокое давление. Дополнительное нагнетательное течение также облегчает чистку оборудования. К тому же при введении концентрата вблизи выпускного канала меньшая площадь металлического цилиндра экструдера увлажняется концентратом.

## 20.5. Введение жидких концентратов в перерабатывающее оборудование

Жидкие концентраты добавляются к термопластам при экструзии путем медленной непрерывной накачки непосредственно в загрузочный бункер экструдера. При литье под давлением концентрат вводится периодически путем управляемой компьютером подачи. Необходимая интенсивность окрашивания полимера в обоих процессах легко достигается повышением и понижением скорости подачи. Носитель концентрата, наряду с колорантом и добавками, поглощается полимером путем смешения. При правильном подборе композиции жидкого концентрата он хорошо поглощается полимером во время более позднего смешения расплава.

## 20.6. Насосы

Обычным типом насосов, использующихся для закачки жидких концентратов в перерабатывающее оборудование, являются шланговые насосы, принцип работы которых заключается в надавливании валками на упругую трубу, что вынуждает жидкость течь при движении валков. Причина, которая вызывает заполнение трубы жидкостью, — упругость трубы. Стенки трубы возвращаются в исходное состояние после прохождения валков, заполняясь жидкостью. Шланговые насосы наиболее подходят для работы с маловязкими жидкостями при нахождении резервуара с жидкостью на том же уровне, что и насос, или выше него. Если насос находится слишком далеко от резервуара, давление, создаваемое насосом, снижает эффективность нагнетания жидкости.

Одной из причин широкого распространения шланговых насосов является их универсальность. Работа насосов может быть запрограммирована как на высокую, так и на низкую скорость подачи жидкости. Шланг насоса может иметь различный диаметр, обеспечивающий необходимую скорость течения жидкости. Другим преимуществом шланговых насосов является отсутствие проблем с чисткой. По завершении рабочего цикла надо просто отсоединить один шланг и подсоединить другой. Шланги могут иметь клапан, позволяющий отсоединять насос от контейнера с жидким концентратом по завершении рабочего цикла. Шланговые насосы являются самозаполняющимися, и процесс заполнения выходного шланга, соединенного с экструдером или литьевой машиной, жидким концентратом происходит быстро.

При использовании шланговых насосов иногда возникает проблема линейности при высоких скоростях накачки. Линейность означает, что при возрастании скорости накачки вдвое выход увеличивается вдвое. Линейность достигается при изменениях скорости накачки, превышающих 10–20%. Для проверки линейности рекомендуется калибровка насоса для каждой жидкости, а также регулярная проверка его работы. Шланг имеет долговечность, достаточную для большинства рабочих режимов, однако закачка абразивных материалов может снизить эффективность работы насоса.

Другим распространенным типом наносов является шестеренчатый нанос. Он не является самозаполняющимся, но может поднимать жидкость на большую высоту, чем шланговый нанос. Это усложняет процесс чистки шестеренчатых наносов. Прямой контакт жидкости с поверхностью шестеренчатого наноса также вызывает его износ, особенно при закачке жидких концентратов, содержащих абразивные материалы, например, диоксида титана. Шестеренчатые наносы менее чувствительны к вязкости жидких концентратов и обладают лучшей линейностью, чем шланговые насосы.

Третий тип насосов широко используется при накачке с высокими скоростями, часто при наличии абразивных материалов — это шнековые (кавитационные) наносы. Подобно шестеренчатым, они обладают высокой линейностью и могут работать с высоковязкими жидкостями. Они имеют спиральный трубчатый статор и спиральный стержневидный ротор, который перемешивает, двигая жидкость вперед, подобно шнеку экструдера.

Каждый из перечисленных насосов может управляться микропроцессором в зависимости от режима работы экструдера или литьевой машины. Микропроцессор управляет работой насоса, обеспечивая необходимую скорость подачи жидкого концентрата. Управление насосом может быть выведено на интерфейс перерабатывающего оборудования, поэтому скорость подачи концентрата может автоматически меняться со скоростью вращения шнека. На рис. 20.2 представлены фотографии типичных насосов для закачки жидких концентратов. Наиболее крупным поставщиком шестеренчатых насосов для закачки жидких концентратов является компания *Maguire Company*.

Другими устройством, часто использующимся при окрашивании полимера жидкими концентратами, является интерсмеситель (*intermixer*) (рис. 20.3). Они устанавливаются между загрузочным узлом и входным отверстием литьевой машины или экструдера. Основной частью интерсмесителя является камера смешения и лопасть, управляемая мотором. Одна стенка камеры обычно прозрачна, поэтому процесс смешения можно наблюдать визуально. Полимер подается в камеру смешения сверху, а жидкий концентрат нагнетается сбоку. Лопасть вращается со скоростью около 60 об/мин и равномерно распределяют жидкий концентрат по поверхности гранул полимера.

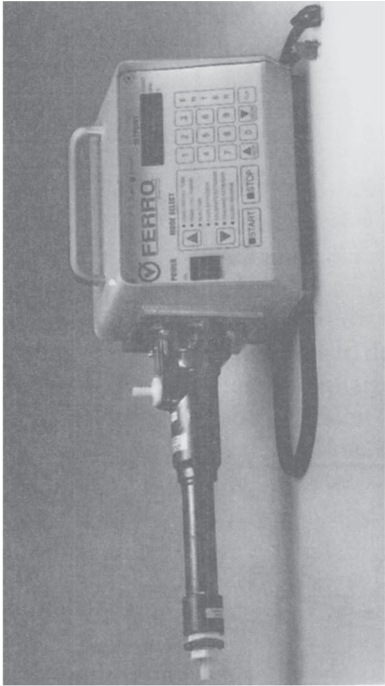
## 20.7. Упаковка

Жидкие концентраты поставляются в контейнерах различного размера. Разборные контейнеры вмещают от 1 кварты до 1 галлона концентратов. Однако 5-галлонные ведра, 30- и 50-ти галлонные бочки более распространены. Для продолжительных рабочих циклов применяют многократно используемые емкости, стальные и алюминиевые, особенно эффективные при большом расходе жидких концентратов. Они представляют полиэтиленовые емкости, армированные стальными прутьями. Они могут быть возвращены поставщику и повторно заполнены тем же концентратом, снижая шанс перекрестного загрязнения.

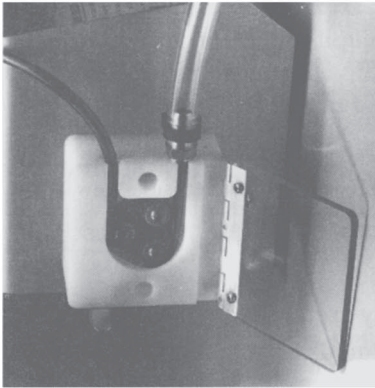




a)



b)



c)

Рис. 20.2. Типы насосов для заправки жидких концентратов: шланговые насосы (a и b), кавитационный (шнековый) насос (c)



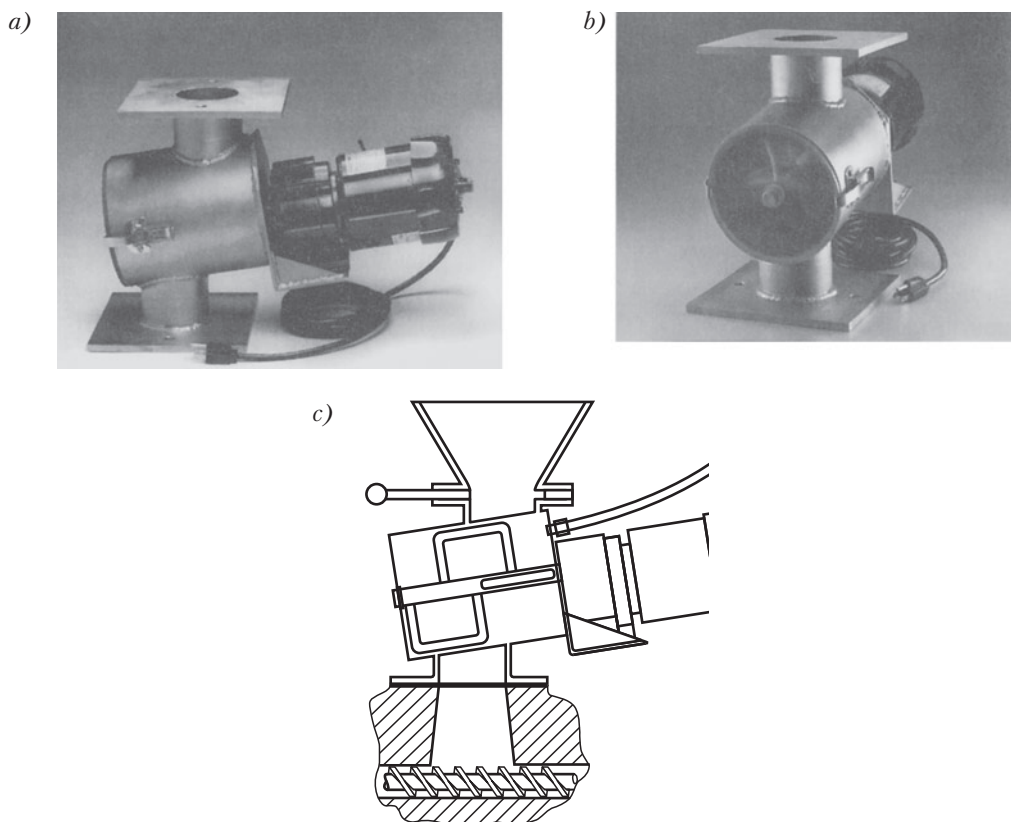


Рис. 20.3. Смеситель: вид сбоку (а), фронтальный вид (b) и чертеж в разрезе (с)

## 20.8. Преимущества и недостатки жидких концентратов

Преимущества:

- обеспечивают лучшее распределение частиц, что повышает эффективность использования колорантов и добавок;
- обычно на 10–40% дешевле твердых концентратов и значительно дешевле предварительно окрашенных полимеров;
- эффективны при использовании различных типов полимеров;
- обеспечивают возможность низкотемпературной переработки полимеров и добавок, что важно для температурно-чувствительных материалов, таких как вспенивающие агенты;
- обеспечивают наибольшую скорость технологического цикла окрашивания полимера;

- теряется меньше окрашивающего материала при смене цвета (по сравнению с твердыми концентратами);
- однородное окрашивание жидкими концентратами позволяет снизить расход колоранта, поскольку не требуется дополнительное закрашивание непрокрашенных участков;
- низкое отношение «окрашивающая композиция/полимер» (0,1% и даже ниже);
- многофункциональность: колорант и добавки находятся в одном окрашивающем составе;
- малый объем и вес окрашивающего состава;
- ингредиенты окрашивающей композиции легко смешиваются, поэтому могут быть приготовлены большие партии окрашивающих композиций;
- удобные упаковки: от 5-галлоновых ведер до больших бочек;
- возможность использования жидких чистящих препаратов для чистки головки экструдера, литьевой машины или вспенивающего оборудования в перерывах между рабочими циклами.

#### Недостатки

- неудачные подобранные композиции жидких концентратов могут приводить к проскальзыванию шнека, особенно при содержании концентрата свыше 5%;
- срок годности ниже, чем твердых концентратов, особенно при переменной температуре хранения; типичный срок хранения жидких концентратов — 1 год, хотя даже устойчивые к хранению материалы должны время от времени интенсивно перемешиваться;
- носители жидких концентратов могут влиять на физические свойства полимера;
- при отсутствии опыта возможно возникновение проблем с вытеканием колорантов на поверхность готовых полимерных изделий.

## 20.9. Реология

При введении жидкого концентрата в расплав полимера тяжелые органические частицы колоранта должны равномерно распределиться в полимере. Главный вопрос, который беспокоит технологов: как быстро установится это распределение? Разумеется, длительность установления равномерного распределения зависит от плотности жидких и твердых компонентов, а также от размера частиц и вязкости полимера.

Закон Стокса описывает установившееся течение полимера в зависимости от плотностей компонентов, вязкости полимерного носителя и радиуса частиц. Отметим, что радиус в формуле возведен в квадрат и поэтому оказывает большое влияние на установившееся течение. Размер частиц зависит от качества диспергирования и от размера частиц пигментов или наполнителя. Очень тонкое диспергирование твердых частиц вызывает менее стабильное течение по сравнению с использованием больших по размеру агломератов. Скорость установившегося течения зависит

от диаметра частиц в квадрате, поэтому хорошее диспергирование обеспечивает более быстрый выход на режим установившегося течения. Закон Стокса имеет вид:

$$V = \frac{218r^2(\rho_s - \rho)}{\eta},$$

где  $V$  — скорость установившегося течения (см/с);  $r$  — радиус частиц (см);  $\rho_s$  — плотность твердых частиц (г/см<sup>3</sup>);  $\rho$  — плотность жидкости (г/см<sup>3</sup>);  $\eta$  — вязкость жидкости (Пз).

Из формулы видно, что вязкость жидкости имеет большое значение для режима установившегося течения: чем ниже вязкость, тем быстрее система выйдет на режим установившегося течения в перерабатывающем оборудовании. Она также является преимуществом при перекачке с помощью насоса. Низкая вязкость обеспечивает высокое качество покрытия полимерных гранул, в то время как высокая вязкость необходима для удержания покрытия на поверхности гранул окрашивающего концентрата. На первый взгляд кажется невозможным создание жидкости, которая одновременно имеет и низкую, и высокую вязкость. Чтобы понять, что это возможно, необходимо обратиться к реологии — науке о течении жидкостей.

В реологии известны три эффекта, обусловленные зависимостью вязкости от скорости сдвига:

1. Ньютоновское течение, при котором вязкость жидкости не зависит от скорости сдвига. Закон обычно справедлив для чистых жидкостей<sup>1</sup>. Например, независимо от скорости перемешивания вязкость воды остается постоянной.

2. Утонение струи жидкости при увеличении скорости сдвига, то есть снижение вязкости жидкости с увеличением скорости сдвига. Такие жидкости называются тиксотропными. Примером этих жидкостей являются краски. Если вы откроете банку с краской, которая долго хранилась, и наклоните ее, краска не потечет. После перемешивания вязкость краски уменьшится, и она приобретет способность течь.

3. Увеличение объема (расширение) жидкости с увеличением скорости сдвига, обусловленное возрастанием вязкости. Например, при насыпании песка он течет как жидкость. Однако при ударе по песку кулаком вы почувствуете силу отдачи со стороны песка, то есть песок при ударе ведет себя как твердое тело.

Жидкие концентраты обнаруживают все три эффекта. В контейнере жидкий концентрат может иметь очень высокую вязкость, утоньшаясь при небольших скоростях сдвига. В области скоростей сдвига, характерных при перекачке насосом, жидкий концентрат ведет себя как ньютоновская жидкость. Если частицы в жидком концентрате хорошо диспергированы, он может быть растяжим при очень высоких скоростях сдвига. Эта растяжимость потока жидкого концентрата вызвана частицами пигмента, сжатых подобно песчинкам.

<sup>1</sup> Закон ньютоновского течения имеет вид:  $\tau = \eta \dot{\gamma}$ , где  $\tau$  — напряжение сдвига,  $\eta = \text{const}$  — вязкость жидкости, а  $\dot{\gamma}$  — скорость сдвига. Закон обычно справедлив для жидкостей, имеющих низкую вязкость. — *Примеч. перев.*

## 20.10. Сравнение способов окрашивания полимеров

Ниже приведена таблица, в которой сравниваются различные методы окрашивания полимеров.

Выпускная форма концентрата	Стоимость	Срок хранения	Диспергирование	Отношение окрашивающего состава к полимеру (%)	Термостойкость	Влияние на физические свойства полимера
Сухой концентрат	Низкая	Низкий	Низкое	1–5	—	Существенное
Концентрат на основе парафинов	Умеренная	Низкий	Удовлетворительное	1–5	Низкая	Слабое
Гранулированный или таблетированный концентрат	Умеренная	Умеренный	Высокое	4–20	Умеренная	Слабое
Смесь концентрата с полимером («Salt and Pepper»)	Высокая	Продолжительный	Высокое	—	Умеренная	Слабое
Предварительно окрашенные компоненты	Высокая	Продолжительный	Высокое	—	Высокая	Отсутствует
Жидкий концентрат	Умеренная	Непродолжительный	Высокое	0,1–8	Низкая	Существенное

Как уже упоминалось на страницах данной книги, колоранты и добавки могут быть введены в полимеры различными способами. Ниже перечислены наиболее распространенные выпускные формы концентратов для окрашивания полимеров.

**Сухие концентраты.** Исходные пигменты и (или) добавки смешиваются с лубрикантами в высокоскоростном смесителе при температурах, ниже температур плавления ингредиентов.

**Концентраты на основе парафинов.** Пигменты и (или добавки) диспергируются в расплаве парафинов.

**Гранулированные (таблетированные) концентраты.** Полимерный носитель, добавки и колорант перерабатываются методом экструзии в расплавленном состоянии. Получаемые гранулы (таблетки) концентрата смешиваются с полимером в процессе окрашивания.

**Смесь гранулированного (таблетированного) концентрата с полимером (salt and pepper)<sup>1</sup>**, поставляемая производителям полимерных изделий для непосредственной загрузки в перерабатывающее оборудование в процессе окрашивания полимера.

<sup>1</sup> Буквальный перевод данного типа окрашивающей композиции — «соль с перцем». — *Примеч. перев.*

*Предварительно окрашенный полимер* представляет собой экструдированный окрашенный полимер, готовый к непосредственной переработке методами литья или экструзии. Каждая гранула материала уже содержит необходимое количество колоранта и добавок.

Каждый способ окрашивания имеет как преимущества, так и недостатки. Обсудим некоторые из них.

Сухие концентраты содержат исходный пигмент и сухой лубрикант (обычно, парафин) или мыло (обычно стеараты кальция или цинка). Как правило, ингредиенты интенсивно смешиваются в сухом виде в смесителе с целью диспергирования, причем между частицами сухого концентрата гранулами полимера возникают силы электростатического взаимодействия. Иногда перед смешением с полимером гранулы концентрата покрывают небольшим количеством жидкости, например, минерального масла. Сухие концентраты используют в малой концентрации по отношению к окрашиваемому полимеру, что обусловлено площадью поверхности гранул полимера. Покрытые маслом гранулы концентрата опускаются на дно емкости хранения, что вызывает градиент состава по высоте емкости.

Концентраты на основе парафина выпускаются в виде шариков, гранул, хлопьев или частиц неправильной формы, состоящих из смеси пигмента и парафина. Подобно сухим концентратам, они могут быть смешаны или диспергированы в загрузочных узлах экструдера. При смешении с полимером предпочтительно использовать порошкообразный полимер, например, поливинилхлорид (ПВХ), поскольку частицы материала не оседают на дно контейнера. Концентраты на основе парафинов вводятся в загрузочный узел перерабатывающего оборудования или вблизи него. Носитель (парафин) может вызывать проскальзывание шнека, поэтому содержание концентрата в полимере должно быть не слишком высокой.

Гранулированные концентраты и смесь гранулированного (таблетированного) концентрата с полимером должны быть расплавлены и распределены в окрашиваемом полимере еще до достижения температуры плавления полимера. Чем выше содержание концентрата в полимере, тем большее число частиц гранулированного концентрата распределяется в нем. По этой причине обычно используют гранулированные концентраты с высоким содержанием пигмента. Как правило, перед загрузкой в загрузочный узел перерабатывающего оборудования ингредиенты гранулированных концентратов предварительно смешивают. В последнее время потребители концентратов просят уменьшить размер гранул для улучшения диспергирования: оптимальный размер гранул позволяет максимально реализовать цвет пигмента при диспергировании.

Предварительно окрашенный полимер обеспечивает высокое качество окрашивания. Цвет изделия при этом предварительно подбирается, что положительно сказывается при производстве большой партии продукции. Этот способ окрашивания является наиболее дорогим, хотя при этом не используется оборудование для смешения. Стоимость и транспортировка, а также условия хранения очень высоки, и срыв договора о поставке может привести к серьезным финансовым потерям.

Жидкие концентраты могут содержать до 80% неорганических пигментов (в том числе белых), до 50% неорганических пигментов (например, хинакридонов), до 30% — фталоцианидов и до 30% — технического углерода. Жидкие концентраты могут также содержать специальные пигменты, например, перламутровые (алюминиевые хлопья), флуоресцентные и фосфоресцирующие. Кроме того, в них часто могут содержаться пенообразователи, антипирены, антиоксиданты, антистатики, а также любые другие функциональные добавки. Возможна комбинация отдельных добавок либо полный пакет добавок в одном жидком концентрате.

Жидкие концентраты совместимы с широким кругом полимеров: ПВХ, поливинилацетатами, полиамидами, ПЭТФ, поликарбонатами, температуростойкими полимерами, а также всеми типами полиолефинов и полимеров стирола. Большинство жидких концентратов пригодны для окрашивания полимеров, контактирующих с пищевыми продуктами; их использование одобрено правительственными законами о транспортировке, использованию и утилизации. Процесс окрашивания полимеров с использованием жидких концентратов эффективен и значительно менее продолжителен, чем при использовании гранулированных или других типов концентратов.

Рис. 20.4 поясняет, почему данный способ окрашивания эффективен при различном содержании концентрата в окрашиваемом полимере. Жидкий концентрат покрывает каждую гранулу окрашиваемого полимера, и поэтому не требуется ни времени, ни энергии для распределения окрашивающего материала в полимере. Не следует, однако вводить жидкие концентраты в полимер в большом количестве: слишком высокое содержание носителя может вызвать проскальзывание шнека. Также, при избытке жидкого концентрата он может выделяться из расплава окрашенного полимера, особенно при остановке экструдера.

## **20.11. Влияние жидких концентратов на физические свойства окрашенного полимерного изделия**

В табл. 20.1 наглядно показано влияние жидкого концентрата, содержащего антипирен, на физические свойства полипропилена (ПП) и его сополимер. Подобные исследования проводились с полиэтиленом (ПЭ), полиамидами (ПА), поликарбонатом (ПК) и другими полимерами, окрашенными жидким концентратом. Все они дали приблизительно такие же результаты. Как следует из таблицы, жидкий концентрат вызывает слабый пластифицирующий эффект, улучшает ударные свойства, слегка уменьшает предел текучести и повышает разрушающее напряжение. Модуль упругости и модуль изгиба снижаются, а изгибная прочность снижается незначительно. Твердость по Роквеллу также снижается незначительно наряду с формоустойчивостью при нагреве. Все перечисленные выше изменения не превышают 5–10% при данном уровне пигментации, причем эффект ослабевает при уменьшении содержания концентрата в полимере.

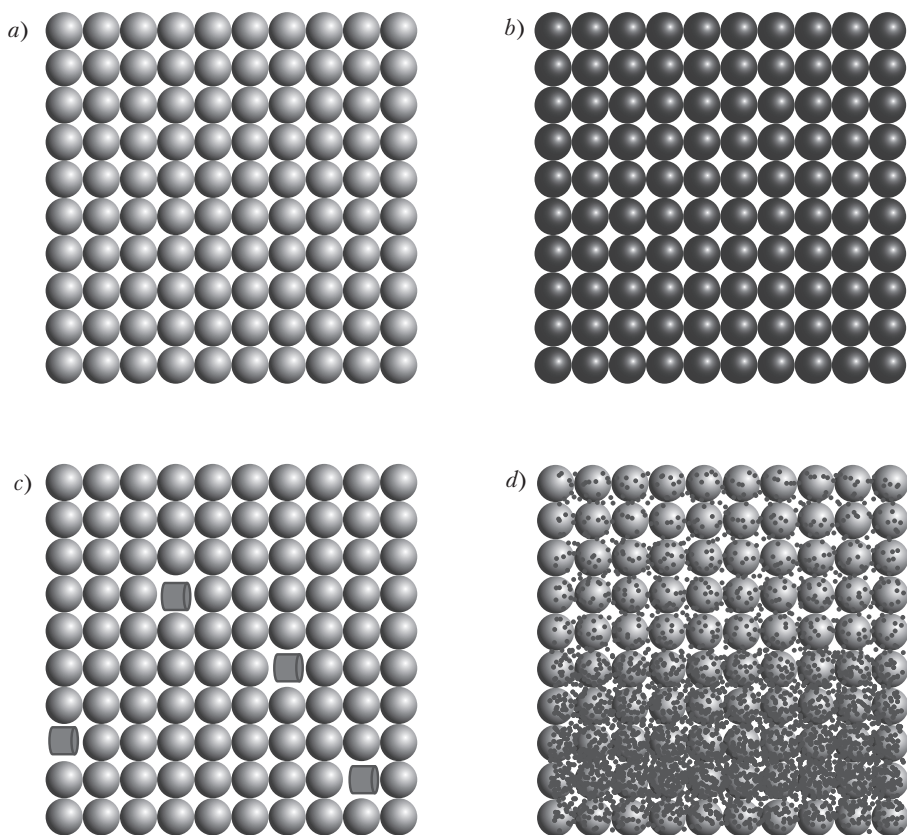


Рис. 20.4. Типичные способы окрашивания полимеров: 100 гранул исходного полимера (а); гранулы полимера, покрытие жидким концентратом (b); смесь гранул полимера с гранулами концентрата (4%) (с); смесь гранул полимер с избытком сухого концентрата (d)

Улучшение диспергирования пигмента в жидком концентрате может привести к улучшению изгибной прочности, поскольку агломераты недиспергированного пигмента образуют центры роста микротрещин. Нельзя сказать, что жидкие концентраты не влияют на физические свойства полимеров, но это влияние незначительно может не приниматься во внимание.

В табл. 20.2 показано влияние жидкого концентрата, содержащего 70% диоксида титана при содержании концентрата в полимере 2,5%. Формоустойчивость при тепловом воздействии, а также прочность на изгиб и изгибный модуль — единственные характеристики, которые отражают негативное влияние, вызванное пластицирующим эффектом концентрата. Другие физические свойства полимеров обычно меняются незначительно. Рекомендуем ознакомиться с данной таблицей перед выбором окрашивающей системы и определить, какие из перечисленных свойств важны для потребителя.

Таблица 20.1. Результаты исследования физических свойств полимеров, окрашенных жидким концентратом

Образец	Ударная прочность по Изоду, фунт/дюйм	Предел текучести при растяжении, фунт/дюйм <sup>2</sup>	Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм <sup>2</sup>	Модуль упругости при растяжении, 10 <sup>3</sup> фунт/дюйм <sup>2</sup>	Предел прочности при изгибе, фунт/дюйм <sup>2</sup>	Модуль упругости при изгибе, 10 <sup>3</sup> фунт/дюйм <sup>2</sup>	Твердость по Роквеллу	Предел формоустойчивости при нагреве, °С
Гомополимер ПП	0,39	4750	3020	2,17	5230	1,65	63	54,3
Гомополимер ПП, окрашенный жидким концентратом 86-00751 (4,75%)	0,57	4550	3030	1,89	5010	1,66	66	53,1
Сополимер ПП	1,47	3730	2630	1,9	4330	1,44	39	51,2
Сополимер ПП, окрашенный жидким концентратом 86-00751 (4,75%)	1,76	3540	2780	1,37	3830	1,28	30	48,3
Усредненные данные								
Гомополимер ПП + сополимер ПП	0,93	4240	2825	2,04	4720	1,55	51	51,8
Гомополимер ПП, окрашенный жидким концентратом 86-00751 (4,75%) + сополимер ПП, окрашенный жидким концентратом 86-00751 (4,75%)	1,17	4045	2905	1,63	4420	1,47	48	50,7



Таблица 20.2. Влияние жидкого концентрата на физические свойства окрашенных полимеров

Физическая характеристика	ПП марки 5A64, производитель Shell	ПЭВП марки 8354N, производитель Dow	ПС марки 3037, производитель Huntsman	Найлон 6 марки 1016, производитель Zytel	ПК марки 141, производитель Lexan	ПАН марки V920, производитель Rohm & Haas	АБС марки 342EZ, производитель Dow Magnum
Предел текучести при растяжении, фунт/дюйм <sup>2</sup>	96,2	96,4	91,8	98,0	110,0	100,0	98,0
Деформация текучести при растяжении, %	110,5	110,0	75,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Деформация разрушения при растяжении, %	116,6	100,0	133,0	100,0	100,0	—	—
Предел прочности при изгибе, фунт/дюйм <sup>2</sup>	95,2	91,0	88,8	100,0	110,0	97,0	100,0
Модуль упругости при изгибе, 10 <sup>3</sup> фунт/дюйм <sup>2</sup>	92,0	90,0	100,0	100,0	110,0	100,0	100,0
Ударная прочность по Изоду, фунт/дюйм	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Предел формоустойчивости при нагреве при напряжении 264, фунт/дюйм <sup>2</sup>	96,0	100,0	98,9	95,0	96,0	100,0	100,0

## 20.12. Выводы

Жидкие концентраты, безусловно, не являются универсальными окрашивающими системами, однако они могут использоваться для окрашивания практически любых полимеров. Наиболее часто их применяют в малых количествах, когда в полимере достигается распределение очень высокого качества. Жидкие концентраты влияют на некоторые физические свойства полимера. Они позволяют использовать низко-термостойкие добавки, такие как вспенивающие агенты. В целом можно сказать, что с экономической точки зрения жидкие концентраты являются подходящими окрашивающими системами.

---

# Глава 21. Производство колорантов и добавок: перспективы регулируемой совместимости

Ральф А. Хайфер, Скотт Д. Рассел

## 21.1. Введение

В данной главе будут рассмотрены процессы переработки синтетических полимеров с точки зрения возможности улучшения или изменения их свойств в соответствии с требованиями потребителей полимерных изделий. В главе также обсуждаются вопросы безопасности, охраны здоровья и окружающей среды в процессе переработки полимеров с использованием колорантов и добавок.

Продукты переработки полимеров могут предназначаться для различных целей и использоваться в качестве конструкционных материалов, игрушек, деталей автомобилей и других технических устройств, кухонной утвари, товаров спортивного назначения и товаров для отдыха, различных емкостей и упаковочного материала для пищевых продуктов, лекарств, косметики и т. д. Процессы переработки полимеров могут также различаться в зависимости от назначения получаемых продуктов переработки. Наиболее распространенными способами переработки полимеров в изделия являются экструзия, литье под давлением, ротационное литье, раздувное формование и т. д.

Обычно назначение изделия и способ его производства определяют тип полимера и тип добавок, которые должны быть введены в полимер для обеспечения необходимых эксплуатационных характеристик готового изделия. Это определяет процесс производства и выбора колорантов и (или) добавок. В качестве добавок могут использоваться пигменты, антипирены, диспергирующие агенты, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы, светостабилизаторы, пластикаторы, лубриканты и многие другие компоненты, применение которых способствует изменению

свойств исходного полимера в соответствии с эксплуатационными требованиями.

Необходимые добавки могут быть введены в полимер двумя способами. Во-первых, технолог может добавить концентрированный продукт в полимер в процессе переработки. Это достаточно гибкая процедура, позволяющая производителю получать полимерное изделие без больших экономических затрат. Во-вторых, при производстве большой партии одинаковых или однотипных изделий технолог может оптимизировать компаундирование полимерной смеси, используя уже готовый набор добавок. Поэтому компаундирование — процесс, обычно относящийся к выпуску большой партии однотипных полимерных изделий. Производитель добавок заранее вводит необходимые добавки, включая колоранты, в полимер и поставляет готовые смеси производителю полимерных изделий, возможности которого в этом случае уже ограничены использованием командированного полимера лишь для производства данного продукта.

## **21.2. Описание процесса производства колорантов и добавок**

Исходное сырье для производства колорантов и добавок может находиться в виде порошков, жидкостей и в твердом состоянии. Поэтому сами колоранты и добавки также могут находиться в порошкообразном, жидком и твердом состояниях. Производители сухих окрашивающих композиций в настоящее время поставляют на рынок лишь около 5% своей продукции. Жидкие концентраты занимают также 5% рынка, однако спрос на них непрерывно растет, и в скором времени, вероятно, их поставка на рынок колорантов и добавок увеличится. В твердом виде выпускаются концентраты или маточные смеси. Они представляют собой концентрированные ингредиенты, капсулированные в полимерном носителе; обычно они поставляются в гранулированной форме. Этот тип продукции составляет подавляющую часть окрашивающих композиций, используемых для производства полимеров. Далее будет показана взаимосвязь процессов производства колорантов и добавок с процессами производства готовых полимерных изделий.

### **21.2.1. Производство сухих окрашивающих композиций**

#### **Взвешивание**

Практически все составители окрашивающих композиций работают по одной схеме. Технологи-производители сухих окрашивающих композиций и добавок используют порошкообразное сырье, которое взвешивают с необходимой точностью. При производстве больших партий сухих окрашивающих композиций допустимо использование исходных материалов непосредственно из упакованных емкостей известного веса. Для производства небольших партий рекомендуется взвешивание и пересыпка сырья в небольшие емкости. После взвешивания всех исходных ингредиентов полученная смесь помещается на поддон и снабжается ярлыком. Однако некоторые про-

изводители помещают смесь в специальный переносной контейнер, защищенный от воздействия окружающей среды, который закрывается после заполнения.

### Смешение

По завершении взвешивания, смесь ингредиентов загружают в смеситель, где происходит их однородное смешение. Ингредиенты обычно вручную загружают в смеситель, закрывают крышку смесителя и ожидают результата однородного смешения. По завершении смешения оператор вручную вынимает готовую смесь, помещает ее в контейнер и приступает к выполнению следующих операций.

На современных предприятиях ингредиенты взвешиваются автоматически и затем пересыпается в смесильную камеру. Готовая смесь в контейнере поступает на следующую операцию — упаковку.

### Упаковка

При производстве сухих окрашивающих концентратов конечной стадией является упаковка готового материала. Вне зависимости от типа упаковки состав концентрата проверяется путем отбора через контрольный клапан, расположенный на дне контейнера. Затем упаковка подвергается контрольному взвешиванию. Упаковочной тарой обычно являются бумажные мешки, армированные полимером, цилиндрические металлические емкости или ящики, а также пластиковые бутылки или банки различного размера. Во всех случаях в процессе упаковки необходимо соблюдение требований 49 Свода федеральных нормативных актов (*CFR*) Государственного департамента по транспорту.

На современных предприятиях процесс упаковки обычно автоматизирован.

## 21.2.2. Гранулированные концентраты

### Взвешивание

В отличие от сухих концентратов или добавок, содержащих исходные ингредиенты в виде порошкообразных материалов, при производстве гранулированных концентратов исходные материалы могут также находиться в гранулированной форме. Хотя исходные гранулированные ингредиенты также требуют точного взвешивания, обращение с ними не вызывает проблем запыленности рабочих помещений. Так же как и в случае сухих концентратов, при производстве больших партий гранулированных концентратов большинство ингредиентов используются в оригинальной упаковке известного веса. При производстве небольших партий необходимо взвешивание ингредиентов вручную и пересыпание взвешенных количеств ингредиентов в одну емкость. После взвешивания смесь в емкости устанавливается на поддон, маркируется и отправляется к смесителю. На современных предприятиях загрузка взвешенных ингредиентов осуществляется в специальные передвижные контейнеры, защищенные от воздействия окружающей среды, которые после наполнения отправляются к смесителю.

На еще более современных предприятиях исходное сырье поставляется в больших мешках. Еще до того, как вакуумный шланг опустится в мешок, начинает

работать компьютеризированная полностью закрытая система приготовления окрашивающего состава, которая автоматически взвешивает и перемещает исходные ингредиенты в камеру смешения, а затем загружает в оборудование, где смесь покрывается расплавом полимера.

### Смешение

Процесс смешения при производстве гранулированных концентратов в экструдерах аналогичен процессу смешения при производстве сухих концентратов. По завершении процесса взвешивания ингредиентов они отправляются в смеситель для однородного смешения. Ингредиенты обычно вручную загружают в бункер смесителя, закрывают крышку смесителя и смешивают ингредиенты до достижения однородной смеси. Полученную смесь вручную вынимают из смесителя и помещают в контейнер с клапаном для отбора проб.

Имеются несколько типов оборудования для термической обработки, обеспечивающей предварительное смешение ингредиентов перед экструзией, например, резиносмеситель. В этом случае взвешенные ингредиенты загружаются в загрузочный узел этого оборудования.

На современных предприятиях автоматически взвешенные ингредиенты поступают в контейнер и транспортируются к смесителю, где под воздействием вращения смесителя образуется однородная смесь, которая проступает к следующей технологической операции — капсулированию.

### Капсулирование гранулированных концентратов

После смешения материал поступает на операцию термической обработки, где он подвергается процессу капсулирования. Типы ингредиентов и свойства конечного продукта определяет оборудование, используемое на стадии капсулирования или экструдирования, которое обеспечивает контролируемое течение материала и его термическую обработку в процессе капсулирования. Область температур термической обработки зависит от типа полимера и используемых добавок.

При выходе на заданный режим термической обработки полимер (в порошкообразном или гранулированном виде) и добавки (включая колоранты) загружаются в оборудование. Полимер плавится, и его расплав перемещается внутри перерабатывающего оборудования с заданной скоростью, что вызывает смешение и диспергирование, необходимое для получения однородного окрашивающего концентрата. Содержание пигмента зависит от свойств ингредиентов, типа покрывающего полимера и назначения получаемого продукта; обычно оно находится в диапазоне от 5 до 40%.

Образующая смесь продавливается через фильеру экструдера в виде длинной тонкой струи, застывающей в охлаждающей водяной ванне в течение нескольких секунд, и поступающей затем на операцию нарезки (таблетирования). Ножи установки для таблетирования вращаются с определенной скоростью, соответствующей скорости выхода струи из экструдера и обеспечивают нарезку таблеток требуемого размера. Далее таблетированный концентрат проходит просеивание по размеру и ссыпаются в накопительный бункер; отбракованные таблетки вновь поступают в загрузочный узел экструдера для повторной переработки.

### Упаковка

Упаковку готового продукта производят в картонные ящики или коробки. Упаковочный ящик имеет большой размер (36 кв. футов) и может вмещать от 1000 до 1500 фунтов продукта. Каждый ящик взвешивают и маркируют. Коробки используют для меньшей фасовки (менее 300 фунтов); их также взвешивают и маркируют; они вмещают до 5 галлонов продукта. Во всех случаях упаковка производится в соответствии с требованиями 49 *CFR* Государственного департамента по транспорту.

## 21.2.3. Жидкие концентраты

### Взвешивание

Жидкие концентраты для окрашивания могут содержать ингредиенты как в жидком, так и в порошкообразном виде. Все порошкообразные ингредиенты взвешиваются вручную с использованием описанных выше приемов. Жидкие ингредиенты отмеряются по объему.

### Смешение

После взвешивания порошкообразных ингредиентов их вручную насыпают в жидкий ингредиент, находящийся в емкости, и транспортируют к смесителю. Конструкция жидкостного смесителя проще, чем смесителя для твердых ингредиентов; она напоминает большой барабан с перемешивающими лопастями.

### Упаковка

После смешения жидкий продукт готов к упаковке. В качестве упаковочной тары обычно используют 1-литровые пластиковые бутылки, 5-галлоновые пластиковые ведра, а также другие пластиковые или металлические емкости. Во всех случаях упаковка производится в соответствии с требованиями 49 *CFR* Государственного департамента по транспорту.

## 21.3. Способы доставки

### окрашивающих концентратов потребителю

### 21.3.1. Прямая покупка и распределительная сеть

Обычно производители концентратов для окрашивания предлагают своим клиентам широкий выбор продукции. Поскольку потребитель имеет возможность выбора более чем из 200 наименований, покупка каждого из них предполагает оформление заявки. Для большой компании практически невозможно поддерживать торговлю всеми производимыми товарами. Напротив, небольшие компании, производящие ограниченный ассортимент продукции, обеспечивают клиентов своей продукцией через торговую сеть.

### 21.3.2. Поставка окрашивающих концентратов

#### Виды поставки

Используются различные виды поставки продукции потребителю, включающие использование транспорта компании-производителя и коммерческого транспорта. Небольшие партии продукции могут пересылаться по почте. Некоторые компании распространяют свою продукцию через локальные сети. Однако все же подавляющее большинство продукции поставляется через коммерческую сеть грузового автотранспорта.

#### Декларация и счет отгруженной продукции

Декларация и счет отгруженной продукции должны соответствовать требованиям 49 *CFR* Государственного департамента по транспорту. Они должны сопровождать груз до пункта назначения.

#### Сертификаты безопасности отгруженной продукции

Сертификаты безопасности груза заполняются отправителем для каждого продукта. Любые изменения в составе продукта и его ингредиентах должны отражаться в сертификате. Кроме того, потребитель должен быть уведомлен об этих изменениях, а также об их влиянии на безопасность для здоровья и окружающей среды. Обычно сертификаты безопасности выдаются и сопровождают каждую партию продукта до пункта назначения.

#### Маркировка

Каждый продукт необходимо сопровождать маркировочным ярлыком. Ярлык должен содержать описание продукта и адрес производителя в соответствии с требованиями государственных стандартов. Эти требования включают маркировку, сертификат безопасности, сертификат соответствия законодательствам и другую информацию.

## 21.4. Организация и контроль безопасности рабочего места при производстве окрашивающих концентратов

### 21.4.1. Общие положения

Исследования, выполненные в рамках Программы предотвращения загрязнения окружающей среды, а также аналитические результаты, полученные в рамках мониторинга окружающей среды, должны соответствовать требованиям Закону об охране труда и здоровья (*OSHA*). Эти требования содержат информацию об источниках загрязнения и способах обращения с колорантами и добавками. При организации производства полимеров, колорантов и добавок должны приниматься во внимание три важных положения. Первое положение — стоимость материалов, варьирующая от \$0,65 до \$2,00 за фунт полимера и до \$500 за фунт пигмента или добавки. Исходя

из стоимости материалов, они требуют к себе бережного отношения. Никакие действия с ними не должны приводить к потере значительного количества этих сравнительно дорогих продуктов.

Вторым положением является то, что для производства колорантов и добавок необходимо незначительное количество летучих органических соединений<sup>1</sup>. Помимо обычного использования этих материалов для проведения ремонтных работ, промывки и чистки оборудования, они обеспечивают функционирование оборудования. Третье положение заключается в том, что исходные материалы теряют при переработке около 1% своего веса (или объема), хотя на современных производствах эти потери составляют около 0,1%. Кроме того, более 99% потерь в виде пыли собирается в коллекторах, и по окончании каждого производственного цикла необходима чистка каждого рабочего узла оборудования. Продукты, собирающиеся в коллекторах, представляют собою смесь порошкообразных соединений, накапливающихся в процессе производственного цикла. Процесс их улавливания и сбора необходим для предотвращения загрязнения атмосферы. Хотя эта смесь по химическому строению не соответствует производимой продукции, ее состав относительно постоянен. Поэтому имеется возможность ее использования в качестве сырья для производства технического углерода, который имеет низкую стоимость и может применяться при вторичной переработке полимеров, если требования к предъявляемому вторичному продукту не слишком высоки.

Имеется, однако, определенный риск для здоровья и окружающей среды, связанный с использованием исходных материалов для производства окрашивающих концентратов. Наибольшую опасность могут представлять порошкообразные вещества, образующие пыль. В дополнение к возможности загрязнения рабочего места, она может содержать тяжелые металлы и различные токсичные вещества органического и неорганического происхождения.

## 21.4.2. Источники загрязнения воздуха при работе с материалами

### Непроизводственные помещения

Непроизводственная деятельность обычно включает следующие операции: доставку и хранение исходных материалов и готовой продукции на складе, транспортировку и хранение в производственных помещениях. Выборочный мониторинг в этих областях непроизводственной деятельности с 1989 по 1992 г. не обнаружил превышения пылевого загрязнения свыше 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

Хотя выборочный мониторинг не обнаружил существенного загрязнения воздуха в непроизводственных помещениях, это не означает, что они не являются источниками вредных выбросов. Выбросы могут происходить при транспортировке порошкообразных полимеров от железнодорожных вагонов или трейлеров на склады, хотя современные склады оборудованы пылесборниками. Изучение процесса транспортировки порошкообразных полимеров, выполненное независимыми экологическими службами, обнаружило, что в атмосферу попадает около 100 фунтов

<sup>1</sup> Имеются в виду органические растворители. — *Примеч. перев.*



материала в год, хотя транспортировка гранулированных материалов заметного загрязнения атмосферы не вызывает. Дальнейшее перемещение материала со склада в производственные помещения происходит в закрытых емкостях, исключая пылеобразование. В то же время при перемещении жидких исходных материалов в производственные помещения может произойти случайный пролив. Потери материала при случайном проливе в непроизводственных помещениях всегда невелики, поскольку материал упакован в сравнительно небольшие емкости. Обычно порошкообразное или гранулированное сырье расфасовано в 80-фунтовые бумажные мешки, армированные полимерными волокнами; однако иногда сырье поставляется в картонных коробках, а некоторые полимеры доступны в специальных контейнерах. Безотносительно количества рассыпанного или пролитого материала загрязненную поверхность в непроизводственных помещениях необходимо моментально очистить. Рассыпанные порошкообразные вещества должны собираться и отправляться в производственные помещения; в конце каждого рабочего дня необходимо влажное подметание.

### Производственные помещения

Производственные помещения представляют большую потенциальную опасность для загрязнения воздуха, и персонал, работающий с колорантами и добавками, подвержен большему риску. В дополнение к средствам индивидуальной защиты (перчатки, комбинезоны, защитная обувь, защитные очки) необходимо наличие респираторов, хотя они не очень удобны и выглядят не слишком привлекательно. Впрочем достаточную защиту обеспечивают респираторы, защищающие лишь часть лица (полуреспираторы).

В дополнение к индивидуальным средствам защиты необходимо также наличие оборудования для контроля загрязнения воздуха. Такой контроль необходим на каждом этапе производственного цикла.

**Помещения, в которых происходит взвешивание.** Взвешивание вручную порошкообразных ингредиентов представляет существенную опасность для персонала. Производственные помещения, в которых происходит взвешивание, должны быть оборудованы всасывающими вентиляторами и (или) вытяжными шкапами. Эти устройства должны непрерывно работать в процессе взвешивания. Кроме того, все работники должны быть обеспечены СИЗ, включая респираторы.

На основе данных мониторинга, уровень загрязнения воздуха при взвешивании может меняться от  $0,35 \text{ мг/м}^3$  (низкий уровень загрязнения) до  $6,55 \text{ мг/м}^3$  (предельно высокий уровень загрязнения), в то время как средний уровень загрязнения воздуха по данным 5-летнего мониторинга составляет  $1,64 \text{ мг/м}^3$ . За последние годы отмечается постепенное снижение уровня загрязнения.

На современных предприятиях смесительные камеры могут быть непосредственно связаны с автоматизированными взвешивающими устройствами. Такие закрытые системы исключают возможность загрязнения воздуха при операции взвешивания.

**Помещения, в которых происходит смешение.** Смесительные камеры смесителей закрыты крышками, поэтому загрязнение воздуха в процессе смешения не про-

исходит. Однако загрузка смесителей и выемка смеси по завершении смешения представляют опасность с точки зрения возможного загрязнения воздуха и воздействия этого загрязнения на обслуживающий персонал. Поэтому источники возможного загрязнения воздуха должны быть изолированы.

Производственные помещения, в которых установлены смесители, должны быть оборудованы всасывающими вентиляторами и (или) вытяжными шкавами. Дополнительно крышки смесителя должны быть снабжены уплотнителями. Разумеется, все средства контроля и защиты (включая ИСЗ) должны функционировать в процессе смешения.

Мониторинг операций загрузки и выгрузки смесительного оборудования обнаружил, что уровень загрязнения производственных помещений, в которых установлены смесители, может составлять от 0,55 до 8,20 мг/м<sup>3</sup>, в то время как средний уровень загрязнения по данным 5-летнего мониторинга составляет 2,12 мг/м<sup>3</sup>. Однако за пределами помещений, в которых находятся смесители, уровень загрязнения падает ниже предела возможного определения.

На современных предприятиях операция взвешивания непосредственно связана с процессом смешения в закрытых смесительных камерах. По окончании смешения, содержимое смесителя в той же закрытой камере отправляется на операцию упаковки. Таким образом, исключается возможность загрязнения окружающего воздуха.

#### **Помещения, в которых производится термическая обработка концентратов.**

При производстве окрашивающих концентратов следующим технологическим этапом является термическая обработка. Камера, заполненная полученной на стадии смешения смесью, поступает на узел загрузки оборудования для капсулирования порошкообразного вещества. Это оборудование представляет собой источник загрязнения окружающей атмосферы, хотя в последнее время значительная модификация оборудования позволила существенно сократить уровень загрязнения. Поскольку при капсулировании используются очень дорогие материалы, эти модификации представляют собой коммерческую тайну.

Мониторинг загрязнений помещений, в которых происходит процесс капсулирования, обнаружил его на уровне от 0,10 до 2,93 мг/м<sup>3</sup>, в то время как средний уровень загрязнения по данным 5-летнего мониторинга составил 0,71 мг/м<sup>3</sup>.

На современных предприятиях закрытая камера от участка смешения непосредственно отправляется на участок капсулирования. Опорожненную камеру затем закрывают и отправляют на чистку и мойку. Поэтому камера не является источником загрязнений.

Процесс термического капсулирования заключается в покрытии поверхности частиц концентрата полимером. На конечном этапе термического капсулирования смесь концентрата с полимером или добавкой экструдирована, превращаясь в длинную тонкую струю, затвердевающую на воздухе. В процессе термической обработки лубриканты и эмульгаторы, содержащиеся в смеси, испаряются. Эти испарения, известные под названием «горячий газ», содержат парафины и другие летучие продукты. Они фильтруются улавливающими фильтрами, установленными на крышке экструдера. Поэтому горячий газ не представляет опасности с точки зрения загрязнения атмосферы. Это условие является результатом эффективного использования

контроля окружающей среды и связано с тем, что горячий газ быстро конденсируется при удалении от источника нагрева. На практике большая часть газа конденсируется на расстоянии до 10 футов от места их выброса, не достигая улавливающих фильтров. Хотя конденсация парафиновых газов приводит к предельно низкому загрязнению воздуха, систему каналов необходимо периодически чистить во избежание возгорания газовых отложений. Исследования газовых отложений, выполненные на ряде предприятий в 1990 г., показало, что в худшем случае за год на стенках каналов оседает до 69 фунтов отложений.

После этапа гранулирования или таблетирования готовый продукт помещается в контейнеры. На данном этапе вновь отсутствует опасность загрязнения атмосферы. Хотя по завершении технологических операций существует возможность механического повреждения таблеток или гранул концентрата, эти повреждения связаны, в основном, с их деформацией и, в редких случаях, с измельчением гранул.

Для исключения возможности загрязнения окружающей среды и опасности для здоровья при капсулировании концентратов необходимо выполнение следующих условий:

1. Гранулированный полимер содержит эмульгаторы, которые «расплющивают» поверхность гранулы, создавая покрытие, адсорбирующие порошкообразные вещества, тем самым препятствуя их появлению в воздухе. Колоранты и добавки также содержат эмульгаторы и лубриканты (в частности, при окрашивании порошкообразных полимеров), которые также адсорбируют порошкообразные вещества.

2. Пигменты и добавки, входящие в состав окрашивающих концентратов, должны быть тщательно диспергированы в полимере. Будучи капсулированы полимером, они не вызывают существенного загрязнения окружающей среды.

3. В процессе капсулирования происходит термическая обработка ингредиентов, и поэтому они не представляют опасности для окружающей среды. При таблетировании полимер еще не успевает полностью затвердеть, и запыления атмосферы на данном технологическом этапе не происходит.

## **21.5. Воздействие на окружающую среду**

### **21.5.1. Загрязнение атмосферного воздуха**

Из двух типов загрязнения атмосферного воздуха при производстве колорантов и добавок — выброс из дымовых труб и поступление загрязняющих веществ в атмосферу вне системы дымовых труб — последний является гораздо более опасным. По данным 1996 г. этот тип загрязнений составил от 69 фунтов (наибольшее значение) до 1 фунта (наименьшее значение) по массе. Оценочный мониторинг загрязнений обычно осуществляется вблизи предприятий, производящих эти загрязнения. В то же время оценка уровня загрязнения атмосферы вне системы дымовых труб на расстоянии более 10 футов от источника загрязнений осуществляется редко и практически никогда — вне зон производственной деятельности.

Выброс из дымовых труб в подавляющем большинстве случаев накапливается в дымосборниках. В 1996 г. каждое производственное предприятие производило в среднем 452 фунта загрязнений, в то время как наибольший уровень загрязнений достигал 1327 фунтов, а наименьший — 63 фунта.

### 21.5.2. Загрязнение воды

#### Источники загрязнений

Любое промышленное производство содержит три источника загрязнений воды: санитарное загрязнение (слив воды из душевых помещений), промышленное загрязнение (слив воды после мытья оборудования и производственных помещений) и технологическое загрязнение (случайный выброс охлаждающих систем). Среди перечисленных лишь последний может классифицироваться как безусловное загрязнение воды.

#### Предварительная очистка сточных вод

Обычной практикой на промышленных предприятиях является предварительная очистка сточных вод путем осаждения загрязнений, фильтрации, обменных процессов, очистительной седиментации. Во всех случаях очистка сточных вод должна производиться в соответствии с требованиями Агентства по защите окружающей среды (EPA), законами штата и производственными регламентами.

### 21.5.3. Ливневые воды

Все сырье и материалы должны храниться в закрытом виде. Поэтому мониторинг ливневых вод обычно не обнаруживает никаких загрязнений.

### 21.5.4. Твердые отходы в процессе производства

Все твердые отходы в процессе производства должны оцениваться в соответствии с требованиями Свода федеральных нормативных актов (CFR) 40 262.11. Твердые отходы, представляющие опасность для здоровья и окружающей среды, отправляются на предприятия по переработке вредных отходов. Следует отметить, что современные предприятия, расположенные на территории США, не производят опасных твердых отходов, за исключением предприятий, специализирующихся на крупнотоннажном производстве кабельной продукции, где используют хром- и свинецсодержащие пигменты. Далее будет приведена классификация твердых отходов и приведены способы их переработки.

#### Пыль

Пылевидные неопасные отходы имеют два источника: их можно обнаружить в пылесборниках промышленных предприятий и на складах. Пыль, которая не используется в процессе производства колорантов, обычно капсулируется полимером и отправляется в накопители твердых отходов для дальнейшей переработки. В среднем

на предприятиях в таких накопителях собирается до 4,5 т отходов за год. Предприятия, производящие большое количество пыли (до 20,6 т), отправляют накопленную пыль на предприятия по переработке отходов.

#### Капсулирующие полимеры

Полимеры, капсулирующие пыль в процессе термообработки, являются безопасными материалами, которые либо повторно поступают в производственный цикл либо на вторичную переработку. Однако небольшие количества полимера все же поступают в накопители отходов и затем перерабатываются.

#### Остатки очистки сточных вод

Тестирование сточных вод должно подтвердить их безопасность для окружающей среды. После сушки остатки очистки сточных вод отправляются в накопители твердых отходов. В среднем за год промышленное предприятие накапливает 1,1 т таких отходов.

#### Отработанное масло и другие нефтепродукты

В среднем за год на промышленных предприятиях, производящих колоранты и аддитивы, скапливается до 200 галлонов отработанных масел и других нефтепродуктов. Они отправляются на перерабатывающие предприятия для производства топлива.

#### Другие отходы

Металлические отходы, поддоны, бумага, картон отделяются от других отходов и направляются на вторичную переработку.

## 21.6. Регулирующие и контролирующие законы

### 21.6.1. Положение о безопасности потребительских товаров (16 CFR, части 1000–1799)

Требования, содержащиеся в Положении о безопасности потребительских товаров, содержат положения Закона об опасных веществах и Закона о безопасности потребительских товаров. Хотя эти законы первоначально относились к полимерным изделиям потребительского назначения, производители колорантов и добавок должны руководствоваться ими при производстве коммерческой продукции. Среди прочих, эти требования содержат ограничения по использованию опасных (например, токсичных металлов) и пожароопасных ингредиентов.

### 21.6.2. Пищевые продукты и лекарства (31 CFR)

Поскольку производство и эксплуатация подавляющего большинства полимеров, в состав которых входят колоранты и добавки, регулируются законом 21 CFR, все положения этого закона справедливы также для любых колорантов или добавок. Закон содержит список одобренных безопасных ингредиентов, а также список ко-

лорантов и добавок, использующихся для производства полимеров, контактирующих с пищевыми продуктами, лекарствами и косметикой.

### 21.6.3. Безопасность труда и здоровья (29 CFR)

В дополнении к требованиям Администрации США по охране труда и здоровья, содержащимся в 29 CFR (разделы 1903, 1904 и 1910, части A–Z) и применимыми ко всем областям промышленного производства, отдельные положения раздела 1910 относятся непосредственно к процессу производства колорантов и добавок.

#### Индивидуальные средства защиты (29 CFR 1910, часть 1)

Закон 29 CFR 1910.132-1910.138 предписывает необходимость использования средств индивидуальной защиты (СИЗ) персоналу, занятому в производстве и использовании колорантов и добавок. СИЗ включают респираторы, защитные перчатки, головные уборы, защитную обувь, плащи и другие средства.

#### Токсичные и опасные вещества (29 CFR 1910, часть 3)

**Загрязнение воздуха (29 CFR 1910.1000).** Согласно требованиям Администрации США по охране труда и здоровья, персонал, находящийся в зонах производственных операций, в которых уровень загрязнения воздуха превышает допустимый предел, обязан использовать СИЗ, включая респираторы. Предельно допустимый уровень загрязнения воздуха (ПДУЗВ) для персонала, связанного с производством и переработкой колорантов и аддитивов приведен в таблице.

Загрязнители воздуха	ПДУЗВ	Примечания
Общая запыленность	15 мг/м <sup>3</sup>	
Свинец	50 мкг/м <sup>3</sup>	
Кадмий	5 мкг/м <sup>3</sup>	
Кадмий	200 мкг/м <sup>3</sup>	При производстве сухих окрашивающих концентратов
Хром	0,5 мкг/м <sup>3</sup>	Рекомендуемое значение

**Стандарт на содержание свинца (29 CFR 1910.1025).** Поскольку некоторые колоранты и добавки содержат соединения свинца, возникает необходимость использования стандарта на содержание свинца в воздухе. Требования стандарта относятся ко всем соединениям свинца и предписывают необходимость работы в респираторах при уровне загрязнения воздуха, превышающем 5 мкг/м<sup>3</sup>.

**Стандарт на содержание кадмия (29 CFR 1910.1027).** Колоранты и добавки могут содержать соединения кадмия; в этих случаях необходимо использование стандарта на содержание кадмия в воздухе. Требования стандарта относятся ко всем соединениям кадмия и предписывают необходимость работы в респираторах при уровне загрязнения воздуха, превышающем 5 мкг/м<sup>3</sup> (при работе с сухими концентратами, содержащими соединения свинца, этот уровень повышается до 200 мкг/м<sup>3</sup>).

**Стандарт на работу с опасными веществами (29 CFR 1910.1200).** Стандарт требует необходимость инструктажа персонала, выполняющего любые виды работ с опасными веществами. Кроме того, стандарт требует наличия сертификата безопасности, который содержит описание химических и физических свойств материала, правила работы, правила безопасности и другую информацию.

#### 21.6.4. Защита окружающей среды

Многие разделы 40 CFR относятся к операциям, связанным с составлением окрашивающих композиций и производством колорантов и добавок. Большая их часть содержит ссылки на соответствующие государственные законы; требования многих из них более жесткие, чем требования 40 CFR. Большинство государственных регулирующих законов плохо стыкуются с другими государственными законами и слабо связаны с реальными условиями производственных операций. Следует иметь в виду, что выполнение регулирующих законов предусматривает существенное повышение стоимости конечного продукта за счет потребителя.

В дополнение к разделам закона 40 CFR, применимого к любым производственным операциям, ниже рассматриваемые законы имеют непосредственное отношение к процессам производства колорантов и аддитивов.

##### Качество воздуха (40 CFR разделы 58–72)

Разделы 58–72 закона об охране окружающей среды содержат стандарты на загрязнение воздуха и требования государственных законов, направленных на повышение качества воздуха. Среди этих разделов можно найти предельные значения загрязнения воздуха для операций, связанных с производством и использованием колорантов и добавок. Иногда государственные законы противоречат друг другу, и это приводит к задержке запуска производственного оборудования или установке нового оборудования, призванного увеличить производительность и уменьшить выбросы вредных веществ в атмосферу. Взаимно согласованные законы, касающиеся работы на определенных производственных участках, обычно способствуют улучшению условий труда.

Без сомнения, главная причина задержек запуска производственного оборудования или установке нового оборудования, связанных с получением разрешений и соответствий законов об очистке воздуха, связана отсутствием квалифицированного персонала в управляющих агентствах, что приводит к задержкам, достигающим 12 мес. Кроме того, многие представители агентств по оценке качества воздуха не знакомы с перерабатывающим оборудованием, установленным на предприятиях, выпускающих полимерную продукцию, и с оборудованием, контролирующим загрязнение воздуха. Можно констатировать, что слишком большое число представителей государственных и частных агентств не понимают законов и условий работы оборудования, которое они проверяют.

##### Управление по охране окружающей среды: разрешительные законы (40 CFR, разделы 121–129)

Ряд законов разъясняют специальные законы Национальной системы устранения загрязнений (НСУЗ), в частности, о контроле неочищенных ливневых стоков. От-



сутствие надлежащих действий со стороны руководства промышленных предприятий по устранению загрязнений, контролю и мониторингу прямых ливневых стоков специально оговорены в специальном разрешении, которое необходимо получить при наличии на предприятии прямого стока или промышленных ливневых стоков. Действия с колорантами и добавками определяются отдельной позицией, содержащейся в Классификаторе промышленных стандартов, который является частью перечня Агентства по защите окружающей среды.

Сырье для производства колорантов и добавок относительно дорого и может быть повреждено при контакте с ливневыми стоками. Готовые колоранты и добавки имеют еще большую стоимость, поэтому их контакт с ливневыми водами еще более опасен. По этой причине при транспортировке или хранении эти материалы не должны находиться на открытом воздухе. Их контакт с ливневыми водами может привести к возможному выбросу вредных веществ в окружающую среду, поэтому многие законы требуют от предприятий, производящих колоранты и добавки, участия в программах мониторинга ливневых вод.

Все же требования мониторинга больше подходят для клерка, сидящего за офисным столом и думающего об условиях, которым должны удовлетворять эффективные программы мониторинга сточных вод. Серьезная оценка условий необходимого мониторинга показывает, что эти условия трудно осуществить на практике. Результаты мониторинга ливневых вод, полученные на предприятиях по производству колорантов и добавок, должны использоваться для корректировки действий со стороны руководства предприятий.

#### Правила обращения с опасными отходами (40 CFR разделы 260–278)

Очевидно, что правила обращения с вредными отходами, изданные в соответствии с природоохранными законами, имеют непосредственное отношение к производству колорантов и добавок. Следование этим правилам значительно повышает стоимость производимых колорантов и добавок, поскольку требует дополнительных затрат на мероприятия, связанные с предотвращением загрязнений и утилизацией отходов, указанные в программах Агентства по защите окружающей среды.

#### Возможные опасности и общественная безопасность (40 CFR разделы 350, 355 и 372)

Требования закона об оценке безопасности, готовности и надёжности непосредственно применимы к колорантам и добавкам. Кроме предотвращения чрезвычайных ситуаций, в законе содержатся новые требования к конфиденциальной деловой информации. Эти требования были разработаны с целью сделать доступной информацию о потенциальной опасности химических веществ, поскольку в обществе об этом почти ничего не известно.

#### Федеральный закон о контроле загрязненной воды (40 CFR разделы 401–471)

В дополнение к основным положениям Федерального закона о контроле загрязненной воды, разделы 401–471 содержат дополнительные требования для местных



муниципальных предприятий, необходимые при обработке загрязненных вод на муниципальных предприятиях. Они содержатся в разделах 403 (Общие законы для имеющихся и новых источников загрязнения) и 463 (Производство полимеров). Последний описывает требования закона Национальной системы устранения загрязнений на местных предприятиях об очистке загрязненных вод. Именно раздел 463 устанавливает правила контроля загрязненной воды при производстве полимерных изделий и непосредственно связан с использованием колорантов и добавок.

### Закон о контроле над токсичными веществами (40 CFR разделы 700–723)

Положения закона о контроле над токсичными веществами относятся ко всем производителям, импортерам и распространителям полимерной продукции. В дополнение к требованиям безопасности и здоровья, политика компании должна требовать, чтобы все материалы, связанные с производственной деятельностью, входили в список закона о контроле над токсичными веществами.

### Требования местных законов

В дополнение ко множеству федеральных регулирующих законов, напрямую связанных с колорантами и аддитивами, имеется огромное количество местных законов, которые следует принимать во внимание производителям колорантов и аддитивов: от законов штатов, разработанных в соответствии с требованиями Агентства по защите окружающей среды (зачастую более суровых, чем федеральные), до специальных законов, зачастую дублирующих требования федеральных законов. Некоторые из этих законов перечислены ниже.

- *Примерные правила содержания токсичных веществ в упаковочных материалах*, разработанные Коалицией губернаторов Северо-Восточных штатов США и действующие на территории 18 штатов США, непосредственно относящиеся к производству колорантов и добавок.

- *Предложения 65* — часть закона об охране питьевой воды и токсичных веществах, изданного в 1986 г. в штате Калифорния, содержащая требования к специальной маркировке любого продукта, содержащего канцерогенные и влияющие на репродуктивные функции человека ингредиенты.

- *Права рабочих и жителей штата Нью-Джерси* (раздел 8, глава 59). Подобный закон имеет и штат Пенсильвания (Раздел 34, часть 13, глава 309).

В дополнение к перечисленным законам, имеется огромное число законов штатов, содержащих требования к полимерным упаковкам и вторичной переработке полимеров. Все они касаются колорантов и добавок и повышают стоимость конечных продуктов.

## 21.7. Обучение персонала

Обучение персонала — длительный процесс. Инструктажи безопасности (25 часов ежегодно) и специальные тренировочные занятия, завершающиеся выдачей удо-

стоверения, необходимы на предприятиях в соответствии с требованиями Администрации США по охране труда и здоровья (*OSHA*) и Агентства по защите окружающей среды (*EPA*). Персонал, занятый производством колорантов и добавок, должен пройти 40-часовую стажировку под руководством инструктора.

Специальные стажировки и тренировки содержат следующие темы:

*OSHA*:

- стандарты на содержание свинца;
- стандарты на содержания кадмия;
- информация о вредности<sup>1</sup>;
- локаут<sup>2</sup>;
- работа в замкнутом пространстве;
- такелажные правила;
- действия в чрезвычайных ситуациях;
- безопасность рабочего места.

*EPA*:

- Предотвращение несчастных случаев;
- отчетность о несчастных случаях;
- обращение с опасными материалами;
- предотвращение вредных выбросов и снижение вредных отходов.

## 21.8. Заключение

Требования потребителя имеют большое значение при выборе исходного сырья и при составлении окрашивающих композиций. Стоимость произведенной продукции, без сомнения, — один из важнейших приоритетов потребителя. Даже требования к наличию комплекса необходимых свойств имеют меньшее значение по сравнению со стоимостью. Производители полимерной продукции должны разрабатывать и производить изделия, которые соответствуют требованиям использования безопасных компонентов, включая колоранты и добавки. Потребитель должен быть готов заплатить дополнительные деньги (иногда весьма значительные) за эти компоненты. Компании, производящие окрашивающие композиции, должны нести ответственность за загрязнение окружающей среды. Важно также, чтобы компании несли ответственность и за безопасность персонала. Эти действия компаний обычно регулируются законами, которые сертифицируют действия предпринимателей и в целом способствуют успешному производству<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Система передачи информации между производителями, перевозчиками и потребителями о вредных веществах, перевозимых или используемых в производстве, с помощью специальных знаков на таре и сопроводительных документов; в систему входит обязанность работодателей проводить соответствующий инструктаж среди работников, которые используют в работе данные вещества. — *Примеч. науч. ред.*

<sup>2</sup> Способ борьбы с профсоюзами, заключающийся в том, что работодатель не пускает рабочих на их рабочие места, нанимая других, готовых работать на его условиях. — *Примеч. науч. ред.*

<sup>3</sup> Все ссылки на законы, изданные *EPA* и другими федеральными организациями, доступны, и содержатся в списке Федерального регистра.

# Глава 22. Испытания окрашенных полимерных изделий

## 22.1. Введение

Зачем тестировать окрашенные полимерные изделия? Термопластичные полимеры окрашиваются уже в течение полувека, и, казалось бы, базовых знаний накоплено уже достаточно. Почему же тогда разработка каждой новой технологии окрашивания выглядит как авантюра, которая завершается лишь тогда, когда будет проведено достаточное (достаточное ли?) число тестов? Истоки этих проблем лежат в области промышленного производства окрашивающих составов. Во-первых, существует неумная потребность потребительского общества к разнообразию. Во-вторых, имеется огромное количество материалов, которые можно окрасить, хотя большинство из них изначально не предполагалось окрашивать. Можно заменить традиционные материалы, такие как древесина, металл и стекло, на полимеры, но при этом сохранится традиционное представление о внешнем виде изделия и его свойствах. Термопластичные полимеры разрабатываются одними специалистами, а их цвет — другими. Как следствие, свойства окрашенного полимерного изделия после окрашивания должны повторно тестироваться. Кроме того, известны различные способы окрашивания промышленно производимых полимерных изделий с использованием:

- предварительно окрашенных гранулированных полимеров;
- смеси полимера с сухими концентратами;
- смеси полимера с маточными концентратами;
- поверхностного нанесения жидкой краски.

Возьмите один и тот же колорант и попробуйте окрасить им полимер, используя четыре перечисленных выше способа. В результате вы получите четыре изделия, отличающиеся и по цвету, и по физическим свойствам.

В данной главе будут описаны тесты, обычно используемые в промышленности для оценки свойств окрашенных полимерных изделий, начиная с оценки степени диспергирования колоранта. Основное внимание будет уделено тем тестам, которые соответствуют стандартам *ASTM* (Американского общества по испытанию ма-

териалов) и *ISO* (Международной организации по стандартизации). Ссылки на специальные тесты можно найти в списке литературы.

### 22.1.1. Терминология

В данной главе под *колорантом* будем понимать любое химическое вещество, которое при добавлении в термопластичный полимер передает ему свой цвет. Известны два основных типа колорантов: пигменты и красители. *Красители* — это колоранты, растворимые в полимерной матрице. Одно и то же вещество может выступать как краситель для одних полимерных систем (то есть растворяться в них) и как пигмент — для других. Все красители, используемые для окрашивания термопластов, являются синтетическими органическими соединениями. Другой тип колорантов — *пигменты* — не растворим в полимерной матрице. Многие из пигментов, используемых для окрашивания термопластов, являются минералами (то есть неорганическими соединениями), например, оксиды, хроматы, сульфиды и силикаты. Однако в подавляющем большинстве случаев в качестве окрашивающих систем используют синтетические органические соединения. Очень часто бывает трудно определить различие между красителями и пигментами. При высокой концентрации большинство красителей растворимы в полимере лишь ограниченно. Напротив, большинство органических пигментов становится ограниченно растворимыми в полимерных материалах лишь при высоких температурах и давлениях, характерных для параметров переработки полимеров, и иногда эта растворимость приводит к нежелательному изменению цвета изделия.

Термин «*дисперсия*» является характеристикой степени увлажнения частиц пигмента полимерной матрицей (см. далее), в то время как термин «*распределение*» характеризует равномерность распределения частиц колорантов в окрашенном изделии. Наконец, в области переработки полимеров термин «*литьевое изделие*» относится к изделию, полученному с использованием литьевой машины (термопластавтомата), а также литьевой или экструзионной выдувной машины или ротационного оборудования.

### 22.1.2. Классификация испытаний

#### Определение степени диспергирования

Поскольку красители растворимы в полимерной матрице, понятие «диспергирование» относится исключительно к пигментам, частицы которых в расплаве полимера находятся в виде суспензии. Качество диспергирования влияет на следующие характеристики:

- окрашивающую способность пигмента;
- качество поверхности окрашенного изделия;
- физические свойства окрашенного изделия.

В целях предотвращения низкого диспергирования пигментов производители пигментов осуществляют обработку поверхности их частиц, а составители окрашивающих композиций прилагают столь же большие усилия для обеспечения качественного диспергирования пигментов, как и по подбору ингредиентов окрашивающих композиций.

### Определение цветостойкости

Термин *цветостойкость* обозначает степень устойчивости окраски полимерного изделия к воздействиям окружающей среды. К характеристикам цветостойкости относят термостойкость (и связанную с ней температуру переработки полимеров), свето-, атмосферостойкость, отсутствие миграции пигментов на поверхность изделия в парах растворителя, а также хемотростойкость по отношению к щелочам, кислотам и окислителям.

### Определение физических свойств

Физические свойства окрашенных полимеров, определяемые путем тестирования, очень разнообразны. Тестирование физических свойств включает механические и реологические испытания и определение формоустойчивости при усадке. Влияние колорантов на реологические свойства полимера отражается на режимах и способах переработки полимеров, а также на процессах деструкции. Разрыв полимерных цепей под воздействием колорантов представляет собой химическую реакцию, приводящую к снижению вязкости расплава. С другой стороны, низкая концентрация пигмента в полимерной матрице может затруднять перемещение полимерных цепей в процессах переработки вследствие высокой вязкости расплава.

## 22.2. Тестирование диспергирования пигмента

Деятельность составителей окрашивающих композиций заключается не только в подборе пигментов и красителей в соответствующих концентрациях для достижения заданного цвета, но также в достижении максимальной цветоотдачи каждого из окрашивающих компонентов и в максимальном увлажнении полимером каждой частицы пигмента. С другой стороны, задачей технологов, разрабатывающих процесс производства окрашенного полимерного изделия, является равномерное распределение окрашивающей композиции (за исключением имитации мрамора) в расплаве полимера. Процесс диспергирования пигмента иллюстрируется рис. 22.1, на котором диспергирование представлено как последовательность операций, включающих (1) уменьшение размера (дробление) частиц и (2) выдавливание влаги и воздуха, окружающих частицы пигмента, полимерной матрицей. В результате этих последовательных процессов образуется однородная эмульсия. Составители окрашивающих композиций могут также для улучшения эмульгирования добавить ПАВ или покрыть измельченные частицы пигмента парафином.

Большая часть негативных явлений, связанных с плохим диспергированием, проявляется в виде снижения насыщенности окраски полимерного изделия. Для окрашивающего состава, содержащего один пигмент, насыщенность цвета определяется путем измерения поглощения света определенной длины волны в максимуме поглощения, отнесенного к стандарту (рис. 22.2). Цветоотдачу окрашивающей композиции можно оценить по кривой отражения. Плохое диспергирование приводит к увеличению значений отражения при всех длинах волн, и окраска изделия выглядит выцветшей (менее интенсивной) по сравнению с окраской изделия, в кото-

ром обеспечено стандартное диспергирование. Почему же плохое диспергирование снижает цветоотдачу? Ответ достаточно прост. Цвет, который мы видим, возникает в результате комбинации поглощения и рассеяния света. Каждая частица пигмента имеет приблизительно одинаковую способность рассеивать падающий поток света и возвращать его наблюдателю. Чем большее число частиц пигмента диспергировано в данном объеме, тем интенсивнее цвет. Дробя агрегаты и агломераты, мы, по существу, повышаем степень отражения частиц пигмента и улучшаем его цветоотдачу.

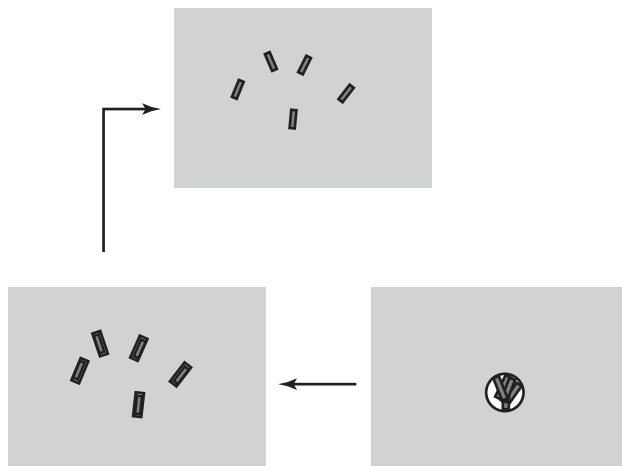


Рис. 22.1. Диспергирование можно представить в виде двух последовательно протекающих процессов. Агломерат, состоящий из множества мелких частиц пигмента, окруженных воздухом и влагой, вначале дробится до уровня индивидуальных частиц, а затем полимерная матрица вытесняет влагу и воздух, покрывая каждую частицу пигмента

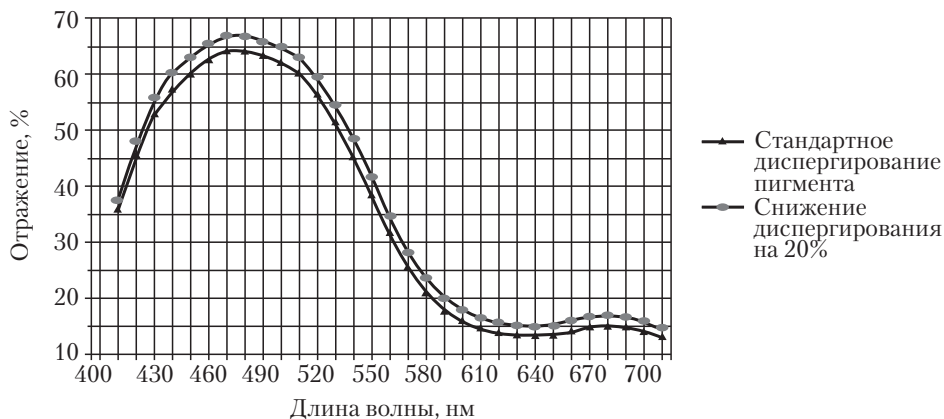


Рис. 22.2. Оценка цветоотдачи пигмента с использованием кривой отражения пигмента синего 15:3. Плохое диспергирование пигмента в окрашивающей композиции снижает поглощение при всех длинах волн, и визуально такая окраска выглядит более тусклой по сравнению с окраской при стандартном диспергировании

Влияние качества диспергирования на свойства литевых или экструдированных полимерных изделий исследовано не столь тщательно, как в случае производства окрашенных полимерных волокон, где наличие агломератов пигмента может привести к обрыву волокна. Для предотвращения обрыва производители волокон используют ряд последовательно расположенных заслонов (экранов) в экструдере для задержки агломератов и других частиц большого размера. При плохом диспергировании пигмента экран засоряется за часы или даже минуты. Даже при автоматической замене экранов, неизбежны потери времени и материала.

Нежелательное явление потускнения окраски вследствие плохого диспергирования мгновенно обнаруживается при экструзии пленок или листовых материалов, а также при выдувном формовании. Агломераты, расположенные вблизи поверхности, захватывают частицы красителя, и при обтекании расплавом полимера больших частиц появляются линии течения; это явление называют «рыбий глаз» (рис. 22.3). Внутри каждого «рыбьего глаза» находится точка, видимая невооруженным глазом, которая существенно снижает блеск поверхности. При увеличении изображения можно в этой точке обнаружить агломерат пигмента. Если посмотреть прозрачное полимерное изделие с такими дефектами на просвет, можно обнаружить агломераты в виде маленьких комочков.

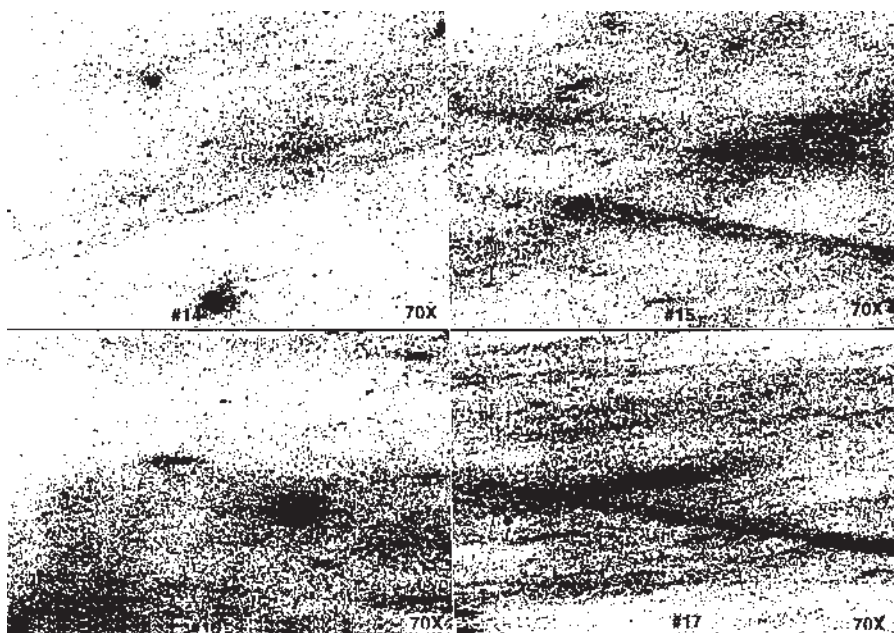


Рис. 22.3. Оценка диспергирования пигмента с использованием оптического микроскопа. Приведены 4 микрофотографии различных участков пленки ПЭНД, содержащей 1% пигмента. На микрофотографиях № 14 и 15 хорошо видны агломераты различных размеров. Дефекты в виде «рыбьих глаз» видны на микрофотографиях № 16 и 17. Данные любезно предоставлены *Ferro Corporation*



Наличие пластинчатых частиц пигмента с большим характеристическим отношением (перламутровые или металлические пигменты) вызывает проблемы их диспергирования. Автор обнаружил, что пигмент зеленый 7 с частицами размером порядка 10 мкм вызывает видимые глазом линии течения в зеленой перламутровой окрашивающей композиции. При течении перламутровых частиц вблизи агломерата происходит изменение их ориентации в расплаве полимера, проявляющееся в виде темных линий. Никакие точки или комочки при этом визуально не обнаруживаются, однако при 6-кратном увеличении можно увидеть линии течения.

Агломераты пигментов могут влиять на механические характеристики — прочность и разрывную деформацию при растяжении, а также ударную прочность — при температурах ниже температуры стеклования полимера. Полиамидные кабельные оплетки, производящиеся литьем под давлением, широко используются в быту и промышленности. Известно, что при приложении больших механических усилий при выполнении высотных монтажных работ (на высоте 30 футов) при  $-20^{\circ}\text{F}$  возможно разрушение оплетки. В этом случае наличие агломератов размеров около 10 мкм в экстремальной ситуации, описанной выше, приводит к разрушению полимера. Изделия из сополимера полипропилена, используемые для отделки салонов автомобилей, необходимо тестировать на ударную нагрузку при температуре  $-40^{\circ}\text{F}$ , так как агломераты пигмента могут выступать в качестве инициаторов разрушения материала.

### 22.2.1. Методы исследования диспергирования пигментов

Наиболее распространены оптические методы исследования, включающие компьютеризированный анализ микроскопических изображений, а также метод возрастающего напряжения. В большинстве случаев микроскопический анализ окрашивающей композиции и готового окрашенного изделия со 100-кратным увеличением встречает ряд проблем. При таком увеличении агломераты размером от 5 до 10 мкм хорошо различимы. Более сложному исследованию подвергаются пленки, полученные методом раздува рукава. Обычно в таких пленках содержание пигмента не превышает 0,5%. Пленки имеют большую удельную площадь поверхности, и все агломераты в поле зрения микроскопа хорошо видны. Эффективность таких исследований может снижаться при установлении шкалы качества диспергирования, основанной на подсчете числа дефектов, отнесенного к площади поверхности. Этот утомительный процесс может быть автоматизирован с использованием компьютерных программ анализа изображений. На рис. 22.4 приведена типичная гистограмма частиц пигмента.

Метод возрастающего напряжения широко используется на предприятиях, производящих полимерные волокна. На рис. 22.5 приведена схема этого метода. Содержание колоранта в полимере составляет 8,33%. На протяжении всего времени экструзии расплава полимера с окрашивающим концентратом при наличии набора распределительных экранов (заграждений) записывается давление в головке экструдера. Затем записывается давление в головке экструдера при экструзии чистого полимера, и полученные результаты сравниваются. Для большинства полимеров,



использующихся для производства окрашенных волокон, эта разность в давлении не должна превышать 100 фунтов/кв. дюйм. На первый взгляд такое исследование представляется идеальным, поскольку отражает особенности производства окрашенных полимерных волокон. На практике же не обнаруживается никакой корреляции данных, полученных в различных лабораториях или даже в пределах одной лаборатории при использовании различного оборудования. Тем не менее в пределах одной лаборатории могут быть получены вполне разумные результаты, полезные для составителя окрашивающих композиций.

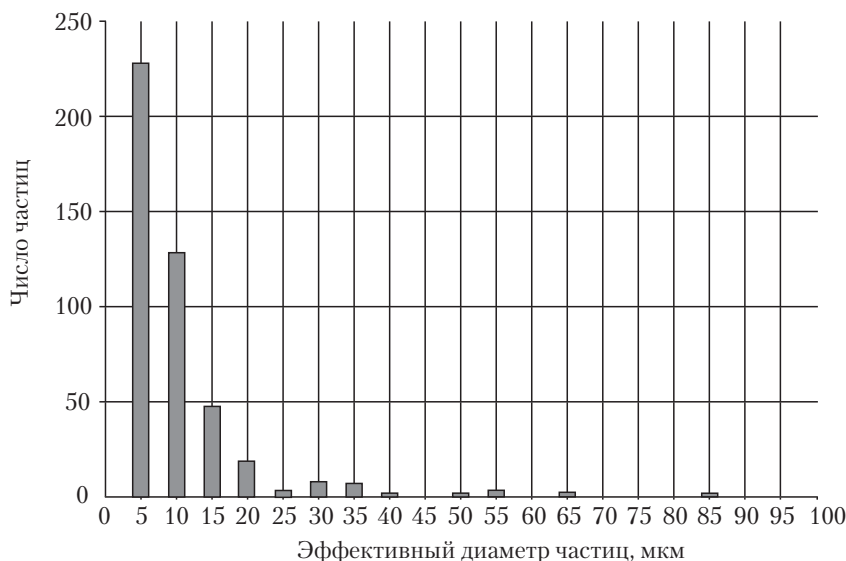


Рис. 22.4. Гистограмма частиц пигмента, полученная путем компьютерного анализа одного из изображений, приведенных на рис. 22.3

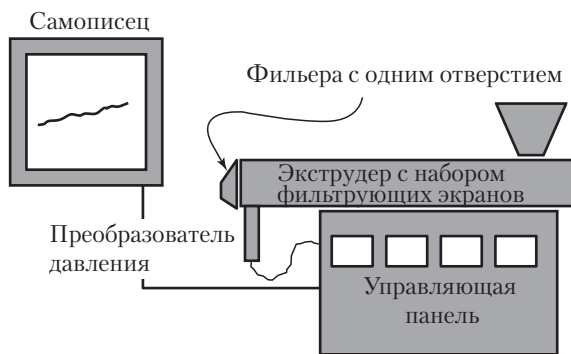


Рис. 22.5. Схема оценки качества диспергирования с использованием метода возрастающего напряжения

## 22.3. Тестирование долговечности окраски

### 22.3.1. Термостойкость

Иногда составители окрашивающих композиций проявляют нервозность при испытаниях, выполняемых на оборудовании заказчика, поскольку случается, что полимер приобретает темную окраску. Допустим, что такой образец, передаваемый заказчику, вызывает его неудовольствие. Чтобы избежать претензий подобного рода, необходимо обратить внимание, прежде всего, на условия переработки. В дополнение к температурным режимам переработки, необходима следующая информация:

1. Имеются ли обогреваемые литники, и если имеются, то какова их температура?
2. Какую форму имеет впускной литник? Точечный впуск создает большие сдвиговые напряжения, которое способствуют повышению локальной температуры на 50 °F.
3. Каково среднее время пребывания полимера в экструдере? При производстве крупногабаритных изделий процесс переработки полимера удлинится более чем на минуту. Если в экструдере имеются три зоны введения полимера, то это означает, что окрашивающая композиция должна находиться по меньшей мере 3 мин при максимальной температуре переработки.

В любом случае необходима информация о термостойкости пигментов и красителей, использующихся в процессе окрашивания. Обычно эту информацию можно получить от производителей колорантов, и, как правило, она истинна. Однако, производители колорантов выдают информацию о термостойкости колорантов, используя лишь два-три типа полимеров (обычно полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полистирол (ПС) и поливинилхлорид (ПВХ)). Успешное использование колоранта при окрашивании ПС при 450 °F вовсе не означает успеха при окрашивании сополимера акрилонитрила бутадиена и стирола (АБС) при той же или какой-либо другой температуре. Не следует также исключать возможностей химических реакций колорантов с полимерами. Для оценки термостойкости пигментов, колорантов или окрашивающих композиций в полимерах может быть использован следующий метод получения модельных отливок:

1. Установить температурный режим переработки, рекомендованный для данного типа полимера.
2. Используя рекомендованный температурный режим переработки, произвести отливку 20 образцов полимера.
3. Добавить окрашивающую композицию в загрузочный узел и произвести отливку окрашенных образцов.
4. Отбросить первые четыре окрашенных образца и сделать еще 10 отливок.
5. Увеличить температуру переработки на 25 °F и повторить этапы 1–4.
6. Увеличивать температуру переработки с шагом 25 °F до тех пор, пока не станут очевидными изменения в окраске или пока полимер не начнет разрушаться.
7. Повторить этапы 1–6, сохраняя неизменным время пребывания полимера в экструдере (например, 3 мин).

Если возникает проблема сильного нагрева вследствие больших деформаций сдвига, можно попытаться реализовать условия переработки, предложенные заказчиком, при различных скоростях впрыска полимера в литьевую форму через точечный выпуск. Влияние обогреваемых литников может быть установлено путем отливки модельных образцов в соответствии с указанными выше этапами. Увеличьте время пребывания между отдельными впрысками до 5 мин и повысьте температуру переработки на 25–30 °F.

Для оценки термостойкости важно иметь в качестве контрольной отливку неокрашенного полимера. Некоторые полимеры, в особенности АБС, приобретают более темную окраску при превышении определенной температуры, поскольку бутадиеновый компонент может приобретать желтоватую или более темную окраску при температурах, превышающих 450 °F. Хотя температурный режим переработки этого сополимера может быть ниже 450 °F, интенсивные сдвиговые деформации или наличие обогреваемых литников могут повысить локальную температуру до 500 °F, что может привести к потемнению полимера.

### 22.3.2. Устойчивость к выцветанию и атмосферостойкость

При замене окрашенных металлических деталей и изделий на полимерные предполагается, что последние должны сохранять окраску при длительной эксплуатации на открытом воздухе. Под стойкостью к выцветанию понимают способность изделия противостоять обесцвечиванию под воздействием солнечного света и искусственного освещения. Под атмосферостойкостью понимают способность изделия сохранять окраску при эксплуатации на открытом воздухе, то есть при чередовании периодов естественного освещения (день–ночь) и периодически изменяющихся температур наряду с циклически меняющимися периодами сухой и дождливой погоды. Известно, что при эксплуатации изделия в закрытых помещениях, например, в салонах автомобилей или под капотом двигателя, обнаруживается лучшая устойчивость к выцветанию, чем при их использовании на открытом воздухе (бамперы автомобиля, контейнеры для сбора мусора); для последних необходима повышенная атмосферостойкость. Ссылка [1] дает исчерпывающую информацию о тестировании изделий, эксплуатирующихся на открытом воздухе, и ускоренном тестировании атмосферостойкости.

Установки для тестирования атмосферостойкости дают возможность оценить поведение материала в условиях воздействия окружающей среды. Исследуемый образец устанавливается на подставку, ориентированную под определенным углом к направлению падения солнечных лучей, например, под углом 45°. Далее образец помещают в стеклянный закрытый ящик для оценки влияния солнечного света (и температуры). Приборы будут записывать количество солнечной радиации и количество осадков, т. е. постоянно следить за температурой и влажностью. Промышленные установки, подобные описанной выше, уже размещены в США в штатах Флорида (теплый и влажный климат), Аризона (теплый и сухой климат) и на Среднем Западе (условия сильного атмосферного загрязнения) для определения влияния окружающей среды. Обычно тестируется влияние каждого

отдельного фактора окружающей среды, в которой будет эксплуатироваться данное изделие.

Устойчивость к выцветанию и атмосферостойкость можно также оценить в лабораторных условиях с использованием датчиков выцветания, сконструированных таким образом, чтобы моделировать влияние различных внешних факторов в условиях ускоренного режима. В соответствии с природой источника излучения, различают:

- лампы с угольной дугой;
- ксеноновые лампы;
- УФ-лампы.

Каждый из перечисленных источников излучения частично воспроизводит спектр естественного (солнечного) излучения, причем ксеноновые лампы имеют спектр излучения, наиболее близкий к спектру солнечного излучения. С использованием ксеноновых ламп Обществом автоинженеров (SAE) были разработаны два ускоренных теста: J1960 и J1885 [2]. Поскольку оценка атмосферостойкости зависит от реальных погодных условий в процессе тестирования, точные коэффициенты пересчета кратковременных тестов (несколько часов) в долговременные тесты (несколько лет) в условиях, скажем, Южной Флориды, не известны. Можно лишь сказать, что измерения в течение 1300 ч в соответствии с тестом J1960 соответствует эксплуатации изделия в условиях Южной Флориды в течение года.

Тест J1885 разработан для оценки влияния атмосферных факторов и позволяет технологам по окрашиванию быстро составлять окрашивающие композиции. С одной стороны, данные о пигментах, красителях и УФ-стабилизаторах столь обширны, что надежные композиции могут быть легко составлены с использованием только лишь одного произвольно выбранного фактора окружающей среды. Однако, скажем, в автомобильной промышленности необходимо использовать окрашивающую композицию, оптимальную с точки зрения стоимости и эксплуатационных характеристик. Поэтому необходимы тесты по определению минимального по стоимости состава с использованием УФ-стабилизаторов, обеспечивающих необходимую защиту от светового излучения. Отрицательный результат такого тестирования крайне редко бывает вызван окрашивающим составом; как правило, сдвиг цвета в результате тестирования вызывается химическими реакциями, происходящими в полимере (в ссылке [3] обсуждаются механизмы деструкции полимера под действием светового излучения). Окислительные процессы, происходящие в полимере, могут привести к образованию хромофоров и вызвать проявление желтизны (то есть увеличат значения  $b^*$  при измерениях в координатах  $L^*a^*b^*$ ), а также вызвать разрыв полимерных цепей и привести к появлению сети поверхностных трещин (крейзов), что визуально может обнаружиться как осветление цвета (то есть увеличение значения  $L^*$  в координатах  $L^*a^*b^*$ ). Ускоренное тестирование влияние атмосферных факторов необходимо затем экстраполировать на реальное поведение изделия в атмосферных условиях. Поэтому необходимо провести ряд ускоренных тестов, а затем выполнить натурные испытания, что позволит определить коэффициент пересчета результатов ускоренных тестов в натурные измерения.

В промышленности накоплены обширные сведения о влиянии атмосферных факторов на строительные материалы, изготовленные из ПВХ, например, сайдинг, и установлена корреляция между ускоренными и натурными испытаниями. В этих изделиях в качестве пигментов обычно используют смешанные оксиды металлов, имеющих высокую долговечность. Результаты тестирования винилового сайдинга приведены в [4]. Кроме полезных качеств, позволяющих использовать ПВХ в атмосферных условиях, при воздействии УФ-компоненты солнечного излучения он желтеет. Для УФ-стабилизации ПВХ используют различные стабилизаторы, среди которых наиболее распространен диоксид титана, добавка которого в количестве 8–10%, наряду с другими стабилизаторами, предотвращает окисление ПВХ и протекание других химических процессов, вызванных воздействием света. Использование различных марок диоксида титана приводит к небольшим изменениям эксплуатационных характеристик. Поэтому необходимо тестирование всех компонентов окрашенного ПВХ.

При эксплуатации в атмосферных условиях влияние влаги оказывает такое же сильное воздействие на окрашенный полимер, как и солнечный свет. Так, ультрафиолетовые пигменты могут вступать в химические реакции с кислотами, содержащимися в атмосферной влаге (так называемые «кислотные дожди», характерные для северо-восточных штатов США), что приводит к появлению  $H_2S$ , обесцвечивающего окраску полимера. В случае сайдинга, изготовленного из ПВХ, долговременные исследования установили, что реакция между молекулами воды и диоксидом титана в ПВХ приводит к появлению свободных радикалов, инициирующих разрушение макромолекул ПВХ.

### 22.3.3. Миграция компонентов окрашивающих композиций

Некоторые компоненты окрашивающих композиций, в особенности диспергирующие агенты и красители, растворимые в полимерной матрице в процессе переработки, могут вызвать выделение раствора на поверхность изделия в процессе его остывания в литьевой форме. С течением времени эти компоненты мигрируют на поверхность изделия. Если компонент является жидкостью при комнатной температуре, на поверхности изделия появляется маслянистая пленка. Если же компонент находится в твердом состоянии, поверхность изделия становится матовой. Иногда эти эффекты проявляются по прошествии нескольких дней с момента производства изделия. Например, полимерные изделия могут быть произведены, упакованы и отправлены заказчику, а через три дня заказчик, положив изделия на полку или отправив их на сборочный конвейер, с удивлением обнаружит миграцию и выразит свое неудовольствие. Этот сценарий может стоить производителю больших финансовых потерь.

Миграция возникает, главным образом, по следующим причинам: 1) несовместимость окрашивающих компонентов с полимером; 2) низкие температуры плавления компонентов; 3) низкий молекулярный вес. Помимо колорантов, склонность к миграции имеют: 1) лубриканты и диспергаторы, например стеараты металлов

и бис-стеаратамиды; 2) скользящие добавки и добавки, препятствующие прилипанию остывающего изделия к стенкам формы; 3) антистатики. Все эти агенты играют важную роль в составе окрашивающих композиций. Однако при использовании их в количестве, превышающем определенный предел, возрастает риск их миграции на поверхность.

Колоранты также могут мигрировать на поверхность полимерного изделия. Если концентрация красителя превышает предел его растворимости в полимерной матрице, он будет «выжиматься» и мигрировать на поверхность. Кроме того, некоторые слабо растворимые в органических растворителях органические пигменты, входящие в состав окрашивающих композиций, могут мигрировать. Например, пигмент фиолетовый 17 (хинакридоновый пигмент) ограниченно растворим в этилен бис-стеараидном парафине. Он может мигрировать на поверхность вместе с парафином и оставаться на руках после контакта с полимерным изделием.

Во избежание проблем с миграцией необходимо проводить ряд ускоренных тестов в лаборатории при повышенной температуре. Например, провести изучение миграции при температуре 120 °F в течение 24, 48 и 72 часов. Визуальный осмотр прогретых образцов по сравнению с исходным обычно не вызывает проблем. Долговременный прогрев моделирует жесткие условия хранения и транспортировки изделий и в течение трех дней либо обнаруживает миграцию, либо нет.

Натекание представляет собой миграцию при наличии внешнего растворителя. Это явление представляет потенциальный риск для составителей окрашивающих композиций при использовании окрашенных полимерных изделий в качестве упаковочных емкостей для жидких, кремообразных или влажных веществ. Натекание характерно не только для красителей. Органические пигменты могут быть ограниченно растворимы в одном из растворителей и нтекать в содержимое полимерных емкостей. При составлении окрашивающих композиций следует принимать во внимание возможность использования полимерных изделий в качестве упаковок для хранения косметической продукции (кремы, лосьоны) и пищевых продуктов. Даже если краситель не представляет опасности для здоровья, заказчик должен быть поставлен в известность о возможности натекания, то есть загрязнения содержимого полимерной емкости.

К сожалению, универсальных тестов по определению натекания не существует. Одним из испытаний является так называемый «тест с использованием белого винила», в котором пластина окрашенного полимера прессуется с листом белого пластицированного ПВХ. Тест проводится при температуре, превышающей 150 °F, и заключается в проверке окрашивания белого ПВХ по прошествии определенного времени (обычно 6, 12 или 24 часов). Однако следует иметь в виду, что такой тест может дать неверные результаты вследствие наличия агрессивного растворителя (пластикатора) и условий тестирования. С другими тестами по определению натекания можно ознакомиться в [5].

При использовании окрашенных полимеров в качестве упаковки для пищевых продуктов следует руководствоваться правилами, содержащимися в Своде федеральных законов США, том 21, параграф 178.3297 (21CFR178.3297). Эти правила,

однако, не универсальны. Например, заказчик требует окрасить полимер с использованием колорантов, описанных в правилах, но в условиях, которые не описаны в этих правилах. Закон *21CFR178.3297* описывает условия тестирования с использованием различных типов пищевых продуктов при температурах, которые могут быть использованы для оценки колорантов, не описанных в законе. В таких случаях необходимо заключение официального эксперта до представления результатов тестирования заказчику или Управлению по контролю за продуктами и лекарствами США.

#### 22.3.4. Хемостойкость

Растворители и другие химические агенты могут вступать в химические реакции с пигментами и красителями, содержащимися в составе окрашивающих композиций. Наиболее распространены реакции с участием кислот и окислительно-восстановительные реакции. В таблице, представленной в ссылке [6], перечислены колоранты, используемые для окрашивания полимеров, и их свойства, в том числе химическая реакционная способность. Если на основании этой таблицы или какой-либо иной информации можно предположить протекание реакций с участием кислот или окислительно-восстановительных процессов, составители окрашивающих композиций должны тестировать колоранты. Одним из пигментов, наиболее подверженным к вступлению в химические реакции, является пигмент синий 29 (ультрамарин синий). Сульфидные ионы этого пигмента могут реагировать с кислотами, приводя к получению  $H_2S$ , обладающего неприятным запахом, и к возможному обесцвечиванию окраски. При использовании окрашивающих композиций для синтетических волокон необходимо предостеречь потребителя от использования щелочных моющих растворов и отбеливателей. Стандартные методы тестирования хемостойкости приведены в публикации [7] Американской ассоциации химиков и колористов для текстильной промышленности (*AATCC*).

### 22.4. Определение физических характеристик

#### 22.4.1. Механические свойства

Наиболее важными механическими свойствами полимеров являются: 1) разрывная прочность и разрывное удлинение; 2) прочность при изгибе; 3) ударная вязкость по Изоду и Гарднеру; 4) температура потери формы под нагрузкой. Здесь не будет приводиться детальное описание тестов, однако будет обращено внимание на известные эффекты, вызванные наличием колорантов и других компонентов окрашивающих композиций на механические свойства полимеров. В табл. 22.1 перечислены методы определения механических свойств по стандартам *ISO* и *ASTM*. Каждый из методов подробно описан в [1]. В табл. 22.2 приведены типичные значения перечисленных выше четырех характеристик для ряда термопластов.

Таблица 22.1. Стандарты *ASTM* и *ISO* для определения физических свойств полимеров

Характеристика	Стандарт <i>ASTM</i>	Единица измерения	Стандарт <i>ISO</i>	Единица измерения
Разрывная прочность	D638	Фунт/кв. дюйм	R527	МПа
Модуль растяжения	D638	Фунт/кв. дюйм	R527	МПа
Прочность на изгиб	D790	Фунт/кв. дюйм	178	МПа
Модуль изгиба	D790	Фунт/кв. дюйм	178	МПа
Прочность сжатия	D695	Фунт/кв. дюйм	604	МПа
Ударная вязкость по Изоду	D256	фут-фунт-сила/дюйм	R180	кДж/м
Ударная вязкость по Шарпи	D256	фут-фунт-сила/дюйм	R179	кДж/м
Температура потери формы под нагрузкой	D648	°C	75	°C
Ударная вязкость по Гарднеру	D3029	дюйм-фунт	6603	Дж

Таблица 22.2. Типичные значения механических свойств для ряда термопластов

Свойство	ПЭВП	ПП	УПС	АБС	ПА 6/6	ПК
Предел вынужденной высокоэластичности (фунт/кв. дюйм, стандарт D638)	4000	5000	3700	6000	12000	9000
Удлинение при разрыве (%; стандарт D638)	>400	10	47	40	60	125
Модуль изгиба (фунт/кв. дюйм; стандарт D790)	150 000	180 000	300 000	350 000	410 000	340 000
Ударная прочность по Изоду (фут-фунт-сила/дюйм; стандарт D256)	1,6	0,5	1,6	5,0	1,0	15,0
Температура потери формы (°C; стандарт D648):						
при напряжении 66 фунт/кв. дюйм	80	100	—	110	235	137
при напряжении 264 фунт/кв. дюйм	—	80	100	100	90	132

Обозначения: ПЭВП — полиэтилен высокой плотности; ПП — полипропилен; УПС — ударопрочный полистирол; АБС — сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола; ПА 6/6 — полиамид 6/6; ПК — поликарбонат.

Агломераты пигментов могут выступать в полимерах в качестве инициаторов разрушения. Подобные эффекты наблюдаются при использовании больших частиц специальных пигментов (например, слюды). Если условия эксплуатации полимеров диктуют необходимость долговременного сохранения механических свойств,



необходимо тестирование, по крайней мере, исходных (неокрашенных) полимеров, в частности, определение разрывной прочности и ударной вязкости по Гарднеру. Агломераты пигментов в меньшей степени влияют на свойства эластичных термопластов, например ударопрочных марок сополимеров полипропилена (по крайней мере, при комнатной температуре), однако они сильно снижают ударные свойства полимеров при низких температурах. В общем термопласты не слишком чувствительны к слабому диспергированию пигментов.

При составлении окрашивающих композиций для термопластов, армированных волокнами, следует соблюдать особую осторожность. Необходимо избегать использования пигментов с высокой твердостью, например, диоксида титана и некоторых неорганических пигментов, так как высокая твердость пигментов может стать причиной разрушения стеклянных волокон в процессе окрашивания. Однако при длине волокон, меньше критического значения отношения длины волокна к его диаметру, армирующий эффект волокон будет сохраняться, хотя и разрывная прочность и ударная вязкость будут снижаться. Еще раз отметим: при использовании пигментов, влияющих на механические свойства полимеров, необходимо тестирование.

Красители не оказывают существенного влияния на механические свойства полимеров. Однако вследствие их растворимости в полимерной матрице они иногда оказывают пластицирующий эффект, что снижает разрывную и изгибную прочность, а также температуру потери формы под нагрузкой. Пластицирующий эффект красителей может также зависеть от перерабатывающего оборудования. Например, проскальзывание шнека может снизить скорость переработки полимеров литьем и экструзией.

Связующие агенты, содержащиеся в окрашивающей композиции, могут также оказывать негативное воздействие на механические свойства полимера. Если связующее находится в жидком окрашивающем концентрате, являясь например пластикатором, можно ожидать снижения изгибных свойств и температуры потери формы. Некоторые «универсальные» носители концентратов лишь ограниченно совместимы со многими полимерами и образуют отдельную фазу при смешении с полимером. Отрицательными эффектами являются также деламинирование и потеря разрывной и изгибной прочности.

## 22.4.2. Специальные свойства

К настоящему времени разработаны различные тесты для термопластичных полимеров, эксплуатирующихся в необычных условиях. Например, при использовании полимеров при производстве упаковочных материалов полимерные контейнеры должны выдерживать упаковку, транспортировку и возможность случайного падения со стеллажей при складировании. Очевидно, должны проводиться более сложные тесты, моделирующие эти условия. Поддоны, изготовленные из кристаллизующегося полиэтилентерефталата (ПЭТФ), предназначенные для хранения замороженных продуктов, должны подвергаться испытаниям при циклически меняющейся температуре (замораживание-размораживание) и определению ударной вязкости по Гарднеру при отрицательных температурах. Автомобильные концерны требуют испытаний ударной вязкости термопластов при температурах до  $-40\text{ }^{\circ}\text{F}$ .

## 22.5. Реологические свойства

Реология является комплексной дисциплиной, и в области составления окрашивающих композиций используются два упрощенных подхода, а именно однотоочный метод — течение расплава и моделирование течения — спиральное течение.

### 22.5.1. Течение расплава

Для измерения течения термопластичных материалов при фиксированной температуре и скорости сдвига используют пластометр. Принцип работы прибора заключается в следующем. Навеска образца помещается в обогреваемый цилиндр пластометра, нагретый до заданной температуры. В основании цилиндра имеется пробка, вставленная в высверленное отверстие определенного диаметра. В цилиндр вставляется поршень. После выдержки поршня в течение определенного времени под минимальной нагрузкой 50 г, нагрузку увеличивают, что вызывает течение расплава через отверстие. По прошествии определенного времени истечения расплава (обычно 10 мин) выдавленный из цилиндра материал взвешивают и окончательный результат выражают как вес полимера в граммах, отнесенный к 10 мин течения расплава. В табл. 22.3 приведены стандартные условия определения течения расплава для ряда наиболее распространенных полимеров. Условия подобраны таким образом, чтобы за 10 мин вытекало около 10 г расплава полимера.

*Таблица 22.3. Стандартные условия тестирования течения расплава для ряда полимеров (в соответствии со стандартом ASTM D1238)*

Полимер	Ссылка	Значение положения прибора	Температура, °C	Нагрузка на поршень, кг
ПА, ПЭ	<i>E</i>	190/2,16	190	2,16
ПММА	<i>H</i>	230/1,2	230	1,2
ПП	<i>L</i>	230/2,16	230	2,16
АБС, ПС	<i>G</i>	200/5,0	200	5
ПС	<i>I</i>	230/3,8	230	3,8
ПК	<i>O</i>	300/1,2	300	1,2

*Обозначения:* ПА — полиацеталь; ПЭ — полиэтилен; ПММА — полиметилметакрилат; ПП — полипропилен; АБС — сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола; ПС — полистирол; ПК — поликарбонат.

Исследование течения расплава окрашенных полимеров обычно производят для определения степени распределения окрашивающего концентрата в условиях литья под давлением. С точки зрения практического удобства прибор сконструирован таким образом, чтобы течение расплава концентрата в 1,5–2 раза превышало течение полимера исходя из того, что колорант течет быстрее, чем расплав полимера, и поэтому происходит их смешение. При типичном отношении полимер:колорант, равным 20:1 или 25:1, это предположение оправдывается. С учетом того, что скорость

сдвигового течения при литье под давлением в 100 раз превышает скорость течения расплава в пластометре, это кажется удивительным. Условия реологических испытаний могут меняться. При экономном расходе колоранта используют отношение полимер:колорант, равное 50:1 и выше. Каждая гранула концентрата оказывается при этом распределенной среди 50 или более гранул полимера, и приведенное выше условие проведения испытания искажается. Тем не менее для проработанной окрашивающей композиции исследование с использованием пластомера может быть использовано как пример контроля качества для предсказания поведения окрашивающего концентрата в пределах погрешности  $\pm 25\%$ .

Как правило, малые количества пигмента или красителя, используемые для окрашивания термопластичных полимеров, не оказывают существенного влияния на течение расплава полимера, за исключением случаев сильного взаимодействия между колорантом и полимером. Например, молекулярная цепь поликарбоната (ПК) легко разрушается под действием иона хлора. Некоторые промышленные пигменты, такие как диоксид титана, содержат следы ионов хлора, которые могут вызвать разрыв цепей ПК. В виде следов ионы хлора могут содержаться и в красителях, например, в красителе желтом 163. Снижение молекулярного веса полимера, вызванное присутствием ионов хлора, значительно снижает вязкость расплава и прочностные свойства полимера. Таким образом, тестирование с использованием пластометра может являться экспресс-тестом для определения химической совместимости колоранта с ПК.

## 22.5.2. Спиральное течение

Реологические свойства полимера оказывают большое влияние на переработку полимера литьем под давлением, а именно на время пребывания материала в перерабатывающем оборудовании, а также качество поверхности и прочность полимерного изделия. Исследование спирального течения может быть использовано для оценки способности материала к заполнению литьевой формы при выбранных условиях литья. Именно при спиральном течении в специально сконструированном спиральном канале, имеющем рельефный профиль, измеряется длина течения.

## 22.6. Определение формоустойчивости

### 22.6.1. Усадка

Все термопластичные материалы испытывают усадку при охлаждении расплава в литьевой форме, причем усадка продолжается в течение некоторого времени после разъема формы и извлечения изделия. Усадка особенно типична для кристаллических полимеров. Величина усадки зависит от природы полимера. В табл. 22.4 приведены численные значения усадки для некоторых термопластов. Как следует из таблицы, кристаллические полимеры имеют большую усадку, чем аморфные. Пигменты, как известно, влияют на усадку кристаллических полимеров, и если материал не усаживается при введении окрашивающей композиции, готовое изделие может не удо-

влетворять эксплуатационным требованиям. Например, крышка может не подходить к банке. Влияние различных пигментов на усадку полиэтилена высокой и низкой плотности описано в [1]. Усадку можно измерить с использованием металлического приспособления, имеющего прецизионные датчики. Табл. 22.5 содержит данные, представленные в [8], и иллюстрирует влияние пигментов на усадку полимеров.

Таблица 22.4. Численные значения усадки для некоторых термопластов

Полимеры	Усадка (%)	Примечания
<b>Некристаллические</b>		
АБС	0,6	Ненаполненный
	0,1	Наполненный стеклянными волокнами (30%)
ПММА	0,4	Ненаполненный
	0,6	Наполненный стеклянными волокнами (30%)
Поликарбонат	0,2	Ненаполненный
	0,6	Наполненный стеклянными волокнами (30%)
Полистирол	0,6	Ненаполненный
	0,2	Наполненный стеклянными волокнами (30%)
<b>Кристаллические</b>		
Ацеталь (гомо- и сополимер)	2,2	Ненаполненный
	0,4	Наполненный стеклянными волокнами (25%)
Полиамид-6	1,2	Ненаполненный
	0,3	Наполненный стеклянными волокнами (33%)
ПЭВП	2,0	Ненаполненный
Полипропилен	1,8	Ненаполненный гомополимер
	1,1	Ненаполненный сополимер
	1,2	Гомополимер, наполненный тальком (40%)
	0,5	Гомополимер, наполненный стеклянными волокнами (40%)

Источник информации: *International Plastics Selector*, 13th ed. D.A.T.A. Business Publishing, Englewood, CO, 1992.

Таблица 22.5. Влияние некоторых пигментов на усадку полимера

Класс пигмента	Индекс пигмента	Влияние
Диазоконденсированный желтый	Пигмент желтый 93	Очень слабое
	Пигмент желтый 95	Очень слабое
Хинофталоновый желтый	Пигмент желтый 138	Слабое
Нафтоловый красный	Пигмент красный 170	Умеренное
Фталоцианиновый синий	Пигмент синий 15:3	Слабое
Фталоцианиновый зеленый	Пигмент зеленый 36	Сильное
Угольная канальная сажа	Пигмент черный 7	Умеренное
Диоксид титана	Пигмент белый 6	Очень слабое
Синтетический оксид железа	Пигмент красный 101	Очень слабое

Примечание: приведенные результаты получены при конечном содержании пигмента в ПЭВП 0,5% [3].

## 22.6.2. Коробление

Коробление можно рассматривать как неоднородную усадку полимера в различных направлениях, то есть в условиях, когда скорость остывания полимера в литевой форме различна в разных направлениях. Известно, что многие органические пигменты вызывают коробление полимеров (см., например, хорошо известную работу Паркера [8]). Коробление характерно преимущественно для кристаллических полимеров и связано с процессами перекристаллизации. На практике коробление часто легко обнаружить на изделиях из ПЭВД, полученных методом раздува. Проблему коробления можно решить заменой органических пигментов на неорганические или с использованием специальных марок органических пигментов. Почти всегда неизбежен компромисс между качеством окраски и стоимостью изделия.

Одна из гипотез, объясняющая коробление, основана на предположении, что частицы пигментов являются центрами кристаллизации в полиолефинах, полиамидах, полиэфирах и других кристаллических полимерах. Эта гипотеза получила подтверждение в исследованиях, где добавка сильных агентов зародышеобразования, таких как бензоат натрия, решало или, по крайней мере, снижало проблему коробления путем однородной кристаллизации по объему изделия. Другая гипотеза [8] объясняет коробление различием в полярности пигментов и полимеров. Согласно исследованиям, неорганические пигменты имеют высокую полярность по сравнению с полимерами, и их присутствие игнорируется полимером при рекристаллизации. Гипотеза подтверждается снижением коробления при использовании высокополярных покрытий, нанесенных на частицы органических пигментов. При этом поведение органических пигментов приближается к поведению неорганических пигментов. В работе [8] приводится пример успешного применения гипотезы к пигменту красному 254.

Измерение коробления при наличии пигмента заключается в отливке тонкостенного образца и измерении степени скручивания его стенок [9]. Паркер [8] описал также другие способы измерения коробления путем отливки полимера в виде цилиндра и тонкостенных крышек большого диаметра. Отметим, что условия литья могут влиять на результаты определения коробления. В частности, к сильному короблению изделия приводит литье под давлением. До определения влияния окрашивающей композиции на коробление изделия необходимо вначале провести эксперимент с чистым полимером для определения оптимальных параметров литья, при которых происходит минимальное коробление чистого полимера, а лишь затем следует проводить эксперименты с использованием окрашивающих композиций.

## 22.7. Заключение

Одной из главных задач технологии производства окрашенных полимерных изделий является точный подбор цвета. При использовании пигментов степень диспергирования является решающим фактором стоимости и качества изделия. Светостойкость и механические свойства изделия снижаются при плохом диспергировании.

Потребители полимерной продукции непрерывно расширяют ассортимент продукции, некоторые из которых трудно тестировать стандартными методами. С одной стороны, тестирование окрашенных полимеров необходимо. С другой стороны, имеются две возможности, позволяющие минимизировать количество тестов. Во-первых, следует использовать базу данных свойств пигментов и красителей, включающих сведения о термо-, свето- и хемостойкости (по отношению к кислотам, основаниям, окислению и восстановлению), а также совместимости с полимерами, включая тенденцию к усадке. Однако гораздо важнее осуществлять контроль всех процессов, связанных с окрашиванием полимеров. Тогда не возникнет неприятных неожиданностей.

## Литература

1. V. Shah, *Plastics Testing Technology*, Wileys, New York, 1984, pp. 126–145.
2. The Society for Automotive Engineers, 400 commonwealth Drive Warrendale, PA 15096.
3. F. Gugumus, «Light Stabilizers», in R. Gaechter and H. Mueller, Eds., *Plastics Additives Handbook* 3rd ed. Oxford University Press, New York, 1990, pp. 129–270.
4. «Standard Specification for Rigid Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Siding», ASTM Designation D 3679-95, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
5. «Standard Test Methods for Bleeding of Pigments», ASTM Designation D 279-73 (Reapproved 1979), and «Standard Test Methods for Rubber Property — Staining of Surfaces (Contact, Migration, and Diffusion)», ASTM Designation D 925-83, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
6. «Colorants», in *Modern Plastics Encyclopedia* '97, McGraw-Hill, New York, 1996, pp. C48–C61.
7. «Test Methods for Resistance to Laundry Detergent», AATCC 8-1966; «Test Method for Resistance to Chlorine in Pools», AATCC 162-1991; and «Test Method for Resistance to Non-Chlorine Bleach», AATCC 172-1996, American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, NC.
8. J. Parker, «Organic Pigments and Their Relationship to Distortion in Linear Low Density and High Density Polyethylenes», SPE RETEC, Color and Appearance Division, 1989, pp. 185–193.
9. P. Bugnon, J. Boechet, V. Dudler, and D. Merian, Huron, Ohio *Chemia*, 48, 436 (1994).

# Глава 23. Влияние добавок на окрашивание полимеров

Брюс М. Малхолланд

## 23.1. Введение

Добавки оказывают значительное влияние на перерабатываемые в настоящее время полимерные системы. В то время как промышленно значимых полимеров насчитывается около дюжины (полиэтилен, полипропилен, полиамид и т. д.), известны десятки тысяч марок этих полимеров. Каждая марка уникальна не в смысле химического строения, а благодаря добавкам, введенным в полимер для модификации его свойств. Как правило, добавки влияют на вязкость полимера, повышают его механические свойства, увеличивают термостойкость, повышают скольжение и (или) устраняют прилипание к стенкам формы, снижают усадку, повышают УФ-стойкость, придают полимеру негорючесть, повышают его износостойкость и т. д. Добавки могут быть однокомпонентными, например, представлять антиоксидант, вводимый в полимер в целях снижения окисления при переработке; двухкомпонентными, содержащими, например, первичный и вторичный антиоксиданты; трехкомпонентными, содержащими антипирен, армирующие стеклянные волокна и добавку, повышающую ударную прочность, а также многокомпонентными. В некоторых системах добавки составляют до 2/3 вес. части и лишь 1/3 вес. часть полимера, то есть полимер здесь выступает как связующее между добавками.

Из перечисленного выше следует важность наличия добавок в полимере для максимальной реализации его особых свойств. Именно эти свойства дают возможность использовать полимер с добавками в тех областях, где чистый полимер не может быть применен. Совершенно очевидно, что для удовлетворения эксплуатационным требованиям эти модифицированные полимеры должны быть окрашены. В процессе окрашивания следует принимать во внимание не только влияние колорантов на полимер, но также влияние добавок. Авторы не ставили себе цель обучить

читателя способам модификации полимеров для достижения необходимых эксплуатационных свойств. Мы хотели показать влияние добавок на процесс окрашивания полимера. Кроме того, следует напомнить читателю, что при возникновении проблем с окрашиванием необходимо рассматривать все компоненты окрашиваемой полимерной системы: сам полимер, колоранты и добавки. Только такой подход будет способствовать принятию правильного решения.

Перед началом обсуждения влияния добавок на полимеры важно понять процесс цветного восприятия. Подробно процесс визуального восприятия цвета описан в предыдущих главах книги. Здесь мы рассмотрим этот процесс достаточно кратко. Для восприятия цвета необходимы три фактора: источник света, объект и наблюдатель. В данной главе источник света и наблюдатель не будут рассматриваться. Скажем лишь, что под источником освещения будем понимать источник, излучающий все длины волн (то есть белый свет), а наблюдатель обладает нормальным цветовым зрением. Объектом в нашем случае будет окрашенное полимерное изделие. Когда луч света достигает поверхности объекта, часть света отражается при взаимодействии с поверхностью (зеркальное отражение), а оставшаяся часть светового потока проникает в объект, где селективно поглощается, отражается и рассеивается колорантами, полимером и добавками. Результатом селективного поглощения и отражения является появление цвета. Например, если объект поглощает все длины волн падающего света, кроме синего, то синие лучи будут отражаться или преломляться, и объект будет иметь синий цвет.

Рассеяние происходит, когда луч света взаимодействует с частицами или некоторыми областями внутри полимерной системы, имеющей коэффициент преломления, отличающийся от коэффициента преломления базового полимера. Различие в коэффициентах преломления заставляет луч света менять направление и если коэффициент преломления выше, то луч отклоняется под большим углом. Коэффициент преломления является физической характеристикой вещества и определяется по уравнению

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = n$$

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы, образованные падающим и отраженным лучом к нормали (рис. 23.1).

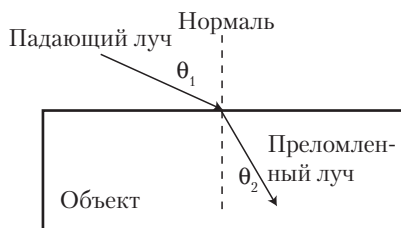


Рис. 23.1. Изменение направления луча света вследствие различия в коэффициентах преломления



Коэффициент преломления вещества зависит от длины волны падающего света. Это явление наиболее часто обнаруживается при преломлении света сквозь призму. Известно, что при прохождении сквозь призму синие лучи света отклоняются сильнее, чем красные. В результате на выходе из призмы наблюдается спектральное разложение видимого света. Для анизотропных кристаллов коэффициент преломления также зависит от направления кристаллической оси, и для таких материалов коэффициент преломления представляет число, усредненным по всем кристаллографическим осям. Значения коэффициентов преломления для различных веществ приведены в табл. 23.1.

*Таблица 23.1. Коэффициенты преломления различных веществ*

Вещество	Коэффициент преломления ( $\lambda$ 5893 Å)
Воздух (при давлении 1 атм и температуре 20 °C)	1,0003
Вода	1,33
Стекло	1,52
Большинство полимеров	1,50–1,54
Диатомовая земля (кизельгур)	1,43
Сульфат бария	1,64
Железная шпинель	1,85
Оксид цинка	2,01
Оксид сурьмы	2,09
Сульфид цинка	2,37
Диоксид титана (атазанная форма)	2,56
Диоксид титана (рутиловая форма)	2,61

Если рассеяние света при всех длинах волн происходит без поглощения, объект выглядит прозрачным. Так, диоксид титана придает объекту белую окраску путем отражения практически всех падающих лучей. В смеси диоксида титана с темными пигментами, такими как технический углерод, коэффициент преломления, зависящий от длины волны, приобретает другое значение. Поскольку коэффициент преломления диоксида титана выше при коротких длинах волн света (синие лучи), конечным результатом будет то, что большее число синих лучей будут отражаться от поверхности частиц диоксида титана по сравнению с красными лучами, т. е. в таких темных красках синие лучи света больше отражаются диоксидом титана и не проникают так глубоко в объем объекта, как более длинные (красные) лучи. В результате более короткий путь (пробег) синих лучей падающего света вызывает их меньшее поглощение техническим углеродом, и большее число синих лучей отражается по направлению к наблюдателю по сравнению с красными лучами. Это рассеяние вызывает эффект синего цвета, наблюдаемый при совместном присутствии диоксида титана и технического углерода. Данное обсуждение приведено здесь потому, что подобные явления возникают также при наличии аддитива, коэффициент преломления которого отличается от коэффициента преломления полимера. Воз-

вернемся к случаю с диоксидом титана: если появление синего оттенка вызывает проблемы при подборе цвета, этот пигмент надо просто удалить из состава окрашивающей композиции. Если же возникновение синего цвета вызвано аддитивом, этот эффект можно минимизировать путем повышения концентрации пигмента. Такое же явление характерно и для полимеров. Большинство кристаллических полимеров обнаруживает голубоватый цвет по сравнению с аморфными и частично-кристаллическими полимерами вследствие зависимости коэффициента преломления от длины волны падающего света.

Известно, что количество рассеянного света зависит от различия в коэффициентах преломления полимера и рассеивающего вещества, причем различие может быть как положительным, так и отрицательным (рис. 23.2).



Рис. 23.2. Рассеяние света в зависимости от различия в коэффициентах преломления

Наконец, существует оптимальный размер рассеивающих частиц, зависящий от коэффициента преломления веществ и длины волны света. Оптимальный размер частиц обычно составляет половину длины волны падающего света. Частицы большего или меньшего размера рассеивают меньше света (см. рис. 23.3).

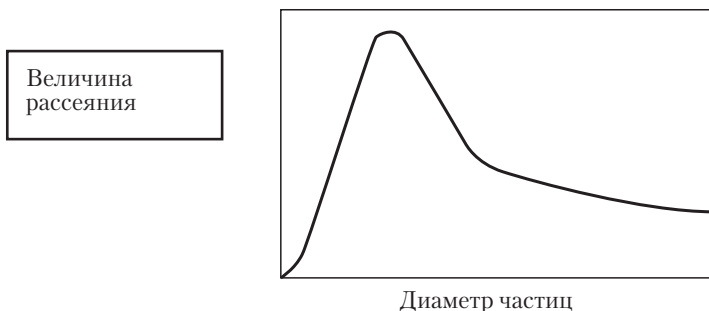


Рис. 23.3. Рассеяние света в зависимости от размера частиц

Важно также понимать механизм рассеяния света, поскольку большинство проблем, возникающих при окрашивании полимеров при наличии в них добавок, может быть связано с белизной добавок или собственным рассеянием полимерной

системой. Повышение рассеяния в полной полимерной системе повысит количество диффузного рассеяния (белый свет), которое смешено с отраженным окрашенным светом, образующимся в результате взаимодействия с пигментами. Это смешение «разбавляет» интенсивность окраски, и цвет объекта для наблюдателя будет выглядеть бледнее. Пример можно найти в повседневной жизни. Кофе без молока выглядит черным (на самом деле — темно-коричневым) вследствие поглощения света экстрактом кофе, диспергированным в воде. Добавка молока повышает рассеяние света, и цвет трансформируется в легкий желтовато-коричневый. Очевидно, что при добавке молока невозможно окрасить смесь большим количеством кофейного экстракта с тем, чтобы добиться исходного черного цвета.

То же происходит и в полимере, содержащем добавки. Как будет показано далее, некоторые добавки могут давать столь большой вклад в рассеяние света, что некоторые цвета просто не могут быть реализованы. Однако даже если таких цветов все же удастся достичь, другие физические свойства, такие как ударная прочность, или стоимость изделия, существенно изменятся. В любом случае практически достижимая палитра цветов с использованием конкретного полимера всегда существенно сужается. Далее будет обсуждаться влияние, которое оказывают полимер при наличии аддитивов, на его окрашиваемость. Колористические данные, представленные в последующих таблицах, были рассчитаны по отношению к источнику излучения  $D65$  при угле обзора наблюдателя  $10^\circ$  и выражены в единицах системы *CIELAB*, если не оговорено другое.

## 23.2. Типы полимеров

Начнем наше обсуждение с рассмотрения полимеров. Очевидно, этот важнейший компонент окрашиваемой системы будем рассматривать с колористической точки зрения. Поэтому далее выделим три класса полимеров: прозрачные, полупрозрачные и непрозрачные.

### 23.2.1. Прозрачные полимеры

С ранее рассмотренных позиций прозрачные полимеры, такие как полистирол или поликарбонат, не рассеивают свет и поэтому могут быть окрашены в яркие, блестящие цвета. Цвет полимера возникает в результате преломления или отражения видимого света без смешения с белым светом, возникающим в результате диффузного рассеяния, которое не происходит в прозрачном полимере. Сложность заключается в том, чтобы добиться полной прозрачности системы (без преломления). Если требуется непрозрачное окрашивание, необходим рассеиватель света, такой как диоксид титана.

### 23.2.2. Полупрозрачные и непрозрачные полимеры

Большинство полимеров относится к классу полупрозрачных, например, полиацетали (ПАц), полиамиды, полибутиленфталат (ПБТФ), полиэтилен и полипропи-

лен. Известно лишь несколько совершенно непрозрачных полимеров; при этом их непрозрачность сильно зависит от толщины образца. Жидкокристаллические (ЖК) полимеры также являются примером непрозрачных полимеров. Считается, что эти аморфно-кристаллические и кристаллические полимеры рассеивают определенное количество падающего на них видимого света вследствие их сферолитной кристаллической структуры, а аморфно-кристаллические области являются взаимно связанными.

Прозрачность полимеров можно измерить по степени контрастности, которая определяется как отношение значения  $L$  при измерении цвета образца на черной подложке к значению  $L$  при измерении цвета на белой подложке. Для полностью непрозрачного образца степень контрастности равна 1. Измерения степени контрастности зависят от толщины образца и интенсивности источника излучения. Значения степени контрастности для ряда полимеров приведены в табл. 23.2.

Таблица 23.2. Значения степени контрастности для ряда полимеров

Полимер	Значения $L^a$		Степень контрастности при толщине образца 3,2 мм
	Белый фон	Черный фон	
Найлон 6,6	85,65	66,75	0,78
ПАц	93,01	82,05	0,88
ПБТФ	92,70	87,14	0,94
ПБТФ отожженный	92,80	90,94	0,98
ЖК-полимер	84,10	84,10	1,00

<sup>a</sup> Зеркальное отражение отсутствует; значения выражены в единицах *Hunter Lab*.

Результаты, приведенные в табл. 23.2, показывают, что для кристаллических полимеров степень контрастности увеличивается с повышением степени кристалличности. Найлон 6,6 имеет низкую степень контрастности по сравнению с ЖК-полимером, предельно высокую кристалличность и совершенно непрозрачен. Кроме того, два приведенных в таблице образца ПБТФ обнаруживают, что отожженный образец (с большей кристалличностью) менее прозрачен. Более низкая прозрачность показывает, что большее количество света рассеивается полимером, и для них доступна более ограниченная цветовая палитра. Для полимеров с высоким уровнем собственной белизны при подборе цвета следует исключить из возможной палитры глубокие темные тона и яркие высоконасыщенные цвета.

Для иллюстрации влияния прозрачности полимера на окрашивание рассмотрим три цвета — синий, красный и желтый — для трех различных полимерных систем. Синий и желтый цвета будем вводить в полиоксиметилен (ПОМ), полифениленсульфид (ПФС) и ЖК-полимер. Красным цветом будем окрашивать найлон 6,6, ПФС и ЖК полимер. ПОМ и найлон — полупрозрачные полимеры, а ПФС и ЖК-полимер — непрозрачные при толщине образцов 3,2 мм. Для всех

трех цветов полупрозрачные полимеры дают визуально более яркую, насыщенную окраску по сравнению с непрозрачными, в которых наблюдается диффузное рассеяние.

В табл. 23.3 представлены результаты колориметрического измерения тех же образцов. Исходя из приведенных численных значений, можно заключить, что ПФС и ЖК-полимер реализуют более легкие цвета (более высокие значения  $L^*$ ) и (или) более низкую интенсивность цвета (значения  $C^*$ ) по сравнению с ПОМ и нейлоном. Рассеяние собственно полимером повышает значения  $L^*$  и снижает значения  $C^*$ . Кроме того, ПФС и ЖК-полимер содержали колоранты в количестве, в 2–165 раз превосходящем содержание колорантов в ПОМ и нейлоне. Другим показателем возрастающего рассеяния ПФС и ЖКП является относительная интенсивность окраски. Даже при большей концентрации пигмента цвета этих полимеров интенсивнее всего лишь на 16–50%.

Таблица 23.3. Относительная интенсивность окраски различных полимеров

Цвет	Полимер	Относительная концентрация	$L^*$	$C^*$	Относительная интенсивность цвета (%)
Синий	ПОМ	X	37,05	55,01	
	ПФС	3X	47,78	34,34	42
	ЖК-полимер	3X	61,60	27,93	16
	ЖК-полимер	6X	56,14	35,09	26
Красный	Найлон 6,6	X	35,91	41,61	
	ПФС	3X	44,43	33,67	48
	ЖК-полимер	3X	56,87	34,13	23
Желтый	ПОМ	X	77,52	77,94	
	ПФС	2X	69,35	52,45	50
	ЖК-полимер	15X	78,13	51,03	31

Таким образом, становится понятным влияние рассеяние света собственно полимером на результат его окраски. В реальных случаях, при необходимости окраски ЖК-полимера, из табл. 23.3 становится очевидным, что глубокие, темные цвета или яркие, высоко насыщенные цвета не могут быть достигнуты. Если заказчик уже использовал эти цвета для окрашивания других полимеров, например, ПК, ему нужно объяснить, что такая же окраска не может быть достигнута при окрашивании ЖКП.

До сих пор наши рассуждения касались лишь собственно полимеров. Можно предположить, что аддитивы, дающие дополнительный вклад в рассеяние света, будут в сильной степени влиять на окраску полимеров. Начнем наше рассмотрение аддитивов с анализа полимерных смесей, в которых дополнительный полимер можно рассматривать как аддитив.

### 23.3. Полимерные смеси

Можно заранее предположить, что смесь полимеров окрасить труднее, чем каждый из ее компонентов. Вследствие внутреннего отражения или рассеяния света на границе фаз будет возрастать диффузное рассеяние, если полимеры, по крайней мере, частично несовместимы, или их коэффициенты преломления существенно различаются. Смеси полупрозрачных полимеров обычно выглядят менее прозрачными, чем каждый из компонентов в отдельности. Кроме того, на стойкость колоранта (термическую или химическую) может оказывать влияние присутствие другого полимера (или других полимеров). Как и в случае чистого полимера, оба обстоятельства приводят к ограничению палитры возможных цветов для полимерной смеси. В качестве примера можно привести полимерную смесь ПС с ППО (*Noryl, General Electric*), цвет которой существенно отличается от цвета ПС при использовании одного и того же колоранта.

Полимерные смеси могут вызывать свои индивидуальные проблемы. Например, колорант может хорошо диспергироваться в одном полимере, но плохо — в другом. При этом одна из фаз смеси остается практически не прокрашенной. На макроскопическом уровне эта проблема может остаться не замеченной, то есть изделие будет выглядеть однородно окрашенным. Однако если толщина стенок изделия невелика, могут стать заметными цветовые прожилки. Кроме того, могут ухудшаться эксплуатационные характеристики изделия. В случае диспергирования колоранта лишь в одной фазе ударная вязкость и другие свойства изделия могут снижаться при концентрации пигмента ниже ожидаемой. Эти явления наблюдаются, прежде всего, в смесях, в которых колорант диспергируется в полимерной фазе, что повышает жесткость смеси.

### 23.4. Антиоксиданты

Практически все полимеры подвержены окислению в присутствии кислорода. Для предотвращения окисления в них вводят антиоксиданты: фенолы, амины, гидроксиламины, фосфиты или тиоэфиры. Как правило, антиоксиданты слабо влияют на окрашивание, поскольку присутствуют в незначительных количествах. Однако при повышении концентрации они могут повысить рассеяние света и снизить окрашиваемость полимера. Известны случаи, когда антиоксиданты вызывали проблемы посерения хроматического цвета и порозовения белого. Обычно такие явления связаны с химической неустойчивостью окрашиваемой полимерной системы.

### 23.5. Антистатика

Антистатика вводят в окрашивающий состав для придания антистатических свойств поверхности окрашенного полимерного изделия. В качестве антистатиков используют четвертичные аммониевые соли, алкилсульфонаты или алкилфосфаты

со щелочными металлами, этоксилированные амины и эфиры глицерина. Антистатики используют в больших количествах по сравнению с другими добавками, поэтому они обычно повышают рассеяние света, затрудняя достижение высоконасыщенной окраски полимерного изделия.

## 23.6. Связующие добавки

Связующие добавки, такие как силаны и титанаты, повышают рассеяние света. Они могут существенно влиять на окрашиваемость полимера при введении в больших количествах.

## 23.7. Антипилены

Типичные антипиленовые составы обычно включают один или более компонентов из следующего списка: фосфорсодержащие соединения, гидроокиси металлов (например, гидроокись алюминия), галогенсодержащие соединения (например, декабромидфенилоксид или тетрабромбисфенол), триоксид сурьмы, борат и молибдат цинка. Все перечисленные выше добавки значительно повышают рассеяние света и сужают цветовую палитру. В табл. 23.4 приведены результаты колориметрических измерений, иллюстрирующих этот эффект. Для восьми окрашенных образцов полиэфира, содержащих антипилены, вычислены светлота, цветовой тон и насыщенность в сравнении с теми же характеристиками для чистого полиэфира. Как следует из таблицы, при наличии антипиленов все цвета становятся более «легкими» (положительные значения  $\Delta L^*$ ) и более тусклыми (отрицательные значения  $\Delta C^*$ ). Результаты измерения относительной насыщенности также показывают, что цвета становятся слабее и менее интенсивными. Очень трудно (если вообще возможно) точно подобрать цвет исходного полимера при наличии антипиленов из-за рассеяния света этими добавками.

Таблица 23.4. Влияние антипиленов на окрашиваемость полимеров

Цвет	$\Delta L^*$	$\Delta C^*$	Относительная насыщенность цвета <sup>a</sup> (%)
Ярко-желтый	2,3	-3,5	56
Ярко-красный	4,9	-7,1	53
Умеренный коричневый	7,0	-2,4	57
Ярко-оранжевый	4,0	-1,5	74
Ярко-синий	6,3	-3,2	78
Темно-зеленый	9,3	Нет данных	52
Умеренный серый	5,0	-0,5	Нет данных
Черный	3,4	-0,9	72

<sup>a</sup> Приведены результаты относительно чистого полимера.

## 23.8. Вспенивающие добавки

Автор имел дело со вспененными полимерами, содержащими химические вспенивающие добавки, которые создают ячеистые структуры в полимере. Основываясь на собственных результатах и известной информации, можно утверждать, что вспенивание повышает рассеяние света, поскольку готовое изделие имеет ячеистую структуру с границами раздела полимер–газ. Зная, что коэффициенты преломления воздуха и полимера различны (см. табл. 23.1), повышение рассеяния света представляется очевидным.

## 23.9. Термостабилизаторы

Термостабилизаторами являются рассмотренные выше антиоксиданты, а также комплексы металлов на основе свинца, олова, кадмия и медь-галогеновых систем, используемых в поливинилхлориде (ПВХ) и нейлоне. При окрашивании нейлона с использованием медьгалогеновых термостабилизирующих систем наблюдается значительное снижение интенсивности окраски вследствие реакции полимера с колорантами или вследствие термического разложения. В термостабилизированном нейлоне практически невозможно реализовать «легкие» цвета, поскольку даже небольшое увеличение времени пребывания полимера в перерабатывающем оборудовании или температуры существенно сдвигает цвет к желто-коричневому или коричневому. Присутствие кислорода ускоряет этот процесс. Темные цвета менее подвержены этим факторам и являются преимущественными для термостабилизированного нейлона.

## 23.10. Добавки, повышающие ударную вязкость

Этот класс добавок представляет собой широкий круг веществ: от бутадиеновых до акриловых полимеров. Будучи по своей природе полимерами, они имеют такую же границу раздела с окрашиваемым полимером, что и границу раздела полимерных смесей. Наличие диффузного рассеяния на границе раздела приводит к осветлению и потускнению окраски. В табл. 23.5 приведены три примера колориметрических измерений полистирола, в который введены добавки, повышающие его ударную прочность по сравнению с чистым полимером. Как и ожидалось, введение модификаторов осветляет и снижает насыщенность исходного цвета. Вообще и сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС), и ударопрочный полистирол (УПС) будут иметь ограниченную палитру по сравнению с прозрачными полиакрилонитрилом (ПАН) и полистиролом (ПС).

Таблица 23.5. Влияние добавок, повышающих ударную прочность, на окрашиваемость полистирола

Цвет	$\Delta L^*$	$\Delta C^*$
Серый	4,5	–1,8
Ярко-красный	2,8	–2,4
Ярко-желтый	3,6	–4,0



### 23.11. Лубриканты и добавки, препятствующие адгезии полимера к литевой форме

Подобно антистатикам, лубриканты и добавки, препятствующие адгезии полимера к литевой форме, являются необходимыми компонентами при производстве полимерных изделий. Они представляют собой широкий круг химических соединений, среди которых наиболее распространены стеараты металлов (кальция и цинка), углеводороды (парафины, минеральные масла), жирные кислоты, кремнийорганические соединения и сложные эфиры. В зависимости от химической природы и концентрации этих добавок рассеяние света может меняться. Обычно использование этих добавок не вызывает проблем, если их концентрация невелика и если их коэффициент преломления не слишком отличается от коэффициента преломления полимера. В табл. 23.6 приведены колориметрические результаты измерения сополимера ацетальсополимера с ударопрочными добавками по сравнению с чистым сополимером. Как следует из таблицы, повышение рассеяния света приводит к осветлению окраски (положительные значения  $\Delta L^*$ ) и снижению насыщенности цвета.

Таблица 23.6. Влияние лубрикантов на окрашиваемость полимера

Цвет	$\Delta L^*$	Относительная насыщенность цвета (%)
Ярко-красный	1,6	85
Темно-синий	2,7	80

### 23.12. Армирующие добавки

Армирующие (упрочняющие) добавки обычно являются неорганическими веществами, такими как тальк, карбонат кальция или стеклянные волокна. При их высоком содержании происходит сильное рассеяние большой порции падающего света в зависимости от коэффициента преломления и размера частиц. В таких наполненных полимерах обычно невозможно добиться глубоких, темных тонов в окраске, например, шоколадно-коричневого или цвета лесной зелени. Яркие цвета также становятся тусклыми. При высоком содержании упрочняющих наполнителей (что типично для большинства армированных полимеров) также трудно достичь яркой белой окраски.

Наличие стеклянных волокон вызывает серьезные проблемы с окрашиванием, поскольку в таких наполненных полимерах цвет становится более темным и тусклым. В табл. 23.7 представлены результаты колориметрических измерений окрашенного ПБТФ, наполненного стеклянными волокнами (30%), по сравнению с ненаполненным окрашенным полимером. Потемнение и потускнение окраски выражается отрицательными значениями светлоты и насыщенности. Необходимость

реализации ярких насыщенных цветов требует большего количества колорантов, что повышает стоимость изделия. Иногда реализации яркой окраски (в том числе белой) в наполненных полимерах добиться невозможно. Потускнение и потемнение цвета, зависят от размера (длины) стеклянных волокон и от повышения температуры переработки по сравнению с ненаполненными полимерами.

Таблица 23.7. Влияние стекловолна на окрашиваемость наполненного ПБТФ

Цвет	$\Delta L^*$	$\Delta C^*$
Серый	-1,8	-0,2
Темно синий	-1,5	-0,7
Ярко-желтый	-5,9	-8,2
Темно-зеленый	-3,5	-2,9
Ярко-красный	-1,7	-0,6

Введение армирующих добавок вызывает еще одну проблему при окрашивании: снижение механических свойств. Ряд широко используемых колорантов вызывает повреждение стеклянных волокон и уменьшает их смачиваемость полимером; оба фактора существенно снижают прочность наполненного полимера. Например, в наполненном стеклянными волокнами (30%) ПБТФ некоторые колоранты могут снизить прочность на 20%, а ударную вязкость по Изоду — на 30%. На рис. 23.4 приведены результаты исследования вязкости по Изоду трех наполненных и трех ненаполненных образцов ПБТФ, окрашенных белыми, желтыми и красными пигментами, в зависимости от концентрации пигмента. Видно, что с ростом концентрации стеклянных волокон происходит снижение ударной прочности. Снижение механических свойств наполненных полимеров может ограничить использование некоторых колорантов, то есть сузить возможную цветовую палитру.

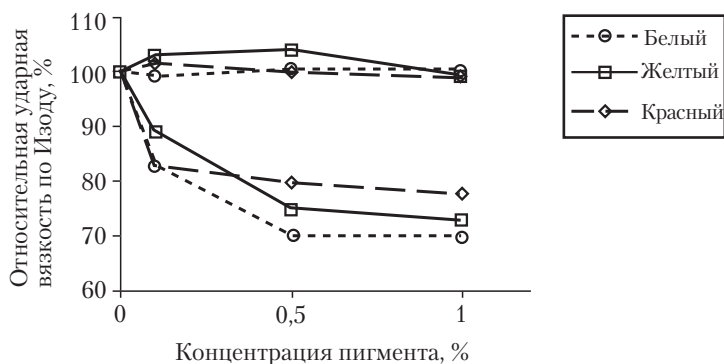


Рис. 23.4. Влияние содержания колорантов на ударную вязкость по Изоду наполненного полимера

### 23.13. УФ-стабилизаторы

В некоторых областях применения окрашенных полимеров и полимерных смесей наличие УФ-стабилизаторов имеет большое значение. Среди УФ-стабилизаторов наиболее распространены бензофеноны, бензотриазолы и блокированные амины. Первым и наиболее важным является то, что большинство обычно используемых колорантов не обладают достаточной светостойкостью для эксплуатации окрашенного полимерного изделия в атмосферных условиях. Однако при использовании колорантов, устойчивых к УФ-излучению, цветовая палитра для таких полимеров может сужаться. УФ-стабилизаторы могут влиять на окраску полимера. Большинство УФ-добавок придают желтизну и с этим надо бороться. Некоторые добавки повышают рассеяние света, поэтому такие распространенные для окраски автомобилей цвета, как насыщенный красно-коричневый или насыщенный синий довольно трудно реализовать. Наконец, в качестве УФ-стабилизаторов могут быть использованы комплексы никеля, хотя они имеют собственную зеленую окраску, что ограничивает их применение.

### 23.14. Заключение

Результаты, представленные в данной главе, показывают, что окрашиваемость полимеров определяется наличием ингредиентов окрашивающей композиции, а не только природой полимера. Большинство проблем окрашивания возникает при использовании полимерных смесей или при введении добавок. Будут ли возникать проблемы и будет ли сужаться цветовая палитра окрашиваемых полимеров при введении агентов, повышающих ударную вязкость, антипиренов, стеклянных армирующих волокон? Ответ однозначный — да.

---

## Глава 24. Окрашивание вторично перерабатываемых полимеров

Джек Блэйкман

### 24.1. Историческая справка

Вторичная переработка материалов осуществляется на протяжении многих столетий. Анализ древних американских каменных орудий труда установил, что вторичная переработка материалов была известна уже тогда. Например, сломанный каменный наконечник стрелы превращали в скребок для чистки шкур животных. В начале прошлого века люди шили одежду из мешковины. Одежда, переходящая по наследству младшим братьям и сестрам, также является одним из видов вторичного использования материалов. Металлические кузова автомобилей, изношенное сельскохозяйственное оборудование, жестяные банки, медные провода, свинцовые аккумуляторы вторично перерабатываются для получения металла. Одно время старьевщики делали регулярные обходы городов и деревень для сбора металлов, стекла, макулатуры, тряпья и костей. Полимеры как материалы появились сравнительно недавно. Ввиду многочисленности их видов и взаимной несовместимости, их вторичная переработка представляет большие трудности, чем переработка традиционных материалов.

### 24.2. Сбор использованных полимеров

В настоящее время для большинства людей вторичная переработка (рециклинг) полимеров заключается лишь в сборе и накоплении использованных полимерных изделий, хотя на самом деле последующая переработка требует гораздо больших усилий. Вторичной переработке подвергаются полимерные детали автомобилей, приборов, компьютеров, принтеров и напольных покрытий. Детали автомобилей

представляют наибольшую сложность при переработке, так как содержат полимеры различного химического строения.

Среди всех материалов, подвергающихся вторичной переработке, наибольшее значение имеют алюминиевые и жестяные банки, стеклотара, макулатура и пластиковые бутылки; последние изготовлены обычно из полиэтилентерефталата (ПЭТФ, ПЭТ) или полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Собирают, однако, и другие виды полимеров. Сортировкой полимеров занимается население, сборщики и переработчики.

### 24.3. Процесс вторичной переработки полимеров

Сырье для вторичной переработки полимеров поступает от компаний, специализирующихся на сборе полимеров в специальных контейнерах. При поступлении на перерабатывающие предприятия содержимое контейнеров попадает на транспортер, сортируется и измельчается. Рабочие, контролирующие транспортировку, удаляют не подлежащие переработке изделия, а также сортируют полимеры по цвету.

После измельчения полимеры поступают в моечную машину, где полимеры освобождаются от ярлыков, этикеток и остатков содержимого. Затем полимеры сортируются в емкостях с водой: полимеры с меньшей плотностью всплывают, а с большей плотностью осаждаются. Следующая операция — сушка. После сушки полимеры помещаются в контейнеры, экструдированы или гранулируются. При необходимости перед экструзией в них добавляют колоранты или добавки.

Автоматизированная электронная сортировка полимеров используется еще в незначительной степени, но, вероятно, в скором времени необходимость ручной сортировки будет исключена.

### 24.4. Использование вторично переработанных полимеров

Для эффективного использования вторично переработанных полимеров предпочтительно иметь дело со специализированными компаниями по сбору вторичного сырья. Наиболее подходящие по цвету изделия, полученные путем вторичной переработки полимеров, могут стоить достаточно дорого. Чтобы снизить стоимость до приемлемого уровня, возможно, придется использовать более дешевые корректирующие колоранты. Бесцветные полимеры, естественно, требуют большего количества колорантов для их окрашивания.

Другими свойствами вторично переработанных полимеров, помимо соответствующей окраски, являются сопротивление росту трещин при напряжении, упругость и вязкость. Полимеры, использовавшиеся в качестве молочных бутылок, обладают низкой прочностью, низкой вязкостью и сравнительно высокой упругостью. Если эти свойства будут негативно сказываться на свойствах переработанного изделия, необходимо указать, что в перерабатываемом сырье не требуется большого ко-

личества молочных бутылок. Другое дело — бутылки из ПЭВД, имеющие высокую трещиностойкость и высокую вязкость.

После выбора наиболее подходящих образцов вторично перерабатываемых полимеров от различных поставщиков, необходимо выбрать наиболее экономичный корректирующий окрашивающий концентрат для достижения наиболее подходящего цвета переработанного изделия. С этой целью необходимо из 100%-ного вторичного полимера изготовить эталонный образец в виде диска или получить образец отливки от поставщика. При изготовлении эталонного образца следует использовать рекомендованную производителем пропорцию исходного полимера и корректирующего колоранта. Можно использовать также плоские эталонные образцы на красках исходных полимеров от производителей окрашивающих концентратов. Если это не представляется возможным, следует расплющить экструдированные или отлитые образцы и изготовить из них плоские образцы.

Следующим этапом является измерение цвета всех образцов с использованием спектрофотометра или колориметра и представление полученных результатов в цветовых координатах  $L, a, b$  или  $L, C, H$ . На рис. 24.1 приведен пример представления колориметрических данных в координатах  $\Delta L, \Delta a, \Delta b$ , а на рис. 24.2 — в координатах  $\Delta L, \Delta C, \Delta H$ . Большинство современных спектрофотометров имеют программу для построения результатов измерения цвета в колориметрических координатах. Если же такая программа отсутствует, придется вручную строить колориметрические графики на листе бумаги. Ось  $a$  (или  $C$ ) надо расположить горизонтально, а ось  $b$  (или  $H$ ) — вертикально. Затем построить отдельный график для каждого вторично переработанного полимера и использовать результаты измерений цветового эталона и образцов, полученных из 100 %-ного переработанного полимера в различных отношениях с корректирующими колорантами. Выбрать область значений, которая будет отделять один образец от другого; убедиться, что график содержит результаты измерений всех образцов. Теперь провести линию от вторично переработанного полимера к каждому из исходных образцов, окрашенному корректирующими колорантами. Линия, проходящая либо через, либо вблизи цветового эталона, укажет наилучший колорант для корректировки цвета вторично перерабатываемого полимера. Линия, проведенная перпендикулярно в направлении цветового эталона, пересечет первую линию приблизительно в точке, соответствующей составу смеси для коррекции цвета вторично перерабатываемого полимера (см. рис. 24.1 и 24.2).

Теперь, после того как выбран колорант и его содержание во вторично перерабатываемом полимере, можно приступить к процессу окрашивания. Вначале нужно смешать в нужной пропорции вторично перерабатываемый полимер и колорант. Затем добавить 10% смеси к исходному полимеру и сделать пробную отливку. Измерить цвет этой отливки. Если он окажется подходящим — повторить действия с использованием 20% смеси и увеличивать окрашенный вторично перерабатываемый полимер до тех пор, пока эти добавки не станут негативно отражаться на цвете отливки. Если же при желаемом содержании вторично перерабатываемого полимера подходящего цвета не удастся добиться — добавить колорант. При изготовлении многослойных изделий, добавить больше колоранта в наружный слой. Если же и это не поможет — сделать наружный слой из 100 %-ного исходного окрашенного полимера.

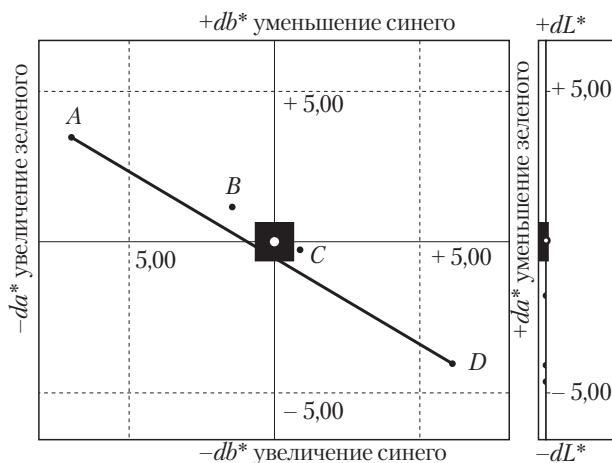


Рис. 24.1. График цветковых отклонений в колориметрическом пространстве  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  для образцов, полученных из 100 %-ного вторичного полимера с конечным содержанием корректирующего колоранта 3 и 6%. Точка A соответствует образцу из вторичного переработанного полимера, точка B — тому же образцу с 3 %-ным содержанием корректирующего колоранта, точка C — тому же образцу с 6 %-ным содержанием корректирующего колоранта и точка D — образцу исходного полимера с 3 %-ным содержанием корректирующего колоранта. Из графика следует, что оптимальное содержание колоранта лежит в области между 3 и 6%

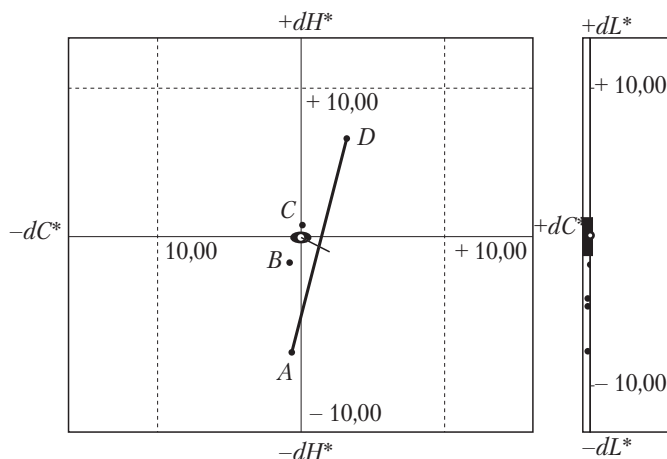


Рис. 24.2. График цветковых отклонений в колориметрическом пространстве  $dL^*$ ,  $dC^*$ ,  $dH^*$  для образцов, полученных из 100 %-ного вторичного полимера с конечным содержанием корректирующего колоранта 3 и 6%. Точка A соответствует образцу из вторичного переработанного полимера, точка B — тому же образцу с 3 %-ным содержанием корректирующего колоранта, точка C — тому же образцу с 6 %-ным содержанием корректирующего колоранта и точка D — образцу исходного полимера с 3 %-ным содержанием корректирующего колоранта. Из графика следует, что оптимальное содержание колоранта лежит в области между 3 и 6%

## 24.5. Вторичная переработка полиэтилентерефталата

В большинстве случаев, вторично перерабатываемые полимеры вначале проходят сортировку для их отделения от инородных продуктов, под которыми понимают грязь, бумагу, клей, металл, другие полимеры и даже тот же самый полимер, имеющий другую окраску. Среди вторично перерабатываемых полимеров наибольшее значение имеет ПЭТФ, поскольку большинство безалкогольных напитков разливаются в бутылки, изготовленные из ПЭТФ.

В 1995 г. объем производства ПЭТФ в США достиг 3,8 млрд фунтов, причем вторично перерабатываемый ПЭТФ составлял 50%, а в 10 штатах, в которых установлена залоговая стоимость тары, — более чем 75%. Вторичная переработка ПЭТФ начинается со сбора бутылок на пунктах сдачи, в местах распития напитков или от компаний, специализирующихся на сборе вторичного сырья. Независимо от источника получения, собранное сырье проходит первичную сортировку — ручную или автоматизированную — для отделения ПЭТФ сырья от металлических банок, полиэтиленовых молочных бутылок и упаковки моющих средств. При автоматизированной сортировке используют специальные камеры и источники света, реагирующие на форму, материал и (или) цвет. Затем бутылки из ПЭТФ измельчаются и упаковываются для повышения плотности материала.

Поступив на перерабатывающее предприятие, вторичный ПЭТФ подвергается более тщательной сортировке. Измельченные бутылки еще раз измельчаются, отмываются от этикеток, сушатся и поступают на автоматизированную сортировку, где окрашенный ПЭТФ материал отделяется от неокрашенного. Отделение ПЭТФ от ПЭВД происходит в емкостях, наполненных водой. Плотность ПЭВД немного ниже плотности воды, в то время как плотность ПЭТФ в 1,35 раз выше. Поэтому ПЭВД всплывает на поверхность воды и удаляется. Затем ПЭТФ материал в виде хлопьев сушат, проверяют на наличие окраски и загрязнения и складировуют. В таком виде ПЭТФ может использоваться в качестве наполнителя, например, при производстве напольных покрытий. Хлопья зеленого цвета могут быть использованы для производства обвязочного шпагата и в качестве наполнителя при производстве листовых материалов. Неокрашенный ПЭТФ обычно гранулируется и затем перерабатывается для получения изделий, не контактирующих с продуктами питания (например, контейнеров для хранения моющих средств или химикатов), литьем под давлением или раздувным формованием. Во вторично переработанный ПЭТФ часто добавляют наполнители для повышения ударостойкости, например, при производстве деталей для автомобильной промышленности.

Если вторично переработанный ПЭТФ предполагается использовать для производства изделий, контактирующих с продуктами питания, необходимы дополнительные операции. Хлопья могут быть подвергнуты гликолизу для разложения полимера до уровня мономера, либо метанолизу — до уровня терефталиевой кислоты и гликоля. Полученные вещества очищаются, причем после метанолиза окрашенный материал обесцвечивается, а затем смешиваются с исходным сырьем и повторно полимеризуются. Последние достижения в области механической мойки позволили получать материал, который может контактировать с продуктами питания



в соответствии с циркулярами Администрации США по контролю над продуктами питания и лекарствами.

Процесс вторичной переработки ПЭТФ часто включает нагрев и обработку различными химикатами, что может вызвать появление процессов разложения полимера, проявляющиеся в виде пожелтения материала. Поэтому при вторичной переработке ПЭТФ нужно всегда следить за цветом материала. Иногда на стадии гранулирования ко вторично переработанному ПЭТФ добавляют синий колорант для нейтрализации желтоватого оттенка. При изготовлении прозрачных упаковок такой материал будет выглядеть более привлекательно.



# ПРОИЗВОДСТВО ОКРАШЕННЫХ ПЛАСТМАСС

2-е издание под редакцией Р. А. Чарвата

Перевод с английского  
д-ра физ.-мат. наук, проф. С. В. Бронникова

ISBN 978-5-91703-007-4



Редактор *А.Н. Аввакумов*  
Верстка *В.Е. Королевой*  
Дизайн обложки *Р.В. Бабкиной*  
Корректор *О.Д. Камнева*

Издательство «Научные основы и технологии»  
197342, Санкт-Петербург, а/я 20  
Тел./факс: (812) 655-0837, URL: [ft-publishing.ru](http://ft-publishing.ru),  
e-mail: [mail@ft-publishing.ru](mailto:mail@ft-publishing.ru)

Подписано в печать 12.11.09. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. п. л. 32,25  
Тираж 2000 экз. (1 завод — 500 экз.). Заказ №

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГУП «Типография «Наука»»  
199034, Санкт-Петербург, 9 линия, 12