

Dispersii de grafit

I. Caracterizare spectrocolorimetrică

SORIN RĂDOIU*

Crominvent SRL, Str. Carpati, Nr. 102,012325, București, România

The aim of the present study is to characterize from the spectrocolorimetric point of view the graphite films dispersed in epoxy, chloral-rubber, polyurethane and acrylic resins. By using a HunterLab system the remission spectrum in the visible light spectrum (400 – 700 nm) of the resulted films was measured. With special programs, from the spectrum were calculated the color parameters L^ , a^* , b^* , C^* , h^* , the total color differences in three chromatic color units ΔE^* , ΔE_{cmc} , the three chromatic coordinates X, Y, Z, the chromaticity coordinate y, black index (without coloured undertone) of the films My and black shade index (contribution of the coloured undertone), dM.*

Keywords: dispersions, graphite, spectrocolorimetry, CIELAB'76

Grafitul este un aditiv major al multor sisteme peliculogene pe care le face funcționale datorită proprietăților sale de refracție, lubrificare, conductibilitate termică și electrică, ecranare de raze UV, scut împotriva impulsurilor electromagnetice și a coroziunii. Se poate utiliza ca pigment [1,2].

Toate vopselele ce conțin grafit vor realiza conducție electrică între plane, deoarece conductibilitatea nu este mai mare în direcția paralelă suprafeței de aplicare a grafitului. Adăugarea grafitului în vopsele reduce zonele calde și crește astfel stabilitatea termică a vopselei într-un mediu în care radiațiile termice pot deveni o problemă [3,4].

Pentru a caracteriza peliculele obținute este necesară utilizarea unor metode specifice industriei de lacuri și vopsele care de cele mai multe ori se bazează pe evaluări senzoriale subiective. Printre metodele cele mai utilizate putem aminti determinarea gradului de uscare, determinarea rezistenței la zgâriere, rezistența la alcalii etc.

Metoda spectrocolorimetrică utilizează: un senzor spectrofotometric din domeniul vizibil al spectrului (400-700nm) și programe speciale de prelucrare a datelor spectrale în vederea obținerii unor parametri numerici ai culorii L^* , a^* , b^* , C^* , h^* , a unor diferențe parțiale de culoare calculate față de o probă aleasă drept standard ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* , Δh^* , a unor diferențe totale de culoare, ΔE^* , ΔE_{cmc} , ΔE_{CIE94} , precum și a unor indici specifici cum ar fi indicele de negru al peliculelor My și indicele de nuanță al negrului dM [5-10].

Partea experimentală

Metoda spectrocolorimetrică este o metodă obiectivă ce se poate utiliza pentru aprecierea calității peliculelor de grafit dispersat în diverși lianți, pentru conducerea optimă a fazelor tehnologice de dispersie și a celor de nuanțare din procesele tehnologice utilizate în industria de lacuri și vopsele, prin intermediul unor modele specifice ce pot permite simularea unor proprietăți fizico-chimice în funcție de parametrii culorii.

Pentru a putea studia efectul grafitului asupra peliculelor conductoare electrice, s-a folosit grafit ca material de umplură și mai multe tipuri de lianți (rășină acrilică, poliuretanică, clorcauciuc și epoxidică). S-au obținut mai multe probe de pelicule pentru fiecare liant în parte la diferite concentrații gravimetrice de grafit.

Materialele utilizate pentru obținerea peliculelor de grafit sunt: grafit de tip Merck, rășină acrilică (Mowilith LDM 7450), poliuretanică (tip MK 0360W), clorcauciuc (Pergut S 20), epoxidică (Der 671-X75). Pentru reglarea viscozității dispersiilor, s-au folosit următoarele tipuri de solvenți: apă pentru rășina acrilică, white spirit pentru rășina poliuretanică, toluen pentru rășina clorcauciuc, xilen pentru rășina epoxi. S-a utilizat un sistem de agitare de laborator de tip MR 25, format din motor cu turație variabilă, cuprinsă între 50-2500 rot/min, puterea 0,1 KW, sistem de fixare agitator de tip mandrină și un agitator special pentru paste vâscoase.

Probele au fost depuse pe un suport de sticlă cu ajutorul unui sistem de aplicare manuală de tip Erichson, ce permite trasarea unor grosimi de 150μm, respectiv 300μm, astfel încât pelicula să fie opacă.

Datele spectrale de remisie, necesare calcului parametrilor colorimetrici, au fost obținute cu un sistem portabil HunterLab, format din: senzor de măsură spectrofotometric portabil, MiniScan XE PLUS și un program de achiziție, gestionare, prelucrare și stocare date spectrale și colorimetrice UNIVERSE varianta 4.10.

Principalele caracteristici ale senzorului MiniScan XE PLUS sunt: geometrie de măsură 45/0°, deschidere LAV (Large Area View) 31,5mm, lampă cu xenon, iluminanti A, D65, TL 84, suport pentru calibrarea aparatului și standard de alb pentru calibrarea liniei de 100%, respectiv standard de negru pentru calibrarea de 0% a aparatului.

Programul experimental a urmărit caracterizarea spectrofotometrică, colorimetrică a peliculelor de grafit în rășini. Pentru aprecierea calitativă și cantitativă a dispersiilor de grafit s-au calculat indicii de negru al peliculelor My și indicii de nuanță de negru dM.

Caracterizarea spectrocolorimetrică a peliculelor de grafit se poate face cu ajutorul ferestrelor specifice ale programului UNIVERSE varianta 4.10.

Rezultate și discuții

S-au realizat spectrele de remisie ale peliculelor de grafit în lianți: acrilic, poliuretanic, clorcauciuc și epoxidic în două variante de reprezentare grafică, 2D și 3D, din care s-au obținut coordonatele tricromatice X,Y,Z, și coordonata de cromaticitate y. Aceste date colorimetrice împreună cu indicii de negru ai peliculelor My și de nuanță ai negrului dM sunt prezentate în tabelul 1 și 3.

* email: radoiusorin@yahoo.com; Tel.: 0722400233

Table 1
PARAMETRII DE CROMATICITATE AI CULORII

Nr. crt.	Liant	Conc. grafit %	X	Y	Z	y
1.	Acril	21	7.46	7.83	8.32	0.3315
		25	7.50	7.86	8.31	0.3320
		29	5.83	6.11	6.35	0.3338
		33	3.72	3.89	3.99	0.3354
		37	4.16	4.34	4.48	0.3345
		40	5.41	5.66	5.90	0.3336
2.	Pur	20	7.63	8.00	8.42	0.3325
		25	17.15	18.43	23.64	0.3112
		30	14.01	14.95	18.95	0.3121
		40	10.57	11.20	13.73	0.3155
3.	Clcc	20	8.10	8.46	8.90	0.3322
		25	3.51	3.67	3.68	0.3378
		30	4.23	4.42	4.52	0.3355
		40	7.43	7.79	8.25	0.3320
4.	Ep	20	3.80	3.96	4.02	0.3367
		25	7.81	8.19	8.67	0.3320
		30	7.12	7.46	7.85	0.3326
		40	12.46	13.26	16.31	0.3155

Table 2
DATE COLORIMETRICE, PARAMETRII NUMERICI AI CULORII CIELAB'76 ^aI CIELCH'76 ^aI DIFERENȚE TOTALE DE CULOARE

Nr. crt.	Liant	Conc. grafit %	L*	a*	b*	C*	h*	ΔE*	ΔE _{cmc}
1.	Acril	21	29.68	0.47	0.82	0.46	35.78	4.26	3.56
		25	31.77	0.38	0.74	0.61	44.94	2.51	2.84
		29	33.54	0.41	0.75	0.95	60.04	1.87	2.68
		33	33.69	0.43	0.43	1.1	66.81	1.58	2.24
		37	33.62	0.38	0.27	1.06	59.1	1.41	2
		40	34.39	0.38	0.4	0.9	57.05	1.79	2.25
2.	Pur	20	23.30	0.43	1.01	0.71	50.48	10.39	6.64
		25	24.77	0.55	0.91	7.2	255.33	8.93	5.84
		30	28.54	0.49	0.75	6.14	259.74	5.27	3.94
		40	33.98	0.45	0.55	4.39	264.74	1.77	2.43
3.	Clcc	20	50.02	-1.82	-6.96	0.91	38.67	17.66	12.97
		25	45.57	-1.09	-6.04	1.56	71.32	13.13	10.5
		30	39.92	-0.4	-4.37	1.21	65.24	7.25	6
		40	34.92	0.71	0.57	0.56	45.02	2.31	2.7
4.	Ep	20	22.55	0.5	1.48	1.42	67.5	11.22	7.35
		25	23.56	0.54	1.31	0.56	46.77	10.2	6.73
		30	25.01	0.51	1.1	0.69	53.99	8.74	5.86
		40	33.55	0.39	0.39	4.8	260.18	1.53	2.18

Calculul indicelui de negru al peliculelor M_y și indicele de nuanță de negru dM se face în conformitate cu ecuația elaborată de firma Degusa (ecuațiile 1,2).

$$M_y = 100 \log(100/y) \quad (1)$$

unde:

M_y este indicele de negru al peliculelor;
 y este coordonata de cromaticitate galben-verde;

$$dM = 100(\log X_n/X - \log Z_n/Z) \quad (2)$$

unde:

dM este indicele de nuanță al negrului;
 X_n - coordonata tricromatică de R_o a iluminantului exprimată în unități de culoare ro^o ie;

Z_n - coordonata tricromatică de Albastru a iluminantului exprimată în unități de culoare albastru;

X - coordonata tricromatică de R_o a probei măsurate exprimată în unități de culoare ro^o u;

Z - coordonata tricromatică de Albastru a probei măsurate exprimată în unități de culoare albastru.

În funcție de semnul acestui indice, nuanța negrului poate fi:

- albastră, dacă $dM > 0$;
- maro, dacă $dM < 0$.

Cu ajutorul indicelui de negru M_y și a indicelui de nuanță dM se poate realiza o mai bună caracterizare a nuanțelor peliculelor negre. Indicele dM permite tehnologului să poată să utilizeze corecții ale pigmenților colorați adăugați la o colorare pentru a se încadra în cartela de nuanțe a

Table 3
INDICI COLORIMETRICI (INDICELE DE METAMETRIE; GRADUL DE ALB,
INDICI DE NEGRU °I NUANȚĂ)

Nr. crt.	Liant	Conc. grafit %	MI	WI CIE	My	dM
1.	Acril	21	etalon	-2.88	247.95	1.16
		25	0.05	-0.80	247.89	0.87
		29	0.12	0.24	247.65	0.13
		33	0.06	3.56	247.44	-0.54
		37	0.07	5.11	247.56	-0.36
		40	0.06	6.87	247.68	0.18
2.	Pur	20	etalon	-9.02	247.82	0.70
		25	0.08	-6.83	250.70	10.36
		30	0.15	-2.77	250.57	9.54
		40	0.04	2.53	250.10	7.78
3.	Clcc	20	0.80	71.34	247.86	0.51
		25	0.70	64.16	247.13	-1.53
		30	0.51	50.37	247.43	-0.70
		40	etalon	2.87	247.89	0.97
4.	Ep	20	etalon	-15.58	247.28	-1.14
		25	0.13	-12.62	247.89	0.96
		30	0.11	-9.01	247.81	0.66
		40	0.10	3.81	250.10	8.11

firmei. Indicele de negru My variază puțin, ceea ce indică o bună dispersie a grafitului în lianți la orice concentrație. Acest indice este legat de dimensiunea particulelor de grafit dispersat în liant.

Din spectrele de remisie s-au observat o serie de absorbții în domeniul vizibil al spectrului care se datorează posibilităților componenței ai dispersiei. Maximile de absorbție ale peliculelor de grafit în rășina epoxi sunt mai mari decât cele dispersate în clorcauciuc și mai mici decât peliculele dispersate în rășina acrilică, respectiv poliuretanică.

Din datele spectrale s-au calculat coordonatele rectangulare ale culorii L^* , a^* , b^* , unde L^* este exprimat în procente și reprezintă conținutul de alb sau negru al probei (valoarea 0% reprezintă negrul și 100% albul); coordonata a^* , cu valori cuprinse între 0 și 100% indică conținutul de roșu al probei, iar cu valori între -100 și 0% conținutul de verde al probei; coordonata b^* cu valori cuprinse între 0 și 100% indică conținutul de galben al probei, iar cu valori între -100 și 0% conținutul de albastru al probei. Coordonata C^* , reprezintă cromaticitatea sau saturația culorii. Valorile 0 sunt caracteristice probelor acromatice, albe sau negre, valorile mai mari probelor saturate în culoare, valorile mai mici probelor nesaturate în culoare. Nuanța, coordonata h^* , este atributul culorii de a fi roșu la 0° , galbenă la 90° , verde la 180° și albastră la 270° .

Parametrii colorimetrici calculați L^* , a^* , b^* , C^* , h^* , și diferențele totale de culoare în unități tricromatice de culoare ΔE^* , ΔE_{cmc} , sunt prezentați în tabelul 2.

Aceste date au fost exprimate în valori relative față de un etalon colorimetric ales. Ca etalon s-a ales la fiecare grup de pelicule proba cu luminanța cea mai mică, aceasta indicând teoretic că proba este mai închisă la culoare. Din punct de vedere colorimetric probele prezintă o variație a luminanței de la 22,55%, în proba ce conține 20% grafit dispersat în rășina epoxidică, până la 50,02%, în proba ce conține 40% grafit dispersat în clorcauciuc.

Probele se pot încadra din punct de vedere al luminanței la o intensitate mică (<50) până la medie (50%). Coordonata roșu-verde a^* , variază de la slab verzui (-0,4%) până la roșuatic (0,71%). Coordonata galben-albastru b^* ,

prezintă variații mai mari decât coordonata roșu-verde și anume de la -6,96% la 1,48%.

Se observă că pentru peliculele cu aceeași concentrație de grafit dar în lianți diferiți, valorile L^* , a^* , b^* , C^* sunt de același ordin de mărime. Excepție face coordonata numită nuanță (h^*) care prezintă variații mai mari în pelicula cu rășină poliuretanică și epoxidică.

Prin fereastra «Master Color» a programului Universe varianta 4.10, s-a determinat și indicele de metamerie MI, ce indică modificarea culorii peliculelor privită în iluminant standard TL84, cel specific marilor magazine comerciale, comparativ cu cea privită în iluminant de zi D65, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.

O verificare suplimentară a criteriului colorimetric a fost efectuată prin calculul gradului de alb WI CIE, care indică cât de « albă » este proba, eliminând a treia dimensiune a culorii, luminanța L^* și luând în considerare numai variația cromaticității, coordonatele a^* , b^* în planul culorii, prezentată în ecuația 3, iar rezultatele se pot vedea în tabelul 3.

$$WI = Y + 800(0,3138 - x) + 1700(0,3310 - y) \quad (3)$$

unde:

WI - gradul de alb al probei în iluminant D65 și cu un unghi de observare standard de 10° ;

Y - coordonata tricromatică de verde exprimată în unități de culoare verde, existente în probă;

x - coordonata de cromaticitate roșu-verde;

y - coordonata de cromaticitate galben/albastru.

Cu cât gradul de alb este mai mic, culoarea probei este mai neagră. Valorile negative obținute pentru gradul de alb indică proba cu cea mai mare valoare negativă ca fiind cea mai « neagră ».

Valorile numerice ale coordonatelor de culoare se pot reprezenta grafic (fig. 1-4). În această reprezentare, în planul culorii, în partea stângă a figurii, pot fi reprezentate coordonatele numerice ale culorii, exprimate prin diverse modele. Culorile fundamentale, roșu-verde, sunt reprezentate pe axa a^* culoarea galbenă/albastră pe axa b^* . Intuitiv, suprafețele destinate culorilor roșii, ce includ portocaliul și magenta, sunt colorate în roșu, celor destinate

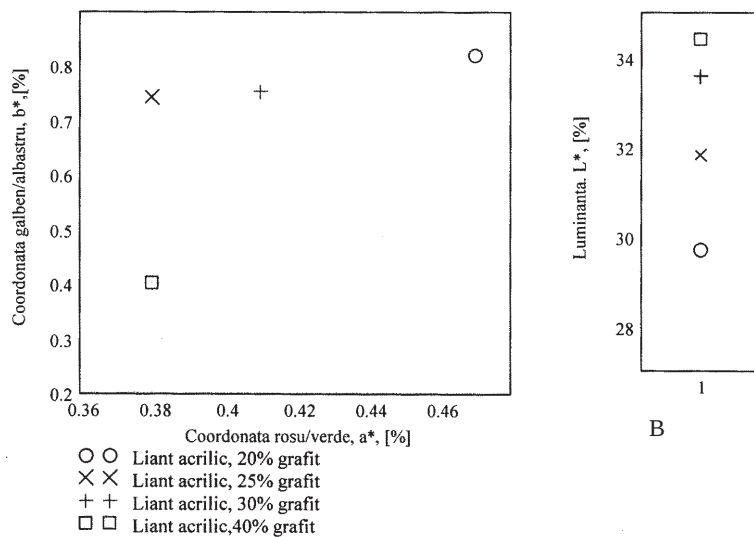


Fig. 1. Coordonatele L^* , a^* , b^* ale culorii peliculelor de grafit în liant acrilic
A - coordonatele galben/albastru b^* în funcție de coordonatele roșu/verde a^*
B - luminanța L^* , coordonata alb/negru

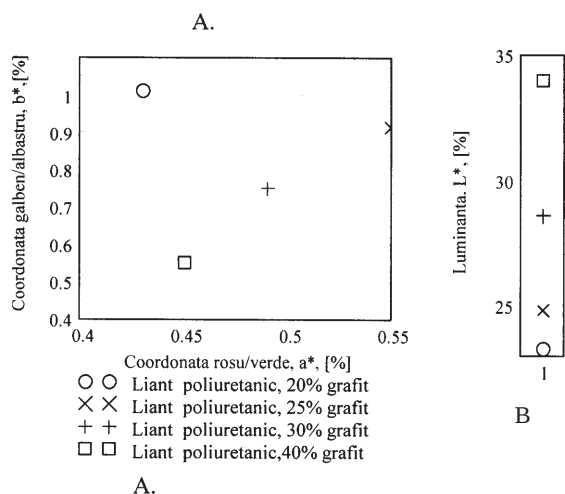


Fig. 2. Coordonatele L^* , a^* , b^* ale culorii peliculelor de grafit în liant poliuretanic . A - coordonatele galben/albastru b^* în funcție de coordonatele roșu/verde a^* B - luminanța L^* , coordonata alb/negru

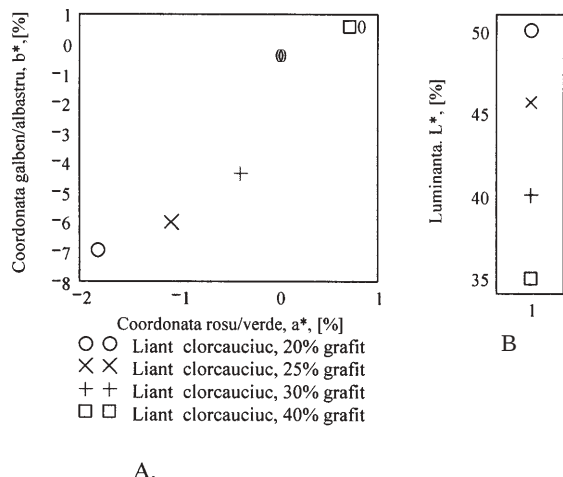


Fig. 3. Coordonatele L^* , a^* , b^* ale culorii peliculelor de grafit în liant clorcauciuc. A - coordonatele galben/albastru b^* în funcție de coordonatele roșu/verde a^* B - luminanța L^* , coordonata alb/negru

culorilor galbene în galben, iar celor destinate culorilor albastre, în albastru.

Al doilea plan, în dreapta figurii, reprezintă a treia dimensiune a culorii, luminanța L^* , ce are valoarea 0% pentru culoarea neagră și 100% pentru culoarea albă. A treia dimensiune a culorii reprezintă coordonata numerică alb/negru a acesteia; ea se mai numește și intensitatea culorii.

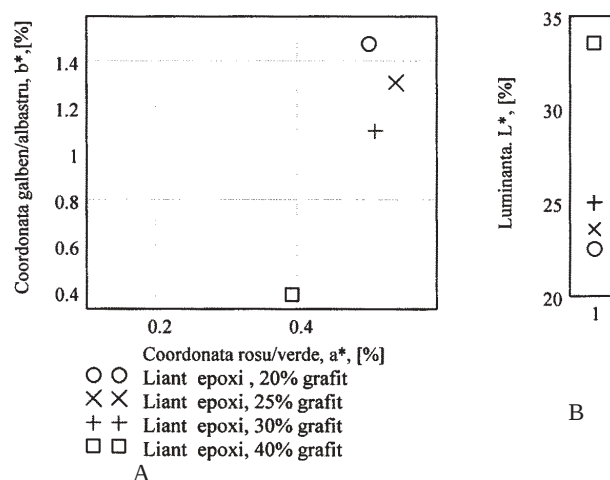


Fig. 4. Coordonatele L^* , a^* , b^* ale culorii peliculelor de grafit în liant epoxi. A - coordonatele galben/albastru b^* în funcție de coordonatele roșu/verde a^* B - luminanța L^* , coordonata alb/negru



Fig. 5. Fereastra "Trend Plot" pentru probele cu liant acrilic

Prin cerințele normei ISO 9001 privind asigurarea calității produselor într-o firmă, trebuie să se elaboreze programul de asigurare a calității. Acesta trebuie să cuprindă proceduri ce asigură calitatea impusă de normele naționale, respectiv internaționale, prin intermediul unor grafice statistice de evaluare a evoluției calității.

Programul UNIVERSE, varianta 4.10, dispune de o fereastră specială numită «Trend Plot», ce permite evaluarea statistică a calității produselor pe un număr de 500 de loturi. În figurile 5-8 se prezintă aceste diagrame sub

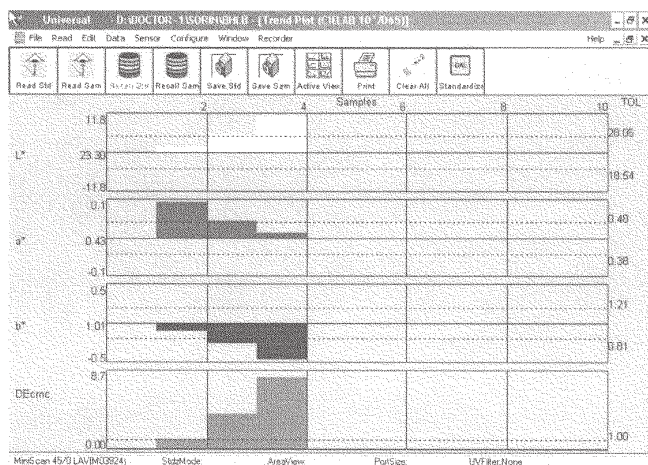


Fig. 6. Fereastra "Trend Plot" pentru probele cu liant poliuretanice

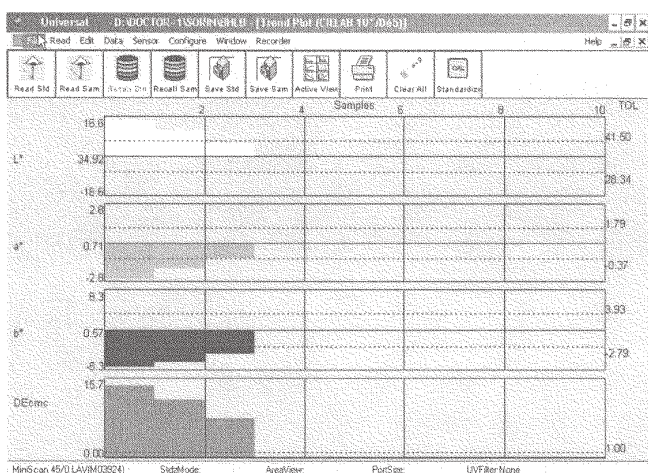


Fig. 7. Fereastra "Trend Plot" pentru probele cu liant clorcauciuc

formă de grafice de tip bară, cu limitele statistice impuse de un manual de calitate pentru diferențele totale de culoare și parametrii numerici ai culorii. Graficele sunt colorate intuitiv în culorile spre care se deplasează probele față de etalonul luat în considerare.

Concluzii

S-au efectuat dispersii ale grafitului în lianți acrilici, poliuretani, clorcauciuc și epoxi, iar aceste dispersii au fost tratate sub formă de peliculă de grosime constantă, pentru a caracteriza din punct de vedere spectrofotometric și colorimetrice probele.

Datele au fost achiziționate cu un sistem portabil format din spectrofotometru portabil, miniscan XE PLUS și program de achiziție, gestionare, prelucrare și stocare date spectrale și colorimetrice UNIVERSE varianta 4.10. Pentru a obține date colorimetrice care să caracterizeze pelicula s-a lucrat cu o metodă ce a permis achiziționarea datelor spectrale în opt variante în funcție de modelul grafic de reprezentare 2D sau 3D al spectrelor, respectiv în funcție de mărimea fotometrică de pe axa y, remisie sau funcție de remisie.

Din datele spectrale se pot identifica o serie de componenți care absorb în domeniul vizibil ce ar putea fi dozați cantitativ cu ajutorul funcțiilor de remisie prin intermediul ecuației Kubelka-Munk specifică probelor opace.

Analiza spectrelor indică că în liantul acrilic se obțin absorbții mai pronunțate față de cel poliuretanice, epoxidic, iar în dispersiile pe bază de clorcauciuc se obțin maxime mai puțin intense.

Din datele spectrale se pot calcula parametrii tricromatici ai culorii X,Y,Z, ce reprezintă caracteristicile

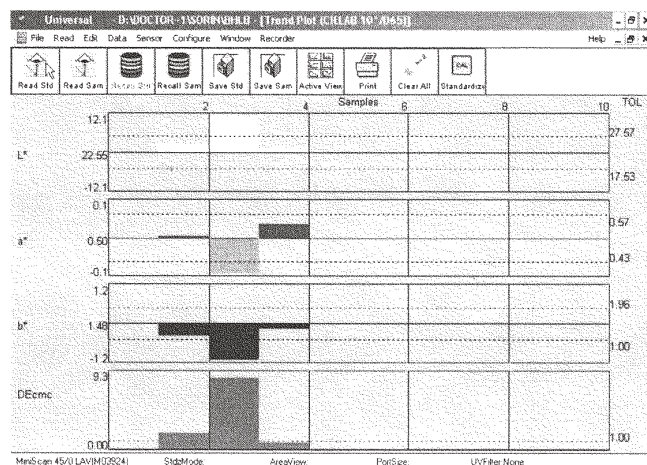


Fig. 8. Fereastra "Trend Plot" pentru probele cu liant epoxi

peliculelor prin conținutul de unități de culoare roșie X, conținutul de unități de verde Y și conținutul de unități de albastru Z. Acești parametri nu indică culoarea dominantă pe care o observă ochiul și se utilizează la rândul lor pentru calculul coordonatelor de cromaticitate roșu-verde x și galben-albastru y.

Cu ajutorul indicelui de negru My și a indicelui de nuanță dM se poate realiza o mai bună caracterizare a nuanțelor peliculelor negre care pot fi maron la $dM < 0$, respectiv albastru la $dM > 0$. Acest indice permite tehnologului să poată să utilizeze corecții ale pigmenților colorați adăugați la o colorare pentru a se încadra în cartela de nuanțe a firmei. Indicele de negru My variază puțin, ceea ce indică o bună dispersie a grafitului în lianți la orice concentrație. Acest indice este legat de dimensiunea particulelor de grafit dispersat în liant.

Din analiza datelor colorimetrice s-a observat că în general probele prezintă o mică diferență totală de culoare în funcție de iluminant, ceea ce indică un indice de metamerie foarte bun.

Datele spectrale au permis calculul valorilor numerice ale parametrilor culorii CIELAB '76 și CIELCH '76, diferențe totale de culoare și a unor indici specifici dispersiilor negre.

Bibliografie

1. BARCA, F., DIMONIE, M., VÎLCU R., și colab., Enciclopedia de Chimie, Ed. Zecasin, București, 7, 1996, p. 424
2. PIERSON, H.O., Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes- Properties, processing and applications: New York, Noyes Publications data Corp., New Jersey, U.S.A., 1993, p. 43
3. HAND, G.P., Outlook for graphite and graphite technology: Mining Engineering, 1997, vol 49, nr 2, p. 34-36
4. TEMPLE, PATTON, C., Pigment Handbook, I, II, III, Wiley Intersc., New York, 1973
5. FAIRCHILD, M.D., LENNIE, P., Vision Research., 32, nr. 11, 1992, p. 2077-2085
6. FAIRCHILD, M.D., Color Appearance Models, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1998
7. WYSZECKI, G., STYLES, W.S., Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1982
8. POPESCU, M.I., Metode colorimetrice de analiză a produselor chimice și a desfășurării reacțiilor chimice și biochimice, Chiminform Data, București, 2005, p. 130
9. BÄUML, K.H., Journal Of Optical Society of America, 1995, 11, nr. 2, p. 261
10. *** CIE - ISO/CIE 10526, Bureau Central de la CIE, Viena, 1991

Întrată în redacție: 19.06.2007

