

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.008

硅藻土在聚烯烃色母粒中的应用研究

陈侃, 乔辉, 张雯, 丁筠

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 将硅藻土与有机蓝颜料在双辊开炼机上直接混合制成色母粒, 并对聚烯烃进行着色。利用加硫成型试验机制备色板和薄膜, 利用测色仪测定色板的反射率、 L^* 、 a^* 、 b^* 值、着色力以及色差, 通过光学电子显微镜观察了薄膜中颜料粒子的分散情况, 研究硅藻土对色母粒着色性能、分散性能及耐热性能的影响。结果表明, 硅藻土可替代部分有机蓝颜料, 当替代质量分数为 5%~25% 时, 制成的色母粒能够提高塑料制品的着色性能。此外, 当硅藻土替代有机蓝颜料比例为 25% 时, 颜料的着色性能最佳, 着色聚烯烃制品的耐热温度提高 10℃ 左右。

关键词: 硅藻土; 聚烯烃色母粒; 着色性能; 耐热性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0036-04

Application of Diatomaceous Earth on Blue Polyolefine Masterbatch

Chen Kan, Qiao Hui, Zhang Wen, Ding Yun

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The polyolefine color masterbatch was prepared by mixing diatomaceous earth and the blue pigment directly with double-roller blending roll, and then the color masterbatch was added into the resin to prepare blue polyolefine resin. They were tableted swatches and films under the flat panel vulcanization mechanism. The influence of diatomaceous earth on the color properties and dispersing property as well as heat resistance was studied through reflectivity of the swatches, the value of L^* , a^* , b^* , ΔE and tinting strength measured by color photometer and the dispersion of pigment particles in films observed by optical microscope. The results show that the diatomaceous earth can replace partial pigment and the color properties of plastics are improved when the substitute proportion of diatomaceous earth is from 5wt% to 25wt%. Moreover, when the proportion is 25wt%, the color properties are best and the heat resistance temperature of colored plastics is increased about 10℃.

Keywords : diatomaceous earth ; polyolefine color masterbatch ; color property ; heat resistance

硅藻土是一种有固定结构的多孔非晶态二氧化硅, 质轻、孔隙率高、比表面积大, 吸附性强、耐热性好。截止到 2010 年底, 我国共有硅藻土矿产地 66 处, 资源储量 4.32 亿 t^[1]。2012 年硅藻土产量约为 51 万 t, 目前主要应用于保温材料、助滤剂、功能填料等方面^[2]。

在硅藻土作为功能填料方面, 胡舒龙等^[3]通过原位聚合法制备了不饱和聚酯 (UP)/ 硅藻土复合材料, 发现当硅藻土质量分数为 3% 时, 复合材料的冲击强度提高了 11.96%; 当硅藻土质量分数为 2% 时, 其弯曲强度提高了 23.2%。

色母粒是把超常量的颜 (染) 料均匀地载附于树脂之中而制得的聚集体^[4]。如今聚烯烃塑料在人们的日常生活中用量巨大, 随之带来了聚烯烃色母粒的迅速发展, 其竞争也日益激烈。所以用廉价的填料替代部分有机颜料来降低聚烯烃色母粒的成本成为抢占市场的关键。

王三昭等^[5]用凹凸棒土替代聚烯烃色母粒中的部分有机红颜料不仅没有影响色母粒的着色性能而且还降低了生产成本, 说明了此方法的可行性。

实验中硅藻土因其储量丰富、价格低廉、环保耐热以及优异的性能在众多填料中脱颖而出。将硅藻土与有机蓝颜料直接混合制成色母粒, 并对聚烯烃树脂进行着色, 压片制备色板, 研究其对色母粒着色性能及耐热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

低密度聚乙烯 (PE-LD) : LD608, 北京燕化石油化工股份有限公司;

聚乙烯蜡: LPE-4[F], 北京化工大学乳山联营化工厂;

酞菁蓝颜料: C.I.PB 15 : 3, 美利达颜料工业有

联系人: 丁筠, 讲师, 主要从事聚合物功能改性材料、色母粒研究
收稿日期: 2015-04-14

限公司;

硅藻土:吉林远通矿业有限公司。

1.2 仪器与设备

双辊开炼机: XH-401B 型, 锡华精密检测仪器厂;

加硫成型试验机: XH-406 型, 锡华精密检测仪器厂;

积分球式测色仪: Color i5 型, 爱色丽有限公司;

光学电子显微镜: Moticam 2506 型, Motic 公司。

1.3 实验步骤

按照聚烯烃色母粒实验配方(如表 1 所示)在双辊开炼机上制备不同硅藻土替代量的聚烯烃色母粒。色母粒的制备工艺流程如图 1 所示。

表 1 制备不同硅藻土替代量的聚烯烃色母粒实验配方

试样编号	PE-LD / g	分散剂 / g	颜料 / g	硅藻土 / g	硅藻土替代比例 / %
1 [#]	72	8	20	0	0
2 [#]	72	8	19	1	5
3 [#]	72	8	18	2	10
4 [#]	72	8	17	3	15
5 [#]	72	8	16	4	20
6 [#]	72	8	15	5	25
7 [#]	72	8	14	6	30

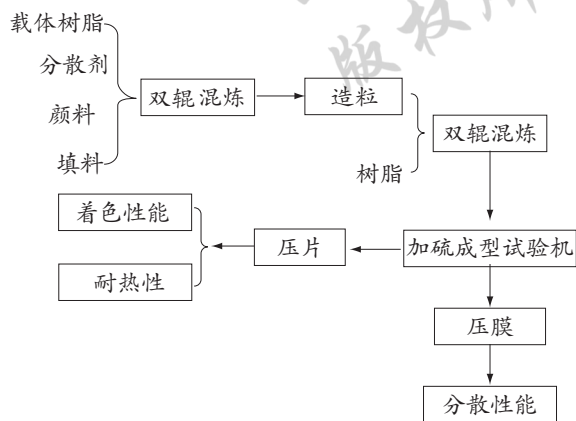


图 1 色母粒的制备工艺流程图

根据所加工的树脂设定双辊开炼机加工工艺参数, 双辊温度保持 110℃ 左右, 一共制备 7 种不同配方的色母粒。混炼 10 min, 下片并造粒, 最终得到的色母粒中颜料和硅藻土总质量分数为 20%。

再在双辊开炼机上用以上制得的色母粒对 PE-LD 进行着色。根据所加工的树脂设定双辊开炼机加工工艺参数, 双辊温度保持 105℃ 左右, 混炼 10 min, 下片, 采用加硫成型试验机制备色板和薄膜, 其颜料和硅藻土总质量分数均为 0.4%。

1.4 性能测试

着色性能测试: 用测色仪对色板进行测量后, 得到反射率, L^* (表示明度, 颜料的鲜艳程度是由明度决定的, 明度越大, 颜色越鲜艳), a^* , b^* 值 (a^* 表示色度坐标, $+a^*$ 为红色方向, $-a^*$ 为绿色方向, $+b^*$ 为黄色方向, $-b^*$ 为蓝色方向)、着色力等^[6]。

颜料分散性测试: 采用光学电子显微镜可直观地观察到颜料在制品薄膜中的分散情况, 放大倍数为 100 倍。

耐热性能测试: 将色板分别在 180, 190, 200, 210, 220, 230℃ 温度下保温 5 min, 待冷却 24 h 后采用测色仪进行色差 ΔE (表示被测试样与标样之间的色彩性能的差异) 的测试。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土对着色性能的影响

着色性能是着色剂区别于其它功能型母粒的特征性能, 通过观察颜色空间的反射率、 L^* 、 a^* 、 b^* 值、着色力以及 ΔE 来评价色母粒的着色性能。

(1) 硅藻土对色板反射率的影响。

某种颜色的反射率类似于人类的指纹, 具有唯一性。不同颜色的反射率曲线越接近, 表明这两种颜色的差异也越小, 同时反射率曲线也反映了制品的着色力, 通常反射率越大, 样板的着色力越强^[7-8]。图 2 为不同硅藻土替代比例对色板反射率的影响。图 3 为蓝波处不同硅藻土替代比例对色板反射率的影响。

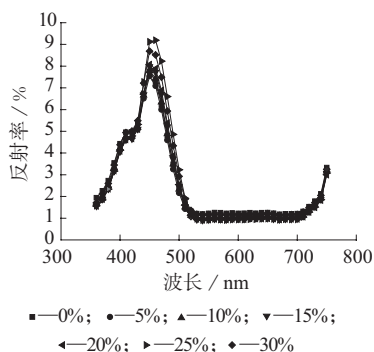


图 2 不同硅藻土替代比例对色板反射率的影响

由图 2 和图 3 可知, 酞菁蓝颜料在蓝色光区 (425 ~ 480 nm) 存在明显的反射峰, 在波长 480 ~ 750 nm 处存在其它色光, 但反射出的其它色光较蓝光很弱。随着色母粒中硅藻土替代比例的增加, 反射率曲线的基本形状没有发生改变。另外, 硅藻土替代颜料比例为 5% 的色板的反射率峰值低于不替代的, 硅藻土替代颜料比例为 10% ~ 30% 色板的反

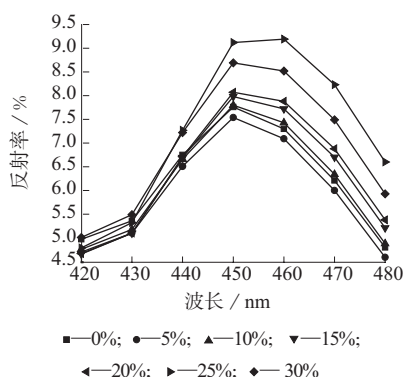


图3 蓝波处不同硅藻土替代比例对色板反射率的影响

射率峰值都高于不替代的,其中替代比例为 25% 的色板的反射率峰值最高,说明硅藻土替代颜料比例为 25% 的反射率峰值最高,反射出的蓝光最多,视觉上制品最蓝,着色力最强。

(2) 硅藻土对色板 L^* , a^* , b^* 值的影响

由于制备的是蓝色母粒,所以可用 b^* 值来评价色板制品的着色性能,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, $-b^*$ 值的变化趋势大体上随着硅藻土替代比例的增加,呈现先增后减的趋势,其中当硅藻土替代颜料比例为 25% 时, $-b^*$ 值最高。这表明加入适量硅藻土替代蓝色颜料后,虽然蓝色颜料含量减少了,但是色板在蓝色色相方向 ($-b^*$ 方向) 不仅没有减弱,反而增强,说明颜料的着色效果有一定的提高。另外,硅藻土替代比例为 5%~25% 时,着色力较不替代的提高 20% 左右。

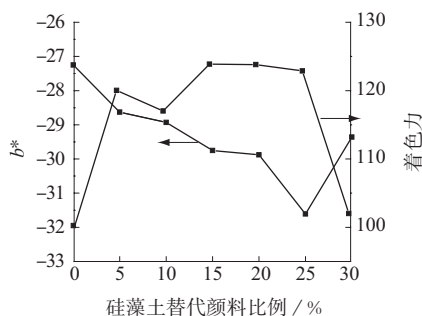


图4 不同硅藻土替代比例对色板 b^* 值和着色力的影响

表 2 为不同硅藻土替代比例色板的 L^* , a^* 值。从表 2 可以看出,随着硅藻土替代颜料比例的增加,色板的 L^* , a^* 值只是略微变化,说明色板的光泽度变化不大。

表 2 不同硅藻土替代比例色板的 L^* , a^* 值

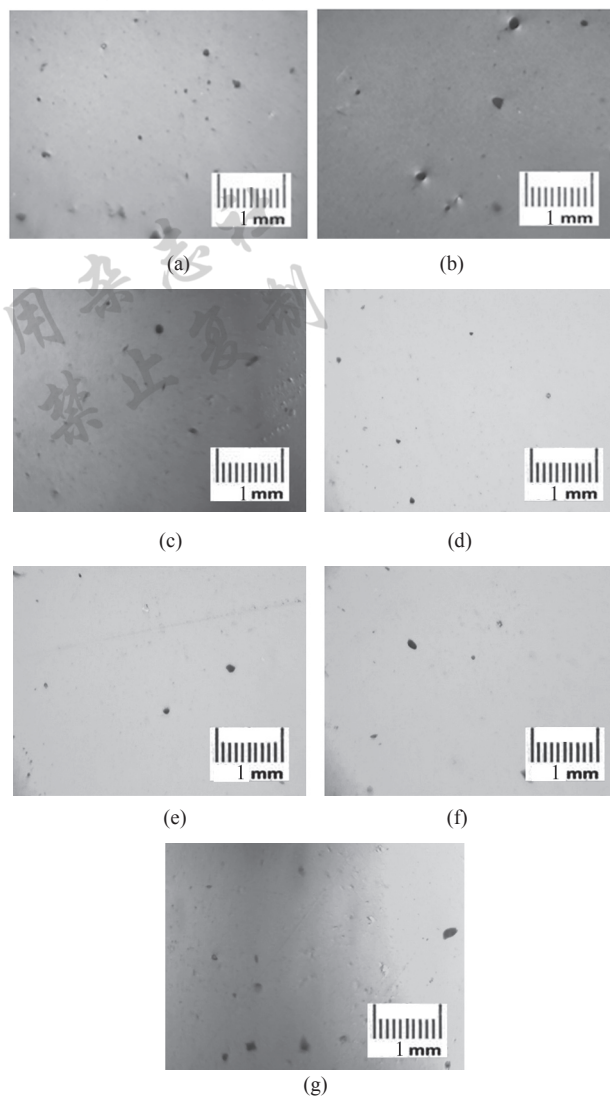
项目	替代比例 / %						
	0	5	10	15	20	25	30
L^*	14.11	12.73	13.11	12.99	13.13	14.08	14.67
a^*	10.93	12.07	11.65	11.43	11.05	9.97	10.25

所以只从硅藻土对着色性能的影响来看,硅藻

土替代颜料比例为 10%~25% 色板的反射率加大, b^* 值向负方向变化,着色效果变好,而其 L^* , a^* 值变化不大,说明无不良影响。

2.2 硅藻土对颜料分散性的影响

对于色母粒,颜料粒子在母粒体系中分散性的好坏直接影响色母粒的着色性能。减少颜料粒子的团聚,可大大提高体系的着色力^[9]。用光学显微镜能够直观地观察到颜料在制品薄膜中的分散情况,图 5 为不同硅藻土替代比例的制品薄膜的光学显微镜照片(放大 100 倍)。



硅藻土替代颜料比例: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%;

e—20%; f—25%; g—30%

图5 不同硅藻土替代比例的薄膜的光学显微镜照片

从图 5 可知,纯酞菁蓝和硅藻土替代比例为 30% 的薄膜的颜料粒子分散性较差,颜料粒子的团聚体较多。而硅藻土替代颜料比例为 5%~20% 时,随着硅藻土替代比例的提高颜料粒子团聚越来越

越少,所以颜料粒子的分散性越来越好,其中,硅藻土替代颜料比例为 15%~25% 的分散性尤为突出。另外,颜料在不同硅藻土替代比例薄膜中的分散性也解释了其着色性能的变化。

2.3 硅藻土对色板耐热性能的影响

色板耐热性能对塑料制品的加工性能和使用性能都具有巨大的影响。色母粒耐热性能的提高能扩大色母粒的应用领域。颜料在塑料中的耐热温度是指制品 $\Delta E \leq 3$ 时所对应的温度,但当 $\Delta E \geq 2$ 时人眼就能识别出两种蓝颜色之间的差异,其中 ΔE 由公式 $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 得到^[10]。所以当 $\Delta E \geq 2$ 时表明该配方的蓝色母粒已不能承受这个温度。

遵循既降低成本又不影响色母粒着色性能的原则,硅藻土替代颜料比例为 25% 时最为合适。故实验取替代比例为 25% 和不替代的配方进行比较。图 6 为硅藻土对色板耐热性的影响。从图 6 可以看出,硅藻土替代比例为 25% 的配方 ΔE 值在 220℃ 时超过了 2,并在 220℃ 之后变得不稳定,而不替代的配方 ΔE 值在 210℃ 时就已经超过了 2,在 210℃ 之后也变得不稳定,说明硅藻土的加入延缓了色板的变色趋势,使色板的耐热温度提高了 10℃ 左右。其中,在 220℃ 下,替代比例为 25% 的 ΔE 值反而要比不替代的高,这主要是由于其 $(\Delta b^*)^2$ 值变大引起的。在 230℃ 下,替代比例为 25% 的 ΔE 值急剧下降,说明其 Δb^* 值基本不变。

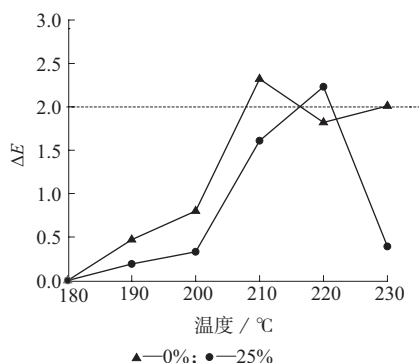


图 6 硅藻土对色板耐热性的影响

3 结论

(1) 采用硅藻土可替代有机蓝颜料,当替代比例小于 25% 时,制成的色母粒能够提高塑料制品的着色性能。

(2) 当硅藻土替代有机蓝颜料比例为 25% 时,颜料在塑料中的着色性能热性能最佳并可大幅降低成本。

(3) 相对于纯颜料,采用硅藻土替代有机蓝颜料 25%,颜料在塑料中的耐热温度提高了 10℃ 左右。

参考文献

- [1] 李忠水,刘小楼,吴彦岭.我国硅藻土矿新应用及资源保障对策[J].中国非金属矿工业导刊,2013(5):1-3,7.
Li Zhongshui, Liu Xiaolou, Wu Yanling. New application of diatomite mine in China and resource security countermeasures[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2013(5):1-3, 7.
- [2] 郑水林,孙志明,胡志波,等.中国硅藻土资源及加工利用现状与发展趋势[J].地学前缘,2014,21(5):274-280.
Zheng Shuilin, Sun Zhiming, Hu Zhibo, et al. The processing and utilization of China diatomite resource and its development trend[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(5):274-280.
- [3] 胡舒龙,吕建,卢凤英,等.硅藻土/不饱和聚酯复合材料的性能研究[J].塑料科技,2014,41(11):42-45.
Hu Shulong, Lv Jian, Lu Fengying, et al. Study on property of diatomite / unsaturated polyester composite[J]. Plastics Science Technology, 2014, 41(11):42-45.
- [4] 吴立峰,陈德标,陈信华.色母粒应用技术问答[M].北京:化工工业出版社,2000.
Wu Lifeng, Chen Debiao, Chen Xinhua. Question and answer of masterbatch application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [5] 王三昭,丁筠,王孝明,等.凹凸棒土在聚烯烃红色母粒中的应用[J].塑料,2011,40(6):68-70.
Wang Sanzhao, Ding Yun, Wang Xiaoming, et al. Application of attapulgite on the red polyolefin masterbatch[J]. Plastics, 2011, 40(6):68-70.
- [6] 林光强,冯炎聪,王三昭,等.高熔体指数 LDPE 对色母粒流变性能影响[J].塑料,2011,40(5):38-40, 101.
Lin Guangqiang, Feng Yancong, Wang Sanzhao, et al. Effect of LDPE with high MI on the rheological properties of color masterbatch[J]. Plastics, 2011, 40(5):38-40, 101.
- [7] 林光强,冯炎聪,王三昭,等.水磨法超细 BaSO₄ 在聚烯烃色母粒中的应用[J].中国塑料,2011,25(3):80-84.
Lin Guangqiang, Feng Yancong, Wang Sanzhao, et al. Application of water mill superfine-BaSO₄ in polyolefin color masterbatch[J]. China Plastics, 2011, 25(3):80-84.
- [8] 程晓静,乔辉,吴立峰,等.不同熔指的 LDPE 共混体系在色母粒中的应用[J].塑料,2011,40(3):36-38.
Cheng Xiaojing, Qiao Hui, Wu Lifeng, et al. The application of LDPE blends with different melt index in the color masterbatch[J]. Plastics, 2011, 40(3):36-38.
- [9] 吴立峰,乔辉.塑料着色和色母粒实用手册[M].2版.北京:化工工业出版社,2010.
Wu Lifeng, Qiao Hui. Practical handbook for coloring plastics and masterbatch[M]. 2nd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [10] 吴立峰,乔辉.颜料在塑料着色中的应用与测试[M].北京:化工工业出版社,2005.
Wu Lifeng, Qiao Hui. Application and testing of pigments for coloring plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.