

纳米 BaSO₄ 在白色母粒中应用性能的研究

罗璐 乔辉 孔凡涛 吴立峰 刘学习

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029) (上海安亿纳米材料有限公司, 上海 200436)

摘要 研究了纳米 BaSO₄ 在白色母粒中的应用及其对白色母粒性能的影响。利用光电分光光度计和分光光度测色仪测定了用白色母粒所制薄膜和样板制品的遮盖力和白度, 利用图像分析仪定量表征了颜料的分散情况。结果表明, 纳米 BaSO₄ 替代 20% 的 TiO₂ 颜料时, 在白色母粒其它性能基本保持不变的情况下, 制品遮盖力最大提高了 43%, 白度最大提高了 2.75%。对于不同晶型的 TiO₂ 颜料, 纳米 BaSO₄ 的加入均使得制品的遮盖力和白度提高。

关键词 纳米硫酸钡 钛白粉 分散性 遮盖力 白度

纳米材料因其具有表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性而成为目前材料科学研究的一个热点。当将宏观物体细分成纳米颗粒后, 其光学、热学、电学、磁学、力学及化学方面的性质和大块固体时明显不同。无机纳米材料应用于聚合物的改性时, 不仅可以起到降低成本的作用, 而且还可以增加聚合物基体的韧性和强度^[1]。色母粒行业是国内塑料行业新兴起的一个分支, 自 20 世纪 80 年代末以来, 随着我国塑料工业的迅猛发展, 尤其是汽车、家用电器及日用消费品等行业的发展, 以及人们对着色制品要求的进一步提高, 使得色母粒着色已成为塑料的主要着色方法。

无机纳米材料用于色母粒方面的研究国内也有相关的文献报道, 但数量较少。北京化工大学乔辉等^[2]用纳米 CaCO₃ 替代部分 TiO₂ 颜料, 降低了颜料的用量, 同时被着色材料的色彩性能和力学性能等都得到提高, 从而提高了颜料的性价比。但是因为 CaCO₃ 的使用会造成制品不耐酸和不耐老化等问题, 因此 CaCO₃ 在色母粒中的应用受到限制。而 BaSO₄ 不溶于水和酸, 且其具有耐热、耐腐蚀、化学成分稳定等性质^[3-4], 因而可以考虑用 BaSO₄ 替代 CaCO₃ 应用于色母粒行业。另外, BaSO₄ 具有白度高、价格相对较低等优点, 所以会受到色母粒生产厂家的欢迎。笔者采用纳米 BaSO₄ 替代部分 TiO₂ 颜料制备白色母粒, 研究了纳米 BaSO₄ 替代部分 TiO₂ 颜料对白色母粒性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

低密度聚乙烯(LDPE): 1F7B, 北京燕山石化石油化工股份有限公司;

聚丙烯(PP): K1008, 北京燕山石化石油化工股份有限公司;

聚乙烯蜡: LPE-4[F], 北京化工大学精细化工厂;

纳米 BaSO₄: Cmb-600, 上海安亿纳米材料有限公司;

TiO₂: 金红石型, 四川龙蟒钛业有限责任公司;
TiO₂: 锐钛型, 山东无棣海星煤化工有限责任公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: KS-20 型, 江苏昆山科信橡塑机械厂;

单螺杆挤出机: PLD-651 型, 德国 Brabender 公司;

注塑机: JPH10 型, 广东泓利机器有限公司;
光电分光光度计: 721 型, 上海分析仪器厂;
转矩流变仪: PLV-151 型, 德国 Brabender 公司;

分光光度测色仪: Datacolor 650 型, 美国德塔颜色(亚太)有限公司;

图像分析仪: IBAS1/2 型, 德国 Opton 公司。

1.3 试样制备

白色母粒由载体树脂、TiO₂ 颜料和分散剂 3 部分组成, 具体配方和制备工艺如表 1 和图 1 所示。由表 1 可知, 2[#]和 4[#]配方是在 1[#]和 3[#]配方的基础上用纳米 BaSO₄ 替代 20% 的 TiO₂ 后得到的。按照图 1 所示, 将表 1 所列配方用高速搅拌器混合后, 再用双

表 1 色母粒配方 质量份

编号	TiO ₂	纳米 BaSO ₄	PE	聚乙烯蜡
1 [#]	60	0	30	10
2 [#]	48	12	30	10
3 [#]	60	0	30	10
4 [#]	48	12	30	10

注: 1[#]和 2[#]是金红石型 TiO₂, 3[#]和 4[#]是锐钛型 TiO₂。

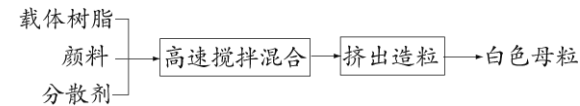


图1 工艺流程图

螺杆挤出机挤出制备色母粒。

称取 150 g LDPE 树脂, 分别加入 1[#] ~4[#] 白色母粒, 使得白色母粒中颜料(包括 TiO₂ 和 BaSO₄) 的质量分数均为 1%, 混合均匀, 然后挤出造粒、挤出吹膜, 制得薄膜试样; 称取 200 g PP, 分别加入 1[#] ~4[#] 白色母粒, 使得白色母粒中颜料(包括 TiO₂ 和 BaSO₄) 质量分数均为 1%, 混合均匀, 然后注塑成标准样板。

1.4 性能测试和表征

遮盖力: 用分光光度计测薄膜光密度值表征遮盖力的大小;

白度: 用测色仪对样板进行白度、明度等测试;

加工性能: 采用转矩流变仪对白色母粒的加工流变性能进行测试;

分散性: 采用图像分析仪定量分析薄膜中颜料在基体中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米 BaSO₄对白色母粒遮盖力的影响

对白色母粒来说, 遮盖力是一项重要的性能指标。颜料的分散水平是影响遮盖力的主要因素。用纳米 BaSO₄ 替代部分 TiO₂ 颜料制成白色母粒然后加入 LDPE 中挤出吹膜。用光电分光光度计测定薄膜的透过率(560 nm 波长下), 并换算成标准膜厚(0.02 mm)的光密度值。光密度值既可以表征钛白粉对塑料的遮盖力, 也可以反映混合色粉的分散情况。颜料分散越均匀、粒子越细小, 光密度值越大, 反之越小。表 2 是加入不同配方白色母粒 LDPE 薄膜的光密度值。

表 2 加入不同配方白色母粒 LDPE 薄膜的光密度值

编号	光密度值	编号	光密度值
1 [#]	0.1285	2 [#]	0.1837
3 [#]	0.1396	4 [#]	0.1717

从表 2 可以看出, 2[#] 配方比 1[#] 配方的光密度值大, 4[#] 配方比 3[#] 配方的光密度值大。说明加入纳米 BaSO₄ 后母粒的遮盖力明显得到改善, 2[#] 配方比 1[#] 配方遮盖力提高 43%, 4[#] 配方比 3[#] 配方遮盖力提高 23%。

采用分光光度测色仪测定薄膜的透过率曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 1[#] 配方比 2[#] 配方的透过率大, 3[#] 配方比 4[#] 配方的透过率大, 与用分光光

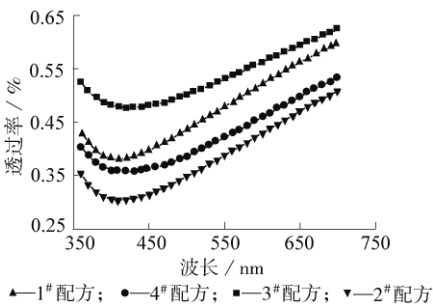


图 2 4 种配方薄膜的透过率曲线

度计得出的结果一致。透过率越大, 遮盖力越低, 所以 2[#] 配方的遮盖力大于 1[#] 配方, 4[#] 配方的遮盖力大于 3[#] 配方。遮盖力总的趋势为 2[#] 配方 > 4[#] 配方 > 1[#] 配方 > 3[#] 配方, 即金红石型 TiO₂ 的遮盖力比锐钛型 TiO₂ 的遮盖力高, 加入纳米 BaSO₄ 后, 两者的遮盖力都得到明显的提高, 但前者依然比后者大。

根据光学原理, 当白色物质的折射率与周围介质(如水、空气、塑胶原料、载体树脂等)的折射率相差越大, 入射的可见光在穿越该白色物质后与原射入方向的偏离角度就越大, 甚至造成射出的可见光完全偏离原入射方向, 该物质就显示为遮盖力^[5]。锐钛型 TiO₂ 的折射率为 2.55, 金红石型 TiO₂ 的折射率为 2.75, 纳米 BaSO₄ 的折射率为 1.64, PE 的折射率为 1.48。两种 TiO₂ 与 PE 的折射率差值分别为 1.07 和 1.27。而纳米 BaSO₄ 与 PE 的折射率的差值为 0.16。结合上述理论可知, 用纳米 BaSO₄ 替代部分 TiO₂, 其遮盖力不可能会增加。然而, 上面的试验结果却显示出纳米 BaSO₄ 使得白色母粒的遮盖力得到了提高。其原因可能是纳米 BaSO₄ 的加入使得 TiO₂ 颜料的分散性得到改善, 从而提高了颜料粒子对光的反射和散射, 弥补了因 TiO₂ 颜料含量降低而引起的遮盖力下降。

2.2 纳米 BaSO₄对白色母粒白度的影响

白度是表征白色母粒质量的一个重要指标, 数值越高越好。明度表征样板的明亮程度, 其值和样板对光的反射程度有关。明度越高说明样板越明亮, 对光的反射越高。表 3 示出分别加入 4 种配方

表 3 分别加入 4 种配方的白色母粒注塑 PP 样板的白度值

编号	白度	明度	a ¹⁾	b ²⁾
1 [#]	79.05	88.82	-1.50	-1.10
2 [#]	81.22	93.15	-0.99	0.45
3 [#]	76.71	87.17	-1.23	-1.31
4 [#]	77.86	89.43	-1.06	-0.59

注: 1) a 为正值时, 色相为红相, 反之则为绿相; a 值越大, 色相越偏红, 反之则偏绿; 2) b 为正值时, 色相为黄相, 反之则为蓝相; b 值越大, 色相越偏黄, 反之则偏蓝。

的白色母粒注塑 PP 样板的白度值。从表 3 可以看出,2[#]配方比 1[#]配方的白度高,4[#]配方比 3[#]配方的白度高,即加入纳米 BaSO₄后两种白色母粒的白度有所增加,金红石型 TiO₂和锐钛型 TiO₂的白度值分别增加 2.75% 和 1.50%。由表 3 还可以看出加入纳米 BaSO₄后,两种母粒的明度也都有所提高。

2.3 纳米 BaSO₄对白色母粒加工性能的影响

按照表 1 所示 4 种色母粒配方的配比,称取颜料、PE 和聚乙烯蜡的混合物各 70 g,在实验温度 130℃、转速 30 r/min、时间 10 min 下测定各种色母粒的加工流变性能。图 3 示出 4 种白色母粒的加工流变曲线。由图 3 可知,4 种色母粒达到最大扭矩的时间基本相同,但是最大扭矩和平衡转矩有所不同。对比 1[#]配方和 2[#]配方,可以看出加入纳米 BaSO₄后最大扭矩增加,平衡转矩也有所增加。3[#]配方和 4[#]配方对比也出现同样的结果。总的来说,加入纳米 BaSO₄后体系粘度增大,体系的最大转矩和平衡转矩都增加,加工性能稍有变化。但是由于白色母粒在制品中用的比例很小,所以影响不大。

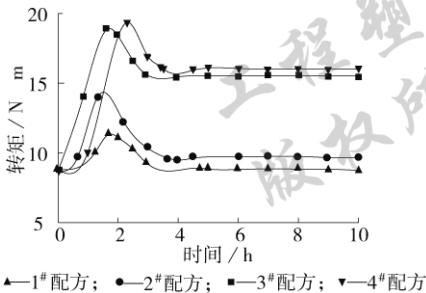
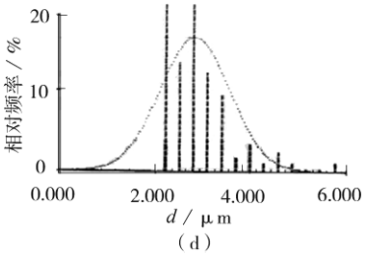
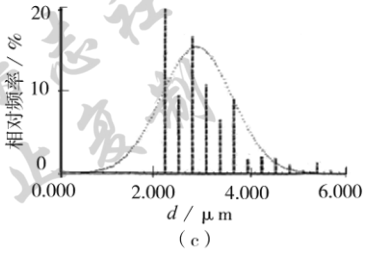
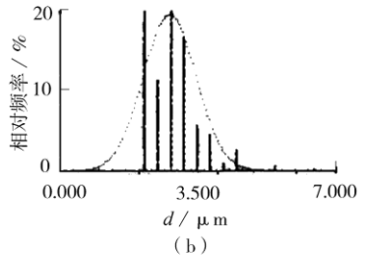
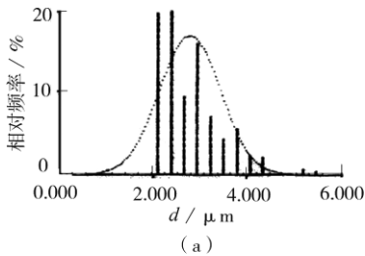


图 3 4 种色母粒的加工流变曲线

2.4 纳米 BaSO₄对颜料分散状况的影响

颜料的分散性越好,其着色力和遮盖力就越好,即色彩性能越好。粒度分布越窄,平均粒径越小,表示粒子分散越好。图 4 是金红石型和锐钛型 TiO₂在加入纳米 BaSO₄前后在 LDPE 薄膜中的粒径分布图。图 4 中包含一个柱状图和一条正态分布曲线。柱状图和正态分布曲线的横坐标均为当量直径 d ,柱状图的纵坐标表示每个粒径区间粒子出现的相对频率值,正态分布曲线表示密度函数的函数值。表 5 为对应的 4 种配方中颜料粒子粒径的平均值和最大值。

从图 4 可以看出,金红石型和锐钛型 TiO₂在加入纳米 BaSO₄后的分布曲线的峰值较大,粒径分布变窄。由表 5 可知,1[#]配方比 2[#]配方的平均粒径稍小,2[#]配方的最大粒径比 1[#]配方大很多。3[#]配方的平均粒径比 4[#]配方稍大,4[#]配方的最大粒径比 3[#]配



a—1[#]配方; b—2[#]配方; c—3[#]配方; d—4[#]配方

图 4 4 种配方颜料粒子的粒径分布图

表 5 不同配方颜料粒子在 LDPE 薄膜中的粒径分布数据

编号	平均粒径 / μm	最大粒径 / μm
1 [#]	2.77349	5.60968
2 [#]	2.77940	6.63747
3 [#]	2.85258	5.84516
4 [#]	2.82470	5.92157

方大。

1[#]配方比 2[#]配方的平均粒径稍小,这可能是因为 2[#]配方中含有少数较大的颗粒,从而使得平均粒径也增大,但是 2[#]配方的粒子分布比较窄,所以很难比较哪种情况的分散性比较好。因为一方面分布曲线表明加入纳米 BaSO₄使得颜料粒子分布变窄,另一方面说明 TiO₂中加入纳米 BaSO₄后,颜料粒子的平均粒径没有下降。

对于 3[#]配方和 4[#]配方来说, 4[#]配方比 3[#]配方的平均粒径小, 而且 4[#]配方的颜料粒子分布窄, 即颜料粒子的分散性得到改善。其原因可能有两个: 其一, 纳米 BaSO₄ 的加入明显增加了白色母粒体系的粘度, 增大了传递到颜料团聚体的剪切力, 使得颜料团聚体被破碎, 从而分散均匀; 其二, 对于破碎细化后的颜料粒子而言, 白色母粒体系中的纳米 BaSO₄ 粒子起到一种阻挡与隔绝作用, 使得颜料粒子之间的作用力减小, 促进了颜料在基体中的分散。

但是, 上面提到的纳米 BaSO₄ 的加入使得薄膜和样板性能明显提高, 这与分散性稍微得到改善还不能很好地关联起来, 因为通过电子显微镜和相差显微镜对颜料粒子分散情况的观察, 结果不是很明显, 所以其性能的很大提高不仅是由颜料粒子的分散性改善而引起的, 而且纳米 BaSO₄ 的加入使颜料粒子从一相变成了两相, 总之, 其作用原理会比较复杂, 可能还有其它原因, 比如纳米 BaSO₄ 与 TiO₂ 包覆在一起对光的散射作用可能会比较强烈, 或者是其它光学作用原理也未可知, 这需要进行更深一步的研究。

3 结论

(1) 用纳米 BaSO₄ 分别替代 20% 的两种不同的

TiO₂, 所制吹塑 LDPE 薄膜的光密度值增幅大, 即遮盖力大幅度增加。金红石型和锐钛型 TiO₂ 的光密度值的增幅分别为 43% 和 23%。

(2) 用纳米 BaSO₄ 分别替代 20% 的两种不同的 TiO₂ 时, 注塑 PP 样板的白度有所增加, 金红石型和锐钛 TiO₂ 的白度值分别增加 2.75% 和 1.50%。

(3) 无论是金红石型还是锐钛型 TiO₂ 在加入纳米 BaSO₄ 后, 其白度和遮盖力都得到提高。

(4) 纳米 BaSO₄ 的加入使母粒体系粘度增加, 转矩随之变大, 加工性能稍有变化, 但是, 由于色母粒在制品中添加比例很小, 所以对其影响不大。即在保证加工性能基本不变的情况下, 纳米 BaSO₄ 的加入使得白色母粒的色彩性能得到了很大的提高。

参考文献

- [1] 何春霞, 顾红艳. 聚合物/无机纳米粒子复合材料的研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24 (2): 69-72.
- [2] 霍红, 欧阳朝斌, 刘有智. 纳米硫酸钡的制备工艺及其应用 [J]. 山东化工, 2004, 33(6): 23-25.
- [3] 卢培浩. 超细硫酸钡在涂料中的应用研究 [J]. 开封大学学报, 2004, 18(3): 95-96.
- [4] 乔辉, 张海斌, 谭汉明, 等. 纳米 CaCO₃ 在白色母粒中的应用研究 [J]. 中国塑料, 2004, 18(3): 49-53.
- [5] 吴立峰, 乔辉, 姜杰. 色母粒技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 74-75.

STUDY ON APPLICATION OF NANO-BaSO₄ IN WHITE MASTERBATCH

Luo Lu, Qiao Hui, Kong Fantao, Wu Lifeng

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

Liu Xuexi

(Shanghai Onmillion Nanomaterials Co. Ltd., Shanghai 200436, China)

ABSTRACT The application of nano-BaSO₄ in white masterbatch and effect of nano-BaSO₄ on the performance of white masterbatch were studied. Covering power, whiteness and dispersivity of the products were measured by photoelectric spectrophotometer, color measurement instrument and particle size instrument respectively. The results showed that when 20% of TiO₂ pigment was substituted by nano-BaSO₄, the covering power and the whiteness of the products were increased by 43% and 2.75%, at the same time other properties were invariable basically. These results were not affected by the structure of the TiO₂ pigment.

KEYWORDS nano-BaSO₄, titanium pigment, dispersivity, covering power, whiteness

威格斯推出新型半导体行业用韧性复合材料

英国材料生产企业威格斯 (Vitrex) 公司推出一种商品名为 Vitrex TF-60C 的新型复合材料。这种新材料是一种由聚醚醚酮 (PEEK) Vitrex、聚苯并咪唑 (PBI) Celazole 组成的专利共混材料, 同时还进行了碳纤维增强。这种材料具有拉伸强度高、模量高以及蠕变低的特点, 适用于半导体和电子行业, 如生产旋转涂层、蚀刻和 PVD 应用中的焊接工具、卡匣、晶片输送以及泵辅元件等。 (国际塑网)

新型轻型全复合材料高机动性多用途轮式车

美国复合材料结构件制造商 TPI 复合材料公司和美国军车生产商 Armor Holdings 公司之间开展了一项产业合作

项目, 现在已经完成新型轻型全复合材料高机动性多用途轮式车, 即 HMMWV (悍马) 的开发工作。新车型在车体设计中引入复合材料装甲。复合材料的使用实现了降低车重的目标, 和装载同等水平装甲的普通型钢/铝 HMMWV 车相比, 减重约 408 kg。 (国际塑网)

Honest 茶公司推出新型可回收塑料茶饮包装

Honest 茶公司推出一种可用于包装有机即饮茶饮料的新型塑料瓶。新包装看上去更加圆滑, 不仅外观设计清新高雅, 与玻璃瓶十分相像, 而且能 100% 地回收利用。该包装采用一种新的灌装技术, 消除了在大多数热灌装塑料瓶上常见的热膨胀棱, 能给人一种玻璃瓶的感觉。 (工程塑料网)