

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.027

钛白粉在 ABS 色母粒中的应用研究

赖金琼, 乔辉, 丁筠

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 用4种金红石型钛白粉制备了用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)着色的白母粒, 观察ABS制品的外观, 并对其白度、加工性能及力学性能进行分析。结果表明, B型钛白粉填充ABS白度居第2位, 所得制品的力学性能居中, 加工性能最为优良。与A型钛白粉相比, B型钛白粉填充的ABS在白度、加工性能等有了提高; 与C型、D型相比, B型钛白粉填充的ABS更易加工, 拥有更高的实用价值, 因而B型钛白粉填充的ABS具有最优的综合性能。

关键词: 钛白粉; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料母粒; 加工性能; 力学性能; 白度

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0112-04

Application of Titanium Dioxide in Masterbatch of ABS

Lai Jinqiong, Qiao Hui, Ding Yun

(School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The white masterbatch for coloring acrylonitrile butadiene styrene (ABS) was prepared by four rutile titanium dioxide, the appearance of ABS products was observed, the whiteness, processing and mechanical properties were also studied. The results show that for B-type titanium dioxide, its whiteness is in second place, the mechanical properties of its ABS products are at the mid-level while its processing property is the best. Compared with A-type, B-type ABS has improved the factors like whiteness and processing property. Compared with C-type and D-type, B-type ABS has easier processing property and higher practical value, thus the ABS filled B-type titanium dioxide has the best overall performance.

Keywords: titanium dioxide; masterbatch of acrylonitrile butadiene styrene; processing property; mechanical property; whiteness

钛白粉学名二氧化钛(TiO_2), 主要有金红石型和锐钛型两种晶型^[1]。由于其具有优越的白度、着色力、遮盖力等优点, 在所有白色颜料中折光指数最高, 被认为是最好的一种白色颜料^[2-5], 因此广泛应用于涂料、塑料、印刷和橡胶等行业^[6-8]。其中金红石型钛白粉具有独特的物理化学性质, 具备优良的着色性能和较高的遮盖性能^[9]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)作为重要的工程塑料, 被广泛应用于机械、电器、交通等诸多领域中^[10]。色母粒着色不仅操作简单, 具有易于着色、分散性好等优点, 还可避免色料与空气接触, 防止因氧化和受潮引起的色质变化, 常用于生产色质纯正的制品。目前钛白粉主要用于聚烯烃色母粒, 因此考虑将钛白粉应用于ABS色母粒中。为了获得较好的效果, 加入极性蜡和硬脂酸钙, 增加被着色ABS的流动性并使钛白粉在ABS中分散成为细微、均匀和稳定的粒子。

目前国内98%的企业都是采用硫酸法生产钛白粉^[11], 笔者所选取的4种钛白粉均为金红石型, 且采用硫酸法生产, 只是工艺不同, 由此来评价国内不同型号的钛白粉在用于ABS着色时的应用性能差异。着色力、遮盖力、分散性和加工性能是评价钛白粉在塑料中应用性能的主要指标, 在评价上述4种性能的基础上, 同时也考察被着色塑料的力学性能^[12]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: H121H, LG公司;

A型钛白粉: R-248, 用普通硫酸法制得的金红石型蓝光钛白粉, 攀钢集团钛业有限责任公司;

B型钛白粉: R-249, 为在R-248基础上改进的

联系人: 乔辉, 副教授, 研究方向为聚合物结构与性能, 聚合物改性材料, 色母粒与功能母粒

收稿日期: 2016-03-05

新型钛白粉,攀钢集团钛业有限责任公司;

C 型、D 型钛白粉:普通硫酸法制得,市售;

极性蜡:AC-400A 型,霍尼韦尔公司;

硬脂酸钙:长沙市福华塑料制品有限公司。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机:MHS-20 型,昆山美弧橡塑机械有限公司;

单螺杆挤出机:PLD-651 型,布拉本德公司;

注塑机:II1-90F2 型,东华机械有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

电子万能拉力机:CMT4204 型,美特斯工业系统有限公司;

光学显微镜:BA210-T 型,麦克奥迪实业集团有限公司;

测色仪:Color i5 型,爱色丽公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:Mpxrz-400 型,吉林大学校办厂。

1.3 试样制备

色母粒包含钛白粉、ABS、硬脂酸钙及极性蜡。具体配方如表 1 所示。

表 1 ABS 色母粒的配方

钛白粉型号	钛白粉	ABS	极性蜡	硬脂酸钙
A	50	42.83	6.67	0.5
B	50	42.83	6.67	0.5
C	50	42.83	6.67	0.5
D	50	42.83	6.67	0.5

按上述配方配制物料,经初混合后,通过双螺杆挤出机挤出造粒。分别称取 200 g ABS,加入预先准备好的色母粒,使薄膜中 TiO_2 质量分数为 1%,混合均匀后分别注射成标准试样和挤出流延、取样。具体试验工艺流程如图 1 所示。

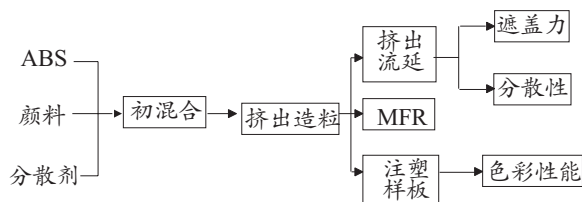


图 1 工艺流程图

1.4 性能测试

遮盖力测试:用薄膜测厚仪测出样品薄膜的 3 处厚度,取其平均值,然后用测色仪测量 3 点的透过率,取其平均值。将所测得的透过率换算成 0.02 mm 厚度薄膜的透过率,最后将其换算成光密度值。

白度测试:用测色仪对样板进行白度、明度、黄度等测试,以表征不同型号钛白粉的白度。根据色彩空间 CIE Lab (Lab 色空间), L 表示颜色的明度; a 正值表示偏红,负值表示偏绿; b 正值表示偏黄,负值表示偏蓝。

加工性能测试:采用 MFR 仪测定制备的白色母粒的 MFR,结合加工现象对比不同型号钛白粉的加工性能。试验温度 200℃,压力 5 kg。

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速度为 20 mm/min。

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试,压头下降速度为 10 mm/min。

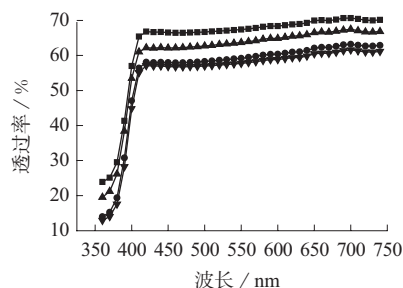
缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同型号钛白粉制得 ABS 薄膜的遮盖力比较

遮盖力是指颜料遮盖被着色物底色的能力。钛白粉对于塑料的遮盖力可用白色母粒着色薄膜的透过率来表征,透过率越小,说明薄膜对光的遮盖性能越好,颜料的分散性能越佳。

图 2 是各种钛白粉着色薄膜的透过率曲线。从曲线可以看出,不同型号的钛白粉制得的 ABS 薄膜的透过率相差较大,其中 A 型透过率最大, B 型和 D 型的透过率相近且最小, C 型居中。但由于透过率和薄膜的厚度也有关,所以必须考虑厚度的因素。



钛白粉型号: ■—A; ●—B; ▲—C; ▼—D

图 2 ABS 薄膜透过率曲线

选定 560 μm 波长的透过率,计算 0.02 mm 标准厚度下的透过率,再计算光密度值,用以对遮盖力作出定量评价。表 2 是不同钛白粉制备母粒的透过率及光密度值。

表 2 不同型号钛白粉制备母粒的光密度值

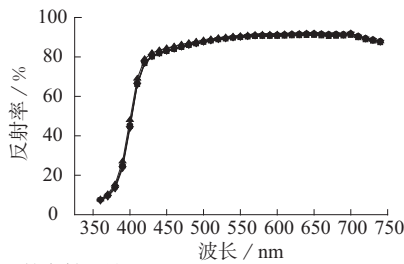
钛白粉型号	透过率/%	光密度值/ $\times 10^{-3}$
A	95.84	42.49
B	94.51	56.41
C	95.26	48.50
D	94.25	59.22

从表 2 可以看出, B 型、D 型钛白粉制备的白

母粒着色制品的光密度值较高;A 型的光密度值较低。这说明 B 型、D 型钛白粉对于 ABS 制品的遮盖力效果较好,A 型钛白粉的遮盖力则相对较差。

2.2 不同型号钛白粉制得的 ABS 薄膜的色度比较

不同型号钛白粉在塑料中的着色力不同,而着色力可以用白度来表征。我们通过实验得到 4 种钛白粉制备的 ABS 着色制品的着色力数据,从而比较其着色力。图 3 为 ABS 注射样板的反射率曲线图。表 3 为不同型号钛白粉制备的 ABS 的着色力数据。



钛白粉型号: □—A; ●—B; ▲—C; ▼—D

图 3 ABS 注射样板的反射率曲线图

表 3 不同型号钛白粉制备的母粒的着色力数据

钛白粉 型号	CIEW	E313W ¹⁾	L	a	b	E313Y ²⁾
A	65.65	62.08	95.64	-1.01	5.25	7.54
B	65.98	62.01	95.92	-0.78	5.34	7.69
C	69.52	66.05	96.07	-0.79	4.63	6.63
D	65.73	61.97	95.80	-0.85	5.33	7.65

注: 1) E313W 测色仪自带的白度值的测量标准; 2) E313Y 系测色仪自带的黄度值的测量标准。

从图 3 和表 3 可以看出, C 型钛白粉制备的 ABS 母粒着色制品的白度 (CIEW) 较高, 其着色力较高; 其它 3 种型号的 CIEW 相对较低, 但总的来说所有白母粒着色制品的白度十分接近。B 型钛白粉制备的 ABS 的白度居第 2。C 型钛白粉制备的 ABS 白母粒制品的黄度较低, b 值也最小, 而其余 3 种型号的 b 值都相近。4 种型号钛白粉制得的 ABS 色母粒都偏绿, a 值为负值。

2.3 不同型号钛白粉制得 ABS 母粒加工性能比较

钛白粉的加入对塑料的加工性能产生影响。含量越高, 这种影响就越显著。在生产白色母粒 (特别是高浓度的品种) 时, 钛白粉加工性的优劣成为决定生产效率和成本的关键因素。

表 4 为不同型号钛白粉浓度为 50% 的 ABS 母粒在加工过程中的一些现象和 MFR 的数据。

由表 4 可以看出, C 型和 D 型的加工性能比较差, B 型最易加工。而从 MFR 看, 所有 ABS 母粒的 MFR 相差较小, 在 11~20 之间。

表 4 不同型号钛白粉制备的色母粒的加工现象和 MFR

钛白粉型号	加工现象	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]
A	挤出拉条较稳定, 表面较光滑	11.4
B	挤出拉条非常稳定, 表面很光滑	16.5
C	挤出拉条易断	19.9
D	挤出拉条易断, 切粒易碎	14.7

2.4 不同型号钛白粉制得的色母粒力学性能比较

由于 ABS 通常作为加工材料使用, 对其力学性能的评价尤为重要。加入钛白粉后是否对原料的力学性能产生影响也是评价钛白粉的重要因素。原则上钛白粉作为无机刚性粒子, 可以提高塑料的拉伸强度和冲击强度。表 5 是不同型号钛白粉对于 ABS 缺口冲击强度的影响。表 6 是不同型号钛白粉对于 ABS 拉伸强度的影响。表 6 是不同型号钛白粉对于 ABS 弯曲强度的影响。表中负号表示与纯 ABS 比, 性能下降。

表 5 不同型号钛白粉对 ABS 缺口冲击强度的影响

材料	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	变化率/%
纯 ABS	43.30	
A 型填充 ABS	37.00	-15.55
B 型填充 ABS	35.28	-18.52
C 型填充 ABS	46.84	+8.18
D 型填充 ABS	36.94	-14.69

表 6 不同型号钛白粉对 ABS 拉伸强度的影响

材料	拉伸强度/MPa	变化率/%
纯 ABS	49.36	
A 型填充 ABS	48.65	-1.44
B 型填充 ABS	48.46	-1.82
C 型填充 ABS	49.14	-0.45
D 型填充 ABS	48.37	-2.01

表 7 不同型号钛白粉对 ABS 弯曲强度的影响

材料	弯曲强度/MPa	变化率/%
纯 ABS	71.80	
A 型填充 ABS	76.83	+7.01
B 型填充 ABS	77.42	+7.83
C 型填充 ABS	75.99	+5.84
D 型填充 ABS	76.32	+6.30

钛白粉的加入对 ABS 的拉伸强度影响较小, 对弯曲强度和缺口冲击强度则有一定的影响。弯曲强度均有小幅度提高, B 型钛白粉加入 ABS 后提高得最多; B 型、A 型和 D 型钛白粉加入 ABS 后均使缺口冲击强度发生小幅度降低, 而 C 型钛白粉加入 ABS 后使其缺口冲击强度提高。

3 结论

通过以上数据分析, 4 种同类型钛白粉中, B 型钛白粉填充的 ABS 白度居第 2 位, B 型钛白粉对 ABS 树脂的遮盖力和所得制品的力学性能均居中, 加工性能最为优良。与 A 型相比, B 型钛白粉填充

ABS 在白度、加工性能等因素有了提高;与 C 型、D 型相比,其更易加工,实用价值更高,因而 B 型钛白粉填充 ABS 具有最优的综合实用性能。

参考文献

- [1] 姜志刚,王建伟. 钛白粉的应用及其应用指标解析[J]. 上海涂料, 2014, 52(5):52-55.
- Jiang Zhigang, Wang Jianwei. The analysis of applications and index of titanium dioxide[J]. Shanghai Coatings, 2014, 52(5):52-55.
- [2] 胡明辉,严俊,方伟,等. 机械化学法制备重质碳酸钙基复合白色颜料[J]. 浙江化工, 2011, 42(11):13-16.
- Hu Minghui, Yan Jun, Fang Wei, et al. Preparation of white pigment composite based on heavy calcium carbonate with mechanical chemical method[J]. The Chemical Industry of Zhejiang, 2011, 42(11):13-16.
- [3] 陈新红,黄北卫. 不同表面处理的钛白粉在色母粒中的应用[J]. 攀枝花科技与信息, 2013, 38(3):9-13.
- Chen Xinhong, Huang Beiwei. Application of different surface treated titanium dioxide used in the masterbatch[J]. The Science Technology and Information of Panzhihua, 2013, 38(3):9-13.
- [4] 王岩岩,张俭,盛嘉伟. 高遮盖力碳酸钙/钛白粉复合白色颜料研究[J]. 现代涂料与涂装, 2013, 16(8):10-12.
- Wang Yanyan, Zhang Jian, Sheng Jiawei. The research of high opacity white pigment composite made from calcium carbonate and titanium dioxide[J]. Modern Coating and Painting, 2013, 16(8):10-12.
- [5] 李文兵,杨成砚,黄文来,等. 钛白粉材料历史、现状与发展[J]. 现代化工, 2002, 22(12):5-9.
- Li Wenbing, Yang Chengyan, Huang Wenlai, et al. The past, present and development of titanium dioxide materials[J]. Modern Chemical Industry, 2002, 22(12):5-9.
- [6] 翁庆强. 国内钛白粉行业的进展探析[J]. 四川冶金, 2010, 32(4):61-63.
- Weng Qingqiang. The progress of domestic titanium dioxide industry[J]. The Metallurgy of Sichuan, 2010, 32(4):61-63.
- [7] 刘杰,郑水林,张晓波,等. 煅烧高岭土与钛白粉的湿法研磨复合工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2009, 38(8):14-16.
- Liu Jie, Zheng Shuilin, Zhang Xiaobo, et al. The research for wet milling process of calcined kaolin and titanium dioxide[J]. Industrial Minerals and Processing, 2009, 38(8):14-16.
- [8] 马晓坤,王绍江,张彦林,等. 高抗冲钛白粉/ABS 复合材料的制备[J]. 弹性体, 2015, 25(6):62-65.
- Ma Xiaokun, Wang Shaojiang, Zhang Yanlin, et al. The preparation of high-impact titanium dioxide / ABS composites[J]. Elastomers, 2015, 25(6):62-65.
- [9] 吴立峰,乔辉,程晓静. 色母粒使用手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2011:18-21.
- Wu Lifeng, Qiao Hui, Cheng Xiaojing. The handbook of masterbatch[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011:18-21.
- [10] 陈辉林,付海,何颖,等. ABS 复合材料结构与力学性能研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(10):51-54.
- Chen Huilin, Fu Hai, He Ying, et al. The structure and mechanical properties of ABS composites[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(10):51-54.
- [11] 左新雅,徐德朋. 近十年来钛白粉研究进展[J]. 山东化工, 2013, 42(4):45-49.
- Zuo Xinya, Xu Depeng. Research of titanium dioxide over the past decade[J]. The Chemical Industry of Shandong, 2013, 42(4):45-49.
- [12] 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.

医用高分子植入材料市场发展前景可期

美国医疗行业咨询公司 N-tech Research 发表报告称,到 2021 年,医用高分子植入材料的全球销售额可达 17 亿美元。该公司还预测整个医用假体行业很快将向可降解聚合物方面发展。该公司最近发布了标题为《2016-2025 年全球医用高分子制品市场》的报告,分析了该领域今后十年的技术趋势和政策框架。报告预测,2021 年医用高分子制品的全球销售额将达到 29 亿美元。研究还指出,高分子材料已经被广泛应用于植入性用品,因为与钛等金属材料相比,高分子材料质量轻,价格也低廉。类似趋势也在推动高分子材料在诊断系统中的应用,2021 年这一市场有望突破 10 亿美元。

报告预测,贡献最大的将是 PMMA,2021 年的销售额预计为 7.45 亿美元。PS, LDPE 和 PEEK 也将成为重要的商业医用高分子材料。到 2021 年,这 4 种材料的合并市场份额将占整个医用高分子市场的 54%。(中国聚合物网)

β -环糊精聚合物可快速移除双酚 A

近日,康奈尔大学研究人员研制出一种新的过滤材料。这种材料有助于移除水源中的双酚 A(BPA) 等有机小分子,且比活性炭价格更便宜、过滤效率更高、更容易清洗。

这种材料是一种 β -环糊精聚合物,其基本的分子单元包含环糊精和四氟对苯二腈。研究人员将这两种成分放在碳酸钾和四氢呋喃的溶液中加热,使之聚合在一起,并且创建了多孔 3D 晶格。

研究人员测试了新材料,让被 BPA 污染的水样本流过该种多孔环糊精过滤材料、活性炭和非多孔环糊精聚合物。发现这种新的过滤材料 10 s 内便达到其吸附能力的 95%,其它材料则至少需要 30 min 才能达到最大的吸附能力。

该项研究让 β -环糊精成为目前发现的能够最快移除 BPA 的物质。同时,和现有材料相比,该聚合物还能吸收多种其它有机小分子。(中国聚合物网)