

改性钛白粉在塑料领域中的应用研究

姜志刚

(中信钛业股份有限公司,辽宁 锦州 121005)

摘要:塑料制品对其使用的钛白粉有特殊性能要求,因此主要针对塑料应用领域中的钛白粉进行有机包覆改性研究。采用单独或复配使用硅油A、酯类B、硅烷偶联剂C三种有机包膜剂改性钛白粉,通过对比不同工艺条件处理后的产品相关物理指标、分散性指标(滤压值)及产品耐热性能变化,确定使用酯类B有机包膜剂对钛白粉进行包覆,包覆后的钛白粉综合性能最优。通过微观结构表征发现,产品经酯类B处理后,其颗粒分散状态较好并未出现较大的团聚体,产品表面膜层均匀完整且颗粒之间无粘结。表明,使用酯类B有机包膜剂对产品进行包覆,产品的综合性能最优。

关键词:有机包膜剂;钛白粉;塑料分散性;耐热性

中图分类号:TQ621.12

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2022)04-0600-05

引文格式:姜志刚. 改性钛白粉在塑料领域中的应用研究[J]. 材料研究与应用,2022,16(4):600-604.

JIANG Zhigang. Study on the Application of Modified Titanium Dioxide in the Field of Plastics[J]. Materials Research and Application,2022,16(4):600-604.

钛白粉的化学名称为二氧化钛(TiO_2),是目前世界上最为常见的一种白色无机颜料,有“白色颜料之王”之称,广泛应用于涂料、塑料、油墨、造纸等领域中。塑料是钛白粉的第二大应用领域,用量约占钛白粉总量的13%—20%^[1]。近年来,随着国民经济迅速发展,我国已逐渐成为塑料领域的消费大国。随着塑料行业的迅猛发展,对塑料用钛白粉的研究也相应重视起来。

钛白粉作为塑料制品的重要颜料,具有白度高、物理化学性能稳定等特点。但由于钛白粉颗粒本身具有光催化活性,使含钛白粉的塑料制品易产生高化学活性的过氧化物和自由基,导致塑料发生氧化降解并加速塑料老化,具有耐候性差的严重缺陷^[2]。因此,需要对二氧化钛进行表面包覆改性处理,从而大幅度降低钛白粉的光催化活性,有效提高塑料制品耐候性。此外,表面包覆改性有利于改善钛白粉在塑料中的分散性^[3]。如果有有机包膜剂的耐热性能不好塑料在加工过程中就会变色,而钛白粉在塑料配方中流动性不好也会使塑料局部温度过高而出现

变色。因此,需要对塑料用钛白粉的有机包膜剂进行优选和研究。

通过实验研究,选取三种不同有机包膜剂进行单独或复配使用,同时对产品的性能进行分析,通过对产品物理性能、耐热性能检测,筛选出最优的方案,以提高产品的性能,从而满足钛白粉在塑料领域中应用的要求。

1 实验部分

1.1 原料

实验材料为经无机表面处理后的钛白粉。有机包覆剂为硅油A、酯类B、硅烷偶联剂C^[4],以及PE树脂、精制亚麻仁油和醇酸标准浆料。

1.2 设备与仪器

设备:高速分散机,SQJ型,天津森日达试验设备有限公司;实验室汽粉机,YQ100型,上海赛山粉体机械制造有限公司;精密恒温鼓风干燥箱,JHG-

收稿日期:2022-03-14

作者简介:姜志刚(1967-),男,辽宁锦州人,高级工程师,主要从事钛白粉新产品研发、氯化法钛白粉生产工艺技术开发等,
E-mail:jiangzhg@jzty.com。

9023A 型,上海精宏实验设备有限公司;实验室吹膜机,SJ25-MF260D 型,北京泽岛机械有限公司;马弗炉,BLMT-1800A-14 型,洛阳市博莱曼特试验电炉有限公司。

仪器:电子天平,ME2002E 型,梅特勒-托利多;白度计,LabScan XE 型,美国亨特;高频红外碳硫仪,HCS-801A 型。

1.3 样品制备

将 400 g 经无机表面处理后的钛白粉倒入高速分散机中,再加入 400 mL 的去离子水,打浆成糊状,单独或复配使用有机包覆剂,然后在高速分散机中搅拌 1 h^[5],转速为 1500 r·min⁻¹。将处理好的样品放入干燥箱中烘干,对烘干后的样品汽粉进行相关指标的检测。

1.4 样品表征与测试

白度 L^* 值的测试:将 2 g 的钛白粉和 1.5 g 的标准浆料置于平磨仪下层玻璃板上并混合均匀,合上平磨仪,平磨仪以固定转速旋转,每遍 25 圈,研磨 4 遍并收集浆料,利用湿膜制备器在光学无色玻璃板上制备厚度为 200 μm 的湿膜,采用白度计测定 L^* 、 a^* 和 b^* 值,其中: L^* 值代表着明亮度,从明亮($L^*=100$)到黑暗($L^*=0$)之间变化; a^* 值代表着颜色,从绿色($-a^*$)到红色($+a^*$)之间变化; b^* 值代表着颜色,从黄色($+b^*$)到蓝色($-b^*$)之间变化。

吸油量测试:称取 5 g 的试样置于玻璃板上,用滴定管滴加标准精制亚麻仁油,每次加油量不超过

10 滴,用调刀充分研磨,当形成稠度均匀的膏状物并恰好不裂不碎且又能粘附在玻璃板上时即为终点,记录用油体积。

PE 树脂体系的测试:使用实验室吹膜机,称取样品 15 g,采用 PE 树脂应用体系,使其在高温熔融状态下,检测其过筛网能力,评估钛白粉的滤压值即分散性。

耐热性能测试:将经不同有机包膜剂处理的样品放入马弗炉中,分别在不同的温度(250、300、400 和 500 $^{\circ}\text{C}$)下烘烤 30 min,取出后冷却至室温,采用白度计测量烘烤后的 L^* 、 a^* 和 b^* 值。

2 结果与讨论

2.1 单加有机包膜剂对产品性能的影响

2.1.1 对产品物理指标影响

首先按一定比例在样品中加入不同类别的有机包膜剂,然后检测其相关的物理指标,结果列于表 1。由表 1 可知,加入不同有机剂包覆后对产品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值及吸油量有一定的影响。采用有机包膜剂处理的产品,其 L^* 值略微降低、 b^* 值下降,这是由于各种有机包膜剂都含有一定长度的碳链,高温下容易碳化,使钛白粉色相变得黯淡,对产品颜色略有影响;加入包膜剂后产品吸油量值下降,这是由于经有机包覆后的产品颗粒分布均匀、表面更加光滑,使粉体吸油性下降,其中加入酯类 B 产品吸油量指标最低。

表 1 单一添加有机包膜剂对产品物理指标影响

Table 1 The effect of single addition of organic coating agent on physical indexes of products

包膜剂类别	L^*	a^*	b^*	吸油量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
无	98.26	-0.78	1.75	148.8
硅油 A	97.75	-0.75	1.46	121.1
酯类 B	97.89	-0.76	1.50	112.6
硅烷偶联剂 C	97.62	-0.74	1.25	115.3

由此可见,加入有机包膜剂对产品相关物理指标有一定的影响,相对比较各指标数值,加入酯类 B 的产品的各物理指标优于其它两种有机包膜剂。

2.1.2 对产品分散性影响

采用 PE 树脂应用体系,在高温熔融状态下按固定比例加入经不同有机包膜剂处理后的钛白粉及 PE 树脂,通过混合物过筛网能力评估产品的分散性。一般滤压值越低,分散性能越好。只有良好的分散效果,才能更好地体现颜料性能和加工性能^[6]。在 PE 体系中,对经不同有机包膜剂处理后的钛白

粉进行滤压值测试,其结果列于表 2。

表 2 单一添加包膜剂对产品分散性影响的结果

Table 2 Effect of single addition of coating agent on product dispersibility

包膜剂类别	初始值/ MPa	峰值/ MPa	平均值/ MPa	滤压值/ MPa
未加	13.94	33.21	—	19.27
硅油 A	11.64	14.64	14.35	3.00
酯类 B	11.52	13.43	13.43	1.91
硅烷偶联剂 C	11.80	21.66	17.43	9.86

由表2数据可以看出:未加有机包膜剂产品的滤压值为19.27 MPa,过滤筛网基本堵死,表明分散性极差;而加入有机包膜剂后,滤压值均显著下降,其中经过酯类B改性后钛白粉的滤压值最低、分散效果最明显,过滤筛网处流出顺畅,表明分散性最佳。这是由于酯类B含有与树脂分子结构相似的长碳链结构,因此能与树脂达到最佳相容状态,滤压值

降为1.91 MPa。由此可见,经酯类B处理后的钛白粉的分散性较佳。

2.2 有机包膜剂复配使用对产品指标的影响

2.2.1 对产品物理指标影响

首先按一定比例将两种有机包膜剂混匀,然后加入钛白粉中搅拌均匀,最后对其相关物理指标进行检测,其结果列于表3。

表3 复配有机包膜剂对产品物理指标影响

Table 3 Effect of combined organic coating agent on product physical index

包膜剂类别	L^*	a^*	b^*	吸油量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
无	98.26	-0.78	1.75	148.8
A+B	97.64	-0.76	0.83	132.5
B+C	97.09	-0.77	1.44	124.8
A+C	97.92	-0.78	1.26	128.2

由表3可知:采用复配有机包膜剂处理钛白粉,对其白度 L^* 值有一定的影响;其中A+C混合产品的 L^* 值较好,但均低于未加包膜剂产品,说明加入有机包膜剂后产品颜色变暗;而加入A+B混合的产品 b^* 值下降的最为明显仅为0.83,该组合对产品色相影响较大;A+B混合产品的吸油量最大,而B+C混合产品的吸油量最低。由此可见,复配有机包膜剂改性对产品物理指标有一定影响。

2.2.2 对产品分散性指标影响

采用PE树脂应用体系,在高温熔融状态下,按固定比例加入经不同有机包膜剂处理后的钛白粉及PE树脂,评估产品分散性。在PE体系中,对经不同复合配方处理后的钛白粉进行滤压值测试,结果列于表4。

表4 复配有机包膜剂对产品分散性影响

Table 4 Effect of combined organic coating agent on product dispersibility

包膜剂类别	初始值/ MPa	峰值/ MPa	平均值/ MPa	滤压值/ MPa
无	13.94	33.21	—	19.27
A+B	11.56	13.07	13.04	1.51
B+C	10.61	12.49	12.49	1.88
A+C	11.41	14.44	14.44	3.03

由表4数据可以看出,产品经有机处理后滤压值明显降低,说明经改性后分散效果很好。其中加入A+B复配有机包膜剂产品的滤压值最低为1.51 MPa,其次为B+C复配的产品为1.88 MPa,二者分散性较优,因两个产品均含有有机处理剂酯类B。表明,酯类B为适用于塑料用钛白粉改性的一种高效的有机包膜剂。

2.3 有机剂对产品耐热性能影响

在塑料应用领域中,钛白粉需在高温下与其它材料助剂混合使用,如若发生色变对生产的塑料产品质量影响很大,因此需考察产品的耐热性能。钛白粉在高温下颜色变化越大,说明其耐热性能越差,反之则耐热性能好。色差变化是通过检测高温下产品的 L^* 、 a^* 及 b^* 值与原产品的 L^* 、 a^* 及 b^* 值计算差值得到的。

选用单加有机包膜剂(硅油、酯类和硅烷偶联剂)处理的产品及两种国内外同等产品(进口产品RA和国内产品RB),同时进行耐热性能检测。根据CIE1976色差计算公式 $\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ ^[7]计算得出色差值,产品不同温度下色差变化如图1所示。

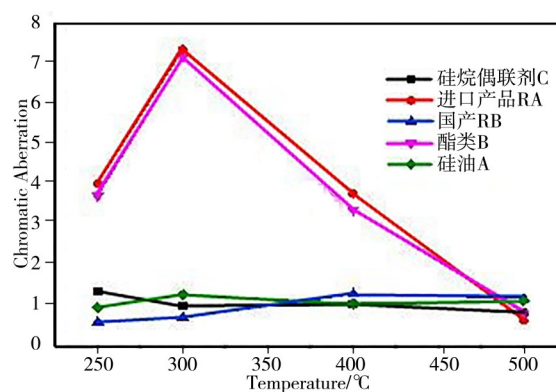


图1 不同有机包膜剂处理的产品在不同温度下的色差变化

Figure 1 Changes in chromatic aberrations of products treated with different organic coating agents at different temperatures

从图1可以看出:外来样品RB产品色差变化最小,表明产品耐热性能较好;加入硅烷偶联剂C和硅油A改性的产品的品色差值均小于1,这是由于硅烷偶联剂和硅油都属于有机硅类,加入有机硅类包膜剂处理的产品色差变化较小,表明产品耐热性能较好;酯类B改性的产品与进口样品RA色差值的变化趋势一致,并且数值较为相近,由此可见酯类B

具有与进口包膜剂RA相近的性能。

2.4 微观形貌分析

采用SEM电镜、TEM电镜对经酯类B处理的产品进行微观形貌观察。图2为酯类B处理产品的SEM图。从图2可见,产品经酯类B处理后颗粒分散状态较好,未出现较大的团聚体。

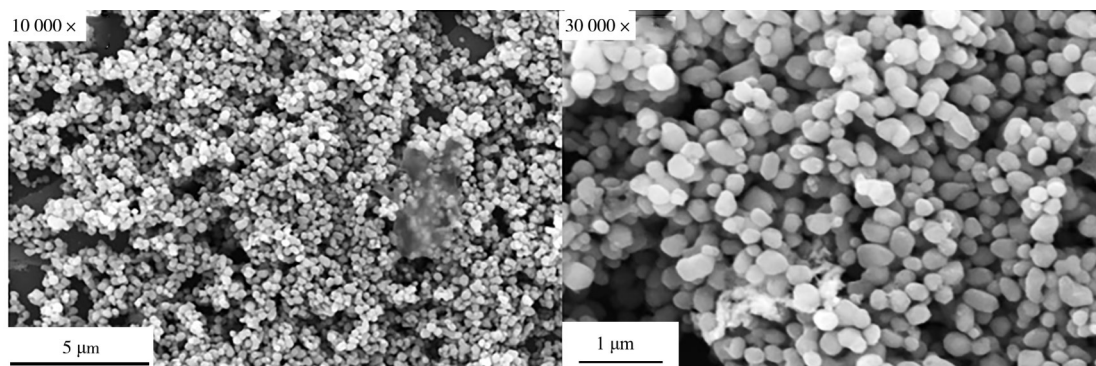


图2 酯类B处理产品的SEM图

Figure 2 SEM images of product modified by ester B

图3为酯类B处理产品的TEM图。从图3可以看出,经酯类B处理后能明显地观察到产品的颗粒,未观察到絮状物,膜层较为均匀完整,颗粒之间

分散状态良好,表明经酯类B处理的产品具有良好的分散性。

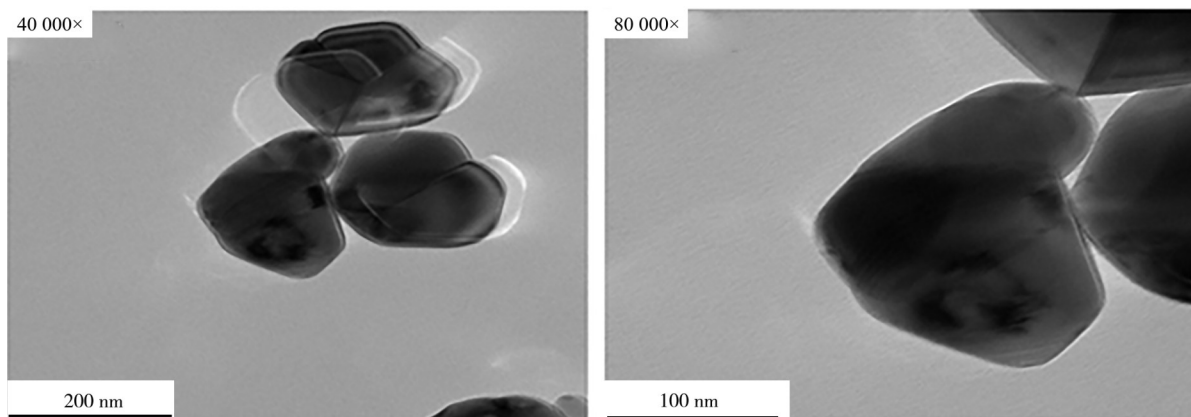


图3 酯类B处理产品的TEM图

Figure 3 TEM images of product modified by ester B

3 结论

(1)单加不同有机包膜剂对产品的物理指标及分散性指标有一定的影响。其中加入酯类B产品白度下降较低、吸油量最小、滤压值下降最大,分散性明显优于其它产品。综合而言,酯类B包膜剂效果最优。

(2)使用复配有机包膜剂对产品指标有明显影响,复合加入A+B的产品滤压值最低为1.51 MPa,其次为复合B+C的产品为1.88 MPa,但由于A+B的产品物理指标变化低于B+C的产品,因此复合加入有机包膜剂B+C得到的产品性能最佳。

(3)加入有机硅类处理剂的产品耐热性能相对较好,加入酯类B产品的色差变化较大,其耐热稳定性略差。

(4)优选加入酯类B的产品颗粒分散状态较好,未出现较大的团聚体,产品表面膜层均匀完整,颗粒之间无粘结。说明经酯类B处理的产品具有良好的分散性。

参考文献:

- [1] 孙哲宇.中国钛白粉行业发展现状分析[J].涂层与防护,2020,41(7):38.
- [2] 项亚慧.老化及光催化过程对二氧化钛微塑料理化性质的影响[D].杭州:浙江工业大学,2020.
- [3] 王振英.塑料专用型钛白粉的制备及应用研究[D].青岛:山东大学,2008.
- [4] 陈隆.金红石型钛白粉无机-有机包覆及耐候性研究[D].长沙:湖南工业大学,2016.
- [5] 刘勇,侯腾飞,吴小平.有机处理剂对钛白粉热稳定性的影响[J].钢铁钒钛,2018,39(6):41-47.
- [6] 王唯诚,顾勇,高岭,等.钛白粉在色母中的分散性研究[J].石化技术,2018,25(11):85-87.
- [7] 张小燕,程伟.快速色差评价[J].湖南工业大学学报,2011,25(2):7.

Study on the Application of Modified Titanium Dioxide in the Field of Plastics

JIANG Zhigang

(CITIC Titanium Industry Co.,Ltd.,Jinzhou 121005)

Abstract: Plastic products have special performance requirements for the titanium dioxide used in them, therefore, this paper mainly studies the organic coating modification of titanium dioxide in the field of plastic applications. Titanium dioxide was modified by using three organic coating agents, namely silicone oil A, ester B and silane coupling agent C, alone or in combination. By comparing the related physical indexes, dispersibility indexes (filtration pressure value), and changes of product heat resistance after different process conditions, it is determined that the use of ester B organic coating agent to coat the product has the best comprehensive performance. According to the microstructure characterization, when the product is treated with ester B, the particles are in a good dispersion state, no large agglomerates appear, the surface film layer of the product is uniform and complete, and there is no bonding between particles.

Keywords: organic coating agent; titanium dioxide; plastic; dispersibility; heat resistance

(学术编辑:黎小辉)