

云母钛珠光颜料表面形貌的研究与 制备条件的控制

张景峰, 梁晓娟, 向卫东[†]

(温州大学化学与材料工程学院, 浙江温州 325035)

摘要: 采用液态沉积方法合成了云母钛珠光颜料. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察云母钛珠光颜料的表面 TiO_2 膜形貌, 发现当反应温度为 78°C 、 $\text{pH}=2.0$ 并且在煅烧升温速率为 $7.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 时得到的珠光颜料的包覆膜平整、连续、致密, 粒径在 $30\text{-}50\text{nm}$ 之间, 这种珠光颜料具有很好的光学性能.

关键词: 珠光颜料; TiO_2 ; 表面形貌; 扫描电子显微镜

中图分类号: TQ628.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0375(2007)01-0008-04

云母钛珠光颜料以其优良的耐候性、光学性、无毒性、装饰性及化学稳定性^[1,2]被广泛应用于高级轿车面漆、涂料、化妆品以及塑料、橡胶、皮革等行业^[3].

云母钛珠光颜料的制造方法有气相沉积法和水解沉淀法两种^[4,5], 其中四氯化钛水解法较为容易制成折射率高、稳定性好的金红石型膜层结构, 因此具有很好的实际应用价值. 本文将不同制备条件下获得的云母钛珠光颜料成品与树脂混匀涂卡^[6], 然后和德国 E. Merck 公司的标准比色卡进行对比, 可以非常直观地判断这些珠光颜料光学性能的好坏. 利用扫描电子显微镜观察云母钛珠光颜料的表面形貌特征, 得出较佳的制备工艺条件.

1 实验

采用印度进口的钾云母, 湿磨法处理筛选后用于本实验. 云母粉粒径 $10\text{-}60\ \mu\text{m}$, 厚 $200\text{-}500\text{nm}$, 径厚比大于 50 ^[7]. 镀膜时, 将云母粉和去离子水配成 10% 的云母粉悬浊液, 边搅拌边逐滴加入 2M TiCl_4 溶液, 用 1M NaOH 溶液调节 pH 值 (用德国产 DICA W0P24000G210E 型 pH 值控制器来保持反应过程中 pH 值的恒定), 完整的制备工艺流程如图 1 所示. 利用日本 JOEL 公司的 JSM-6700F 冷场场发射扫描电子显微镜观察云母钛珠光颜料的表面形貌. 电镜的工作电压 10KV , 最高分辨率可达 1nm .



图 1 云母钛珠光颜料制备工艺流程

收稿日期: 2006-05-12

基金项目: 浙江省重大科技攻关项目(2005C11043)

作者简介: 张景峰(1979-), 男, 浙江泰顺人, 助理实验师, 学士, 研究方向: 无机材料。[†] 通讯作者, weidongxiang@yahoo.com.cn

2 结果与讨论

2.1 pH 值对珠光颜料表面形貌的影响

从图 2 中我们可以看到, 当 $\text{pH}=2.0$ 时, 珠光颜料的表面颗粒均匀, 粒径较小, 约 $30\text{-}50\text{nm}$, 结构比较致密, 通过树脂涂卡, 反映出来的宏观特征是光泽鲜艳、亮度均一, 接近或达到了德国 E. Merck 公司标准比色卡中的色泽. 由图 3 看出, 当 $\text{pH}=3.0$ 时, 珠光颜料表面出现 TiO_2 颗粒的团聚, 而且团聚体的颗粒较大, 分布不均匀, 这种条件下制备的珠光颜料的宏观特征是光泽度较差, 色泽暗淡.

从 TiO_2 在云母表面包覆机理上探讨^[8], 测定云母及 TiO_2 在不同 pH 下的表面电动电位如图 4.

从图 4 中可以看出云母和 TiO_2 表面的带电情况不同. Ti^{4+} 水解产物 TiO_2 在水中的等电点为 2.7 左右, 当反应体系的 pH 值等于 1.7-2.0 时, 由于云母及 TiO_2 表面异性电荷的差值最大, 两者之间的静电引力最强, TiO_2 在搅拌作用下与云母发生碰撞时容易附着在云母表面. 当反应体系的 pH 较高(如 $\text{pH}\geq 2.7$) 时, 云母及水解产生的 TiO_2 表面都带有较高的负电荷, 产生的静电斥力大于 TiO_2 附着云母表面自由能的降低, 从而维持了反应体系分散的稳定性, 阻碍了 TiO_2 在云母表面的沉积.

因此从这个角度来看, 在 TiO_2 包覆过程中 pH 值应保持在 1.7~2.0. 而我们在 $\text{pH}=2.0$ 的条件下制备的珠光颜料的表面形貌效果良好.

2.2 水解温度对珠光颜料表面形貌的影响

水解温度的控制也是影响云母钛珠光颜料珠光效果的一个关键因素. 78°C 是水解实验理想的温度条件, 从图 2 中可以看出, 在此条件下云母表面颗粒大小均匀, 排列紧密且整齐, 颗粒大小约 $30\text{-}50\text{nm}$, 树脂涂卡显示其颜色鲜艳, 反光效果好.

从图 5 中可以看出, 水解温度过高, 因水解速度过快时 TiO_2 粒子粗且不均匀, 表面粗糙, 树脂涂卡显示出颜色黯淡, 光泽差.

从图 6 中可以很清楚的看到, 反应温度过低时, 水合 TiO_2 不能沉积到云母表面, 只形成游离状态的 TiO_2 , 在云母表面的 TiO_2 微粒包覆率很低, 产品几乎没有珠光光泽.

由以上的结果看出反应温度的变化对云母钛的合成

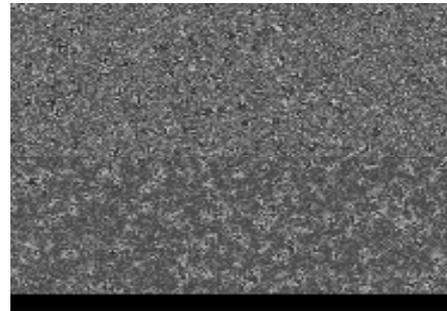


图 2 珠光颜料的表面形貌图
($\text{pH}=2.0$, $T=78^\circ\text{C}$, $R=7.8^\circ\text{C}/\text{min}$)

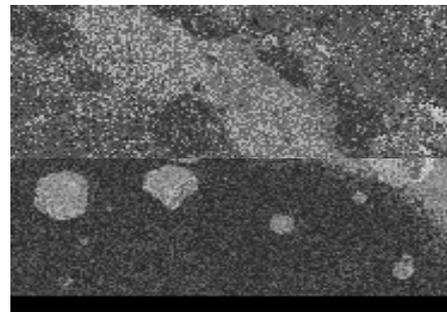


图 3 珠光颜料的表面形貌图
($\text{pH}=3.0$, $T=78^\circ\text{C}$, $R=7.8^\circ\text{C}/\text{min}$)

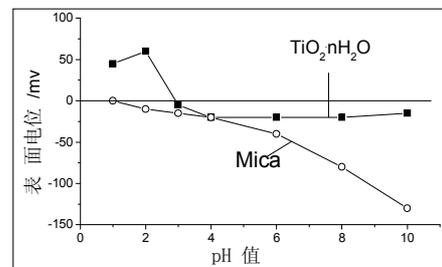


图 4 云母及水合二氧化钛的表面电动电位

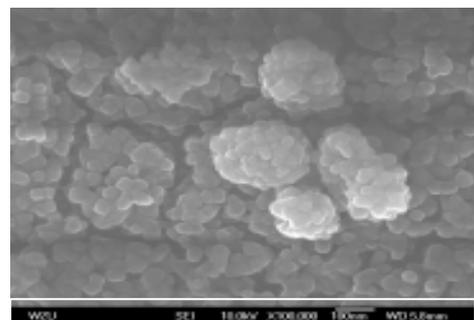


图 5 珠光颜料的表面形貌图
 $\text{pH}=2.0$, $T=90^\circ\text{C}$, $R=7.8^\circ\text{C}/\text{min}$

有明显的影 响。这是因为钛离子水解反应是一个吸热反应, 温度的变化可显著地影响反应速度。当温度较低时, 钛离子的水解反应较慢, 大部分的反应停留在 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ ——多核体——晶胚这个阶段, 只有少量的沉淀产生。当温度过高时, 钛离子的水解反应快, 在短时间内产生大量的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。由于生成的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 量大, 所以粒度难以控制, 形成 TiO_2 的粒度极不均匀, 影响了云母钛的珠光效果。因此, 把反应温度控制在适当的范围, 调整钛离子水解反应的速度, 使水解产生的 TiO_2 粒度均匀并保持在30-50nm左右是合成高质量的云母钛珠光颜料的关键之一。从本文研究的结果看, 反应温度控制在78℃是适宜的。

2.3 热处理过程升温速率对包覆膜形成的影响

煅烧使镀在云母片上的水合 TiO_2 脱水结晶为 TiO_2 晶体薄膜, 同时实现晶型由具低折射率的锐钛型转变为具高折射率的金红石型, 以提高珠光光泽。煅烧的时间与温度对晶型转变的影响在文献^[3]中已有报道, 水合 TiO_2 在120-200℃为脱水阶段; 620℃左右为脱 Cl^- 等杂质阶段; 700-900℃为 TiO_2 结晶与晶型转变阶段。分别对同一试样(分成两个样)进行升温速率影响煅烧结果的对比试验。试验时室温为20℃, 热处理时升温慢的从20℃升至800℃耗时100min, 升温速率 $R=7.8^\circ\text{C}/\text{min}$, 而升温快的耗时50分钟, $R=15.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 。实验结果表明, 升温快时, 如图7所示, 云母表面包覆的 TiO_2 膜出现不同大小的裂纹, 烧后产品结块、光泽较差; 而升温慢时, 如图2所示, 包覆上的 TiO_2 膜连续、平整, 烧后产品松散、光泽强。这说明, 升温慢有利于应力的释放、排除杂质、晶体充分生长和晶形转变。

3 结论

本文对四氯化钛水解法制取珠光颜料的研究, 得出当反应温度为78℃、 $\text{pH}=2.0$ 、煅烧升温速率为 $7.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 时得到的珠光颜料的包覆膜平整、连续、致密, 粒径在30-50nm之间, 所得的珠光颜料具有很好的光学性能。通过扫描电子显微镜获得珠光颜料的表面形貌特征, 可以从微观的角度找出珠光颜料在制备工艺流程中具体制备条件存在的问题, 从而调整相应的制备条件, 这样可以加快产品研发的速度, 提高产品的质量。

参考文献

- [1] Johansson L S, Losoi T. Surface characterization of coated powders [J]. Surface and Interface Analysis, 1991, 17: 230-236.
- [2] Eskelinen P. X-ray diffraction study of TiO_2 thin film on mica [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1993, 100: 356-362.
- [3] 王显祥. 金属有机化学气相沉积法制备云母珠光颜料新工艺及应用研究[D]. 重庆: 西南师范大学, 2003.

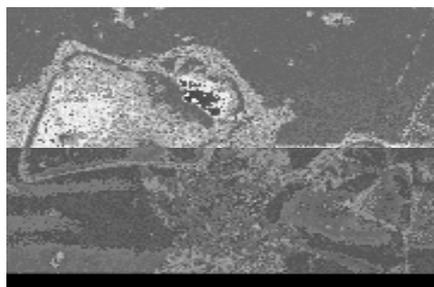


图6 珠光颜料的表面形貌图
($\text{pH}=3.0$, $T=60^\circ\text{C}$, $R=7.8^\circ\text{C}/\text{min}$)

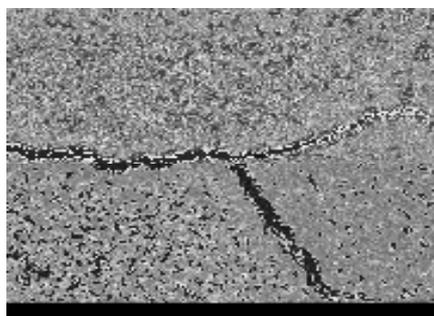


图7 升温速率过快对膜形成的影响
($\text{pH}=2.0$, $T=78^\circ\text{C}$, $R=15.8^\circ\text{C}/\text{min}$)

34-35.

- [4] Plaff G, Reynders P. Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicron Structures of Films and Pigments [J]. *Chemical Review*. 1999, 99: 1969-1972.
- [5] 钟盛文, 匡敬忠, 叶雪均等. 珠光颜料的研究方法与新进展[J]. *中国钨业*, 2001, 16(4): 34.
- [6] 黄逸东, 陈刚. 云母珠光颜料亮度和颜色的测定[J]. *分析与检测*, 2004, (2): 15-16.
- [7] 袁领群. 云母原料的特性对湿法云母粉生产的影响[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2002, (3): 15-16.
- [8] 辛忠, 吴军, 戴干策. 液相化学沉积法制备云母钛珠光颜料[J]. *华东理工大学学报*, 1997, 23(3): 332-338.

Surface Characteristics and Preparatory Conditions of the Titania-mica Pearlescent Pigment

ZHANG Jingfeng, LIANG Xiaojuan, XIANG Weidong

(College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou, China 325035)

Abstract: The titania-mica pearlescent pigment is prepared by liquid-depositing method. The surface characteristic of the titania-mica pearlescent pigment is investigated by means of scanning electron microscope (SEM). Under the conditions of reaction temperature 78°C, pH 2.0 and roasting heating rate 7.8°C/min, it shows that the smooth and continuous compact film of pearlescent pigment is prepared, and the particle size of the film ranges from 30nm to 50nm. Thus, good optical quality of the pearlescent pigment is obtained.

Key words: Pearlescent pigment; TiO₂; Surface characteristic; Scanning electron microscope (SEM)

(编辑: 赵肖为)