

## 云母钛珠光颜料的制备工艺研究

杨娇 李翠红 杨薇 徐旺生\*

**摘要** 采用分步均相沉淀剂——尿素对加入云母钛珠光颜料光泽性能的影响因素进行了研究。结果表明:尿素与钛盐的质量比为2.5:1~3.5:1、pH值 $\approx$ 3、反应温度85℃、钛盐溶液质量分数10%、加料速度0.2mL/min、搅拌速度400 r/min时,制备的云母钛珠光颜料珠光光泽等性能很好。

**关键词** 云母钛 珠光颜料 均相沉积法

**中图分类号**:TQ628.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8098(2009)06-0042-03

## Research on Preparation Technology of Titanium-mica Pearly Pigment

Yang Jiao Li Cuihong Yang Wei Xu Wangsheng\*

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430073)

**Abstract** The influence of the preparation process on the titanium-mica pearly pigment by the homogeneous deposit method was studied, in which the urea was added in multi-step. The results showed that pearly pigment had high quality under the process parameters which were as follows:  $W_{\text{CO(NH}_2)_2} : v_{\text{TIO}_2}$  was 2.5 : 1 to 3.5 : 1, pH value was 3, reaction temperature was 85℃, concentration of titanium salt solution was 10%, feeding speed was 0.2mL/min, and stirring speed was 400r/min.

**Key words** mica titanium pearly pigment homogeneous deposition method

云母钛珠光颜料是以天然云母薄片为基材,以特殊制备工艺连续包覆一层或交替包覆多层  $\text{TiO}_2$  及其它金属氧化物形成的微粉<sup>[1]</sup>。因其珠光好,理化性能稳定,着色力强、色相范围广且完全无毒<sup>[2-4]</sup>、规格型号多,目前已广泛应用于涂料、塑料、纺织、造纸、皮革、玻璃、瓷器、化妆品、装饰品、建筑材料和汽车工业等领域,深受广大用户的喜爱和青睐,其发展和应用前景十分广阔。

云母钛珠光颜料的制备方法有气相包覆法和液相均匀沉积法<sup>[5-9]</sup>。气相法工艺技术要求较高,尚未达到工业化程度,目前国内外普遍采用的是液相均匀沉积法<sup>[10-11]</sup>。工业上常用四氯化钛、硫酸钛或硫酸氧钛作为钛源<sup>[12]</sup>。四氯化钛虽然纯度高,但极易水解并产生大量浓烈的盐酸酸雾,也易造成二氧化钛晶格缺氧,使珠光颜料色相发黄,白度降低。硫酸钛和硫酸氧钛是含氧酸盐,水解时,  $\text{Ti}^{2+}$  能优先获得氧原子,所形成的原级二氧化钛粒子相当规整,水解反应条件也相当宽广且容易控制,但工业硫酸钛或硫酸氧钛含金属致色离子较多,影响产品的光泽和白度,因此必须将工业硫酸钛等进行纯化和除杂才能使制备出的珠光颜料具有很好的白度、色度和彩度。一般采用加碱

中和法和尿素均相沉积法制备云母钛珠光颜料。采用加碱中和法制备云母钛珠光颜料时, pH 值极难控制,易产生白浊现象。采用尿素均相沉积法,虽然不需控制反应的 pH 值,但需要加入较多的尿素,增加了生产成本。针对上述问题,本实验以尿素为沉淀剂、经纯化和除杂的硫酸钛为钛源,采用分步加入尿素的方法,避免了一次加入尿素法导致水解反应过于激烈而影响产品质量的问题,也可以减少尿素的加入量,并通过控制升温速度确定了最佳的工艺条件,制得了颗粒细小均匀、光泽度好的云母钛珠光颜料。

## 1 实验部分

1.1 实验原料及试剂 云母粉:工业品,过325目筛;磷酸:分析纯,信阳市化学试剂厂;盐酸:分析纯,武汉市亚泰化工试剂有限公司;无水乙醇:分析纯,天津市广成化学试剂有限公司;硫酸钛:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;尿素:分析纯,上海试一化学试剂有限公司;结晶四氯化锡:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化锌:分析纯,广东西陇化工厂;氯化氨:分析纯,河南焦作市化工三厂;所用水为去离子水。

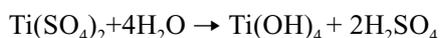
1.2 实验仪器与设备 501型超级恒温器,上海实验仪器厂有限公司;JJ-1增力电动搅拌器,金坛市新佳仪器厂;ZK-82A型真空干燥器,上海市实验仪器总

收稿日期:2009-09-27

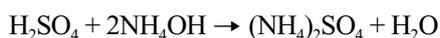
\*通讯联系人, Tel: 13037157376; E-mail: xwangsh@163.com。

厂;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,巩义市英峪予华仪器厂;SX-2.5-10箱式电阻炉,湖北英山国营无电元件厂;TDW温度控制仪,武汉精达仪表厂;AL204电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 制备原理 硫酸钛和硫酸氧钛的水溶液都呈酸性,水解时产生氢氧化钛,后脱水逐步转变为偏钛酸和二氧化钛,在温和环境中细小的  $TiO_2$  颗粒均匀沉积在基材——云母薄片上形成云母钛珠光颜料。上述过程发生的程度和速度受溶液 pH 值的影响,加入均相沉淀剂——尿素,尿素在酸性溶液中水解产生  $NH_4^+$ 、 $OH^-$  和  $CO_2$ ,中和了钛盐水解产生的酸,使体系的 pH 值逐渐变大,钛液水解趋于完全,整个过程反应原理如下:



在酸性溶液中:



1.4 制备方法 选用 5~50 $\mu m$  经湿法粉碎的云母粉作为基质,经预处理后制成一定浓度的浆液,升温并分批加入一定量尿素,调节搅拌速度和升温速度,缓慢加入一定浓度比例的钛盐溶液(制备金红石型云母钛珠光颜料需加入一定量的晶型促进剂)。加料完成后维持温度继续反应 30min,自然冷却至室温,抽滤、洗涤至中性,在 110 $^{\circ}C$  下干燥。干粉移至马弗炉煅烧,制备出云母钛珠光颜料。

## 2 结果与讨论

采用上述方法制备云母钛珠光颜料 a 和 b (a 和 b 分别是用 10% 的  $Ti(SO_4)_2$  溶液和 10% 的  $TiOSO_4$  溶液(硫酸钛在加热条件下易转化为硫酸氧钛),为钛源制得的产品)。

云母钛珠光颜料产品 a 和 b 的表面微观形貌图,见图 1。图 1a 表明,产品 a 云母薄片上的二氧化钛多晶膜疏松,不均匀,有少量的白点,说明水解过程中形成了游离的二氧化钛粒子,这些白点将影响产品的白度和光泽;而图 1b 表明,产品 b 云母薄片上的二氧化钛膜层比较均匀、平整、光滑、致密,白度和珠光效

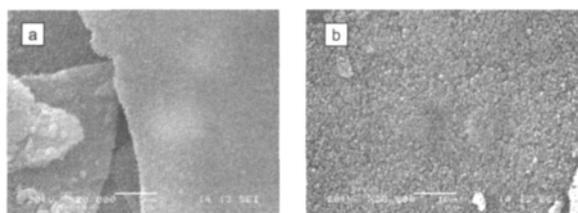


图1 云母钛珠光颜料的表面形貌

果要优于产品 a。因此,确定选用 10% 硫酸氧钛溶液为沉积剂。

2.1 尿素加入量对产品珠光光泽的影响 分别以尿素与钛盐的质量比例 1.5 : 1、2.5 : 1、3.5 : 1、4.5 : 1 和 5.5 : 1 的剂量,采用分步加入尿素的方法制备云母钛珠光颜料,尿素加入量对制备产品珠光光泽的影响,见表 1。固液质量比 1 : 100,反应温度 85 $^{\circ}C$ ,pH 值 3,加料速度 0.2mL/min,搅拌 400 r/min,以下论述的工艺条件只改变其讨论因子,其它均不变。

表1 尿素加入量对产品珠光光泽的影响

尿素与钛盐的质量比	1.5 : 1	2.5 : 1	3.5 : 1	4.5 : 1	5.5 : 1
产品珠光光泽	较好	好	好	好	好

由表 1 可看出,采用分步加入尿素法,在尿素与钛盐的质量比为 2.5 : 1~5.5 : 1 时,制得的产品珠光光泽均好。在兼顾产品质量和经济效益的前提下,尿素的加入量选取尿素与钛盐的质量比为 2.5 : 1~3.5 : 1。若采用一次加入尿素法制备云母钛珠光颜料时,尿素与钛盐的质量比一般为 5 : 1~7 : 1,使用分步加入尿素的方法与尿素均相沉淀法相比,减少了尿素的用量。

2.2 反应体系 pH 值对产品珠光光泽的影响 反应体系 pH 值的大小影响钛盐的水解,进而直接影响产品的珠光效应和白度。反应体系 pH 值过低,对钛盐的水解有抑制作用,使水解程度减小,包覆率低;反应体系 pH 值过高,水解反应程度大,生成的  $Ti(OH)_4$  粒子不能以二维的方式在云母表面沉积,形成岛状包覆。溶液 pH 值受温度的控制,应该采用缓慢升温的方式,使尿素逐步水解来保持溶液 pH 值稳定,保证钛盐缓慢水解生成颗粒细小均匀的  $Ti(OH)_4$  粒子,在云母薄片上形成均匀包覆。pH 值不同而其它工艺条件相同的实验结果,见表 2。

表2 pH值对产品珠光光泽的影响

pH 值	1	2	3	4	5
产品珠光光泽	D	C	A	B	E

其中:从 A  $\rightarrow$  E,其珠光光泽依次减弱(下同,只进行组内比较,组间不可比)。

由表 2 可知,溶液的 pH 值为 3 时,产品的珠光光泽最好。

2.3 反应温度对产品珠光光泽的影响 钛盐的水解反应是吸热反应,加热能促进钛盐的水解。温度过高,水解反应激烈,短时间内生成大量  $Ti(OH)_4$  粒子,粒度难以控制,导致包膜不均匀,影响其产品光泽;温度过低,水解反应不完全,包覆率低,进而影响其珠光效果。温度不同而其它工艺条件相同的实验结果,见表 3。

由表3可知:反应温度为85℃时,产品的珠光光泽较好。

表3 温度对产品珠光光泽的影响

反应温度/℃	60	70	80	85	90
产品珠光光泽	E	D	B	A	C

2.4 钛盐溶液浓度对产品珠光光泽的影响 钛盐溶液浓度过低时,水解反应速度慢,影响云母钛珠光颜料的包覆率,进而影响其珠光效果;浓度过高时,水解反应速度快,体系中的pH值难以控制,造成生成的二氧化钛粒度相差较大,易在云母表面形成不均匀包覆,影响颜料的珠光效果。钛盐质量分数不同而其它工艺条件相同的实验结果,见表4。由表4可知:钛盐溶液浓度为10%时,产品的珠光光泽较好。

表4 钛盐溶液质量浓度对珠光光泽的影响

钛盐溶液质量浓度/%	5	7	10	15	20
产品珠光光泽	C	B	A	D	E

2.5 加料速度对产品珠光光泽的影响 加料速度过快时,钛盐水解生成正钛酸粒子的速度超过颗粒迁移和沉积到云母薄片表面的速度,体系中将会产生大量游离的正钛酸粒子,产品光泽度差,而且云母薄片表面形成的二氧化钛包膜结构疏松,颜料性能变差;加料速度过慢,反应时间过长,使二氧化钛晶体粒径不均匀,得不到高光泽的产品。加料速度不同而其它工艺条件相同的实验结果,见表5。

表5 钛盐加入速度对珠光光泽的影响

加料速度/(mL/min)	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
产品珠光光泽	D	B	A	C	E

由表5可知:钛盐加入速度为0.2mL/min时,产品的珠光光泽较好。

2.6 搅拌速度对产品的影响 一般来说,晶体的生成速率随搅拌速度的增大而加快。当搅拌速度过低时,水解生成的晶核较少,不能形成均匀致密的包覆层。相反,搅拌速度过高时,形成的结晶中心多,水解出的水合粒子将会迅速增加,云母基质对其不能进行有效的吸附与沉积,从而形成大量游离的Ti(OH)<sub>4</sub>粒子,这些游离的粒子对光形成散射而影响珠光光泽,

使反射率降低。搅拌速度不同而其它工艺条件相同的实验结果,见表6。

表6 搅拌速度对产品珠光光泽的影响

搅拌速度/(r/min)	100	200	300	400	500
产品珠光光泽	E	C	B	A	D

由表6可知,搅拌速度为400 r/min时,产品的珠光光泽较好。

### 3 结论

1. 采用分步加入尿素的均相沉积法制备出的珠光颜料性能好、操作简单、质量稳定,减少了尿素的用量。

2. 以硫酸氧钛为钛源制得的产品颗粒细小均匀,光泽性能好。

### 参考文献:

- [1] 高春华,黄新友. 云母钛珠光颜料的制备及应用[J]. 江苏大学学报, 2002(2):78-82.
- [2] 苑金生. 云母钛珠光颜料的制备方法[J]. 矿产保护和利用,1997(5):42-44.
- [3] 褚金教,陈海云. 珠光颜料的开发动向[J]. 青海科技,1995,2(2):14-19.
- [4] 雍自勤. 云母钛珠光颜料的进展[J]. 涂料技术,1996(3):11-13.
- [5] Tan Junru, Han Yunfang, Hou Wenxiang, et al. The preparation and characteristics of cobalt blue mica coated titania pearlescent pigment[J]. Dyes and Pigments, 2002, 52(3): 215-222.
- [6] Grunwaldt J-D, Göbel U, Baiker A. Preparation and characterization of thin TiO<sub>2</sub>-Films on gold / mica[J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 358: 96-100.
- [7] 张高科,万惠文. 云母珠光颜料研究进展[J]. 建材地质,1997(5):41-44.
- [8] 王显祥,章娟君. 国内外云母珠光颜料研究进展[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2002,27(3):368-371.
- [9] 梁明仁,王廷吉,魏俊峰,等. 云母珠光颜料研制方法介绍[J]. 华东地质学院学报,1995,18(1):64-69.
- [10] 郭萌萌,杜海燕,孙家跃. 表面包覆制备云母系珠光颜料研究现状[J]. 国外建材科技,2004,25(4):86-90.
- [11] 王显祥,章娟君. 国内外云母珠光颜料研究进展[J]. 西南师范大学学报,2002,27(3):368-371.
- [12] 徐扬群. 云母薄片表面TiO<sub>2</sub>沉积过程的研究[J]. 涂料工业,1997,(1):23-24.