



滑石-TiO₂ 复合白色颜料的制备及其在涂料中的应用

敖卫华, 丁 浩, 沈 凯

(中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用水介质中机械力研磨复合方法制备以滑石为包核、表面包覆 TiO₂ 的滑石-TiO₂ 复合白色颜料, 对复合颜料的性能和结构进行表征, 对其在涂料中的应用进行研究。结果表明: 复合颜料的颗粒以滑石表面紧密、牢固包覆 TiO₂ 颗粒为特征, 粒径分布均匀; 复合颜料性能与钛白粉相当, 复合 60% 和 70% TiO₂ 颜料的遮盖力分别达钛白粉的 82% 和 98.9%; 添加滑石-TiO₂ 复合白色颜料 15%~20% 的涂料涂膜对比率分别 ≥ 0.90 和 ≥ 0.93 , 达到国标一等品或优等品指标要求, 且具有良好的抗紫外老化性能。

关键词: 滑石; 二氧化钛; 白色颜料; 涂料

中图分类号: TU599 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548 (2017) 01-0019-04

Preparation of talc-TiO₂ composite white pigment and its application in coating

AO Weihua, DING Hao, SHEN Kai

(School of Materials Science and Technology, China

University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: A kind of composite white pigment was prepared using the talc as cores and coating on the surface by TiO₂ by means of mechano-chemical method. The properties and structure of talc-TiO₂ composite white pigment were characterized, and its application in coating was studied. The results show that TiO₂ particles tightly coats talc particles' surface. The size of composite particles distributes evenly. The composite particles has a similar pigment properties like titanium dioxide. The hiding power rates two composite powders, contenting TiO₂ of 60% and 70%, respectively reach 82% and 98.9% of titanium dioxide. When the amount of pigment is added to 15%~20%, the contrast ratio of these two kinds of composite pigment exceeds the value formulated by the national standard grade index required (≥ 0.90) and quality indexes (≥ 0.93), and composite powders of titanium

dioxide have a considerable ultraviolet absorption capacity.

Keywords: talc; titanium dioxide; white pigment; coating

白色颜料是涂料、塑料等产品中使用量最大的一种颜料, 具有高折射率和可见光散射作用, 可赋予所添加制品不透明性、底色遮盖性和调色能力。此外, 白色颜料在户外使用的制品中添加还要求具备一定的抗紫外老化性能。钛白粉具有白度高、遮盖性强、散射性好、化学稳定性好等特性, 其中金红石型钛白粉还具有强烈的紫外线吸收屏蔽性能^[1-3], 因此钛白粉成为应用领域最广和使用量最大的白色颜料。钛白粉的高价格和钛白产业的巨大污染, 严重制约了钛白粉的应用水平, 因此, 积极开发成本低廉且环保的新型白色颜料具有积极意义。以非金属矿物为基体, 通过在其表面包覆 TiO₂ 制备复合颜料被认为具有良好前景, 受到广泛关注^[4-5]。

滑石, 化学式为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, 是一种层状结构硅酸镁矿物, 密度范围为 $2.7\sim 2.8\text{ g/cm}^3$, 具有良好的滑腻感和片状解理, 耐化学侵蚀, 干润滑性好, 易粉磨, 有较高的白度, 广泛用于涂料、油漆、陶瓷、屋面等材料行业, 展示出良好的性能^[6]。将滑石作为制备与 TiO₂ 复合颜料的基体, 对有效发挥其性能优势, 提高附加值具有积极作用。制备以矿物滑石为包核、TiO₂ 为包膜的复合白色颜料, 可形成与钛白粉相似的颜料性能, 并且成本低廉, 在实际应用中能减少 TiO₂ 用量并降低制品成本, 因此可望成为综合性价比优异的新型白色颜料^[7-11]。本文中对采用液相机械力研磨法制备的滑石-TiO₂ 复合白色颜料进行性能与结构表征, 对其在涂料中的应用进行研究, 并通过与添加金红石型钛白粉所制备涂料的对比, 对其在涂料中应用行为进行评判。

1 实验

1.1 设备与仪器

制备滑石-TiO₂ 复合白色颜料所用设备为实验型湿式搅拌磨, 容积 1 L, 搅拌器为多孔圆盘, 研磨介质为陶瓷微珠。其他仪器名称与规格为 NDJ-79 型旋转黏度计 (上海精密仪器仪表有限公司) ; BB 型线棒涂布器 (规格 100 μm , 石家庄天同科技有限公司) ; C84-

收稿日期 2016-10-28, 修回日期 2016-11-18。

第一作者简介 敖卫华 (1978—), 男, 博士, 工程师, 研究方向为矿物材料加工与利用。E-mail: awh0223@cugb.edu.cn。

通信作者简介 丁浩 (1964—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为矿物复合材料。E-mail: dinghao@cugb.edu.cn。

III 型反射率测定仪 (天津市精科联材料试验机有限公司); S3500N 型扫描电镜 (HITACHI); Q8-UV1 型紫外光加速老化试验机 (广东宏展科技有限公司); SP-60 型色差仪 (美国 Xrite 公司); Cary 5000 型紫外-可见光分光光度计 (美国 Varian 公司)。

1.2 滑石-TiO₂ 复合白色颜料的制备

以滑石和 TiO₂ 粉体为原料, 采用水介质中机械研磨复合方法制备滑石-TiO₂ 复合白色颜料, 包括滑石基体研磨和滑石-TiO₂ 共混研磨 2 个步骤, 具体流程见图 1。

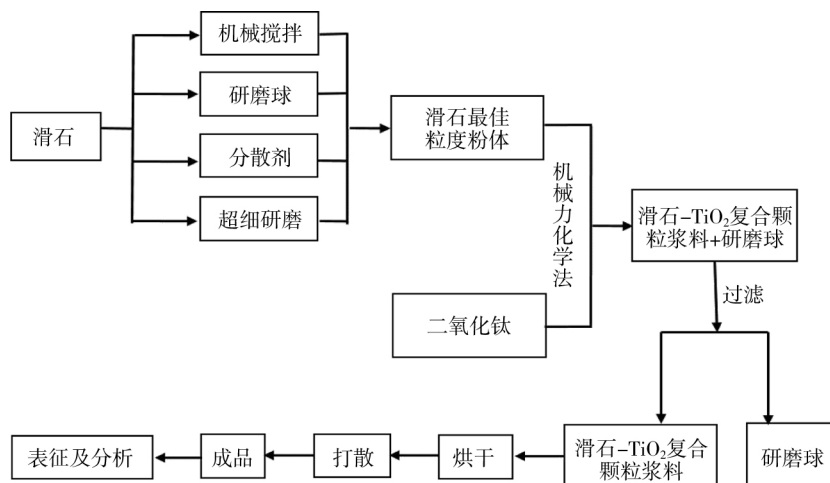


图 1 滑石-TiO₂ 复合粉体制备流程

Fig. 1 Flow chart on preparation of talc-TiO₂ composite particles

所用滑石样品为天然滑石粉碎和干法研磨粉体, 产地为辽宁省丹东市, 纯度为 94.88% (质量分数), 含少量白云石, 白度为 98.01%, 粒径 d_{50} 为 7.37 μm 。所用 TiO₂ 为金红石型钛白粉, 河南佰利联化学股份有限公司产品, 样品粒径 d_{50} 为 0.40 μm , 遮盖力为 10.25 g/m^2 , 每 100 g 吸油质量为 27.88 g, 比表面积为 6.13 m^2/g , 白度为 95%。共制备 2 种滑石-TiO₂ 复合白色颜料, TiO₂ 复合质量比例分别为 60% 和 70%。颜料遮盖力按照行业标准 HG/T 3851—2006 (颜料遮盖力测定法) 测定, 吸油量的测定按照国家标准 GB/T 5211.15—2014 (颜料和体质颜料通用试验方法第 15 部分 吸油量测定) 进行测试^[12-13]。

1.3 外墙涂料的制备

将滑石-TiO₂ 复合白色颜料或金红石型钛白粉 (质量分数分别为 5%、10%、15%、20%) 和其他填料加水搅拌配制成浆体, 再依次加入乳液和其他助剂搅拌制得建筑外墙涂料, 涂料组分配方为: 水 230 g (作为溶剂)、X-405 润湿剂 1 g、731A 分散剂 6 g、C-12 成膜助剂 14 g、CF-754 消泡剂 2 g、CF-254 消泡剂 1 g、增稠剂水适量、AC-261 丙烯酸乳液 270 g、FSN 流平剂 1 g、乙二醇溶剂 15 g、金红石型钛白粉或滑石-TiO₂ 复合白色颜料 (按质量分数添加)、重质碳酸钙 205 g、高岭土 150 g、2020 流平剂 5 g, 全部共计 1 000 g。

2 结果与讨论

2.1 滑石-TiO₂ 复合白色颜料性能

表 1 为所制得的 2 种滑石-TiO₂ 复合白色颜料

的性能指标及与钛白粉和滑石的对比, 从表中看出, TiO₂ 复合比例 70% 和 66% 复合颜料遮盖力分别为 10.45、12.50 g/m^2 , 与金红石型钛白粉的遮盖力 (10.25 g/m^2) 相当, 分别达到钛白粉遮盖能力的 98.09% 和 82.00%。滑石-TiO₂ 复合白色颜料的吸油量和白度也与钛白粉相近, 说明 2 种复合粉体的遮盖力性能分别超过和接近纯金红石型钛白粉的遮盖性能, 且吸油量相当, 说明滑石-TiO₂ 复合白色颜料已具有良好与钛白粉相当的颜料性能, 可望能在涂料等制品中代替钛白粉添加使用。

2.2 滑石-TiO₂ 复合白色颜料的显微形貌

图 2 为滑石与滑石-TiO₂ 复合白色颜料的 SEM 图像。其中, 图 2a 显示了滑石原料颗粒的形貌, 滑石的片层状结构形态清晰, 颗粒表层光滑, 边缘棱角分明, 颗粒大小较均匀, 滑石片层之间呈贴合状团聚。图 2b 显示了 TiO₂ 颗粒包覆在滑石上的颗粒的形态 (实验室所制备产品), TiO₂ 颗粒均匀、牢固地包覆在滑石颗粒表面, 与滑石原料光滑的层状表面有显著的不同, 复合颗粒之间有较大孔隙, 分散性良好。由于 TiO₂ 包覆程度是影响复合颗粒颜料性能的重要因素, 所以认为滑石-TiO₂ 复合颜料应具有与钛白粉相当的颜料特性, 这与表 1 所反映的颜料性能一致。

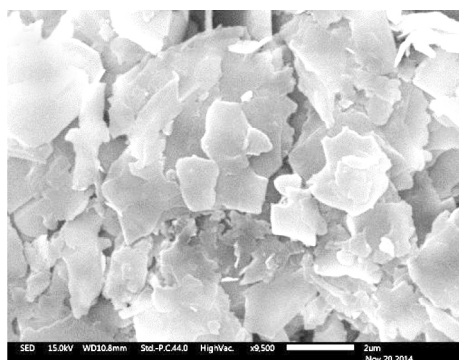
2.3 涂料涂膜对比率

将分别添加滑石-TiO₂ 复合白色颜料 (TiO₂ 比例 70% 和 60%) 和金红石型钛白粉制备的 3 种涂料在黑白卡片纸上涂刷得到厚度 100 μm 的涂膜, 用 C84-III

表 1 滑石-TiO₂ 复合白色颜料性能指标及其对比

Tab. 1 Pigment quality of different raw materials and composite particles

样品名称	TiO ₂ 质量比/%	遮盖力/(g·m ⁻²)	每 100g 吸油质量/g	白度/%	与钛白遮盖力对应比例
滑石-TiO ₂ 复合白色颜料 1	70	10.45	25.64	97.49	98.09%
滑石-TiO ₂ 复合白色颜料 2	60	12.50	21.79	97.78	82.00%
金红石型钛白粉	98.24	10.25	21.16	96.07	100%
滑石	0	—	—	98.01	—



a 滑石

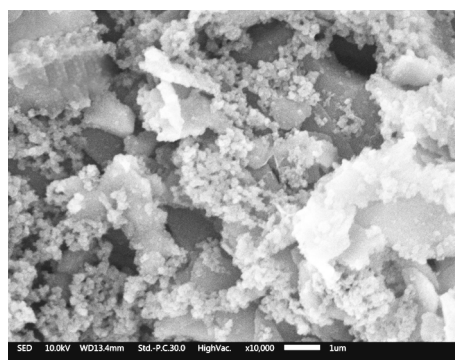
b 滑石-TiO₂ 复合颜料

图 2 复合白色颜料扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of composite white pigment

型反射率测定涂膜在黑色和白色区域的反射率,并计算出对比率,如图 3 所示。

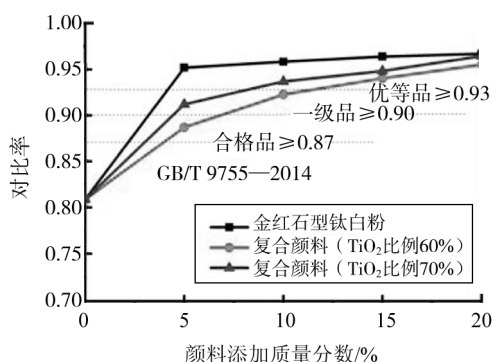


图 3 涂料对比率随颜料添加质量分数的变化

Fig. 3 Change of coating contrast ratio with amount of pigment

从图中看出,添加滑石-TiO₂ 复合白色颜料的涂料对比率随添加量的增加持续增大,其中 TiO₂ 比例 60% 复合颜料添加量 5% 时,涂料对比率达到国标 GB/T 9755—2014 对面漆的合格品指标要求 (≥ 0.87)^[14],添加量 10% 达到一级品要求 (≥ 0.90),添加量 15% 达到优等品要求 (≥ 0.93),说明滑石-TiO₂ 复合白色颜料在涂料中发挥了较强的遮盖性能。与之相比,添加 TiO₂ 比例 70% 复合颜料 5%,涂料对比率达到一级品要求,添加量 10% 即达到优等品要求。显然,在颜料添加量小于 15% 时,使用滑石-TiO₂ 复合白色

颜料的涂料的对比率比使用金红石型钛白涂料稍小,但达到标准的等级,添加量 20% 时,对比率一致,所以认为滑石-TiO₂ 复合白色颜料与金红石型钛白粉在涂料中的应用性能相当。

2.4 涂料抗紫外老化性能

图 4 为分别添加滑石-TiO₂ 复合白色颜料 (TiO₂ 比例 70% 和 66%) 和金红石型钛白粉涂料涂膜经紫外线照射后与未照射涂膜的色差值 (ΔE^*_{ab}) 变化,通过对 ΔE^*_{ab} 的分析对比,可评判涂膜的抗紫外老化性能,进而反映所添加颜料的性能^[15]。

从图 4 看出,随紫外线照射时间增加,添加滑石-TiO₂ 复合颜料所制备涂料的涂膜 ΔE^*_{ab} 值呈逐渐增加的趋势,其中照射时间在 100~400 h 范围增加幅度较小,照射时间超过 400 h 增幅变大,说明紫外线长期照射对涂膜有一定降解作用。对比看出,在紫外线照射 500 h 的有效范围内,仅有使用 TiO₂ 复合比例 70% 复合颜料 (添加量 15%) 的涂料 ΔE^*_{ab} 大于相同添加量的金红石型钛白粉涂料,其余条件制备的涂料,包括添加 5%、10% 和 25% TiO₂ 比例 70% 复合颜料、添加量 5%、10%、15% 和 25% TiO₂ 比例 60% 复合颜料的涂料,其 ΔE^*_{ab} 均小于添加金红石型钛白粉的 ΔE^*_{ab} 。这说明其色差值绝大部分情况下都小于添加金红石颜料的涂膜的色差值,即紫外抗老化性能优于添加金红石的涂料。并且,在紫外光照射时长为 600 h 以内,复合颜料所制备涂料涂膜的色差值 ΔE^*_{ab} 均小于 1.8,完全满足涂料应用的要求。上述结果表明,滑石-TiO₂ 复合

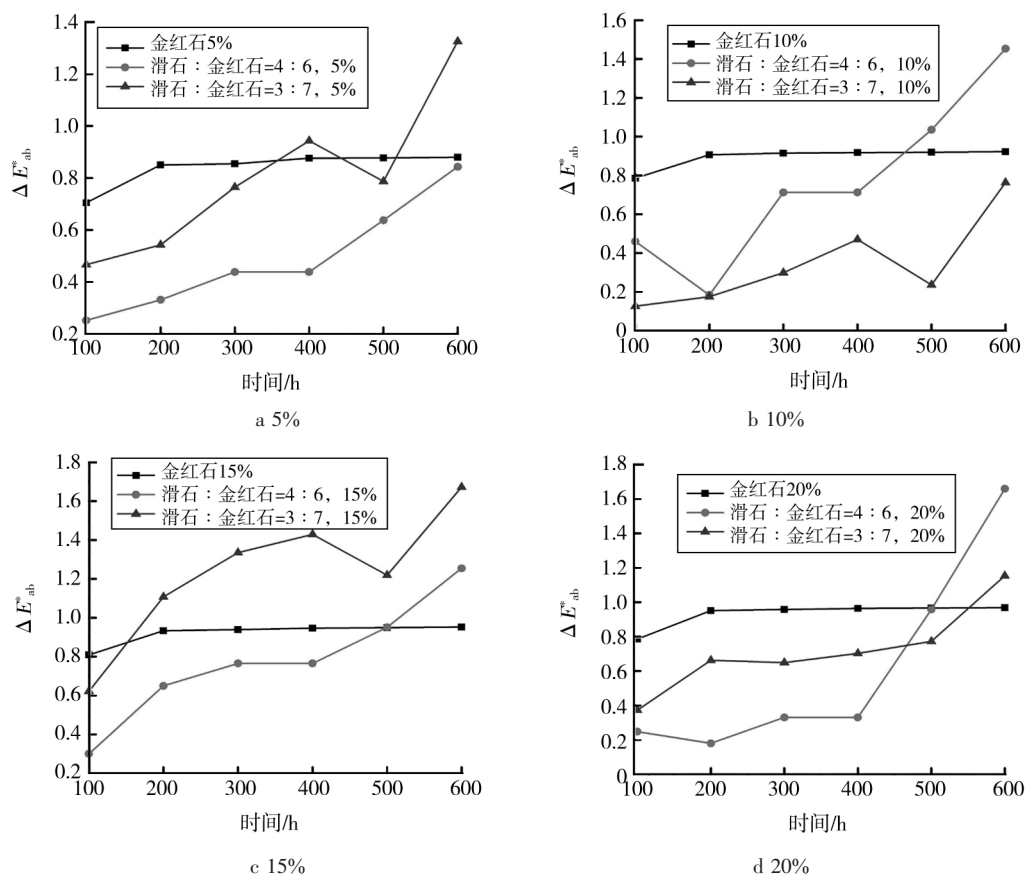


图 4 不同添加质量分数的颜料涂膜随紫外光照时间的色差变化

Fig. 4 Difference of three pigments' color with UV irradiation time's change

颜料抗紫外老化性能优于钛白粉。

3 结论

采用机械力研磨方法制备的滑石-TiO₂ 复合白色颜料具有和钛白粉相当的颜料性能,复合 TiO₂ 60%和 70%颜料的遮盖力分别为 12.50、10.45 g/m²,分别达到钛白粉的 82%和 98.09%,吸油量和白度与钛白粉接近。滑石-TiO₂ 复合白色颜料的颗粒以滑石表面紧密、牢固包覆 TiO₂ 颗粒为特征,且径分布均匀。

添加滑石-TiO₂ 复合白色颜料的涂料涂膜对比率与添加金红石型钛白粉涂料接近或相当,其添加量在 10%~20%范围可达到国标 (GB/T 9755—2014) 一级品或优等品要求,大部分涂膜经紫外线照射后与照射前的色差小于添加钛白粉涂料。滑石-TiO₂ 复合白色颜料其抗紫外老化性能优于金红石型钛白粉,可在涂料中代替钛白粉加以应用。

参考文献 (References) :

- [1] 姜英涛. 涂料基础[M]. 北京:化学工业出版社, 1997.
- [2] 邓捷, 吴立峰. 钛白粉应用手册[M]. 修订版. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [3] 丁浩, 邓雁希, 杜高翔. 建筑装饰材料及其环境影响[M]. 北京:化学工业出版社, 2014.
- [4] 丁浩, 刘玉芹, 周红. 中国钛白粉生产环境效应及可持续发展[J]. 地

学前缘, 2014, 21 (3) :294-301.

- [5] 丁浩, 邓雁希. TB/TiO₂ 复合白色颜料的微观形态与组成特征研究[J]. 材料工程, 2006 (增刊 1) : 186-188.
- [6] 卢烁十. 滑石的晶体化学研究及其在有色金属硫化矿选矿中的浮选现状和实践[J]. 矿冶, 2010, 19 (3) :8-11.
- [7] 刘伯元. 中国非金属矿开发与应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003.
- [8] 丁浩, 林海, 邓雁希, 等. 矿物-TiO₂ 微纳米颗粒复合与功能化[M]. 北京:清华大学出版社, 2016.
- [9] WU W, LU S C. Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting[J]. Powder Technology, 2003, 137: 41-48.
- [10] AR-WAKEEL M R. Effect of mechanical treatment on the mineralogical constituents of abu-tartour phosphate ore, Egypt [J]. Int J Miner Process, 2005, 75:1015-112.
- [11] 丁浩, 邓雁希, 杜高翔. 表面 TiO₂ 包膜对制备 CaCO₃/TiO₂ 复合材料颜料性能的影响[J]. 功能材料, 2007, 38 (增刊) : 2495-2498.
- [12] 中华人民共和国国家发展和改革委员会, 中华人民共和国化工行业标准. 颜料遮盖力测定法:HG/T 3851—2006[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 颜料和体质颜料通用试验方法 第 15 部分: 吸油量的测定:GB/T 5211.15—2014[S]. 北京:中国标准出版社, 2014.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 白色和浅色漆对比率的测定:GB/T 23981—2009[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 合成树脂乳液外墙涂料:GB/T 9755—2014[S]. 北京:中国标准出版社, 2014.