



煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的制备及表征

王柏昆, 丁 浩

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要:以煅烧高岭土和 TiO₂ 为原料,采用机械力化学法制备煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料。以遮盖力和吸油量为指标,优化煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的制备工艺,并表征其颜料性能。结果表明:复合过程中共混研磨时间、球料质量比和搅拌磨转速对复合材料的颜料性能影响显著。制备的煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料遮盖力为纯钛白粉的 88.4%,白度也与其接近,且吸油量适中。该材料用于内墙涂料显示出较好的颜料性能,能以一定比例替代钛白粉使用。

关键词:煅烧高岭土;二氧化钛;复合材料;颜料性能

中图分类号:TB332 **文献标志码:**A

文章编号:1008-5548(2010)02-0022-05

Preparation and Characterization of Calcined Kaolin-TiO₂ Composites

Wang Baikun, Ding Hao

(School of Materials Science and Technology, China University of
Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The calcined kaolin-TiO₂ composites (CKTC) was prepared through mechano-chemical method with TiO₂ and calcined kaolin as raw materials. The preparing process was optimized according to the hiding power and oil adsorption, and its pigment properties were characterized as well. The results showed that the co-grinding time of calcined kaolin and TiO₂, mass ratio of grinding media to powder and stirrer rotating speed had significant influences on pigment properties of CKTC. The hiding power of CKTC was 88.4% of titanium dioxide, the oil adsorption approximated to TiO₂, and the whiteness was also appropriate. The effect when CKTC used in indoor paint was well and it could displace titanium oxide with a certain proportion.

Key words: calcined kaolin; titanium dioxide; composites; pigment property

以非金属矿物为基体制备成本低廉、能部分或全部取代钛白粉加以应用的钛白代用品,是缓解钛白粉

生产消耗大量能源和资源,并排放大量废弃物污染环境等问题的有效途径^[1-3]。机械力化学包覆改性工艺将 TiO₂ 细颗粒在粗颗粒基体表面覆盖和镶嵌制备出二氧化钛包膜复合材料,具有生产效率高、流程简单、节约原料和能源、无环境污染和复合材料性能优异等特点而备受青睐^[4]。国内外学者开发了以云母^[5]、滑石^[6]、石英^[7-8]、碳酸钙^[9]和水镁石^[10]等为基体的二氧化钛包膜复合颜料。

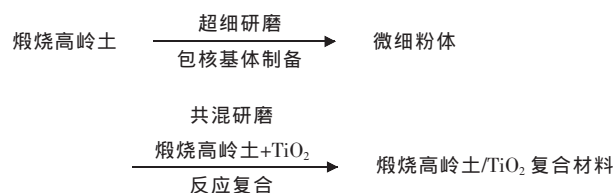
我国的高岭土资源丰富,经高温脱碳焙烧形成的煅烧高岭土白度高,致色杂质少,具有较高的折光指数和良好的耐酸碱性能,可以作为钛白代用品的基体材料。本文中采用机械力化学法,通过优化煅烧高岭土和 TiO₂ 反应体系的工艺参数,制备出了颜料性能优良的煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料。

1 实验

1.1 煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的制备

煅烧高岭土为山西榆次琚丰高岭土有限公司产品,粒度测试:中位径 $d_{50}=0.82\ \mu\text{m}$, $d_{90}=3.53\ \mu\text{m}$,小于 $2\ \mu\text{m}$ 累积质量分数为 80.02%。遮盖力大于 $116\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$,每 100 g 煅烧高岭土吸油量为 34.6 g,白度 93.6%;TiO₂ 为河南佰利联化学股份有限公司产锐钛矿型钛白粉,中位径 $d_{50}=0.39\ \mu\text{m}$, $d_{90}=0.59\ \mu\text{m}$,每 100 g 粉吸油量为 21.2 g,遮盖力 $15.14\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$,白度 95.8%;聚丙烯酸钠,上海钦丰工贸有限公司产。

采用机械力化学法,通过煅烧高岭土表面包覆 TiO₂ 制备煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的流程为:



研磨和制备复合材料用设备为实验室型湿式搅拌磨,容积 2 L,研磨介质为按一定比例配成不同直径的陶瓷微珠。

1.2 煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的性能表征

煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的性能通过测试遮盖

收稿日期:2009-11-27。

基金项目:国家科技支撑计划项目,编号:2008BAE60B06;北京市科技主题计划支持项目,编号:2080003032208015

第一作者简介:王柏昆(1986-),男,硕士研究生,研究方向为矿物材料和环境功能材料。E-mail:wangbaikun86@126.com。

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

力、吸油量、白度和对比率进行综合评价。遮盖力和吸油量分别按国标 GB1979—79 和 GB1712—79 方法测定;其中,遮盖力数值越小,说明颜料涂覆成均匀的涂膜后使涂覆表面的底色不再显现的能力越强,遮盖效果越好。吸油量指单位质量粉体颜料在规定条件下所吸收的精制亚麻油量。白度和对比率分别用 SBDY-1 型数显白度仪和 C84-III 反射率测试仪测定。

2 结果与讨论

分别通过单因素试验和正交试验对煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料制备工艺因素条件进行了优化。

2.1 料浆浓度

煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料制备过程中煅烧高岭土和 TiO₂ 复合时料浆浓度的影响示于图 1。可以看出,料浆质量分数从 30%增大到 35%,该复合材料的遮盖力保持不变,其后浓度再增大,遮盖力数值小幅增加,表明遮盖能力逐渐减弱。材料的吸油量随料浆浓度的增大而不断增加。显然,这是料浆浓度增加导致流动性降低及煅烧高岭土和 TiO₂ 之间机械作用减弱的结果。综合遮盖力和吸油量的变化,料浆质量分数选取 35%为宜。

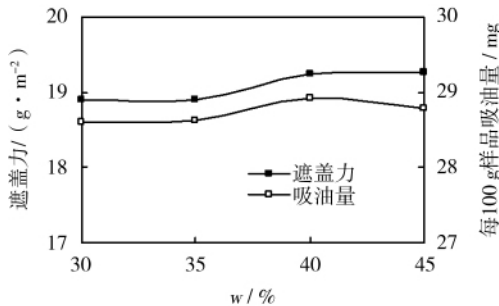


图 1 料浆浓度对煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能的影响

Fig.1 Effect of slurry concentrations on the properties of CKTC

2.2 分散剂用量

在煅烧高岭土和 TiO₂ 复合过程中,分散剂的加入将影响煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的性能。以聚丙烯酸钠为分散剂,其不同加入量对材料的遮盖力和吸油量的影响如图 2 所示。由图可知,随着分散剂用量的增加,材料的遮盖力数值先升高后降低,吸油量则先降低后升高,且变化趋势最大。分散剂用量为 0,即不加分散剂的指标优于加入分散剂指标。分散剂的影响是其调节浆体流变性和颗粒间作用的综合体现,分散剂的加入虽对 TiO₂ 和煅烧高岭土的分散有利,但其形成的静电斥力和空间位阻作用会降低料浆黏度,防止同质颗粒团聚,也在一定程度上不利于异质颗粒相互接近,故分散性用量过高使锐钛矿型钛白颗粒对煅烧高岭土颗粒的包覆困难。综合考虑,以不加分散剂为宜。

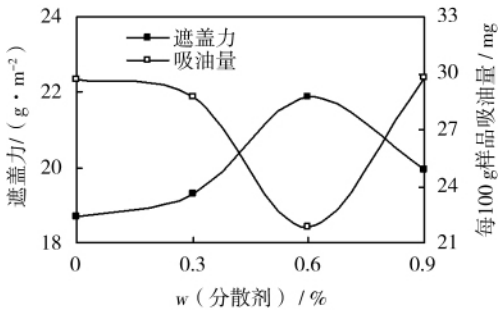


图 2 分散剂用量对煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能的影响

Fig.2 Effect of dispersant dosages on the properties of CKTC

2.3 TiO₂ 比例

由复合不同比例 TiO₂ 制备的煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的遮盖力和吸油量指标如图 3 所示。由图可知,增加 TiO₂ 比例可导致制备的复合材料具有较好的遮盖效果,TiO₂ 比例在 50%处,复合材料的性能最佳。但是出于经济利益考虑并非如此,经过计算可知钛白 TiO₂ 用量由 40%增加到 50%仅使复合材料的遮盖力增加 4.3%,故综合考虑 TiO₂ 比例的最优值为 40%。

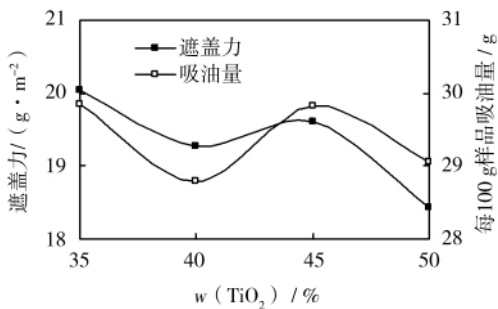


图 3 TiO₂ 比例对煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能的影响

Fig.3 Effect of TiO₂ with different proportions on the properties of CKTC

2.4 复合过程机械力强度及煅烧高岭土湿磨时间的影响

将湿法超细研磨阶段的 3 个因素——球料质量比、搅拌磨转速、煅烧高岭土和 TiO₂ 共混研磨时间以及影响复合材料性能的煅烧高岭土湿磨时间进行了 L₁₆(4⁴) 四因素四水平的正交试验^[11],实验以材料的遮盖力和吸油量为评价指标。正交试验设计和结果处理见表 1。

实验固定条件:TiO₂ 分散 30 min,比例 40%,料浆质量分数为 35%;煅烧高岭土湿磨 1.5 h,球料质量比 4:1,料浆质量分数 35%。

在正交试验的数据处理中, $k(1,i,j)$ 表示以遮盖力为评价指标时,第 j 列因素在 i 水平的试验结果的平均值; $k(2,i,j)$ 表示以吸油量为评价指标时,第 j 列因素在 i 水平的试验结果的平均值。对比各水平的平均值,可对不同因素的水平,即试验条件进行优化,平均值大者为优。极差作为各因素四水平对应的评价

指标的平均值间的最大差值,从数量上直接反应因素对试验指标影响的显著性。不同因素在各水平下的极差值越大,说明该因素对复合材料性能指标的影响程度越大。实际上,在吸油量值不太大的情况下,遮盖力

数值对于煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的性能更具参考意义,故以遮盖力为指标优化工艺参数。

从表 1 的数据分析可知,煅烧高岭土和 TiO₂ 共混研磨时间的极差值最大,其次是球料质量比,搅拌磨

表 1 煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料制备正交试验设计和结果

Tab.1 Design and result of the orthogonal experiment of preparing CKTC

因素 编号	煅烧高岭土 湿磨时间/min	球料质量比 $m_b:m_s$	搅拌磨转速 $/(r \cdot min^{-1})$	共混研磨 时间/min	空列	遮盖力 $/(g \cdot m^{-2})$	每 100 g 样品 吸油量/g
1	1(30)	2(4.5:1)	3(1 200)	2(30)	3	21.51	30.70
2	3(90)	4(6:1)	1(800)	2(30)	2	21.25	30.76
3	2(60)	4(6:1)	3(1 200)	3(45)	4	21.11	32.10
4	4(120)	2(4.5:1)	1(800)	3(45)	1	20.02	31.36
5	1(30)	3(5:1)	1(800)	4(60)	4	20.87	28.96
6	3(90)	1(4:1)	3(1 200)	4(60)	1	20.62	30.00
7	2(60)	1(4:1)	1(800)	1(15)	3	18.57	28.70
8	4(120)	3(5:1)	3(1 200)	1(15)	2	19.88	28.60
9	1(30)	1(4:1)	4(1 400)	3(45)	2	20.75	26.60
10	3(90)	3(5:1)	2(1 000)	3(45)	3	21.35	30.30
11	2(60)	3(5:1)	4(1 400)	2(30)	1	21.68	30.60
12	4(120)	1(4:1)	2(1 000)	2(30)	4	20.57	29.60
13	1(30)	4(6:1)	2(1 000)	1(15)	1	19.24	29.50
14	3(90)	2(4.5:1)	4(1 400)	1(15)	4	18.18	29.70
15	2(60)	2(4.5:1)	2(1 000)	4(60)	2	17.28	28.95
16	4(120)	4(6:1)	4(1 400)	4(60)	3	17.14	31.10
$k(1,1,j)$	20.59	20.13	20.18	18.97	20.39	$j=1,2,3,4$	
$k(1,2,j)$	19.66	19.25	19.61	21.25	19.79		
$k(1,3,j)$	20.35	20.95	20.78	20.81	19.64		
$k(1,4,j)$	19.40	19.69	19.44	18.93	20.18		
极差 R_1	1.19	1.70	1.34	2.32	0.75		
$k(2,1,j)$	28.94	28.73	29.95	29.13	30.37		
$k(2,2,j)$	30.09	30.18	29.59	30.42	28.73		
$k(2,3,j)$	30.19	29.62	30.35	30.09	30.20		
$k(2,4,j)$	30.17	30.87	29.50	29.75	30.09		
极差 R_2	1.25	2.14	0.85	1.29	1.64		
优化条件	60 min	4.5:1	1 400 r·min ⁻¹	15 min			

转速,煅烧高岭土湿磨时间的极差值最小。故各因素的影响显著顺序为:共混研磨时间>球料质量比>搅拌磨转速>煅烧高岭土湿磨时间。

通过正交实验,还可对上述因素的单一影响进行评价,结果分别如图 4—7 所示。

图 4 是煅烧高岭土湿磨时间与煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能关系曲线。从中发现,随着煅烧高岭土湿磨时间的延长,材料的遮盖力数值呈现先减小后增大,而后又有一定幅度减小的趋势,但变化范围不大,吸油量值则有小幅度提高。显然煅烧高岭土湿磨程度及导致的粒度特性对煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的颜料性能具有一定影响,根据结果,选择煅烧高岭土湿磨时间为 60 min。

球料质量比与煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能关

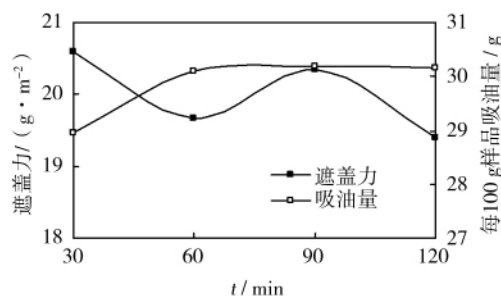


图 4 煅烧高岭土湿磨时间与煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能关系曲线

Fig.4 Effect of grinding times of calcined kaolin on the properties of CKTC

系曲线如图 5 所示。由图可知,随球料质量比值的增加,遮盖力值先减小后增加,而后又减小;吸油量则与遮盖力变化趋势相反。球料质量比对材料性能的影响

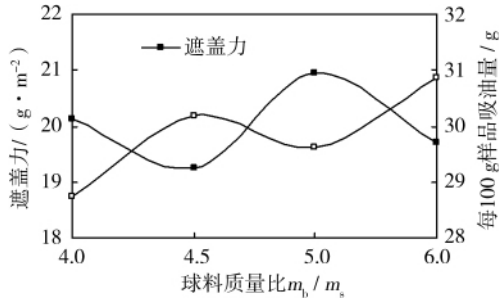


图 5 球料比与煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能关系曲线

Fig.5 Effect of mass ratios of grinding media to powders on the properties of CKTC

应是其导致体系具有反应活性有利于煅烧高岭土与 TiO₂ 之间复合及过高球料质量比能破坏包覆层效果的体现。合适的球料质量比为 4.5 : 1。

图 6 是搅拌磨转速与煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能关系曲线。随搅拌磨转速增加,遮盖力值先减小后增加,而后再降低,吸油量变化趋势与之相同。搅拌磨对材料性能的影响也是其导致体系反应活性增强有利于煅烧高岭土与 TiO₂ 之间复合及过高转速可破坏包覆层效果的体现。最佳搅拌磨转速为 1 400 r/min。

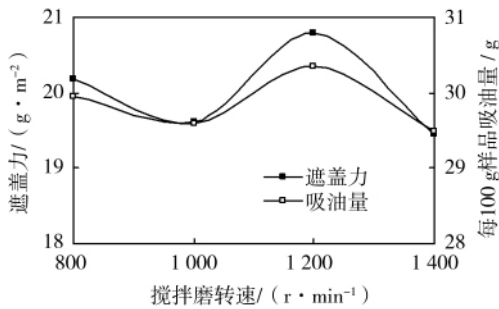


图 6 搅拌磨转速与煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能关系曲线

Fig.6 Effect of stirrer rotating speeds on the properties of CKTC

图 7 是共混研磨时间与煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能关系曲线。随共混研磨时间的增加,材料的遮盖力值先增加后降低,吸油量变化趋势与之相同。机械外力对反应体系输入的能量使煅烧高岭土和 TiO₂ 活性升高,发生复合。当共混研磨时间延长,煅烧高岭土大的层状结构团聚与粉碎的平衡状态在持续的机械力作用下受破坏,使复合颗粒遮盖力变差。继续共

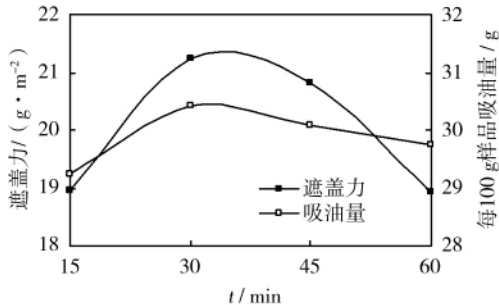


图 7 共混研磨时间与煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能关系曲线

Fig.7 Effect of co-grinding times on the properties of CKTC

混研磨,颗粒不再细化,而颗粒的反应活性不断提高, TiO₂ 对煅烧高岭土的包覆更完全,煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料更多的表现 TiO₂ 的性质,低遮盖力值和吸油量。复合时间越长,消耗能源越多,故最佳共混研磨时间为 15 min。

2.5 煅烧高岭土复合粒度的优化

在煅烧高岭土湿磨条件都固定的情况下,煅烧高岭土湿磨时间对复合材料性能的影响可归结为煅烧高岭土复合时的粒度对复合材料性能的影响。

在 TiO₂ 比例 40%,料浆浓度 35%,分散剂用量为 0,转速 1 400 r/min,提高球料质量比为 5 : 1 的条件下,探索湿磨时间对煅烧高岭土粒度的影响。分别以煅烧高岭土湿磨时间和粒度 d_{50} 为横、纵坐标作图,并将曲线拟合,如图 8 所示。从拟合曲线上读取 d_{50} = 0.82、0.81、0.80、0.78、0.76、0.74 μm 处的湿磨时间分别为 15、45、75、105、135、165 min。

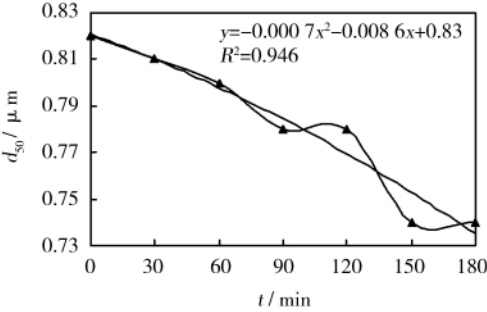


图 8 煅烧高岭土粒度随研磨时间的关系图

Fig.8 Relationship of the particle size of calcined kaolin with grinding time

进行煅烧高岭土复合粒度对复合材料性能的影响实验:将煅烧高岭土粒度 d_{50} 作为变量(通过湿磨时间控制),煅烧高岭土湿磨阶段的球料质量比和搅拌磨转速分别为 5 : 1 和 1 400 r/min,其它因素均取单因素和正交试验的优化值。煅烧高岭土湿磨时间为 15、45、75、105、135、165 min 后,在优化工艺条件下制备的材料遮盖力分别为 18.28、17.12、18.64、17.40、18.18、18.92 g/m²。煅烧高岭土湿磨 45 min 条件下获得的材料的遮盖力最佳,相应的每 100 g 样品吸油量和白度分别为 28.80 g 和 95.7%。

3 煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的颜料特性评价

将煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料(优化条件下制备, TiO₂ 的质量分数为 40%)、纯锐钛矿型钛白和分别采用干法和湿法进行简单混合制得的 TiO₂-煅烧高岭土混合物进行遮盖力等性能的测试,结果见表 2。表中数据表明,样品的遮盖力数值为 17.12 g/m²,遮盖能力达到锐钛矿型钛白(遮盖力 15.14 g/m²)的 88.4%,两者吸油量和白度相当,说明样品已具有与

表 2 煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的颜料性能及其对比

Tab.2 Pigment properties of CKTC and related comparison

颜料性能	遮盖力/(g·m ⁻²)	每 100 g 样品吸油量/g	白度/%
煅烧高岭土-TiO ₂ 复合材料(<i>w</i> (TiO ₂)=40%)	17.12	28.80	95.7
TiO ₂ -煅烧高岭土干法混合产物	25.32	29.35	95.1
TiO ₂ -煅烧高岭土湿法混合产物	18.05	30.12	95.2
纯锐钛矿型钛白	15.14	21.20	95.8

钛白粉相类似的颜料性能。从表 2 还可看出,样品的遮盖力数值小于 TiO₂-煅烧高岭土湿法混合物,远大于干法混合物,这说明机械力化学方法取得了良好的效果。

按国标 GB/T9756—2001《合成树脂乳液内墙涂料》对制备的煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的颜料特性进行表征,并与 A-08(CaCO₃ 的质量分数为 50%的 CaCO₃-TiO₂ 复合材料)及纯锐钛矿型钛白对比,如图 9。由图可知,不论是对于 A-08、纯锐钛矿型钛白还是煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料,随着它们在涂料中添加量的升高,涂料的对比率均明显上升。对比率的高低是遮盖力的直接反映。纯钛白的对比率效果最佳,A-08 和煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料对比率相当,稍低于纯钛白。在涂料应用上,煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的添加量为 15%时能达到国家标准要求。

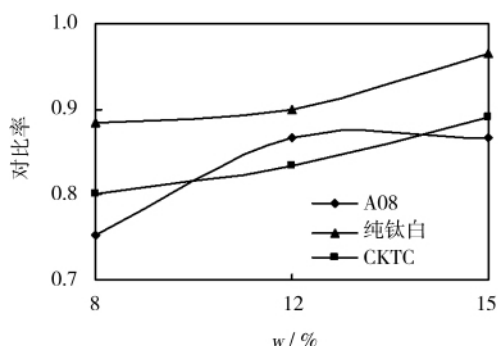


图 9 粉体材料添加量对涂料性能的影响

Fig.9 Effect of powders with different additive amounts on the performance of the pigment

4 结论

以机械力化学方法制备了煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料。优化工艺参数为:料浆质量分数为 30%,TiO₂ 复合质量分数 40%,TiO₂ 分散 30 min。煅烧高岭土湿磨 45 min,搅拌磨转速 1 400 r/min,球料质量比 5:1。反应复合阶段搅拌磨转速 1 400 r/min,球料质量比 4.5:1,反应复合 15 min。各因素对煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料性能影响的显著性顺序为:TiO₂ 和煅烧高岭土共混研磨时间>球料比>搅拌磨转速>煅烧高岭土湿磨时间。

优化条件下制备的煅烧高岭土-TiO₂ 复合材料的遮盖力、每 100 g 样品吸油量分别为 17.12 g/m² 和 28.80 g,白度为 95.7%,已具有与钛白粉相类的颜料性能,显著优于煅烧高岭土-TiO₂ 混合产物,说明机械力化学法取得了良好的效果。

参考文献(References):

- [1] 崔小明. 钛白粉生产消费及市场需求分析[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001, 4(1):39-42
- [2] 唐振宁. 我国钛白粉工业的回顾与现状[J]. 中国涂料, 2001(6): 23-24
- [3] 丁浩, 邓雁希, 刘艳改. 以非金属矿物为基体制备钛白代用品材料的研究现状与趋势[J]. 中国矿业, 2006, 15(3):21-24
- [4] WU W, LU S C. Mechano-chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting[J]. Powder Technol, 2003, 137:41-48
- [5] POURMAND M, TAGHAVINIA N. TiO₂ nanostructured films on mica using liquid phase deposition[J]. J Mater Chem Phys, 2008, 107: 449-445
- [6] 施晓旦, 王彦华. 二氧化钛复合材料及其制备方法和应用:中国, 1811058A[P]. 2008-01-30
- [7] 付剑侠, 刘晓华, 周守发, 等. 用钛白包覆粉石英制备复合粉体[J]. 中国粉体技术, 2008, 14(增刊):205-207
- [8] 海霞, 余志伟. 石英表面覆钛研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(4):6-9
- [9] DING H, LU S C, DENG Y X. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties[J]. J Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17:1 100-1 104
- [10] 丁浩, 杜高翔, 李渊. 具有阻燃性和颜料性的氢氧化镁/TiO₂ 复合材料:中国, 101418139A [P]. 2009-04-29
- [11] 刘文卿. 实验设计[M]. 北京:清华大学出版社, 2005

勘 误 启 示

由于我们工作疏忽,将本刊 2010 年第一期第 76-79 页的《东亚地区硝酸盐湿沉降的数值模拟》(作者:朱凌云,张美根,高丽洁,安伟,胡良温)一文的文章错排成《东亚地区硝酸盐湿沉降的数据模拟》,给作者带来诸多不便,特此更正,并向作者致以诚挚歉意!

《中国粉体技术》编辑部
2010 年 4 月