



煅烧硅藻土消光剂对涂层表面光散射的影响

杜玉成¹, 史树丽¹, 丁杰¹, 郭振广², 刘勇²

(1. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100214; 2. 北京大地远通集团有限公司, 北京 100102)

摘要:采用煅烧硅藻土经精细分级和粒度级配, 制备出用于苯丙乳液、纯丙乳液涂料体系的消光助剂, 采用扫描电镜、X 射线衍射、激光粒度分析、光泽度测定等方法对样品及涂层进行了表征及分析测试。结果表明: 当煅烧硅藻土的粒度 d_{10} 、 d_{25} 、 d_{50} 、 d_{75} 、 d_{90} 分别为 2.54、5.04、9.74、18.80、31.66 μm , 且粒度呈正态分布时, 60°、85°的光泽度接近, 消光率分别可达 51%、65%。

关键词:硅藻土; 粒度分布; 光散射

中图分类号 TQ314.264 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2010)02-0031-04

Research on Light Scattering Effect of Calcined Diatomite Matting Agent in Coating Surface

Du Yucheng¹, Shi Shuli¹, Ding Jie¹,
Guo Zhengguang², Liu Yong²

(1. Key Lab of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100214; 2. Beijing Dadi Yuanotong Group Co. Ltd., Beijing 100102, China)

Abstract: The calcined diatomite matting agent was firstly prepared by classifying and fitting together by an appropriate proportion. This matting agent was applied in styrene-acrylic emulsion and acrylic emulsion. The production and coating were characterized by means of SEM, XRD, SL, Gloss Meter, etc. The results showed that when the corresponding particle size of power granularity d_{10} , d_{25} , d_{50} , d_{75} , d_{90} were 2.54, 5.04, 9.74, 18.80, 31.66 μm , the particle size was normal distribution. When the angles of incidence were 60° and 85°, the glossiness of the coating was adjacent. The extinction efficiency reached 51% and 65%, respectively.

Key words: diatomite; granularity distributing; light scattering

光泽是物体表面对光的反射特性, 当光线投射到涂层表面时, 将对光产生吸收、散射、反射、折射等作用, 光的折射部分将透过涂膜再反射出来。因此在涂层表面光的反射和光的折射将产生表面光泽; 光的吸收部分没有光泽; 光的散射部分将降低光泽。其中涂

膜对光的吸收主要取决于涂层的基料 (树脂或乳液) 性质, 当涂料配比基本确定以后, 制备表面光泽可控的涂层 (即高光涂料、反光涂料或亚光涂料), 主要是通过调节涂层表面对光散的射作用大小来实现, 而涂层对光的散射作用主要取决于可有效产生涂层表面微观粗糙度的消光助剂性质。二氧化硅具有良好的化学稳定性、耐磨性及接近树脂 (或乳液) 的折射率, 目前的涂料体系大多采用二氧化硅类消光助剂, 且以超细气相二氧化硅 (气相白炭黑) 为主, 个别产品进行了表面改性处理。因对气相白炭黑的粒度要求较为严格 (8~10 μm), 导致其价格非常高。气相二氧化硅消光助剂, 因容重太小可直接导致其在涂料体系中悬浮性 (储存稳定性) 较差, 由于气相二氧化硅增稠作用大, 对涂料体系有影响。

以高纯非晶态二氧化硅为原料制备的硅藻土煅烧产品, 不仅具备了气相二氧化硅良好的化学稳定性、耐磨性及接近树脂 (或乳液) 的折射率等特点, 同时由于该产品的容重与水性涂料体系接近, 改善了消光剂的分散性和悬浮稳定性, 并且因吸油率低可改善涂料的施工性能。而作为消光剂的煅烧硅藻土, 其自身的孔隙率、粒径、粒度分布及颗粒形貌对光的散射起着重要作用。本文中采用不同的粉碎及分级方式, 研究了煅烧硅藻土粒度组成及颗粒形貌对涂层表面消光性能的影响, 制备出满足苯丙乳液和纯丙乳液涂料体系性能要求的消光助剂。

1 实验部分

1.1 材料、设备及试验工艺

硅藻土煅烧品 (150 μm (100 目)、45 μm (325 目) 粒级物料) 工业级, 由吉林远通矿业公司提供; 六偏磷酸钠, 分析纯。JD1000 分散/砂磨机 (江阴雄伟化工机械公司)、气流粉碎机 (北京航空航天大学超细粉体实验室)。

湿式粉碎采用砂磨机进行研磨, 通过调节研磨时间, 控制最终产物粒度; 干式粉碎采用气流粉碎机, 通过调节设备参数, 控制最终产物粒度。分级采用重力沉降 (移液法) 进行分级, 通过调节沉降时间, 控制最

收稿日期: 2009-11-27。

第一作者简介: 杜玉成 (1963-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为非金属矿物材料、无机功能材料、稀土催化材料。电话: 010-67396129, 13552567929, E-mail: ychengdu@bjut.edu.cn。

终产物粒度;以不同粒度组成的物料进行组配,控制最终产物的粒度分布。

1.2 分析与测试

粒度分析采用 Winner2000 激光粒度分析仪,无水乙醇为分散介质;光泽度测试采用 MN60、MN20、MN85 型光泽度仪,分别测试入射角为 20、60、85°角的光泽度;X 射线衍射(XRD)采用日本理学 D/MAX-

型 X 射线衍射仪进行,采用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射,弯曲石墨晶体单色器滤波,工作电流 35 mA,电压 35 kV,扫描速度 4 (°)/min,步长 0.02°。颗粒形貌采用日本 Hitachi570 型扫描电镜观察,加速电压 25 kV。

2 结果与讨论

2.1 微观粗糙度对涂层表面光泽影响原理

涂层表面的粗糙度对入射光存在散射作用,能够产生散射作用最低粗糙度大小与光的入射角度有关。入射角 α 形成散射时,与涂层表面粗糙度 h 大小存在如下对应关系: $h=\lambda/\cos\alpha$,其中 λ 为光的入射频率。以入射角 α 为横坐标,以 $\cos\alpha$ 和表面粗糙度 h 为纵坐标,产生散射作用涂层表面粗糙度的关系曲线如图 1 所示。由图可知,随着入射角的增加,可产生散射作用表面粗糙度下限也增大;当入射角由 20°增大至 85°时,产生散射作用时表面粗糙度的下限由 0.56 μm 增大至 6.52 μm ,增加近 12 倍。评价涂层表面光学性能(消光性能稳定性),主要考查入射角为 20、60、85°的光泽度(消光率);涂层表面对应不同角度的入射光,应有相近似的光泽度。这就要求消光助剂具备非常合理的粒度级配。

2.2 颗粒形貌对消光性能的影响

图 2 为样品 Y-01、Y-02、Y-03、Y-04 的扫描电镜(SEM)图像。其中 Y-01 为 45 μm 原料水析沉降产物 ($d_{10}=2.33 \mu\text{m}$, $d_{25}=4.99 \mu\text{m}$, $d_{50}=13.13 \mu\text{m}$, $d_{75}=32.20 \mu\text{m}$, $d_{90}=39.09 \mu\text{m}$),仍然保持硅藻原始形貌,且

以圆盘藻为主,有个别管状直链藻;Y-02 为 150 μm 物料砂磨 20 min 产物 ($d_{10}=2.12 \mu\text{m}$, $d_{25}=4.60 \mu\text{m}$, $d_{50}=12.13 \mu\text{m}$, $d_{75}=31.52 \mu\text{m}$, $d_{90}=39.02 \mu\text{m}$),硅藻已基本磨碎,颗粒边沿圆滑无棱角;Y-03 为 150 μm 物料气流粉碎产物 ($d_{10}=2.79 \mu\text{m}$, $d_{25}=6.64 \mu\text{m}$, $d_{50}=14.52 \mu\text{m}$, $d_{75}=27.65 \mu\text{m}$, $d_{90}=40.64 \mu\text{m}$),已打碎的硅藻壳体为主,物料颗粒边沿棱角分明,有利于光的散射作用;Y-04 仍为 150 μm 物料气流粉碎产物 ($d_{10}=3.18 \mu\text{m}$, $d_{25}=7.99 \mu\text{m}$, $d_{50}=18.38 \mu\text{m}$, $d_{75}=32.51 \mu\text{m}$, $d_{90}=44.85 \mu\text{m}$),已打碎的硅藻壳体为主,物料颗粒边沿棱角不太分明,对光的散射作用不利。

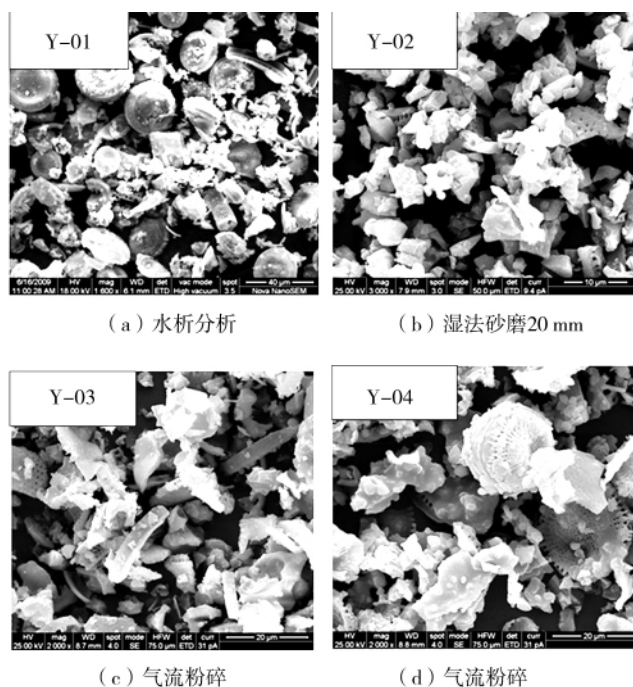


图 2 样品 Y-01、Y-02、Y-03、Y-04 的扫描电镜(SEM)图像

Fig.2 SEM images of sample Y-01、Y-02、Y-03、Y-04

表 1 为以纯丙乳液为基料的高光涂料体系中,空白样品和分别添加 4%的 Y-01、Y-02、Y-03、Y-04 样品的涂料,进行涂刷后 7 d 涂层的光泽度值(入射角 60°)。消光率计算方法为:(空白样品光泽度-填加样品光泽度)/空白样品光泽度。由表可知,以保持硅藻壳体形貌、且颗粒边沿棱角分明的样品 Y-01、Y-03 消光效果较好,其中样品 Y-03 的消光率可达 36.76%。样品 Y-01 的粒度较大有利于光的散射,消光率也达

表 1 样品涂层的光泽度与消光率

Tab.1 Gloss and extinction efficiency of samples

样品名称	60°入射光泽度测试值										平均值	消光率/%
空白	6.4	6.5	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3	6.0	5.9	6.1	6.23	-
Y-01	4.1	4.1	4.3	4.0	4.0	4.2	4.2	4.4	4.2	4.3	4.18	32.91
Y-02	6.8	6.9	6.7	6.6	6.8	6.5	7.1	6.5	6.7	6.9	6.75	-8.3
Y-03	3.9	3.9	4.0	3.9	4.0	3.9	3.9	3.9	4.0	4.0	3.94	36.76
Y-04	4.6	4.6	4.7	4.7	4.7	4.6	4.7	4.7	4.7	4.7	4.67	25.04

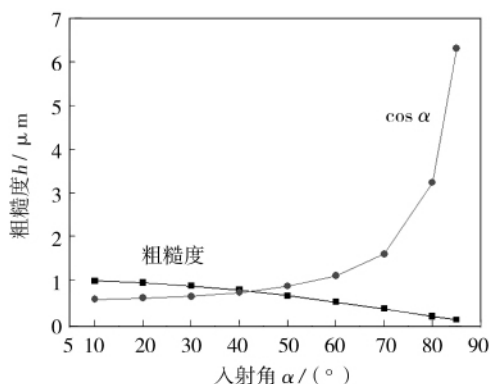


图 1 不同入射角产生光散射的最低粗糙度

Fig.1 Curves of forming roughness degree in different angle of light incidence

到 32.91%,但由于有个别大颗粒存在,不利于涂料体系的分散及涂层表面的美观性。样品 Y-04 也有较好的消光性能,但由于颗粒边角有损失,相对抵消了一部分消光性能。而样品 Y-02 消光率为负值,即光泽度增加,主要由于样品颗粒为圆滑边角,对光无散射作用。

图 3、4 分别为 150 μm 硅藻土煅烧品和 45 μm 硅藻土煅烧品的 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (IR) 图。由图 3 可知,样品的特征衍射峰与方石英的特征峰非常吻合,表明样品为纯正的方石英晶体。而图 4 可知,谱图中只存在有 OH^- 、 $\text{Si}-$ 基特征吸收峰,即为硅藻土煅烧产物。

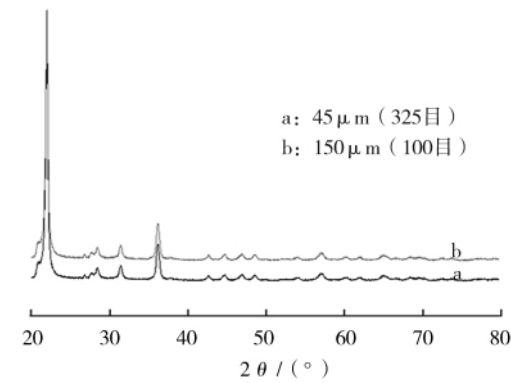


图 3 45 μm 硅藻土煅烧品和 150 μm 硅藻土煅烧品的 X 射线衍射 (XRD) 谱图

Fig.3 XRD patterns of calcined diatomite samples in 150 μm and 45 μm

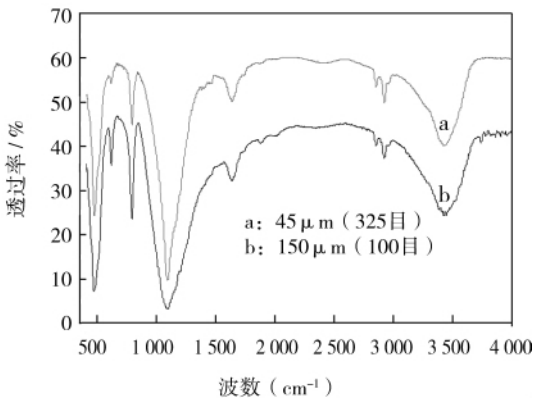


图 4 45 μm 硅藻土煅烧品和 150 μm 硅藻土煅烧品的红外光谱 (IR) 谱图

Fig.4 IR patterns of calcined diatomite samples in 150 μm and 45 μm

2.3 颗粒粒径及粒度分布对消光性能的影响

当气流粉碎物料能较好保存颗粒边沿棱角时,样品具有优良的光散射作用,添加到涂料体系中,具有良好的消光性能。粗颗粒物料可形成较明显的表面粗糙度,有利于光的散射;但颗粒过粗将不利于物料在涂料体系中的分散,且影响涂层表面的美观度。而实际的涂料应用,则要求涂层对不同入射角的光均应具

有良好光散射作用(60°和 85°的光泽度相接近),不同入射角所要求的表面粗糙度有差异,合理的粒度级配非常重要。为此本文中研究了气流粉碎样品、粒径大小对涂层消光性能的影响及物料粒度级配对不同入射角光散射作用的影响。表 2 为不同粒径的气流粉碎样品,在入射角为 20、60、85°时涂层涂刷 7 d 的光泽度(消光率可与空白样品对比得出),涂料为苯丙乳液涂料体系,样品添加量为 4%。

表 2 样品激光粒度及涂层光泽度

Tab.2 Effect of particle size distribution of samples on gloss

样品 编号	各粒级测试值/ μm					各入射角平均光泽度			备注
	d_{10}	d_{25}	d_{50}	d_{75}	d_{90}	20°	60°	85°	
空白						2.6	5.7	8.9	
Y-11	1.91	2.62	3.79	5.85	9.96	1.4	3.3	8.4	
Y-12	2.52	4.64	9.04	15.59	21.90	1.4	3.6	6.3	
Y-13	2.54	5.04	9.74	18.80	31.66	1.3	2.8	3.1	
Y-14	2.08	4.56	12.18	31.80	39.72	1.5	3.1	4.3	
Y-15	2.79	6.64	14.52	27.65	40.64	1.4	3.0	3.8	
Y-16	3.18	7.99	18.38	32.51	44.85	1.3	2.9	3.7	
Y-21	2.40	4.81	10.29	21.48	31.56	1.3	2.7	2.8	组合
Y-22	2.50	4.98	9.08	18.76	32.07	1.3	2.7	3.0	组合

由表 2 可知,样品在低入射角区域均具有良好的消光性能。 d_{90} 小的细粒级物料(样品 Y-11、Y-12),对高入射角光的散射作用差;随 d_{90} 增加,物料粒度变粗(样品 Y-13、Y-14、Y-15、Y-16),高入射角的消光性能明显改善,但样品 Y-14、Y-15、Y-16 对 60、85°入射光的消光性能差异过大,分析原因为样品粒度分布集中两端,在整个粒径范围内,各粒级产率出现 2 个或 3 个峰值,并且由于 d_{90} 粒度过大,分散性较差。样品 Y-13 的粒度分布比较理想,以 d_{50} 为中心呈现较好的正态分布(出现一个峰值),在高入射角区域有良好的消光性能,60、85°的光泽度非常接近,消光率分别为 51%、65%。

合理的粒径及粒度分布,在高入射区域具有良好的消光性能。为此,采用不同粒级物料进行组合,制备了样品 Y-21、Y-22,实验数据见表 2。由表可知,样品 Y-21 的消光性能最好,60、85°的光泽度基本无差异,粒度分布主要集于 8~25 μm 。表明该粒度分布适合制备具有良好光散射性的消光剂。

3 结论

- 1)采用硅藻土煅烧品可制备用于苯丙乳液、纯丙乳液涂料体系的消光助剂,60、85°消光率可分别达 51%、65%。
- 2)颗粒形貌对光的散射作用(消光性能)有重要影响,边沿棱角分明的颗粒具有消光性,颗粒边沿圆滑无棱角具有增光性。

(下转第 44 页)

艺的负担,而残余的过量碳元素会与稀土氧化物发生反应,对液相烧结不利。因此在保证粗粉得率的前提下粘结剂的含量不宜过高。

2.3 粉料的显微形貌

在对粘结剂的种类和配比进行优化后,制备出固相含量 55%以上、黏度 0.4~1.0 Pa·s 的浆料进行喷雾造粒。喷雾工艺条件为:进口温度 100~110 °C、出口温度 75~80 °C、压力 0.06~0.08 MPa、进料速度 150~100 mL/min。造粒粉的形貌基本为球形实心颗粒粉料,最大粒径为 75 μm,平均粒径 50 μm。其流动性和松装密度均可与国外 FCT 造粒粉相似,具有良好的流

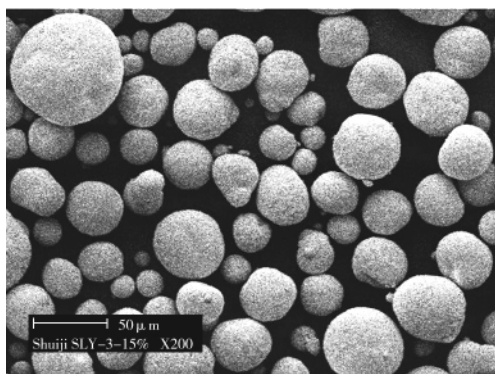


图 6 水基喷雾造粒粉形貌(放大倍数 200)

Fig.6 SEM image of granulated powder (x200)

动性及快速填充性,可直接用于干压成型。

3 结论

中性粘结剂含量增加使浆料黏度增高,碱性粘结剂可降低浆料黏度,但粗粉的得率随粘结剂含量增高而改善。喷雾后得到球形实心颗粒粉料,平均粒径 50 μm,具有良好的流动性及快速填充性,可直接用于干压成型。

参考文献(References):

- [1] 初小葵. Al_2O_3 陶瓷粉料的喷雾干燥工艺要点[J]. 中国陶瓷, 2002 (6):25-27
- [2] 樊增钊, 陈昆刚, 徐孝和. 陶瓷粉料的喷雾干燥制备法[J]. 硅酸盐学报, 1989, 17(3):279-283
- [3] 黄政仁, 江东亮, 谭寿洪. 喷雾造粒 SiC 粉料在成形过程中的破坏行为[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28 (3): 204-209
- [4] PARK H, KIM K T. Consolidation behaviour of SiC powder under cold compaction[J]. Mater Sci and Eng, 2001, 299:116-124
- [5] RIXECKER Georg, BISWAS Koushik, ALDINGER Fritz. Liquid-phase sintered SiC ceramic with oxynitride additives [J]. J Ceramic Processing Research, 2000, 1(1):12-19
- [6] 朱桂花, 陈宇红. 液相烧结 SiC 陶瓷预混粉制备工艺的研究[J]. 化工新型材料, 2006, 134(18):65-67
- [7] LI Ruishuo. Temperature - induced direct casting of SiC [D]. Stuttgart: University of Stuttgart, 2001

(上接第 33 页)

3) 粒度级配影响高入射角区域的消光性,合理的粒度级配非常重要,是保证高入射角区域 60°、85°的光泽度较为接近的关键因素。

参考文献(References):

- [1] 马庆麟. 涂料工业手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2001
- [2] 黄成彦. 中国硅藻土及其应用[M]. 北京:科学出版社, 1993

(上接第 41 页)

样品在外磁场中的畴壁位移磁化所需能量减小,取向度、剩磁、最大磁积和矫顽力均有增大,说明磁性颗粒粒径的减小对永磁样品取向度的提高具有显著的促进作用。

参考文献(References):

- [1] 王树恒. 磁记录用钕铁氧体磁粉的开发与应用[J]. 信息记录材料, 1997(3):53-58
- [2] CAMPBELL P. Permanent magnet materials and their application[M]. Cambridge:Cambridge University Press, 1994
- [3] 严密, 彭晓颖. 磁学基础与磁性材料[M]. 杭州:浙江大学出版社, 2006:56-113

- [3] 金超, 李伟善, 杨新宏. 涂料消光原理及其应用[J]. 广东化工, 2003 (6):31-33
- [4] 朱春雨, 王惠玲, 徐世增, 等. 二氧化硅消光剂研究进展[J]. 无机盐工业, 2005(6):14-17
- [5] 玉显恒, 李婧, 李蓉, 等. 沉淀二氧化硅消光剂的制备研究[J]. 化学研究与应用, 2007(10):1134-1137
- [6] 李鑫, 朱海清. 二氧化硅消光剂粉碎技术研究[J]. 无机盐工业, 2008 (9):51-53
- [4] 许献云, 曾恒兴. 钕铁氧体磁粉制备工艺简介[J]. 磁记录材料, 1995 (2):21-26
- [5] 于朝清, 田茂江, 江新丰, 等. 纳米光亮银粉的研制[J]. 材料导报, 2004, 18(4):150-151
- [6] SUNDARASANA R, FORES F H. Mechanical alloying [J]. Mater, 1987, 39(8):22-27
- [7] 邓海金. 湿磨条件下磨球的磨损及其选材[J]. 矿山机械, 1998(9):4-8
- [8] 丁承志. 各向异性永磁材料取向度测定(X射线衍射法)[J]. 磁性材料与器件, 1989, 20(1):4-9
- [9] JOONGHOE Dho, LEE E K, PARK J Y, et al. Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 285:164-168
- [10] 张世远. 磁性材料基础[M]. 北京:科学出版社, 1988:198-220