

# 云母钛珠光颜料的制备研究

## Preparation of Pearly Pigment of Mica Titanium

任定高<sup>1</sup>, 咸才军<sup>1,3</sup>, 俞宏英<sup>1</sup>, 孙冬柏<sup>1</sup>, 邢颖<sup>3</sup>, 孟惠民<sup>1,2</sup>

(1 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083; 2 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083; 3 北京首创纳米科技有限公司, 北京 100085)

REN Ding gao<sup>1</sup>, XIAN Cai jun<sup>1,3</sup>, YU Hong ying<sup>1</sup>,  
SUN Dong bai<sup>1</sup>, XING Ying<sup>3</sup>, MENG Hui min<sup>1,2</sup>

(1 Corrosion & Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, Beijing 100083, China; 3 Beijing SoKang Nano Technology Co., Ltd., Beijing 100085, China)

**摘要:** 采用尿素作为中和剂, 用液相沉积法制备了云母钛珠光颜料。采用扫描电镜和 X 射线衍射仪对珠光颜料进行表征, 系统考察了 pH 值、温度、 $\text{TiCl}_4$  浓度、加料速度、尿素加入量、搅拌速度、晶型促进剂、煅烧温度等制备参数对珠光颜料质量的影响规律, 确定了珠光颜料的生产工艺参数, 提出了将  $\text{TiCl}_4$  部分转化成  $\text{TiOSO}_4$ , 分步加入尿素制备云母钛珠光颜料的新方法。

**关键词:** 云母钛; 珠光颜料; 制备; 液相沉积法; 晶型促进剂

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)01-0047-05

**Abstract:** The pearly pigment of mica titanium was prepared by using the liquid deposition method with the urea as precipitant. The composition and surface chemical characters of the pearly pigment of mica titanium were analyzed using XRD and SEM. The effect of the pH, reaction temperature, concentration of titanium salt, the joining speed, the joining amount of the urea, the stirring speed, crystal type promoting reagent, the calcining temperature and other parameters in the preparing procedure on the quality of pearly pigment of mica titanium was systemically studied. The technological parameters of industrial preparation for the pearly pigment of mica titanium were determined. A new preparation method was summarized which joined urea in batches and titanium salt which partly transformed from  $\text{TiCl}_4$  into  $\text{TiOSO}_4$ .

**Key words:** mica titanium; pearly pigment; preparation; liquid deposition method; crystal type promoting reagent

云母钛珠光颜料是指在片状白云母表面, 用化学方法均匀地包覆一层透明的纳米级  $\text{TiO}_2$  薄膜, 利用光的反射和干涉现象而呈现出柔和的珠光色泽的新型高技术材料<sup>[1]</sup>。云母珠光颜料具备一系列的光学性能, 并且无毒、耐光、耐热、化学性质稳定, 在高级轿车装饰涂料、军事设备伪装、涂料、塑料、皮革、印刷油墨、陶瓷、化妆品等领域得到了广泛应用<sup>[2]</sup>。

目前, 国内有数十家单位生产珠光颜料, 与国外同类产品相比, 国内云母钛珠光颜料产品的光泽、颜色、湿润性和分散性差<sup>[3]</sup>。云母钛珠光颜料制备方法主要是液相沉积法<sup>[4,5]</sup>, 工业上常用四氯化钛、硫酸氧钛等钛盐作为沉积剂<sup>[6]</sup>。工业四氯化钛虽然杂质较少, 但是用作沉积剂时, 易缺氧水解, 制备的云母钛表面包覆的二氧化钛薄膜结构疏松, 产品发黄、白度低、色彩饱

和度差、光泽度低。工业硫酸钛或硫酸氧钛含铁等杂质离子, 制备出的产品虽然光泽度较高, 但是产品杂色、白度低、色彩饱和度差, 同时严重污染环境。液相沉积法一般采用加碱中和法、尿素均匀沉淀法等方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, 对 pH 值控制要求极高, 易出现反应液中局部 pH 值过高, 产生白浊现象。采用尿素均匀沉淀法, 虽然不需控制反应的 pH 值, 但需要加入大量的尿素, 增加了生产成本, 产品质量也一般。针对上述问题, 本工作通过云母钛珠光颜料的制备研究, 找出了解决上述问题的制备方法, 克服了复杂、繁琐的生产工艺, 生产出包覆层均匀致密、高光泽、高饱和度的云母钛珠光颜料。

## 1 实验

### 1.1 原料

本实验采用的原料是尿素、盐酸、硫酸、四氯化钛、结晶四氯化锡均为工业纯;去离子水;云母粉。

### 1.2 制备原理及工艺流程

钛盐水解生成水合偏太酸和  $H^+$ , 水合偏太酸沉积到云母表面, 尿素在  $90^\circ C$  以上时发生分解产生  $NH_3$  和  $CO_2$ , 生成的  $NH_3$  中和钛盐水解产生  $H^+$  维持反应的进行,  $CO_2$  溶解度小逸出。图 1 为云母钛珠光颜料的制备工艺流程, 反应原理方程式如下:

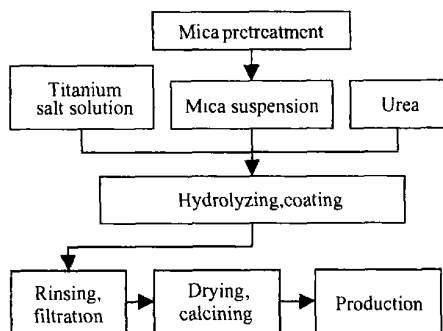
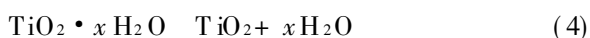
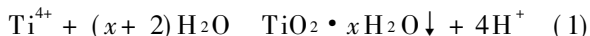


图 1 云母钛珠光颜料的制备工艺流程

Fig.1 The technological flow chart of preparation for the pearly pigment of mica titanium

### 1.3 云母钛珠光颜料的制备

将 500g 云母粉与去离子水调成质量比例为 1: (6~8) 的悬浊液, 加入 5000mL 四口烧瓶中, 升温并分批加入一定量尿素, 调节搅拌速度、pH 值, 缓慢加入一定浓度比例的钛盐溶液(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。

### 1.4 测试和分析

用全自动色差计测量云母钛产品的白度, 用扫描电镜观察云母钛的表面微观结构, X 射线衍射仪 ( $CuK\alpha$ , 35kV, 30mA) 步进扫描(步宽 0.02, 预置时间 0.5s) 测定云母表面的  $TiO_2$  层晶型。根据 X 射线衍射原理, 取金红石和锐钛矿相的最强峰作比较, 则有

$$I_R/I_A = K(X_R/X_A) \quad (5)$$

$$X_A + X_R = 1 \quad (6)$$

式中:  $I_R$  为金红石相(110)面衍射峰强度;  $I_A$  为锐钛矿相(101)面衍射峰强度;  $X_A$  为锐钛相质量分数;  $X_R$  为金红石相质量分数;  $K$  为比例常数。利用  $\alpha-Al_2O_3$  作内参标准曲线, 求得  $K = 2.18$ , 则有

$$X_R = \frac{2.18 \frac{I_R}{I_A}}{1 + 2.18 \frac{I_R}{I_A}} \quad (7)$$

由上式和 X 射线结果计算出金红石的质量分数。

## 2 结果与讨论

云母钛珠光颜料是在云母粉表面均匀包覆一层致密的纳米级透明的多晶  $TiO_2$  薄膜。透明的  $TiO_2$  薄膜具有较高的折射率( $TiO_2$  薄膜的锐钛型折射率为  $2.55, 2\theta = 25.3^\circ$ ; 金红石型  $TiO_2$  薄膜的折射率为  $2.71, 2\theta = 27.4^\circ$ ), 光通过云母钛夹心层薄片时, 由于光的多次反射和干涉作用, 产生珍珠般的光泽。图 2a 是云母钛珠光颜料的透射电镜衍射花样, 图 2b 是云母钛珠光颜料的透射电镜图, 由图 2 可以看出, 云母钛珠光颜料为云母表面包覆了纳米级的多晶  $TiO_2$  薄膜。

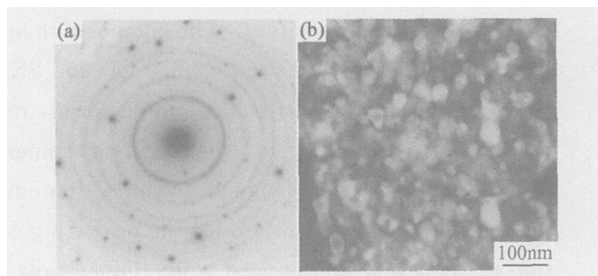


图 2 云母钛透射衍射花样(a)及其透射电镜图(b)

Fig.2 TEM crystal diffraction (a) and TEM of mica titanium (b)

### 2.1 pH 值对云母钛珠光颜料制备的影响

采用上述制备方法, 在反应 pH 值为 1.5, 1.85, 2.1, 2.5, 3.2 的条件下, 制备系列云母钛珠光颜料(w-001~w-005 和 b-001~b-005 分别是用 10% (质量分数, 下同) 的  $TiCl_4$  溶液和部分转换为  $TiOSO_4$  的 10% 钛盐溶液, 在 pH 值 1.5~3.2 的条件下制备的系列产品)。

表 1 显示, 使用 10% 的  $TiCl_4$  溶液作为水解沉积剂时, 仅在 pH 值为 2.1 的条件下, 才能制备出珠光效果好的珠光颜料。而在较低或较高的 pH 值条件下, 均不能制备出高质量的产品, 主要原因是在较低的反应 pH 值下, 钛盐水解速度较慢, 生成的偏钛酸胶体不能及时沉积到云母表面, 而是凝聚成较大的胶团游离在溶液中, 造成白浊; 在较高的反应 pH 值时,  $Ti^{4+}$  离

表 1 pH 值对制备云母钛珠光颜料性能的影响

Table 1 The effect of the pH value on pearly pigment quality of mica titanium

Item number	pH value	White measure	Pearlescent effect
w- 001	1. 5	63. 72	Null
w- 002	1. 85	73. 31	Bad
w- 003	2. 1	73. 60	Good
w- 004	2. 5	72. 68	Fine
w- 005	3. 2	71. 45	Bad
l- 001	1. 5	80. 35	Good
l- 002	1. 85	82. 41	Good
l- 003	2. 1	83. 27	Good
l- 004	2. 5	83. 11	Good
l- 005	3. 2	82. 11	Fine

子水解速度快, 生成的偏钛酸不能以二维的方式在云母的表面沉积, 形成岛状包覆。使用部分转换为  $\text{TiOSO}_4$  的 10% 钛盐溶液制备云母钛珠光颜料, 在反应 pH

值为 1. 5~ 2. 5 的范围内, 制备的珠光颜料均白度高, 珠光效果较好。

图 3 是云母钛珠光颜料产品 w-003 和 l-003 的表面微观形貌图。结合表 1 可以看出在 pH 值为 2. 1 的条件下, 制备出的珠光颜料产品 w-003( 图 3a) 珠光效果好, 云母钛表面比较均匀光滑, 但有少量的白点, 能谱分析的结果是  $\text{TiO}_2$ , 进一步将图片放大( 图 3c), 可清楚地看出,  $\text{TiO}_2$  与云母表面结合不够紧密, 包覆较为疏松, 云母钛表面有  $\text{TiO}_2$  薄膜脱落的现象。而 l-003( 图 3b) 云母粉表面包覆的  $\text{TiO}_2$  光滑而致密, 白度和珠光效果明显优于产品 w-003, 原因是  $\text{TiOSO}_4$  是有氧盐, 钛盐水解时不会产生缺氧水解, 同时水解生成的少量  $\text{SO}_4^{2-}$  离子, 能起到较强的聚沉作用, 钛盐水解生成的偏钛酸能及时和有效地沉积到云母表面, 从而在云母粉表面包覆一层均匀致密的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 在较宽的反应 pH 值范围内, 都能制备出白度高, 珠光效果强的高质量云母钛珠光颜料。根据上述结果, 确定使用部分转换为  $\text{TiOSO}_4$  的 10% 钛盐溶液作为生产实验的水解沉积剂, 反应的 pH 值为 1. 5~ 2. 5。

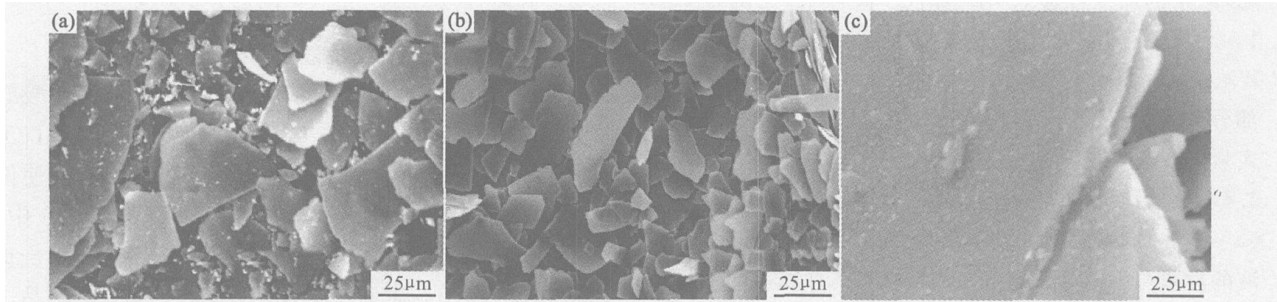


图 3 云母钛珠光颜料的表面形貌 (a), (c) w-003; (b) l-003

Fig. 3 SEM surface morphology of pearly pigment of mica titanium (a), (c) w-003; (b) l-003

2.2 反应温度对产品性能的影响

尿素、钛盐水解均为吸热反应, 提高反应温度有助于反应的进行。产品 w-011- w-013 和 l-011- l-013 是分别用 10% 的  $\text{TiCl}_4$  溶液和部分转换为  $\text{TiOSO}_4$  的 10% 钛盐溶液作为沉积剂在 85, 90, 95  $^{\circ}\text{C}$  的三种反应温度下, 制备的云母钛珠光颜料产品, 产品分析结果如表 2 所示。

表 2 反应温度对云母钛珠光颜料制备的影响

Table 2 The effect of the reaction temperature on pearly pigment quality of mica titanium

Item	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	White measure	Pearlescent effect
w- 011	85	73. 62	Bad
w- 012	90	78. 11	Fine
w- 013	95	74. 13	Bad
l- 011	85	73. 55	Bad
l- 012	90	82. 31	Good
l- 013	95	83. 11	Good

表 2 的数据显示, 在 85  $^{\circ}\text{C}$  反应温度下, 尿素水解速度很慢, 不能有效地中和钛盐水解产生的氢离子, 导致反应液 pH 值过低, 反应难以正常进行。用 10% 的  $\text{TiCl}_4$  溶液的较佳反应温度为 90  $^{\circ}\text{C}$ ; 在 95  $^{\circ}\text{C}$  反应温度下, 不能制备出较高质量的产品, 原因是尿素和钛盐水解均为吸热反应, 提高反应温度使尿素和钛盐水解加快, 生成的偏钛酸太快, 不能有效地沉积于云母表面。使用部分转换为  $\text{TiOSO}_4$  的 10% 钛盐溶液作为沉积剂时, 在 90, 95  $^{\circ}\text{C}$  的反应温度下, 均能制备出较高质量云母钛珠光颜料, 原因是提高反应温度使尿素和钛盐水解加快, 同时生成的偏钛酸能有效地沉积到云母表面, 制备出高质量的产品。所以制备的最佳温度为 90~ 95  $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 尿素加入量对产品的影响

使用部分转换为  $\text{TiOSO}_4$  的 10%  $\text{TiCl}_4$  溶液作为

沉积剂, 分别以尿素与钛盐的质量比例 3: 1, 5: 1, 7: 1, 9: 1, 11: 1 的剂量, 在反应温度为 93℃, 加料时间为 180min 的条件下, 采用分步加入尿素的方法, 制备云母钛珠光颜料产品, 尿素加入量对制备产品性能的影响如表 3 所示。

表 3 尿素加入量对云母钛珠光颜料性能的影响

Table 3 The effect of the joining amount of the urea on pearly pigment quality of mica titanium

Item	$W_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} : W_{\text{TiCl}_4}$	White measure	Pearlescent effect
lr 21	3: 1	80.35	Fine
lr 22	5: 1	83.40	Good
lr 23	7: 1	83.93	Good
lr 24	9: 1	82.60	Good
lr 25	11: 1	83.21	Good

由表 3 的数据可知, 使用部分加入尿素的方法, 在  $W_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} : W_{\text{TiCl}_4}$  的比例为 5: 1~ 11: 1 时, 均能制备出较好质量的产品。从产品质量和经济效益两方面考虑, 尿素的加入量选取  $W_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} : W_{\text{TiCl}_4}$  的比例为 5: 1~ 7: 1, 而尿素均匀沉淀法制备云母钛珠光颜料时,  $W_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} : W_{\text{TiCl}_4}$  的比例一般为 10: 1~ 15: 1, 使用部分加入尿素的方法与尿素均匀沉淀法相比, 尿素加入量减少了 30%~ 50%。

2.4 钛盐浓度与加料速度对产品性能的影响

首先固定钛盐溶液加料时间为 180 min, 钛盐溶液的质量分数分别为 5%, 10%, 15%; 然后固定钛盐溶液的质量分数为 10%, 改变钛盐溶液的加料时间, 在加料时间为 120, 150, 180, 210min 的条件下, 制备产品结果见表 4。

表 4 钛盐质量分数和加料时间对产品性能的影响

Table 4 The effect of the mass fraction and the joining time of titanium salt on the quality of pearly pigment of mica titanium

Item	Mass fraction of titanium salt/ %	Joining time/ min	White measure	Pearlescent effect
lr 31	5	180	81.12	Fine
lr 32	10	180	83.40	Good
lr 33	15	180	83.00	Good
lr 41	10	120	73.63	Bad
lr 42	10	150	80.12	Fine
lr 43	10	180	83.33	Good
lr 44	10	210	82.01	Good

表 4 显示, 在加料时间为 180min 的条件下, 钛盐

溶液的最佳质量分数为 10%; 在钛盐溶液的质量分数为 10% 的条件下, 最佳的加料时间为 180min。所以确定的最佳工艺参数: 钛盐溶液的质量分数为 10%, 加料时间为 180min。

2.5 搅拌速度对产品性能的影响

在反应温度为 93℃, 钛盐溶液的质量分数为 10%, 加料时间为 180min, 分别将搅拌速度控制为 100, 150, 200, 250, 300, 350 r/ min 的条件, 制备云母钛珠光颜料, 结果见表 5。表 5 显示, 云母钛珠光颜料制备的最佳搅拌速度为  $200\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 5 搅拌速度对产品性能的影响

Table 5 The effect of the stirring speed on the quality of pearly pigment of mica titanium

Item	Stirring speed/ ( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	White measure	Pearlescent effect
lr 51	100	79.51	Fine
lr 52	150	82.13	Good
lr 53	200	83.81	Excellent
lr 54	250	83.17	Good
lr 55	300	76.40	Fine

2.6 煅烧温度对产品性能的影响

云母钛珠光颜料表面沉积的  $\text{TiO}_2$  是以偏钛酸的形式存在, 未经煅烧的云母钛珠光颜料表面的  $\text{TiO}_2$  以无定形的形式存在, 只有通过特定温度的煅烧, 使偏钛酸脱去结晶水, 生成所需晶型的  $\text{TiO}_2$ 。表 6 中, p 101~ p 108 是未加晶型促进剂的系列产品, p 201~ p 206 是添加了 1% 质量分数晶型促进剂 X 的系列产品。

表 6 显示, 未加晶型促进剂云母钛珠光颜料在 700℃, 60min 的煅烧条件下, 白度最大, 性能最好; 延长煅烧时间, 样品白度没有太大的变化; 提高煅烧温度至 900℃时, 只有少量的金红石的转化比率, 产品的白度却急剧降低, 原因是在 900℃的高温煅烧条件下, 基材云母的结构遭到破坏。添加了 1% 晶型促进剂 X 制备的云母钛珠光颜料在 850℃, 30min 的煅烧条件下, 白度最大, 性能最好。

图 4a, b 分别是云母钛产品 p 203( 加入了晶型促进剂, 850℃, 煅烧 30min) 和 p 103( 未加晶型促进剂, 700℃, 煅烧 60min) 的 X 射线衍射图, 可以看出 p 203  $\text{TiO}_2$  的金红石型转化率较高, 通过计算达到 91.05%, p 103 为纯锐钛矿相。

由实验结果可知, 加入少量的晶型促进剂能有效增加  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿相向金红石矿相的转化率, 锐钛型云母钛珠光颜料的最佳煅烧温度是 700℃, 煅烧时间为 60min; 金红石型云母钛的最佳煅烧温度是 850℃, 煅烧时间为 30min。

表 6 煅烧温度、时间对云母钛珠光颜料的影响

Table 6 The effect of the calcining temperature and time on the quality of pearly pigment of mica titanium

Item	Calcining temperature/ °C	Calcining time/ min	White measure/ %	Crystal type	Rutile rate/ %	Pearlescent effect
p 101	600	60	82. 40	A	—	Fine
p 102	650	60	82. 80	A	—	Good
p 103	700	60	83. 32	A	—	Excellent
p 104	750	60	82. 70	A	—	Good
p 105	800	60	82. 12	A	—	Good
p 106	900	60	74. 30	A	17. 21	Fine
p 107	700	120	83. 12	A	—	Good
p 108	700	240	82. 40	A	—	Fine
p 201	750	30	82. 46	R	36. 28	Fine
p 202	800	30	82. 69	R	73. 20	Good
p 203	850	30	83. 27	R	91. 05	Excellent
p 204	850	60	83. 18	R	91. 24	Good
p 205	850	120	83. 21	R	91. 38	Good
p 206	900	30	72. 58	R	94. 54	Fine

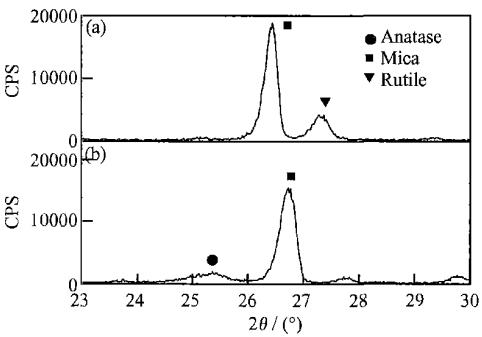


图 4 云母钛 p 203 (a), p 103 (b) 的 X 射线衍射图  
Fig. 4 XRD patterns of mica titanium p 203 (a) and p 103 (b)

3 结论

(1) 采用 TiCl<sub>4</sub> 部分水解转化成硫酸氧钛, 能在较宽的反应 pH 值条件下反应, 生产工艺的 pH 值容易控制, 水解时间短, 污染小, 制备的产品表面包覆致密, 白度高、光泽度高, 珠光效果好。

(2) 分步加入尿素的方法, 可避免一次加入尿素法导致水解反应过于激烈使生成的偏钛酸超过了云母表面的接收速度而影响产品质量的问题, 与尿素均匀沉淀法相比, 反应速度高, 尿素加入量也可节省 30% ~ 50%。

(3) 加入 1% 的晶型促进剂, 有效降低锐钛型 TiO<sub>2</sub> 向金红石型转化的温度, 使 TiO<sub>2</sub> 的金红石型转化率达到 90% 以上。

(4) 云母钛珠光颜料的制备工艺参数如下: pH 值为 1.5~ 2.5, 反应温度为 90~ 95 °C,  $W_{CO(NH_2)_2} : W_{TiCl_4}$  为 5: 1~ 7: 1, 钛盐溶液的质量分数为 10%, 钛盐溶液的加料时间为 180min, 搅拌速度为 200r/min, 锐钛型云母钛珠光颜料的最佳煅烧温度是 700 °C, 煅烧时间为 60min, 金红石云母钛珠光颜料的最佳煅烧温度是 850 °C, 煅烧时间为 30min。

参考文献

[1] 徐卡秋, 戴晓雁, 陈世途. 金红石型云母钛珠光颜料的合成研究[J]. 精细化工, 2002, 19 (4): 227~ 229.

[2] 苑金生. 云母钛珠光颜料的发展动向[J]. 中国非金属矿业导刊, 2001, (2): 18~ 19.

[3] 徐扬群. 我国云母钛珠光颜料质量差距及改进措施[J]. 涂料工业, 1998, (8): 17~ 20.

[4] 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.

[5] 王显祥, 章嫻君. 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.

[6] 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.

基金项目: 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室开放基金课题 (SYS100080419)

收稿日期: 2006-06-12; 修订日期: 2006-11-08

作者简介: 任定高 (1970~ ), 男, 硕士研究生, 主要从事表面处理、无机材料的制备及应用研究. 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学腐蚀与防护中心 115 室 (100083)。