

文章编号: 1000-4734(2001)03-0457-04

硅灰石质白色颜料的研制

刘灵燕¹ 孙传敏²

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 成都理工大学 地质系, 四川 成都 610059)

摘要: 针对硅灰石作为白色颜料的主要不利因素, 对其进行超细粉碎和表面化学改性处理, 改进硅灰石粉体粒度、粉体表面组成和表面结构, 提高粉体的白度和折射率, 进而提高遮盖力。改性后的硅灰石超细粉体具有良好的高级白色颜料性能。

关键词: 硅灰石; 钛白粉; 颜料; 改性

中图分类号: P578.953; TQ621.1

文献标识码: A

作者简介: 刘灵燕, 女, 1970年生, 硕士, 矿物学及矿物材料学专业。

在涂料和颜料工业中, 寻求新的高级白色颜料原料作为钛白粉替代品或增量剂已是不可回避的问题^[1,2]。硅灰石属于链状结构的似辉石类矿物, 具有亮白色、针状形态、低吸油量、耐紫外照射及抗老化能力强等优良特性^[3]。但硅灰石透明, 折射率 1.62~1.63, 对光线的透射强而反射弱, 不符合传统颜料要求^[4], 这是硅灰石作为颜料的主要不利因素, 致使硅灰石遮盖力较低。根据白色颜料遮盖力的光学本质在于散射、反射和吸收, 而粒度和颗粒表面特性又是散射和反射的主要影响因素^[5,6], 本研究针对硅灰石作为高级白色颜料原料的主要不利因素, 采取改变粉体粒度、粉体表面组成及表面结构的方式来增大粉体对光的反射及散射能力, 从而达到提高粉体的白度、遮盖力等颜料指标^[7]。

1 试验材料与方法

试验选用云南腾冲白石岩硅灰石。矿石质纯易选(硅灰石含量达 95%), 手选即可使用。

1.1 超细粉碎

粉碎设备为超音速气流粉碎机, 粉碎介质为气流和矿物本身, 粉碎应力主要为冲击应力, 利用高压气流使物料互相碰撞、冲击、摩擦、剪切作用而达到破碎的目的, 同时伴随气流分级作用。粉碎

效果由粉体的扫描电镜(SEM)和粒度分析表征。

1.2 表面改性

采用溶胶-凝胶法对硅灰石进行表面处理^[8~12]。白度增高试验选用自制的 M、A、Z、S 四种白色溶胶对硅灰石进行单层和多层表面包覆, 折射率增高则选用自制 T 溶胶。将 3 000 目硅灰石制成一定固含量的水或稀盐酸悬浮液, 各种溶胶在强搅拌条件下分别与硅灰石料浆混合, 待均匀后(pH 值大致稳定)停止搅拌, 平衡静置一定时间后经过滤、洗涤至无水溶性阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^-), 然后干燥脱水、焙烧、粉碎即得产品。

1.3 改性硅灰石颜料性能试验

本试验着重考察改性硅灰石颜料的白度、折射率、遮盖力、吸油量与流动性、pH 值、悬浮性等指标。其中白度测试采用 UV-190 型分光光度计, 以白炽灯为光源, 纯净 MgO 粉白度为 100 作参比。试样测试前统一于 105 °C 干燥 4 h, 干燥器中冷却后以相同条件压入样品板槽中测试。折射率采用经典的油浸法, 但由于颗粒细小, 用贝克线移动规律(而非色散)来判定油与粉体折射率的相对高低。为了更确切描述对于像硅灰石这样典型的高纵横比(径厚比、长径比)颜(填)料的耗油量, 借鉴吸蓝量的测量方法^[13], 将不同含油量的色浆滴于平板玻璃上, 测量它在一定时间铺展的面积来描述色浆的流动性。色浆制作方法参考

收稿日期: 2000-12-05

基金项目: 成都理工学院青年科学基金(编号: 9826); 云南省重点基金项目

GB1709-79 中遮盖力试样色浆制作。其余指标的测定基本参照《涂料工业用原材料技术标准手册》和《膨润土矿物化性能测试暂行统一方法》，部分环节稍有变化^[7, 13, 14]。

2 结果与讨论

2.1 超细硅灰石粉体特征

图1为硅灰石原粉及其改性粉的SEM图。其中0014号为未包覆硅灰石原粉, 3 000目, 透

明, 表面零星微粉; 8731号为未包覆硅灰石原粉, 200目, 透明, 表面干净, 有零星微粉粒分布其上; 8708号为硅灰石改性粉(WSAMZ), 表面包覆较厚, 表面呈树皮状, 被覆由无规球粒构成的凝胶膜, 可见分层, 不透明; 8718号为WSM, 包覆厚, 表面具球粒, 见分层, 不透明; 8710号为WSZ, 表面被覆无规球粒所组成的起伏凝胶膜, 不透明; 8911号, T改性剂用量为8%, 可见片状胶(T过量), 针状颗粒边缘、表面具瘤状球粒, 边缘呈港湾状。

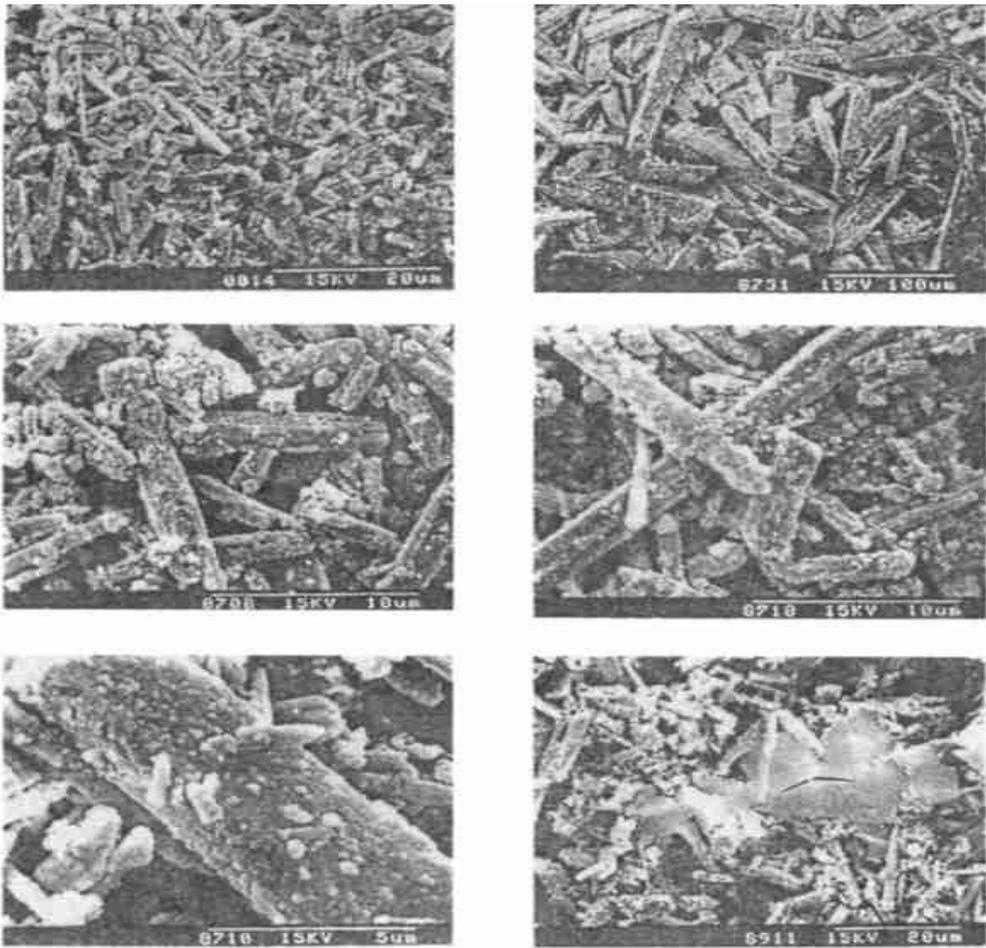


图1 硅灰石原粉及其改性粉的SEM图

Fig. 1. SEM images of the starting and modified wollastonite powder.

可以看出, 经超细粉碎的硅灰石超微粉(0014号)具有粒径小($D_{95} 2.3 \mu\text{m}$)、粒度分布窄(尖度 3.728 2)、颗粒规整(多呈细针状、柱状)、表面光滑、纯度高、污染小的特点。硅灰石粉体粒度越大, 透明度越高, 而且在硅灰石破裂面上, 有比晶粒小得多的微细“粉尘”(微细晶粒或由更小的微粒聚集而成的粉团)附着的地方反光强而透明

度低, 其余大部分区域透明度高。

这给我们一个启示: 减小粒径可以减小硅灰石粉体透明度, 让晶面布满“微细粉尘”也可以大大降低硅灰石的透明度, 这种微细粉尘的粒度 $< 0.2 \mu\text{m}$ 。因此后续表面改性的根本途径就是要在硅灰石表面包覆一层或多层类似的微细粒物质所构成的膜, 这种膜微观上凹凸起伏, 能增大粉体

的光散射能。

表 1 硅灰石改性粉性能综合表

Table 1. Properties of surface modified wollastonite

样品号	白度	遮盖力/(g/m ²)	折射率	吸油量/(g/100g)	流动性/cm ²	堆密度/(g/ml)	悬浮性/(ml/g)
WS	96.0	65.75	1.621 5	32.4	0.51	0.877 2	1.40
WSZ	96.8	41.37	1.622 5	52.4	0.51	0.740 7	3.55
WSM	96.6	56.88	1.624 0	47.6	0.45	0.649 4	2.4
WSMZ	95.6	53.01	1.628 4	49.8	0.48	0.657 9	3.59
WSA	97.2	47.34	1.614 2	56.8	0.40	0.677 5	2.8
WSAZ	97.4	40.08	1.6225	58.2	0.41	0.617 3	3.9
WSAM	98.0	45.25	1.622 8	52.2	0.41	0.781 3	2.4
WSAMZ	96.0	50.42	1.624 6	65.2	0.38	0.645 2	3.78
WST	96.6	44.71	1.700 3	45.2	0.49	0.800 0	2.62
轻钙	99.4	65.75	1.553 2	64.6	0.48	0.571 4	1.15
TiO ₂	99.5	39.45	1.622 5	27.2	0.57	0.980 3	2.48
W原粉	91.2	69.03	1.622 0	60.2	0.46	0.800 0	2.00

注: 流动性系含油 50% 的色浆滴铺展面积; 悬浮性为水中沉降 72 h 的体积; W 表示硅灰石, S、A、M、Z、T 表示改性剂。

2.2 改性粉的颜料技术指标

不同细度和不同改性样品的颜料性能测试结果列于表 1。

经表面改性后硅灰石的白度有不同程度的提高, 其中改性剂 A 和 Z 增白效果最好。

表面改性对折射率的影响不显著, 总体而言, 改性剂 S、A 使折射率略微降低, 改性剂 T 使折射率略升高。

绝大多数改性粉的遮盖力介于原粉 (69.03 g/cm²) 和钛白粉 (39.45 g/cm²) 之间, 特别是 WST 和 WSAZ 与锐钛型钛白粉已十分接近。可见包覆粉的阳光机理更主要地在于多重表面和多重界面对光的散射和反射, 而折射率因素的影响相对较弱^[7]。SEM 显示, 经改性的硅灰石颗粒 (如图 1 中照片 8710) 透明度的确比硅灰石原粉 (照片 0014) 低得多。

无论改性与否, 硅灰石的吸油量均比钛白粉高出许多, 但是硅灰石在低固含量端显示出良好的流动性^[7]。这也正是硅灰石油漆和硅灰石涂料流平性好的原因。

改性粉的悬浮性普遍比钙粉和钛白粉以及硅灰石原粉好。除 S 改性硅灰石粉外, 其余改性粉的悬浮性都有所增加, 且增加幅度较粒度引起的变化更大, 说明表面改性层对粉体在水体中的堆砌影响更为显著, 最外层为 Z、T、A 层时, 影响较明显 (特别是 Z); 对同种包覆层来说, 单层的厚度、层数和层位也对堆砌有影响。

综合上述指标, WSAZ 和 WST 两种改性硅灰石作为白色颜料的技术指标接近二氧化钛颜料标准 (GB1706-88)。我国硅灰石资源较为丰富, 用硅灰石质白色颜料部分或全部代替钛白粉, 不仅经济效益极为可观, 而且也是解决钛白生产中的环境问题的一条有效途径。

参 考 文 献

- [1] 杨其岳. 涂料工业中减少钛白用量的途径及发展建议[J]. 涂料与应用, 1990, (2): 1~9.
- [2] 王树强. 涂料工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [3] 戴长禄, 等. 硅灰石[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986.
- [4] 刘华, 胡文启. 钛白粉的生产和应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1992.
- [5] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989, 12.
- [6] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 1992.
- [7] 刘灵燕. 硅灰石高级白色颜料的研制[D]. 成都: 成都理工学院 (硕士论文), 1999.
- [8] 章蕙珠, 等. 电泳法研究改性硅灰石的表面性质[J]. 无机化学学报, 1989, (2): 93~97.
- [9] 田天昇. 硅为石粉改性研究[J]. 湖南化工, 1994, (4): 34~36.
- [10] Robinson and Sara M. Functional filler for anticorrosive coatings high-solids coatings and water-thinned systems [J]. *Pint. Acabados*

Ind. (in Span), 1995, 37(223): 37~38.

- [11] Pishch I V, *et al.* Improvement of whiteness of household porcelain [J] . *Steklo Keram.* (in Russ), 1996, (4): 16~17.
- [12] Takeya Yukihiko, Amako and Hidetaka. Zinc-free nonpolluting anti-corrosive pigment compositions and coatings using the same [P] . JP 08263619, 29, Oct. 1996.
- [13] 地质矿产部科技司. 膨润土矿物理化性能测试暂行统一方法 [M] . 武汉: 湖北科技出版社, 1984.
- [14] 任友直, 等. 涂料工业用原材料技术标准手册 [M] . 北京: 化学工业出版社, 1992.

STUDY AND PREPARATION OF WOLLASTONITE HIGH-GRADE WHITE PIGMENT

Liu Lingyan¹ Sun Chuanmin²

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract: For the serious pressure from the three emergency subjects: environment, resources and sustainable development, it is necessary to develop some new kinds of substitutes for titanium white. As a potential raw material of high-grade white pigment, the advantage and disadvantage as well as process feasibility of the object of study, wollastonite, have been analyzed in this paper. The study of wollastonite surface procession showed that the sol-gel procession with self-made modifiers A, Z, S and M can raise its whiteness, and with modifier T can raise its index of refraction and its coveribility.

Key words: wollastonite; titanium white; pigment; surface procession