

空心微珠表面包覆 TiO₂ 的研究

郭清泉¹, 傅维勤¹, 黄惠民¹, 陈焕钦²

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要:在采用加碱法空心微珠表面包覆 TiO₂, 适宜的工艺条件是反应温度 70 ~ 80℃, 体系 pH 值 2.0 ~ 2.5, 加料时间控制在 4 ~ 5 h, 搅拌速度 400 r/min, 得到的样品经过 950℃, 2 h 煅烧处理。指出提高空心微珠包覆率和保证包覆尽量均匀是影响涂层降温效果的关键。

关键词:空心微珠; 二氧化钛; 包覆; 涂层

中图分类号: TU56

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2006)S1 - 0166 - 03

Study on package of titanium dioxide on surface of zeeospheres

GUO Qing-quan¹, FU Wei-qin¹, HUANG Hui-min¹, CHEN Huan-qin²

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Zeeosphere has good insulation performance and has been used in coatings as functional fillings. Titanium dioxide is covered on the surface of zeeosphere for the need of developing single-type reflecting insulating coatings. The optimized conditions are determined as follows: 70 - 80℃ of reaction temperature, 2.0 - 2.5 of pH value, 4 - 5 hours of titrating time, with 400 r/min of the viscosity of stirring; calcinating at 950℃ for 2 hours. It's pointed out that the package rate of titanium dioxide and uniformity are the major factors to influence the capability of lowering the temperature.

Key words: zeeosphere; titanium dioxide; package; coatings

空心微珠是一种球形中空材料, 应用在涂料中可提高涂层的耐腐蚀性、耐候性和隔热性能等^[1]。含有空心微珠的涂层的导热系数略高于常规有机和无机保温材料的导热系数, 随着空心微珠含量的增大, 导热系数越低^[2], 同时空心微珠也可以提高涂层的反射能力^[3], 可以把空心微珠作为填料, 用到太阳热反射涂料涂层的底层(与被涂物接触)中。空心微珠在表层涂层中添加量要受到严格限制, 这是因为空心微珠自身呈灰色, 含量过多会导致涂层呈现一定颜色, 从而增加对太阳辐射热的吸收。而单层涂料体系比多层体系在成本、运输、使用上都有很大的优势, 并且单涂体系可以良好控制涂层的平整性, 进而增加涂层的太阳光反射能力^[4]。由制作云母钛珠光颜料得到启发, 通过类似反应, 在空心微珠表面附上一层 TiO₂ 薄膜, 这样可以提高空心微珠的白度; 另外 TiO₂ 薄膜太阳光的反射比高, 能起到反射太阳光的功能, 这样就能够增加空心微珠的使用量, 提高其隔热降温能力。

1 实验部分

1.1 主要材料与设备

200 目空心微珠, 上海正美亚公司; 四氯化钛, 兴塔美兴化工厂; NaOH、盐酸、硝酸银, 均为分析纯。XL-30FEG 型扫描电镜, 荷兰 philips 公司; D/MAX-III A X-射线衍射仪, 日本理学电机社; 太阳热反射率测定装置, 自行搭建, 参见文献^[5]。

1.2 实验方法

1.2.1 包覆 TiO₂ 的空心微珠制备

在云母粉表面包覆 TiO₂ 层共有 4 种方法, 其中加碱法成本低, 得到的颜料粒子松散, 包覆效果好^[6]。因此本研究中采用加碱法, 具体操作为: 将空心微珠混于去离子水中, 调整体系 pH 值和温度, 滴加钛盐溶液, 同时使用 NaOH 始终维持体系的 pH 值在适宜条件下, 滴加结束后, 提高体系温度, 继续反应一定时间, 过滤, 水洗(保证无 Cl⁻), 干燥后煅烧, 得所需材料。

1.2.2 产品分析

TiO₂ 含量的测定参照 GB1706—93, 采用金属铝还原法, 二氧化钛含量以质量百分数表示, $c(\text{TiO}_2) = 0.079 CV/m \times 100\%$, 式中 C 为硫酸高铁铵溶液浓度(mol/L), V 为滴定消耗硫酸高铁铵溶液体积(mL), m 为试样质量(g)。

分别在光学显微镜和扫描电镜下观察包覆粒子的形态。X 射线衍射分析起止角度为 25°~28°, 步进扫描(步宽 0.02°, 预置时间 0.1 s), 扫描速度为 12, Cu 靶, 管压管流为 30 kV、30 mA。

涂层热反射效果测定: 取未处理的反射颜料(质量分数为总量的 4%)、处理的反射颜料(质量分数为总量的 4%)、处理的反射颜料(质量分数为总量的 8%), 分别制作涂层, 干膜厚度为 200 μm, 得到的涂层标号为 1[#]、2[#]、3[#], 采用文献[5]的方法测定涂层温度, 重复 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 包覆处理的影响因素

由加碱法操作可以看出, 反应体系的 pH 值、温度、滴加钛盐的浓度、滴加速度、钛盐用量、搅拌速度、样品煅烧温度和时间对最终 TiO₂ 的包覆效果有重要的影响。研究的目的是提高空心微珠 TiO₂ 层的包覆率和包覆均匀性。文献[7]也研究过 Ti⁴⁺ 的水解过程, 认为上述因素对包覆效果有重要影响[8]。

2.1.1 反应介质 pH 值

反应体系的 pH 值是影响四氯化钛水解的重要因素, 体系中氢离子的浓度影响水解反应速度进而影响到 TiO₂ 层的包覆效果[9]。测定了在不同 pH 值下制备的空心微珠的二氧化钛包覆率, 并在显微镜下观察空心微珠的粒子状态。实验结果表明, 当体系 pH 值控制在 2.0~2.5 之间时, 钛盐水解速度适宜, 生成的偏钛酸粒子沉淀较大, 比较均匀分布在空心微珠表面, 这时的 TiO₂ 质量分数在 24% 左右。

2.1.2 反应温度

四氯化钛的水解为吸热反应, 随着反应温度的升高, 水解速度加快, 测定在不同温度下, 体系中二氧化钛含量, 并观测粒子形态。实验结果表明, 当反应温度控制在 70~80℃ 之间时, 通过显微镜观测到 TiO₂ 沉积物较均匀包覆在空心微珠的表面, 体系中 TiO₂ 质量分数达到 24% 以上。

2.1.3 加料速度

四氯化钛的加料速度是决定空心微珠表面包覆二氧化钛层形态的重要因素, 在体系搅拌速率一定

的情况下, 对不同加料时间进行实验, 测定所得粒子的二氧化钛含量及观察粒子表面形态。实验结果表明在加料时间延长到 3 h 以后, 沉积粒子能较均匀的分布在空心微珠表面, 但是时间过长, 不但增加了生产的成本和不确定性并且空心微珠的构造(玻璃构造, 主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃) 导致其在长时间的搅拌情况下易破裂, 反而起不到隔热效果。所以加料时间控制在 4~5 h 比较适宜。

2.1.4 搅拌速度

本体系中搅拌强度不能过慢, 这样滴定的钛盐溶液没有得到很好的分散, 容易造成二氧化钛在空心微珠表面的分布不均; 但搅拌也不能过于强烈, 这样一方面造成体系的控制难度, 增加生产成本, 容易造成空心微珠的破碎, 另一方面导致体系内形成的结晶中心多, 水解出的水合 TiO₂ 粒子将会迅速增加, 带负电荷的 TiO₂ 粒子之间相互斥力增大, 从而对于基质空心微珠不能形成有效的吸附, 导致游离 TiO₂ 增多。经观察本体系的搅拌速度控制在 400 r/min 左右比较合适。

2.1.5 煅烧温度、时间

煅烧可使偏钛酸失水生成二氧化钛并得到所需晶型, 煅烧温度和时间不同所得二氧化晶型不同。有研究表明金红石型二氧化钛的折光指数高, 对光的散射能力强[9]。

取分别在 650、750、850、950℃ 煅烧 2 h 的空心微珠包覆样品, 进行 X 射线衍射分析(见图 1)。通过与 ASTM 标准卡片对比, 图 1 中 $2\theta = 25.340^\circ$ 时出现的谱峰为锐钛型钛白粉的特征谱线, $2\theta = 27.480^\circ$ 时出现的谱峰为金红石型钛白粉的特征谱线, 由图 1 可看出, 当煅烧温度在 800℃ 以上时, 附着在空心微珠表面的 TiO₂ 晶型发生改变, 当达到 950℃ 的时候, 金红石型 TiO₂ 占主要成分。(650℃ 和 750℃ 的图略)。

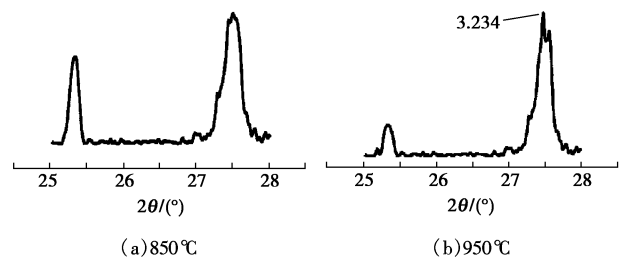


图 1 不同温度处理的空心微珠 X 射线衍射谱图

由电镜照片可以看出, 选择适宜的煅烧温度和时间, 会促进空心微珠表面包覆的 TiO₂ 晶型转变, 见图 2(a), 但是不适宜的煅烧处理, 也会导致二氧

化钛会相互聚集,从而影响反射效果,见图 2(b)。

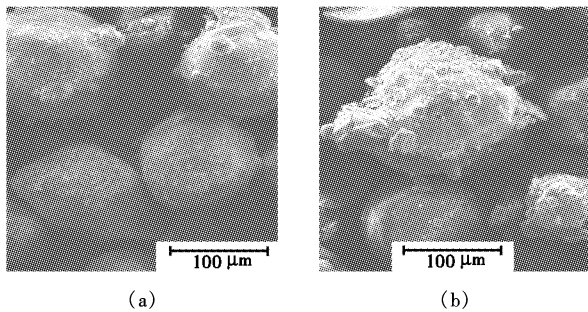


图 2 煅烧处理对空心微珠表面 TiO₂ 层的影响

2.2 涂层隔热降温效果

实验结果显示,1[#]、2[#]、3[#]含不同空心微珠涂层的试板温度分别为 48.2、46.7、46.9℃。采用处理空心微珠制作的涂层温度(2[#]、3[#])要低于普通空心微珠所制涂层(1[#]),试板温度最大相差 1.5℃左右。但是当增加空心微珠的添加量时,涂层温度没有进一步下降,反而略有上升(2[#]、3[#]),还达不到在底漆涂层中正常地加入效果(10%~15%于涂料总量)。

3 结语

采用加碱法在空心微珠的表面包覆具有金红石构象的二氧化钛,其适宜制备条件是:反应温度 70~80℃,pH=2.0~2.5,加料时间控制在 4~5 h,

搅拌速度 400 r/min,得到的样品经过 950℃、2 h 煅烧处理。理想的控制状态是钛盐水解生成二氧化钛的速度和二氧化钛在空心微珠表面沉积的速度相同,要想得到反射率高的包覆涂层,还需要进行煅烧处理。

参考文献

- [1] 李云凯,王勇,高勇,等.粉煤灰空心微珠性能的测试研究[J].硅酸盐学报,2002,30(5):664-668.
- [2] 杨晓鸿.空心玻璃保温涂料的研制[J].上海建材,2003(1):17-18.
- [3] 朱帆,三木腾夫.太阳热遮蔽涂料:CN 1320665A[P].2001-11-07.
- [4] Brady R F, Wake Jr L V. Principles and formulation for organic coatings with tailored infrared properties[J]. Progress in Organic Coatings, 1992, 20:1-25.
- [5] 陈先,郭年华,李明,等.功能涂料太阳热反射比测试方法研究[J].化工新型材料,1999,28(2):36-38.
- [6] 高春华,黄新友.云母钛珠光颜料的制备及应用[J].江苏大学学报:自然科学版,2002,23(2):78-82.
- [7] 辛忠,吴军,戴干策.液相化学沉积法制备云母钛珠光颜料[J].华东理工大学学报,1997,23(3):332-338.
- [8] Siegel R. Refractive index effects on radiation in an absorbing, emitting and scattering laminated layer[J]. Journal of Heat Transfer, 1993, 115(5):194-199.
- [9] 徐扬群.云母薄片表面 TiO₂ 沉积过程的研究[J].涂料工业,1997(1):23-25. ■

上海申银机械厂

上海上银机械制造有限公司

主要产品:SYJW 系列双轴卧式混合机;SYZ 系列直筒式混合机;SYLW 螺旋式混合机;JM 系列不锈钢胶体磨;SEJ 系列万能粉碎机;SYLS 螺旋送料器;VSH 系列双螺旋锥形混合机

电 话:021-69591888 56080777 66610615

http://www.shenyin.com

温州市新矿粉体机械有限公司

主要产品:2GDMZ-400 双筒式、2MZS-3 双筒式、MZ-840 单筒式、3MZ-30 叁筒式、2MZ-800 双筒式、MZ-200 单筒式振动磨

电 话:0577-86785928 013806878541

传 真:0577-86785928

http://www.xkft.com

上海东华高压均质机厂

主要产品:GYB 系列高压均质机;DJM 系列胶体磨;GYB 系列均质机

电 话:021-54468118 54468228

传 真:021-54468608

http://www.donghuamachine.com

上海索微粉碎机械有限公司

主要产品:AM 冲击式超微粉碎机;JM 超微细刀片粉碎机;BM 涡轮式粉碎机;ZM 内分级冲击式粉碎机;PM 内分级悬磨磨;AF 超微细分级机;粒子表面改性机;小型切磨机

电 话:021-69176247 69176344

传 真:021-69176344

http://www.sovy.com.cn