

钛白粉的 Zeta 电位对丙烯酸乳胶漆应用性能的影响

Effect of zeta potential of titanium dioxide on application performance of acrylic latex paint

刘 勇 许 君 王振英 (江苏太白集团有限公司, 江苏 镇江 212006)

Liu Yong Xu Jun wang Zhenying (Jiangsu Taibai Group Co., Ltd., Jiangsu Zhenjiang 212006)

摘 要: 本文使用 NanoZs-90Zeta 电位计研究了不同种类的以及不同成分的二氧化钛的 Zeta 电位。测试了由具有不同等电点 pH 值的二氧化钛颜料制备的丙烯酸乳胶漆的分散性, 覆盖性, 耐候性和耐候性。主要性能指标 (例如光泽度) 用于指导丙烯酸乳胶漆的二氧化钛的生产。结果表明, 硅铝涂层的量, pH 值和二氧化钛的电阻率对二氧化钛的 Zeta 电位有很大的影响。具有较高 SiO_2 涂层的二氧化钛可以降低等电点 pH 值, 并改善丙烯酸乳胶漆的分散性、耐候性以及隐藏动力。

关键词: Zeta 电位; 钛白粉; 丙烯酸乳胶漆; 应用性能

Abstract: This article uses NanoZs-90Zeta potentiometer to study the Zeta potential of different types and compositions of titanium dioxide. The dispersibility, coverage, weather resistance and weather resistance of acrylic latex paints prepared from titanium dioxide pigments with different isoelectric points and pH values were tested. The main performance indicators (such as gloss) are used to guide the production of titanium dioxide in acrylic latex paint. The results show that the amount of silicon-aluminum coating, the pH value and the resistivity of titanium dioxide have a great influence on the zeta potential of titanium dioxide. Titanium dioxide with a higher SiO_2 coating can lower the pH value of the isoelectric point and improve the dispersion, weather resistance and hidden power of acrylic latex paint.

Key words: Zeta potential; titanium dioxide; acrylic latex paint; application performance

钛白粉的化学稳定性高, 耐热、耐候、无毒、不透明、白度、亮度好、色泽好、遮盖效果好, 可广泛应用于各种场合, 用量也很大。钛白粉乳胶漆颜料广泛用于工业领域, 例如涂料, 塑料, 造纸, 橡胶, 油墨, 颜料, 搪瓷, 冶金和焊条等诸多领域。

自 1998 年以来, 随着国民经济的快速稳定增长, 对二氧化钛的市场需求和二氧化钛行业的快速发展得到了促进。二氧化钛的生产能力逐年显著提高。产品价格上涨, 供应紧张, 我们正在进入国际二氧化钛市场。由于市场竞争, 年出口量保持了两位数的高增长率。2019 年全球二氧化钛总产能约为 750 万 t, 其中我国为 380 万 t, 我国实际二氧化钛产量为 318 万 t。

当前, 中国钛白粉行业已进入新的正常发展阶段。我们正处于从硫酸钛向氯化钛二氧化钛工业转型升级的过程中。预计到 2020 年至 2022 年, 我国二氧化钛行业的表观需求增长率将保持在 4.7%, 4.9% 和 5.6% 的水平。在此期间, 新的生产能力将在 115-123 万 t/a 之间, 虽然生产数量的增长幅度很大, 但是大幅的增长数量是与国内外的需求数量匹配的, 因为近年来国际国内对于该产品的需求也在飞速的增长之中。涂料中添加的二氧

化钛是一个非常重要的应用领域, 随着我国基建水平的不断高速发展, 对于涂料的需求也在不断的增加, 所以对涂料和装饰用钛白粉的需求很大。

2019 年竣工住房面积累计增速为 2.37%, 其中竣工住房累计增速为 2.84%。到 2022 年, 房地产公司预计将需要提供约 13.86 亿 m^2 的居住面积。这相当于完成面积的约 7.34% 的年增长率。二氧化钛被大量的添加到介质中。用来提升乳胶漆的各项物理化学属性, 是一种非常关键的添加剂。

在本文中, 我们使用 ZETA 电位计研究了水性乳胶漆体系中使用的二氧化钛的 ZETA 电位, 分析了硅铝覆盖的金红石型二氧化钛的影响因素, 并进行了比较, 用于丙烯酸乳胶漆的应用性能测试。该实验的结论对于用于水性乳胶漆体系的二氧化钛的生产具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

TiO_2 浆料: Rutyl TiO_2 , 质量浓度为 300-320g/L, 由试验单位自行制作; 硅酸钠溶液: 工业级, 以质量浓度 (以 SiO_2 计算) 制备为 100g/L, 南京长江净水厂。硫酸

铝：工业级，质量浓度为 100g/L（基于 Al_2O_3 质量），南京扬子净水器厂。化学纯度 100g/L，羟甲基纤维素：Ashland 公司的 250HBR；pH 调节剂：陶氏化学公司的 AMP-95。成膜助剂：美国伊斯特曼化学公司的醇酯 12；润湿剂：德国 BYK 化学公司的 BYK346；二氧化钛：美国 Chemers 的 R902；消泡剂 NXZ，德国巴斯夫化学公司；纯丙烯酸乳液：RS-998A，上海八福实业有限公司。水：自制的去离子水，电阻率 $1500\Omega \cdot \text{m}$ 。

1.2 实验设备

NanoZs-90Zeta 电位计：英国马尔文；FE28pH 计：Meter Toledo；Advan' XX 射线荧光光谱仪：Thermo Fisher Scientific；砂光，分散，搅拌多功能机，C84- III 反射率仪，刮板细度仪，湿式胶片准备设备（100mm）：上海现代环境工程有限公司；色谱光泽度仪：杭州色谱技术有限公司；WSD-3C 白度仪：北京康光仪器有限公司 JIL-1 快速老化分析仪：泰兴宇光仪器有限公司。

1.3 水性体系专用二氧化钛的制备

经过湿磨和分级后，将金红石型 TiO_2 浆液泵入以除去大颗粒进入涂料槽。当浆料温度升至 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 时，开始添加准备好的硅酸钠溶液，然后添加稀硫酸进行中和。氧化硅涂膜在完成有机硅涂层后，老化 30min，然后当浆料温度降至 $65\sim 70^\circ\text{C}$ 时，添加准备好的硫酸铝溶液，同时添加用于氧化铝涂层的稀氢氧化钠，以将 pH 值控制在 6.5。铝涂层完成后固化 30min 后，将铝涂层的 pH 调整为 7~8。将固化的浆液分离，洗涤，干燥并粉碎以得到最终产品。

1.4 性能测试

二氧化钛性能测试指标主要包括粉末的 Zeta 电位。将 0.01g 二氧化钛添加到 1kmL 蒸馏水中，并分别用稀碱液和稀硫酸将 pH 值调节到 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5 以及 10.0。分布使用 ZETA 电位计测量 ZETA 电位，绘制 ZETA 电位 pH 曲线以获得等电点，pH，电气电阻， SiO_2 和 Al_2O_3 含量。同时采用符合 GB/T1724-2019 的刮板细度计，使用湿膜制备器制作上述乳胶漆，制成 $100\mu\text{m}$ 漆膜，使其风干 24h，然后使用反射率测试仪确定对比度比率。使用闪光度仪测量与 GB/T97542007 标准一致的漆膜光泽度，使用快速老化分析仪测定漆膜快速老化 4h 并白度。根据 GB/T1865-2009 测定膜厚膜快速老化前后的 ΔE 。

2 结果与讨论

2.1 不同涂覆条件对二氧化钛 Zeta 电势的影响

主要从以下几个方面研究影响硅铝包覆的二氧化钛的 Zeta 电位的因素：包覆剂与硅铝的比例，包膜终点 pH 值控制，包覆后浆料的清洁时间，以及是否添加有机处理剂。硅铝比的差异主要由金红石粗浆的无机包覆过程中 SiO_2 和 Al_2O_3 包覆量的差异控制。涂层的最终

pH 值直接影响最终产品的 pH 值。涂布后的清洁时间直接影响最终产品。水性体系中二氧化钛的电导率主要收到另一些物质的影响。处理过的二氧化钛在水系统中的分散性未经处理，通过分析试验中各种涂覆条件对二氧化钛的 Zeta 电位的影响，可以得出如下结论：粉末的 pH，电阻率和硅铝比对二氧化钛的 Zeta 电势（以等电点 pH 表示）具有显著影响。适当增加粉末的 pH，电阻率和硅铝比会使二氧化钛的等电点移向较低的 pH。相反，降低粉末的 pH 值，电阻率和硅铝比会使钛移向更高的 pH 值。

2.2 二氧化钛在丙烯酸外墙乳胶漆中的应用

在涂覆二氧化钛的过程中， SiO_2 可以用来从一定的程度上改善二氧化钛的遮盖力，通过在一种原材料基材中同时添加二氧化钛和 SiO_2 ，可以综合提升两者的属性，达到一种互相促进的效果，同时降低等电点的 pH。丙烯酸乳胶漆的 pH 通常为 8.5~10.0。二氧化钛的等电点越接近较低的 pH 范围，粉末在乳胶体系中的分散性越好，并且乳胶漆的涂层，耐候性，光泽性和其他性能越好。

3 结论

本文的研究结果表明，二氧化钛的 Zeta 电位对丙烯酸乳胶漆的分散性，涂料，耐候性和光泽有显著影响。在涂覆二氧化钛的过程中，含有大量 SiO_2 的涂料可提高耐候性和二氧化钛的遮盖力，同时降低等电点 pH，这有利于二氧化钛在丙烯酸乳胶漆体系中的分散。有利于丙烯酸乳胶漆的覆盖，光泽，耐候性和其他性能。丙烯酸乳胶漆用二氧化钛生产的推荐技术参数： SiO_2 涂层量为 3.0~3.5%， Al_2O_3 包覆量 2.0% 至 2.5%，pH7.0 至 8.0，电阻率 $\geq 100\Omega \cdot \text{m}$ ，有机处理剂 TMP（TME）等。

参考文献：

- [1] 段海婷，侯清麟，田旺. 锆-聚乙二醇 600 复合包膜金红石型钛白粉工艺优化及其性能研究 [J]. 包装学报, 2018(5):20-24.
- [2] 侯清麟，陈隆，段海婷，等. 铈硅包覆金红石型钛白粉及光催化性研究 [J]. 无机盐工业, 2016,48(001):71-74.
- [3] 费贵强，王贝，杨剑，等. AA/MA/AMPS/St 分散剂的制备及对钛白粉悬浮稳定性研究 [J]. 陕西科技大学学报：自然科学版, 2014.
- [4] 王晓娜. 钛白粉 ZETA 电位测定方法的研究 [J]. 钛工业进展, 2003.
- [5] 郑思雨. 全消光锦纶纤维用钛白粉烷基二酸表面改性及其性能研究 [D]. 上海：东华大学.

作者简介：

刘勇（1973-），男，汉族，山东济南人，本科，高级工程师，江苏太白集团有限公司，研究方向：钛白粉的生产及技术开发。