

珠光颜料液相沉积技术的研究现状及市场前景分析

黄云燕 谢思维 林敏立 (广西七色珠光材料股份有限公司, 广西 柳州 545600)

摘要: 目前, 颜料类型趋于多样化, 如有机颜料、金属颜料、无机颜料、珠光颜料等种类, 珠光颜料颜色范围涉及到色谱上全部颜色, 根据基材可分为天然云母珠光颜料、合成云母珠光颜料、氧化硅基珠光颜料、氧化铝基珠光颜料等, 其中云母珠光颜料所占的比例约为 80%, 是一类层状结构的硅酸盐矿物, 主要集中在西藏、四川、新疆等地, 但受国内云母矿开采条件的限制, 目前国内珠光材料生产企业所需的天然云母基本依赖较早与国外云母矿合作的国外公司, 获得纯度较高的原料的机会比较合适, 价格也比较合适。基于此, 本文站在 pH 控制角度进行分析, 全面研究珠光颜料生产过程中的液相沉积工艺, 注重分析不同方法的优缺点, 根据现代工艺中存在的问题, 提出有效解决措施, 促进珠光颜料液相沉积技术实现可持续发展。

关键词: 珠光颜料; 液相沉积法; pH 控制; 经济性; 市场前景

1 前言

珠光颜料因具有珍珠般柔和的光泽而得名, 其主要制备手段是在基材 (通常是云母) 表面均匀地包覆单层或多层金属氧化物, 使光线产生多重反射与折射作用于其表层与内层之间, 造成干涉现象, 对珠光颜料的珠光效果起决定性作用的是金属氧化物包覆的物质性质、厚度和均匀度。所以在珠光颜料的制作过程中, 包膜工艺是至关重要的一步。目前, 珠光颜料包膜工艺有两种方法: 液相沉积和气相沉积, 气相沉积通过在气相状态利用物理变化, 将金属氧化物附着在材料上。但由于气相沉积法对制作温度提出较高要求, 需要相关企业投入更高的成本才能使其温度超过金属氧化物沸点; 液相沉积法是以金属盐水解反应为基础, 在范德华力和库仑力作用下, 利用水溶液状态自动生成金属氧化物和氢氧化物。和气相沉积法相比, 液相沉积的法律工作条件更简单, 投入的费用也更少, 所以本文着重分析液相沉积法^[1]。

金属盐产生于水解通路, 因此反应系统的 pH 在液相沉积法的应用过程中呈递减趋势。因此, 在日常生产中, 工作人员要对水解产生的 H^+ 进行合理的控制, 对反应系统的 pH 稳定性进行全面的保证, 强化包覆层的均匀性是珠光颜料品质提升的重要环节。同时, 液相沉积法主要有尿素水解法、硫酸沸腾水解法、加碱中和法等, 根据反应系统的 pH 控制方式进行水解。

2 珠光颜料液相沉积技术市场现状

相对于无机颜料和染料来说, 它的色彩效果好, 光泽度高, 同时具有无毒性 and 耐候性, 这是有机颜料或金属颜料所没有的。随着大众对更具质感和更高性

能色彩的追求, 珠光颜料市场需求持续增加, 规模有望持续增长, 从 2016 年的 94 亿元增长到 2021 年的 216 亿元, 复合年增长率达到 18.10%, 随着消费升级和珠光颜料逐步替代其他颜料, 全球珠光颜料市场规模有望在 2025 年达到 446 亿元。2021-2025 年复合增长率 19.87% (如图 1 所示)。我国作为最大型的制造业国家, 参与到全球各国的生产制造方面, 是全世界珠光颜料市场的重要环节, 随着我国社会经济不断发展, 促进珠光颜料市场发展速度, 在 2016 年-2021 年, 我国珠光颜料市场从原本的 21 亿元上升到 58 亿元, 占全世界总数的 27%, 增长速度为 22.53%, 预计在 2025 年, 中国珠光颜料市场规模能增加到 142 亿元^[2]。



图 1 中国珠光颜料市场相较于全球获得超额增速

3 传统液相沉积技术的研究进程

3.1 加碱中和法

以水解中掺和适量碱液为主要原理的珠光颜料加碱中和法是现代最常见的工业化方法, 用来中和金属盐水解产生的 H^+ , 提高反应体系中 pH 的稳定性。该种

加工方法具有工艺流程简单、成本低等特征,适用于各种类型金属盐水解过程控制方面。但值得注意的是,加碱中和法对反应体系 pH 控制能力提出更高要求,要合理控制碱液加入速度,保证其速度和金属盐水解速度相互吻合,所以要实时监督 pH 状态,合理调整加碱速度。这就要求反应体系检测过程要购买先进的碱液流量控制设备和 pH 检测设备。目前,在反应体系检测过程中最常用酸度计,但其 pH 电极无法在恶劣水解环境中进行稳定检测,如高温、高酸度等环境,无形中增加碱中和法 pH 控制的难度系数。主要是由于酸碱中和速度较快,局部酸碱度分布不均的现象经常发生在反应中,很容易给产品质量带来严重影响。而 NaOH 溶液作为加碱中和法中最常见的碱液,一旦加入水解体系,控制 pH 值时间超过 4h,易出现 pH 变化现象,所以要持续添加温和特征的碱性溶液,如 Na_2CO_3 、氨水等物质,合理控制水解体系 pH 值。

3.2 尿素水解法

尿素水解法是利用尿素在加热时自动生成 CO_2 和 NH_3 物质,其中, NH_3 与金属盐互相结合,可以产生大量的 H^+ ,从而实现对水解体系 pH 的控制。尿素水解目前优势明显,能全面提高反应体系中 pH 值的稳定性,不能在生产中进行人为干预,进一步优化整个生产过程。同时,该方法具有反应速度快的特征,是珠光颜料加工中最典型的制备方法,但如何控制金属盐水解和尿素水解的同步,是目前相关企业急需考虑的问题。针对该种情况,研究人员注重分析云母钛珠光颜料制作中尿素水解和 TiCl_4 间的动力学作用,发现尿素水解反应等级为 0 级,表明水解反应速度与初始浓度直接挂钩,而 TiCl_4 水解反应的高低。如果要保证两者间的等级相同,要掺和适量的尿素和钛液。另外,在尿素水解法应用过程中存在严重的问题,其废水中含有大量 NH_4^+ 物质,如果工作人员处理不及时,很容易产生很多氨氮,严重污染周围环境^[3]。

3.3 沸腾水解法

水解包膜制作通常采用氯盐为金属盐类,其虽然价格较低,能降低相关企业生产加工成本,但这种氯盐中不存在氧气,在包覆材料表面生产氧化物层时,经常出现晶格缺氧现象,甚至出现金属离子和 Cl 融合,给包膜进程造成不同程度的影响,所以金属氯盐水解对体系 pH 提出更高要求。而沸腾水解法则是用适量的硫酸混合到金属盐中,使整个水呈沸腾状态,不仅能避免形成缺氧晶格现象,还能减少 pH 波动幅度。

目前,该方法优点是在反应中只要调节初始 pH 值,不能通过频繁调节 pH 值提高产品质量。因此,研究人员通过硫酸沸腾水解法制备氟金云母钛珠光颜料,仅要控制初始 pH 值,就能得到高质量氟金云母钛珠光颜料产品。

3.4 缓冲剂法

缓冲剂法是将适量弱酸盐掺和到反应体系中,科学调节其 pH 数据,其常用缓冲剂类型趋于多样化,如氧化镁、酒石酸钾钠、锌粒等缓冲剂。研究人员将锌粒缓冲剂和云母悬浮液相互结合,再添加适量硫酸氧钛,当其将温度提升到 90°C 时,锌粒酸溶和钛盐水解相互平衡,能保证反应的稳定性。珠光颜料因具有珍珠般柔和的光泽而得名,其主要制备手段是在基材(通常是云母)表面均匀地包覆单层或多层金属氧化物,使光线产生多重反射与折射作用于其表层与内层之间,造成干涉现象,对珠光颜料的珠光效果起决定性作用的是金属氧化物包覆的物质性质、厚度和均匀度。经过实践证明,该方法 pH 值控制难度系数较低,但产品色泽效果不佳,且加工成本较高。但值得注意的是,在利用缓冲剂法进行加工时,要注重考虑到缓冲剂不能影响到产品外表,这严重限制了缓冲剂法全面推广^[4]。

4 新型液相沉积技术的研究进程

通过以上几种比较常见的液相沉积法的分析,发现所有方法很难在各方面进行兼顾,如环保、操作性能、成本、效果等方面,找到一种全能 pH 控制方式,是目前珠光颜料研究人员急需解决的问题。在珠光颜料生产过程中,通常将氯盐作为主要的盐类,氯盐在水解后自动生产 HCl,如果工作人员能收集水解中生产的 HCl,不仅能达到控制 pH 作用,还能合理控制 Cl 排放量。下面注重分析 HCl 收集方法,主要目的是为液相沉积法制备珠光颜料,合理控制 pH 值提供丰富的数据资源^[5]。

4.1 离子交换树脂法

离子交换树脂法是利用离子交换树脂为基础,将 HCl 全部涂在交换树脂上,通过阴阳离子交换的方法,利用树脂可再生技术使之充分利用,直至反应结束。目前这一手段在运用过程中,技术上存在一定的困难,给交互效果造成严重负面影响。

4.2 煅烧水滑石法

这种方法主要包括具有明显层状结构的中间阴离子层和主体层,是典型的阴离子化合物。主体层在活

跃分子影响下,可引导层间离子交换行为,煨水滑石可在高温煨烧后制得,用作阴离子交换剂(阴离子交换剂)。利用阴离子向中层传递的原理,如果中间层为OH,能转换出溶液中Cl,还能中和H⁺,充分发挥其自身调整pH作用。该方法具有多样化优点,如效果稳定、去除效率高、低耗能、投资小等特征,但要工作人员预处理水滑石,整个操作过程过于繁琐^[6]。

4.3 金属有机骨架材料吸附法

金属有机骨架材料是一种高比表面积的多孔材料,有很多金属有机骨架材料拥有较好的HCl吸附功能,被广泛应用到含盐酸废水处理方面。珠光颜料包膜工艺有两种方法:液相沉积和气相沉积,通过在气相状态利用物理变化,将金属氧化物附着在材料上。但由于气相沉积法对制作温度提出较高要求,需要其温度超过金属氧化物沸点,需要相关企业投入较高成本。而金属有机骨架材料作为最常见的HCl吸附剂,其具有较强的多样化特征,能修饰配体,从而达到不同的吸附效果。但很多MOF在水中稳定性较差,而且都是珠光颜料反应系统里的悬浊液,经常导致金属有机骨架材料的多孔结构产生堵塞问题^[7]。

5 珠光颜料液相沉积技术的市场前景

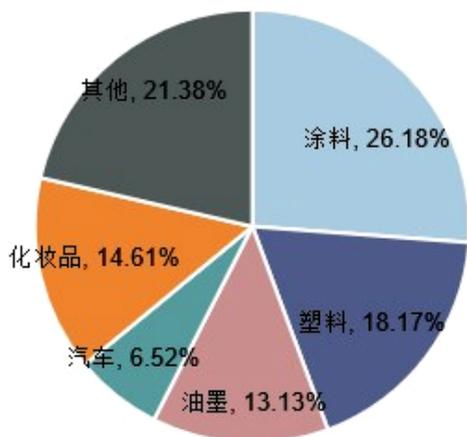


图2 我国珠光颜料下游应用市场分布

珠光颜料产业链主要包括三个环节:上游原料环节,中游加工制造环节,下游终端应用环节。上游原料以基材和氧化物前体为主,珠光颜料制造行业的重要原料为天然云母、合成云母和金属氧化物前体。中游生产企业主要参与云母片等基材和氧化物的深加工和销售,珠光颜料生产企业的核心竞争力是先进的研发实力、过硬的产品颜色和差异化的营销策略。下游客户有以汽车漆生产企业、化妆品生产企业、涂料生产企业等为代表的直接客户,也有以珠光颜料为代表

的贸易企业。珠光颜料贸易公司更倾向于与其合作,因为较大的珠光颜料生产商产品种类丰富,成本控制较好。在全球市场中,前五大厂家在2020年的市场份额合计为36.5%。其中,默克集团以22.6%的全球市占率独占鳌头(如图2所示)。国内市场方面,2021年中国珠光颜料市场规模达到58亿元,其中坤彩科技2021年收入达到8.93亿元,市占率达到15.3%左右;环球新材2021年营收6.64亿元,市占率约11.4%^[8]。

6 总结

综上所述,在生产珠光颜料过程中,其材料表面包覆层工艺具有重要作用,现代典型表面沉积法具有明显缺陷。而加碱中和法作为最常见的加工方法,其凭借自身较强的综合优势,成为珠光颜料生产的主要方法,但该种方法也存在各种缺陷,如产生大量含氯废水、pH控制不稳定等问题,严重影响到生产过程的稳定性。结合HCl废水处理回收工艺,本文注重研究HCl过程回收中的新型液相沉积法,给工作人员日常加工提供丰富的数据资源。

参考文献:

- [1] 华南师范大学.一种适用于珠光颜料的大粒径片状 α -氧化铝粉末的合成方法:中国,CN202210629473.2[P].2022-08-30.
- [2] 梁立德.云母钛珠光颜料的生质量影响因素及其应用[J].建材与装饰,2021,17(24):136-137.
- [3] 马谏求实,林思宁,高仁金,等.珠光颜料/生漆复合材料的制备与性能研究[J].中国生漆,2021,40(2):43-45.
- [4] 中国科学院上海硅酸盐研究所.一种用于扫描电子显微镜测定的珠光颜料截面样品的制备方法及测定方法:中国,CN201810415355.5[P].2021-08-06.
- [5] 福建师范大学.一种利用墨脱石锅加工过程中产生的固体废物制作银白色珠光颜料的方法:中国,CN202110728385.3[P].2021-11-02.
- [6] 金葱颜料的资深制造商——颜庄集团山东分公司[J].网印工业,2020(3):21-23.
- [7] 张孟,吴明元,吴庆云,等.高品质BiOCl珠光颜料的制备及其在水性珠光印花涂料中的应用[J].精细化工,2023,40(1):185-191.
- [8] 瑞彩科技股份有限公司.一种用于静电粉末涂料的免邦定珠光颜料及其制备方法:中国,CN202211186477.4[P].2023-01-06.