

# 着色型云母珠光颜料的研究进展及其经济性探讨

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

**摘要:** 珠光颜料生产应用迎合现代人对色彩美高层次的追求, 珠光颜料制造商每年生产数千吨的优质珠光颜料。绢云母是重要的矿物资源, 云母具有耐化学腐蚀性等特点, 近年来云母产品结构发生重大变化。云母作为功能材料需要高纯度, 云母珠光颜料凭借其珠光效应无毒害等优点得到广泛应用, 云母珠光颜料以提供鳞片状结构微细白云母为基材, 经过颜料化处理得到具有装饰性的无机颜料, 广泛应用于汽车工业涂料等领域, 国产云母珠光颜料存在颜色不鲜艳等问题。为了解着色型云母珠光颜料研究现状, 采用文献法查阅相关研究成果, 介绍云母珠光颜料研究进展; 探讨着色型云母珠光颜料的经济性。

**关键词:** 着色型云母; 珠光颜料; 研究进展; 经济性

## 0 引言

云母是含钾镁铝铁等元素层状含水铝硅酸盐的总称, 绢云母为天然细粒白云母亚种, 化学成分中钾较少。绢云母横面难以连成大片存在, 沿解理面可剥离成薄片。韵母基珠光颜料是云母薄片表面沉积多层离析折光率的氧化物获得的颜料, 以优良的化学稳定性、较高的安全性等优势在生活中广泛应用。单覆层结构中云母钛珠光颜料应用广泛, 云母基珠光颜料可以提高云母矿业经济价值, 研发应用对促进我国云母矿高附加值利用具有重要意义。国内珠光颜料市场需求量以每年 30% 的速度递增, 由于我国云母珠光颜料工业起步较晚, 目前云母钛珠光颜料科研应用处于初级发展阶段, 生产珠光颜料存在光泽差润湿性等问题, 国内大量存在含铁高的白云母难以生产颜色纯度高的颜料, 限制其在陶瓷等特殊高温领域的发展。需要加强研究提高产品质量, 大力推广经济性产品材料, 推动着色型云母珠光颜料的应用发展。

## 1 着色型云母珠光颜料研究

### 1.1 着色型云母

云母是含碱金属与碱土金属元素的层状含水铝硅酸盐, 硅氧四面体中约 1/4 的  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代, 硅氧四面体带负电必须由正离子补充, 平面上位置不重合沿 a 轴方向位移  $a/3$ , 八面体中阳离子为  $\text{Al}^{3+}$ , 与硅氧四面体层中  $\text{O}_2^-$  配位形成氢氧铝石  $\text{Al}-\text{O}_4(\text{OH})_2$  层, 云母化学结构式为  $\text{R}+\text{R}^{2+}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。  $\text{Li}^+$  可加入云母晶格占据 Mg 的位置。云母组成中有 Ti, Fe 等少量元素, 云母族矿物成分分为黑白云母与锂云母亚族<sup>[1]</sup>。云母为热不良导体耐高温, 温度急剧变化可保持原来强度。

着色云母是在微细云母薄片上均匀沉积的纳米金

属氧化物颗粒膜, 光泽色彩效应是云母珠光光泽与着色物质光学性质共同作用结果。外层金属氧化物膜具有吸收色与增强遮盖作用<sup>[2]</sup>。光线入射后部分被外部膜层表面反射, 反射光线相互发生干涉形成珍珠光泽。光线穿过膜层厚度随观察时间变化产生虹彩分光效应。高质量着色云母制备通常以钛珠光颜色制备为基础, 目前根据包膜种类分为有机与无机物包膜法。有机染料色泽鲜艳可制得色谱齐全, 有机化合物包膜法分为直接与间接包膜法, 间接包膜法有无机色淀与偶联剂包膜。

### 1.2 珠光颜料概述

珠光颜料是具有珍珠光泽的颜料, 主要用于丰富人们生活的视觉环境。珠光颜料在某种物质经过特殊化学工艺包覆纳米级金属氧化物形成微粉, 云母钛珠光颜料是目前生产使用量最大的珠光颜料, 通过液相沉积法在表面包覆钛金属氧化物形成<sup>[3]</sup>。

珠光颜料起源于 20 世纪, 其呈色是模拟鸟类羽毛等自然界折射光, 因呈现丝绸般的质感广泛应用于油墨染料等领域, 早期研究集中于形成机理与不同制备方法改性等方面。近年来珠光颜料得到迅速发展, 为满足人们对功能齐全等需求呈现包覆铁等具有高折射率的金属氧化物薄膜, 珠光颜料基片材料出现氧化物薄片等。

珠光颜料呈色机理与天然珍珠相同, 不透明彩色物体呈色机理是物体对光选择性吸收结果, 珠光颜料可以满足人们对色彩奢华的需求, 微小透明的珠光晶片只能对入射的光部分反射, 不同波长的光被反射折射, 产生有深度的闪亮光泽<sup>[4]</sup>。珠光颜料表面包覆无色透明的外衣可以将照射表面的光多次反射折射, 不同层面金属氧化物反射光线相互干涉, 干涉效果与

物质折射率有关。珠光颜料呈色由不同波长可见光在膜层上发生干涉, 颜料的不同涂膜厚度产生不同波长光的干涉效果, 云母钛珠光颜料银白色系通过增加二氧化钛土层厚度产生, 由于光波干涉现象珠光颜料出现银白色向金红字蓝绿变化闪烁效果。珠光颜料来源分为天然与人工合成, 天然类来自于自然界中动植物矿物珠光类物质, 包括珍珠的珍珠素、鸟类生物中嘌呤等微结晶, 人工合成珠光颜料是采用特殊化学工艺经过复杂反应加工为珠光类物质, 如云母涂覆珠光颜料等。

珠光颜料主要组成物质为基材与涂覆材料, 近几年国内外研究以天然石英等为原料用特殊磨制方法加工成片状粉末合成珠光颜料<sup>[5]</sup>。云母钛珠光颜料二氧化硅涂覆材料含量为 20%, 氧化镁层可以用氧化砷等氧化物。着色云母钛珠光颜料在银白色珠光颜料基础上添加吸收燃料制成, 呈色色调取决于吸收色与染色膜反射色调, 色调不同则反射色只能在镜面角度看到, 着色珠光颜料光泽来自于云母钛珠光光泽。基材与涂覆材料改变是珠光颜料呈现不同颜色效果的关键, 欧美早期研制云母钛珠光颜料大多为单覆层结构, 云母系珠光颜料加工工艺成熟, 随着化工技术的进步, 产生多次金属氧化物包膜珠光颜料遮盖能力强。珠光颜料制备法包括有机与无机化合物包膜法, 我国珠光颜料发展起步较晚, 80 年代后研发云母钛珠光颜料热潮逐渐兴起。90 年代广东汕头龙华珠光颜料厂开创民营企业产业先河, 我国珠光颜料科研开发呈现出勃勃生机。

### 1.3 着色云母系珠光颜料

珠光颜料类型有多种, 根据功能分为功能性与装饰性。合成珠光颜料中对基片材料有较多的选择, 基片材料选择对颜料产品颜色产生很大的影响。云母符合珠光颜料基材要求国内矿床资源丰富, 合成云母为基片材料表面可包覆多种金属氧化物, 干涉复杂色彩丰富<sup>[6]</sup>。目前单包覆云母珠光颜料包括云母钛与铁珠光颜料, 以云母为基材调节过程阶段工艺条件间隔包覆多层折射率的氧化物薄膜得到多包覆层云母珠光颜料, 包覆单层  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜对入射光选择性吸收可获得色彩鲜艳的颜料。

珠光颜料分为彩虹色银白色与有无机着色型, 根据镀膜层数分为单覆层与多覆层。云母基珠光颜料具有珍珠光泽相范围广、稳定化学性质与分散性好等优异性能。云母基珠光颜料具有特殊的视角闪色效应,

处于偏高角只能看到珠白色, 在美国专利中有许多不同色转移的实例<sup>[7]</sup>。各国研究者对云母基珠光颜料开发应用, 使其各方面性能不断完善。杜邦化学公司发现天然白云母薄片为基片采用新型工艺研制云母钛珠光颜料, 因其具有独特的珠光效果具备突出优点迅速得到推广应用, 在高级汽车表面涂漆及化妆品美瞳等方面广泛应用。云母珠光颜料具有良好的稳定性, 珠光颜料因无毒对皮肤无刺激性常用于化妆品中。

云母系珠光颜料是继老式珠光颜料后发展的新型颜料, 以其耐候性等优势倍受青睐<sup>[8]</sup>。云母珠光颜料以薄片状细磨白云母粉为原料, 用金属氧化物氧化铁等进行表面包覆符合成新型珠光颜料, 以光线多重反射呈现鲜艳夺目的干涉色, 其性能特点是珠光好耐光热酸碱化学性质稳定, 适用日益严格的环保要求, 珠光颜料自美国杜邦公司研制后以其丰富色彩迅速发展, 其珠光强度色彩品种等方面得到很大提高, 在油漆涂料化妆品橡胶等工业中得到广泛应用。目前使用珠光颜料主要是单覆层包膜, 遮盖性能方面限制其应用领域。云母钛珠光颜料目前研究集中于单层包覆。云母基珠光颜料是在表面包覆多层金属氧化物进行理化反应制得, 目前珠光颜料制备方法包括液相与气相沉积法。

## 2 着色型云母基珠光颜料研究进展

珠光颜料根据来源分为天然与合成类, 天然类珠光颜料性能稳定无毒, 但制备成本高价格昂贵。1950 年 Merck 公司合成碱式碳酸铅珠光颜料得到工业化生产, 随后研制出碱式磷酸铅等合成珠光颜料价格较低, 大部分因含有重金属有毒导致限制使用。云母珠光颜料无毒色彩丰富, 是非金属矿物材料加工的重要领域。1965 年杜邦公司研制成功云母钛珠光颜料, 发达国家大力研究迅速开发生产。云母珠光颜料种类发展到多相干涉色型等多种类型。

### 2.1 国外云母珠光颜料研究

着色型云母钛珠光颜料以云母钛为基质包膜处理, Merck 公司开发云母钛为基材的着色型云母钛珠光颜料, 为提高汽车面漆的色泽开发不用炭黑着色的新型灰色珠光颜料, 生成银灰色的  $\text{FeTiO}_3$  包膜在高温下发生化学反应。将氧化铁包膜云母钛珠光颜料中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  转变为黑色的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  得到黑色云母系珠光颜料。户外使用颜料长期暴露于外界环境中由于阳光中紫外线温度作用导致发生褪色等变化, 美国专利研究用锡液预处理云母镀钛使  $\text{TiO}_2$  晶型转化为金红石型, 相比

以往珠光颜料耐候性提高。

金红石型珠光颜料具有着色金属氧化物膜,随着人们对珠光颜料高档化需求,各国探索使产品色谱齐全价格便宜。KOPRIT 研究珠光颜料在基质云母上包覆高折射率的  $\text{TiO}_2$  膜层,利用电位差包覆形成复合氧化物膜层干燥制得绿色珠光颜料。Vaclav 等人研究将路径为 10–60  $\mu\text{m}$  的白云母制成悬浮液,在 95  $^\circ\text{C}$  搅拌加入  $\text{TiCl}_4$  溶液后用  $\text{NaOH}$  调节 pH 至 6 沉淀物干燥制备蓝绿色珠光颜料。

有学者将 Cr、Mn 复合金属氧化物包覆于云母钛表面制得黑色珠光颜料,将云母钛悬浮于硫酸盐水溶液中过滤干燥制得。MaileJ 报道用硫酸氧化钛处理得到  $\text{TiO}_2$  包覆的云母,与硝酸铝混合包膜分离干燥制成亮蓝色云母钛珠光颜料。

## 2.2 国内发展情况

我国云母钛珠光颜料研发起步较晚,产品质量产量处于较低层次,差距表现为颜色不够纯分散性不理想。目前国内研究工作集中于改进影响云母钛珠光颜料质量的工艺因素。国内关于三氧化二铁包覆云母钛报道较多,对着色型珠光颜料进行研究。有学者实验考察不同工艺条件对产品质量的影响,采用沸腾水解法制备三氧化二铁包膜云母钛珠光颜料,最佳工艺条件为焙烧温度 679  $^\circ\text{C}$  得到不同颜色的珠光颜料。云母钛进行多层金属包膜处理可使云母钛产品色相丰富,有学者用云母钛作基材在液相中加入酞菁蓝活性炭,值得外观呈现蓝色至黑色的珠光颜料。稀土元素 4f 电子结构可见光区谱线丰富,化合物显示各自颜色,稀土金属原子结构具有共同特点,化学性质相似。稀土化合物受环境影响较小,是着色类珠光颜料的优良着色剂。

## 3 着色型云母珠光颜料应用经济性

云母是片状结构硅酸盐矿物,我国可用于制造云母珠光颜料优质白云母资源丰富,目前从事产品研发生产单位不断增多,但我国云母珠光颜料产品质量相比国外产品存在很大差距。中国是亚洲最大的珠光颜料生产消费国,由于缺少先进的检测手段,无法适应广泛的市场需求。云母珠光颜料发展前景广阔,成为高附加值的非金属深加工产品,现有关于云母珠光颜料研究进展缓慢,对着色型云母珠光颜料应用经济性缺乏相关研究。产品质量问题未得到有效解决,表现为着色型云母珠光颜料色彩不够鲜艳等方面。应拓展云母珠光颜料研究应用范围,对比不同珠光颜料应用

经济性推广成本低廉经济效益好的品种,通过实验研究改善珠光颜料的色彩光泽可以提高产品附加值,使国内优良白云母资源得到开发应用,对促进我国非金属矿综合利用具有重要意义。

## 4 结语

随着社会经济的发展,人们开始关注产品的观赏价值。珠光颜料因其绚烂的色彩及闪光效果倍受青睐。云母基珠光颜料基底为云母薄片,天然云母价格低廉但纯度低,粉碎时产生划痕。合成云母成本较高但耐酸碱性好纯度高,粒径尺寸范围较小。单覆层云母钛珠光颜料在基底上沉积不同厚度的二氧化碳膜层,在光线下呈现不同的色泽。单覆层云母钛珠光颜料色泽艳丽具有金属光泽但色调单一,人们研制出多覆层云母基珠光颜料更好地拓宽其应用范围。云母基珠光颜料由于具有耐化学性等优点,在化妆品涂料等领域获得广泛应用。

目前大多数云母基珠光颜料以白云母为基材,由于晶体破坏温度较低不能在高温领域应用。国内外对云母钛珠光颜料研究较多,通常在云母基材上包覆氧化物膜得到具有装饰性无机颜料,工艺决定着色自由度受限,遮盖性能限制其应用领域。着色型云母珠光颜料发展需要研究材料经济性,充分利用我国优良白云母资源提高产品附加值。

## 参考文献:

- [1] 李瑞. 水性光油中珠光颜料显色性的比较研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [2] 张树婷. 稀土硫化物包覆云母珠光颜料的制备及光谱性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- [3] 荣建丰, 郎建峰, 贾千一. 着色型云母珠光颜料的国内外研究进展 [J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(03): 46-49.
- [4] 荣建丰, 郎建峰, 贾千一. 国内外着色型云母钛珠光颜料的研究进展 [J]. 上海涂料, 2008(11): 31-33+4.
- [5] 刘小杰, 黄婉霞, 张月, 颜家振. 珠光颜料的最新研究进展 [J]. 材料导报, 2008, 22(S2): 280-282.
- [6] 危自燕, 刘跃进, 张果龙. 云母氧化铁珠光颜料的研究进展 [J]. 中国涂料, 2008(06): 47-49+55.
- [7] 葛志强, 周涛, 曾平, 陈冠群. 云母钛珠光颜料的研究进展 [J]. 涂料工业, 2005(08): 42-49+63.
- [8] 刘鹏, 徐明霞. 云母基珠光颜料的研究进展 [J]. 材料导报, 2005(06): 36-38.